

Ti-Al 反应扩散机制及动力学研究进展 (下)

张建宇^{1,2}, 陈亚宇^{1,2}, 杨国强¹, 吕征¹, 刘宏基³, 马鹏辉¹, 曾洪涛¹, 李河宗^{1,2}

(1. 河北工程大学 机械与装备工程学院, 河北 邯郸 056038)

(2. 河北工程大学 河北省智能工业装备技术重点实验室, 河北 邯郸 056038)

(3. 河北工程大学 材料科学与工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘要: 通过 Ti 和 Al 制备的 Ti-Al 系金属间化合物及复合材料由于具有优异的物理、化学和力学性能, 在航空航天、汽车以及其它领域具有良好的应用前景。这些材料包括 $TiAl_3$ 、 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 等金属间化合物, 以及 Ti/Al、Ti/ α_2 -Ti₃Al、Ti/ γ -TiAl、Ti/TiAl₃、Ti/TiAl₃/Al 和 Al/TiAl₃ 等金属-金属或金属-金属间化合物复合材料。在上述材料的制备过程中, 会涉及到各种 Ti-Al 反应扩散过程。因此, 对 Ti-Al 反应扩散机理及动力学的深入理解, 有助于合理高效地制备 Ti-Al 系金属间化合物及复合材料。目前对 Ti-Al 反应扩散机理及动力学的研究非常广泛, 但很多结论仍存在争议。本文(下)部分系统综述了 Ti-Al 反应扩散动力学的研究现状, 并对其未来的研究方向进行了展望。

关键词: Ti-Al; 反应扩散; 动力学; 固相反应; 固-液反应

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)07-2067-16

通过 Ti 和 Al 反应制备的 Ti-Al 系金属间化合物及复合材料由于具有优异的物理、化学和力学性能, 在航空航天、化工及汽车等领域有着良好的应用前景。Ti-Al 系金属间化合物及复合材料主要包括 Ti/Al 层状复合材料, $TiAl_3$ 、 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 等金属间化合物 (intermetallic compound, IMC), 以及 Ti/ α_2 -Ti₃Al、Ti/ γ -TiAl、Ti/TiAl₃、Ti/TiAl₃/Al 和 Al/TiAl₃ 等层状、纤维或颗粒增强复合材料等, 是目前材料领域的研究热点。

Ti/Al 层状复合材料既具有 Al 合金的低密度、高导电导热性、价格低廉等优点, 又具有 Ti 合金的高强度、耐高温和耐腐蚀等优点, 已在很多领域获得了广泛应用。目前, Ti/Al 层状复合材料的制备方法主要分为固相法和固-液法。固相法主要包括扩散焊^[1]、轧制复合^[2]、爆炸焊^[3]和超声固结^[4]等。固-液法则主要包括铸轧^[5]和复合铸造^[6]等。另外, Ti/Al 层状复合材料制备过程常包含上述 2 种或多种制备方法, 例如爆炸焊+轧制^[7]、热扩散焊+轧制^[8]等。 $TiAl_3$ 金属间化合物具有高硬度、高刚度和较低的密度, 可以和韧性金属 Ti 和 Al 复合成 Ti/TiAl₃/Al、Ti/TiAl₃ 和 Al/TiAl₃ 等复合材料。Ti/TiAl₃/Al 和 Ti/TiAl₃ 层状复合材料不仅具有高强度、高模量和低

密度等优点, 还具有强大的吸收冲击功的能力, 有望用于航空航天、武器装备及地面军用的装甲防护系统^[9-10]。Ti/TiAl₃ 和 Ti/TiAl₃/Al 层状复合材料主要制备方法是真空热压烧结、轧制复合或者爆炸焊等制备的 Ti/Al 层状复合材料在略低或略高于 Al 熔点的温度进行长时间退火处理以生成 $TiAl_3$ 相^[10-13]。颗粒或纤维增强 Al/TiAl₃ 复合材料具有较高的硬度、耐磨性、比强度以及热稳定性, 有望应用于汽车及航空航天等领域^[14]。Al/TiAl₃ 复合材料的制备方法主要有固相法和液态法, 固相法主要包括粉末冶金^[15-16]和叠轧^[17]等, 液态法主要为原位自生搅拌铸造^[18]。 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 金属间化合物具有较低的密度、较高的比弹性模量以及良好的高温强度、蠕变抗力、氧化抗力和阻燃性能, 在航空航天、燃气轮机以及汽车等领域具有重要的应用前景^[19]。但由于 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 合金的本质脆性以及较差的高温变形能力, 其板材制备难度较大, 尤其对薄板材来说, 轧制过程中强烈的热量散失和应变敏感性使得大规格板材难以制备^[20]。鉴于此, 元素粉末/箔冶金法应运而生, 该方法是将塑性良好的 Ti 和 Al 粉末或箔材混合或交替排列成多层结构, 再通过热压或轧制复合及后续退火处理促进 Al 和 Ti 反应生成 γ -TiAl 或 α_2 -Ti₃Al 合金板材^[21-23]。另

收稿日期: 2023-07-10

基金项目: 河北省重点研发计划项目(20373901D); 国家自然科学基金(51807047); 河北省自然科学基金(E2022402092, E2022402004); 河北省高等学校科学技术研究项目(BJ2021015)

作者简介: 张建宇, 男, 1977 年生, 博士, 讲师, 河北工程大学机械与装备工程学院, 河北 邯郸 056038, 电话: 0310-3969714, E-mail: 15010921306@163.com

外, 为了改善脆性和提高强度, γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 合金还可以通过元素粉末/箔冶金法或热包套轧制法与韧性的 Ti 合金复合成 Ti/ γ -TiAl 和 Ti/ α_2 -Ti₃Al 等层状复合材料^[24-26]。

Ti-Al 系金属间化合物及复合材料的制备涉及到各种 Ti-Al 反应扩散过程, 例如, Ti/Al 和 Ti-Al IMC/Al 的固相或固-液反应, 以及 Ti/Ti-Al IMC 和 Ti-Al IMC/Ti-Al IMC 的固相反应等。因此, 对 Ti-Al 反应扩散机理及动力学的深入理解, 有助于更合理高效地制备 Ti-Al 系金属间化合物及复合材料。限于篇幅, 本文分为(上)和(下)两部分, 在本文(上)部分已综述了 Ti-Al 反应扩散机理, 并对其未来的研究方向进行了展望。因此, 本文(下)部分则对 Ti-Al 反应扩散动力学的研究现状进行综述, 并对其未来的研究方向进行了展望。

1 Ti-Al 反应扩散动力学

在某一退火温度, 通过 Ti-Al 反应扩散生成的金属间化合物的生长动力学可用其生长厚度 x 和退火时间 t 的关系来描述^[27], 如下式所示:

$$x^{1/n} = K(t-t_0) \quad (1)$$

或者

$$x = k(t-t_0)^n \quad (2)$$

式中, t_0 是孕育时间; K 和 k 是生长动力学常数; n 是生长动力学指数, 其中 $n=1$ 为化学反应控制生长, $n=0.5$ 为晶格扩散或者晶粒几乎不长大情况下的晶格与晶界混合控制生长, $n<0.5$ 为晶粒长大情况下的晶格与晶界混合控制生长, 且晶界扩散占据很大比重^[28]。 K 和 k 均可用 Arrhenius 定律表示:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-Q_k}{RT}\right) \quad (3)$$

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-Q_k}{RT}\right) \quad (4)$$

式中, K_0 和 k_0 是指前因子; Q_k 和 Q_k 是生长激活能, Q_k 和 Q_k 之间的关系可用下式表示:

$$Q_k = Q_k/n \quad (5)$$

这里着重指出, 在各种文献中, 有的研究者采用等式(1)和(3), 而有的研究者则采用等式(2)和(4)来描述 Ti-Al 金属间化合物的生长动力学, 其中一些研究者忽视了 Q_k 和 Q_k 的区别, 错误地将不同文献中的 Q_k 或 Q_k 进行了比较。本文在比较不同研究者的实验结果时, 在一些文献出现 Q_k 而另外一些文献出现 Q_k 的情况下, 将不同文献中的实验结果采用等式(1)、(3)和(5)或等式(2)、(4)和(5)统一处理成 Q_k 或 Q_k 。

1.1 Ti(或 Ti-Al IMC)/Al 固相反应动力学

目前, 一些研究者对 Ti(或 Ti-Al IMC)/Al 固相反应

过程中的 TiAl₃ 相生长动力学进行了研究, 但是不同文献中的动力学指数 n 、动力学常数 K (或 k) 和生长激活能 Q_k (或 Q_k) 等参数差异很大。

Luo 和 Acoff^[29]将冷轧工艺制备的 Ti/Al 复合板在 650 °C 退火 0.5~2 h, 研究发现 TiAl₃ 相的生长为化学反应控制 ($n=1$)。Kraï 等^[30]采用离子镀工艺在 Ti 板上沉积 Al 涂层并在 530~630 °C 温度范围退火 1~20 h。研究发现 TiAl₃ 相的生长为扩散控制 ($n=0.5$)。Fronczek 等^[31]采用爆炸焊工艺制备了 Ti/Al 复合板并在 552 °C 退火 0~100 h, 研究发现 TiAl₃ 相的生长可分为 4 个阶段: 孕育阶段 (0~1.5 h)、化学反应控制生长阶段 (1.5~5 h, $n=1$)、扩散控制生长阶段 (36~100 h, $n=0.48$) 和化学反应与扩散混合控制生长阶段 (5~36 h)。Foadian 等^[32]同样采用爆炸焊工艺制备了 Ti/Al 复合板并在 570、600 和 630 °C 退火 0~260 h, 研究发现, 在 570、600 和 630 °C, TiAl₃ 相的孕育期分别为 0~5 h、0~2 h 和 0 h, 化学反应控制生长阶段的 n 值分别为 0.74、0.63 和 0.93, 扩散控制生长阶段的 n 值分别为 0.56、0.49 和 0.31, 化学反应控制生长阶段的时间范围分别为 5~100 h、2~25 h 和 0~10 h, 化学反应控制生长和扩散控制生长之间的过渡生长阶段由于时间范围较小可忽略。Van Loo 和 Rieck^[33]采用多种工艺制备了 Ti/Al、Ti-2.5at%Al/Al、Ti-5at%Al/Al、Ti-10at%Al/Al、Ti₃Al/Al 和 TiAl/Al 等多种扩散偶, 并在 516~642 °C 温度范围内退火。研究结果显示, 冷压和热浸镀工艺制备的 Ti/Al 扩散偶在退火过程中, TiAl₃ 生成相的生长均存在线性生长 ($n=1.1$) 和抛物线生长 ($n=0.5$) 2 个阶段, 而在真空炉和电弧炉中制备的 Ti/Al 扩散偶在退火过程中, TiAl₃ 生成相的线性生长阶段均可忽略不计; 在真空炉或电弧炉中制备的 Ti-2.5at%Al/Al、Ti-5at%Al/Al、Ti-10at%Al/Al、Ti₃Al/Al 等扩散偶在退火过程中, TiAl₃ 相的生长均可分为线性生长 ($n=1.1$) 和抛物线生长 ($n=0.5$) 2 个阶段, 温度越低, 线性生长阶段持续的时间越长, Ti 合金中含 Al 越多, 线性生长阶段持续的时间越长; TiAl/Al 扩散偶退火过程中不存在线性生长阶段。Zhang 等^[28]将冷轧 Ti/Al 复合板在 525~625 °C 温度范围内退火 0~128 h, 研究发现, 在 525~625 °C 温度范围, TiAl₃ 生成相没有出现明显的孕育期; 在 525 °C, TiAl₃ 相的生长在 0~128 h 为化学反应控制, $n=1.04$; 在 550、575、600 和 625 °C, TiAl₃ 相的生长分为化学反应控制生长和扩散控制生长 2 个阶段, 化学反应控制生长的时间范围分别为 0~32 h、0~16 h、0~4 h 和 0~1 h, n 值分别为 1.03、1.01、0.93 和 1.01, 在扩散控制生长阶段, n 值则分别为 0.52、0.51、0.45 和 0.46。比较特殊的是 Thiyaneshwaran 等^[34]的实验结果, 在 550 和 575 °C, TiAl₃ 生成相在化学反应控制生长

阶段的动力学指数 n 分别为 0.73 和 0.71; 在随后的扩散控制生长阶段, TiAl_3 相的生长速度随时间延长而增大, 其动力学指数 n 分别为 4.24 和 3.78。

