

Ti/Al 固相-固相原位反应过程研究

姜波^{1,2}, 韩玉杰^{2,3}, 王耀奇^{2,3,4}, 张艳苓^{2,3,4}, 侯红亮^{2,3,4}

(1. 北京科技大学, 北京 100863)

(2. 中国航空制造技术研究院, 北京 100024)

(3. 塑性成形技术航空科技重点实验室, 北京 100024)

(4. 数字化塑性成形技术及装备北京市重点实验室, 北京 100863)

摘要: 利用超声固结试验制备 Ti/Al 金属层状复合材料, 以光学显微镜观察了材料的微观形貌。采用固相-固相反应方式进行原位反应获得了体积分数不同的层状复合材料, 通过 EDS 以及 XRD 对 Ti/Al 原位反应产物进行能谱分析, 确定了反应产物的相组成。采取 SEM 测量反应产物 Al₃Ti 的层间厚度, 建立 Al₃Ti 的生成量与反应时间的关系。结果表明, 在 Ti/Al 层状复合材料原位反应过程中, 当 Al 未反应完全时, 金属间化合物 Al₃Ti 是唯一产物。在原位反应初期, 反应产物积累慢, 随着反应时间的推移, 反应产物增多且增长速率逐渐加快, 反应产物与反应时间呈幂指数函数的关系。

关键词: Al₃Ti 的制备; 原位反应; 扩散规律

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)03-0921-06

近年来, Ti-Al 系金属间化合物基层状复合材料, 引起了人们的广泛关注。其中, 最具代表性的 Ti/Al₃Ti 层状复合材料, 拥有众多优点, 如轻质、比强度高、耐高温性能好, 具有广泛的发展潜力和应用前景。层状复合材料由于其特殊的交替堆叠的层状结构, 能弥补单体材料的缺陷, 通过改变组元材料种类和组元材料的厚度来改善材料的综合性能, 获得最佳强度和韧性^[1-4]。目前, 制备 Ti/Al₃Ti 层状复合材料的方法主要是轧制法和热压扩散复合法。轧制法制备的层状复合材料易被氧化且均匀性很难保证, 层间距和厚度难以控制, 因此难以调整和控制复合材料的性能。热压扩散复合法分为真空烧结和无真空烧结 2 种, 真空烧结可以避免制备过程中, 材料发生氧化反应, 但是成本太高, 而且工艺复杂。无真空烧结法制备的金属材料会发生氧化反应, 影响材料的综合性能。利用超声固结技术制备的 Ti/Al 层状复合材料进行无真空烧结, 可以防止材料内部被氧化, 从而保证了材料的综合性能。国内外学者^[5-7]用 Ti 箔和 Al 箔烧结制备了界面良好的 Ti/Al₃Ti 层状复合材料, 弥补了金属间化合物 Al₃Ti 室温下脆性大, 韧性不足的缺点, 材料的塑性和韧性有显著提高, 效果良好。目前, 对 Ti/Al₃Ti 层状复合材料展开了深入的研究^[8-11], 在 Ti/Al 固相-固相原位反应制备 Ti/Al₃Ti 层状复合材料过程中, 对原位

反应过程中材料的微观形貌、产物的相组成、以及反应产物与反应时间的规律研究不足。

因此, 本研究采用超声固结+热压法制备了 Ti/Al₃Ti 层状复合材料试样, 研究了 Ti-Al 固相-固相原位反应过程, 通过对层状复合材料微观形貌观察和能谱分析, 确定产物相组成并测定了各组元厚度, 指出了反应产物厚度与反应时间的规律, 并拟合测量试验结果, 得到反应产物与反应时间的数学关系式, 为制备出高性能的 Ti/Al₃Ti 层状复合材料提供理论指导。

1 实验

本试验采用 TA1 箔材和 1060Al 箔材, 其微观组织形貌如图 1、图 2 所示, 其厚度均为 200 μm。对金属箔材进行表面处理, 去除表面的污物等并保持表面干燥。利用超声固结技术^[12-17], 将 Ti 箔与 Al 箔以交替堆叠的形式, 固结制备成总共为 30 层的 Ti/Al 层状复合材料的试样, 微观形貌如图 3 所示。

