

热爆合成 $TiAl_3$ 临界温度判据的 DSC 研究 *

汪涛 鲁玉祥 祝美丽 张俊善

(大连理工大学材料工程系, 大连 116024)

李世军

(大连海事大学金属工艺研究所, 大连 116026)

摘要 以 Ti-75%Al 热爆合成体系为对象, 研究了一种基于热爆炸理论的热爆临界温度 (θ'_{ign}) DSC 判据在材料热爆合成领域中应用的可能性. 采用该判据得到 Ti-75%Al 体系在不同加热速率下的 θ'_{ign} , 并结合多元线性回归法预测该体系等温热爆临界温度为 728.9 °C, 与由等温 DSC 观察获得的 740—740 °C 的结果非常接近, 从而证明该判据适用于快速确定金属二元系热爆合成的临界点燃温度.

关键词 点燃, 临界温度, 热爆合成, DSC

中图分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)04-0377-04

THE STUDY OF CRITERION FOR CRITICAL TEMPERATURE OF THERMAL EXPLOSION SYNTHESIS USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

WANG Tao, LU Yuziang, ZHU Meili, ZHANG Junshan

Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

JI Shijun

Institute of Metal and Technology, Dalian Maritime University, Dalian 116026

Correspondent: WANG Tao, Tel: (0411)4708469, Fax: (0411)4705116, E-mail: jszhang@dlut.edu.cn

Manuscript received 2000-10-19, in revised form 2001-01-08

ABSTRACT Application of a novel criterion based upon the theory of thermal explosion for the critical temperature (θ'_{ign}) in thermal explosion (TE) synthesis was verified with the Ti-75%Al binary system using differential scanning calorimetry (DSC). The θ'_{ign} values at different heating rates are evaluated by this criterion. And the critical temperature for isothermal TE is predicted to be 728.9 °C by multiple linear regression method, which closes to the range of 740—745 °C obtained from the isothermal DSC measurement. The novel criterion is proved to be feasible for fast evaluation of θ'_{ign} of TE synthesis in binary metallic TE systems.

KEY WORDS ignition, critical temperature, thermal explosion synthesis, DSC

燃烧合成以其点燃方式可分为一端点火的自蔓延高温合成 (SHS) 模式和整体引爆的热爆炸 (TE) 模式^[1]. 燃烧合成工艺的反应温度可达 4000 K; 反应放热所引起的升温速率高达 10^4 — 10^6 K/s^[2]; 反应速率很快, 热爆模式只需几秒, SHS 模式的燃烧波传播速率高达 250 mm/s^[3]. 正是由于具有如此多的优点, 燃烧合成作为一种新兴的材料合成工艺, 在陶瓷、金属间化合物及相

关复合材料领域得到广泛的重视.

燃烧合成的热爆模式适用于放热量较低金属间化合物的合成^[4]. 近年来, 应用热爆合成制备各种金属间化合物的研究已有很多^[5-7]. 临界点燃温度是热爆合成的一个重要工艺参数, 但相关研究却少见报道. Bowen 等人^[8]曾尝试根据非等温差热分析 (DTA) 谱线上的偏离基线的拐点所对应的温度, 来估计 $(3TiO_2+4Al+3C)$ 燃烧合成体系的点燃温度. 但是这种点燃温度的确定方法缺乏必要的燃烧学理论的支持.

