



Al/TiO₂/TiC 体系原位合成 Ti₃AlC₂/Al₂O₃/TiAl₃ 复合材料的反应机理

肖华强¹, 陈维平²

(1. 贵州大学 机械工程学院, 贵阳 550025;

2. 华南理工大学 国家金属材料近净成形工程技术研究中心, 广州 510640)

摘要: 通过分析机械球磨 Al/TiO₂/TiC 复合粉末的放热反应及原位合成动力学, 确定 Ti₃AlC₂/Al₂O₃/TiAl₃ 复合材料的合成路径。在此基础上, 结合球磨后复合粉末的微观形貌和物相演变分析, 提出复合材料的原位合成机理。结果表明: 复合材料原位合成过程中存在中间产物 TiO 和 TiC_x; 机械球磨形成的“核壳结构”对原位合成组织细小均匀的 Ti₃AlC₂/Al₂O₃/TiAl₃ 复合材料至关重要。

关键词: 原位反应; 动力学; Ti₃AlC₂/Al₂O₃/TiAl₃ 复合材料; 合成机理

文章编号: 1004-0609(2017)-09-1848-07

中图分类号: TB331

文献标志码: A

金属间化合物材料作为新型高温结构材料不但具有较好的高温力学性能, 而且还具有优异的抗高温氧化、高温腐蚀性能。在石化、冶金以及航空航天等领域的一些高温腐蚀性环境中已经得到应用, 如催化裂化装置中的导轨、冶金及化工行业当中的除尘设备以及某些飞行器的燃烧室、喷嘴等部件^[1]。但是, 金属间化合物的室温塑性低、成形技术难度较大, 阻碍了其大规模工程应用^[2]。利用原位反应技术合成氧化物增强的金属间化合物基复合材料, 能够实现材料强韧化和近净成形的有机结合, 具有显著的经济及技术价值。

TiAl₃/Al₂O₃ 是当前研究最多的 TiAl₃ 基复合材料, 其中研究最广泛的即是利用 Al/TiO₂ 体系的还原反应原位合成 Al₂O₃ 弥散增强的 TiAl₃ 复合材料^[3-5]。相对其他 Al/Me_xO_y 铝热还原体系, Al/TiO₂ 体系具有较低的反应焓, 其原位反应过程更易于控制。CLAUSSEN 等^[6-8]采用 Al/TiO₂ 原位反应合成 Al₂O₃/TiAl₃ 复合材料, 对应于产物当中残留 Al 的含量为 0~6%(体积分数), 材料的室温断裂韧性约为 3~8 MPa/m^{1/2}。HSU 等^[9]采用挤压铸造加热处理的方法原位合成了 Al₂O₃/TiAl₃ 复合材料, 其维氏硬度达到了 10 GPa, 但是由于反应体积收缩形成孔洞, 材料的抗弯强度只有 250 MPa。YIN 等^[10-11]采用立体印刷技术+烧结后得到 TiO₂-TiC 骨架, 通过 Al 液浸渗及原位烧结合成 Ti₃AlC₂

增韧的 TiAl₃/Al₂O₃ 复合材料, 材料的室温断裂韧性高达(9.1±0.8) MPa/m^{1/2}, 但是其抗弯强度和硬度较低, 分别只有 320 MPa 和 2 GPa。这是由于产物中存在大量未反应的残留 Al 和 TiC, 其对材料断裂韧性及高温性能产生的影响仍有待深入的研究。上述研究多是采用挤压铸造、压力浸渗等熔体浸渗原位合成工艺制备 TiAl₃/Al₂O₃ 复合材料。由于预制体制备及熔体浸渗过程控制的复杂性, 制备出来的复合材料往往存在不致密或反应不完全等问题。同时, 对于复合材料的原位合成路径、反应机理等内容尚缺乏系统研究。

采用反应热压工艺不仅能够获得致密纯净的复合材料, 还能通过添加 TiC, 制备出 Al₂O₃ 和 Ti₃AlC₂ 两相协同增强的 TiAl₃ 基复合材料。本文作者在前期利用机械球磨+反应热压工艺原位合成致密的 Ti₃AlC₂/Al₂O₃/TiAl₃ 的基础上^[12], 重点研究 Al/TiO₂/TiC 体系的原位反应动力学, 分析复合材料的合成路径, 最终形成 Al/TiO₂/TiC 体系原位反应合成 Ti₃AlC₂/Al₂O₃/TiAl₃ 复合材料的机理。

1 实验

试验选用 Al 粉(99.7%, <50 μm)、TiO₂ 粉(99.9%,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51271080); 贵州省科学技术基金资助项目(20142053); 国家金属材料近净成形工程技术研究中心开放基金资助项目(2013010); 贵州大学引进人才基金资助项目(2013[39])

