

# 原位反应合成 Nb掺杂 $A\frac{1}{2}O_3$ /TiAl复合材料的显微结构分析

安世武 王 芬 朱建锋

(陕西科技大学材料科学与工程学院, 咸阳 712081)

**文 摘** 利用 Al-Ti- $TiO_2$ 体系原位反应合成了 Nb掺杂  $A\frac{1}{2}O_3$  /TiAl复合材料。借助 XRD和 SEM研究了 Nb掺杂  $A\frac{1}{2}O_3$  /TiAl的显微结构以及 Nb引入量对复合材料显微结构的影响。结果表明,复合材料由 TiAl,  $Ti_3Al$ ,  $A\frac{1}{2}O_3$ 、Nb和  $NbAl_3$ 相构成,细小  $A\frac{1}{2}O_3$ 颗粒分布于基体晶粒交界处,存在一定的团聚;Nb元素引入量的高低,可调节产物中 TiAl和  $Ti_3Al$ 的相对含量,随 Nb含量的增大,TiAl含量逐渐减少, $Ti_3Al$ 则逐渐增大;同时,基体晶粒和  $A\frac{1}{2}O_3$ 颗粒均有所细化,且分布逐渐均匀,材料的均匀性得到改善。

**关键词** 原位反应合成,Nb掺杂, $A\frac{1}{2}O_3$  /TiAl复合材料,显微结构

## Microstructure Analysis of Nb-Doped $A\frac{1}{2}O_3$ /TiAl Composite Fabricated by In-Situ Reaction Synthesis

An Shiwu Wang Fen Zhu Jianfeng

(Shaanxi University of Science & Technology, Xianyang 712081)

**Abstract** Nb-doped  $A\frac{1}{2}O_3$  /TiAl composites are fabricated by in-situ reaction synthesis by using exothermic reaction of Al-Ti- $TiO_2$  system. The microstructure of Nb-doped  $A\frac{1}{2}O_3$  /TiAl and effect of niobium content in composite on microstructure are experimentally investigated by means of XRD and SEM. The results indicate that the phases of composite are composed of TiAl,  $Ti_3Al$ ,  $A\frac{1}{2}O_3$ , Nb and/or  $NbAl_3$ , and  $A\frac{1}{2}O_3$  particles assemble on the boundary of matrix grains. There exists aggregation to some extent. TiAl content is decreased and  $Ti_3Al$  increased with increasing niobium content. The matrix and  $A\frac{1}{2}O_3$  particles are also refined with increasing niobium content, resulting in a better homogeneity of composites.

**Key words** In-Situ reaction synthesis, Nb-Doped,  $A\frac{1}{2}O_3$  /TiAl composite, Microstructure

### 1 引言

TiAl金属间化合物具有低密度、高弹性模量、良好的高温强度、抗蠕变和抗氧化性能,是目前金属间化合物中最有希望作为高温发动机叶片的材料<sup>[1~4]</sup>,但因强键结合及基于有序结构变形行为的低对称引起的室温脆性和较低的高温强度限制了其

作为高温结构材料的应用<sup>[5~6]</sup>。通过复合材料化可以有效地改善 TiAl的性能不足,低成本制备 3A合金(Aluminide Alloys)已成为研究 TiAl基复合材料的一个新领域<sup>[7~8]</sup>。

3A合金的设计思想是利用价格低廉的原料,如金属 Al,金属氧化物( $TiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $ZrO_2$ 等)

收稿日期:2005-07-25;修回日期:2005-08-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50372037)

作者简介:安世武,1979年出生,硕士研究生,主要从事金属间化合物及其复合材料的研究工作

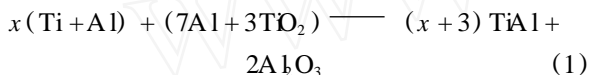
或其他金属 (Ti, Fe, Ni, Cr, Mo等)的放热反应,原位自生  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒和金属 (Ti, Ni, Fe, Nb等)的金属间化合物,二者之间形成相互交错的空间网络而复合在一起,从而制备出综合性能优异的复合材料。

本文利用 Al - Ti -  $\text{TiO}_2$  -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 体系的放热反应,采用热压工艺 (HP),在较低的温度下,原位合成了 Nb掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /TiAl复合材料,并通过扫描电镜 (SEM)和 X射线衍射分析 (XRD)对其组织形貌和物相组成进行了初步研究。

