

原位钛基复合材料中 TB 的生成热力学及动力学

李邦盛 吴士平 尚俊玲 郭景杰 傅恒志

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

文 摘 采用自蔓延高温合成 (SHS)、感应熔炼和熔模精铸相结合的方法, 利用 Ti - B - Al 体系制备出了原位自生 TB 增强的钛基复合材料。借助 XRD、SEM 和 TEM 分析了复合材料的物相和增强体的形态。结果表明: 在复合材料中只存在 TB 增强体和 Ti, 无 $TiAl_3$ 杂质相形成, TB 增强体呈柱状短纤维, 这与其 B27 晶体结构有关, 且增强体/基体界面清洁无杂质污染, 并从热力学和动力学两方面论述了在 Ti - B - Al 体系中制备 TB 增强体的生成机制: 在 Ti - B - Al 体系中, Al 首先受热熔化使得 Ti 和 B 相继溶解于 Al 液中; Ti 与 Al 之间先行发生化学反应形成 Ti - Al 金属间化合物, 放出的热量进一步引发了溶解于液相中的 B 和 Ti 产生高温自蔓延形成 Ti - B 化合物。以热力学理论分析, 应最终形成 TB_2 , 但实际上由于动力学影响, 最终形成了 TB。

关键词 原位钛基复合材料, TB 增强体, 形成机制

Thermodynamics and Dynamics of TB Formation in In-Situ Titanium Matrix Composite

Li Bangsheng Wu Shiping Shang Junling Guo Jingjie Fu Hengzhi

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract By use of combined self-propagating high-temperature synthesis, induction melting with investment casting, in-situ TB reinforced titanium matrix composite is fabricated in Ti - B - Al system. Phase identification and reinforcement morphologies are performed with XRD, SEM and TEM. The results show that there only exist TB reinforcement and Ti phase, and there is no impurity of $TiAl_3$ phase in the composite. TB is prism-like short-fibre, which relates to B₂7 crystal lattice. The reinforcement/matrix interface is clean. The formation of TB reinforcement in titanium matrix composite fabricated in Ti - B - Al system is discussed in aspects of both the thermodynamics and dynamics: after Al melts in Ti - B - Al system, Ti and B dissolve into liquid Al one after another. Ti and Al react firstly and form Ti - Al intermetallic compound. The quantities of heat are so high that the SHS reaction form Ti - B compound between Ti and B dissolved in liquid Al. TB_2 should be formed according to the thermodynamics analysis, but final resultant of chemical reaction is TB due to dynamics factor.

Key words In-Situ titanium matrix composites, TB reinforcement, Mechanism of formation

1 前言

钛基复合材料具有优异的室温和高温力学性能^[1-2], 在航空航天等领域具有十分广阔的应用前

景。常用作钛基复合材料增强体的 TB 相热力学稳定, 与基体相容, 并且热处理过程中形态非常稳定, 形貌也不发生变化。在钛基复合材料的原位制备方

收稿日期: 2004 - 10 - 27; 修回日期: 2005 - 01 - 28

基金项目: 国家重大基础研究发展规划 (973) 资助项目 (G2000067202 - 2)

作者简介: 李邦盛, 1960 年出生, 教授, 主要从事钛合金熔模精密铸造、钛基及铝基复合材料的研究工作

法中^[3-6],借助自蔓延高温合成(SHS)在复合材料内部原位自生形成陶瓷增强体,具有节能、高效的优点,生成的增强体细小,且弥散分布。熔模精密铸造工艺^[7]是一种历史悠久,非常成熟的制备近净成形多种金属铸件的技术,且铸件形状可任意复杂。将熔模精密铸造用于制备钛基复合材料构件有望降低其制备成本。本文采用将Ti-B-Al体系的高温自蔓延合成、感应熔炼与熔模精铸相结合制备原位TB增强的钛基复合材料,从热力学和动力学方面探讨TB相的生成机制。

