

原位合成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}-\text{Al}$ 复合材料的研究

吕臣敬¹ 王 芬² 张希清¹

(1 石家庄铁道学院材料分院, 石家庄 050043)

(2 陕西科技大学材料科学与工程学院, 咸阳 712081)

文 摘 利用氧对金属 $\text{Ti}-\text{Al}$ 粉的部分氧化, 原位合成了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}-\text{Al}$ 复合材料, 通过 XRD 和 SEM 手段, 发现 Al_2O_3 分布在 $\text{Ti}-\text{Al}$ 基体交界处, 在一些制得的复合材料中出现了大量原位生成的纤维。借助差热分析, 对该制备过程的反应机理进行了初步探讨, 研究认为该制备过程的反应步骤为: $\text{Ti}-\text{Al}$ 金属粉表面氧化 铝的熔化 TiAl_3 的生成 Ti_2Al TiAl Ti_3Al 等多种化合物生成和 Al 对 TiO_2 的还原反应。原始组成中铝含量决定了复合材料的主要晶相组成, 铝含量不足时, 生成 Ti_2Al TiAl Ti_3Al 等多种金属间化合物和氧化铝; 铝含量足够时, 最终的产物为 TiAl_3 、金属铝以及氧化铝等相。

关键词 原位合成, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}-\text{Al}$ 复合材料, 反应机理

Research on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}-\text{Al}$ Composite by In-Situ Process

L ÜChenjìng¹ Wang Fen² Zhang Xiqing¹

(1 School of Materials Science & Engineering, Shijiazhuang Railway Institute, Shijiazhuang 050043)

(2 Shaanxi University of Science & Technology, Xianyang 712081)

Abstract $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}-\text{Al}$ composite is prepared by in-situ process by use of $\text{Al}-\text{Ti}$ system oxidized partly to produce Al_2O_3 and $\text{Ti}-\text{Al}$ intermetallics. In some prepared samples lots of fiber are observed. This will have important value for the mechanical capabilities. Based on the thermodynamics theories and existing calculation results, the reaction process is discussed. The process of reaction is as follows: surface of Ti and Al being oxidized melting of Al forming TiAl_3 forming other $\text{Ti}-\text{Al}$ intermetallics and deoxidized of TiO_2 by Al . When the content of Al is enough, TiAl_3 , Al_2O_3 and Al will be gained, otherwise, Ti_2Al , TiAl , Ti_3Al and Al_2O_3 will be gained.

Key words In-Situ process, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}-\text{Al}$ composite, Reaction mechanism

1 引言

氧化铝是一种具有耐高温、抗腐蚀、耐磨损等优异性能的陶瓷材料, 并逐渐成为应用范围不断扩大的结构和功能材料。钛铝金属间化合物 (Ti_3Al TiAl TiAl_3) 具有高的比强度和比模量、良好的抗蠕变性和抗氧化能力, 特别是具有与其他合金所不同的高温力学性能, 即在 600~800 强度随温度升高而提高, 通过比较可知^[1], $\text{Ti}-\text{Al}$ 化合物多数性能

优于钛基合金, 并与镍基超合金接近, 而成本和密度又明显低于镍基合金。从以上分析可以设想用 $\text{Ti}-\text{Al}$ 与氧化铝进行复合可以获得一种新型的、具有特殊性能的复合材料。首先, 钛铝金属间化合物的力学性质比金属及合金更接近于陶瓷, 这使得两者之间具有更好的力学相容性并彼此弥补不足; 其次, 两者都是铝化物从而保证了化学稳定性和相容性。此外, 钛铝金属间化合物的高温力学性能使复合材

收稿日期: 2004-09-10

作者简介: 1975 年出生, 硕士, 主要从事金属间化合物/陶瓷复合材料合成的研究工作

料可能获得优异的高温力学性能,低密度使其用于航空成为可能。本文利用氧对 Ti-Al 的部分氧化,原位合成出 Al_2O_3 和 Ti-Al 金属间化合物,从而制备出 Al_2O_3 /Ti-Al 复合材料,并结合 XRD、SEM 等测试手段对其晶相组成、显微形貌特征进行观察,并对其反应机理做初步的分析。