## 2 实验及测试

### 2.1 原料及配方

工业钛粉 (<50  $\mu\text{m}$ ,纯度 99.3%)、铝粉 (<60  $\mu\text{m}$ ,纯度 99.5%)、 $\text{TiO}_2$ 粉 (0.5  $\mu\text{m}$ ,纯度 98%)以及  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉 (<40  $\mu\text{m}$ ,纯度 99.5%),按照 (1)式的化学计量比进行配料:



式中,当  $x$ 取 12~43时,产物中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的质量分数为 15%。在此基础上,分别外加 10%、20%、30% (质量分数)的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉,其配比如表 1所示。

表 1 实验配方

Tab 1 Experimental formulae % (质量分数)

试样	Ti	Al	$\text{TiO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$
1#	43.9	38.6	17.5	0
2#	39.9	36.1	15.9	9.1
3#	36.6	32.2	14.5	16.7
4#	33.8	29.6	13.5	23.1

采用无水乙醇 (纯度为 99.7%)作为球磨介质,先将按比例称量的粉料球磨 90 min,混合均匀,然后在 70  $^\circ\text{C}$ 下烘干;将混合粉末依次装入石墨模具,置入热压炉并抽真空;在 1200  $^\circ\text{C}$ 、10 MPa及 1 kPa真空条件下,进行热压烧结,即可制备 Nb掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /TiAl复合材料。

### 2.2 测试

利用日理产学 D/max 2000PC对试样进行 XRD测试,分析产物的物相组成,测试范围 20  $^\circ$ ~90  $^\circ$ ;靶型 Cu靶;管流管压 40 mA  $\times$ 40 kV;扫描速度 8  $^\circ$ /min;狭缝 DS - RS - SS: 1 - 0.3 - 1;滤波片为石墨单色器。利用 JSM - 6700F扫描电镜对产物进行断口

组织分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /TiAl的物相组成和显微组织

按生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量分数为 15%的 1# Al - Ti -  $\text{TiO}_2$ 体系的产物由 TiAl,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 三相组成,如图 1所示。反应按设计进行,  $\text{TiO}_2$ 已被全部还原而转变为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ti和 Al也反应生成了金属间化合物基体 TiAl相和  $\text{Ti}_3\text{Al}$ 相。

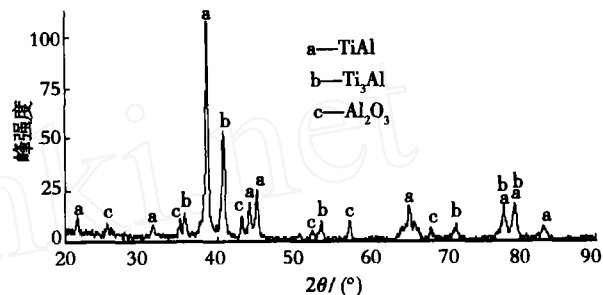
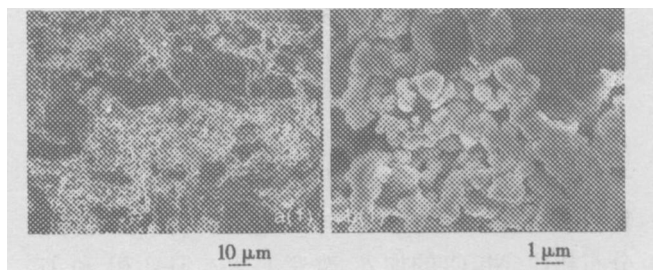


图 1 Al - Ti -  $\text{TiO}_2$ 体系合成产物的 XRD图谱

Fig 1 XRD pattern of products in Al - Ti -  $\text{TiO}_2$  system

$\text{Al}_2\text{O}_3$  /TiAl的显微组织如图 2所示。由图 2可见:由基体晶粒 TiAl,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ 和基体晶粒交界处聚集的白色颗粒组成;晶粒细小,规则的白色小颗粒为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;黑色区域为 TiAl相和  $\text{Ti}_3\text{Al}$ 相,两相在 SEM下难以区别。



(a) 低倍放大组织 (b) 高倍放大组织

图 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /TiAl复合材料的显微组织 SEM

Fig 2 SEM photographs of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /TiAl composites