2 实验

钛基复合材料为10%(体积分数)TB增强的7%(质量分数)Ti合金。实验设备为德国ALD公司的水冷铜坩埚感应熔炼炉。首先将一定比例的Ti粉、B粉和Al粉压制成一定致密度的预制块,然后将预制块与海绵钛在水冷铜坩埚感应熔炼炉中熔配成既定成分的钛基复合材料。在制备过程中,自蔓延高温合成反应首先在Ti-B-Al体系间发生,

生成TB增强体,然后控制熔炼的温度使其高于钛合金的熔点(约1943K),同时低于TB发生分解时的包晶反应温度(2473K),借助水冷铜坩埚的电磁搅拌作用使得基体合金成分和TB相的分布均匀,从而得到钛基复合材料熔体,将其浇注到ZrO₂熔模精密铸造型壳中,得到原位自生的TB相增强的钛基复合材料铸锭。熔模陶瓷型壳的面层涂料为ZrO₂耐火材料,黏结剂为自行研发的可热水脱蜡LJ-8,具体制壳工艺详见文献[8]。从浇注成的复合材料铸锭芯部切取试样,抛光后进行XRD相组成分析,采用Cu靶,电压为20kV;腐蚀后在SEM上观察复合材料的显微组织,以及采用TEM进一步观察其显微结构。

3 结果与讨论

3.1 相分析与微观结构

图1为钛基复合材料的XRD图谱、SEM照片和深腐蚀组织。

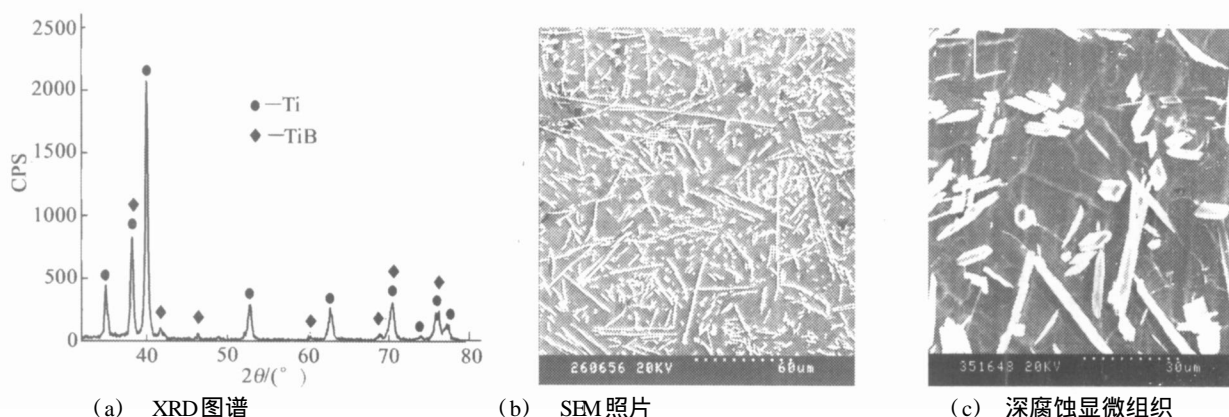


图1 钛基复合材料的XRD谱图、SEM照片和深腐蚀组织

Fig 1 X-ray diffraction pattern, SEM micrograph and microstructure of deep etched of Ti matrix composite

图1(a)表明:复合材料中只存在TB和Ti两相,并且预制块中的Al没有导致其他相的产生。图1(b)表明:增强体较为均匀地分布在钛基体上,增强体呈短纤维状,其最高的长径比可达到110。图1(c)表明:深腐蚀后增强体TB的外观形貌为短纤维状,其横截面为六角形,外表面非常平直。

TB的生长形貌与其晶格结构具有密切的关系。TB具有B27结构,如图2(a)所示,每个硼原子形成平行于b轴方向的“Z字形的单链,并且每个硼原子位于由六个钛原子组成的三角棱柱的中