在燃烧学热爆炸理论^[9-13]中, 经常被提及的临界温度参数有两个, 即临界热爆炉膛温度 θ'_{ign} 和相应的反应物

* 收到初稿日期: 2000-10-19, 收到修改稿日期: 2001-01-08

作者简介: 汪涛, 男, 1971 年生, 博士生

点燃温度 θ_{ign} . 对于一个反应激活能为 168 kJ/mol 的热爆体系, 若在炉膛温度 θ'_{ign} 为 727 °C (1000 K) 时达到临界点燃状态. 这时反应物的温度 θ_{ign} 将比 θ'_{ign} 高 50 °C (K)^[9]. 根据文献 [9—13] 中 Semenov 的热爆炸理论, 在热爆合成反应体系达到点燃临界状态时, 反应物温升由减速变成加速, 即相当于由 $d^2\theta/dt^2 < 0$ 变成 $d^2\theta/dt^2 > 0$ 的拐点 $d^2\theta/dt^2 = 0$ (θ 为反应物温度). 当热爆炉膛温度高于临界温度 θ'_{ign} , 体系达到超临界状态, 反应将按照热爆模式进行. Hu 等人^[14] 曾根据这个结论利用单条线性升温差示扫描量热法 (DSC) 或 DTA 谱线, 来估计混合炸药热爆炸的 θ'_{ign} , 即 θ'_{ign} 为线性升温 DSC 谱线 (放热率 dH/dt -温度 θ (或时间 t) 谱) 中 $d^3H/dt^3 = 0$ 或 DTA 谱线 (温差 $\Delta\theta$ -温度 θ (或时间 t) 谱) 中 $d^2(\Delta\theta)/dt^2 = 0$ 的拐点所对应的温度. 以上判据在炸药等含能材料的安定性研究方面有较多应用^[14—16], 而在材料的热爆合成领域中未发现类似报道. 为了提供一种简单、快速而又具有热爆理论依据的热爆合成临界温度 θ'_{ign} 判据, 以便于众多热爆体系的热爆合成工艺的制订, 本文选择 Ti-75%Al (原子分数, 下同) 这种典型的二元金属热爆合成体系, 用 DSC 方法研究上述基于热爆炸理论的临界点燃温度 θ'_{ign} 判据对金属二元系热爆合成反应的适用性.

1 实验方法

将 Ti 粉 (纯度为 99%, 39 μm) 和 Al 粉 (纯度为 99%, 260 μm) 按 1:3 的化学计量比, 在一旋转混粉装置中混合均匀. 再将混合粉末在 500 MPa 的压强下压制成直径为 5 mm \times 0.6 mm、重约 25 mg 的圆片. 本实验采用 NETZSCH-STA409C 热流型 DSC 仪, 其最高使用温度可达 1500 °C, 最大升温速率为 40 °C/min. 所有 DSC 实验均有流动氩气保护, 并用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为参比样品. 线性升温 DSC 实验是以 10, 15, 20 以及 40 °C/min 的升温速率从室温升温至 1200 °C; 等温 DSC 实验则是以 40 °C/min 的升温速率, 分别升温至 690, 740, 745, 750 和 760 °C 等温. 直至出现较强的放热峰, 若无明显放热峰出现, 则等温保持 5 h. 经 DSC 实验后, 各样品均用 X 射线衍射法 (XRD) 进行物相鉴定.

2 实验结果与讨论

2.1 非等温 DSC 及热爆临界判据的应用

当升温速率为 40 °C/min 时, Ti-75%Al 热爆合成体系的非等温 DSC 谱如图 1 所示. 从图可以看出, 该体系在 665 °C 附近出现一个吸热峰, 对应于 660 °C Al 的熔化过程. Al 熔化后即在 800 °C 附近出现一个强放热峰, 该放热峰对应于 $\text{Ti}+3\text{Al}\rightarrow\text{TiAl}_3$ 的热爆合成反应.

升温速率为 40 °C/min 的非等温 DSC 样品的 XRD 谱标定结果 (图 2a) 表明, 样品已全部转变为 TiAl_3 , 说明 Ti-75%Al 体系在该升温速率下热爆合成反应完全.

