

Ti - Al - TiO₂系的热压合成及反应过程研究

王 芬 艾桃桃

(陕西科技大学材料科学与工程学院, 咸阳 712081)

文 摘 利用 Ti - Al - TiO₂系的放热反应,以原位合成和联合引入 Al₂O₃颗粒的思路经热压合成了 TiAl基复合材料。借助 DTA 研究了 Ti - Al - TiO₂系的反应过程,并采用 XRD、SEM 等检测手段表征了产物的相组成及微观结构。结果表明: Ti - Al - TiO₂系的反应始于 Al的熔化,首先发生了 Ti和 Al的化合反应最早生成了 TiAl₃;继而引发了 Al和 TiO₂的还原反应,释放出大量热量;最后非稳定态 TiAl₃与 Ti结合经竞争扩散反应,生成稳定态的 TiAl和 Ti₃Al。产物由 TiAl、Ti₃Al和 Al₂O₃三种物相组成,Al₂O₃颗粒分布于基体交界处,存在一定的团聚。Al₂O₃的引入,使得基体晶粒尺寸变小,但脆性相含量增多。

关键词 Ti - Al - TiO₂系,复合材料,反应过程

Hot-Pressing Synthesis and Reaction Process of Ti - Al - TiO₂ System

Wang Fen Ai Taotao

(Shaanxi University of Science & Technology, Xianyang 712081)

Abstract TiAl-based composites reinforced by in situ Al₂O₃ particles or doped Al₂O₃ particles in the raw materials are fabricated by hot-pressing method in use of the exothermic reaction of Ti - Al - TiO₂ system. The reaction process of the system is investigated by differential thermal analysis (DTA). The phases and microstructures of the composites are determined by means of XRD, SEM and OM. The results indicate that the reactions begin with the melting of aluminum, then TiAl₃ phases are formed by earlier reactions between Ti and Al. Much reactive heat energy is released in the process and the reduction reactions between Al and TiO₂ take place. At last, the unsteady phases (TiAl₃) combined with Ti, by way of diffusion and competition mechanism, form TiAl and Ti₃Al phases. The composites are consisted of TiAl, Ti₃Al and Al₂O₃ phases. Al₂O₃ particles assemble on the interface and slightly aggregate. With Al₂O₃ added, grains are refined, but the brittle phases are increased.

Key words Ti - Al - TiO₂ system, Composites, Reaction process

0 引言

TiAl基复合材料作为一种新型结构材料,具有低密度、良好的抗氧化性、高强度等优点受到广泛关注^[1~2]。目前,金属基复合材料的制备工艺主要侧重于外加颗粒、晶须或纤维的复合法,如铸造复合、粉末冶金(PM)复合等^[3]。该类工艺存在许多问题,如工艺复杂、成本昂贵、增强体颗粒粗大、易偏聚、增强体与基体结合不良、二者之间存在界面反应、产生脆性

陶瓷相,严重影响了复合材料的力学性能,特别是降低了复合材料的塑性,因此很大程度限制和阻碍了金属基复合材料的应用。原位反应法合成的增强相是通过组元间的化学反应生成,它们与基体的界面干净、结合强度高,材料的力学性能显著提高^[4]。广泛采用的 TB₂ ($\alpha = 6.39 \times 10^{-6} / K$)、SiC ($\alpha = 5.40 \times 10^{-6} / K$)、Al₂O₃ ($\alpha = 6.80 \times 10^{-6} / K$)等增强相都能够 TiAl基体内稳定存在,目前绝大多数工作局限于

收稿日期: 2006 - 07 - 06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50432010, 50372037)

作者简介: 王芬, 1959年出生, 教授, 主要从事陶瓷/金属基复合材料的研究工作

TiB₂。事实上 Al₂O₃的线胀系数与 TiAl基体 (10.0 × 10⁻⁶ /K左右)的非常接近,在基体内原位自生 Al₂O₃颗粒能够很好地提高材料的力学性能。而以原位合成的同时引入增强相颗粒的研究还鲜有报道。

本文以原位合成和联合加入 Al₂O₃颗粒的方法借助热压装置合成了 TiAl基复合材料,重点研究了 Ti - Al - TiO₂系的反应过程,并对比了两种引入方式对复合材料微观结构的影响。

