

原位热压合成 Eu_2O_3 掺杂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料

王晓凤¹, 王 芬², 王兰芳¹, 朱忠忍¹, 杨 勇¹, 王淑媛¹, 田伟华¹

(1. 宝钛集团有限公司, 宝鸡 721014; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710021)

摘 要: 以 Ti、Al、 TiO_2 和 Eu_2O_3 为起始原料, 原位热压合成 Eu_2O_3 掺杂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料。通过 DSC、XRD 及 SEM 分析, 研究 Eu 引入对合成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料的微观结构和力学性能的影响。结果表明: 体系在较低温度下烧结, 其反应温度在 900 °C 前后, 复合材料主要由 $\gamma\text{-TiAl}$ 、 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 、 Al_2O_3 和 EuAlO_3 组成; 含 Eu 相和 Al_2O_3 颗粒主要分布在基体相晶界处, Eu_2O_3 的引入使基体及增强颗粒的晶粒细化, 晶粒分布更均匀; 当 Eu_2O_3 添加量为 0.01 mol 时, 复合材料的弯曲强度和断裂韧性最大, 其值分别为 439 MPa 和 $9.13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

关键词: TiAl 合金; Eu_2O_3 掺杂; 复合材料; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ composites doped with Eu_2O_3 by in-situ hot-pressing processes

WANG Xiao-feng¹, WANG Fen², WANG Lan-fang¹, ZHU Zhong-ren¹,
YANG Yong¹, WANG Shu-yuan¹, TIAN Wei-hua¹

(1. Bao Ti Group Co., Ltd., Baoji 721014, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology,
Xi'an 710021, China)

Abstract: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ composites were synthesized from the powder mixture of Ti, Al, TiO_2 , and Eu_2O_3 , using the hot pressing reaction synthesis technique. The effect of the Eu_2O_3 doping on microstructures and mechanical properties of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ composites was analyzed by thermal analysis (DSC), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM). The results show that the reaction temperature of start materials is about 900 °C. The phases of composites consist of $\gamma\text{-TiAl}$, $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$, Al_2O_3 and EuAlO_3 . The Eu containing phases and Al_2O_3 particles distribute at grain boundary of the matrix. The grains of the composites are remarkably refined and the distribution of Al_2O_3 particles are more uniform and dispersed; When the Eu_2O_3 content is 0.01 mol, the flexural strength and fracture toughness reach the maximum values of 439 MPa and $9.13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively.

Key words: TiAl alloy; Eu_2O_3 doping; composites; microstructure; mechanical properties

TiAl 金属间化合物具有轻质、耐磨及耐高温等优良性能, 使用温度可达到 700~1 000 °C, 在航空航天高温结构材料领域具有广阔的应用前景^[1~4]。但室温塑性低, 加工难度大的缺点限制了 TiAl 金属间化合物的应用。向基体材料中引入第二增强相(如 Al_2O_3 和 TiC 等)是一种提高材料力学性能的方法^[5]。稀土元素

属表面活性类物质, 容易在晶界和相界面上吸附偏聚, 减少晶核与液体间的接触面积, 填补界面上的缺陷, 阻碍晶粒生长, 增大形核率, 细化晶粒, 强化基体等^[6]。在 TiAl 合金内添加稀土元素, 容易形成细小、弥散分布的金属间化合物相, 其具有良好的热稳定性, 对 TiAl 合金晶粒的细化效果明显, 对晶界和晶

粒有强化作用。

本文作者采用工艺程序简单的原位反应热压技术,以 Ti-Al-TiO₂ 为基础系统,以 Eu₂O₃ 为添加剂,利用体系的铝热反应过程,在较低温度下合成了 Al₂O₃/TiAl 复合材料。

1 实验

实验采用 Ti 粉(粒度<56 μm,纯度>99%),Al 粉(粒度<74 μm,纯度>99%),TiO₂(粒度<0.5 μm,纯度>99%)和 Eu₂O₃(粒度<30 μm,纯度>99%)为原料。配料组成见表 1。