从图 2(a)可以看出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分散在双相基体中,部分区域分散较均匀,同时存在基体和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒较严重的团聚现象,表现为材料的不均匀性,基体晶粒团聚是因为:(1) Ti粉和 Al粉的粒度相差较大,反应初期,较大颗粒的 Al粉熔化,颗粒细小的 Ti溶解在铝液里形成金属间化合物晶粒,并迅速长大成

核; (2) Al 和  $TiO_2$  的置换反应要滞后于 Ti 和铝液的反应, 使得没有足够的氧来保证  $Al_2O_3$  的形成, 并达到材料的均匀程度。此外,  $Al_2O_3$  的团聚是因为:

(1) 原料粉末混合不充分, 尤其是  $TiO_2$  是亚微米级粉末而成聚集状态; (2)  $Al_2O_3$  和铝液以及反应过程中出现的其它液相的润湿性较差, 因此彼此聚集以降低表面能, 并进而被液相前沿推动而汇聚于基体晶界处。图 2(b) 显示, 晶形规整的  $Al_2O_3$  颗粒的尺寸约为  $1 \mu m$ , 基体相平均晶粒在  $5 \mu m$  以下。

### 3.2 Nb 掺杂对 $Al_2O_3/TiAl$ 物相组成和显微组织的影响

掺杂不同质量分数  $Nb_2O_5$  的 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> Al-Ti- $TiO_2$  体系的反应产物主要由 TiAl、 $Ti_3Al$ 、 $Al_2O_3$ 、Nb 和  $NbAl_3$  相组成, 如图 3 所示。

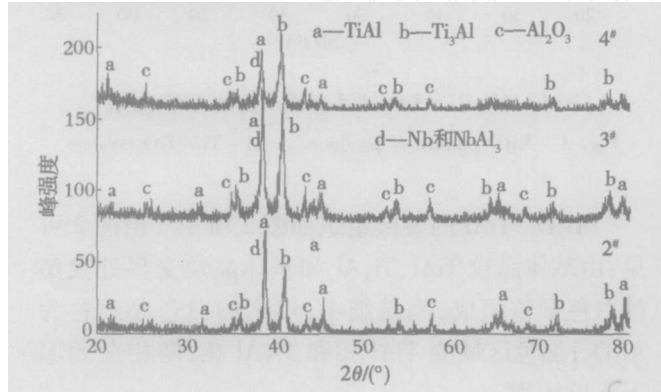
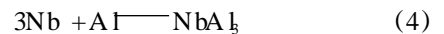
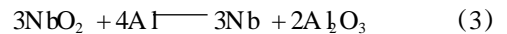


图 3 不同  $Nb_2O_5$  掺杂量的 Al-Ti- $TiO_2$  体系产物的 XRD 图谱

Fig 3 XRD pattern of products in Al-Ti- $TiO_2$  system doped with different content of  $Nb_2O_5$

添加不同质量分数的  $Nb_2O_5$ , 对  $Al_2O_3/TiAl$  的物相结构有一定的影响; 与 1<sup>#</sup> 体系反应产物的物相分布相比,  $Nb_2O_5$  的加入, 改变了基体 TiAl 相和  $Ti_3Al$  相的相对含量, 使得 TiAl 相的含量减少,  $Ti_3Al$  相含量增大。图 3 显示, 随着  $Nb_2O_5$  加入量的提高, 这种变化更加明显, 在 3<sup>#</sup> 体系中 TiAl 相的含量几乎接近  $Ti_3Al$  相的含量; 而在 4<sup>#</sup> 中 TiAl 相的含量小于  $Ti_3Al$  相的含量。

此外, 所添加的  $Nb_2O_5$  在 3<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 的产物中主要是以 Nb 的形式存在, 也有少量的  $NbAl_3$  相; 而在低含量  $Nb_2O_5$  的 2<sup>#</sup> 体系中, 是以  $NbAl_3$  的形式存在。在反应过程中,  $Nb_2O_5$  和 Al 置换反应可按以下的反应式来描述<sup>[8]</sup>:



在反应初期, 一部分  $Nb_2O_5$  和 Al 液反应转化成  $NbO_2$  和  $Al_2O_3$ , 另外一部分则转化成 Nb 和  $Al_2O_3$ ;  $NbO_2$  继续和 Al 液反应生成 Nb 和  $Al_2O_3$ ; 最后, Nb 和 Al 液生成  $NbAl_3$ 。经分析可知, 在低含量  $Nb_2O_5$  的 2<sup>#</sup> 中, 置换出来的 Nb 在高浓度 Al 液中形成了  $NbAl_3$  相, 而在较高含量  $Nb_2O_5$  的 3<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 中, 所置换出来的 Nb 的浓度较高, 多数以单质的形式析出, 只有少量的 Nb 转化成  $NbAl_3$  相。此外, 导致 TiAl 相含量减少,  $Ti_3Al$  含量增大的原因是反应过程中, 部分 Al 和  $Nb_2O_5$  发生置换反应, 转化成  $Al_2O_3$ , 使得 Al 液的浓度低于 Ti 的浓度, 从而导致  $Ti_3Al$  含量增大; 同时所置换出来的 Nb 的活度高于 Ti 的活度, 优先转化成  $NbAl_3$  相, 消耗了部分 Al, 促使 TiAl 相减少。

由图 4 可知, Nb 掺杂  $Al_2O_3/TiAl$  的组织特征明显。

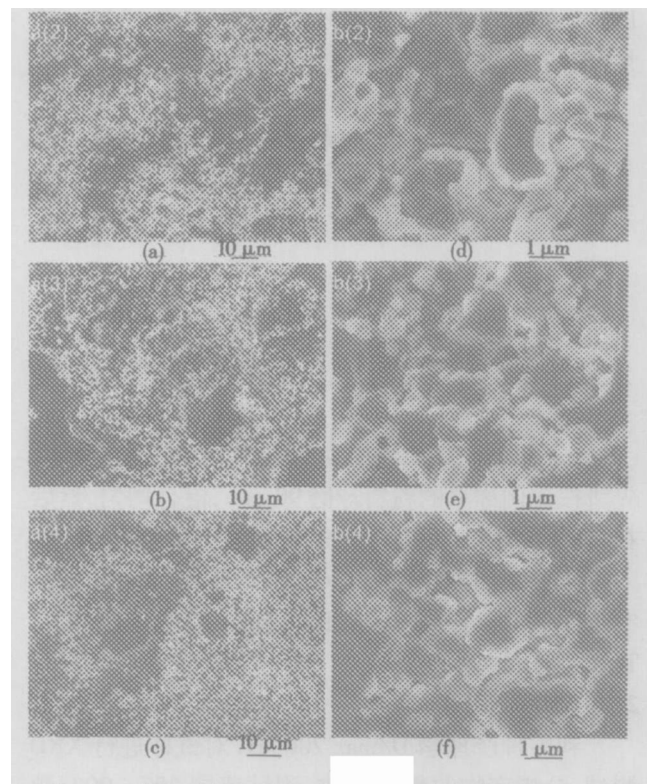


图 4 不同含量 Nb 掺杂  $Al_2O_3/TiAl$  的显微组织 SEM

Fig 4 SEM photographs of Nb doped  $Al_2O_3/TiAl$

- (a) ~ (c) 低倍放大组织;
- (d) ~ (f) 高倍放大组织。

能谱分析显示较小的白色颗粒为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 较大的为块状  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , 黑色区域为  $\text{TiAl}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{Nb}$  和  $\text{NbAl}_3$  相构成的基体。随  $\text{Nb}$  含量的增加, 基体晶粒尺寸变小; 同时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  偏聚区域逐渐连接成为空间网络, 网络中间包围的基体晶粒则逐渐变小。图 4 (d) ~ (f) 显示, 随  $\text{Nb}$  含量的增加, 基体晶粒和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒均有所细化, 且分布逐渐均匀, 图 4 (e) 显示, 基体晶粒尺寸小于  $2\ \mu\text{m}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒小于  $1\ \mu\text{m}$ 。同时发现, 基体晶粒和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒结合性较好, 未见较大的空隙, 只有很少量的气孔存在。

从图 4 (d) 材料的断口处可明显观测到颗粒脱落的痕迹, 估计此为材料的弱结合面, 但随着  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  引入量的增加, 此现象却变得不明显。

由于块体的  $\text{Ti}_3\text{Al}$  为不稳定相结构, 对材料性能有较大的影响, 因此, 要提高材料的均匀性与力学性能, 还必须进行后期的热处理加工。