1 实验

以 Ti粉 (纯度 99.3%,粒径 < 40 μm), Al粉 (纯度 99.5%,粒径 < 55 μm), TiO₂粉 (纯度 99%,粒径为 0.5 μm), Al₂O₃ (纯度 99%,粒径为 90 μm)为原料。按理论含有 15% (质量分数)的 Al₂O₃进行配料,具体组成如表 1所示。

表 1 钛铝基复合材料的化学成分及增强体质量分数

Tab 1 Chemical composition and mass fraction of reinforcement in TiAl-based composites % (质量分数)

样品 编号	各组分的含量				理论生成 Al ₂ O ₃ 的量
	Ti	Al	TiO ₂	Al ₂ O ₃	
a	43.87	38.57	17.56	-	15
b	46.49	38.77	14.74	2	15
c	50.43	37.79	11.78	5	15
d	58.14	37.02	4.84	10	15
e	63.96	36.04	-	15	15

将各配方组分以乙醇为保护介质湿混,球磨机转速为 800 r/min,球磨时间为 120 min。球磨后的粉料经干燥、造粒,装入石墨模型内,在低真空条件下压力协助升温至 1200,升温速率为 10 /min。在此最高温度加压至 35 MPa并保温 60 min后随炉冷却即可。

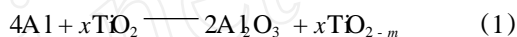
用 CRY—ZP型差热分析仪对预制 Ti - Al - TiO₂混合粉进行差热分析,升温速率为 10 /min。材料的相组成用日本理学 D/max2000PC型 X射线衍射仪进行表征,工作参数为 CuKα, 40 kV、40 mA。用 JSM—6700F扫描电镜观察断面形貌。样品经切割、磨平、抛光、腐蚀 (5% HF + 10% HNO₃ + 85% H₂O 溶液)后,用 NEORHOT—21型光学金相显微镜观察显微组织形态。

2 结果与讨论

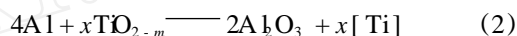
2.1 Ti - Al - TiO₂系的 DTA分析

借助 Ti - Al - TiO₂系的差热变化曲线研究 Ti - Al - TiO₂系的反应过程 (图 1)。655 的峰对应于 Al的熔化; 782 出现了窄而高的放热峰,为有序相

TiAl₃的生成。文献 [5]通过各相生成自由能的计算从热力学角度证明了在 Al液耗尽之前 TiAl₃是界面处唯一的反应产物即初生相。Ti - Al - TiO₂体系的第一个放热峰对应了 Ti - Al体系的主放热峰 (755),滞后是因为在反应初期 TiO₂相当于稀释剂。接着发生了 Al与 TiO₂之间的还原反应,较 Al - TiO₂体系 915 对应的峰有所提前,是由于 TiAl₃的生成反应释放出热量所致。由于 TiO₂粉的熔点高 (1640),其细小颗粒被熔化的 Al液润湿并包围,在液—固界面发生了剧烈反应:



进而继续受热反应,置换出大量的活性 Ti原子:



综合反应 (1)、(2),可表示为:



活性 Ti原子与 Al的反应表示为:

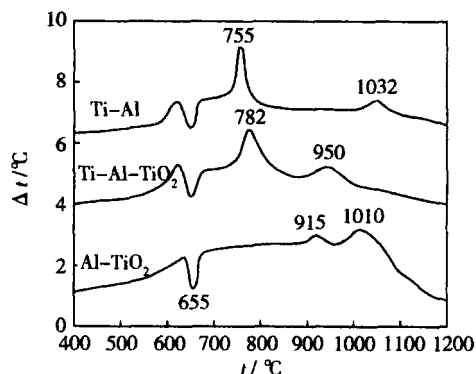


图 1 Ti - Al - TiO₂反应体系的差热曲线

Fig 1 DTA patterns of Ti - Al - TiO₂ system

图 2 为各反应的 Gibbs自由能随温度的变化曲线。

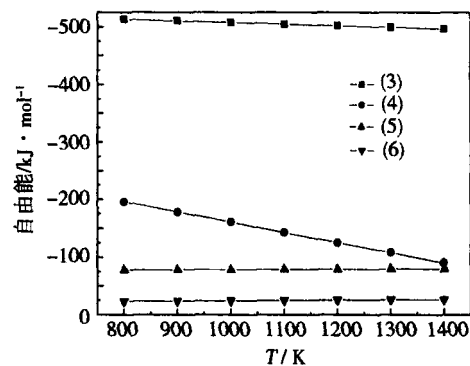
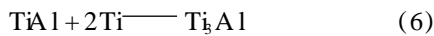