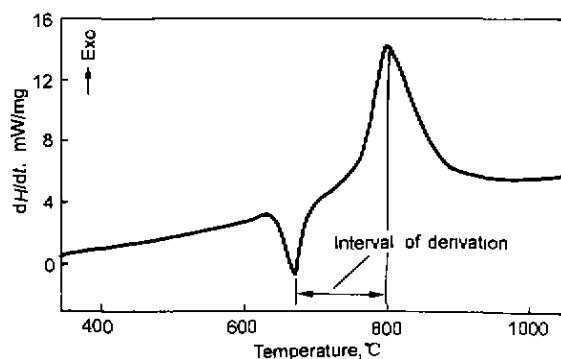


图 1 升温速率为 40 °C/min 时 Ti-75%Al 热爆合成体系的非等温 DSC 谱

Fig.1 Non-isothermal DSC curve of Ti-75%Al TE system at a heating rate of 40 °C/min

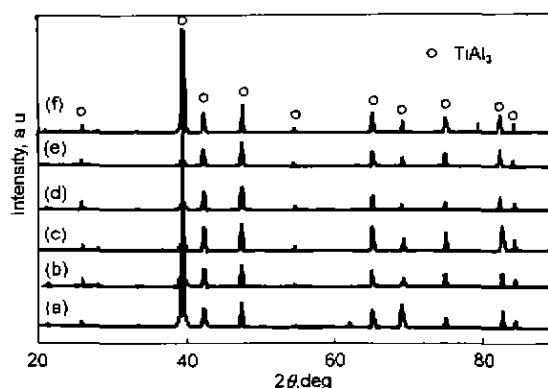


图 2 Ti-75%Al 体系热分析实验产物的 XRD 谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of products of Ti-75%Al pellets after experiments of non-isothermal DSC at a heating rate of 40 °C/min (a) and isothermal DSC at 690 °C (b), 740 °C (c), 745 °C (d), 750 °C (e) and 760 °C (f)

图 3a 是升温速率为 40 °C/min 时, Ti-75%Al 热爆合成体系 DSC 谱线中的 dH/dt 上升部分 (图 1 中温度范围在 670—800 °C). 图 3b, c 分别是该段 DSC 谱线对时间求一次、二次导数的结果. 由图 3c 可知, 对应于 $d^3H/dt^3 = 0$ 的 A, B, C 三个拐点分别为: Al 熔化的最大减速点、Al 熔化和 $\text{Ti}+3\text{Al}\rightarrow\text{TiAl}_3$ 反应的分界点以及热爆合成反应的点燃点. 故对于加热速率为 40 °C/min 的 DSC 谱线, 基于 Semenov 热爆炸理论的点燃临界判据 $d^3H/dt^3 = 0$, 求得 $\theta'_{ign} = 785$ °C. 采用同样方法确定加热速率为 10, 15, 20 °C/min 时, θ'_{ign} 分别为 737, 749 和 757 °C. 采用多元线性回归的方法, 将以上数据代入下式

$$\theta'_{ign} = a + b\beta + c\beta^2 + d\beta^3 \quad (1)$$

式中, a, b, c 和 d 均为多元线性回归参数; β 为加热速

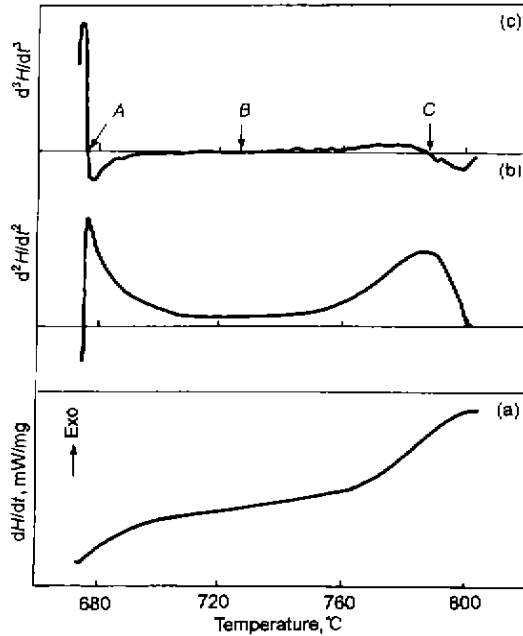


图 3 Ti-75%Al 热爆体系 40 °C/min 的非等温 DSC 谱线上升部分的一阶及二阶导数
Fig.3 Curves of the leading edge of the exothermic peak in Fig.1 (a), its first order (b) and second order (c) derivatives