为了制备 Ti/Al₃Ti 层状复合材料, 将固结获得的 Ti/Al 层状复合材料截取尺寸为 20 mm×20 mm 的热压试样。在 650 °C/8 MPa 条件下进行的热压试验, 试验热压工艺图如图 4 所示。始终保持压力为 8 MPa, 在升温阶段, 经过 1.5 h, 温度上升至 650 °C。进入保温保压阶段, 保温一段时间后, 进入冷却阶段, 随炉冷

收稿日期: 2019-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(51605458, 51334006)

作者简介: 姜波, 男, 1977 年生, 博士, 高级工程师, 北京科技大学, 北京 100083, 电话: 010-85701374, E-mail: jiangxiaohang526@126.com

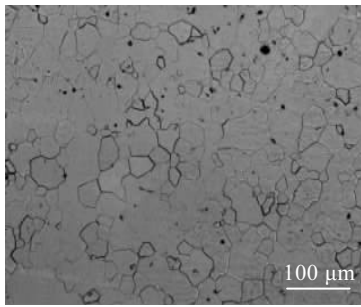


图 1 TA1 微观组织

Fig.1 Microstructure of TA1

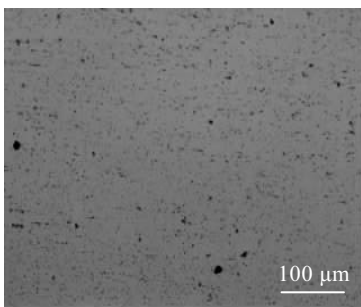


图 2 1060Al 微观组织

Fig.2 Microstructure of 1060Al

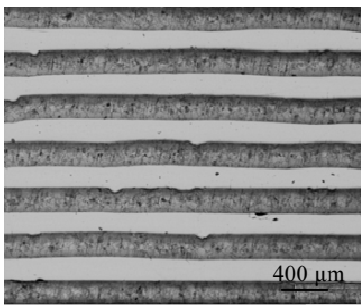


图 3 Ti/Al 层状复合材料微观形貌

Fig.3 Microstructure of Ti/Al laminate composites

却，最终取出试样。在热压试验过程中，试样在 650 °C /8 MPa 的条件下分别保温 2、4、8、12、16 h。采取 HF:HNO₃:H₂O=1:3:7 的腐蚀剂显示试样的金相组织，观察材料的微观形貌，利用能谱分析确定 Ti/Al 扩散反应的相组成、并通过扫描电子显微镜测量出产物层的厚度。

2 结果与分析

2.1 微观形貌及相组成分析

利用扫描电镜对 Ti/Al 层状试样在不同时间热压的层状复合试样进行观察。试验结果如图 5 所示，衬度浅的是 Ti 层，衬度深的是 Al 层，中间层就是生成 Al₃Ti 层。从图中发现，Ti/Al 热压试样整体结构整

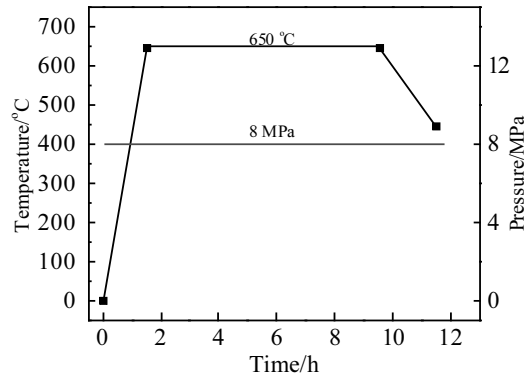


图 4 Ti/Al 复合材料热压工艺图

Fig.4 Heating-press process of Ti/Al laminate composites

齐，生成的 Al₃Ti 层结构紧密，与 Ti 层和 Al 层界面清晰，结合良好。热压试验随着反应时间的增加，反应层的厚度会逐渐增加，直至 Al 层会消耗完全。在 16 h 热压试样中，Al 层已经完全消耗，在生成的产物层中有一道横向缺陷，这是由于 Ti、Al 2 种材料的相对扩散系数不同，在扩散过程中引起原子对接面移动而形成缺陷^[18]。

