

# 优势区相图在 Al-TiO<sub>2</sub>-C-ZrO<sub>2</sub> 燃烧合成体系 热力学分析中的应用

董倩<sup>1,2</sup>, 唐清<sup>1</sup>, 李文超<sup>2</sup>, 吴东亚<sup>2</sup>

(1. 中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080; 2. 北京科技大学物理化学系, 北京 100083)

摘要: 以 TiO<sub>2</sub>, Al, C 和 ZrO<sub>2</sub> 为原料, 燃烧合成制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-ZrO<sub>2</sub> 纳米复相陶瓷是一种方法简单、节时省能的新工艺。对 Al-TiO<sub>2</sub>-C-ZrO<sub>2</sub> 体系进行了热力学分析, 计算出该体系的绝热燃烧温度, 并利用 Al-O-N, Ti-O-N, Zr-O-N, C-O-N 四个体系的叠加优势区相图, 分析了各相间反应进行的趋势和最终稳定存在的平衡相。热力学分析表明: 绝热燃烧温度为 2327 K, 燃烧合成产物包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, ZrO<sub>2</sub> 三相。XRD 检测未发现其它杂相, 证实热力学分析结果可信。

关键词: 优势区相图; 燃烧合成; 热力学分析

中图分类号: TQ013.1 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2001)04-0394-04

## 1 前言

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 复相陶瓷是一种重要的切削刀具, 为了进一步扩大其应用范围, 仍需提高其强韧性, 降低成本。利用 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的弥散和相变增韧已取得了明显的效果<sup>[1,2]</sup>。

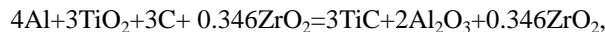
燃烧合成具有工艺简单、节能省能和原料廉价等特点, 并且可合成出传统工艺难以合成的非平衡相和中间产物, 将发展成为一种制备材料的重要工艺<sup>[3,4]</sup>。本工作以 Al, TiO<sub>2</sub>, C 和 ZrO<sub>2</sub> 粉末为原料, 采用燃烧合成工艺制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-ZrO<sub>2</sub> 纳米复相材料。为得到理想的目标产物, 分析该燃烧合成反应体系的平衡相产物显得尤为重要。

优势区相图 (Phase Stability Diagrams, 简称 PSD) 是一种包括化学反应体系的广义相图, 近几年在无机材料中, 特别是在陶瓷中的应用逐渐增多, 主要是因为非氧化物如氮化物、碳化物等材料不但在合成过程而且在使用过程中均有气体参加, 应用优势区相图易于确定体系中凝聚相与气体分压和温度的关系。本文试图利用优势区相图对 Al-TiO<sub>2</sub>-C-ZrO<sub>2</sub> 燃烧合成体系进行热力学分析, 为确定目标产物的合成条件提供理论依据, 并通过 XRD, SEM 等技术对燃烧合成产物进行表征。

## 2 Al-TiO<sub>2</sub>-C-ZrO<sub>2</sub> 燃烧合成体系热力学分析

### 2.1 绝热燃烧温度 $T_{ad}$ 的计算

绝热燃烧温度  $T_{ad}$  是燃烧合成热力学理论的一个重要参数, 当  $T_{ad} > 1800$  K 时, 燃烧波可以自我维持; 同时  $T_{ad}$  也是优势区相图选择和计算的依据之一。根据本体系的主要反应式:



物质的摩尔比为 Al: TiO<sub>2</sub>: C: ZrO<sub>2</sub> = 4: 3: 3: 0.346 (ZrO<sub>2</sub> 的质量分数为 10%)。根据检索到的热力学数据, 可以写出如下的热平衡关系:

$$\Delta_f H_{298}^0 = 2 \left( \int_{298}^{800} C_{p, Al_2O_3} dT + \Delta_{tr} H_{Al_2O_3} + \int_{800}^{T_{ad}} C_{p, Al_2O_3} dT + \Delta_{fus} H_{Al_2O_3} \right) + 3 \int_{298}^{T_{ad}} C_{p, TiC} dT + 0.346 \left( \int_{298}^{1478} C_{p, ZrO_2} dT + \Delta_{tr} H_{ZrO_2} + \int_{1478}^{T_{ad}} C_{p, ZrO_2} dT \right),$$

