

Ti-Al 系合金熔体与 TiN 润湿行为

李春新, 刘许阳, 吕学伟, 邱贵宝, 白晨光

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 采用通管滴落法研究 1758 K 温度下 Ti-Al 系合金熔体与 TiN 的润湿行为, 结果表明: 当 Al 的质量分数为 40%、50%、60%、70% 和 80% 时, 初始接触角分别为 68°、92°、106°、140° 和 140°, 初始接触角对合金成分依赖较大。当 Al 含量较高时, Al 会氧化生成 Al_2O_3 膜包裹在液滴表面, 影响初始接触角的测量, 但平衡接触角对合金成分依赖较小, 均小于 20°, 且随 Al 含量的增加略微减小。由于润湿后试样的界面上富集了大量的 Ti 和少量的 Al 而没有明显的化学反应产物存在, 且通过计算可知合金中 Ti 的化学势明显高于基板中 Ti 的化学势, 因此, 在化学势差的作用下 Ti 向界面吸附, 促进体系的润湿。此外, 当 Al 含量大于 60% 时, 在铺展的末期 Al 会显著挥发, 但其对平衡接触角的影响较小。在实验中, XRD 检测到的 AlN 和 $TiAl_3$ 是由于合金与基板接触及 N 扩散后与合金反应生成, 但其生成量很少。

关键词: Ti-Al 合金; 润湿; 氧化; 吸附; 蒸发

中图分类号: TB331

文献标志码: A

Wetting behavior of melting Ti-Al alloys with TiN

LI Chun-xin, LIU Xu-yang, LÜ Xue-wei, QIU Gui-bao, BAI Chen-guang

(School of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The wetting behavior of TiN by Ti-Al alloys was studied using an improved sessile drop method at 1758 K. When the mass fractions of aluminum in the alloys are 40%, 50%, 60%, 70% and 80%, the initial contact angle are 68°, 92°, 106°, 140° and 140°, respectively, the initial contact angle has a large dependent on the composition of alloys. When aluminum content is higher than 70%, it could be oxidized to Al_2O_3 film covering the surface of drop. However, the final equilibrium contact angles are all less than 20°, which slightly decrease with increasing the aluminum content. The interface after wetting is enriched in high content of titanium and low content of aluminum, no reactant is found. Through calculation, it is known that the chemical potential of titanium in alloys is higher than that in TiN. Under this condition, the titanium is adsorbed on the interface which improves the wetting undoubtedly. In addition, when content of aluminum is higher than 60%, Al will evaporate largely during the final period of spreading, but it has little effect on the variation of contact angle. The AlN and $TiAl_3$ detected by XRD are due to the slightly reaction between alloys and TiN, but the contents are low.

Key words: Ti-Al alloy; wetting; oxidation; adsorption; evaporation

在复合材料的制备过程中, 特别是在有液态参与的复合材料制备过程中, 液态金属与陶瓷的界面润湿性以及界面产物的性质和分布通常对复合材料的性质

影响较大。因此, 金属或其合金与陶瓷增强体的润湿性成为当今冶金法制备复合材料的研究热点。Ti-Al 合金由于具有密度低、比强度高和耐高温等良好的综

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174243)

收稿日期: 2014-03-12; 修订日期: 2014-09-15

通信作者: 吕学伟, 副教授; 电话: 023-65111256; E-mail: lvxuewei@163.com

合性能而备受关注与重视。目前, 研究的以 Ti-Al 合金为基的复合材料主要有 SiC/Ti-Al^[1-2]、Ti₂B/Ti-Al^[3]、TiB/Ti-Al^[4]、TiC/Ti-Al^[5]、Ti₂AlC/Ti-Al^[6] 和 Al₂O₃/Ti-Al^[7-8]。此外, TiN 作为一种重要的陶瓷材料, 同样被认为是金属基复合材料中良好的增强材料^[9-10]。但目前关于 TiN 增强 Ti-Al 合金基复合材料的研究还很少。NICHOLAS^[11]认为 TiN 是一种具有金属特性的陶瓷, 这种金属特性决定了 TiN 与金属的润湿性很好。PING 和 BRIAN^[12]研究了 Cu、Ag 及 Ti-Cu 合金与 TiN 的润湿性, 结果表明: Ag 不润湿 TiN, Cu 可润湿 TiN, 且在 Cu 中添加 Ti 可显著提高 Cu 与 TiN 的润湿性, 并通过理论计算强调了化学溶解在润湿过程中的重要性; LEQUEUX 等^[13]也做了同样的研究, 结果与上述类似, 纯 Cu 与 TiN 的接触角约为 60°, 当在 Cu 中添加 Ti 时, 接触角显著降低, 当 Ti 含量达到 20%时, 接触角接近 0°, 研究同样将此现象归因于合金向基板中的溶解。此外, RHEE^[14]研究了纯 Al 与 TiN 的润湿性, 结果表明: Al 与 TiN 的润湿性良好, 且界面处有少量的颗粒生成, 但并未对产物进行表征; HULTMAN 等^[15]采用 AES、XTEM 和 EDS 检测手段对纯 Al 与 TiN 的界面进行研究, 结果表明熔体中生成了大量的 Ti-Al 化合物, 且界面处产生了立方晶格的 AlN, 因此, 认为 Al 与 TiN 发生了相互扩散和化学反应, 且 Al 向基板中的扩散速率低于 Ti 向熔体中的扩散速率, 但并没有给出详细扩散机理的理论分析。

本文作者采用通管滴落法对 Ti-Al 合金与 TiN 的润湿行为进行研究, 通过改变 Ti-Al 合金中 Ti 和 Al 的组成建立起整个 Ti-Al 体系与 TiN 润湿性的关系, 并结合界面微观结构进一步探索其润湿机理。