利用 EDS 对热压反应产物进行能谱扫描分析，扫描的区域和结果如图 6 所示。在 2 h 热压反应试样中的产物层中，特征点上的 Ti、Al 元素的峰值强度比，约

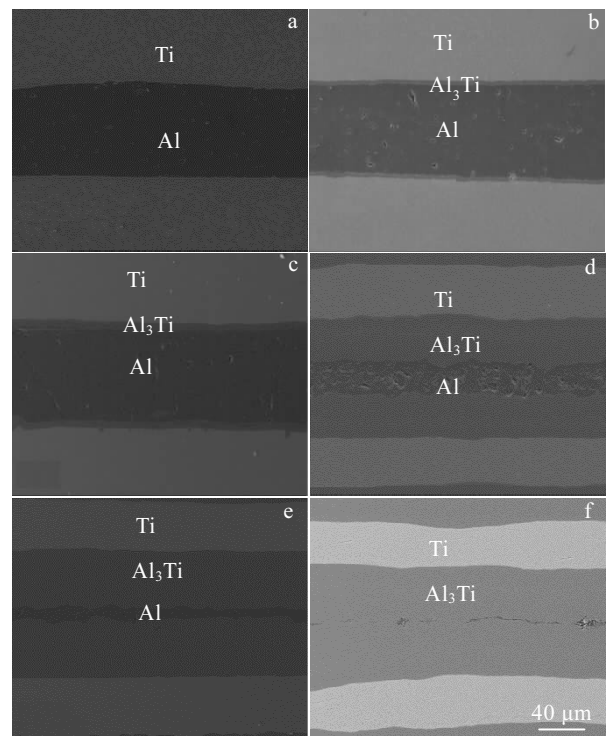


图 5 不同热压时间的层状复合材料微观形貌

Fig.5 Microstructures of laminate composites with different heating-press time: (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h, (e) 12 h, and (f) 16 h

为 1:3。在热压过程中, 由于反应的前期产物单一, 结合 Ti-Al 系金属间化合物的种类, 可以推断出, 反应产物为 Al_3Ti , 如图 6a、6b 所示。在 8 h 热压反应试样中, 产物层中的 Ti 与 Al 元素分布均匀, 强度比约为 1:3, 与点扫描结果相同, 可以确定反应产物为金属间化合物 Al_3Ti , 如图 6c、6d 所示。在 16 h 热压反应试样中, Al 层已经消耗完全, 产物层中的 Ti、Al 元素仍分布均匀, 比值约为 1:3, 确定反应产物也是 Al_3Ti , 如图 6e、6f 所示。在热压过程中, 初始态、中间态和最终态产物相同且单一, 均为 Al_3Ti 。由此分析, 在本试验的热压条件下, 金属间化合物 Al_3Ti 是唯一产物。

图 7 为不同烧结时间 Ti/ Al_3Ti 金属间化合物叠层复合材料 XRD 图谱。由衍射图谱可知, 在本实验条件下的烧结过程中, Al_3Ti 是钛铝反应的唯一产物, 随着烧结时间的延长, Ti、Al 的衍射峰逐渐减弱, Al_3Ti 的衍射峰逐渐增强, 说明 Ti、Al 逐渐反应生成 Al_3Ti ,

Ti、Al 含量逐渐降低, Al_3Ti 含量逐渐增加, 当烧结温度达到 16 h 时, Al 的衍射峰基本消失, 层复合材料由 Ti、 Al_3Ti 组成。

2.2 产物 Al_3Ti 与反应时间的关系

为了研究反应产物 Al_3Ti 与反应时间的关系, 利用扫描电镜对不同热压时间下制备的 Ti/ Al_3Ti /Al 层状复合试样中的各组元厚度进行测量。测量过程如图 8 所示, 多次测量取平均值作为最终测量结果, 其结果如表 1 所示。将测量的试验结果, 以图像形式表示, 得到层状复合材料中各组元随反应时间变化的趋势, 如图 8 所示。利用公式(1):