除了动力学指数 n 不同外, 不同研究者在相同的退火条件下得到的 TiAl_3 相的厚度也差异很大。例如, Thiyaneshwaran 等^[34]在 575 °C 退火 48 h 后生成的 TiAl_3 相厚度高达 744.7 μm , 而 Zhang^[28]、Xu^[35]和 Zhao^[36]等在相同退火条件下得到的 TiAl_3 相厚度分别为 133.9、6.7 和 24.2 μm 。另外, 不同文献中 TiAl_3 相在相同生长规律下的生长速度常数 K (或 k) 和生长激活能 Q_K (或 Q_k) 同样差异很大。表 1 总结了一些研究者通过 Ti(或 Ti-Al IMC)/Al 固相反应生成的 TiAl_3 相的生长动力学参数, 其中部分文献中的生长动力学常数 k 和生长激活能 Q_k 通过等式 (1) 和 (3) 转换成 K 和 Q_K 。由表 1 可看出, 不同研究者得到的 n 值具有不同的值, 另外, 无论是化学反应生长激活能 Q_{Kc} 还是扩散生长激活能 Q_{Kd} 均

呈现较大差异。部分研究者得到的 TiAl_3 相的动力学常数的对数 $\ln K_d$ 和 $\ln K_c$ 与温度的倒数 $1/T$ 的关系如图 1 所示。由图 1a 可看出, 不同研究者得到的 K_c 值相差非常大, 其中 Zhang 等^[28]得到的 K_c 值最大, 而 Van Loo^[33]和 Kar^[37]等得到的 K_c 值则相对较小, 在 575、600 和 625 °C, Zhang 等^[28]得到的 K_c 值分别是 Van Loo 和 Rieck^[33]得到的 K_c 值的 40.2、42.6 和 45 倍。从图 1b 可看出, 不同研究者得到的 K_d 值可分为 2 组, 组 I 的 K_d 值较大, 对应着较小的扩散生长激活能 Q_{Kd} (分别为 33.69^[28]、33.8^[38]和 105.1 kJ/mol^[30]), 而组 II 的 K_d 值则相对较小, 对应着较大的扩散生长激活能 Q_{Kd} (分别为 245.54^[36]、260.87^[39]和 237 kJ/mol^[40]), 在 550、575、600 和 625 °C, Shimozaki 等^[38]得到的 K_d 值 (图 1b 中最大值) 分别是 Nonaka 等^[40]得到的 K_d 值 (图 1b 中最小值) 的 184.54、69.35、27.63 和 11.53 倍。一些研究者^[28,41-42]认为氧化膜和 TiAl_3 相的晶粒形状及尺寸是导致不同文

表 1 不同研究中 Ti/Al 固相反应生成的 TiAl_3 相生长动力学的比较

Table 1 Comparison of the growth kinetics of TiAl_3 phase formed through Ti/Al solid phase reaction in different studies

Diffusion couple (mass fraction)	Temperature/°C	Time/h★	n	$K_{0c}/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (or $K_{0d}/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Q_{Kc} (or Q_{Kd})/kJ·mol ⁻¹	Refs.
99.6%Ti/99.5%Al	525–625	1/12–1	1	1.57×10^3	195.75	[28]
99.6%Ti/99.0%Al	650	0.5–2	1	-	-	[29]
99.6%Ti/99.5%Al	552	1.5–5	1	-	-	[31]
99.7%Ti/99.99%Al	580–640	2–20	1	3.95	179.50	[33]
99.5%Ti/99.5%Al	600–650	1–4	1	1.2×10^8	295.8	[35]
99.7%Ti/99.5%Al	550–600	0–16	1	240.11	198.02	[36]
99.7%Ti/99.5%Al	600–650	3–24	1	$4.15\times 10^{-7}\blacklozenge$	57.52	[37]
99.6%Ti/99.5%Al	550–625	1–64	0.5	1.22×10^{-11}	33.69	[28]
98.0%Ti/99.99%Al	530–630	1–4	0.5	2.28×10^{-7}	105.1	[30]
TiAl/99.99%Al	516–640	2–25	0.5	1.30×10^{-7}	95.0	[33]
99.7%Ti/99.5%Al	550–600	30–96	0.5	4.54	245.54	[36]
99%Ti/99.9%Al	560–630	6–46	0.5	27.39▲	260.87▲	[38]
98.7%Ti/99.2%Al	500–630	1–25	0.5	3.5	237	[39]
99.5%Ti/99.99%Al	540–650	4–64	0.5	$1.96\times 10^{-11}\blacktriangle$	33.8	[40]
99.9%Ti/99.99%Al	550–625	0–96	0.33–0.55	-	33.1	[41]
99.9%Ti/99.99%Al	625–650	0–96	0.25–0.33	-	296.2	[41]
99.9%Ti/99.6%Al	570–630	1–12.8	0.63–0.93	$1.47\times 10^4\blacklozenge$	232.1	[32]
99.9%Ti/99.6%Al	570–630	12.8–260	0.31–0.56	-	17.4	[32]
99.6%Ti/99.5%Al	552	36–100	0.48	-	-	[31]
99.9%Ti/99.9%Al	575	2–24	0.71	-	-	[34]
99.9%Ti/99.9%Al	575	24–48	3.78	-	-	[34]

★-because the annealing time is different at different annealing temperatures, the annealing time at the highest annealing temperature in these studies is adopted uniformly. ◆-these values are recalculated using Eqs.(1) and (3) when $n=1$ based on the k_c values in Refs.[32] and [37], respectively. ▲-these values are recalculated using Eqs.(1) and (3) when $n=0.5$ based on the k_d values in Refs.[38] and [40], respectively. K_{0c} and Q_{Kc} are the pre-exponential factor and activation energy for chemical reaction-controlled growth ($n=1$), respectively, and K_{0d} and Q_{Kd} are the pre-exponential factor and activation energy for diffusion-controlled growth ($n=0.5$), respectively

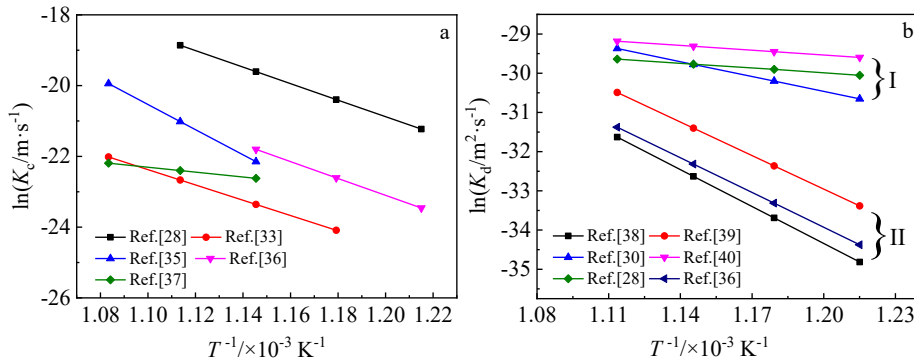


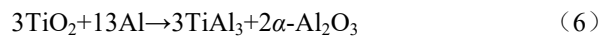
图 1 不同研究者得到的 Ti/Al 固相反应生成的 TiAl₃ 相的 lnK_c 和 lnK_d 与 1/T 的关系

Fig.1 Plot of lnK_c versus 1/T (a) and plot of lnK_d versus 1/T (b) for TiAl₃ phase formed through Ti/Al solid phase reaction obtained by different researchers

献中 Ti/Al 固相反应生成的 TiAl₃ 相的动力学指数 *n*、动力学常数 *K* (*K_c* 或 *K_d*) 和生长激活能 *Q* (*Q_c* 或 *Q_d*) 出现较大差异的主要原因。另外值得一提的是，由于 Ti/Al 和 Ti-Al IMC/Al 固相反应机理相同，Ti-Al 合金（包括 Ti 的固溶体和 Ti-Al 金属间化合物）中的 Al 含量对生长激活能 *Q_c* 或 *Q_d* 没有影响，但对 TiAl₃ 相的动力学常数 *K_c* 或 *K_d* 产生一定影响，其中 Ti-Al 合金的 Al 含量越高，在化学反应控制生长和扩散控制生长 2 个阶段，TiAl₃ 相的生长速度常数 *K_c* 和 *K_d* 均越大^[33]。具体的理论分析可参见文献[43]，此处不再赘述。

一些研究者针对 Ti 和 Al 的氧化膜对 Ti/Al 固相反应中 TiAl₃ 生成相的形核与长大的影响进行了深入研究。Nonaka 等^[40]将 Ti/Al 和 Ti-5at%O/Al 扩散偶在 500~600 °C 温度范围退火。研究发现，在 500~600 °C 温度范围，2 种扩散偶在退火过程中生成的 TiAl₃ 相的生长均遵循抛物线规律，但在 Ti/Al 扩散偶中 TiAl₃ 生成相的 *K_d* 值为 Ti-5at%O/Al 扩散偶中 TiAl₃ 生成相的 *K_d* 值的 2~3 倍；另外，在 Ti/Al 扩散偶中形成的 TiAl₃ 相较平直，而在 Ti-5at%O/Al 扩散偶中形成的 TiAl₃ 相则厚薄不均，其中在 Ti-5at%O 合金富 O 区域附近的 TiAl₃ 相的厚度相对较小。Nonaka 等^[40]认为，在退火初期，Al 和 O 原子在 Ti-5at%O/Al 界面形成 Al₂O₃ 氧化膜，随着 TiAl₃ 相的生长，O 原子穿过 TiAl₃ 相并在 TiAl₃/Al 界面与 Al 继续反应形成 Al₂O₃ 氧化膜，Al₂O₃ 氧化膜对 Al 和 Ti 的扩散起阻碍作用，所以在 Ti-5at%O/Al 扩散偶中生成的 TiAl₃ 相的 *K_d* 值比 Ti/Al 扩散偶中生成的 TiAl₃ 相的 *K_d* 值小。Zhang 和 Liu^[42]采用超声波焊接制备了 Ti/Al 复合板并在 500、550 和 600 °C 退火 0~360 h。研究发现，在 500 °C，TiAl₃ 相在时间范围很大的初始阶段（0~96 h）的生长速度极为缓慢，在 550 和 600 °C，TiAl₃ 相生长极为缓慢的时间范围则很小；在 Ti/Al 界面主要为 TiO₂ 氧化膜，随

着退火时间的延长，TiO₂ 氧化膜在 Ti/TiAl₃ 界面逐渐变薄直至消失。Zhang 和 Liu^[42]认为在退火过程中 TiO₂ 和 Al 发生如下反应：



通过以上反应，TiO₂ 氧化膜逐渐耗尽，生成的 Al₂O₃ 颗粒则弥散分布于 TiAl₃ 相中。Thuillard 等^[44]将 Al/Al₂O₃/Ti 复合膜在 400~550 °C 温度范围内退火。研究发现，Al₂O₃ 氧化膜会阻碍 TiAl₃ 相在 Ti/Al₂O₃ 界面形核，另外，较厚的 Al₂O₃ 氧化膜会阻碍 Al 原子的扩散从而降低 TiAl₃ 相的生长速度，而较薄的 Al₂O₃ 氧化膜对 Al 原子的扩散影响较小。Fadaenia 和 Raiszadeh^[45]采用复合铸造法制备了 Ti/Al 复合棒，然后将 Ti/Al 复合棒从室温加热到 652.6 °C 并保持一段时间。研究发现，加热前的 Ti/Al 复合棒界面存在 TiO₂、TiO 和 Al₂O₃ 等氧化膜，当将 Ti/Al 复合棒加热到 652.6 °C，TiO₂ 在 Ti/Al 界面消失，同时在 Ti/Al 界面存在 Ti₂O、TiO、TiAl₃ 和 Al₂O₃ 等相。Fadaenia 和 Raiszadeh^[45]认为 Al 原子从 Al₂O₃ 氧化膜中扩散穿过后与 TiO₂ 发生如下系列反应：

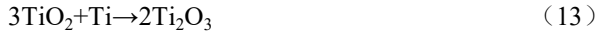


通过上述反应，TiO₂、TiO 及 Ti₂O 逐渐消失，最终生成 TiAl₃ 和 Al₂O₃ 相。Rarlow^[46]等也研究了 TiO₂ 和 Al 的固相反应，研究发现，中间产物为氧化物 TiO 和 γ-Al₂O₃，最终产物为 TiAl₃ 和 α-Al₂O₃。Rarlow^[46]等提出如下 TiO₂ 和 Al 的中间反应：

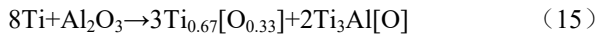


实际上，Al 和 Ti 作为活泼金属，在自身表面极易生成氧化膜。因此，在 Ti/Al 界面上，Ti 和 Al 之间除了以新

鲜界面结合以外,氧化膜 Al_2O_3 、 TiO_2 和金属基体间或者氧化膜相互之间可形成 Ti/TiO_2 、 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2/Al 、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等界面。退火时,除了 Ti/Al 和 Al/TiO_2 界面反应以外, TiO_2 和 Al_2O_3 、 Ti 和 TiO_2 以及 Ti 和 Al_2O_3 之间也可发生界面反应。Tao 等^[47]研究发现 Ti 和 TiO_2 在 Al 熔点以下发生如下界面反应:



通过上述反应生成含氧量较低的 Ti_2O_3 和 TiO 相,另外 O 原子扩散进入 Ti 中形成 $\text{Ti}(\text{O})$ 固溶体,反应扩散的结果使得 TiO_2 厚度减小。Selverian 等^[48]研究发现 Ti 和 Al_2O_3 在 Al 熔点以下发生如下界面反应:



通过上述反应生成了溶解较多 O 原子的 $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})$ 相和 $\text{Ti}_{0.67}[\text{O}_{0.33}]$ 饱和固溶体相,反应的结果导致 Al_2O_3 被消耗。Omari 等^[49]将 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 扩散偶在 600°C 退火,研究发现,在 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面生成一种无定型的混合正离子固溶体 $\alpha\text{-ATO}$ 相, $\alpha\text{-ATO}$ 相是 Al 离子扩散进入 TiO_2 形成的固溶体。

综合上述研究结果,可以粗略地描述在 TiO_2 和 Al_2O_3 氧化膜存在情况下的 Ti/Al 固相反应机理,如图 2 所示。图 2a 为有氧化膜存在情况下的 Ti/Al 界面未退火时的初始状态;当退火一段时间,如图 2b 所示,在 Ti/Al

界面发生一系列反应形成各种 Ti-Al-O 化合物,包括 Ti_3Al 、 TiO 、 Ti_2O 、 Ti_2O_3 、 Al_2O_3 和 TiAl_3 等中间相,考虑到反应的复杂性,可将各种反应生成物在图 2b 中统一用 $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ 表示,另外, Al 和 O 会扩散到 Ti 中形成 $\text{Ti}(\text{Al}, \text{O})$ 固溶体,反应的结果使得 Al_2O_3 和 TiO_2 厚度减小;随着退火时间的延长,如图 2c 所示, TiO_2 和部分中间生成相 (Ti_3Al 、 TiO 、 Ti_2O 和 Ti_2O_3 等) 会在后续的界面反应中被消耗,同时生成 TiAl_3 和颗粒状的 Al_2O_3 相,剩余的原 Al_2O_3 氧化膜会发生破裂,一部分被生成的 TiAl_3 相包裹,另一部分则存在于 Al/TiAl_3 界面上;随着退火时间的进一步延长,如图 2d 所示, TiAl_3 相厚度继续增大,由于 Al_2O_3 和 TiAl_3 之间几乎不发生反应, Al_2O_3 颗粒仍残留于 TiAl_3 相中,而在 Al/TiAl_3 界面上存在的 Al_2O_3 氧化膜,由于对 Al 原子扩散的阻碍,使得与 Al_2O_3 氧化膜接触的 TiAl_3 相的厚度相对较小。对于 Ti-Al IMC (包括 Ti_3Al 、 TiAl 和 TiAl_2 相),其表面氧化膜一般为 Ti 的氧化膜 (TiO 、 Ti_2O_3 和 TiO_2) 和 Al 的氧化膜 Al_2O_3 的混合^[50]。 Al 含量小于 $50\text{at}\%$ 的 Ti_3Al 能够和 Al_2O_3 反应,使得 Al_2O_3 分解, Al 和 O 溶解于 Ti_3Al 相中生成 $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Al}, \text{O})$ 固溶体或生成 $\text{TiAl}(\text{Al}, \text{O})$ 相;而 TiAl 和 TiAl_2 相则不与 Al_2O_3 发生反应,但能够溶解少许 Al 和 O 原子^[51-52]。因此,图 2 也适用于有氧化膜存在情况下的 Ti-Al IMC/ Al 固相反应。

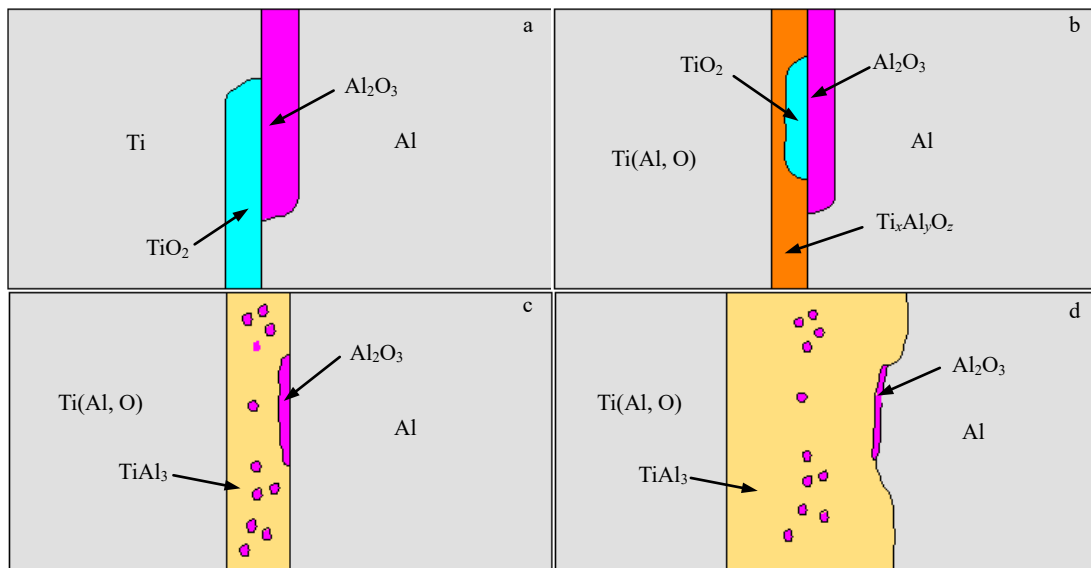


图 2 氧化膜存在情况下的 Ti/Al 固相反应示意图

Fig.2 Schematic diagrams of Ti/Al solid phase reaction in the presence of oxide films: (a) initial contact between solid Ti and solid Al in the presence of Al_2O_3 and TiO_2 oxide films; (b) the intermediate phase $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ which mainly includes TiO , Ti_2O_3 , $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})$, TiAl_3 and Al_2O_3 phases, is formed through interfacial reactions, and the $\text{Ti}(\text{Al}, \text{O})$ solid solution is formed owing to the large solubility of Al and O in solid Ti , which causes TiO_2 and Al_2O_3 oxide films are consumed; (c) some intermediate phases, such as TiO , Ti_2O_3 , $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})$ are transformed to TiAl_3 and Al_2O_3 due to further reaction and diffusion, which causes TiO_2 oxide film is exhausted and Al_2O_3 oxide film is further consumed; (d) the TiAl_3 layer continues to thicken

根据氧化膜存在情况下的 Ti/Al 固相反应机理, 可对不同文献中 Ti/Al 固相反应中 TiAl₃ 生成相的动力学指数 n 、动力学常数 K (K_c 或 K_d) 和生长激活能 Q (Q_c 或 Q_d) 存在很大差异的现象进行相应的解释。Ti-Al 金属间化合物的生长一般都会经历孕育期、化学反应控制生长 ($n=1$)、化学反应和扩散混合控制生长以及扩散控制生长 ($n \leq 0.5$) 等 4 个阶段^[43]。由于 Ti/Al 扩散偶的制备方法、原材料成分及退火条件不同, TiAl₃ 相生长的 4 个阶段出现的时间范围会有所不同。文献[29-30]中的 TiAl₃ 相的生长动力学常数 n 之所以出现单一值, 主要是由于这些文献中的退火时间范围恰好处于 TiAl₃ 相的某一生长阶段, 或者其他的生长阶段被忽略。Gusak 等^[53]认为, 当异种金属扩散偶中某一种金属原子在另一种金属固溶体中的扩散深度达到 nm 量级即可沉淀析出金属间化合物相。因此, 根据 Ti 在 Al 中的扩散系数^[54]和 Al 在 Ti 中的扩散系数^[55]可推知, 如果 Ti 和 Al 以新鲜界面接触, 在 500 °C 以上的退火温度, TiAl₃ 相的孕育期短到可忽略不计, 这可从 Zhang 等^[28]的实验结果得到验证。在文献[31-32]中之所以出现了较长的孕育期, 其原因可能如下: (1) Ti/Al 界面存在氧化膜, Ti 和 Al 原子在 TiO₂ 和 Al₂O₃ 氧化膜中的扩散系数极小, 因此, TiAl₃ 相的形核与长大被抑制; (2) 文献中出现的所谓孕育期并不是理论上 TiAl₃ 相开始析出的时间, 而是将不同退火时间得到的 TiAl₃ 相厚度按等式 (1) 或 (2) 进行数学处理时得到的 t_0 值, 与实际的孕育期存在一定差异。一些研究者得到的 K_c 值之间存在较大差异 (图 1a) 的原因也主要与 Ti/Al 界面存在氧化膜有关。例如, 文献[33,37]中的 K_c 值比文献[28]中的 K_c 值小得多, 这可能是因为氧化膜阻碍了 Al 和 Ti 原子的扩散, 使得 Ti/Al 反应初期的 TiAl₃ 相的生长不再是化学反应控制生长, 而变成氧化膜控制生长。在文献[32,42]中, 在由化学反应控制 (或氧化膜控制) 生长到扩散控制生长的过渡生长阶段, TiAl₃ 相的生长速度急剧增大, 这可归因于 TiO₂ 氧化膜的消失以及 Al₂O₃ 氧化膜的破碎。同样氧化膜的消失与破碎的理论也可解释 Thiyaneeswaran 等^[34]得到的 TiAl₃ 相在扩散控制生长阶段的 n 值 (在 550 和 575 °C 分别为 4.24 和 3.78) 远大于 0.5 的实验结果, 即 Thiyaneeswaran 等^[34]实验中所宣称的扩散控制生长阶段实际处于由化学反应控制生长到扩散控制生长的过渡生长阶段。

在扩散控制生长阶段, 随着 TiO₂ 氧化膜的耗尽以及 Al₂O₃ 氧化膜的破碎, 残存的 Al₂O₃ 氧化膜尽管仍会在局部阻碍 TiAl₃ 相的生长, 但不再是造成各文献中扩散生长动力学常数 K_d 值以及扩散生长激活能 Q_d 值差异较大 (图 1b) 的主要原因, 而是代之以 TiAl₃ 相的形状及尺寸。Zhang 和 Liu^[56]将超声波焊接工艺制备的 Ti/Al 复合

板在 600 和 630 °C 退火。研究发现, 在 20~48 h 时间范围内, 在相同的退火时间, 630 °C 退火得到的 TiAl₃ 相厚度小于 600 °C 退火得到的 TiAl₃ 相厚度, 600 °C 退火 20 和 48 h 得到的 TiAl₃ 相的晶粒尺寸均为 1.5 μm 左右, 而 630 °C 退火 20 和 48 h 得到的 TiAl₃ 相的晶粒尺寸分别为 3.6 和 12.9 μm。Zhang 和 Liu^[56]认为晶界扩散在 TiAl₃ 相中占据主要地位, 630 °C 虽然比 600 °C 更使得 TiAl₃ 相的有效互扩散系数增加, 但同时 630 °C 下得到的较大尺寸的 TiAl₃ 晶粒又使得其有效互扩散系数减小, 当 TiAl₃ 晶粒尺寸增加对其有效互扩散系数的影响超过温度升高对其有效互扩散系数的影响时, 则在 630 °C 退火比在 600 °C 退火得到的 TiAl₃ 相厚度更小。为了解释图 1b 中不同研究者得到的 K_d 值以及 Q_d 值差异较大的原因, Zhang 等^[28]将 K_d 值转换成有效互扩散系数 D_β , 两者之间的关系可用下式表示:

$$D_\beta = \frac{(N_{Ti}^{TiAl_3} - N_{Ti}^+)(N_{Ti}^+ - N_{Ti}^-)}{N_{Ti}^+ - N_{Ti}^-} \cdot \frac{K_d}{2\Delta N_{Ti}^{TiAl_3}} \quad (16)$$