表 1 复合材料的配料组成

Table 1 Components of tested composites

Sample No.	$n(\text{Eu}_2\text{O}_3)/\text{mol}$	Composition (mass fraction)/%
a	—	48.17Ti-38.25Al-14.25TiO ₂
b	0.005	47.91Ti-38.59Al-14.17TiO ₂ -1.76Eu ₂ O ₃
c	0.01	47.65Ti-38.92Al-14.09TiO ₂ -3.52Eu ₂ O ₃
d	0.02	47.13Ti-39.60Al-13.94TiO ₂ -7.04Eu ₂ O ₃
e	0.03	46.61Ti-40.27Al-13.79TiO ₂ -10.56Eu ₂ O ₃

不同配合料分别以乙醇为保护介质,采用湿法混料。球磨过程的各项参数分别如下:粉料、氧化铝球石和无水乙醇的质量比为 1:3:1,球磨机的转速为 800 r/min,球磨时间为 1 h。球磨后的粉料进行干燥,过筛(筛孔直径为 75 μm)后,装入密封袋备用。将混合粉料装入内径为 12 mm 的高强钢磨具中,并在 20 MPa 的压力下预压。将所压制的圆片装入模型内,周围用 Al₂O₃ 包裹,将石墨纸作为隔垫物,压实,然后一并放入 ZT(Y)系列真空热压碳管炉中进行热压烧结。将烧结所得的试样在磨盘上打磨除去表面层,以备物理性能及其他性能测试使用。为了制备符合力学性能测试标准的样品,选用孔径为 30 mm 的石墨模型,称取 15 g 混合粉料装入其中。装完后将石墨模型置入真空热压碳管炉内,采用真空热压烧结。烧结温度达到 1 250 °C,压力调节至 25 MPa,然后在此压力和温度条件下保温 2 h 后随炉自然冷却。合成的试样打磨去除表面层,以备性能测试用。

采用 CRY-2P 型差热分析系统,根据差热分析结果推断材料制备过程的反应机理和过程。

以日本理学 D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪测定

烧成产物的物相组成。工作参数为 Cu K_α、40 kV、40 mA,扫描速度为 8 (°)/min。采用 PHENOM 扫描电镜观察材料的断口形貌。以 JED2200 Series 能谱仪进行点扫描分析。烧成后的试样经切割、磨抛后,采用 HRD-150 维氏硬度仪测量材料的维氏硬度,所用载荷为 9.8 N,加载时间为 15 s,每个硬度值为 5 点平均值。采用 PT-1036PC 万能材料试验机进行材料的抗弯强度测试,试样尺寸为 25 mm×4 mm×3 mm,测试跨距为 20 mm,加载速度为 5 mm/min。采用单边刃口法 (SENB)测定其表观断裂韧性,3 点弯曲标准试样的尺寸为 $b \times w \times l = 3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$,利用 DK7725A-5 型电火花数控线切割机切一深度 $a=0.45 w$ (mm)、宽度为 0.12 mm 的切口,测试的跨距 $S=30 \text{ mm}$,压头移动速度为 0.06 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 球磨粉体的差热分析

通过 DSC 分析对球磨后的粉体进行了差热分析。图 1 所示为反应体系球磨粉体的热分析结果。从图 1 中可以看出,掺杂 Eu₂O₃ 的复合粉体在高温下有明显的吸放热现象(本曲线中吸热峰为下)。

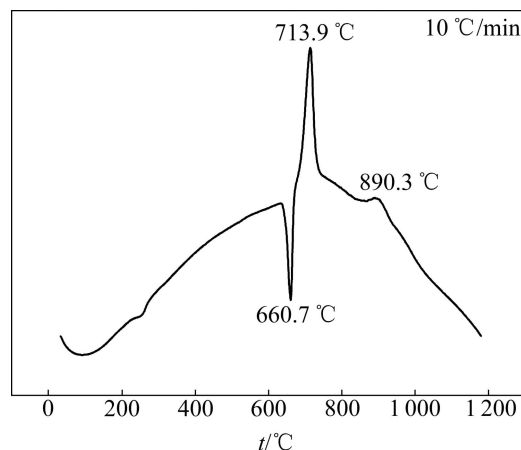


图 1 反应体系的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC pattern of reaction system