收稿日期: 2016-06-28; **修订日期:** 2016-11-20

通信作者: 肖华强, 副教授, 博士; 电话: 13984168037; E-mail: xhq-314@163.com

0.1~0.3 μm)和 TiC 粉(99.9%, <45 μm)作为原材料。将粉末按摩尔比 $x(\text{Al}):x(\text{TiO}_2):x(\text{TiC})=11:3:2$ 的比例配制好后,在 QM-3SP2 型行星球磨机(南大仪器厂生产)中进行球磨。球磨罐和磨球均为氧化铝材质,磨球最大直径 10 mm,最小直径 3 mm,球料比为 8:1。将混合粉末和磨球按比例放入球磨罐中,加入适量的环己烷,然后在球磨机上湿磨 50 h,球磨机转速为 300 r/min,每隔 0.5 h 停机 0.2 h 正反转交替运行。将球磨后得到的粉末在真空干燥箱中干燥 24 h 后经孔径 75 μm 过筛备用。利用差热分析研究复合粉末在烧结过程中的原位反应过程,采用 NETZSCH STA 409 差热分析仪测定球磨 50 h 后的复合粉末在不同升温速率(5、8、10、15 K/min)下的 DSC 曲线,试验采用 Al₂O₃ 坩埚,样品质量一般为 10~20 mg,吹扫气体为氩气,温度范围为室温至 1200 °C。将球磨 50 h 后的粉末压制成 $d 6 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的小片,真空封管后加热至一定温度然后投入水中淬火,利用 XRD 研究加热到不同温度下淬火后的物相组成;将球磨 50 h 后的粉末在(1250 °C, 50 MPa)下保温 10 min 热压烧结(HP 12×12×12, CENTORR, USA)得到 $d 30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的 TiAl₃/Ti₃AlC₂/Al₂O₃ 复合材料试样。利用扫描电镜(Nova Nano SEM 430, FEI, USA)研究材料的微观形貌;利用透射电镜(JEOL 3010, Jeol Ltd., Japan)对复合材料的显微组织及物相进行分析。

2 结果与讨论

2.1 Al/TiO₂/TiC 复合粉末球磨后的显微形貌

图 1 所示为球磨不同时间后, TiO₂ 颗粒在 Al 颗粒表面的分布形貌。由图 1 可以看出,当球磨 10 h 后,细小的 TiO₂ 颗粒裹附在 Al 颗粒的表面,部分 TiO₂ 颗粒则完全嵌入 Al 颗粒当中,同时,可以看出裸露的 Al 颗粒表面存在 TiO₂ 颗粒碾压过后留下的犁沟。由于 Al 与 TiO₂ 硬度相差很大,机械球磨过程中,细小的 TiO₂ 颗粒被碾压附着于 Al 颗粒表面,形成一种以韧性相 Al 为核心,外面包覆一层 TiO₂ 外壳的“核壳”状结构。这样就使得 Al 颗粒变得更脆,同时这种“核壳”状团聚体相对于细小弥散的氧化物更能起到磨粒的作用,极大地提高球磨效率。一旦这种包覆 TiO₂ 外壳的 Al 颗粒变形破碎,新暴露的 Al 表面又会重新被 TiO₂ 颗粒所裹附。随着球磨时间的延长,粉末之间的断裂和焊合趋势趋于平衡,颗粒尺寸逐渐减小而达到一个稳定值。如图 1(b)所示,最终获得的颗粒是以 Al 为核心,而外表面完全被 TiO₂ 颗粒所包裹的混合

粉体。这种结构极大地扩大了 Al 和 TiO₂ 的结合界面,同时在二者界面储存了大量变形能,这就为接下来通过界面扩散原位反应合成复合材料提供了有利的界面条件及驱动力。

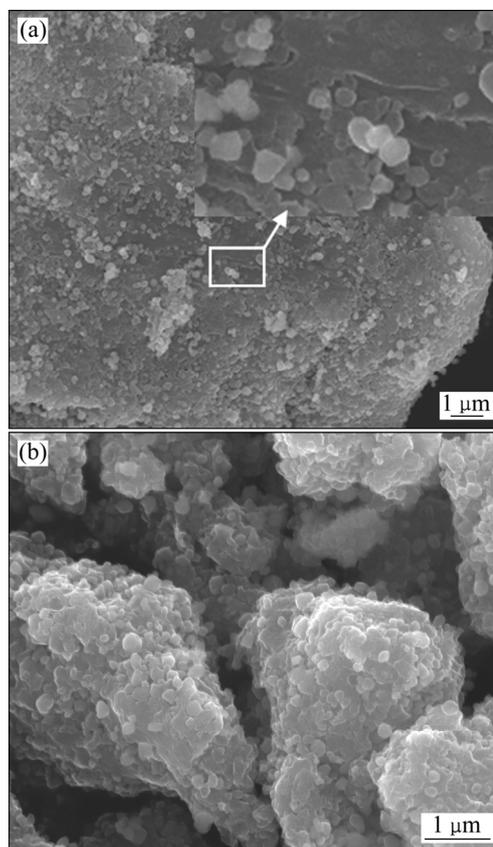


图 1 球磨不同时间后 TiO₂ 颗粒在 Al 颗粒表面的分布形貌
Fig. 1 Morphologies of TiO₂ on Al particles surface after different milling time: (a) 10 h; (b) 50 h