1 实验

1.1 Ti-Al 合金制备

本实验中所用 Ti-Al 合金是采用粉末冶金法制备。

表 1 Ti-Al 合金制备参数

Table 1 Fabrication parameters of Ti-Al alloys

Sample No.	Mass fraction of Ti/%	Mass fraction of Al/%	Melting temperature/°C	Sintering temperature/°C	Heating rate/(°C·min ⁻¹)	Holding time/h
1	60	40	1470	1350	7	4
2	50	50	1430	1350	7	4
3	40	60	1380	1350	7	4
4	30	70	1330	1050	7	4
5	20	80	1300	1050	7	4

合金原料组成及制备参数如表 1 所列。

首先将高纯钛粉和铝粉按表中比例配好, 采用 PM100 型行星式高能球磨机在 Ar 保护下进行球磨, 转速为 200 r/min, 球磨时间为 10 min, 在保证粉料不发生粘结的情况下使其尽量混合均匀。将球磨后的粉料每组称取 6 g 冷压成直径为 2 cm 的圆柱体, 压力为 20 MPa。将压好后的试样放入直径为 2 cm 的 Al₂O₃ 坩埚内, 外套石墨坩埚在真空碳管炉中进行烧结, 温度如表 1 所列。实验前用高纯氩气(99.99%)反复洗炉 3 次, 将烧好后的试样用金刚石研磨盘磨平和抛光, 并利用 XRD 分析其物相, 结果表明 5 组合金的物相组成与理论情况相符。

1.2 接触角测量

本实验接触角的测量采用的是通管滴落法, 实验装置如图 1 所示, 该装置主要由加热系统、控温系统、真空系统、滴落系统、照明系统、样品台升降系统和图像采集系统组成。

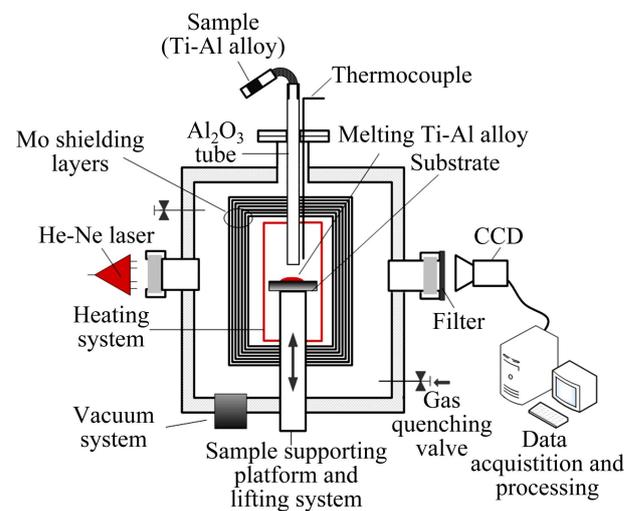


图 1 高温润湿设备原理图

Fig. 1 Schematic diagram of high temperature furnace for wetting experiment

在本实验中所用的基片为高纯 TiN(质量分数为 99.93%), 首先用 400 号、600 号、800 号、1000 号和 1200 号的金刚石研磨盘依次对 TiN 进行研磨, 并将磨好的基片依次用 35、25、15 和 5 μm 的金刚石研磨膏进行抛光, 将磨好的基片进行表面粗糙度检测, 结果表明粗糙度均在 100 nm 以内。为保证基片表面洁净, 将抛光好的基片放入丙酮中, 用超声波反复清洗 3 次, 每次清洗 5 min。对于合金试样, 首先将其切割成 3 mm \times 3 mm \times 3 mm 的小立方块, 同样将其放入丙酮中, 用超声波清洗 3 次, 每次 5 min。将抛光好的 TiN 基片置于 Al_2O_3 支撑台上, 通过水平球调节至水平状态, 将待熔的合金试样放于顶部的储料管内, 保持管的上部成 90°, 以防止试样滑落。样品放置妥当后, 缓慢关上炉盖, 用机械泵将炉内压强抽至 5×10^{-4} Pa, 然后通入净化后的高纯 Ar 至 0.8×10^5 Pa。启动加热程序, 先以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1000 $^\circ\text{C}$, 再以 9 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 1485 $^\circ\text{C}$, 保温 20 min, 保温可以去除基片表面的气体杂质和抛光产生的机械应力并能获得一个更高的真空度和相对稳定的气氛。在保温结束后, 将储料管中的 Ti-Al 合金块通过 Al_2O_3 管滴落至 TiN 基片, 同时用分辨率为 1504×1000 pixel 的 CCD 数码相机以每隔 2 s 的速率摄取图像。将合金料完全融化成球的时刻定义为时间零点, 当合金停止铺展不再变化时停止拍摄。拍摄后的图像经软件进一步处理便可得到一系列接触角。

2 结果与讨论

图 2~4 所示分别为在 1758 K 等温过程中氩气保护气氛下 Ti-Al/TiN 体系润湿过程中接触角、接触半径和液滴高度随时间的变化关系。

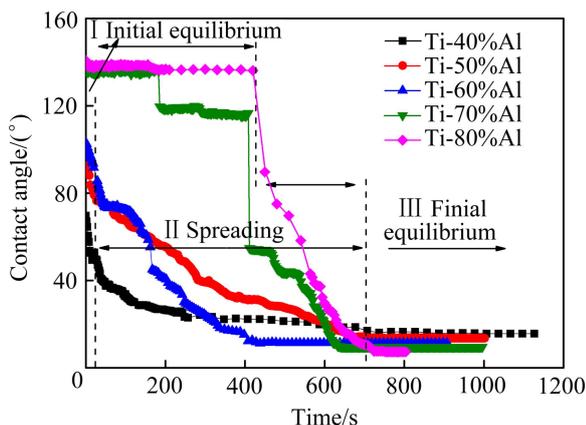


图 2 Ti-Al/TiN 润湿过程中接触角随时间的变化关系
Fig. 2 Relationship between contact angle and time for Ti-Al/TiN system