#### 4 结论

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$  复合材料的特征表现为, 细小  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒分布于双相基体  $\text{TiAl}$  和  $\text{Ti}_3\text{Al}$  中, 基体相平均晶粒在  $5\ \mu\text{m}$  以下。

(2)  $\text{Nb}$  掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$  复合材料的产物由  $\text{TiAl}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}$  和  $\text{NbAl}_3$  相构成,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒分布于基体交界处, 基体相难于分辨, 存在一定的团聚。

(3)  $\text{Nb}$  元素的引入量的高低, 可调节产物中  $\text{TiAl}$  和  $\text{Ti}_3\text{Al}$  相对含量和显微特征, 随  $\text{Nb}$  含量的增

大,  $\text{TiAl}$  相的含量逐渐减少,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  含量则逐渐增大; 同时, 基体晶粒和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒均有所细化, 且分布逐渐均匀, 材料的均匀性得到改善。

#### 参考文献

- 1 Perdrix F, Trichet M F et al Relationships between interstitial content, microstructure and mechanical properties in fully lamellar Ti-48Al alloys with special reference to carbon. *Intermetallics*, 2002; (9): 807 ~ 815
- 2 谭毅, 李敬锋主编. 新材料概论. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 160
- 3 Su Yanqing, Guo Jingjie et al Composition control of a TiAl melt during the induction skull melting (ISM) process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002; 334: 261 ~ 266
- 4 孔凡涛, 陈子勇等. 提高  $\text{TiAl}$  基金属室温塑性的方法. *稀有金属材料与工程*, 2003; 22 (32): 81 ~ 82
- 5 Mutoh Y, Zhu S J et al Effect of microstructure on fatigue crack growth in TiAl intermetallics at elevated temperature. *Materials Science and Engineering*, 2002; A323: 62 ~ 69
- 6 Bingchu Mei, Yoshinari Miyamoto Investigation of TiAl/Ti<sub>3</sub>AlC composites prepared by spark plasma sintering. *Materials Chemistry and Physics*, 2002; 75: 291 ~ 295
- 7 Claussen N, Garcia D E et al Reaction sintering of alumina-aluminide alloys (3A). *J Mater Res*, 1996; 11 (11): 2 884 ~ 2 888
- 8 Schicker S, Garcia D E et al Reaction synthesized  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based intermetallic. *Acta Mater*, 1998; 46 (7): 2 485 ~ 2 492

(编辑 吴坚)

(上接第 49 页)

采用小于  $1\ \text{mm/m}$  直线度的原料棒有利于钼 - 铌合金单晶的稳定生长。

#### 4 结论

高温真空烧结的钼 - 铌合金烧结条由于原料杂质元素如 C、O 等质量分数过高, 在区域熔炼时由于大量气体析出, 严重影响了熔区的稳定, 未能直接生长制备出单晶。经过两次电子束熔炼/热加工获得的 ( $12 \sim 17$ ) mm 原料棒 C 元素质量分数降为  $6.3 \times 10^{-3}\%$ , O 元素质量分数降低了近 2 个数量级, 仅为  $1.4 \times 10^{-3}\%$ , 能稳定地生长制备出  $31\ \text{mm} \times 735\ \text{mm}$  的大尺寸钼 - 铌合金单晶。直径超过  $18\ \text{mm}$  或小于  $11\ \text{mm}$  原料棒在区域熔炼时未能获得钼 - 铌合金单晶。

#### 参考文献

宇航材料工艺 2006 年 第 4 期

- 1 Zee R H, Xiao Z, Chin B A et al Processing of single crystals for high temperature applications. *Journals of Materials Processing Technology*, 2001; 113: 75 ~ 80
- 2 Globovsky V G, Semonov V N. Electron-beam floating zone melting of refractory metals and alloys: art and science. *International Journals of Refractory Metals & Hard Materials*, 1993 ~ 1994; 12: 295 ~ 301
- 3 佟世昌. 金属单晶的现状. *国外稀有金属*, 1991; (2): 39 ~ 43
- 4 戴永年. 真空冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 383 ~ 391
- 5 Malchev M B. 难熔金属和硬质合金的真空冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1986: 179

(编辑 李洪泉)