2.2 Al/TiO₂/TiC 体系的原位放热反应分析

图 2 所示为球磨 50 h 后 Al/TiO₂/TiC 复合粉末在不同升温速率下的 DSC 曲线。由图 2 可以看出,在 660 °C 附近有 1 个明显的吸热峰,紧接着在 700 °C 附近出现了 1 个剧烈的放热峰,在 900~1000 °C 之间还存在 1 个明显的放热峰。660 °C 附近存在的吸热峰代表 Al 的熔化,随之而来的放热峰(约 700 °C)则是 Al 与 TiO₂ 发生了剧烈的放热反应。显然在 Al 熔化之前,并没有发生明显的固相反应,一旦 Al 熔化以后,Al 与 TiO₂ 即发生剧烈的放热反应。随着升温速率的增大,放热反应的峰高也在增加,放热反应的峰值温度则向高温区偏移。

剧烈的放热反应是热爆合成的重要特征,采用 DSC 热分析,可记录不同预设加热条件下样品与参比样品间的热流变化情况,利用相应的热分析数据处理

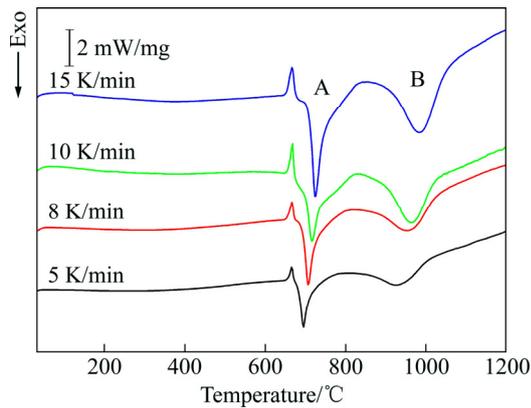


图2 不同升温速率下球磨 50 h 后 Al/TiO₂/TiC 的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curves of Al/TiO₂/TiC powder mixtures after 50 h milling at different heat rates

方法对所得数据进行处理就可以研究热爆反应的动力学参数^[13-15]。根据 ASTM E698, 有

$$\frac{d(\lg \beta)}{d(1/T)} = -0.4567 \frac{E}{R} \quad (1)$$

式中: β 为升温速率; T 为绝对温度; E 为表观激活能; R 为气体常数。

图2中放热峰A与放热峰B对应的峰值温度如表1所列, 分别以峰值温度 T_p 做 $\lg \beta - 1/T_p$ 线性回归(如图3所示), 即可由斜率求得放热峰A与放热峰B所对应反应的总包表观激活能分别为 (275.32 ± 19.30) kJ/mol 和 (225.36 ± 13.00) kJ/mol。

HSU 等^[9]利用 TiO₂/A356 铝合金原位反应合成了 TiAl₃/Al₂O₃ 复合材料, 其计算出的反应表观激活能为 286.8 kJ/mol, PAN 等^[16]计算出 TiO₂/A356 反应的表观激活能为 277 kJ/mol, 这些与本研究计算出的放热峰A所对应反应的表观激活能非常接近。说明放热峰A对应的反应即为 Al 与 TiO₂ 反应得到 TiAl₃ 和 Al₂O₃, 但是其反应机制仍尚未明了, 尤其是对反应中间产物的识别及 Al₂O₃ 生成机制的分析仍然存在争议。

CHOI 等^[17]计算出了 TiO₂/Al/C 体系合成 TiC/Al₂O₃ 复合材料过程中第二个放热峰对应反应的

表1 不同放热峰的热分析数据

Table 1 Thermodynamic data for different exothermic peaks

Heating rate/(K·min ⁻¹)	$T_p^A/^\circ\text{C}$	$T_p^B/^\circ\text{C}$
5	695.2	924.9
8	707.3	953.2
10	716.1	961.5
15	724.8	983.1