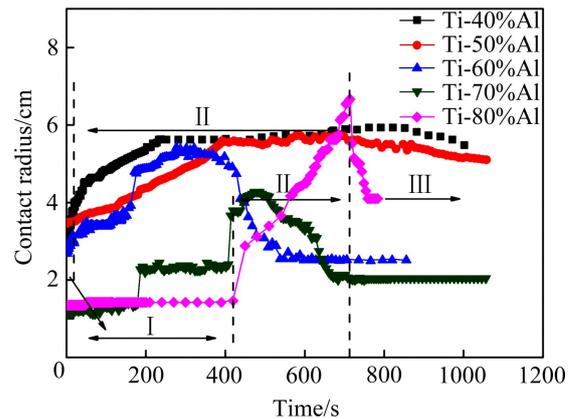


图 3 Ti-Al/TiN 润湿过程中接触半径随时间的变化关系
Fig. 3 Relationship between contact radius and time for Ti-Al/TiN system

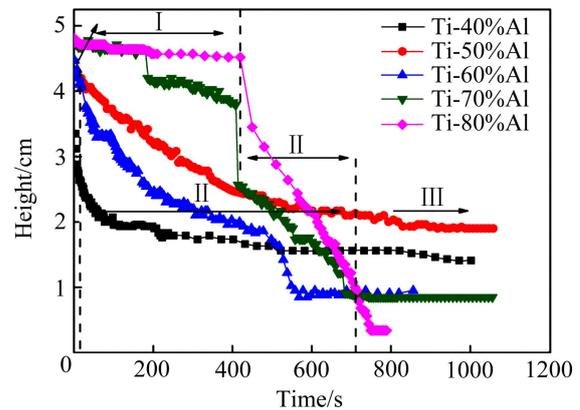


图 4 Ti-Al/TiN 润湿过程中液滴高度随时间的变化关系
Fig. 4 Relationship between height of melting alloys and time for Ti-Al/TiN system

从图中可以将润湿过程大致分为 3 个阶段: 初始平衡阶段(I); 液体铺展阶段(II)和最终平衡阶段(III)。在阶段 I, 对于 Al 含量低于 60% 的合金而言, 其接触角、接触半径和液滴高度只在最初的几秒内保持不变, 随后液滴立即铺展; 而当 Al 含量达到 70% 和 80% 时, 初始接触角在很长一段时间(约 400 s)内保持不变, 同时, 接触半径不变, 液滴高度略微减小。在阶段 II, 液体开始铺展, 接触角随时间的延长逐渐减小, 接触半径逐渐增加, 液滴高度逐渐减小, 特别是当 Al 含量大于 60% 时, 接触半径先增加随后却反常的减小; 在阶段 III, 接触角、接触半径和液滴高度均保持不变, 铺展达到平衡。

初始接触角与平衡接触角的关系如图 5 所示, 随 Al 含量的增加, 初始接触角逐渐增大。当 Al 质量分数为 40%、50% 和 60% 时, 其初始接触角分别为 68°、92° 和 106°; 当 Al 质量分数增加到 70% 和 80% 时, 其

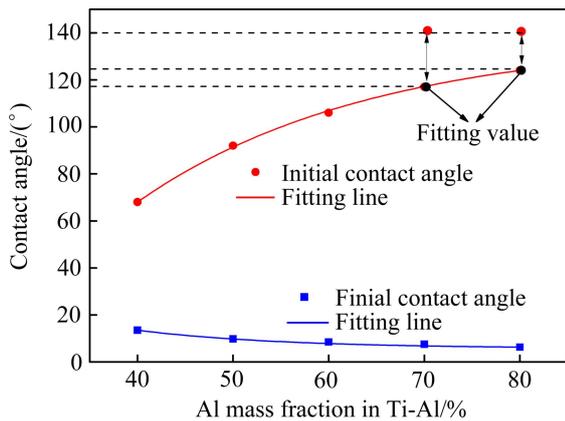


图 5 Ti-Al/TiN 润湿过程中初始接触角与平衡接触角随 Al 含量的变化关系

Fig. 5 Relationship between initial contact angle and final equilibrium contact angle and Al content for Ti-Al/TiN system

初始接触角增加到 140° 。虽然 Ti-Al 合金与 TiN 的初始接触角对合金成分表现出较大的依赖性, 但最终平衡接触角却基本一致, 均小于 20° , 随 Al 含量的增加只略微减小。

根据 Yong's 方程^[16]可知: 当 $\sigma_{sg} > \sigma_{sl}$ 时, $\theta < 90^\circ$, 接触角 θ 随液体表面张力 σ_{lg} 的增大而增大; 当 $\sigma_{sg} < \sigma_{sl}$ 时, $\theta > 90^\circ$, 接触角 θ 随液体表面张力 σ_{lg} 的增大而减小。本实验中在测量接触角的同时, 为了获得 5 组不同 Al 含量 Ti-Al 合金的表面张力, 又补充了 5 组 Ti-Al 合金表面张力的测量实验, 实验设备如图 1 所示, 基片选用与 Ti-Al 合金不润湿的 Al_2O_3 , 在 1758 K 的 Ar 气保护气氛下采用与上述润湿实验相同的通管滴落法, 将摄取的图片运用 ADSA (Axisymmetric drop shape analysis)、SESDROPD 和 FTA32 等软件进行处理得到表面张力。实验获得的 5 组合金表面张力随 Al 含量的变化关系如图 6 所示, 合金表面张力随 Al 含量的增加而逐渐降低。此外, NOWAK 等^[17]也运用不同的模型计算了在 1973 K 温度下 Ti-Al 合金表面张力随 Ti 的摩尔分数的变化关系, 如图 6 所示, 合金表面张力随 Al 含量增加而逐渐减小, 表现出与本实验结果一致的变化趋势。