率, 得到以下线性方程组

$$\begin{cases} a + 10b + 100c + 10^3d = 737 & (2) \\ a + 15b + 225c + 3.375 \times 10^3d = 749 & (3) \\ a + 20b + 400c + 8 \times 10^3d = 757 & (4) \\ a + 40b + 1600c + 64 \times 10^3d = 785 & (5) \end{cases}$$

解以上方程组得线性回归表达式如下

$$\theta'_{\text{ign}} = 728.9 + 4.8 \times 10^{-8}\beta + 105.4 \times 10^{-3}\beta^2 - 1.7 \times 10^{-3}\beta^3 \quad (6)$$

将 $\beta=0$ °C/min 代入式 (6), 得到 Ti-75%Al 热爆合成体系在等温条件下的临界温度 $\theta'_{\text{ign},0} = 728.9$ °C.

2.2 热爆炸临界判据的等温 DSC 法的检验

Ti-75%Al 热爆合成体系在 690, 740, 745, 750 和 760 °C 等温 DSC 谱线如图 4 所示. 其中, 690 和 740 °C 的谱线无明显的 $\text{Ti}+3\text{Al} \rightarrow \text{TiAl}_3$ 反应峰; 而 745, 750 和 760 °C 的谱线中 $\text{Ti}+3\text{Al} \rightarrow \text{TiAl}_3$ 反应峰峰形明锐.

根据热爆炸的唯像描述^[9-13], 在等温热爆合成过程中, 总存在一个临界热爆炉膛温度 $\theta'_{\text{ign},0}$, 此时反应物中反应生成热等于对外散失的热量. 在炉膛中的等温温度高于 $\theta'_{\text{ign},0}$ 时, 体系达到超临界状态, 反应物由于自加热而升温持续加速, 热爆体系即被点燃. 一旦热爆引发, 反应物升温非常迅速, 反应由亚临界时的缓慢反应模式突然变成超临界时的极为剧烈的热爆模式. 结合 Ti-75%Al 体

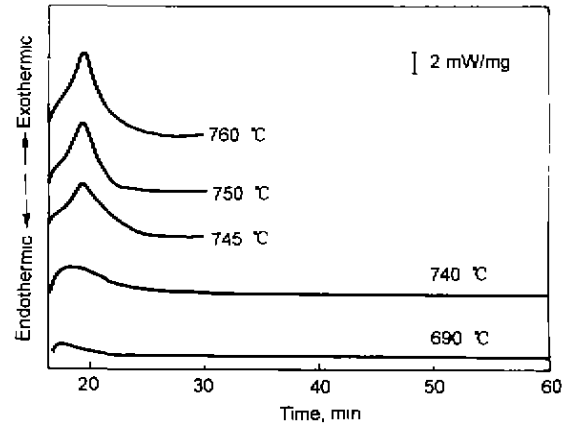


图 4 Ti-75%Al 热爆体系在不同温度的等温 DSC 谱线
Fig.4 Isothermal DSC curves at 690, 740, 745, 750 and 760 °C of Ti-75%Al TE system

系等温 DSC 谱峰形特征得出如下判断: 在 690 和 740 °C 等温时, 该体系处在低于 $\theta'_{\text{ign},0}$ 的亚临界状态, 未发生热爆反应; 而在温度不低于 745 °C 时等温, 体系则处于超临界状态, 反应具有明显的热爆特点. 根据以上分析可知, Ti-75%Al 二元金属体系的热爆合成临界点燃温度 $\theta'_{\text{ign},0}$ 应在 740 与 745 °C 之间. Wang 等人^[17] 曾报道过类似的现象, 即由于 Ti-75%Al 体系强烈地放热, 高于 740 °C 的等温 DSC 实验难以正常进行. 以该结果检验非等温临界温度结果可知, 由非等温热爆临界温度判据 ($d^3H/dt^3=0$) 经多元线性回归所得的等温临界温度 728.9 °C, 与等温热爆的临界温度 (740—745 °C) 范围相近. 从而也证明了非等温热爆临界温度判据 ($d^3H/dt^3=0$) 对 Ti-75%Al 金属二元系的有效性.

