

原位自生 $TiAl_3$ 增强 Al 基复合材料的组织结构及形成机理

王洪涛^{1,2}, 陈 泉^{1,2}, 白小波^{1,2}, 纪岗昌¹, 董增祥²

(1. 九江学院, 江西 九江 332005)

(2. 江西省材料表面再制造工程技术研究中心, 江西 九江 332005)

摘 要: 采用冷喷涂技术沉积 Ti-80Al (质量分数, %) 复合涂层, 通过热处理获得了原位自生 $TiAl_3$ 金属间化合物颗粒增强 Al 基复合材料涂层。采用 SEM、EDS 和 XRD 等分析了冷喷涂 Ti/Al 复合涂层在不同热处理温度下的组织结构演变规律及 Ti、Al 粒子间原位扩散反应过程, 并对 $TiAl_3$ 金属间化合物的形成机理进行了探讨。结果表明, 冷喷涂 Ti/Al 复合涂层组织致密, 其相结构与喷涂粉末完全相同, 450 °C 热处理后涂层局部区域发生 Ti、Al 间的固态扩散反应, 并在 Ti、Al 粒子界面原位形成 $TiAl_3$ 金属间化合物, 随着热处理温度升高, $TiAl_3$ 金属间化合物的含量显著增加, 600 °C 热处理后, Ti/Al 复合涂层中的 Ti 粒子全部转变为 $TiAl_3$ 金属间化合物, 获得原位自生 $TiAl_3$ 颗粒增强的 Al 基复合材料。

关键词: 原位自生; $TiAl_3$; Al 基复合材料; 冷喷涂; 组织; 热处理

中图分类号: TG115.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)04-1082-06

铝基复合材料具有比强度高、耐磨性能好等特点, 广泛应用于航空、汽车、电子等领域^[1,2]。原位自生 $TiAl_3$ 金属间化合物密度低、热稳定性好, 能有效阻碍基体材料的再结晶和高温下晶粒长大^[3], 因此, 原位自生 $TiAl_3$ 颗粒增强铝基复合材料被认为是一种很有前途的耐热结构材料^[3-9]。原位自生金属间化合物颗粒增强铝基复合材料的制备方法主要包括搅拌铸造^[3,4]、粉末冶金^[5,6] (如烧结、热压等)、搅拌摩擦^[7]及涂层技术^[8,9]等。这些方法有自身的特点, 但同时也存在各自的局限性。例如, 搅拌铸造法设备简单、但工艺复杂, 所得 $TiAl_3$ 粒子尺寸较大, 成分和体积分数较难控制^[10]。

冷喷涂是最近发展起来的一种新型涂层制备技术, 它通过低温 (室温~800 °C)、高速 (300~1200 m/s) 固态粒子与基体或已沉积的粒子碰撞时的强烈塑性变形而沉积涂层。近年来, 冷喷涂不仅在材料防护方面得到了广泛研究和应用^[11], 而且在金属基复合材料制备方面也受到关注^[9], 成为金属基复合材料制备的有效方法之一^[12,13]。本研究以 Ti-80Al (质量分数, %, 下同) 混合粉末为原料, 采用冷喷涂沉积 Ti/Al 复合涂层, 通过热处理制备原位自生 $TiAl_3$ 金属间化合物颗粒增强 Al 基复合材料。

1 实验

1.1 试样制备

实验以纯 Al 粉 (纯度 99%, 粒度小于 43 μm) 和 Ti 粉 (纯度 99%, 粒度小于 38 μm) 作为原料, 其表面形貌如图 1 所示。将 2 种粉末按 20Ti/80Al (质量比, 下同) 进行配比, 在 ND6-4L 行星式球磨机中混合处理后作为冷喷涂用喷涂粉末。