式中, $N_{Ti}^{TiAl_3}$ 为 Ti 在 TiAl₃ 相中的摩尔分数; N_{Ti}^+ 和 N_{Ti}^- 分别为 Ti (或 Ti-Al IMC)/Al 扩散偶中 Ti (或 Ti-Al IMC) 和 Al 基体中 Ti 的摩尔分数, $\Delta N_{Ti}^{TiAl_3}$ 为 Ti 在 TiAl₃ 相中的溶解度间隙。 D_β 可用 Arrhenius 定律表示, 所对应的激活能为有效扩散激活能 Q_β 。由于 $N_{Ti}^{TiAl_3}$ 、 N_{Ti}^+ 、 N_{Ti}^- 和 $\Delta N_{Ti}^{TiAl_3}$ 在 Ti/Al 固相反应温度范围内基本为恒值, 由式 (16) 可看出, K_d 与 D_β 值成正比, Q_d 和 Q_β 值相等。有效互扩散系数 D_β 的大小取决于晶格扩散系数 D_v 和晶界扩散系数 D_{gb} 的综合贡献, 可用下式表示:

$$D_\beta = \frac{q\delta}{d} D_{gb} + D_v \quad (17)$$

式中, q 是取决于 TiAl₃ 晶粒形状的因子; δ 是 TiAl₃ 晶界层的宽度; d 是 TiAl₃ 晶粒的尺寸。 D_{gb} 和 D_v 同样均可用 Arrhenius 定律表示, 相对应的扩散激活能分别用晶界扩散激活能 Q_{gb} 和晶格扩散激活能 Q_v 表示, 其中 TiAl₃ 相的 Q_{gb} 值可粗略近似为 Q_v 值的 0.5 倍。由等式 (16) 和 (17) 可看出, 晶格扩散和晶界扩散所占的比重不同是导致不同文献中 K_d (或 Q_d) 存在较大差异的原因。如果在整个退火温度范围内晶格扩散占据主要地位, 则有效扩散系数 D_β 或生长动力学常数 K_d 较小, 有效扩散激活能 Q_β (或 Q_d) 接近晶格扩散激活能 Q_v , 图 1b 中组 I 的实验结果符合此特征, 因此可认为在组 I 中的 TiAl₃ 相内晶格扩散占据主要地位; 如果在整个退火温度范围内晶界扩散占据主要地位, 则有效扩散系数 D_β 较大且扩散激活能 Q_β 接近或小于晶界扩散激活能 Q_{gb} , 其中晶粒尺寸 d 随温度升高变得越大, 则激活能 Q_β (或 Q_d) 越小。图 1b 中的组 II 中的实验结果符合此特征, 因此可认为在组 II 中的 TiAl₃ 相中晶界扩散占据主要地位。

1.2 Ti(或 Ti-Al IMC)/Al 固-液反应动力学

对于 Ti(或 Ti-Al IMC)/Al 固-液反应动力学, 不同的研究者^[57-60]采用不同的研究对象对其进行描述, 例如, 单位时间生成的(Al+TiAl₃)两相层的厚度 x_l (m/s)、单位时间生成的等效 TiAl₃ 相厚度 x_c (m/s) 以及单位时间溶解的 Ti(或 Ti-Al IMC)厚度 x_{Ti} (m/s)(或 $x_{Ti-Al IMC}$ (m/s))。描述这些研究对象的动力学常数 K 可以相互转换, 例如, 假设 TiAl₃ 相在平行于扩散方向截面的任何深度的 (Al+TiAl₃)两相层中的面积分数 S_f 均相等, 则 x_c 与 x_l 之比为 $S_f^{1/2}$; 再比如, 在 Ti 在 Al 液中已饱和的情况下, 溶解的 Ti 全部用来生成 TiAl₃ 相, 则 x_{Ti} 与 x_c 之比约为 1/3.73。另外, 动力学常数 K 还可用不同的单位表示, 例如, 对于 Ti 的溶解, 除了单位时间溶解的厚度 x_{Ti} (m/s) 以外, 还有单位时间单位面积溶解的质量 M_{Ti} (kg/(m².s)) 和单位时间单位面积溶解的摩尔数

m_{Ti} (mol/(m².s)) 等, 这些单位也可以相互换算。

表 2 为部分研究者得到的 Ti/Al 固-液反应的动力学参数, 其中不同文献中的动力学常数 K 的单位均被换算为 m/s。从表 2 可看出, (Al+TiAl₃)两相层厚度、Ti 的溶解厚度以及生成的 TiAl₃ 相的厚度与退火时间的关系基本都遵循或接近线性关系 ($n=1$), 即化学反应控制生长。图 3 为不同研究者得到的 TiAl₃ 相的化学反应动力学常数 K_c 的对比, 其中文献[58]中的 Ti 的溶解厚度被换算成 TiAl₃ 相的厚度。从图 3 可看出, 在 700~900 °C 温度范围, 不同研究者得到的同温度下的 K_c 值差距并不大, 其中, 在 800 °C, 各 K_c 值互相非常接近; 在 700 °C, 最大 K_c 值约为最小 K_c 值的 3.57 倍; 在 900 °C, 最大 K_c 值约为最小 K_c 值的 1.88 倍。

Zhang 等^[57]在假设 Ti/Al 固-液反应生成的 TiAl₃ 相为一维平面生长并且 Ti 在 Al 液中能够充分扩散情况下, 将

表 2 不同文献中的 Ti/Al 固-液反应的动力学参数

Table 2 Kinetics parameters of Ti/Al solid-liquid reaction in different references

Study focus	Temperature/K	Time/ks★	Diffusion couple (mass fraction)	n	$K_{0c}/m\cdot s^{-1}$	$Q_{kc}/kJ\cdot mol^{-1}$	Refs.
(Al+TiAl ₃)	948-1023	0.3-2.7	99.6%Ti/99.5%Al	1.23-1.43	2.31×10^{-2}	97.61	[57]
TiAl ₃	948-1023	0.3-2.7	99.6%Ti/99.5%Al	0.98-1.09	5.0×10^{-3}	94.20	[57]
Ti	973-1193	9-14.4	99.75%Ti/99.99%Al	1	9.6×10^{-4}	92.4±8.4	[58]
(Al+TiAl ₃)	973-1193	9-14.4	99.75%Ti/99.99%Al	1	1.5×10^{-2}	96.6±8.4	[58]
(Al+TiAl ₃)	973-1173	2.25-6.3	Ti/(Ti-saturated Al)	1	0.219◆	123.46◆	[59]
TiAl ₃	973-1173	2.25-6.3	Ti/(Ti-saturated Al)	1	0.134◆	126.79◆	[59]
TiAl ₃	973-1173	0.74-2.37	99.9%Ti/99.99%Al	1	9.45×10^{-6} ▲	39.16▲	[60]

★-because the annealing time is different at different annealing temperatures, the annealing time at the highest annealing temperature in these studies is adopted uniformly; ◆-these values are recalculated using the data of Table 3 in Ref.[59]; ▲-these values are recalculated using the data of Table 1 in Ref.[60]

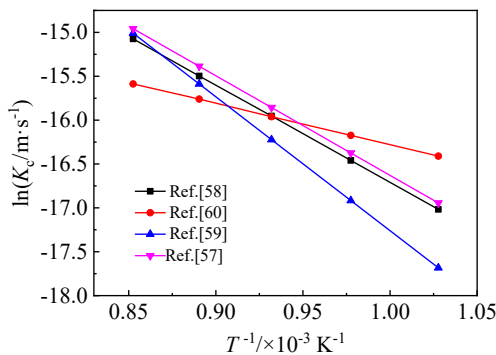


图 3 不同研究者得到的 Ti/Al 固-液反应生成的 TiAl₃ 相的 $\ln K_c$ 与 $1/T$ 的关系

Fig.3 Plots of $\ln K_c$ versus $1/T$ for TiAl₃ phase formed through Ti/Al solid-liquid reaction obtained by different researchers

Ti/Al 固-液界面反应生成的 TiAl₃ 相的生长速度 dx/dt 用包含 Ti 和 Al 原子在 TiAl₃ 相中的扩散、Ti 和 Al 化学反应形成 TiAl₃ 以及 TiAl₃ 相的溶解等过程的等式表示如下:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_c^I}{1 + \frac{k_c^I x}{k_d^I}} + \frac{k_c^{II}}{1 + \frac{k_c^{II} x}{k_d^{II}}} - \frac{c_s k}{\rho_{TiAl_3} \varphi} \exp\left(-\frac{kSt}{V}\right) \quad (18)$$

式中, k_c^I 和 k_c^{II} 分别为 TiAl₃ 相在 Ti/TiAl₃(I)和 Al/TiAl₃(II) 界面的化学反应速度常数; k_d^I 和 k_d^{II} 分别为 TiAl₃ 相在界面 I 和 II 的扩散生长速度常数; x 是 TiAl₃ 相的厚度; t 是退火时间; c_s 是 Ti 在 Al 液中的溶解度; S 是 TiAl₃ 相与 Al 液接触的面积; V 是 Al 液的体积; ρ_{TiAl_3} 是 TiAl₃ 相的密度; φ 是 Ti 在 TiAl₃ 相中的摩尔分数; k 是溶解速度常数。由式 (18) 可看出, TiAl₃ 相的生成速度取决于界面反应生成速度 (右侧前两项) 和溶解速度 (右侧最

后项)的差值。在 Al 液未饱和时, TiAl_3 相的厚度一般取决于其溶解程度。假设 k 和 S 为定值, TiAl_3 相在 Al 液中的溶解程度取决于 Ti 原子在 Al 液中的溶解度 c_s 、Al 液的体积 V 以及固-液反应时间 t 。在 c_s 和 V 一定的情况下, 在固-液反应的初期, TiAl_3 相通过化学反应生成后随即被溶解到 Al 液中, 所以 Ti 的消耗速度较大而界面 TiAl_3 厚度增长速度很小甚至不增长, 固-液界面的 TiAl_3 相厚度很小; 随着固-液反应时间 t 的延长, TiAl_3 相的溶解速度减小, 界面 TiAl_3 相的厚度增长速度变大。在固-液反应时间 t 一定的情况下, Al 液体积 V 越大和/或溶解度 c_s 越高, 则 TiAl_3 溶解的速度越快, 越多的 Ti 原子溶解到 Al 液中导致固-液界面上的 TiAl_3 相厚度越小甚至不存在。如果 Ti 原子在 Al 液中达到饱和, TiAl_3 相则停止溶解, 此时 TiAl_3 相的生长速度由等式 (18) 右侧的前两项决定。一般情况下, 由于 TiAl_3 颗粒剥落到 Al 液中形成 $(\text{Al}+\text{TiAl}_3)$ 两相界面层, 导致 Ti/Al 固-液界面上的 TiAl_3 紧密层较薄, 因此, Ti 和 Al 原子很容易扩散通过 TiAl_3 紧密层。由等式 (18) 可看出, 当 TiAl_3 紧密层 x 较小时, TiAl_3 相的生长主要由化学反应速度常数 k_c^I 和 k_c^{II} 决定, 即 TiAl_3 相的生长厚度和 Ti 的溶解厚度与退火时间均遵循线性关系 ($n=1$), 表 2 列出的几位研究者的实验结果均符合此关系。另外, 在不同的退火时间, 如果 TiAl_3 相在 $(\text{Al}+\text{TiAl}_3)$ 两相层中近似保持相同的体积分数, 则 $(\text{Al}+\text{TiAl}_3)$ 两相层厚度与退火时间也遵循线性关系, 文献[57]中的 $(\text{Al}+\text{TiAl}_3)$ 两相层的动力学指数 n 之所以大于 1, 是因为 TiAl_3 相在 $(\text{Al}+\text{TiAl}_3)$ 两相层中的体积分数随退火时间延长而减小。当 Al 液剩余较少时, TiAl_3 颗粒脱落变得困难, 则 TiAl_3 紧密层的厚度会增加, 此时 Ti 和 Al 原子在 TiAl_3 相中的扩散逐渐成为控制生长环节, TiAl_3 相的生长由化学反应控制逐渐转变为扩散控制, $(\text{Al}+\text{TiAl}_3)$ 两相层厚度增长速度逐渐减小, 此种情况在文献[61]中出现。当 $(\text{Al}+\text{TiAl}_3)$ 两相层外侧的 Al 液耗尽, 在后续的 Ti/Al 固-液反应过程, $(\text{Al}+\text{TiAl}_3)$ 两相层厚度不再变化, 但 $(\text{Al}+\text{TiAl}_3)$ 两相层中的 Al 液进一步被消耗, 使得 TiAl_3 相在 $(\text{Al}+\text{TiAl}_3)$ 两相层的体积分数逐渐增加, 此种情况在文献[62]中出现。

对于 Ti-Al IMC/Al 固-液反应, 当 Al 液未饱和时, 显然溶解同样厚度的 TiAl_3 相所需消耗的 Ti-Al IMC 的厚度要大于纯 Ti 的厚度, 所以 Ti-Al IMC 的消耗速度大于纯 Ti 的消耗速度, 其中 Ti-Al IMC 含 Al 越多, 消耗速度越快。当 Al 液饱和后, TiAl_3 相的生长由式 (18) 右侧前两项所决定, 与 Ti/Al 固相反应相同, 无论是在化学控制生长还是扩散控制生长阶段, Ti-Al IMC/Al 固-液反应生成 TiAl_3 相的速度均大于 Ti/Al 固-液反应生成 TiAl_3 相的速度, Ti-Al IMC 含 Al 量越大, TiAl_3 相的生长速度常