心,如图2(b)所示^[9]。B27结构就是由三角棱柱堆垛成柱状阵列组成,而柱状阵列相邻的三角棱柱的三个正交面中只有两个重叠,如图2(c)中阴影区域所示。在这种情况下,硼原子形成一平行于[010]方向的Z字形单链。为了达到化学计量比,棱柱只有在侧面接触,形成具有不规则四边形横截面的不含硼的金属原子“管”,如图2(c)中的阴影区域所示。晶体生长时,通常受到最慢生长面的约束。由于具有相同化学配比的钛和硼的面生长速度大于钛和硼化学配比不等的面的生长速度,TB应垂直于

钛、硼化学配比相等的面生长。另外,高密度强结合面(B-B > B-M > M-M)或“周期键链”(PBC)^[10]的面也趋向于以更快的速度生长。因此,TB沿[010]方向比垂直于(100)、(101)、(102)和(001)面方向生长更快,因此形成短纤维状形貌。

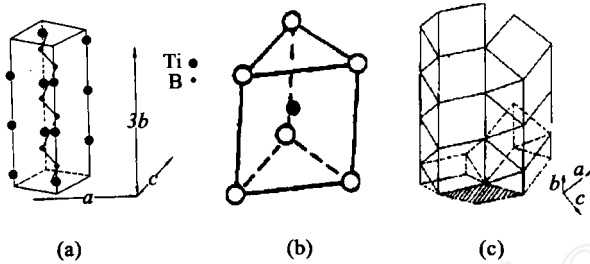


图 2 TB 的晶体结构
Fig 2 Crystal structure of TB

TB沿[010]方向生长还跟B沿[010]扩散的激活能有关。在B27结构中,B仅有的两个最近的相邻原子位于Z字形B链上([010]_{TB}),原子间距为0.188 nm^[9]。B原子从一个位置跳到其相邻最近位置,计算的最大可能通道直径为0.142 nm。因此,沿[010]_{TB}方向的Z字形B链为B在TB结构中扩散提供低的激活能路径,即B在TB的扩散是一维的,因而沿[010]方向的生长速度比其他方向的要快。

图3为原位合成的TB相的明场像和相应的电子衍射图谱,其电子衍射的入射方向为[001]。

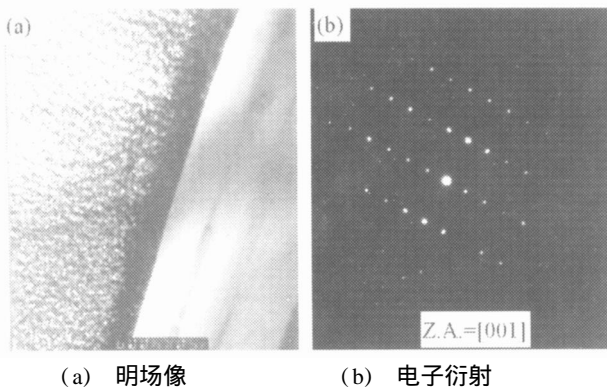


图 3 TB 增强体的明场像及相应的电子衍射
Fig 3 TEM bright field image of TB and respective diffraction

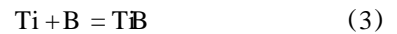
由图3中可知,原位合成的增强体TB与基体钛合金的界面清洁,没有任何界面反应产物存在,也说明该增强体和钛基体合金比较稳定,界面结合较

好。TB附近的基体合金较为干净,不存在位错。基体钛合金和TB增强体的线膨胀系数分别为 $8.3 \times 10^{-6} K^{-1}$ 和 $8.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。由于TB的线膨胀系数与基体合金非常接近,因此TB附近的钛基体合金中不存在位错。

3.2 TB生成热力学

采用Ti-B-Al体系制备原位钛基复合材料,在此过程中,首先Ti与Al发生反应生成钛铝金属间化合物,该反应为放热反应;然后活性[Ti]和B发生反应,生成TB相。预制块中TB增强体的生成就利用了Ti-B-Al体系间的自蔓延高温合成反应。

在Ti-B-Al体系中可能发生的反应如下:



以上各反应的Gibbs自由能随温度变化的曲线如图4所示。

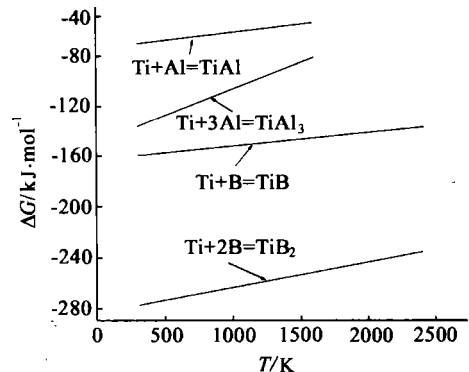


图 4 反应 Gibbs 自由能 G 随温度的变化
Fig 4 Variations of G with temperature for reactions

从图4看出,在低于1600 K(Ti-Al体系的反应一般在此温度范围发生)时, $TiAl_3$ 的生成自由能低于TiAl,因此,从热力学上讲,Ti-Al体系发生反应生成 $TiAl_3$ 的可能性最大,但硼化物(TB和 TB_2)的生成自由能远低于钛铝金属间化合物($TiAl$ 和 $TiAl_3$),硼化物较钛铝金属间化合物更为稳定。反应式(3)的绝热温度 T_{ad} 为3210 K^[11],超过Merzhanov^[12]提出的经验判据 $T_{ad} > 2500 K$,说明Ti-B体系间的反应都能够自发维持,即发生自蔓延高温合成反应。

值得注意的是,比较图 4 中 TB 和 TB₂ 的生成自由能,发现 TB₂ 较 TB 更易于在 Ti - B 体系反应中生成。但在原位钛基复合材料中,迄今为止尚未见合成 TB₂ 增强体的报道。这可能是与过量钛的存在有关^[11],过量的钛的存在使得反应 Ti + TB₂ = 2TB 极易发生。

3.3 TB 生成动力学

Dybko 等人^[13]建立了反应扩散模型来描述两种互不相溶的单质物质 A 和 B 间 A_mB_n 的固态生长的动力学,A_mB_n 层的整个生长过程可以分为两个同时进行的反应,其示意图如图 5 所示。

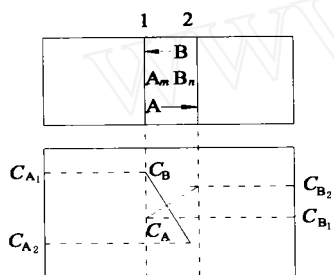
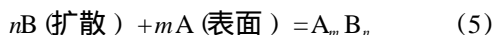


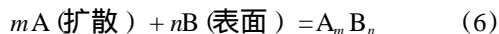
图 5 扩散反应模型示意图

Fig 5 Schematic illustration of diffusion reaction model

一个是 B 原子扩散通过 A_mB_n 层,然后和 A - A_mB_n 界面(界面 1)处的表面 A 原子反应,反应方程式为:



同理,另一个是 A 原子扩散通过 A_mB_n 层,与 A_mB_n - B 界面(界面 2)处的 B 原子反应,反应方程式为:



从动力学的观点来看,尽管参加反应的物质是一样的,但是因为参加反应的物质为扩散原子或者表面原子,所以反应(5)和(6)是不一样的。在假定整个生长过程由扩散控制,且扩散过程为稳态的情况下,A_mB_n 层生长的动力学可描述为:

$$x^2 = 2 \left(D_B \frac{C_{B_2} - C_{B_1}}{C_{B_1}} + D_A \frac{C_{A_1} - C_{A_2}}{C_{A_2}} \right) t \quad (7)$$

式中,D 为扩散系数;C 为浓度,下标 A 和 B 表示反应物,下标 1 和 2 表示界面。式(7)中的扩散系数 D 与温度的关系可由 Arrhenium 方程表示为:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q^D}{RT} \right) \quad (8)$$