因此, 根据 Yong's 方程, 当 Al 质量分数达到 50% 时, 接触角 $\theta > 90^\circ$, 若 $\sigma_{sg} < \sigma_{sl}$, 接触角 θ 应随 Al 含量的增加或表面张力的减小而逐渐增加。对于 Al 含量为 70% 和 80% 合金而言, 在阶段 I, 其初始接触角在 140° 保持不变且液滴高度略微减小, 这是由于 Al 的氧化及其氧化膜的自净化反应引起的。Al 是一种极易氧化的元素, 研究表明在 1173 K 若要使 Al 不被氧化, 系统的氧分压需要小于临界氧分压 ($1 \times 10^{-34} \text{ Pa}$)^[18], 温

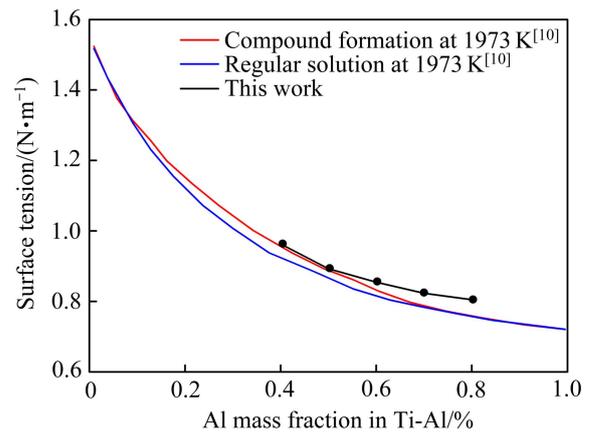


图 6 Ti-Al 合金表面张力随 Al 含量的变化

Fig. 6 Relationship between surface tension of Ti-Al alloys and content of aluminium

度越高此临界氧分压越小。然而, 在实际高纯 Ar 的条件下, 系统氧分压大致为 10^{-8} Pa ^[19], 因此, Al 的氧化是不可避免的。LIN 等^[20]和 LOPEZ 等^[21]在研究不同 Al 合金与 TiC 的润湿行为时, 同样发现 Al 的氧化现象的存在及其对接触角的影响。由于 Al_2O_3 氧化膜是一种致密的固态薄膜, 因此, 当其包裹在液体表面时, 会阻碍液体的铺展, 导致铺展延时。此外, LOPEZ 等^[21]曾报道在温度高于 1223 K 时, Al 可与其氧化膜 Al_2O_3 发生氧化膜的自净化反应如下式所示:



虽然此反应的 $\Delta G = 1180020 - 479.55T$, 在 $T < 2460 \text{ K}$ 内, $\Delta G > 0$, 但此反应的发生受液体表面氧化膜的厚度、氧分压、温度^[22]及化学成分^[23]等因素共同影响, 研究表明当温度在 $800 \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Al_2O 的氧分压为 $6.419 \times 10^{-6} \sim 2.46 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ^[24], 因此, 根据热力学分析^[22, 24-25], 当温度高于 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Al 的氧化膜自净化反应是可以发生的。如图 2 所示, 在 400 s 时, 氧化膜反应完全, 液体开始铺展。Al 含量为 70% 的合金的接触角呈阶梯状递减, 在 200 s 时发生了一次较明显的突变, 而 Al 含量为 80% 的合金则只在 400 s 时发生一次突变, 这种情况可能与氧化铝的产生量和氧化膜的厚度有关。当 Al 含量较低时, 氧化膜厚度小, 稳定性差, 在保温过程中会发生 $Al_2O_3 \rightarrow AlO \rightarrow Al_2O$ 的逐级转变, 当 Al 含量增大达到 80% 时, 氧化膜变厚, 稳定性增高, Al_2O_3 氧化膜在较长一段时间内稳定存在。若不考虑氧化膜的影响, 对图 5 中 Al 含量为 40%、50% 和 60% 的 3 个点进行拟合并延长至 Al 含量为 70% 和 80% 的两点, 可得到两个假想的初始接触角

为 117°和 125°，如图 5 所示，其值明显低于 140°，但此结果还有待进一步证明。

在阶段 II 中，接触半径反常减小，由于此现象与 Al 含量密切相关，当 Al 含量为 40%和 50%时此现象不明显，当 Al 含量大于 60%时，接触半径明显减小。此现象可能与合金中 Al 的挥发有关。虽然 Al 的饱和蒸汽压很小，在 1758 K 时仅为 4.9×10^{-4} Pa，且在以往关于 Al 及其合金与不同增强体润湿的研究中也未见关于 Al 挥发的报导，但郭景杰等^[26]在采用电极熔炼法制备 Ti-Al 合金时，发现在合金熔点以上的温度范围内，Al 随时间的延长逐渐挥发，合金质量逐渐减

小，因此，本实验中 Al 的挥发是有可能的。此外，如图 3 所示 Al 的挥发只在接触角达到平衡前的 150 s 左右开始发生，这是由于在铺展前期合金中的 Ti 含量较高，阻碍了 Al 的挥发。随着时间的延长，Ti 逐渐向界面富集，当合金中上方的 Ti 含量减小到一定程度时 Al 才开始挥发，因此，Al 的挥发对接触角的影响也只当 Al 含量较高时，在液体铺展的末期有略微的贡献。图 7 所示为上述接触角的动态变化过程。

图 8 所示为在 1758 K 等温润湿过程中，五组不同成分的 Ti-Al 合金与 TiN 的润湿铺展达到平衡后纵截面的 SEM 像。从图中可以看出前 2 组的界面发生了