2 实验

2.1 原料

金属钛粉 (Ti), 细度为 250 目, 西北有色金属研究院生产。

金属铝粉 (Al), 细度为 200 目, 纯度 > 99%, 上海精化研究所生产。

电瓷陶泥粉, 西安双佳高压电瓷厂生产。

石墨试剂, 上海胶体化工厂生产。

2.2 复合材料制备工艺

将金属钛粉和铝粉按配比称量后, 进行球磨混合 10 min, 加入 10% 陶土再球磨 5 min 后将混合粉料喷水造粒并放入封口袋中静置 24 h, 使其内部水分均匀。将均化后的粉料用手动式压力机进行成型操作, 成型压力为 30 MPa, 制成 55 mm × 11 mm × 8 mm 的试条, 将试条在空气中干燥后, 放入装有石墨

试剂的氧化铝坩埚中埋好并压实, 最后将坩埚放在箱式电阻炉中进行烧结即可制得复合材料。

2.3 测试分析

用日本理学 D/max - 2200PC 型 X 射线衍射仪对复合材料晶相组成进行分析, 测试过程采用铜靶、管压为 40 kV、管流 40 mA, 扫描速度为 8 °/min, 采样宽度为 0.02 °; 试样横截面经打磨、抛光后, 或弯曲断口经粒子溅射喷金后, 在日立 S - 570 扫描电镜 (SEM) 上观察显微组织和断口形貌。用 CRY - 2P 型差热分析仪研究反应过程的热变化, 从而推断复合材料烧结过程的反应机理。

3 结果与讨论

3.1 晶相组成

图 1 是 Ti-Al 质量比分别为 4:1、3:2、2:3 和 1:4 时所得复合材料的 X 射线衍射图, 从图 1 中可以看出随着钛、铝质量的相对变化, 复合材料的主晶相发生如下变化: Ti_3Al 、 $TiAl$ 、 $TiAl_3$, 同时 Al_2O_3 的衍射峰强度逐渐增强, 在部分试样中还有少量铝存在。根据图 1 可以证明在反应过程中原位生成了 Al_2O_3 和 Ti-Al 的多种金属间化合物, 从而确定制备出了 Al_2O_3 /Ti-Al 复合材料。