式中,D₀ 为扩散常数,Q^D 为扩散激活能,R 为气体常数,T 为温度。

此外,扩散过程控制的 A_mB_n 层的抛物线生长方程为^[14]:

$$x = kt^{1/2} \quad (9)$$

式中,x 为反应层厚度,t 为反应时间,k 为反应物生长速率。

由式(7)和式(9),可得到:

$$k^2 = 2 \left(D_B \frac{C_{B_2} - C_{B_1}}{C_{B_1}} + D_A \frac{C_{A_1} - C_{A_2}}{C_{A_2}} \right) \quad (10)$$

生长速率可直接与两种反应物通过 A_mB_n 层的扩散相关。

为了借助上述模型研究 Ti - B - Al 体系自蔓延高温合成生成 TB 的动力学,除了假设 TB 的生成过程为稳态扩散控制过程外,还假设 TB 通过反应 TB₂ + 2Ti = 2TB 生成。根据 Z Fan 的研究^[5],TB 仅通过 B 原子从 TB_x 层向钛基体扩散和 Ti 反应生成,并不发生基体 Ti 向 TB_x 层扩散。由此建立了 TB 的生长模型,如图 6 所示。

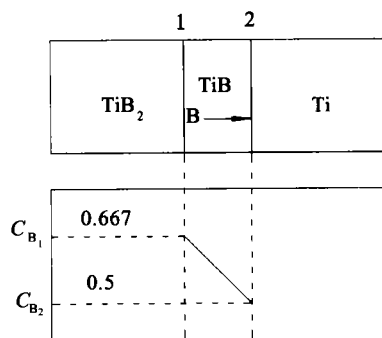


图 6 TB 生成反应示意图

Fig 6 Schematic illustration of formation reaction of TB

同时,式(9)变为:

$$k^2 = 2D_B \frac{C_{B_1} - C_{B_2}}{C_{B_2}} \quad (11)$$

根据扩散反应模型的假设条件,参加反应的物质均为固体,生成物通过原子的相互扩散反应生成。但在采用自蔓延高温合成生成 TB 相时,反应的绝热温度超过 Merzhanov^[10]提出的经验判据 $T_{ad} > 2500 \text{ K}$,该温度远远高于钛基体合金的熔点,钛基体合金已经

熔化。此时, TB 的生成依然通过 B 原子从 TB₂ 向钛基体合金扩散, 与钛基体中的钛原子反应生成, 仍然满足上述扩散反应模型的假设条件。

在 3 210 K (TB 生成反应的绝热温度) 下, 将 $D_0 = 4.376 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q^D = 190.4 \text{ kJ/mol}^{[14]}$, $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 代入式 (8), 得到 $D_B = 3.48 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。将 D_B 、 C_{B_1} 及 C_{B_2} 代入式 (11), 得到 $K = 4.82 \times 10^{-5} \text{ m} \sqrt{\text{s}}$ 。由此可知, 在采用自蔓延高温合成反应生成 TB 增强体的情况下, TB₂ 中的 B 向周围钛基体扩散导致扩散系数及 TB 的生长速度极高, 分别是温度 1 243 K^[14] 时的近 8 万倍和 280 倍。

由此, 在采用 Ti - B - Al 体系自蔓延高温合成反应生成 TB 增强体时, 尽管根据 Ti - B - Al 体系的热力学分析, TB₂ 较 TB 易于形成。但是一旦 TB₂ 生成, 就存在着 TB₂ 中的 B 向周围钛基体合金扩散, 并与基体中的 Ti 发生反应生成 TB, 而且在 3 210 K 的高绝热温度下, B 向周围钛基体的扩散系数以及 TB 的生长速度非常大, 分别可达固态下的近 8 万倍和 280 倍。而且得到该计算数值的前提条件为 TB 仅通过 B 原子扩散到钛基体中与 Ti 发生反应生成。然而在 Ti - B - Al 体系中, 低熔点的铝熔化以及钛铝金属间化合物生成放出的热量也为 TB 的生成提供条件。首先, Al 的熔化使得 Ti 和 B 能够相互扩散, 而且, 钛铝金属间化合物生成放出的热量为 TB 的生成提供能量。此外, 在 Ti - B - Al 体系中, 反应产生的瞬间高温能够使低熔点的 Al 产生蒸发, Al 在蒸发的过程中促进 TB 之间微管道的形成, 使 [Ti] 和 [B] 通过微管道反应。Al 在 Ti - B - Al 体系中, 通过改善 TB 形成的动力学条件, 对 TB₂ + Ti → TB 具有促进作用, 加速了 TB 的形成。这样, 在 3 210 K 时, B 向周围钛基体的扩散系数以及 TB 的生长速率也就不止上述计算的值, 甚至要更高。但是通过上述动力学计算得到的 D_B (B 向周围钛基体中的扩散系数) 以及 k (TB 的生长速率) 定性地说明了没有 TB₂ 增强钛基复合材料的原因: 尽管热力学上 TB₂ 较 TB 更易于生成, 但是 TB₂ 中的 B 向周围钛基体中的扩散系数以及 TB 的生长速率很高, 使得反应 TB₂ + Ti = 2TB 进行很快, 生成 TB。