图 2 反应式 (3) ~ (6)的 Gibbs自由能随温度的变化

Fig 2 Variation of *G* with temperature for reaction (3) to (6)

随着温度的升高,反应 (3)、(4)的 Gibbs自由能

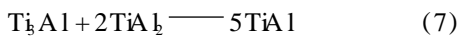
逐渐呈升高趋势,根据热力学反应的规律判断, $TiAl_3$ 不会稳定存在,反应继续进行,从而活性 Ti 与 $TiAl_3$ 发生反应(950 对应的放热峰),生成 Ti_3Al 和 $TiAl$ 。其放热峰的位置较 Al-TiO₂ 体系(1 010)和 Ti-Al 体系(1 032)有所提前,是由于反应(3)为放热反应,大量热量的释放对体系有促进作用。文献[6]指出少量的 Ti 能显著降低 Al-TiO₂ 的反应温度。950 对应的反应为:



随着温度升高,反应(5)和(6)的自由能逐渐减小,因此可判断 $TiAl$ 和 Ti_3Al 相能够稳定存在,并且为最终产物。

从动力学角度分析认为^[7]: 648 左右(接近 655)Al 在 Ti 里的扩散速率和 Ti 在 Al 里的扩散速率分别为 75 nm/s 和 66 nm/s, Al 略高于 Ti,但 Ti 在 Al 里的固溶度远小于 Al 在 Ti 里的固溶度,故主要是 Al 扩散,二者的互扩散作用,在 Ti 与 Al 的交界处首先形成 $TiAl_3$, 对应于 Ti-Al-TiO₂ 系差热曲线的第一个放热峰。液态 Al 对 Ti 及 $TiAl_3$ 颗粒有很好的润湿性,经毛细压力的驱使迅速扩散到 $TiAl_3$ 的晶界处,由于表面张力的作用会使晶界受到冲击而最终导致 $TiAl_3$ 破碎并分散开。反应(4)释放大量热量,温度继续升高,反应过程很快,同时发生了体积的膨胀,对反应烧结非常不利,从而对材料的力学性能不利。实验过程采取热压的方式,以控制体积的过分膨胀,同时有助于材料的致密化进程。

随反应的进行, $TiAl_3$ 中的 Al 继续向 Ti 中扩散,在界面处形成 $TiAl$ 、 Ti_3Al 、 $TiAl_3$ 。Ti/TiAl/ Ti_3Al / $TiAl_3$ / $TiAl_3$ 发生竞争扩散,在 $TiAl_3$ 相和 $TiAl$ 竞相长大的同时,高铝相($TiAl_3$)和高钛相(Ti)先后耗尽。 $TiAl_3$ 消耗完后, Ti_3Al 和 $TiAl$ 相不断减少, $TiAl$ 相不断增加,其长大速度服从 $t^{1/2}$ 定律。



到反应后期, $TiAl$ 相长大逐渐变慢,达到平衡,最终产物由 $TiAl$ 和 Ti_3Al 相共存。

2.2 相组成变化与 Al_2O_3 含量间的关系

物相分析(图 3)表明,五个试样的相组成相同,除 $TiAl$ (₁)、 Ti_3Al (₂)和 Al_2O_3 相外,没有其他化合物出现。五个试样尤以 ① 试样的 Ti_3Al 相含量最大。随 Al_2O_3 掺杂量的增加,即 TiO₂/Al 摩尔比的减小, Ti_3Al 相的含量呈增长趋势,其衍射峰强度逐渐增强。以联合法合成的试样, Al_2O_3 掺杂量为 10% (质量分数,下同)时, Ti_3Al 相的含量达到最大,衍射角在