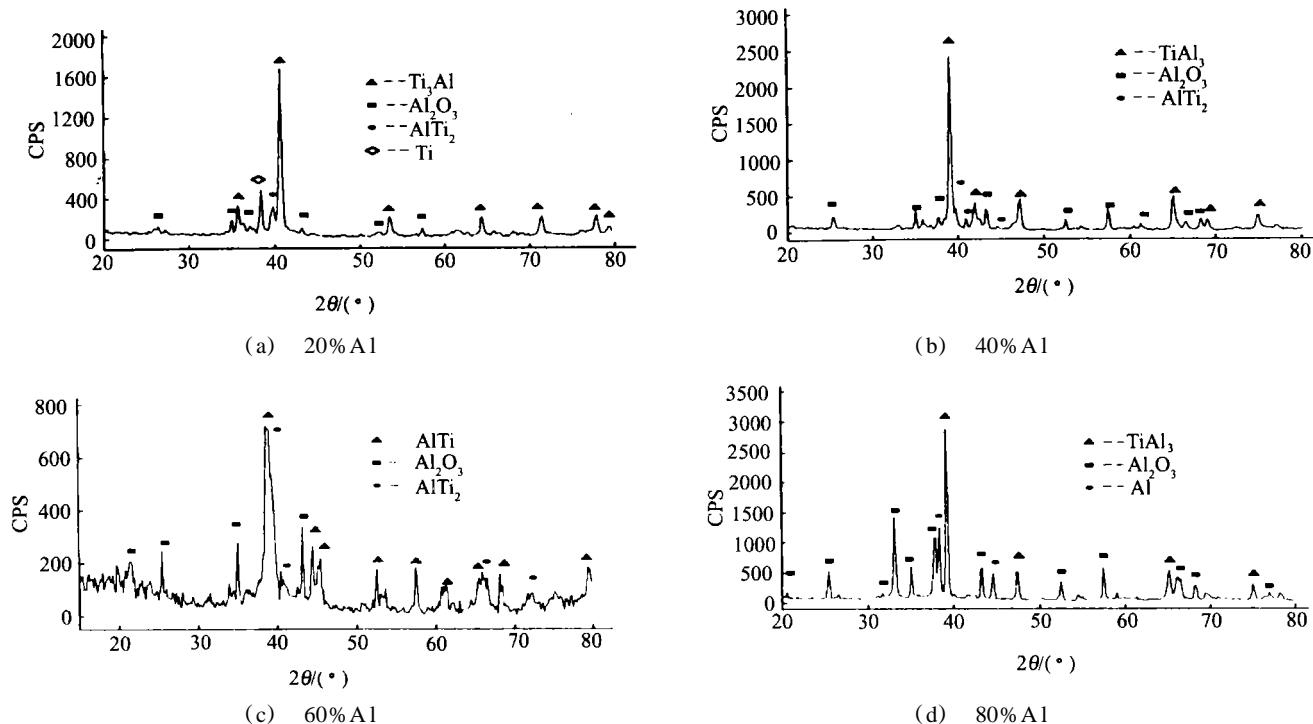


图 1 不同配比所得复合材料的 X 射线衍射图

Fig 1 XRD spectrum of composites

3.2 显微形貌特征

图 2 为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}-\text{Al}$ 复合材料的显微组织照片。从图 2 看出复合材料的组织结构特征:由纯基体颗粒和基体交界处聚集的增强相构成,组成含 20% Al 的致密性较低 [图 2(a)]。通过对图 2(c) 所示基体和增强相颗粒的能谱分析(图 3)并结合 X 射线衍射(图 1)分析可知,基体为 $\text{Ti}-\text{Al}$ 金属间化合物 TiAl_3 , 增强相的能谱显示为 Al, 由于该能谱仪不能分析原子序数小于 11 的元素, 故氧元素不能显示, 但根据相应 XRD 图谱及表面形貌, 可以推断其

为 Al_2O_3 晶粒;另一个特征是在 Al 含量为 40% 和 80% 时 [图 2(b)、(d)] 存在明显的纤维状生成物, 而另两组却无此现象, 这些纤维直径在 200 ~ 300 nm 左右, 且长径比较大, 几乎成网状分布于材料中, 对纤维状生成物的能谱分析表明, 其 Al 含量为 100%。真实组成有两种可能:一是反应遗留下来的铝;二是反应过程中原位生成的氧化铝纤维, 由于纤维直径较小, 表面积很大, 即便是纤维由铝生成, 也会在较高温度下氧化为 Al_2O_3 纤维, 所以认为这种室温下稳定存在的纤维应为氧化铝相。