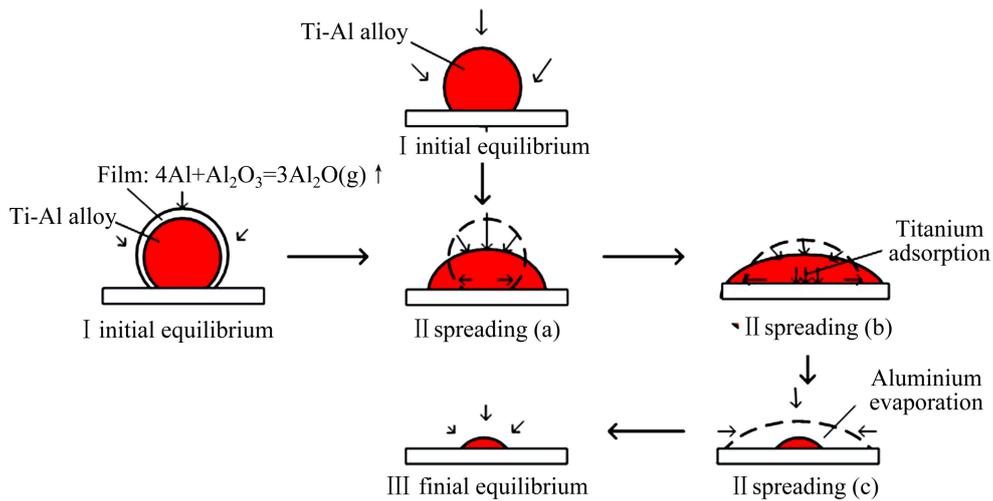


图 7 接触角变化过程示意图

Fig. 7 Schematic diagram of change process of contact angle

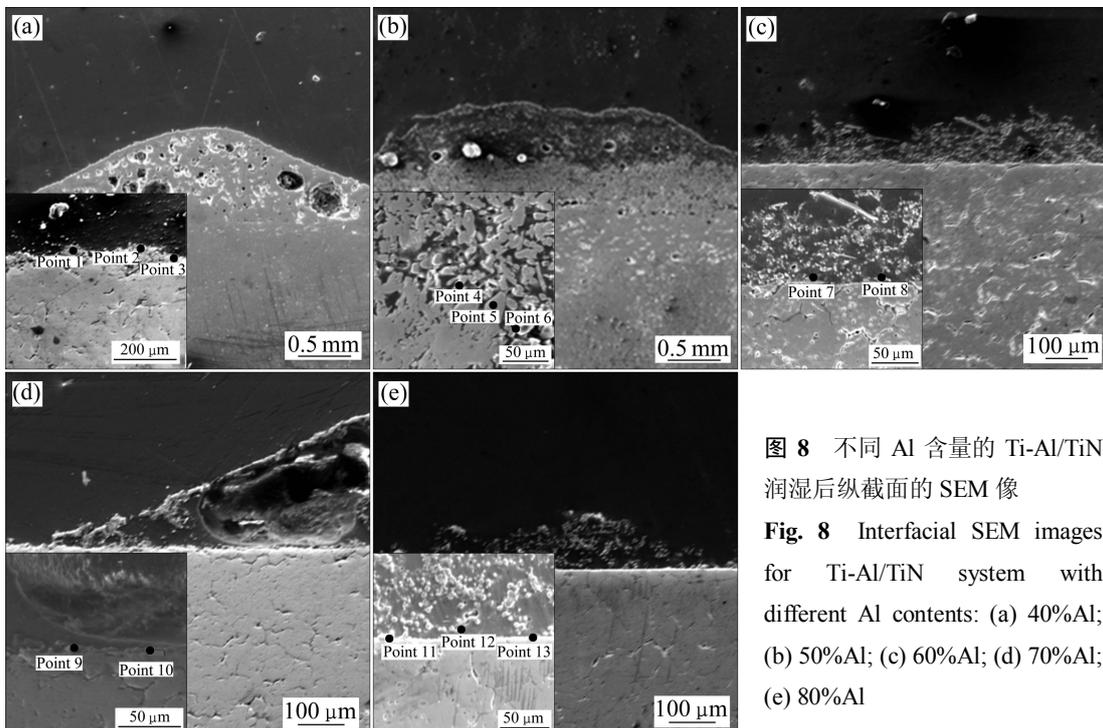


图 8 不同 Al 含量的 Ti-Al/TiN 润湿后纵截面的 SEM 像

Fig. 8 Interfacial SEM images for Ti-Al/TiN system with different Al contents: (a) 40%Al; (b) 50%Al; (c) 60%Al; (d) 70%Al; (e) 80%Al

明显的变形, 后 3 组的界面平整无损, 但清晰可见一层约 5 μm 的界面层; 此外, 还可以看到在 5 组润湿后试样的 TiN 基板上均不同程度的存在着一定的孔洞。对上述五组润湿后试样的纵截面进行 XRD 分析, 均不同程度的检测到了 AlN 和 TiAl₃, 结果如图 9 所示。

进一步对界面处的不同位置进行 EDS 分析, 结果如表 2 所列, 结果表明界面层上富集了大量的 Ti 和少量的 Al, 而没有检测到 N。虽然通过 XRD 检测到 AlN 和 TiAl₃ 的存在, 但可能由于其生成量很少, 并未形

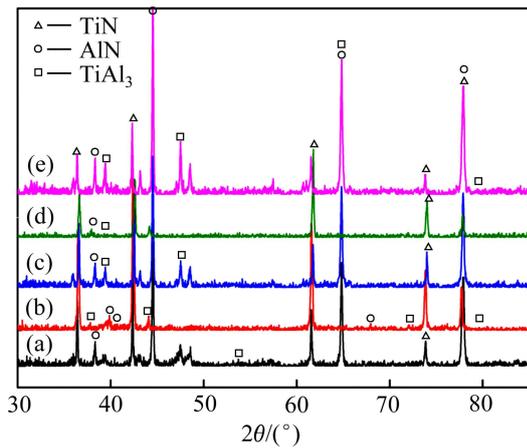


图 9 不同 Al 含量的 Ti-Al/TiN 润湿后纵截面的 XRD 谱
 Fig. 9 XRD results for Ti-Al/TiN system with different Al contents after wetting: (a) 40%Al; (b) 50%Al; (c) 60%Al; (d) 70%Al; (e) 80%Al