$$\varphi_{\text{Al}_3\text{Ti}} = \frac{\bar{D}_{\text{Al}_3\text{Ti}}}{\bar{D}_{\text{Ti}+\text{Al}_3\text{Ti}+\text{Al}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\varphi_{\text{Al}_3\text{Ti}}$ 为 Al_3Ti 体积分数, $\bar{D}_{\text{Al}_3\text{Ti}}$ 为 Al_3Ti 层的平均厚度, $\bar{D}_{\text{Ti}+\text{Al}_3\text{Ti}+\text{Al}}$ 为 Ti 层+ Al_3Ti 层+ Al 层的平均厚度, 估算出金属间化合物 Al_3Ti 的体积分数。

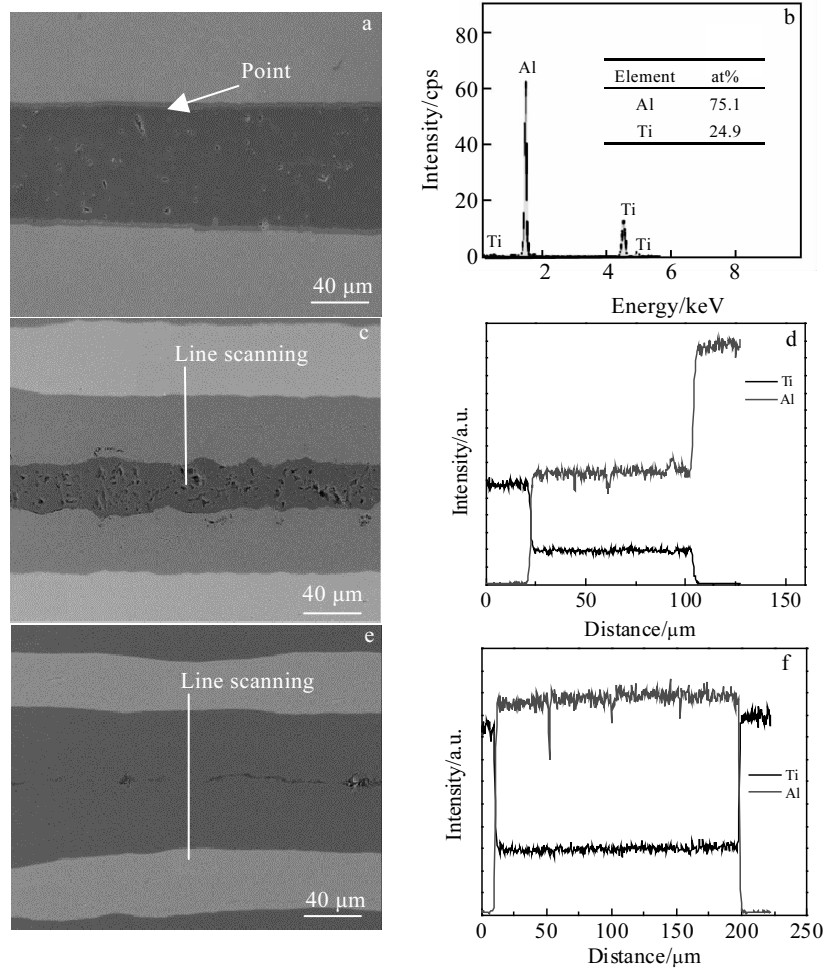


图 6 反应产物的 SEM 照片及 EDS 元素点线扫描分析

Fig.6 SEM images (a, c, e), EDS spectrum (b), and EDS element line scanning (d, f) of laminate composites with different heating-press time: (a, b) 2 h, (c, d) 8 h, and (e, f) 16 h