试样沉积设备为西安交通大学自主研发的冷喷涂沉积系统。喷涂过程中采用 N_2 作为加速气体和送粉气体, 涂层厚度~1 mm, 具体喷涂参数如表 1 所示。基体为低碳钢, 尺寸 40 mm×30 mm×5 mm, 喷涂之前采用粒度约 700 μm 棕玉砂对其进行喷砂处理。采用管式惰性气体保护炉对冷喷涂 Ti/Al 复合涂层试样在 400, 450, 500, 550 和 600 °C 各自保温处理 5 h, 升温速度 5 °C/min, 热处理后随炉冷却。

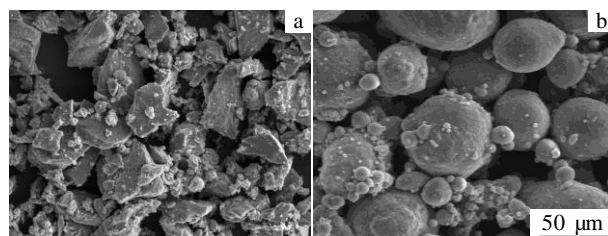


图 1 原料粉末表面形貌 SEM 照片

Fig.1 SEM images of initial powder: (a) Ti and (b) Al

收稿日期: 2015-04-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51001056, 51561013); 江西省科技落地计划 (KJLD12096); 江西省自然科学基金 (20151BAB206008)

作者简介: 王洪涛, 男, 1975 年生, 博士, 副教授, 九江学院机械与材料工程学院, 江西 九江 332005, E-mail: wanght7610@163.com

表 1 冷喷涂工艺参数

Parameters	Values
Spraying temperature/°C	260±15
Accelerating gas pressure/MPa	2.0
Powder carrying gas pressure/MPa	2.2
Gun traverse speed/mm·s ⁻¹	30
Standoff distance/mm	20

1.2 试样组织形貌、物相和性能表征

采用 Tescan Vega II LSU 型扫描电镜观察涂层表面形貌和断面组织，利用能谱仪分析涂层区域成分；采用德国 Bruker-AXS 公司 D8 Advance X 射线衍射仪进行物相分析。采用金相图像法测试涂层的孔隙率和不同相的体积分数，每个试样测 10~15 个区域，结果取其平均值。

2 结果与分析

2.1 冷喷涂 Ti/Al 复合涂层的组织分析

图 2 为冷喷涂 Ti/Al 复合涂层表面形貌的 SEM 照片。与传统热喷涂涂层较为平整的表面形貌不同，冷喷涂 Ti/Al 复合涂层表面粗糙不平，大多数 Al 粒子保持球形（图 2a）。冷喷涂中后续粒子的碰撞可对已沉积涂层产生“夯实”作用，从而导致孔隙率降低，但最表层

由于缺少后续粒子的碰撞“夯实”，存在较多孔隙。这一现象在冷喷涂 Ti^[14]、Al^[15]等金属涂层时经常出现。从图 2b 可以看到，Ti 颗粒保持其多角形貌并镶嵌在 Al 颗粒中（图中单箭头所示），同时，由于碰撞粒子的反弹，Al 颗粒表面出现了一些凹坑（如图中双箭头所示）。此外，小尺寸 Al 粒子由于具有更高的速度，嵌入到大尺寸 Al 粒子之中，同时粒子界面存在未结合区域（如图 2c 中箭头所示）。以上结果表明，冷喷涂 Ti/Al 复合涂层形成过程中粒子之间是一种机械结合。

图 3 为冷喷涂 Ti/Al 复合涂层断面组织的 SEM 照片。为了反映 Ti、Al 颗粒在涂层中的分布状态，分别给出其二次电子（SE）和背散射电子（BSE）下的图像。可以看出，冷喷涂 Ti/Al 复合涂层组织致密且与基体结合紧密（如图 3a）。同时，浅色 Ti 粒子均匀分布在连续的深色 Al 基体之中，值得注意的是，与涂层内部相比靠近表层的部分由于缺少后续粒子的碰撞“夯实”作用，存在较多孔隙（图 3b 中箭头所示），这与图 2 表面形貌所观察到的结果一致。本试验中，喷涂粉末成分为 20Ti/80Al，理论计算可知，冷喷涂 Ti/Al 复合涂层中 Ti 体积分数为 12.5%。采用金相图像法对涂层内部 Ti 的体积分数进行测定，结果约为 11.7%。这表明，冷喷涂 Ti/Al 复合涂层的成分与喷涂粉末基本一致。