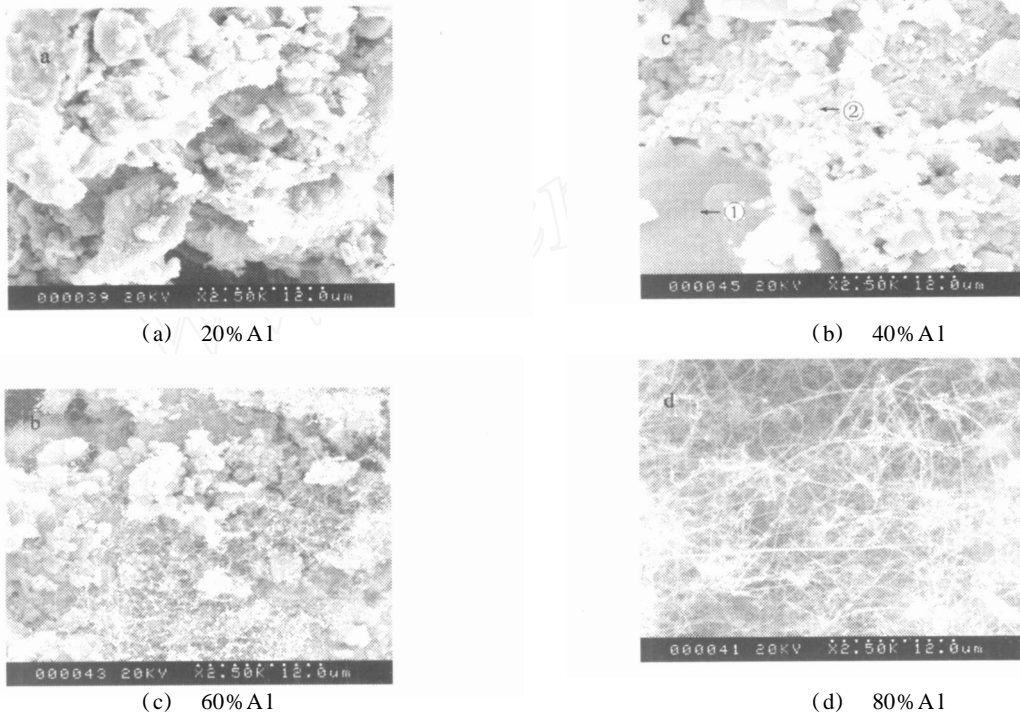


图 2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}-\text{Al}$ 复合材料的微观组织

Fig 2 SEM microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}-\text{Al}$ composites

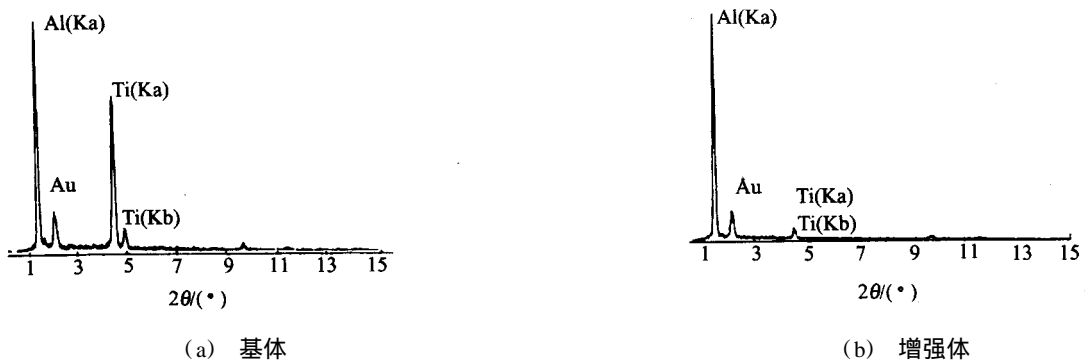


图 3 复合材料基体与增强体的能谱

Fig 3 Spectrum of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}-\text{Al}$ composite

3.3 反应机理分析

从图 1 不难看出,该体系虽然只是 Ti - Al - O 三元反应体系,但反应过程十分复杂,不仅包含了一系列金属间化合物的生成过程,也包括了多种氧化物生成的复杂反应过程,为此对该反应体系进行了差热分析,并结合相关化学热力学和动力学理论对其反应机理进行分析。将体系分解为 Ti - Al、Ti - O、Al - O 以及 TiO₂ - Al 等多个二元系统进行单独分析,而后进行归纳综合,以达到了解其反应机理的目的。

图 4 是 Ti₃Al 质量比为 3:2 的混合粉末素坯在 300 ~ 1200 °C 的差热分析曲线。

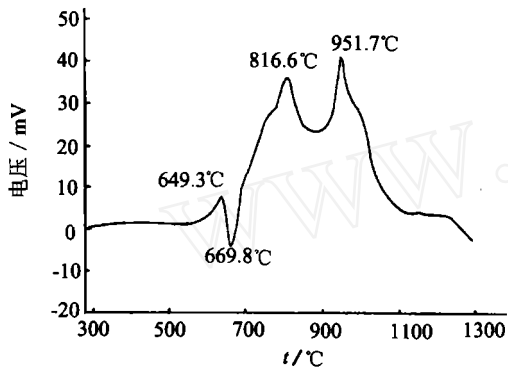


图 4 Ti - Al 复合粉末的 DTA 曲线

Fig 4 DTA curves of Ti - Al compound powder

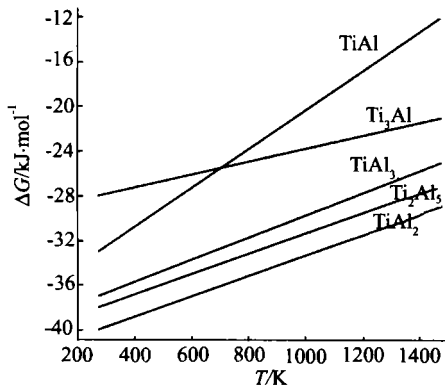
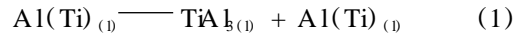