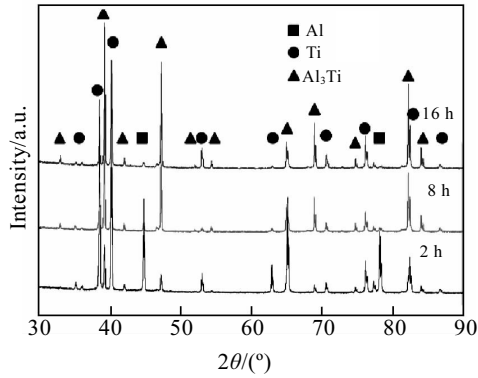


图 7 不同烧结时间叠层复合材料 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of laminate composites with different treatments time

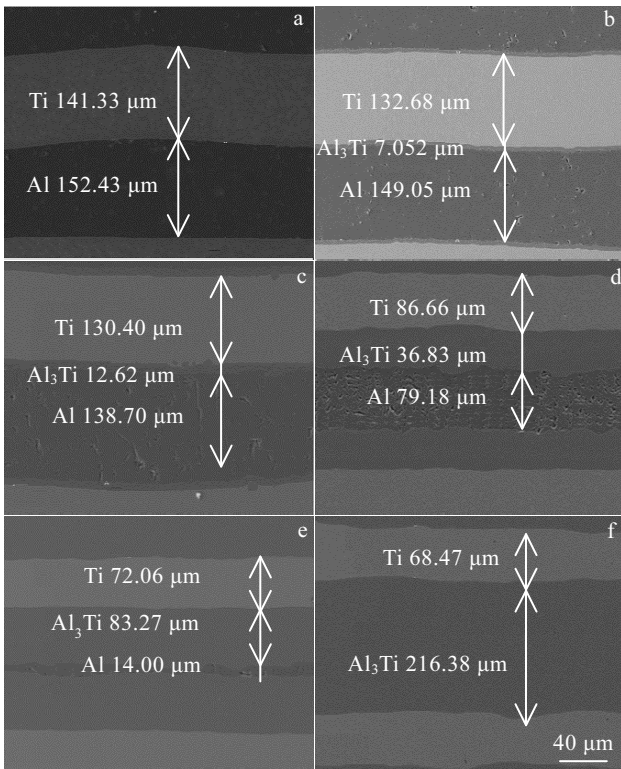


图 8 不同热压时间的层状材料厚度 SEM 照片

Fig.8 Thickness measurement SEM images of laminate composites with different heating-press time: (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h, (e) 12 h, and (f) 16 h

图 9 为 Ti/Al 热压反应过程各层厚度随时间变化。从图 9 中可以看出，随着反应时间的增加，Ti 层和 Al 层厚度在降低，反应层的厚度在增加，反应时间与反应层厚度呈正相关趋势。且随着反应时间的增加，反应产物 Al₃Ti 的厚度先是缓慢增加，再快速增加。

表 1 Ti/Al₃Ti/Al 层状复合材料各组分层间厚度

Table 1 Thickness of laminate composites with different heating-press time

Time/h	Thickness/ μm			Al ₃ Ti volume fraction, $\phi\%$
	Ti	Al	Al ₃ Ti	
0	141.33	152.43	0	0
2	132.68	149.05	7.052	2.44
4	130.40	138.70	12.62	4.48
8	86.66	79.18	36.83	18.17
12	72.06	14.00	83.27	49.17
16	68.47	0	108.19	57.35

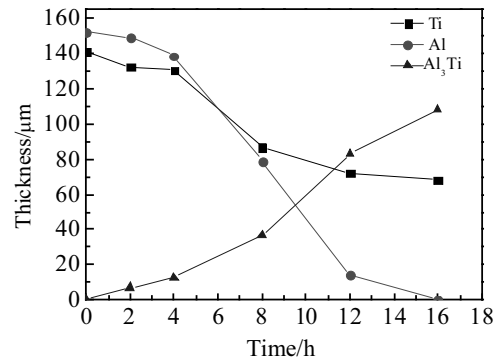


图 9 Ti/Al 热压反应过程各层厚度随时间的变化

Fig.9 Layer thickness-time variation in Ti/Al heating-press process

Ti/Al 固相-固相扩散反应主要受温度梯度和浓度梯度的影响。根据 Fedorov^[19]等人提出的固相-固相扩散反应的经验公式，该经验公式计算方便，适用范围广且精确。即反应层厚度与时间的关系如下：