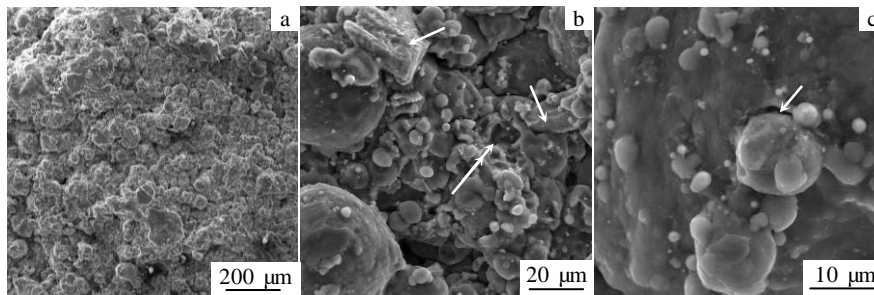


图 2 冷喷涂 Ti/Al 复合涂层表面形貌 SEM 照片

Fig. 2 Surface morphology of cold sprayed Ti/Al composite coating: (a) low magnification, (b) high magnification, and (c) deposited Al particles

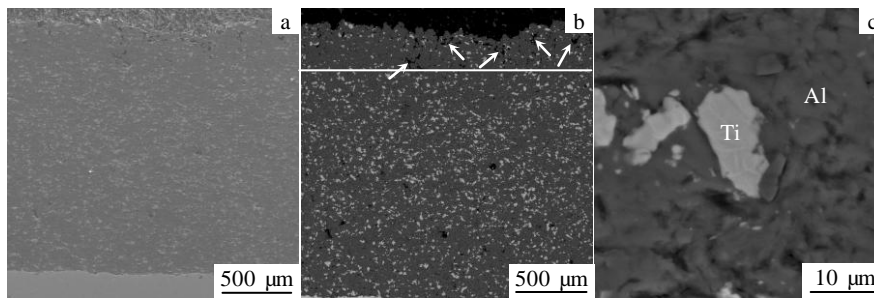


图 3 冷喷涂 Ti/Al 复合涂层断面组织 SEM 照片

Fig.3 SEM images of cross-sectional microstructure of cold sprayed Ti/Al composite coating: (a) low magnification in SE mode, (b) low magnification in BSE mode, and (c) high magnification in SE mode

研究表明^[15], Al 粉密度低、表面氧化膜致密,冷喷涂过程中粉末粒子速度难以达到临界速度来破碎表面氧化膜,因此,粒子变形有限涂层孔隙较多。冷喷涂沉积 Ti/Al 复合涂层时,硬度较高的 Ti 粒子会对已沉积涂层产生“夯实”作用,从而显著提高涂层的致密度。通常,冷喷涂纯 Al 涂层的孔隙率为 2%~12%,但冷喷涂 Ti/Al 复合涂层除了顶部少量区域孔隙较大外,其它区域均组织致密,采用图像法测定孔隙率在~1%以下。从图 3c 高倍 SEM 照片可以清楚看到,Al 粒子由于硬度较低,在沉积涂层过程中,发生了强烈的塑性变形而形成了连续的基体相,而 Ti 颗粒由于硬度较高,则镶嵌在 Al 基体之中并保持其初始的多角形形貌。

图 4 为冷喷涂 Ti/Al 复合涂层的 XRD 图谱。冷喷涂 Ti/Al 复合涂层由 Al、Ti 两相组成,没有氧化物及 Ti-Al 金属间化合物衍射峰。这说明,冷喷涂可将喷涂粉末的相结构完全移植到涂层之中。这对于后期通过粉末成分设计来调控所制备的涂层的结构和性能具有重要意义。