4 结论

采用自蔓延高温合成 (SHS)、感应熔炼和熔模

精铸相结合的方法, 制备出了原位自生 TB_w 增强的钛基复合材料。受 TB 的 B₂ 7 结构影响, TB 增强体呈柱状短纤维, 且增强体/基体界面清洁。尽管热力学上 TB₂ 较 TB 更易于生成, 但是 TB₂ 中的 B 向周围钛基体中的高扩散系数以及高的 TB 生长速率, 使得反应 TB₂ + Ti = 2TB 进行很快, 生成 TB。

参考文献

- 1 张小农, 吕维洁, 张荻等. 颗粒增强钛基复合材料的制备与性能. 宇航材料工艺, 1998; 28 (2): 24 ~ 26
- 2 Ranganath S. A review of Particulate-reinforced Titanium Matrix Composites. J. Mater. Sci., 1997; 32: 1 ~ 16
- 3 Jiang J Q, Lin T S, Kim Y J et al. In situ formation of TiC - (Ti - 6Al - 4V) composites. Mater. Sci. Tech., 1996; (12): 362
- 4 Fan Z, Niu H J, Miodownik A P et al. Microstructure and mechanical properties of in situ Ti/TB MMCs produced by a blended elemental powder metallurgy method. Key Eng. Mater., 1997; 127 ~ 131: 423 ~ 430
- 5 Tsang H T, Chao C G, Ma C Y. Effects of volume fraction of reinforcement on tensile and creep properties of in situ TB/TiMMC. Scripta Mater., 1997; 37: 1 359 ~ 1 365
- 6 Takahashi T. In situ synthesis of TB whisker-reinforced titanium by mechanical alloying. J. Japan Inst Metals., 1995; 59: 244 ~ 250
- 7 佟天夫. 熔模铸造工艺. 北京: 机械工业出版社, 1991: 1
- 8 李邦盛, 蒋海燕, 李志强. 新型钛精铸用粘结剂及型壳制备工艺的研究. 铸造, 1998; (7): 4 ~ 6
- 9 Decker B F, Kasper J S. Acta Cryst., 1954; 7: 77
- 10 Hartman P Ed. Crystal Growth. North Holland Publishing Company, 1973: 367
- 11 吕维洁. 原位合成钛基复合材料的制备、微结构及力学性能. 上海交通大学博士学位论文, 2000: 17
- 12 Subrahmanyam J, Vijayakumar M. Review of self-propagation high-temperature synthesis. J. Mater. Sci., 1992; 27: 6 249
- 13 Dybkov V I. Reaction diffusion in heterogeneous binary systems: part I. Growth of the chemical compound layers at the interface between two elementary substances: one compound layer. J. Mater. Sci., 1986; 21: 3 078 ~ 3 084
- 14 Fan Z, Guo Z X, Cantor B. The kinetics and mechanism of interfacial reaction in sigma fibre-reinforced Ti MMCs. Comp., 1997; 28A: 131 ~ 140

(编辑 李洪泉)