数 K_c 或 K_d 越大。具体理论分析可参见文献[43]。

氧化膜的存在会极大的影响 Ti/Al 固-液反应动力学。鉴于此, 一些研究者对氧化膜存在情况下的 Ti/Al 固-液反应界面生成相的组织演变规律进行了深入的研究。Harach 和 Vecchio^[63]将 Ti/Al 复合箔放置于大气环境中热压连接, 热压温度范围为 653~668 °C。研究发现, 在 Ti/Al 复合箔的界面上主要存在 Al_2O_3 薄膜; 在 Ti/Al 固-液反应初期, 由于 Al_2O_3 氧化膜能够减慢或阻止 Al 和 Ti 原子的扩散且能够减小 TiAl_3 相的形核率, TiAl_3 相在 Ti/ Al_2O_3 界面生长速度缓慢, TiAl_3 相厚度与退火时间呈线性关系, 其生长速度仅为 0.06 $\mu\text{m}/\text{min}$, 为氧化膜控制生长; 当 Al_2O_3 氧化膜破裂后, Ti 和 Al 液直接接触, TiAl_3 层生长速度增加, 破裂的 Al_2O_3 氧化膜被卷入 Al 液中, 由于内应力的作用, TiAl_3 颗粒也从 TiAl_3 层脱落到 Al 液中形成 $(\text{Al}+\text{TiAl}_3)$ 两相界面层; $(\text{Al}+\text{TiAl}_3)$ 两相界面层厚度与退火时间同样遵循线性关系, 其生长动力学常数为 1 $\mu\text{m}/\text{min}$, 此时为化学反应控制生长。Fadaeinia 和 Raiszadeh^[45]将复合铸造法制备的 Ti/Al 复合棒从室温加热到 700 °C 并保持一段时间。研究发现, TiO_2 及中间产物 TiO 和 Ti_2O 全部消失, 最终在 Ti/Al 界面只剩余 Al_2O_3 和 TiAl_3 相。Fadaeinia 和 Raiszadeh^[45]认为 Al 原子从 Al_2O_3 氧化膜的各种缺陷处扩散穿过, 然后和 TiO_2 氧化膜按照等式 (7)~(10) 的中间化学反应生成 TiAl_3 和 Al_2O_3 , 同时 TiO_2 被消耗, 而原 Al_2O_3 氧化膜发生破裂并分散到 Al 液中。

在 Al 熔点以上, 除了 Al 液和 TiO_2 发生界面反应外, TiO_2 和 Al_2O_3 、Ti 和 TiO_2 以及 Ti 和 Al_2O_3 之间也会发生界面反应。例如, TiO_2 和 Al_2O_3 发生反应形成 $\text{Al}_{0.95}\text{Ti}_{2.05}\text{O}_5$ 介稳相^[48]或 Al_2TiO_5 相^[64], Ti 会在高温由 α -Ti 转变为 β -Ti, β -Ti 与 Al_2O_3 在高温发生界面反应生成 α -Ti(O, Al)、 $\text{Ti}_3\text{Al(O)}$ 和 TiAl(O) 等相^[65]。综合前人的研究成果, 可以在 Fadaeinia 和 Raiszadeh^[45]提出的存在氧化膜 TiO_2 和 Al_2O_3 情况下的 Ti/Al 固-液反应扩散机理的基础上, 将有氧化膜存在的 Ti/Al 固-液反应机理概括如下: (a) 在初始时刻, Ti 和 Al 基体被氧化膜 Al_2O_3 和/或 TiO_2 以及界面间的空气所隔绝 (图 4a)。(b) 当退火一段时间, Ti、Al 基体金属和氧化膜之间发生反应扩散形成各种中间生成相, 如 Ti_3Al 、 TiAl 、 TiO 、 Ti_2O_3 和 Al_2O_3 等相, 在此统一用 $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ 表示 (图 4b)。(c) 随着退火时间的延长, 一些中间生成相通过进一步反应被消耗, 最终产物变成 TiAl_3 和 Al_2O_3 相, 同时初始的 Al_2O_3 氧化膜局部发生破裂而使得 Ti 和 Al 液直接接触形成较厚的 TiAl_3 层 (图 4c)。(d) 随着退火时间的进一步延长, TiAl_3 颗粒从 TiAl_3 层剥落到 Al 液中形成 $(\text{Al}+\text{TiAl}_3)$ 两相层, Al_2O_3 氧化膜也发生破碎并脱落到 Al 液中 (图 4d)。与

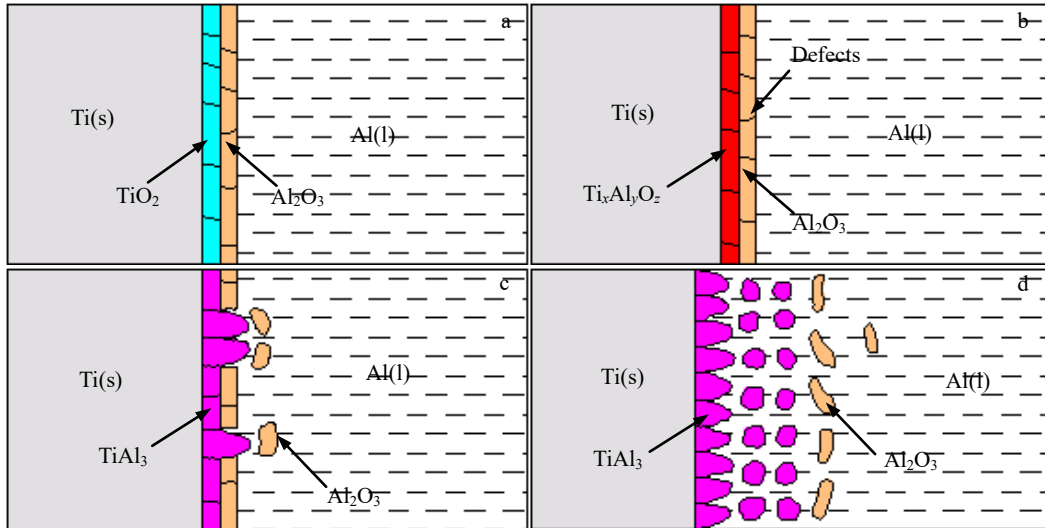


图 4 氧化膜存在情况下的 Ti/Al 固-液界面反应示意图

Fig.4 Schematic diagrams of Ti/Al solid-liquid reaction in the presence of oxide films: (a) initial contact between solid Ti and liquid Al in the presence of TiO_2 and Al_2O_3 oxide films; (b) the intermediate phase $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ which mainly includes TiO , Ti_2O_3 , TiAl(O) , $\text{Ti}_3\text{Al(O)}$, TiAl_3 and Al_2O_3 phases, is formed through interfacial reactions; (c) Al_2O_3 oxide film ruptures and is expelled into liquid Al in local regions owing to the internal stress formed between TiAl_3 and Al_2O_3 as well as the convection of liquid Al, which causes the liquid Al and TiAl_3 phase contact and reaction directly; (d) $(\text{TiAl}_3+\text{Al})$ interfacial layer thickens continuously, and Al_2O_3 oxide film is peeled off and expelled into liquid Al

有氧化膜存在情况下的 Ti-Al IMC/Al 固相反应相类似, 图 4 同样适用于有氧化膜存在情况下的 Ti-Al IMC/Al 固-液反应。根据以上分析可知, 在 TiO_2 氧化膜耗尽和 Al_2O_3 氧化膜破碎前, 氧化膜的存在会极大地影响 Ti/Al 固-液反应界面层的生长动力学。在文献[66-67]中, 正是由于氧化膜的存在, $(\text{Al}+\text{TiAl}_3)$ 两相层厚度在初始很长一段时间内变化很小, 然后厚度突然增加, 造成 Ti/Al 固-液反应界面层的生长在整个退火时间范围内没有规律可循。

1.3 Ti(或 Ti-Al IMC)/Ti-Al IMC 固相反应动力学

对于 Ti(或 Ti-Al IMC)/Ti-Al IMC 固相反应界面生成相的生长动力学, 一些研究者同样进行了深入研究。Van Loo 和 Rieck^[68]将 Ti/TiAl₃、Ti/TiAl、Ti₃Al/TiAl₂、Ti/TiAl₂、Ti₃Al/TiAl₃ 和 TiAl/TiAl₃ 等扩散偶在 700~972 °C 温度范围(含 Ti 的扩散偶在 880 °C 以下温度)退火处理。研究发现, 通过不同扩散偶生成的 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相的动力学指数 n 和扩散生长激活能 Q_k 均相等, 动力学指数 n 分别为 0.33、0.37 和 0.42, 扩散生长激活能 Q_k 分别为 82.35、86.84 和 99.44 kJ/mol, 另外, Ti/TiAl₃ 扩散偶退火生成的 $(\text{Ti}_3\text{Al}+\text{TiAl}+\text{TiAl}_2)$ 界面层的动力学指数 n 和扩散生长激活能 Q_k 分别为 0.4 和 82.06 kJ/mol。Van Loo 和 Rieck^[68]认为 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相的动力学指数 n 之所以小于 0.5, 是由于晶界扩散在 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相中占据主要地位。Pan 和 Luzzi^[69]将真空扩散焊制备的

Ti/TiAl 扩散偶在 700~900 °C 温度范围退火 2~20 h。研究发现, Ti/TiAl 界面的 Ti₃Al 生成相的动力学指数 n 和扩散激活能 Q_k 分别为 0.5 和 99.98 kJ/mol, 另外 Ti₃Al 相的互扩散系数远大于其晶格扩散系数。因此, Pan 和 Luzzi^[69]认为晶界扩散在 Ti₃Al 相中占据主要地位。Oh 等^[70]采用热轧工艺制备了 Ti/Al 复合板并在 1000 °C 退火制成 Ti/TiAl₃ 复合板, 然后将 Ti/TiAl₃ 复合板在 800~1000 °C 温度范围退火 1~100 h。研究发现, 在 Ti/TiAl₃ 界面生成的 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相的生长动力学指数 n 在 800~1000 °C 温度范围内均为 0.5, 扩散激活能 Q_k 分别为 88.74、147.35 和 114.70 kJ/mol。Oh 等^[70]认为在 800~1000 °C 温度范围内 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相的生长主要为晶格扩散控制。Shimozaki 等^[71]将 Ti/TiAl₃ 扩散偶在 1000 °C 退火 25~200 h。研究发现, 在 1000 °C, Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 生成相的动力学指数 n 均为 0.5, Ti₃Al 相的互扩散系数与其晶格扩散系数相差 1~3 个数量级, 同样 TiAl 相的互扩散系数与其晶格扩散系数也相差 1 个数量级以上。因此, Shimozaki 等^[71]认为 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相的生长主要为晶界扩散控制。邓大庆^[72]将 Ti/TiAl₃ 扩散偶在 630、750、900、1050 和 1150 °C 退火 20 min~40 h。研究发现, 在 630~900 °C 温度范围, 在 Ti/TiAl₃ 界面生成 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 等 3 种相, 在 1050 和 1150 °C 则生成 Ti₃Al、TiAl、TiAl₂ 和 Ti₂Al₅ 等 4 种相;

在 630、750、900、1050 和 1150 °C，TiAl 相的生长动力学指数 n 分别为 0.53、0.45、0.50、0.47 和 0.50，而总界面层的动力学指数 n 则分别为 0.34、0.35、0.36、0.38 和 0.38；在 630~1150 °C 温度范围，TiAl 相和总界面层的生长激活能 Q_k 分别为 79.69 和 79.22 kJ/mol。邓太庆^[72]认为，由于 TiAl 相的生长动力学指数 n 等于 0.5，所以 TiAl 相的生长受晶格扩散控制，而由于总界面层的生长动力学指数小于 0.5，所以总界面层的生长不仅受晶格扩散控制外，还存在晶界扩散。邓太庆^[72]的实验从理论上来说不够严谨，因为在 1050 和 1150 °C，在 Ti/TiAl₃ 界面上生成 Ti₃Al、TiAl、TiAl₂ 和 Ti₂Al₅ 等 4 种相，而在 630、750 和 900 °C，在 Ti/TiAl₃ 界面上则生成 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 等 3 种相，理论上，界面 Ti-Al 金属间化合物生成相的种类不同可对 TiAl 相的生长动力学产生一定影响^[73]，这可能会导致在整个温度范围内（630~1150 °C）求得的 TiAl 相的生长激活能和在仅出现 3 种相的温度范围内（630~900 °C）求得的生长激活能 Q_k 存在差异。当然，由于 Ti₂Al₅ 相和 TiAl₂ 相的成分较为接