收稿日期: 2000-11-01, 修回日期: 2001-03-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 59774019)

作者简介: 董倩(1973-), 女, 陕西省西安市人, 博士研究生, 无机非金属材料专业。

采用试算法可计算求得  $T_{ad}=2327$  K. 计算中采用的相关热力学数据引自文献[5].

## 2.2 叠加优势区相图的计算和绘制

由以上的热力学计算结果可知,该体系的绝热燃烧温度约为 2300 K,为了分析和确定合理的工艺条件,需要绘出该燃烧体系的优势区相图.优势区相图的绘制步骤如下<sup>[6]</sup>:

- (1) 确定体系中可能发生的各类反应,写出各反应的平衡式;
- (2) 利用参与反应各组份的热力学数据,计算各反应的标准吉布斯自由能  $G^0$ ,求得斜率和截距,即可绘制描述各反应平衡条件的线段;
- (3) 根据吉布斯自由能的正负,划分相应的稳定相区;
- (4) 判断三相点是否可以稳定存在,删除一些或部分线段,进行优势区的裁决.

本文利用 HSC 软件绘制优势区相图.因为该燃烧合成体系较复杂,首先作出 2300 K 时 Al-O-N, Ti-O-N, C-O-N 和 Zr-O-N 4 个独立体系的凝聚相优势区图,为了研究 4 个体系在相同条件下相互作用的结果,再将 4 个相关体系的优势区图进行叠加,以便确定在实验条件下本体系的最终平衡相组成,如图 1 所示,表 1 为各平衡体系的氧分压和氮分压的关系.

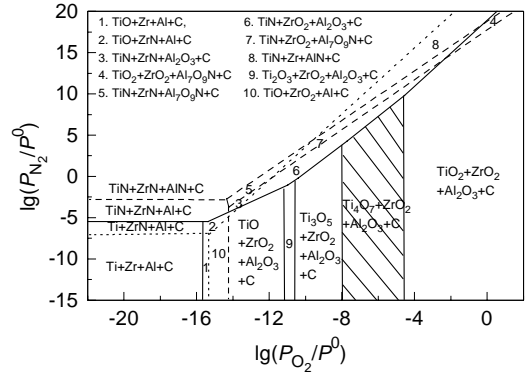


图 1 四体系优势区相图叠加  
Fig.1 Overlapped phase stability diagram

表 1 2300 K 下平衡体系氧分压和氮分压的关系  
Table 1 The partial pressure relations of equilibrium systems of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> at 2300 K