表 2 在图 8 中各点 EDS 的分析结果

Table 2 EDS analysis of different points shown in Fig. 8

Point No.	Mass fraction/%	
	Ti	Al
1	81.69	18.31
2	69.84	30.16
3	80.54	19.46
4	76.9	23.1
5	78.49	21.51
6	83.51	16.49
7	83.77	16.23
8	87.08	12.92
9	83.72	16.28
10	37.51	64.29
11	2.5	97.5
12	2.45	97.55
13	96.37	3.63

成连续的产物层, 因此, 化学反应并不是本实验接触角减小的主要影响因素。由于 Ti 是一种重要的活性元素, 若其在界面吸附, 必然会提高体系的润湿性, 然而, 目前关于 Ti 的吸附作用对体系润湿性影响还存在一定的争议。SAIZ 和 TOMSIA^[27]认为 Ti 在界面具有吸附作用, 可以显著地提高了体系的润湿性; 但 KRITSALIS 等^[28]认为 Ti 的吸附作用只在很小程度上促进了体系的润湿性。

本实验中 5 组润湿后试样的界面上均存在不同程度的富 Ti 层, 且并未发现明显的化学反应和溶解等现象, 因此, 可以认为 Ti 在界面处的吸附作用显著地促进了体系的润湿。为了进一步证实 Ti 的吸附作用, 可通过以下热力学计算进行解释。假设基板 TiN 为 Ti 和 N 的固溶体, 因此, 在合金熔体和固相基板中同时含有 Ti 时必然存在一个化学势差如下式所示:

$$\Delta\mu = \mu_{Ti}^l - \mu_{Ti}^s = \mu_{Ti}^0(l) + RT\ln a_{Ti}^l - (\mu_{Ti}^0(s) + RT\ln a_{Ti}^s) = \mu_{Ti}^l - \mu_{Ti}^s + RT\ln \frac{a_{Ti}^l}{a_{Ti}^s} \quad (1)$$

式中: μ_{Ti}^l 和 μ_{Ti}^s 分别为 Ti 在合金熔体和固相基板中的化学势; μ_{Ti}^0 为其各自的标准化学势; a_{Ti} 为其各自的活度; R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度。

根据文献[29]可得液固两相标准化学势差如下式所示:

$$\mu_{Ti}^0(l) - \mu_{Ti}^0(s) = -16218 + 8.36T \text{ J/mol} \quad (2)$$

此外, 合金中 Ti 的活度计算公式如下:

$$a_{Ti}^l = \gamma_{Ti} X_{Ti} \quad (3)$$

$$\gamma_{Ti} = \exp[\Delta G_{Ti}^{ex}/(RT)] \quad (4)$$

根据文献[30]可得 Ti-Al 合金中 Ti 的超额吉布斯自由能的计算公式如下:

$$\Delta G_{Ti}^{ex} = X_{Al}(1 - X_{Ti}) \sum_{n=0}^2 L^{(n)}(X_{Al} - X_{Ti})^n - 2X_{Al}^2 X_{Ti} [L^{(1)} + 2L^{(2)}(X_{Al} - X_{Ti})] \quad (5)$$

式中: $L^{(0)} = -41446$; $L^{(1)} = 2790$; $L^{(2)} = 15000$ 。经计算, 求得的结果如表 3 所示。固相 TiN 中 Ti 的活度由于缺少热力学数据, 无法算出具体的活度值, 但根据文献[13]中所报导的在 1130 K 下 TiN_x 中 Ti 的活度可知其值非常小, 数据级只有 10⁻³, 因此, 可假定式(1)中 $a_{Ti}^l/a_{Ti}^s \approx 1000$, 则式(1) >> 0, Ti 在合金中的化学势明显高于基板中 Ti 的化学势, 因此, 在化学势差的驱动下 Ti 在界面吸附并向基板中扩散。当 Ti 的吸附速率

大于扩散速率时, Ti 在界面富集, 形成一层连续富 Ti 层。当 Ti 含量较高时, 在界面处发生了明显的溶解, 如图 8(a)和(b)所示。

表 3 合金中 Ti 的活度计算结果

Table 3 Calculation results of activity of Ti in TiAl alloy

Mass fraction of Al/%	Mass fraction of Ti/%	Mole fraction of Ti/%	$\Delta G_{\text{Ti}}^{\text{ex}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	γ_{Ti}	a_{Ti}
40	60	0.457	-1346.630	0.912	0.417
50	50	0.360	-2515.372	0.842	0.303
60	40	0.273	-2451.001	0.846	0.231
70	30	0.194	-608.336	0.959	0.186
80	20	0.123	3315.935	1.255	0.155

此外, 对实验前后的 TiN 基板进行 XRD 峰位测试, 以 Al 质量分数为 40%的基板为例, 如图 10 所示, 润湿后(图中红线)的峰位与润湿前(图中黑线)的峰位相比发生了明显的偏移且趋向于更大的 2θ 值。

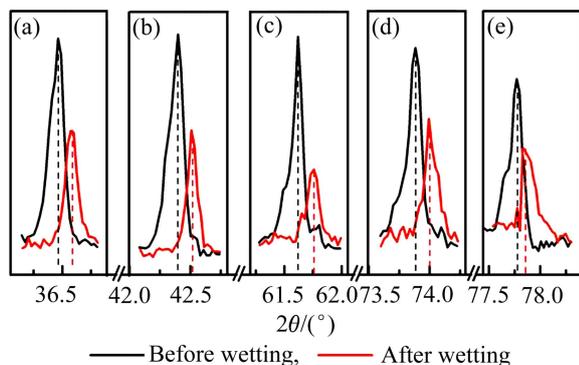


图 10 TiN 基板润湿前后峰位测试图(Ti-40%Al)