图 2b, c, d, e 和 f 为 Ti-75%Al 热爆合成体系分别在 690, 740, 745, 750 和 760 °C 等温 5 h 的 DSC 样品的 XRD 谱. 试样的 XRD 分析结果表明, Ti-75%Al 体系在上述 5 个温度等温时, 无论反应是超临界时的热爆模式还是亚临界的缓慢的非热爆模式, $\text{Ti}+3\text{Al} \rightarrow \text{TiAl}_3$ 的固态反应都转变完全.

3 结论

(1) 采用基于热爆炸理论的热爆合成临界点燃判据的非等温 DSC 研究所获得的 Ti-75%Al 二元系热爆合成临界炉膛温度 $\theta'_{\text{ign},0} = 728.9$ °C.

(2) Ti-75%Al 二元系等温 DSC 观察的结果表明, 该体系的等温临界温度 $\theta'_{\text{ign},0}$ 在 740—745 °C 之间, 与文献^[17] 的报道吻合.

(3) 采用基于热爆炸理论的热爆合成临界温度的非等温 DSC 判据 ($d^3H/dt^3=0$) 所获得的不同加热速率下的 θ'_{ign} , 经过多元线性回归得到等温条件下的 $\theta'_{\text{ign},0} = 728.9$ °C. 与等温 DSC 的观察结果非常接近, 证明该判据对金属二元系热爆合成同样适用.

参考文献

- [1] Lebrat J P, Varma A. *Combust Sci Technol*, 1992; 88: 177
- [2] Dumead S D, Readey D W, Semler C E, Holt J B. *J Am Ceram Soc*, 1989; 72: 2318
- [3] Capaldi M J, Sadi A, Wood J V. *ISIJ Int*, 1997; 37: 188
- [4] Munir Z A, Anselmi-Tamburini U. *Mater Sci Rep*, 1989; 3: 277
- [5] Yi H C, Petric A, Moore J J. *J Mater Sci*, 1992; 27: 6797
- [6] Philpot K A, Munir Z A, Holt J B. *J Mater Sci*, 1987; 22: 159
- [7] Yi H C, Moore J J. *J Mater Sci*, 1989; 24: 3449
- [8] Bowen C R, Derby B. *J Thermal Analysis*, 1994; 42: 713
- [9] Semenov N N. *On Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity*. Princeton: Princeton University Press, 1958: 421
- [10] Kamury A M. *Introduction to Combustion Phenomena*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1975: 90
- [11] Zhou L X. *Combustion Theory and Chemical Fluid Mechanics*. Beijing: Science Press, 1986: 44
(周力行. 燃烧理论和化学流体力学. 北京: 科学出版社, 1986: 44)
- [12] Fu W B, Wei J B. *Physical Basis of Combustion*. Beijing: Mechanical Industry Press, 1984: 61
(傅维标, 卫景彬. 燃烧物理学基础. 北京: 机械工业出版社, 1984: 61)
- [13] Feng C G. *Theory of Thermal Explosion*. Beijing Science Press, 1988: 45
(冯长根. 热爆炸理论. 北京: 科学出版社, 1988: 45)
- [14] Hu R Z, Yang Z Q, Liang Y J. *Thermochem Acta*, 1988; 134: 429
- [15] Zhang T L, Hu R Z, Xie Y, Li F P. *Thermochem Acta*, 1994; 244: 171
- [16] Chu S J. *Thermal Analysis of Explosives*. Beijing: Science Press, 1994: 184
(楚士晋. 炸药热分析. 北京: 科学出版社, 1994: 184)
- [17] Wang X, Sohn H Y, Schlesinger M E. *J Mater Sci Eng*, 1994; 186A: 151