$$y = K_0 \exp(-E/RT) t^n \quad (2)$$

式中, y 表示反应层的厚度(m), K_0 是预指数因子(m/sn), R 是气体常数。即 $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, E 表示反应激活能 (J/mol), T 是反应过程中的绝对温度 (K)。利用公式 (3) 将经验公式简化为(4)。

$$K = K_0 \exp(-E/RT) \quad (3)$$

$$y = K t^n \quad (4)$$

将公式(4)两边同时取对数得到公式 (5)：

$$\ln y = n \ln t + \ln K \quad (5)$$

利用做图软件拟合测量的试验结果，如图 10 所示，得到方程为：

$$\ln y = 1.383 \ln t + 0.836 \quad (6)$$

经过数学变换，得到生成物的量与时间的关系式为：

$$y = 2.307 t^{1.383} \quad (7)$$

从方程中可以知道，反应层 Al₃Ti 随着时间的增加而增厚与表格中的规律一致。从图 11 中可知，利用公式得的理论计算结果与试验结果十分接近，误差在

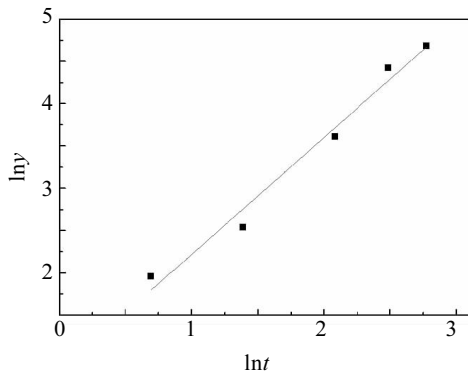


图10 测量结果拟合曲线

Fig.10 Fitting curve of measurement result

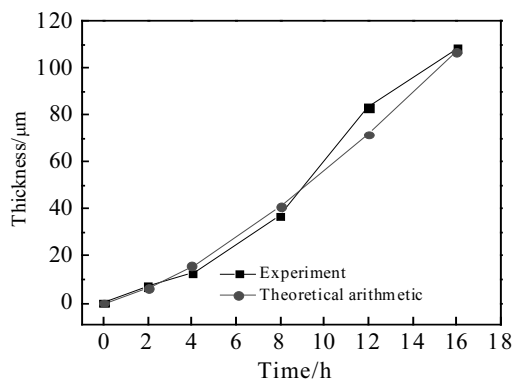


图11 试验结果与理论计算结果对比

Fig.11 Comparison between experimental and theoretical results

5%以内。因此,可以用理论计算公式表示生成物的量与时间的关系是可信的。

对比文献中的方程可以知道^[20],在相同的试验条件下,本试验中的金属间化合物 Al_3Ti 层厚度增长较快,出现这种情况的原因是 Ti/Al 层状复合试样是利用超声固结技术得到的。在超声固结过程中, Ti 箔材与 Al 箔材表面之间相互挤压摩擦,发生了剧烈的塑性变形。由于原始箔材表面具有一定的粗糙度,在箔材表面相互挤压摩擦时,导致材料表面的氧化膜破裂,使 Ti 原子与 Al 原子直接接触。在原子的相互扩散的过程中,没有氧化膜的阻碍,有利于原位反应的进行。因此,本试验中金属间化合物 Al_3Ti 层的生长速度快。

3 结论

1) 在 $650\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ MPa}$ 试验条件下, Ti/Al 层状复合材料进行热压试验过程中,在 Al 未完全反应时,材料中的反应产物 Ti, Al 元素强度比接近为 1:3, 以此确定了金属间化合物 Al_3Ti 是唯一产物。

2) 在本实验条件下, Ti/Al 层状复合材料通过原位反应制备了界面整齐清晰,结合良好的层状复合材

料,且反应产物金属间化合物 Al_3Ti 的厚度随着反应时间的增加,呈先缓慢增加后快速增加的趋势。

3) 通过拟合反应产物的测量结果,得到反应产物 Al_3Ti 的厚度与反应时间的关系,再以经验公式修正,呈幂函数形式,可表示为 $y=2.307 t^{1.383}$,与实验结果十分吻合。