Fig. 10 Details of TiN peaks before and after wetting experiment (Ti-40%Al): (a) (111), $\Delta 2\theta=0.13^\circ$; (b) (200), $\Delta 2\theta=0.09^\circ$; (c) (220), $\Delta 2\theta=0.13^\circ$; (d) (311), $\Delta 2\theta=0.11^\circ$; (e) (222), $\Delta 2\theta=0.05^\circ$

经过计算得到的晶格常数由润湿前的 4.253 Å 减小到了 4.251 Å, 根据文献[31]中 TiN_x 晶格常数与化学计量比的关系可得其化学计量比由原始的 0.87 减小到 0.865, 同样的方法依次对另外 4 组润湿后的 TiN 基板进行 XRD 峰位测试, 结果与此类似, 经计算, 化学计量比均不同程度的减小到 0.59、0.65、0.61 和 0.75。此现象与熔体 Ti 的扩散及基板 TiN 的分解有关, 由于 TiN 晶格结构与 NaCl 相似, 是一种高熔点稳定的化合物, 且熔体中没有发现明显氮元素或氮的化合物的痕迹, 只是 XRD 检测到了 AlN 的存在, 因此, 基板 TiN_x

化学计量比的减小主要归因于熔体中 Ti 的扩散。

为了明确 AlN 和 TiAl_3 的生成机理, 对界面处可能发生的化学反应进行热力学计算, 结果如表 4 所示。

表 4 界面处可能发生的化学反应

Table 4 Possible chemical reaction on interface

Reaction No.	Chemical reaction	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
(6)	$3\text{Al}+\text{TiN}=\text{TiAl}_3+0.5\text{N}_2$	100570
(7)	$\text{Al}+\text{TiN}=\text{AlN}+\text{Ti}$	51108
(8)	$4\text{Al}+\text{TiN}=\text{AlN}+\text{TiAl}_3$	-22581
(9)	$2\text{Al}+\text{N}_2=2\text{AlN}$	-246301.9
(10)	$2\text{Ti}+\text{N}_2=2\text{TiN}$	-346653.5

化学式(6)和(7)发生的可能性很小, 式(8)最有可能发生。在合金与基板接触时, 合金中的 Al 与 TiN 发生如式(8)所示的反应, 随后 Ti 向界面富集, 且从图 3 中可以看出纯 Al 的表面张力比纯 Ti 的小, 根据表面自由能最小原理, Al 会向合金表面扩散, 因此阻止了 Al 与基板进一步反应。此外, 根据 CHEN 和 SUNDMAN^[32]在 1673 K(与本实验中 1758 K 接近)条件下计算的 Ti-Al-N 三元相图可以看出: 在本实验 5 组不同 Ti-Al 成分范围内, 随着 N 含量的增加, Ti_2AlN 最先析出, 因此, 在 AlN 析出的同时 Ti_2AlN 必然同时存在, 且 PIETZKA 和 SCHUSTER 等^[33]也认为 Ti_2AlN 是一种高熔点化合物, 在 2223 K 以下可以稳定存在, 然而, 本实验中 5 组试样润湿后的 XRD 检测结果表明有 AlN 存在但未发现 Ti_2AlN , 分析此现象同样与 Ti 向界面富集以及 Al 向表面扩散有关, 因此, 当基板中的 N 向合金中扩散时, 首先与 Ti 发生式(10)的反应, 然后在与 Al 接触的位置可发生式(8)的反应。然而, 由于 Al 在后期大量挥发, 最终生成的 AlN 及 TiAl_3 的量很少, 且式(9)直接发生的可能性也很小。

3 结论

1) 不同成分的 Ti-Al 合金与 TiN 在润湿过程中, 其初始接触角对合金成分依赖较大。当 Al 质量分数为 40%、50%、60%、70%和 80%时, 其初始接触角分别为 68° 、 92° 、 106° 、 140° 和 140° 。然而, 平衡接触角对合金成分依赖很小, 均小于 20° , 其随 Al 的增加只略微减小。

2) 当 Al 质量分数大于 70%时, 会发生 Al 的氧化, 从而影响接触角的测量, 且 Al 含量越高氧化膜越致密。

3) 当 Al 质量分数大于 60% 时, 会发生 Al 的挥发, 但只发生在液体铺展的末期。因此, Al 的挥发对接触角的影响较小; 当 Al 质量分数小于 50% 时, Al 几乎不发生挥发。

4) 5 组试样润湿后的界面上均富集了大量的 Ti 而没有发现明显的化学反应产物。通过比较 Ti 在熔体与基板中的化学势可知 Ti 在界面处的吸附显著地促进了体系的润湿。