从图 1 中可以看出,在 400~1 200 °C 的范围内有一个吸热峰,对应温度为 660.7 °C 左右,在 710 °C 和 890 °C 之间均有两个放热峰,随着温度继续升高,未发现明显的吸放热现象,表明系统的反应温度在 900 °C 前后,该体系材料能够在较低温度下达到致密化烧结,减少了基体的烧损。从 XRD 测试可以看出,

产物物相由主晶相 TiAl 和 Ti_3Al 、 Al_2O_3 相和少量含稀土相组成, 尚未发现单质 Al 、 Ti 、过剩 TiO_2 、中间相 TiAl_3 、 REO 以及 RE 等物相, 说明反应进行得比较彻底^[7]。

2.2 复合材料的物相组成

图 2 所示为掺杂不同量 Eu_2O_3 的粉体经 1250°C 烧结保温 2 h 试样的 XRD 谱。

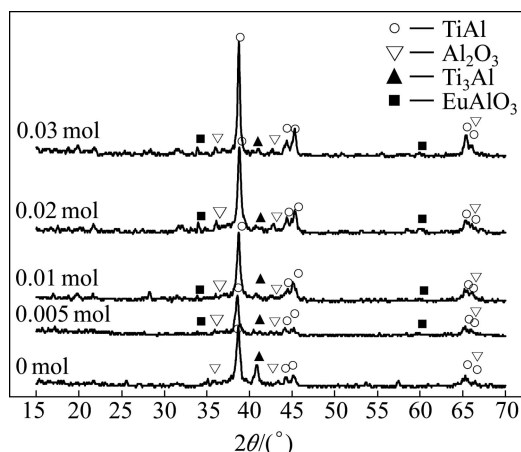


图 2 不同 Eu_2O_3 掺杂量烧结试样的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of composites with various Eu_2O_3 contents

从图 2 中可以看出: Ti-Al-TiO_2 系统和掺 Eu 系统的主晶相均由 TiAl 、 Ti_3Al 和 Al_2O_3 相组成, 掺 Eu 系统中还生成了 EuAlO 第二增强相。第二增强相的衍射峰强度与 Eu_2O_3 的添加量呈正比关系。

2.3 复合材料的显微结构

图 3 所示为含 Eu 体系的断口形貌和 EDS 分析图谱。从图 3 中可以看出, 材料主要由暗色的 TiAl 基体部分和亮色的增强相部分组成, 亮色增强相分基体布在晶界处, 起到阻碍基体长大、细化晶粒的作用^[8]。

图 4(a)和(b)所示分别为基础系统和掺杂 0.03 mol Eu_2O_3 试样经 1250°C 烧结保温 2 h 的断口微观形貌。

可以发现, 材料的断口主要由黑色基体和白色增强体部分组成, 图 4(a)中, 白色增强体团聚比较明显, 存在较大的黑色基体区域; 图 4(b)中反应物 Eu_2O_3 的引入使复合材料增强相粒子的分布情况也发生了变化, 变成了弥散型分布。材料中生成的增强相承现连续、均匀的空间网络结构, 网络结构之间包裹着的基体晶粒也变小, 大大减弱了晶粒的团聚现象^[5]。且断口表面高低不平, 说明断裂时路径曲折, 需要消耗更多的断裂能^[9-10]。