40.6° Ti_3Al 衍射峰的强度增大,但与 Al_2O_3 掺杂量为 0 的试样相比,其含量相对要小。当 Al_2O_3 掺杂量为 15% 时, Ti_3Al 相的含量减小,物相观察发现其衍射峰基本消失,而 $TiAl$ 相的含量增大并达到最大, Al_2O_3 相的含量同时也减小。由于 Ti 和 Al_2O_3 间存在界面原子的扩散作用, Al_2O_3 相的减少认为是 Al_2O_3 扩散进入 Ti 形成固溶体所致。

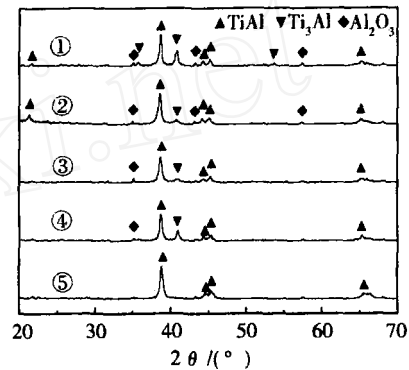


图 3 联合引入 Al_2O_3 颗粒的复合材料的 X 射线衍射图

Fig 3 X-ray diffraction patterns of Al_2O_3 composites with different Al_2O_3 content

0; 2%; 5%; 10%; 15%。

2.3 Al_2O_3 含量对微观结构的影响

图 4 为试样的 SEM 照片。所有照片均表明, Al_2O_3 颗粒主要分布于晶界,并且与基体相相比其粒径较小。 Al_2O_3 掺杂量为 0 的试样微观结构较为均匀,发亮的为 Al_2O_3 增强相颗粒,暗色的为 ($TiAl + Ti_3Al$) 双相基体。随 Al_2O_3 掺杂量的提高,晶粒尺寸逐渐减小,与 Al_2O_3 的稀释作用有关。图 4(a) 增强相颗粒呈球形分布。掺杂 Al_2O_3 后的试样, Al_2O_3 颗粒粘结为板块状分布,板块粘结相当于形成了脆性隔离层,对提高材料的力学性能不利。当 Al_2O_3 掺杂量为 15% 时,相当于纯粹外加颗粒的方式,此时结构较为疏松,认为是随着细小颗粒数量的增多进入空隙的难度增大,且与铝液的润湿性更差,在烧结过程容易被液相前沿排斥,即陶瓷颗粒与金属熔体之间界面能高所致。板块结构的形成认为在烧结过程,掺杂的 Al_2O_3 颗粒在反应初期相当于稀释剂,后期相当于黏结剂。

通过物相和微观结构分析,以联合法合成的试样,只有在 Al_2O_3 掺杂量为 10% 时,形成的板块均匀而密集分布,即联合法的 Al_2O_3 掺杂量存在一个临界值。高于该值,会造成结构疏松,不致密,形成的气孔较大;低于该值时,颗粒与界面的结合不够紧密。

图 5 为图 4 中 (a)、(c) 试样的 OM 照片。以原位法合成的增强相颗粒与基体及界面的结合良好,组

织分布均匀,颗粒易于呈网络状分布连接,网络连接对材料的性能有利。掺杂 Al_2O_3 后 [图 5 (c)],虽然基体组织有所细化,但是外加的脆性陶瓷相颗粒(黑色部分)大小不一致并弥散分布,与界面结合不够紧