近且互扩散系数差别不大，这种影响微乎其微。Chu 和 Wu^[74]采用溅射沉积分别在 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 相表面镀覆 Al 膜，然后退火处理制成 γ -TiAl/TiAl₃ 和 α_2 -Ti₃Al/TiAl₃ 这 2 种扩散偶，最后将 γ -TiAl/TiAl₃ 和 α_2 -Ti₃Al/TiAl₃ 扩散偶分别在 800~1000 °C 和 700~900 °C 温度范围内退火。研究发现，在 α_2 -Ti₃Al/TiAl₃ 扩散偶中，TiAl 和 TiAl₂ 生成相的生长动力学指数 n 均为 0.5，生长激活能 Q_k 分别为 81.70 和 73.95 kJ/mol；在 γ -TiAl/TiAl₃ 扩散偶中，TiAl₂ 生成相的生长动力学指数 n 和生长激活能 Q_k 分别为 0.5 和 79.45 kJ/mol。Chu 和 Wu^[74]的实验从理论上说也不够严谨，其主要问题在于初始扩散偶在退火过程中由于某些相的生长或消失而发生改变。例如，在退火初期，TiAl 相由 α_2 -Ti₃Al/TiAl₃ 扩散偶固相反应生成，同时生成了 TiAl₂ 相，随着退火时间的延长，TiAl₃ 相耗尽，TiAl 相则由 α_2 -Ti₃Al/TiAl₂ 扩散偶固相反应生成。当然，由于 TiAl₃ 相和 TiAl₂ 相的成分较为接近，扩散偶的变化对 TiAl 相生长的影响相对较小。

表 3 为上述各研究者得到的动力学参数的汇总，其

表 3 不同文献中的 Ti₃Al、TiAl、TiAl₂ 及 Ti₂Al₅ 等相的生长动力学参数

Table 3 Kinetics parameters of Ti₃Al, TiAl, TiAl₂ and Ti₂Al₅ phases in various works

Diffusion couple	Temperature/°C	Time/h★	Interfacial phase	n	Q_k /kJ·mol ⁻¹	Refs.
Ti/TiAl	768–880	6–480	Ti ₃ Al	0.33	82.35	[68]
Ti/TiAl ₂	768–880	15–75	Ti ₃ Al TiAl	0.33 0.37	82.35 86.84	[68]
Ti ₃ Al/TiAl ₂	784–972	20–81	TiAl	0.37	86.84	
TiAl/TiAl ₃	784–958	20–81	TiAl ₂	0.42	99.44	[68]
Ti ₃ Al-TiAl ₃	800–958	20–81	TiAl ₂	0.42	99.44	
Ti/TiAl ₃	700–875	2–100	Ti ₃ Al+TiAl+TiAl ₂	0.4	82.06	
Ti/TiAl	700–900	2–8	Ti ₃ Al	0.5	99.98▼	[69]
Ti/TiAl ₃	800–1000	0–12	Ti ₃ Al TiAl TiAl ₂	0.5 0.5 0.5	88.74 147.35 114.70	[70]
Ti/TiAl ₃	1000	25–200	Ti ₃ Al TiAl TiAl ₂	0.5 0.5 0.5	- - -	[71]
Ti/TiAl ₃	630–1150	1–12	TiAl Ti ₃ Al+TiAl ₂ +TiAl+(Ti ₂ Al ₅)◆	0.5 0.35	79.69 79.22	[72]
Ti ₃ Al/TiAl ₃	700–900	1–5	TiAl ₂ TiAl	0.5 0.5	73.95▲ 81.70▲	[74]
TiAl/TiAl ₃	800–1000	1–5	TiAl ₂	0.5	79.45▲	[74]

★-because the annealing time is different at different annealing temperatures, the annealing time at the highest annealing temperature in these studies is adopted uniformly, and the annealing time is estimated roughly based on Fig.7, 10, 11, 14-16 and 20 in Ref.[68], respectively. ▼-this value is obtained using the data of Fig.2 in Ref.[69]. ◆-the Ti₂Al₅ phase only occurs at 1050 and 1150 °C in Ref.[72]. ▲-these values of Q_k are obtained from the values of Q_k in Ref.[74]

中一些研究者得到的生长激活能 Q_k 已通过等式 (5) 转换为 Q_k 。从表 3 可看出,除 Oh 等^[70]得到的 TiAl 和 TiAl₂ 的生长激活能 Q_k 较大外,其它研究者得到的 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相的生长激活能 Q_k 相互较为接近。在 Oh 等^[70] 的实验中, Ti/TiAl₃ 扩散偶在退火前已经生成一定厚度的(Ti₃Al+TiAl+TiAl₂)界面层,其中 TiAl 生成相的初始厚度约为 1 μm, Ti₃Al 和 TiAl₂ 生成相的初始厚度分别约为 2.5 μm。因此, Oh 等^[70]采用如下的等式 (19) 求得 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相的生长速度常数 k , 进而求得各相的生长激活能 Q_k 。

$$x = x_0 + kt^n \tag{19}$$

式中, x 和 x_0 分别为界面金属间化合物的最终厚度和初始厚度; t 为实际的退火时间。实际上,在界面层存在初始厚度的情况下,采用如下的等式 (20) 求 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相的生长速度常数 k 更为合理。

$$x - x_0 = k[(t + t_0)^n - t_0^n] \tag{20}$$

式中, t_0 为生成 x_0 厚度金属间化合物所需的时间。当总厚度 x 远大于初始厚度 x_0 时,即在总退火时间 $t + t_0$ 远大于 t_0 时,2 个等式求得的 k 值近乎相等,但在 x 值和 x_0 值相差不悬殊的情况下,采用等式 (19) 得到的 k 值偏小。在 Oh 等^[70]的实验中, Ti₃Al、TiAl₂ 和 TiAl 相在 1000 °C 退火 4 h 的最终厚度分别约为 9、8.5 和 5 μm,在 800 °C 退火 100 h 的最终厚度分别约为 8.5、6 和 2 μm。鉴于各相的最终厚度和初始厚度相差不够大,因此采用等式 (20) 重新对 Oh 等^[70]的生长速度常数 k 进行修正,进而求得 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相的生长激活能 Q_k 分别为 95.11、136.60 和 107.17 kJ/mol,计算得到的 TiAl 和 TiAl₂ 相的生长激活能 Q_k 相比 Oh 等^[70]的原始结果更接近其它研究者的结果。

图 5 为不同研究者采用 Ti/TiAl₃ 扩散偶在 1000 °C 退火生成的 TiAl 相和(Ti₃Al+TiAl+TiAl₂)总界面层厚度与退火时间的关系,其中 Oh 等^[70]的关系曲线是根据前述

修正的 k 值计算得到的。另外,图 5 中的实线部分为相应文献中实际的实验结果,虚线部分则是根据相应文献提供的界面相生长动力学规律外推得到的虚拟实验结果。从图 5a 可看出,在相同的退火时间,不同研究者得到的 TiAl 相厚度相差并不大,最大厚度约为最小厚度的 2 倍左右,其中 Oh 等^[70]和邓太庆^[72]得到的 TiAl 相厚度较为接近,Shimozaki 等^[71]得到的 TiAl 相厚度则相对较小。Shimozaki 等^[71]研究发现,在 1000 °C, TiAl 相的互扩散系数和其晶格扩散系数相差 1 个数量级,因此认为 TiAl 相的生长受晶界扩散控制。由于 Oh^[70]和邓太庆^[72]等得到的 TiAl 相厚度比 Shimozaki 等^[71]得到的 TiAl 相厚度更大,即对应着更大的互扩散系数,所以可推测 Oh^[70]和邓太庆^[72]等实验中的 TiAl 相的生长同样受晶界扩散控制。Oh^[70]和邓太庆^[72]等仅根据 TiAl 相的生长动力学指数 n 为 0.5 就认定 TiAl 相的生长为晶格扩散控制的结论不够严谨。从图 5b 可看出,不同研究者得到的 (Ti₃Al+TiAl+TiAl₂) 总界面层厚度非常接近,其中 Shimozaki 等^[71]得到的总厚度最小。Shimozaki 等^[71]研究发现, Ti₃Al 相的互扩散系数与其晶格扩散系数相差 1~3 个数量级,即 Ti₃Al 相的生长同样受晶界扩散控制。由于 Ti/TiAl₃ 扩散偶退火形成的(Ti₃Al+TiAl+TiAl₂)总界面层中 Ti₃Al 相的厚度与 TiAl₂ 的厚度相近,所以 Oh 等^[70]和邓太庆等^[72]得到的 Ti₃Al 相厚度更大,即对应着更大的互扩散系数。据此可推测 Oh^[70]和邓太庆等^[72]的实验中 Ti₃Al 相的生长同样受晶界扩散控制。因此,Oh^[70]等仅根据 Ti₃Al 相的生长动力学指数 n 为 0.5 就认定 Ti₃Al 相的生长为晶格扩散控制的结论同样不够严谨。Oh^[70]和邓太庆^[72]等相比 Shimozaki 等^[71]得到的 TiAl 相和 (Ti₃Al+TiAl+TiAl₂)总界面层厚度之所以更大,可能是由于他们的实验中 Ti/TiAl₃ 扩散偶退火时间较短从而得到的 Ti-Al 金属间化合物生成相的晶粒尺寸较小,导致在 Ti₃Al、TiAl₂ 和 TiAl 等相中晶界扩散占主要地位,细小

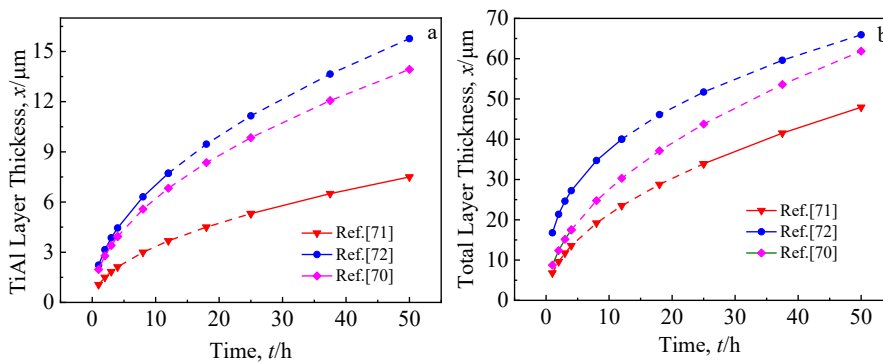


图 5 不同研究者得到的 1000 °C 下 TiAl 相和(Ti₃Al+TiAl+TiAl₂)总界面层厚度与退火时间之间的关系

Fig.5 Relationship between the TiAl layer thickness and annealing time (a) and the relationship between the total layer thickness and annealing time (b) at 1000 °C obtained by different researchers

的晶粒对应着较大的互扩散系数, 从而生长动力学常数 k 较大。

1.4 其它因素对 Ti-Al 反应动力学的影响

除了 Ti-Al 金属间化合物的晶粒尺寸、形状与厚度以及 Ti 和 Al 的氧化膜以外, 其它因素也会对 Ti-Al 金属间化合物生长动力学产生影响, 如合金元素及弥散颗粒、外场(电场、磁场或超声波场等)、晶体缺陷等。目前关于这方面的研究仍不够系统, 在此仅列举一些实例以供参考。