图 5 Ti - Al 系各金属间化合物生成自由能随温度的变化

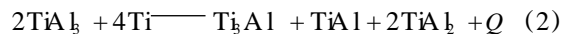
Fig 5 Free energy of formation of different Ti - Al compound as a function of temperature

从图 4 中可以看出在 669.8 °C 出现一个吸热谷,与其对应的应是铝的熔化,而在铝熔化之前放热反应已经开始,在铝熔化之后出现一个大的放热峰

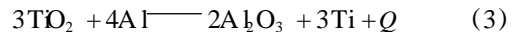
(816.6 °C),该峰高且很宽,集中了一半以上的反应热,而后放热程度下降,在 951.7 °C 出现第二个放热峰,相对于前一个放热峰该峰稍高。从热力学上看,由于生成氧化铝和氧化钛的 $G \ll 0$,所以在铝熔化之前的放热应为铝、钛颗粒表面氧化生成氧化物所致。根据如图 5 所示^[2-3]钛、铝各金属间化合物生成能随温度的变化规律看,第一个放热峰除了金属氧化的贡献之外,主要是 TiAl₃ 的生成所放出的热,因为在可直接生成的各相中 TiAl₃ 的生成能最低,因此排除了 TiAl 和 Ti₃Al 作为初生相的可能性,而 TiAl₃ 和 Ti₅Al₈ 的生成能虽然略低于 TiAl₃,但其生成须以先期生成 TiAl 为条件,因此认为在液态铝耗尽之前,TiAl₃ 是 Ti - Al 反应界面上的唯一产物^[4]。动力学上由于铝的熔化温度(660 °C)远低于金属钛的熔化温度(1667 °C),液态铝的流动、铺展实现物质的快速传递,并在毛细管力作用下铺展并包围钛颗粒^[5],使 Ti 颗粒淹没于 Al 液中心,并有一部分溶于铝液形成合金熔体,因能量和浓度起伏会在某些微区有 TiAl₃ 析出:



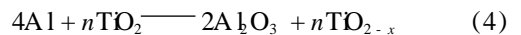
该过程伴随大量热放出,对应于图 4 是曲线上第一个放热峰,这一阶段一直进行到铝液耗尽为止。随着反应的进行,当液态铝耗尽后,TiAl₃ 中的 Al 不断向 Ti 中扩散,在界面上形成 Ti₅Al₈、TiAl、TiAl₃ 等多种化合物并放出热:



在图 4 中对应的是 951.7 °C 时出现的第二个放热峰,此峰较窄且较为高耸,除了上述反应贡献的热量外,还有一部分是由 TiO₂ 与 Al 的铝热反应贡献的,由于生成氧化铝的吉布斯自由能低于氧化钛,所以按照热力学理论可以发生如下铝热反应:



根据文献[6]报道,其反应过程为铝液首先将 TiO₂ 还原为 Ti 的中间氧化物 TiO_{2-x},



进而置换出钛并溶解于铝液中:



当铝液中的钛达到饱和时,便以金属间化合物的形式析出:



如果铝液耗尽时还原反应还未进行彻底,TiAl₃ 则又

重新分解以提供铝而使还原反应进行到底。因此,根据铝液数量的不同,反应体系中可能含有 Al 、 Al_2O_3 、 Ti 和 $Ti-Al$ 各种金属间化合物等。尽管生成氧化铝的吉布斯自由能低于氧化钛,但相差很小,所以在大气情况下氧化时,即使铝含量足够,扩散动力学条件也不能保证生成氧化物完全为氧化铝,而不含氧化钛,这也说明烧成产物中有时还会有 TiO_2 等多种产物。

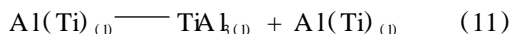
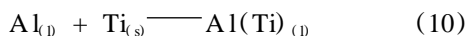
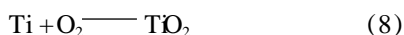
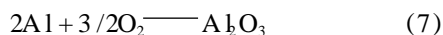
基于以上分析,对 $Ti-Al-O$ 体系反应过程有了大致了解,在此基础上推测其反应机理具体步骤如下。