2.2 热处理涂层的相结构及成分分析

图 5 为冷喷涂 Ti/Al 复合涂层在热处理后的 XRD 图谱。450 °C 热处理后,涂层相结构与喷涂态相同,依然由 Al、Ti 两相构成。这说明,此温度下涂层内部尚未出现 TiAl₃ 相或因其含量太低,XRD 难以检测到。550 °C 热处理后,涂层中除了 Al、Ti 两相外,已出现 TiAl₃ 相的衍射峰(其主峰如图中箭头所示)。这说明,此温度下涂层内部 Ti、Al 间反应充分,出现了较多 TiAl₃。在 600 °C 热处理后,TiAl₃ 相衍射峰强度显著增加,同时,Ti 的衍射峰完全消失。这说明,Ti/Al 涂层中的 Ti 颗粒与 Al 基体反应全部转变为 TiAl₃ 金属间化合物,从而得到了 TiAl₃-Al 复合材料。

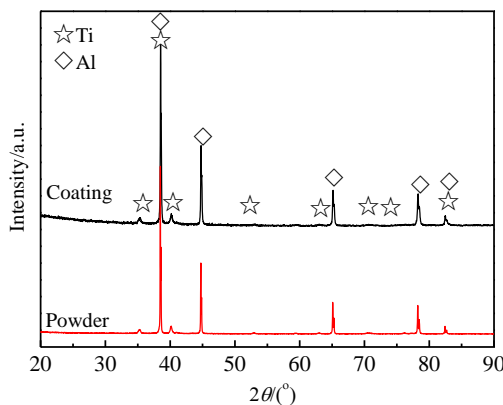


图 4 冷喷涂 Ti/Al 复合涂层 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of cold sprayed Ti/Al composite coating

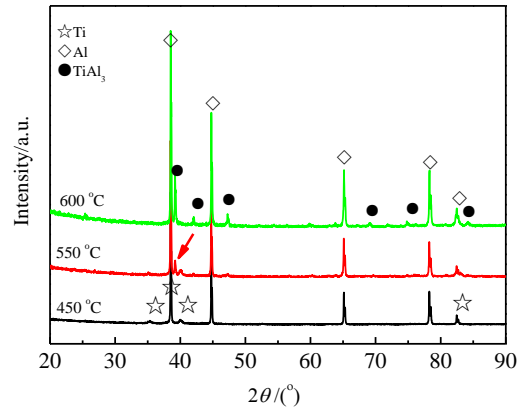


图 5 热处理温度对冷喷涂 Ti/Al 复合涂层相结构的影响

Fig.5 Effect of heat treatment temperature on the phase structure of cold sprayed Ti/Al composite coatings

据 Ti-Al 二元相图,在本次热处理温度范围内(450~600 °C),Al、Ti 间可形成 TiAl₃、TiAl₂、TiAl 及 Ti₃Al 等多个金属间化合物,同时,热力学计算也表明^[16],上述金属间化合物的形成焓值差别不大。因此,理论上这几个金属间化合物在本次热处理温度范围内均有可能出现。但本研究中,热处理后的 Ti/Al 复合涂层仅有 TiAl₃ 而无 TiAl、Ti₃Al 等金属间化合物。这与其他学者采用粉末烧结制备 Ti-Al 金属间化合物过程中的结果类似^[17]。研究表明^[18],金属固态扩散反应过程中,新生相的形成不仅与其热力学因素有关也与其动力学因素,如形核能、晶粒长大速度等有关。有学者发现^[19,20],与 TiAl₂、TiAl 及 Ti₃Al 等金属间化合物相比,TiAl₃ 相的形核能最低,因此,在 Al、Ti 扩散反应过程中 TiAl₃ 相最容易形核、长大,而 TiAl、Ti₃Al 等相只有在 Al 被完全消耗后,才可通过 Ti 与 TiAl₃ 的反应而形成。本研究中,冷喷涂 Ti/Al 复合涂层中 Al 元素含量远远大于 Ti 元素,涂层在 600 °C 热处理后,尽管 Ti 元素已经全部转变为 TiAl₃,但依然有大量 Al 元素存在,因此,TiAl₃ 无法转变为 TiAl 或者 Ti₃Al,从而导致热处理后的涂层仅由 TiAl₃ 和 Al 两相组成。