1.4.1 合金元素和弥散陶瓷颗粒对 Ti-Al 金属间化合物生长动力学的影响

在 Ti(或 Ti-Al IMC)/Al 或 Ti(或 Ti-Al IMC)/Ti-Al IMC 扩散偶中, 如果含有除 Ti 和 Al 原子之外的其它合金元素, 在固相反应扩散过程中, 这些占据 Ti 或 Al 位置的合金元素会与 Ti、Al 原子以及空位发生交互作用, 从而影响 Ti、Al 原子及空位的迁移速度, 进而影响 Ti-Al 金属间化合物的生长动力学^[75]。另外, 弥散颗粒一般会阻碍 Ti、Al 原子及空位的迁移, 从而抑制 Ti-Al 金属间化合物的生长。Tardy 和 Tu^[76]采用气相沉积制备了 Ti/Al 和 Ti/Al-0.25at%Cu 薄膜并在 400 °C 退火。研究发现, 在相同的退火时间, 在 Ti/Al 界面生成的 TiAl₃ 相厚度约为 Ti/Al-0.25at%Cu 界面生成的 TiAl₃ 相厚度的 2 倍。Tardy 和 Tu^[76]认为, Cu 原子在 TiAl₃ 相中占据了部分 Al 原子的位置并且 Cu 原子和 Ti 的结合能(0.2 eV) 大于 Cu 和 Al 原子的结合能(0.14 eV), 因此, Cu 原子抑制了 Ti 原子的扩散。Krář^[30]等在 OT4-1Ti 合金(1%~2.5% Al, 1% Mn, 其余为 Ti, 质量分数)和 VT3-1Ti(5.5% Al, 2% Mo, 2% Cr, 1% Fe, 0.2% Si, 其余为 Ti, 质量分数)合金表面离子镀覆 Al 膜, 然后退火 1~20 h。实验结果显示, 在 570 和 600 °C, OT4-1Ti/Al 固相反应生成的 TiAl₃ 相的扩散生长动力学常数 K_d 分别为 251 和 445 $\mu\text{m}^2/\text{h}$, 而 VT3-1Ti/Al 固相反应 TiAl₃ 生长相的 K_d 仅分别为 3 和 11 $\mu\text{m}^2/\text{h}$ 。Krář^[30]等认为是 Cr、Mo、Fe 和 Si 等元素阻碍了 TiAl₃ 相的生长。Basuki^[77]等采用包埋渗法在 Ti-47Al-2Cr-2Nb-0.5Zr-0.5Y 合金表面制备了 TiAl₃ 涂层, 并在 800~1000 °C 温度范围内退火处理。研究发现, Cr、Nb、Zr 和 Y 等合金元素在 800 °C 的较低温度能够显著降低 TiAl₂ 生成相的生长速度; 而在 1000 °C 的较高温度, 由于在 TiAl₂ 相中原子距离增加, Cr、Nb、Zr 和 Y 等合金元素对降低 TiAl₂ 相的生长速度的作用较小。逢锦程^[78]采用真空热压及热轧工艺制备了多层 Ti/(Al-SiC_p)复合箔, 然后将其在 650 °C 退火。研究发现, SiC 颗粒被 Ti/(Al-SiC_p)界面反应生成的 TiAl₃ 相排挤到 TiAl₃/(Al-SiC_p)界面附近局部聚集, 使得 TiAl₃/(Al-SiC_p)界面附近的 Ti(Al, Si)₃ 相生长速度变慢,

Ti(Al, Si)₃ 相薄厚不均的生长导致裂纹萌生, 最后导致 Ti(Al, Si)₃ 相生长停止。Ding 等^[79]将纯的和含有 2vol% TiB₂ 的 Ti-6Al-4V 合金粉末坯分别与 TiAl 合金粉末坯交替置于石墨模具中, 在 1250 °C 进行电火花等离子烧结 15 min。研究发现, 在含有 2vol% TiB₂ 的 Ti-6Al-4V/TiAl 复合材料界面生成的 Ti₃Al 相的厚度仅为 35 μm , 而在不含 TiB₂ 颗粒的 Ti-6Al-4V/TiAl 复合材料界面生成的 Ti₃Al 相的厚度却高达 100 μm 。Ding 等^[79]研究认为, 由于 TiB₂ 和 Ti 反应会生成 TiB 颗粒, TiB₂ 和 TiB 颗粒阻碍了 Ti 原子的扩散, 从而抑制了 Ti₃Al 相的生长。

对于 Ti(或 Ti-Al IMC)/Al 固-液反应, 合金元素和弥散陶瓷颗粒同样会对 Ti 或 Ti-Al IMC 的溶解及 Ti-Al 金属间化合物的生长动力学产生影响。Mackowiak 和 Shreir^[58]将 Ti130(99.75% Ti, 质量分数, 下同)、Ti140A(2% Cr、2% Fe、2% Mo 和 94% Ti) 和 Ti150A(2% Cr、2% Fe、2% Mo 和 94% Ti) 等 Ti 合金与纯 Al(99.99%) 组成多种 Ti/Al 扩散偶, 然后在 700~920 °C 温度范围内进行固-液反应退火。研究发现, 上述 3 种扩散偶中 Ti 合金的溶解厚度与时间均呈线性关系, 其中, Ti140A/Al 和 Ti150A/Al 扩散偶中 Ti 合金的溶解速度是 Ti130/Al 中 Ti 合金溶解速度的 3~4 倍。Mackowiak 和 Shreir^[58]认为这可归为以下 2 个原因: 一个是合金元素在 Al 液中的选择性溶解, 另一个是合金元素促使 TiAl₃ 相形核速度增加。Wu 等^[80]将 Ti/(Al-SiC_p)层状复合材料在 660 °C 进行固-液反应退火 5 min~3 h。研究发现, Ti/(Al-SiC_p)界面的 TiAl₃ 相的生长为抛物线生长规律且其厚度大于 Ti/Al 层状复合材料在相同退火温度下生成的 TiAl₃ 相厚度。Wu 等^[80]分析认为, 由于 Si 原子溶入 TiAl₃ 相中形成更为细小的 Ti(Al, Si)₃ 相, 导致固-液界面前沿 Al-SiC_p 液的粘滞阻力较小, 细小的 Ti(Al, Si)₃ 颗粒更容易从 Ti(Al, Si)₃ 界面层中脱落到 Al-SiC_p 液中, 使得固-液界面的紧密 Ti(Al, Si)₃ 层更薄, 从而提高了 Ti(Al, Si)₃ 相的生长速度。

1.4.2 外场对 Ti-Al 金属间化合物生长动力学的影响

在 Ti(或 Ti-Al IMC)/Al 或 Ti(或 Ti-Al IMC)/Ti-Al IMC 等固相反应过程中, 如果在扩散方向上施加电场, 则 Ti、Al 原子核和空位会对导电电子产生散射从而产生迁移力, 迁移力大小与电流密度成正比, 迁移力方向则取决于电场方向^[81]。另外, 电流还会产生电阻热和温度梯度, 温度梯度也会对 Ti、Al 原子核及空位产生迁移力。因此电场包括温度场会对 Ti-Al 金属间化合物的生长产生影响。Sinchuk 等^[82]采用厚度均为 50 μm 的 Ti 和 Al 箔叠置成 1 mm 厚度的 Ti/Al 复合箔, 在 630 °C/25 MPa 条件下加压退火, 退火过程中施加脉冲或直流电流。研究发现, 不管是脉冲电流还是直流电流均会提高

TiAl₃ 相的生长速度,在 Al 接正极而 Ti 接负极的直流电流、Al 接正极而 Ti 接负极的单极和双极脉冲电流以及 Al 接负极而 Ti 接正极的单极脉冲电流等 4 种情况下, TiAl₃ 相的生长速度依次减小,另外,电流强度越大, TiAl₃ 相的生长速度越大。Sinchuk 等^[82]认为电流提高 TiAl₃ 相的生长速度可归结为以下 3 个原因:(1)热效应。电流穿过 TiAl₃ 相产生的电阻热使得实际的 Ti/Al 界面反应温度升高,另外产生的温度梯度也会促进原子扩散;(2)电塑性效应。电流能够促进位错增殖与运动从而减小 Ti 的变形抗力,使得 Ti/Al 界面结合更加紧密;(3)电致迁移效应。导电电子和金属原子以及空位发生交互作用导致金属原子和空位的迁移。

对于 Ti(或 Ti-Al IMC)/Al 固-液反应,磁场和超声波场会对 Al 液产生强烈的搅拌及其它一些作用,从而对 Ti-Al 金属间化合物生长动力学产生影响。Liu 等^[83]采用 Ti 粉和纯 Al 作为原料,采用超声波搅拌铸造和普通石墨棒搅拌铸造 2 种方式制备了原位自生 TiAl₃ 颗粒增强 Al 基复合材料。研究发现,超声波搅拌相比普通石墨棒搅拌更能加速 Ti/Al 固-液反应进程。Liu 等^[83]认为这可归于以下 2 个原因:(1)由于高强超声波在熔体内产生高频交替剪切力和瞬间高压,使得 TiAl₃ 颗粒从反应层中剥落,导致 TiAl₃ 反应层厚度减薄,从而提高了扩散通量;(2)高强超声场中的空化泡崩溃时将在 Al 熔体内产生瞬时局部高温作用,在一定程度上提高了 Al 液的扩散系数。

1.4.3 晶体缺陷对 Ti-Al 金属间化合物生长动力学的影响

Ti(或 Ti-Al IMC)/Al 或 Ti(或 Ti-Al IMC)/Ti-Al IMC 扩散偶的原材料如果经受塑性变形或离子辐照损伤,则会在其内部产生大量的空位、间隙原子、点缺陷团簇、位错和晶界等缺陷,由于这些缺陷处点阵畸变较高,原子处于较高的能量状态,易于跳跃,在反应扩散过程中会加速 Ti-Al 金属间化合物的生长。Wiccinski 等^[84]采用静液挤压法将 TA2 Ti 板的晶粒尺寸由 65 μm 细化为 200 nm,然后将挤压前后的 2 种 Ti 板采用磁控溅射沉积 5 μm 的 Al 箔,最后在氩气保护下在 600 °C 退火 1 h。研究发现,相比于微米晶的 Ti 板,纳米晶的 Ti 板和 Al 反应扩散生成的 TiAl₃ 相更厚。Romankov 等^[85]在 Ti 板上通过气相沉积法制备了 7 μm 厚度的 Al 涂层,然后采用 60 keV 的 Ti 正离子进行离子辐射,辐射剂量为 10¹⁷ cm⁻³,最后将离子辐射后的 Ti/Al 复合板在 900 °C 的真空环境中退火 5 h。研究发现,非离子辐射的 Al 和 Ti 反应生成 Ti₃Al 和 TiAl 相,而离子辐射的 Al 和 Ti 反应仅为 Ti₃Al 相,因为 Ti₃Al 相可通过 TiAl 与 Ti 反应形成,所以可认为离子辐射在 Ti 和 Al 内部产生的各种缺陷提高了 Al 和 Ti 的反应速度。Xu 等^[35]将厚度均为 175 μm 的 Ti 和

Al 箔交替叠合成 17 层的 Ti/Al 多层复合板并采用 Ti 箔包裹,在 600 °C 退火 5 min 后在轧机上以不同压力率轧制复合,最后在 600 °C 退火 5 h。研究发现,51%、61% 和 73% 轧制变形量下的 Ti/Al 复合板退火后的 TiAl₃ 生成相的厚度分别为 5.0、5.7 和 6.2 μm,塑性变形量越大, TiAl₃ 生成相的厚度越大。Xu 等^[35]认为塑性变形在 Al 和 Ti 基体内部产生的高密度位错等缺陷促进了 TiAl₃ 相的生长。

2 结论与展望

Ti-Al 系金属间化合物及复合材料在航空航天、化工及汽车等领域具有良好的发展前景,其制备过程涉及到多种 Ti-Al 反应扩散过程。因此,对于 Ti-Al 反应扩散机理及动力学的深刻理解有助于更好地对生产工艺进行调控。本文(下)系统地对各种 Ti-Al 扩散反应动力学进行了综述。其要点可概括如下:

1) 在 Al 过剩的情况下,通过 Ti(或 Ti-Al IMC)/Al 固相反应仅生成 TiAl₃ 相; TiAl₃ 相的生长一般经历孕育期、化学反应控制生长、化学反应和扩散混合控制生长以及扩散控制生长 4 个阶段,由于 Ti(或 Ti-Al IMC)/Al 扩散偶的成分、制备方法及后续退火工艺不同,4 个阶段出现的时间范围也会有所不同;在化学反应控制生长阶段, Ti 和 Al 的氧化膜使得 TiAl₃ 生长速度减小,在扩散控制生长阶段, TiAl₃ 相晶粒的形状和尺寸对其生长动力学产生很大影响,在 TiAl₃ 晶粒细小时,晶界扩散在其生长过程中占据主要地位。

2) 在 Al 过剩的情况下,通过 Ti(或 Ti-Al IMC)/Al 固-液反应可形成(Al+TiAl₃)两相界面层,(Al+TiAl₃)两相界面层的形成涉及 TiAl₃ 相的溶解、Al 和 Ti 原子的扩散和反应以及 TiAl₃ 颗粒的脱落等环节;在反应温度较低和/或 Al 液体积较小时,由于 Ti 在 Al 液中溶解度较小,Al 液会迅速饱和,此时, Al 和 Ti 原子的扩散和反应为(Al+TiAl₃)两相界面层生长的控制环节,当界面 TiAl₃ 紧密层较薄时, Ti(或 Ti-Al IMC)合金溶解厚度或者(Al+TiAl₃)两相界面层的厚度与退火时间之间呈线性关系,当界面的 TiAl₃ 紧密层较厚时, Ti(或 Ti-Al IMC)合金溶解厚度或者(Al+TiAl₃)两相界面层的厚度与退火时间之间转为抛物线关系; Ti 和 Al 的氧化膜使得界面生成相在 Ti/Al 固-液反应初期存在较长的孕育期或生长缓慢期,随着氧化膜的溶解和破裂,(Al+TiAl₃)两相界面层厚度迅速增加。