System	Reaction	Partial pressure expression
Al-O-N	$Al_{(l)}+1/2N_2=AlN_{(s)}$	$lg(P_{N_2}/P^0)=-2.7$
	$2Al_{(l)}+2/3O_2=Al_2O_3_{(s)}$	$lg(P_{O_2}/P^0)=-14.2$
	$2Al_7O_9N_{(s)}+3/2O_2=7Al_2O_3_{(s)}+N_2$	$lg(P_{N_2}/P^0)=3/2 lg(P_{O_2}/P^0)+17.6$
	$7/3AlN_{(s)}+3/2O_2=1/3Al_7O_9N_{(s)}+N_2$	$lg(P_{N_2}/P^0)=3/2 lg(P_{O_2}/P^0)+18.8$
	$14Al_{(l)}+9O_2+N_2=2Al_7O_9N_{(s)}$	$lg(P_{N_2}/P^0)=-9 lg(P_{O_2}/P^0)-131.6$
Ti-O-N	$Ti_{(l)}+1/2N_2=TiN_{(s)}$	$lg(P_{N_2}/P^0)=-5.5$
	$Ti_{(l)}+1/2O_2(g)=TiO_{(s)}$	$lg(P_{O_2}/P^0)=-15.4$
	$2TiO_{(s)}+1/2O_2=Ti_2O_3_{(s)}$	$lg(P_{O_2}/P^0)=-11.0$
	$3/2Ti_2O_3_{(s)}+1/4O_2=Ti_3O_5_{(s)}$	$lg(P_{O_2}/P^0)=-10.4$
	$4/3Ti_3O_5_{(s)}+1/6O_2=Ti_4O_7_{(s)}$	$lg(P_{O_2}/P^0)=-7.7$
	$Ti_4O_7_{(s)}+1/2O_2=4TiO_2_{(s)}$	$lg(P_{O_2}/P^0)=-4.5$
	$TiN_{(s)}+1/2O_2=1/2N_2+TiO_{(s)}$	$lg(P_{N_2}/P^0)=lg(P_{O_2}/P^0)+9.9$
	$2TiN_{(s)}+3/2O_2=N_2+Ti_2O_3_{(s)}$	$lg(P_{N_2}/P^0)=3/2 lg(P_{O_2}/P^0)+15.4$
Zr-O-N	$3TiN_{(s)}+5/2O_2=3/2N_2+Ti_3O_5_{(s)}$	$lg(P_{N_2}/P^0)=5/3 lg(P_{O_2}/P^0)+17.1$
	$4TiN_{(s)}+7/2O_2=2N_2+Ti_4O_7_{(s)}$	$lg(P_{N_2}/P^0)=7/4 lg(P_{O_2}/P^0)+17.8$
	$TiN_{(s)}+O_2=1/2N_2+TiO_2_{(s)}$	$lg(P_{N_2}/P^0)=2 lg(P_{O_2}/P^0)+18.9$
	$Zr_{(l)}+1/2N_2=ZrN_{(s)}$	$lg(P_{N_2}/P^0)=-7.0$
	$Zr_{(l)}+O_2=ZrO_2_{(s)}$	$lg(P_{O_2}/P^0)=-15.3$
	$ZrN_{(s)}+O_2=1/2N_2+ZrO_2_{(s)}$	$lg(P_{N_2}/P^0)=2 lg(P_{O_2}/P^0)+23.6$

经估算,在实验条件下,氧分压( $P_{O_2}=1$  Pa)和氮分压( $P_{N_2}=0.5$  Pa)的交点应落在图 1 中阴影区域内.从图可以看出,对应该区域中存在的相有  $Al_2O_3$ ,  $Ti_4O_7$ ,  $ZrO_2$  和 C.为评估各物质间相互反应进行的趋势,对反应式进行了热力学计算,结果如表 2 所示.

表 2 碳化物稳定性的热力学计算

No.	Reaction	$\Delta_r G^0$ (kJ)
1	$\text{C}+2/9\text{ Al}_2\text{O}_3=1/9\text{ Al}_4\text{C}_3+2/3\text{ CO}$	-3.43
2	$\text{C}+1/11\text{ Ti}_4\text{O}_7=4/11\text{ TiC}+7/11\text{ CO}$	-74.91
3	$\text{C}+1/3\text{ ZrO}_2=1/3\text{ ZrC}+2/3\text{ CO}$	-41.05

由上表可以看出,从热力学角度分析反应 2 优先发生,碳化物生成的顺序为:TiC>ZrC>Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.考虑到动力学影响因素,其它种类的碳化物即使生成也是微量的,所以可以认为当体系达到平衡后,Al-TiO<sub>2</sub>-C-ZrO<sub>2</sub> 燃烧合成体系最终平衡产物应为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC 和 ZrO<sub>2</sub>.