密,有拔出脱落现象,势必影响材料的强度。原位法与外加法相比,更易于获得均匀而颗粒分散良好的复合材料。

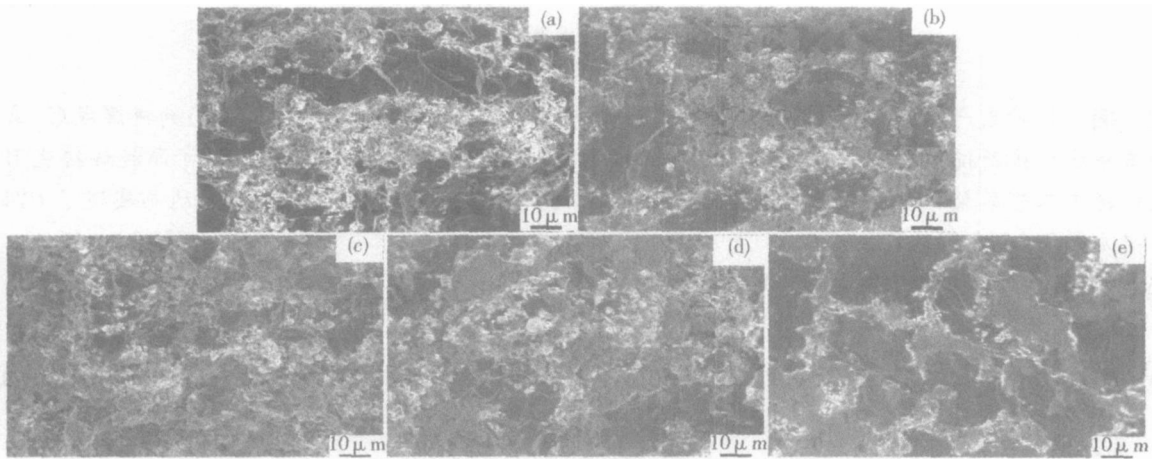


图 4 外加不同 Al_2O_3 的复合材料的低倍数 SEM 图

Fig 4 Low magnification of SEM photographs of Al_2O_3 composites with different Al_2O_3 content (a) 0; (b) 2%; (c) 5%; (d) 10%; (e) 15%。

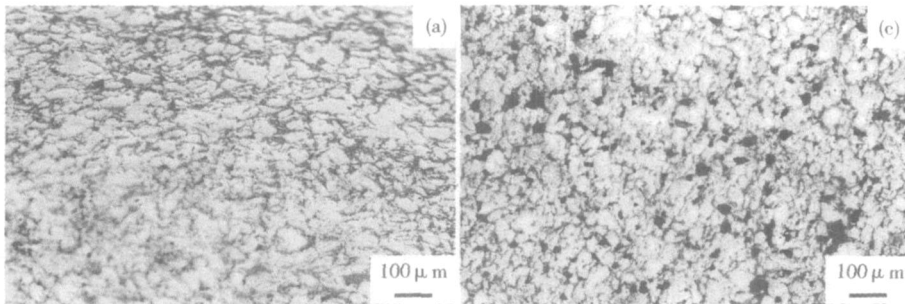


图 5 复合材料的 OM 观察

Fig 5 Optical micrographs of composites (a) 0; (c) 5% Al_2O_3 。

3 结论

(1) Ti - Al - TiO_2 系的反应始于 Al的熔化,首先发生了 Ti和 Al的化合反应最早生成了 TiAl_3 ;继而引发了 Al和 TiO_2 的还原反应,释放出大量热量;最后非稳定态 TiAl_3 与 Ti结合经竞争扩散反应,生成了稳定态的 TiAl 和 Ti_3Al_2 。

(2)产物由 TiAl 、 Ti_3Al_2 和 Al_2O_3 三种物相组成。 Al_2O_3 颗粒分布于基体交界处,存在一定的团聚。 Al_2O_3 的引入,基体晶粒变小,但脆性相颗粒增多,势必影响复合材料的力学性能。

参考文献

- 1 Loria E A. Gamma titanium aluminides as prospective structural materials. *Intermetallics*, 2000; (8): 1 339 ~ 1 345
- 2 孔凡涛,陈子勇,田竞等. 提高 TiAl 基金属室温塑性的方法. *稀有金属材料与工程*, 2003; 32(3): 81 ~ 86

- 3 陈子勇,陈玉勇,舒群等. 熔体反应内生 Al基复合材料的制备和凝固组织控制. *金属学报*, 1999; 35(8): 874 ~ 878

- 4 Wu S Q, Zhu H G, Tjong S C. Wear behavior of in situ Al-based composites containing TiB_2 , Al_2O_3 , and Al_3Ti particles. *Metall Mater Trans*, 1999; 30A(1): 243 ~ 248

- 5 Kattner U R, Lin J C, Chang Y A. Thermodynamic assessment and calculation of the Ti - Al system. *Metall Mater Tran*, 1992; 23A(8): 2 081 ~ 2 090

- 6 Kunrath A O, Strohaecker T R, Moore J J. Combustion synthesis of metal-matrix composites: Part 1, the Ti - Ti_3Al_2 - Al_2O_3 system. *Scripta Materialia*, 1996; 34(2): 183 ~ 188

- 7 张永刚,韩雅方,陈国良等. *金属间化合物结构材料*. 北京:国防工业出版社, 2001: 314 ~ 317

(编辑 李洪泉)