图 6 为冷喷涂 Ti/Al 复合涂层在 500 °C 热处理后的断面组织照片。可以看到,白色的 Ti 颗粒与深灰色 Al 基体界面间出现了一圈浅灰色的区域。各区域的 EDS 成分分析如表 2 所示。结合图 5 的 XRD 结果可知,Ti、Al 间的浅灰色区域为原位自生 TiAl₃ 金属间化合物。这说明,TiAl₃ 金属间化合物相首先通过 Ti 颗粒与 Al 基体界面的固态扩散反应形成,之后 Al 原子将不断穿过已形成的 TiAl₃ 层继续和内部 Ti 颗粒发生扩散反应,从而导致白色核心(Ti)不断缩小,同时,浅灰色 TiAl₃ 反应层不断向 Al 基体侧扩散长大。

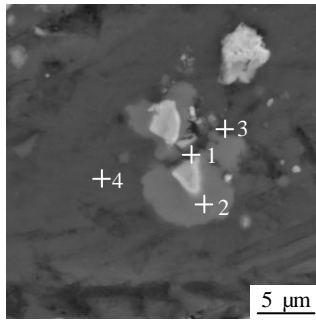


图 6 冷喷涂 Ti/Al 复合涂层在 500 °C 热处理后的断面组织照片
Fig.6 Cross-sectional microstructure of cold sprayed Ti/Al composite coating annealed at 500 °C

表 2 冷喷涂 Ti/Al 复合涂层在 500 °C 热处理后不同区域的成分(图 6)

Table 2 Element analysis of different areas in the cold sprayed Ti/Al composite coating after annealing at 500 °C in Fig.6 (at%)

Point	Ti	Al	Phase
1	86.22	13.78	Ti(Al)
2	17.86	82.14	TiAl ₃
3	11.26	88.74	TiAl ₃
4	0	100.00	Al

2.3 热处理涂层的断面组织演变分析

图 7 为冷喷涂 Ti/Al 复合涂层在不同温度热处理后的断面组织。可以看到，400 °C 热处理后，涂层组织与喷涂态相似，由深色 Al 基相和浅色 Ti 相组成(图 7a)，Ti 颗粒保持初始多角形且与 Al 基体界面清晰可见(图 7b)。涂层在 450 °C 热处理后其组织变化不大，但浅色 Ti 颗粒周围出现了许多小颗粒(图 7c 中箭头所示)。高倍照片发现，浅色 Ti 颗粒与深色 Al 基界面的局部区域有少量灰色区域出现(图 7d 中箭头所示)。这表明，此温度下 Ti、Al 粒子界面形成了金属间化合物。能谱分析并结合 Ti-Al 二元相图，该灰色区域为 TiAl₃ 金属间化合物。这表明，冷喷涂 Ti/Al 复合涂层的局部区域可在远低于其理论扩散反应温度(665 °C)的情况下发生扩散反应形成金属间化合物。分析原因，一方面，冷喷涂 Ti/Al 复合涂层沉积过程中，Al、Ti 粒子表面氧化膜由于高速碰撞而破碎，从而导致 Al、Ti 粒子界面结合紧密、无阻挡扩散反应的氧化膜^[21]，另一方面，强烈塑性变形也会导致 Al、Ti 粒子界面出现大量亚稳态结构，如位错、细晶等^[22]，这也有利于加速扩散反应的进行。