参考文献 References

- [1] Price R D, Jiang Fengchun, Kulin R M *et al.* *Vecchio. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(7-8): 3134
- [2] Huang M, Chen J S, Wu H *et al.* *Materials Science and Engineering*[J], 2017, 219(1): 12
- [3] Qu Cuifen(屈翠芬). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1991, 29(6): 19
- [4] Feng Guanghai(冯广海), Yang Yanqing(杨延清), Luo Xian(罗贤) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 215
- [5] Price R D, Jiang Fengchun, Kulin R M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(7-8): 3134
- [6] Sun Yu, Wan Zhipeng, Hu Lianxi *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering A*[J], 2017, 46(8): 2080
- [7] Lazurenko D V, Bataev I A. *Materials & Design*[J], 2016 (102): 122
- [8] Cheng Yujie(程玉洁), Guo Chunhuan(果春焕), Zhou Peijun(周培俊). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2015, 34(4): 317
- [9] Liu Jiangping, Su Yanqing, Xu Yanjin *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2011, 40(5): 753
- [10] Han Yuqiang, Lin Chunfa, Han Xiaoxiao *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 688: 338
- [11] Fan Xueling, Yuan Meini, Qin Qiang. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(9): 2615
- [12] Gusseva M N, Sridharan N. *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 684: 606
- [13] Hehr A, Dapino M J. *Ultrasonics*[J], 2017, 73: 49
- [14] Hou Hongliang(侯红亮), Han Yujie(韩玉杰), Zhang Yanling(张艳苓) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2018, S2: 127
- [15] Obielodan J, Stucker B. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2014, 70: 277
- [16] Wolcott P J, Hehr A, Pawlowski C *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2016, 233: 44
- [17] Fujii H T, Shimizu S, Sato Y S *et al.* *Scripta Materials*[J], 2017, 135 : 125

- [18] Zhu Zuchang(朱祖昌), Yang Yitao(杨弋涛), Wu Xunwei(吴旭炜) *et al.* *Heat Treatment Technology and Equipment*(热处理技术与装备)[J], 2015, 36(3): 63
- [19] Fedorov G B, Shevchuk Y A, Khasaev T O. *Fizikai Khimiya Obarabotki Materialov*[J], 1990, 24(1): 68
- [20] Li Xiaoqiang(李小强), Qu Shengguan(屈盛官), Zhang Zhongrong(张忠荣) *et al.* *Journal of South China University of Technology*(华南理工大学学报)[J], 2007, 35(12): 71

In Situ Reaction Process of Ti/Al Solid-Solid Phase

Jiang Bo^{1,2}, Han Yujie^{2,3}, Wang Yaoqi^{2,3,4}, Zhang Yanling^{2,3,4}, Hou Hongliang^{2,3,4}

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100863, China)

(2. AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

(3. Aeronautical Key Laboratory for Plastic Forming Technology, Beijing 100024, China)

(4. Beijing Key Laboratory of Digital Forming Technology and Equipment, Beijing 100024, China)

Abstract: Ti/Al metal layered composites were prepared by ultrasonic consolidation experiment. The microstructure of the material was observed by optical microscope. The laminar composites containing different volume fractions were prepared by hot pressing reaction. The phase composition of the reaction products was determined by EDS and XRD. Through SEM measurement of Al₃Ti thickness between layers, the relationship between the Al₃Ti concentration and reaction time was established. The result shows that the intermetallic compound Al₃Ti is the only product in the process of in situ reaction of Ti/Al layered composites when the Al is not completely reacted. At the initial stage of in situ reaction, the accumulation of the reaction products is slow. As the reaction time goes on, the reaction products increase and their growth rate increases gradually. The relationship between the reaction product and the reaction time is a power exponential function.

Key words: preparation of Al₃Ti; hot press reaction; diffusion law

Corresponding author: Jiang Bo, Ph. D., Senior Engineer, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-85701374, E-mail: jiangxiaohang526@126.com