### 3 实验方法

以 Al, TiO<sub>2</sub>, C 和 ZrO<sub>2</sub> 粉末为原料(性能见表 3),在酒精介质中湿混 24 h 后(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 研磨球),经干燥、过筛,将混合粉末装入  $\phi 20\text{ mm}\times 35\text{ mm}$  纸筒中,在氩气氛保护下,用钨丝点燃,使其发生燃烧合成.用 H-800 型透射电子显微镜(TEM)分析产物的显微结构,并结合日本理学 D/MAX-RB 型旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD)分析燃烧产物的相组成和种类.

表 3 原料性能参数

Starting materials	TiO <sub>2</sub> (rutile)	Al	C (graphite)	ZrO <sub>2</sub> (tetragonal)
Purity (%)	>99	>99	>98	>99
Average particle size ( $\mu\text{m}$ )	2	100	10	0.01-0.02

### 4 燃烧合成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-ZrO<sub>2</sub> 陶瓷粉末的 XRD 分析结果和显微形貌

将 Al-TiO<sub>2</sub>-C-ZrO<sub>2</sub> 体系的燃烧合成产物破碎研细后做物相分析,结果如图 2,可以看出燃烧产物中除 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC 和 ZrO<sub>2</sub> 外,未发现 Al, TiO<sub>2</sub>, C 等杂相,这与热力学分析结果较为吻合.

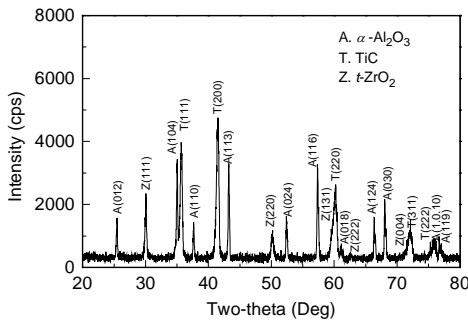


图 2 燃烧合成产物的 XRD 结果

Fig.2 XRD pattern of the combustion-synthesized products

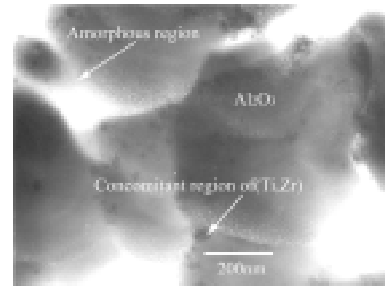
图 3 燃烧合成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-ZrO<sub>2</sub> 产物的 TEM 形貌

Fig.3 TEM micrograph of the as-combusted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-ZrO<sub>2</sub> powder

图 3 为燃烧合成产物自然状态的透射电镜显微形貌.能谱分析结合衍射斑点和多晶衍射环标定结果(图 4)可确定,似球状的大颗粒为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其中分布的黑色区域为 TiC 和 ZrO<sub>2</sub>,另外在 Al-TiO<sub>2</sub>-C-ZrO<sub>2</sub> 体系的燃烧合成产物中偶见非晶物质[图 4(e)].分析认为,非晶物质的存在主要是因为燃烧合成过程进行得很快,全过程大约只需几十秒,因而燃烧反应不可能达到完全平衡,保存了一些反应的中间状态相.

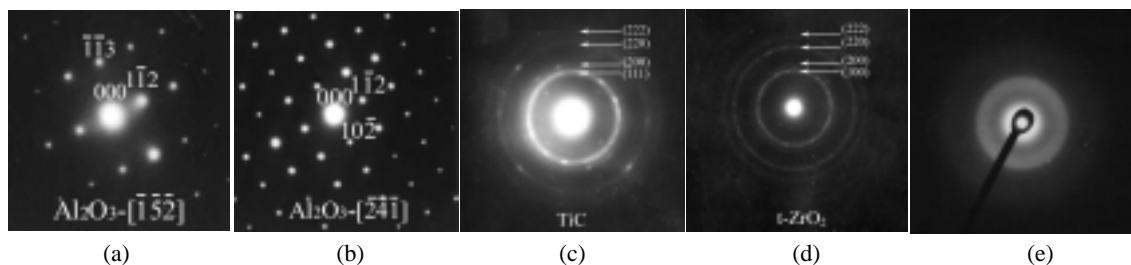


图4 燃烧合成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-ZrO<sub>2</sub> 产物的衍射斑点和多晶衍射环  
Fig.4 The selected area diffraction patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-ZrO<sub>2</sub> powder