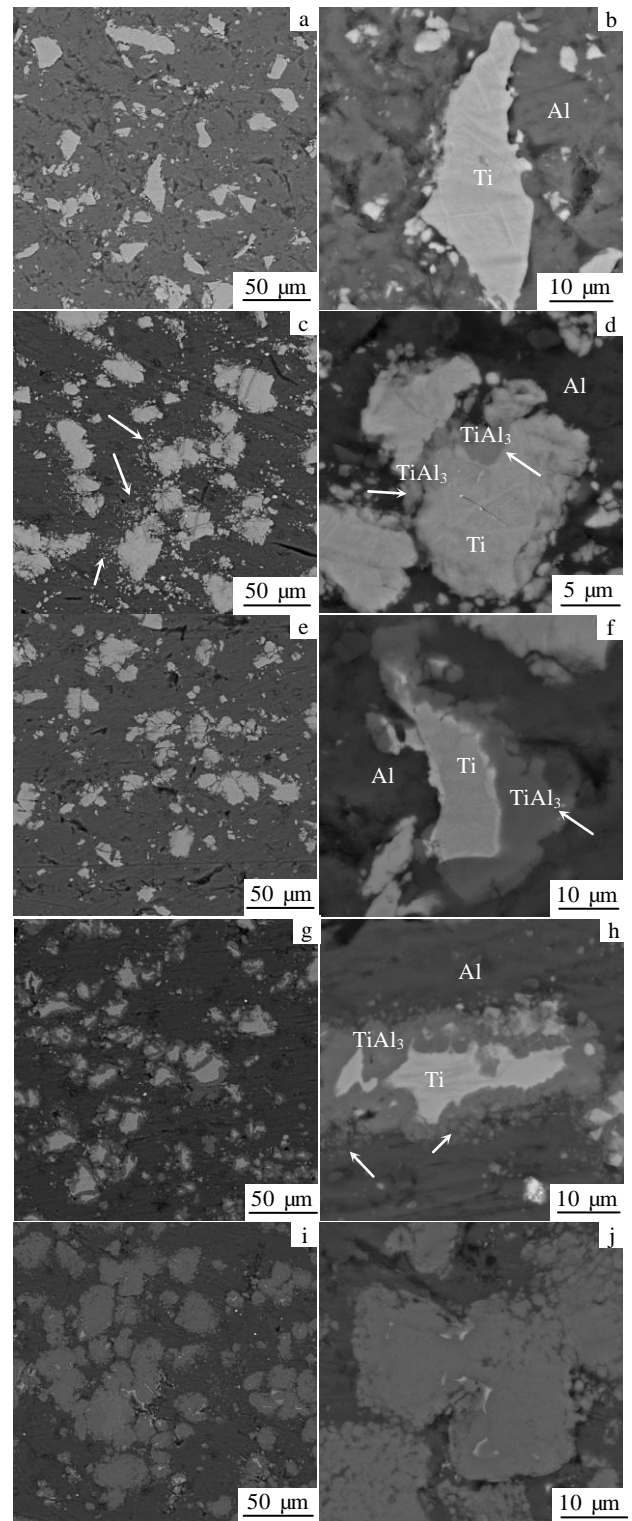


图 7 不同热处理温度下冷喷涂 Ti/Al 复合涂层的微观组织
Fig.7 Microstructures of cold sprayed Ti/Al composite coatings annealed at different temperatures: (a, b) 400 °C, (c, d) 450 °C, (e, f) 500 °C, (g, h) 550 °C, and (i, j) 600 °C

500 °C 热处理后, 涂层宏观组织没有明显变化, 但 Ti 与 Al 间扩散反应加强, TiAl_3 相的尺寸明显增大 (如图 7f)。但 TiAl_3 相只出现在 Ti 粒子周围部分区域。这说明, Ti、Al 间的反应具有界面选择性。这与冷喷涂中粒子的沉积特性有关。冷喷涂通过高速粒子碰撞过程中的强烈塑性变形来沉积涂层, 粒子界面的结合程度并不完全一样, 粒子碰撞界面处的变形程度最大、结合紧密, 同时界面氧化物也被挤出, 因而该区域的扩散能力最强首先形成金属间化合物。550 °C 热处理后, 涂层内 Ti、Al 间扩散反应显著增强, Ti 粒子四周均有灰色 TiAl_3 相出现 (图 7g), 而残留 Ti 粒子尺寸明显减小, 同时, TiAl_3 出现部分碎化 (如图 7h 箭头所示)。继续升高温度至 600 °C, Ti 粒子全部转变为灰色 TiAl_3 , 从而获得原位自生 TiAl_3 增强 Al 基复合材料 (图 7i、7j)。