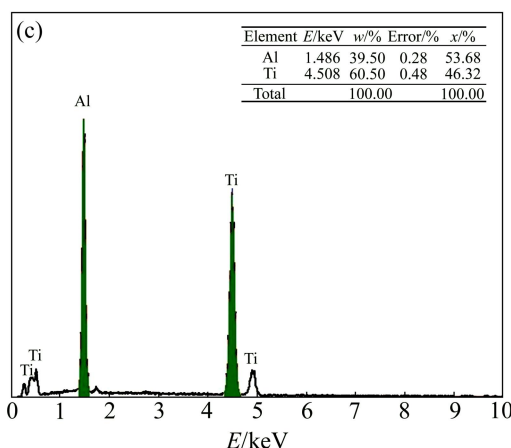
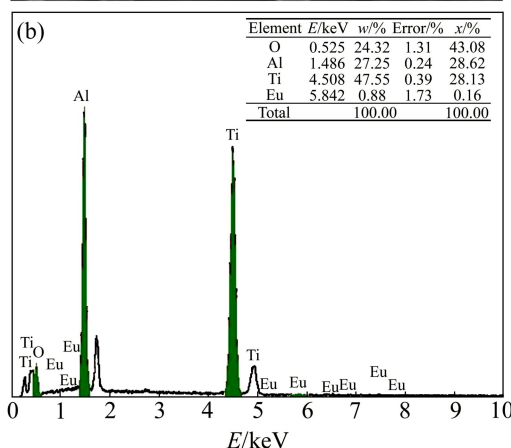
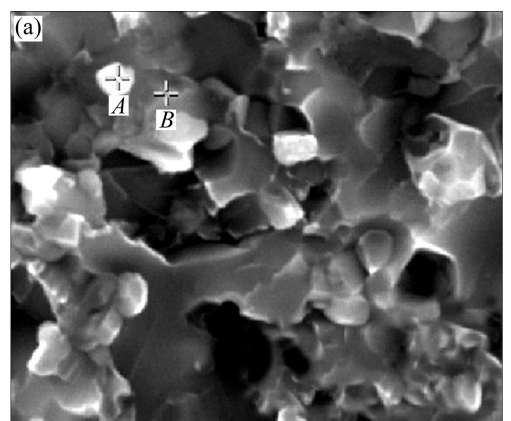


图 3 复合材料形貌和 EDS 谱

Fig. 3 Morphology and EDS patterns of composites: (a) Morphology; (b) EDS pattern of point A; (c) EDS pattern of point B

2.4 力学性能分析

表 2 列出了复合材料室温力学性能。从表 2 中可以看出, Eu 的引入使复合材料的各项力学性能均得到改善, 复合材料的维氏硬度随着 Eu 含量的增加而增大, 掺杂 0.01 mol Eu_2O_3 的复合材料的弯曲强度和断裂韧性最大, 分别为 439.54 MPa 和 $9.13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 是未掺杂 Eu_2O_3 系统的 1.2 倍和 1.18 倍。

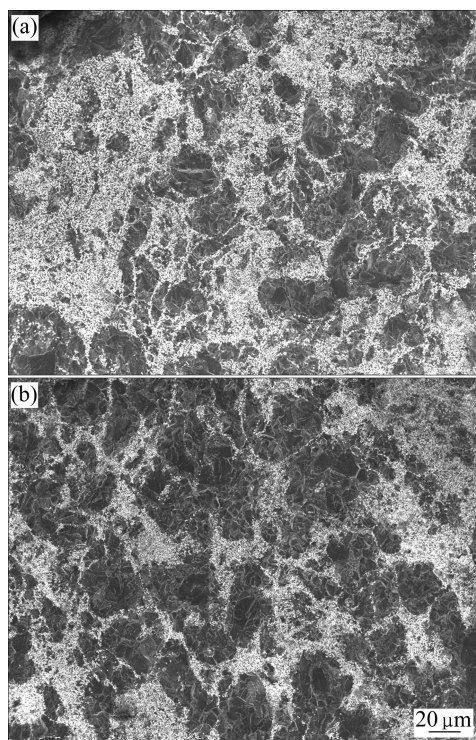


图 4 不同 Eu_2O_3 含量复合材料的断口 SEM 像

Fig. 4 SEM images of composites with various Eu_2O_3 contents: (a) Without Eu_2O_3 ; (b) 0.03 mol Eu_2O_3