3) 通过 Ti(或 Ti-Al IMC)/Ti-Al IMC 固相反应可生成 Ti₃Al、TiAl、TiAl₂ 和 Ti₂Al₃ 等相的一种或几种,基本与 Ti-Al 二元合金相图相对应; Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相的生长在 1000 °C 及以下主要为晶界扩散控制,动力学

指数 n 一般小于 0.5 或等于 0.5。

4) 扩散偶中的合金元素、弥散颗粒、电场和超声波等外场以及晶体缺陷等也会影响上述各种 Ti-Al 扩散反应过程中生成的 $TiAl_3$ 、 Ti_3Al 、 $TiAl$ 、 Ti_2Al_5 和 $TiAl_2$ 等相的生长动力学。

通过对已有研究结果的综述可知, 目前对于 Ti-Al 反应扩散动力学的研究仍然不够完善。作者建议对以下几个方面进行更深入的研究:

1) Al 和 Ti 原子在 Ti-Al 金属间化合物中的扩散系数及扩散机制无疑是研究 Ti-Al 反应扩散动力学的基础, 但目前 Al 和 Ti 原子在 Ti-Al 金属间化合物中的扩散系数及扩散机制仍然研究得不够充分。

2) 实际工业生产中, 多采用含有多种元素的 Ti 和 Al 的合金及复合材料作为原材料制备 Ti-Al 系金属间化合物及复合材料, 目前对于合金元素与弥散颗粒对 Ti-Al 反应动力学的影响的研究仍不够系统。

3) 目前, 电场、磁场和超声波场等外场被用于制备 Ti-Al 系金属间化合物及复合材料, 但针对外场对 Ti-Al 反应动力学的影响的研究仍然不够深入。

参考文献 References

- [1] Zhang Jin(张瑾), Zhu Peixian(竺培显), Dai Jianqing(代建清) et al. *Chinese Journal of Materials Research*(中国材料研究学报)[J], 2013, 27(6): 597
- [2] Lu R H, Liu Y T, Yan M et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2021, 297: 117246
- [3] Li Y, Liu Q, Liu J C et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(6): 2017
- [4] Li Huan(李欢), Zhang Changxin(张长鑫), Ao Sansan(敖三三) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(12): 4624
- [5] Huang H G, Chen P, Ji C. *Materials & Design*[J], 2017, 118: 233
- [6] Nie X Y, Zhao K N, Li H X et al. *China Foundry*[J], 2015, 12(1): 1
- [7] Peng H J, Hu J. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(12): 4218
- [8] Du Y, Fan G H, Yu T B et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 673: 572
- [9] Zhou Bingwen(周炳文), Xu Hao(徐昊), Yi Yunge(衣云鹤) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(1): 335
- [10] Wei Z Y, Yuan M N, Shen X Q et al. *Materials Characterization*[J], 2020, 165: 110374
- [11] Xu Lei(徐磊), Cui Yuyou(崔玉友), Yang Rui(杨锐). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(S3): 40
- [12] Peng L M, Li H, Wang J H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 406(1-2): 309
- [13] Bataev I A, Bataev A A, Mali V I et al. *Materials & Design*[J], 2012, 35: 225
- [14] Krizik P, Balog M, Nosko M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 657: 6
- [15] Wang Q, Li F G, Wang W J et al. *Materials*[J], 2019, 12: 1967
- [16] Guo B S, Song M, Zhang X M et al. *Materials Characterization*[J], 2020, 170: 110666
- [17] Safiri M, Meratian M, Panjepour M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2019, 50: 415
- [18] Chen G, Song X G, Hu N et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 539
- [19] Djanarthany S, Viala J C, Bouix J. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2001, 72(3): 301
- [20] Li Tianrui(李天瑞), Liu Guohuai(刘国怀), Yu Shaoxia(于少霞) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2020, 56(8): 1091
- [21] Liu J P, Su Y Q, Luo L S et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(1): 72
- [22] Wang X Z, Song X L, Duan Z X et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(5): 1543
- [23] Cui X P, Fan G H, Huang L J et al. *Materials & Design*[J], 2016, 101: 181
- [24] Cui X P, Fan G H, Geng L et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 589: 83
- [25] Ding H, Cui X P, Gao N N et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 62: 221
- [26] Sun W, Yang F, Kong F T et al. *Materials Characterization*[J], 2018, 144: 173
- [27] Cui X P, Fan G H, Geng L et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 539: 337
- [28] Zhang J Y, Wang Y H, Lv Z et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(2): 524
- [29] Luo J G, Acoff V L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 379(1-2): 164
- [30] Kráň J, Ferdinandy M, Liška D et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 1991, 140: 479
- [31] Fronczek D M, Wojewoda-Budka J, Chulist R et al. *Materials & Design*[J], 2016, 91: 80
- [32] Foadian F, Soltanieh M, Adeli M et al. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2016, 47: 2931
- [33] Van Loo F J J, Rieck G D. *Acta Metallurgica*[J], 1973,

- 21: 61
- [34] Thiyaneshwaran N, Sivaprasad K, Ravisankar B. *Materials Characterization*[J], 2021, 174: 110981
- [35] Xu L, Cui Y Y, Hao Y L et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 435-436: 638
- [36] Zhao Y Y, Li J Y, Qiu R F et al. *Materials*[J], 2019, 12(3): 472
- [37] Kar A, Kailas S V, Suwas S. *Materialia*[J], 2020, 11: 100702
- [38] Shimozaki T, Okino T, Yamane M et al. *Defect and Diffusion Forum*[J], 1997, 143-147: 591
- [39] Sun Y, Wan Z P, Hu L X et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(8): 2080
- [40] Nonaka K, Fujii H, Nakajima H. *Materials Transactions*[J], 2001, 42(8): 1731
- [41] Mirjalili M, Soltanieh M, Matsuura K et al. *Intermetallics*[J], 2013, 32: 297
- [42] Zhang C Q, Liu W. *Materials Letters*[J], 2019, 256: 126624
- [43] Dybkov V I. *Reaction Diffusion and Solid State Chemical Kinetics*[M]. Kyiv: The IPMS Publications, 2002: 14
- [44] Thuillard M, Tran L T, Nicolet M A. *Thin Solid Films*[J], 1988, 166: 21
- [45] Fadaeinia M, Raiszadeh R. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2021, 28(9): 1515
- [46] Rarlow I C, Jones H, Rainforth W M. *Acta Materialia*[J], 2001, 49(7): 1209
- [47] Tao Q Y, Ding W W, Chen G et al. *Scripta Materialia*[J], 2022, 210: 114471
- [48] Selverian J H, Ohuchi F S, Bortz M et al. *Journal of Materials Science*[J], 1991, 26: 6300
- [49] Omari M A, Sorbello R S, Aita C R. *Journal of Vacuum Science and Technology A*[J], 2006, 24(2): 317
- [50] Schmiedgen M, Graat P C J, Barezky B et al. *Thin Solid Films*[J], 2002, 415: 114
- [51] Zalar A, Barezky B M M, Hofmann S et al. *Thin Solid Films*[J], 1999, 352: 151
- [52] Misra A K. *Metallurgical Transactions A*[J], 1991, 22: 715
- [53] Gusak A M, Lyashenko Y A, Kornienko S V et al. *Diffusion-Controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin Films and Nano Systems*[M]. Weinheim: Wiley-VCH Press, 2010: 86
- [54] Du Y, Chang Y A, Huang B Y et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 363(1-2): 140
- [55] Araújo L L, Behar M. *Applied Physics A*[J], 2000, 71: 169
- [56] Zhang C Q, Liu W. *Materials Letters*[J], 2019, 254: 1
- [57] Zhang J Y, Zhao X J, Wang Y H et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(7): 2375
- [58] Mackowiak J, Shreir L L. *Journal of the Less-Common Metals*[J], 1968, 15(3): 341
- [59] Eremenko V N, Natanzon Y V, Petrishchev V Y. *Powder Metallurgy & Metal Ceramics*[J], 1987, 26(2): 118
- [60] Sujata M, Bhargava S, Suwas S et al. *Journal Materials Science Letters*[J], 2001, 20: 2207
- [61] Jiang Shuiying(蒋淑英), Li Shichun(李世春). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 983
- [62] Gurevich L M, Shmorgun V G. *Metallurgist*[J], 2016, 59(11-12): 68
- [63] Harach D J, Vecchio K S. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32: 1493
- [64] Zheng J C, Hu X J, Ren Z S et al. *ISIJ International*[J], 2017, 57(10): 1762
- [65] Li X L, Hillel R, Teyssandier F et al. *Acta Metallurgica Materialia*[J], 1992, 40(11): 3149
- [66] Assari A H, Eghbali B. *Metals and Materials International*[J], 2016, 22(5): 915
- [67] Nie X Y, Liu J C, Li X H et al. *Materials & Design*[J], 2014, 63: 142
- [68] Van Loo F J J, Rieck G D. *Acta Metallurgica*[J], 1973, 21(1): 73
- [69] Pan L, Luzzi D E. *Intermetallics*[J], 2006, 14(1): 68
- [70] Oh J, Lee W C, Pyo S G et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2002, 33: 3349
- [71] Shimozaki T, Takasaki K I, Okino T et al. *Defect and Diffusion Forum*[J], 2006, 258-260: 340
- [72] Deng Taiqing(邓太庆). *Research on Ti/Al Composite Powder Forging and Reaction Sintering*(Ti/Al 复合粉末锻造成形与反应烧结工艺研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014
- [73] Kidson G V. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1961, 3(1): 21
- [74] Chu M S, Wu S K. *Materials Transactions*[J], 2004, 45(4): 1290
- [75] Paul A, Divinski S. *Handbook of Solid State Diffusion: Volume I*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2017: 449
- [76] Tardy J, Tu K N. *Physical Review B*[J], 1985, 32(4): 2070
- [77] Basuki E A, Yuliansyah M I, Rahman F M et al. *Journal of Engineering and Technological Sciences* [J], 2016, 48(5): 534
- [78] Pang Jincheng(逢锦程). *Synthesis Mechanism of TiAl Based Composite Sheet Based on SiC_p/Al-Ti System*(基于 SiC_p/Al-Ti 体系的 TiAl 基复合材料板材合成机制研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013
- [79] Ding H, Cui X P, Cao N N et al. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2021, 62: 221

- [80] Wu H, Fan G H, Cui X P *et al. Micron*[J], 2014, 56(1): 49
- [81] Balluffi R W, Allen S M, Carter W C. *Kinetics of Materials*[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005: 55
- [82] Sinchuk A V, Vasianovich M A, Polishchuk S S. *Journal of Composite Materials* [J], 2015, 49(23): 2909
- [83] Liu Z W, Han Q Y, Li J G. *Powder Technology*[J], 2013, 247: 55
- [84] Wicinski P, Garbacz H, Murakami H *et al. Physics Status Solidi C*[J], 2010, 7(5): 1395
- [85] Romankov S E, Ermakov E L, Mamaeva A *et al. Computational Materials Science*[J], 2005, 33: 388

Research Progress of Ti-Al Reaction Diffusion Mechanism and Kinetics (Part II)

Zhang Jianyu^{1,2}, Chen Yayu^{1,2}, Yang Guoqiang¹, Lv Zheng¹, Liu Hongji³, Ma Penghui¹, Zeng Hongtao¹, Li Hezong^{1,2}

(1. School of Mechanical and Equipment Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

(2. Key Laboratory of Intelligent Industrial Equipment Technology of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: The Ti-Al system intermetallic compounds and composites fabricated from Ti and Al, such as TiAl_3 , γ -TiAl and α_2 - Ti_3Al intermetallic compounds, and Ti/Al, Ti/ α_2 - Ti_3Al , Ti/ γ -TiAl, Ti/TiAl₃, Ti/TiAl₃/Al and Al/TiAl₃ metal-metal and metal-intermetallic compound composites, have good application prospects in aerospace, automotive and other fields owing to their excellent physical, chemical and mechanical properties. The preparation of the above materials involves a variety of Ti-Al reaction diffusion processes. Therefore, an in-depth understanding of Ti-Al reaction diffusion mechanism and kinetics will help to prepare Ti-Al intermetallic compounds and composites reasonably and efficiently. At present, Ti-Al reaction diffusion mechanism and kinetics have been extensively studied, but there are still many divergences on some conclusions. In part II of this paper, the research progress of Ti-Al reaction diffusion kinetics involved in the preparation of Ti-Al intermetallic compounds and composites was reviewed, and the future research direction of Ti-Al reaction diffusion kinetics was prospected.

Key words: Ti-Al; reaction diffusion; kinetics; solid phase reaction; solid-liquid reaction

Corresponding author: Chen Yayu, Ph. D., Professor, School of Mechanical and Equipment Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, P. R. China, Tel: 0086-310-3969382, E-mail: chenayayu@hebeu.edu.cn