采用金相图像法对不同温度热处理后 Ti/Al 复合涂层内部新生 TiAl_3 金属间化合物相的体积分数进行了测定, 结果如图 8 所示。可以看到, 450 °C 之前 Ti/Al 涂层中新生 TiAl_3 金属间化合物相的含量很低 (小于 1%), 500 °C 热处理后 TiAl_3 含量有少量增加但并不显著, 而在 550 °C 热处理后 TiAl_3 的体积分数显著增加至 23%, 继续升高热处理温度至 600 °C 后, 涂层中 TiAl_3 的体积分数已达 48%, 远高于初始涂层中 Ti 的含量 (约 11.7%), 分析原因, 这与 Ti、Al 间扩散反应过程中 TiAl_3 金属间化合物颗粒尺寸的增加有关 (见图 7i、7j 所示)。

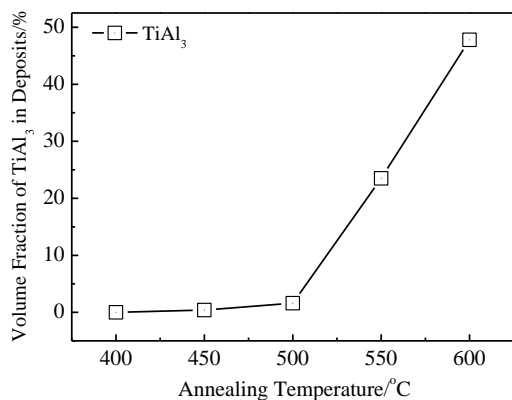


图 8 热处理温度对冷喷涂 Ti/Al 复合涂层中 TiAl_3 含量的影响

Fig.8 Effect of heat treatment temperature on the volume fraction of TiAl_3 in the cold sprayed Ti/Al composite coatings

3 结 论

1) 以 Ti、Al 混合粉末为原料, 采用冷喷涂方法沉积 Ti/Al 复合涂层, 通过后热处理促使 Al、Ti 粒子

间发生固态扩散反应, 可制备原位自生 TiAl_3 金属间化合物颗粒增强 Al 基复合材料。

2) 冷喷涂可实现原料粉末成分和组织的位置移植, 喷涂态 Ti/Al 复合涂层相结构与喷涂粉末相同, 组织致密, 粒子间为机械结合。

3) 冷喷涂 Ti/Al 复合涂层在 450 °C 热处理后, 其内部 Ti、Al 粒子间发生固态扩散反应, 原位生成 TiAl_3 金属间化合物, 且随着热处理温度升高, TiAl_3 相的含量和尺寸不断增大。

4) 冷喷涂 Ti/Al 复合涂层在 600 °C 热处理后, 其内部 Ti 粒子全部转变为 TiAl_3 金属间化合物, 从而获得原位自生 TiAl_3 颗粒增强 Al 基复合材料。