表 2 复合材料的室温力学性能

Table 2 Mechanical properties of composites at room temperature

Sample No.	Hardness, HV	Flexural strength/MPa	Fracture toughness/($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
a	343.25	352.89	7.74
b	563.98	396.87	8.45
c	682.13	439.54	9.13
d	717.16	380.52	8.53
e	869.26	387.38	8.17

3 结论

系统主要反应发生在 710~890 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 表明所有反应均能够较早进行, 易于实现低温度致密化烧结, 同时也减少了基体的烧损; 合成的产物主要由 $\gamma\text{-TiAl}$ 、 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 、 Al_2O_3 和 EuAlO_3 相组成, 其中 Al_2O_3 和含 Eu 相分布在基体交界处, 起到细化基体的作用; Eu 的引入使复合材料中晶粒的团聚现象减弱, 掺杂 0.01 mol Eu_2O_3 的复合材料的弯曲强度和断裂韧性最大, 分别为 439.54 MPa 和 $9.13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

REFERENCES

- [1] 林均品, 陈国良. TiAl 基金属间化合物的发展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(1): 31–36.
LIN Jun-pin, CHEN Guo-liang. Development of TiAl intermetallic based compound [J]. Materials China, 2009, 28(1): 31–36.
- [2] 陈玉勇, 李宝辉, 孔凡涛. Y(0.3 at%) 对 Ti-45Al-5Nb 合金铸态显微组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(1): 1–4.
CHEN Yu-yong, LI Bao-hui, KONG Fan-tao. Effect of rare earth Y (0.3 at%) on as-cast microstructure of Ti-45Al-5Nb alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(1): 1–3.
- [3] TJIONG S C, MA Z Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites [J]. Materials Science and Engineering, 2000, 29(3/4): 49–113.
- [4] WU Xin-hua. Review of alloy and process development of TiAl alloys [J]. Intermetallics, 2006, 14: 1114–1122.
- [5] LI Quan-an, LI Ke-jie, JING Xiao-tian, CHEN Jun, ZHANG Xing-yuan. Effects of Sm on microstructure and mechanical properties of AZ61 alloy [J]. Transactions of Material and Heat Treatment, 2010, 31(1): 100–104.
- [6] MA Xing-wei, JIN Zhu-ji, YAN Shi. Effect of La_2O_3 on microstructure and high-temperature wear property of hot-press sintering FeAl intermetallic compound [J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27(6): 1031–1036.
- [7] 陈艳飞, 陈玉勇, 田 竟, 肖树龙, 徐丽娟. 离心熔模精铸 TiAl 合金与 ZrO_2 型壳的界面反应[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(1): 193–197.
CHEN Yan-fei, CHEN Yu-yong, TIAN Jing, XIAO Shu-long, XU Li-juan. Interfacial reactions between TiAl alloys and ZrO_2 mould under centrifugal investment casting conditions [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(1): 193–197.
- [8] YAN Zhi-qiao, CHEN Feng, CAI Yi-xiang, YIN Jian. Influence of particle size on property of Ti-6Al-4V alloy prepared by high-velocity compaction [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 361–365.
- [9] 王 刚, 徐 磊, 崔玉友, 杨 锐. 粉末冶金 TiAl 基金属高温变形行为及其本构模型[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(1): 269–273.
WANG Gang, XU Lei, CUI Yu-you, YANG Rui. High temperature deformation behavior of powder metallurgy TiAl alloy and its constitutive model [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(1): 269–273.
- [10] 曹京霞, 何书林, 石卫民, 王宏武, 王 新. 热处理对 Ti_3Al 基金属板材拉伸性能与微观组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(1): 207–210.
CAO Jing-xia, HE Shu-lin, SHI Wei-min, WANG Hong-wu, WANG Xin. Effect of heat treatment on tensile properties and microstructures of Ti_3Al based alloy sheet [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(1): 207–210.

(编辑 陈卫萍)