## 4 结论

采用优势区相图对 Al-TiO<sub>2</sub>-C-ZrO<sub>2</sub> 体系的燃烧合成热力学做了分析, 计算出绝热燃烧温度  $T_{ad}$  为 2327 K, 确定了在本实验条件下, 合成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合陶瓷粉末的物相组成。经 XRD 分析和 TEM 观测表明, 实验结果与优势区相图的分析结果基本吻合。

符号表:

$C_p$	常压热容 [J/(K·mol)]	$\Delta_r G^0$	化学反应的标准 Gibbs 自由能 (kJ)	$\Delta_{fus}H$	熔化焓 (J/mol)
$\Delta_r H$	相变焓 (J/mol)	$\Delta_r H_{298}^0$	化学反应的标准生成焓 (J/mol)	$P^0$	标准大气压 (Pa)
$P_{N_2}$	氮气分压 (Pa)	$P_{O_2}$	氧气分压 (Pa)	$T_{ad}$	绝热燃烧温度 (K)

参考文献:

- [1] 徐利华, 方中华, 沈志坚, 等. ZrO<sub>2</sub> 增韧 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 陶瓷复合材料的力学性能及其耐磨性能 [J]. 硅酸盐通报, 1995, 14(2): 12-16.
- [2] 尹龙卫, 李凤照, 李援朝. Y-TZP 增韧 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 陶瓷复合材料的研究 [J]. 机械工程材料, 1997, 21(6): 35-37.
- [3] Merzhanov A G. Worldwide Evolution and Present Status of SHS as a Branch of Modern R&D on the 30th Anniversary of SHS [J]. J. Self-propagating High-temperature Synthesis, 1997, 6(2): 119-163.
- [4] Cutler R A, Rigtrup K M, Virkar A V. Synthesis, Sintering, Microstructure and Mechanical Properties of Ceramics Made by Exothermic Reactions [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1992, 75(1): 36-43.
- [5] 梁英敦, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 8-381.
- [6] 李文超. 冶金热力学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 77-81.

## Application of Phase Stability Diagrams to the Combustion Synthesis of the Al-TiO<sub>2</sub>-C-ZrO<sub>2</sub> System

DONG Qian<sup>1,2</sup>, TANG Qing<sup>1</sup>, LI Wen-chao<sup>2</sup>, WU Dong-ya<sup>2</sup>

(1. Inst. Chem. Metall., Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Dept. Phy-chem., Univ. Sci. & Technol. Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Combustion synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-ZrO<sub>2</sub> composites by reaction in the Al-TiO<sub>2</sub>-C-ZrO<sub>2</sub> system is a new method with advantages of simplicity and efficiency. In the present work, the adiabatic combustion temperature of this complex system is calculated and the possible combustion products are discussed by a new approach of overlapped phase stability diagrams (PSD) of Al-O-N, Ti-O-N, Zr-O-N and C-O-N systems. Thermodynamic analysis shows that the adiabatic combustion temperature of the Al-TiO<sub>2</sub>-C-ZrO<sub>2</sub> system with the addition of 10% ZrO<sub>2</sub> is 2327 K which is the melting point of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the combustion product is a mixture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-ZrO<sub>2</sub>. Microstructure and chemical composition of the combustion products are studied by X-ray diffraction analysis (XRD) and transmission electron microscope (TEM) respectively.

**Key words:** phase stability diagram; combustion synthesis; thermodynamics analysis