参考文献 References

- [1] Karthikeyan R, Adalarasan R, Pai B C. *Material Science and Technology* [J], 2002, 18(1): 47
- [2] Srivatsan T S, Al-Hajri M, Smith C et al. *Material Science and Engineering A* [J], 2003, 346(4): 91
- [3] Chen Ziyong(陈子勇), Chen Yuyong(陈玉勇), Su Qun(舒群) et al. *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报) [J], 1997, 14(2): 66
- [4] Wang Pengyun, Li Hejun, Qi Lehua et al. *Progress in Natural Science: Materials International* [J], 2011, 21(2): 153
- [5] Zhang Q, Xiao B L, Wang D et al. *Materials Chemistry and Physics* [J], 2011, 130: 1109
- [6] Chen Yanbo(陈彦博), Li Qingyan(李清燕), Li Yinglong(李英龙) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2008, 37(10): 1776
- [7] Hsu C J, Kao P W, Ho N J. *Materials Letters* [J], 2007, 61: 1315
- [8] Zhang Shuying(张淑英), Chen Yuyong(陈玉勇), Fan Hongbo(范洪波) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报) [J], 1999, 9(1): 8
- [9] Shen Li, Kong Lingyan, Xiong Tianying et al. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2009, 19: 879
- [10] Fang Xingxian(方信贤), Zhao Yutao(赵玉涛), Sun Guoxiong(孙国雄). *Foundary*(铸造)[J], 1999, 11: 50
- [11] Xi Yulin(郗雨林), Chen Paiming(陈派明), Zhang Xinjie(张新杰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2010, 39(S1): 464
- [12] Xiao Zhengtao(肖正涛), Li Xiangbo(李相波), Wang Jia(王佳) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2012, 26(3): 76
- [13] Wang Hongtao(王洪涛), Chen Xiao(陈巢), Ji Gangchang(纪岗昌) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2013, 10: 29

- [14] Li Wenyu(李文亚), Liao Hanlin, Coddet C. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S3): 260
- [15] Morgan R, Fox P, Pattison J *et al. Materials Letters*[J], 2004, 58: 1317
- [16] Jokisaari J R, Bhaduri S, Bhaduri S B. *Material Science and Engineering A* [J], 2005, 394: 385
- [17] Sujata M, Bhargava S, Sangal S. *Journal of Material Science Letter* [J], 1997, 16: 1175
- [18] Van Loo F J J, Rieck G D. *Acta Metallurgy*[J], 1973, 21(1): 61
- [19] Kattner U R, Lin J C, Chang Y A. *Metallurgy Transaction A*[J], 1992, 23: 2081
- [20] Liu Jiangping, Su Yanqing, Xu Yanjin. *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2011, 40(5): 753
- [21] Li C J, Li W Y, Liao H L. *Journal of Thermal Spraying Technology* [J], 2006, (15): 212
- [22] Wang H T, Li C J, Yang G J *et al. Applied Surface Science*[J], 2008, 255: 2538

Microstructure and Formation Mechanism of Al Matrix Composite Reinforced with in-situ TiAl₃ Intermetallic Particles

Wang Hongtao^{1,2}, Chen Xiao^{1,2}, Bai Xiaobo^{1,2}, Ji Gangchang¹, Dong Zengxiang²

(1. Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

(2. Jiangxi Engineering & Technology Research Center for Materials Surface Remanufacturing, Jiujiang 332005, China)

Abstract: The Ti-80Al (wt%) composite was deposited by cold spraying of Ti/Al mixed powder and Al matrix composite reinforced with in-situ TiAl₃ intermetallic particles was prepared through annealing treatment of the above-mentioned cold-sprayed Ti/Al deposit. The microstructure of TiAl₃/Al composite during annealing was investigated by SEM, EDS and XRD. The solid diffusion reaction between Ti and Al particles in the annealed Ti/Al deposit was studied and the formation mechanism of TiAl₃ intermetallics was also investigated. Results show that the as-sprayed Ti/Al deposit exhibits dense microstructure and has the same phase constitutes as the feedstock powder. The solid diffusion reaction between Ti particles and Al particles occurs in a local area of Ti/Al deposit when annealing at 450 °C and consequently in-situ TiAl₃ intermetallics are formed. With the annealing temperature increasing, the content of TiAl₃ intermetallics continuously increases. After annealing at 600 °C, all Ti particles in the Ti/Al deposit completely transform into TiAl₃ intermetallics; as a result, the Al matrix composite reinforced with in-situ TiAl₃ intermetallics particles are obtained.

Key words: in-situ; TiAl₃; Al matrix composite; cold spraying; microstructure; annealing treatment

Corresponding author: Ji Gangchang, Ph. D., Professor, School of Mechanical and Material Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, P. R. China, E-mail: Jigc@jju.edu.cn