(1)反应前, $Ti-Al$ 金属混合粉末处于原始压实状态。

(2)反应初段,铝熔化。由于外界加热和钛、铝氧化产生的热量使铝熔化(但由于压实试样是在石墨中埋烧的,所以氧化量较小,铝的熔化热主要来自外界加热),液态铝的出现使流动性得到改善,在毛细管力作用下迅速扩展并包围钛颗粒,但相比之下液态铝还不能有效地润湿 Al_2O_3 和 TiO_2 ,它们以弥散形式存在于液态铝表面。在 Ti 区, Ti 颗粒淹没于 Al 液中,并有一部分溶于铝液形成合金熔体,临近 Ti 颗粒表面的铝熔体中,因能量和浓度起伏会在某些微区有 $TiAl_3$ 成核析出:



该过程伴随大量热放出,对应于图 4 中的第一个放热峰。这时液态金属相对 TiO_2 的润湿性也不断增强。反应初段可表示为:



(3)反应中段,随着温度进一步提高, $TiAl_3$ 生成量逐渐增加,并且 Al_2O_3 和 TiO_2 的量也逐渐增多,这时铝对 TiO_2 的还原反应也随即开始,该反应受制于氧原子的扩散,以扩散机制分步进行, TiO_2 被依次还原为 Ti_2O_3 、 TiO 、 Ti_2O 、 Ti ,同时生成 Al_2O_3 。

(4)反应末段,根据原始配比中铝的加入量不同,会有两种不同结果。铝的加入量较少时,当 Al 耗尽后, $TiAl_3$ 生成量已达极限,但 Ti 还有剩余且对 TiO_2 的还原仍未完成,因此一部分 $TiAl_3$ 分解以提供还原所需的 Al ,从而生成 Ti_2Al 、 $TiAl$ 、 Ti_3Al 等多种金属间化合物和氧化铝,如果 Al 含量过低,铝的熔化甚至不足以填充试块内部孔隙,就会出现图 2(a)中致密度较差的现象;当配比中铝含量足够时,最终的产物为 $TiAl_3$ 、金属铝以及氧化铝等。

4 结论

采用石墨埋烧的部分氧化手段,利用 $Ti-Al-O$ 体系原位合成了 $Al_2O_3/Ti-Al$ 复合材料, Al_2O_3 分布于 $Ti-Al$ 基体晶粒的交界处,在一些配比组成中出现了大量的原位生成的纤维,它的生成势必对材料韧性有积极影响,对于它的产生机理将在后续文献中予以讨论。该制备过程的反应步骤: $Ti-Al$ 金属粉表面氧化、铝的熔化、 $TiAl_3$ 的生成、 Ti_2Al 、 $TiAl$ 、 Ti_3Al 等多种化合物生成和 Al 对 TiO_2 的还原反应。原始组成中铝含量决定了复合材料的主要晶相组成,铝含量不足时,生成 Ti_2Al 、 $TiAl$ 、 Ti_3Al 等多种金属间化合物和氧化铝;铝含量足够时,最终的产物为 $TiAl_3$ 、金属铝以及氧化铝等。

参考文献

- 1 Dinduk A M. Gamma titanium aluminide alloys-an assessment within the competition of aerospace structural Materials Science and Engineering, 1999; A263: 281 ~ 288
- 2 李志强,韩杰才,郝小东等. 燃烧合成 $TiAl$ 金属间化合物的反应机制. 稀有金属材料与工程, 2002; 2(1): 4 ~ 7
- 3 Katmar U R, Lin J C, Chang Y A. Development of studies on $TiAl$ intermetallics Metall Materials Tran, 1992; A23: 2 091
- 4 李志强,曲伟. $Ti-Al-TiO_2$ 体系燃烧合成及其过程研究. 无机材料学报, 2002; 17(2): 293 ~ 298
- 5 吴引江,兰涛等. 漫渗燃烧合成 $TiAl$ 金属间化合物的物化过程探讨. 稀有金属材料与工程, 1996; 25(2): 17 ~ 20
- 6 张卫方,席年生,陶春虎等. $Al-TiO_2-C-Ti-Fe$ 体系反应过程研究. 材料工程, 2000; (6): 22 ~ 26

(编辑 李洪泉)