5) 产物 AlN 和 $TiAl_3$ 是由于合金与基板接触及 N 扩散后与合金反应生成, 但 AlN 和 $TiAl_3$ 的生成量很少。

REFERENCES

- [1] 张迪, 赵业青, 李焕喜, 马朝丽. SiC 纤维增强 Ti-Al 金属间化合物基复合材料的界面反应[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s1055-s1059.
ZHANG Di, ZHAO Ye-qing, LI Huan-xi, MA Chao-li. Interfacial reaction of SiC fiber reinforced Ti-Al composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s1055-s1059.
- [2] LIU P F, ZHENG J F. A Monte Carlo finite element simulation of damage and failure in SiC/Ti-Al composites[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 425(1/2): 260-267.
- [3] MEI B C, CHEN Y L, HE L P, YOSHINARI M. Hardness measurement of $(TiB_2-TiAl)/TiAl$ symmetrically function gradient materials[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 2002, 17(1): 1-3.
- [4] QIN Ye-xia, ZHANG Di, LU Wei-jie, PAN Wei. Oxidation behavior of in situ synthesized $(TiB+TiC)/Ti-Al$ composites[J]. Materials Letters, 2006, 60(19): 2339-2345.
- [5] GU Dong-dong, WANG Zhi-yang, SHEN Yi-fu, LI Qin, LI Yu-fang. In-situ TiC particle reinforced Ti-Al matrix composites: Powder preparation by mechanical alloying and Selective Laser Melting behavior[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(22): 9230-9240.
- [6] MEI Bing-chu, MIYAMOTO Y. Investigation of $TiAl/Ti_2AlC$ composites prepared by spark plasma sintering[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 75(1/3): 291-295.
- [7] AI Tao-tao. Microstructure and mechanical properties of in-situ synthesized $Al_2O_3/TiAl$ composites[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2008, 21(6): 559-564.
- [8] 王芬, 艾桃桃, 冯小明, 郭从盛. 原位合成 Al_2O_3 颗粒增强双相 TiAl 基复合材料的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(11): 1849-1854.
WANG Fen, AI Tao-tao, FENG Xiao-ming, GUO Cong-sheng. Microstructure and properties of $Al_2O_3/Ti-Al$ composites through in-situ synthesis method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(11): 1849-1854.
- [9] JOHANSSON L. Electronic and structural properties of transition-metal carbide and nitride surfaces[J]. Surface science reports, 1995, 21(5): 177-250.
- [10] BALLA V K, BHAT A, BOSE S, AMIT B. Laser processed TiN reinforced Ti_6Al_4V composite coatings[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 28(6): 9-20.
- [11] NICHOLAS M G. Joining of ceramics[M]. London: Wiley, 1990: 73-93.
- [12] PING X, BRIAN D. Wetting of titanium nitride and titanium carbide by liquid metals[J]. Acta Mater, 1996, 44(1): 307-314.
- [13] LEQUEUX S, GUYADEC F L E, BERARDO M, COUDURIER L, EUSTATHOPOULOS N. Wetting and interfacial reaction of Cu and Cu alloys on TiN[J]. High Temperature Capillarity, 1997: 112-118.
- [14] RHEE S K. Wetting of ceramics by liquid aluminium[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1970, 53(7): 386-389.
- [15] HULTMAN L, BENHENDA S, RADNOCZIT G, SUNDGREN J E. Interfacial reactions in single-crystal-TiN(100)/Al/polycrystalline-TiN multilayer thin films[J]. Thin Solid Films, 1992, 215(2): 152-161.
- [16] YONG T. An essay on the cohesion of fluids[J]. Philosophical Transaction Royal Society London, 1805, 95: 65-87.
- [17] NOWAK R, LANATA T, SOBCZAK N, RICCI E, GIURANNO D, NOVAKOVIC R, HOLLAND-MORITZ D, EGRY I. Surface tension of $\gamma-TiAl$ -based alloys[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(8): 1993-2001.
- [18] BARIN I. Thermochemical data of pure substances[M]. Weinheim: Wiley, 1995: 184-204.
- [19] YONGTAEG O, FUJINO S, MORIAGA K. Fabrication of transparent silica glass by powder sintering[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2002, 3(4): 297-301.
- [20] LIN Qiao-li, SHEN Ping, YANG Long-long, JIN Shen-bao, JIANG Qi-chuan. Wetting of TiC by molten Al at 1123-1323 K[J]. Acta Materialia, 2011, 59(5): 1898-1911.
- [21] LOPEZ V H, LEON C A, KENNEDY A R. Spreading mechanism of molten Al-alloys on TiC substrates[J]. Materials Science Form, 2003, 416(418): 395-400.
- [22] LAURENT V, CHATAIN D, CHATILLON C, EUSTATHOPOULOS N. Wettability of monocrystalline alumina by aluminium between its melting point and 1273 K[J]. Acta Metallurgica, 1988, 36(7): 1797-1803.
- [23] FROUMIN N, FRAGE N, POLAK M, DARIEL M P. Wetting phenomena in the TiC/(Cu-Al) system[J]. Acta Materialia, 2000, 48(7): 1435-1441.
- [24] FUJILLI H, NAKAE H, OKADA K. Interfacial reaction wetting in the boron nitride/molten aluminum system[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1993, 41(10): 2963-2971.
- [25] HO N H, WU S T. The wettability of molten aluminum on

- sintered aluminum nitride substrate[J]. *Materials Science and Engineering*, 1998, 248(1): 120-124.
- [26] 郭景杰, 刘源, 贾均, 苏彦庆, 丁宏升. Al元素的挥发损失行为[J]. *金属学报*, 1999, 35(4): 416-420.
- GUO Jing-jie, LIU Yuan, JIA Jun, SU Yan-qing, DING Hong-sheng. Evaporation behaviour of aluminium[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(4): 416-420.
- [27] SAIZ E, TOMSIA A P. Kinetics of high-temperature spreading[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2005, 9(4): 167-173.
- [28] KRITSALIS P, COUDURIER L, EUSTATHOPOULOS N. Contribution to the study of reactive wetting in the CuTi/Al₂O₃ system[J]. *Journal of materials science*, 1991, 26 (12): 3400-3408.
- [29] KAUFMAN L, BERNSTEIN H. Computer calculation of phase diagrams[M]. New York: Academic Press, 1970: 38-47.
- [30] IVANCHENKO V G, IVASISHIN O M, SEMIATIN S L. Evaluation of evaporation losses during electron-beam melting of Ti-Al-V alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2003, 34B: 911-915.
- [31] 王强. TiN和TiC性质的第一性原理研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2008: 1-75.
- WANG Qiang. First principle research of TiN and TiN[D]. Jilin: Jilin University, 2008: 1-75.
- [32] CHEN Q, SUNDMAN B. Thermodynamic assessment of the Ti-Al-N system[J]. *Journal of phase equilibria*, 1998, 19(2): 146-160.
- [33] PIETZKA M A, SCHUSTER J C. Phase equilibria in the quaternary system Ti-Al-C-N[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(9): 2321-2330.

(编辑 王超)