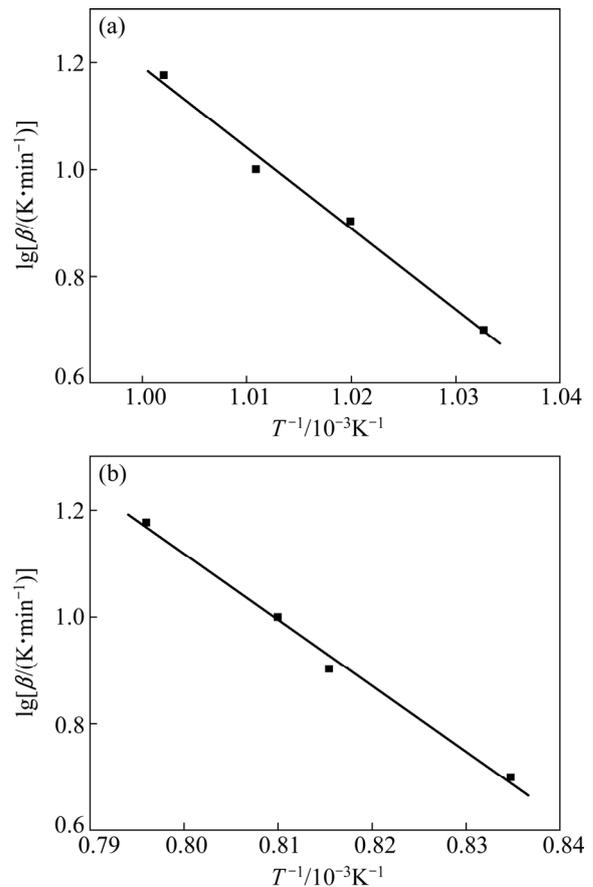


图3 不同放热峰处对应反应 $\lg \beta - 1/T_p$ 的线性关系

Fig. 3 Relationship between $\lg \beta$ and $1/T_p$ of different reactions: (a) Peak A; (b) Peak B

表观激活能, 当采用石墨时为 (294 ± 31) kJ/mol, 而采用炭黑(0.03 μm)时则为 (236 ± 22) kJ/mol, 这一数值与 C 在 TiC 中的扩散激活能相当。本文作者计算出的放热峰 B 所对应反应的表观激活能 $((225.36 \pm 13.00)$ kJ/mol) 与 CHOI 等采用炭黑计算出的激活能非常接近。目前采用 Ti/Al/C 或 Ti/Al/TiC 体系燃烧合成 Ti₃AlC₂ 的相关报道很多, 但是基本上是关于燃烧合成工艺的研究, 而对合成机理的研究很少, 文献中尚未见其合成反应表观激活能数据的相关报道。不过研究者通常认为 Ti-Al 金属间化合物及 TiC_x 是合成 Ti₃AlC₂ 的关键中间产物。CHEN 等^[18-19]和 LI 等^[20]均报道 TiAl₃ 是采用 Ti/Al/C 体系合成 Ti₃AlC₂ 的关键中间产物。YOSHIDA 等^[21]在采用 Ti/Al/TiC 体系燃烧合成 Ti₃AlC₂ 的过程中也发现了中间产物 TiAl₃。陈克新等^[19]进一步研究了 Ti/Al/C 体系中添加 TiAl₃ 对燃烧合成 Ti₃AlC₂ 粉体的影响, 结果表明: 当在反应物中添加 TiAl₃ 时能显著提高反应产物中 Ti₃AlC₂ 相的含量。GOTMAN 等^[22]和陈克新等^[19]均认为 TiC_x 是合成

Ti₃AlC₂ 相的关键产物, 他们认为 C 会扩散进入反应初期生成的 TiC 中得到 TiC_x, 然后与 Ti-Al 金属间化合物反应得到 Ti₃AlC₂ 相。PARK 等^[23]则直接利用 Ti 和 C 粉高温反应合成了 TiC_x(x=0.6), 然后再利用 Al 和 TiC_x 直接反应合成了近乎纯净的 Ti₃AlC₂ 块体材料。从上述分析可知, 本研究中在第一个放热反应时即已生成了大量的 TiAl₃, 初步推测第二个放热峰应为 TiAl₃ 与 TiC 反应最终得到 Ti₃AlC₂。由文献分析可知, TiC_x 相是合成 Ti₃AlC₂ 相的关键中间产物, 而 C 在 TiC 当中扩散形成 TiC_x 相的表现激活能与本文作者计算出的放热峰 B 对应反应的表现激活能是吻合的。因此, 可以认为在放热峰 B 对应的是 TiAl₃ 与 TiC 合成 Ti₃AlC₂ 相的反应, 而 C 在 TiC 当中扩散形成 TiC_x 相是整个放热反应的速控步骤。

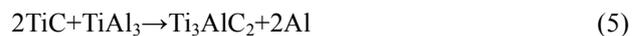
2.3 TiAl₃/Ti₃AlC₂/Al₂O₃ 复合材料的原位合成机理

以上所求得的动力学数据只是总包动力学参数, 是将一个放热峰当成简单的单步反应来分析。但是事实上这种热爆合成反应往往为复杂的多步反应, 并存在各种中间相。单纯依靠热动力学数据并不能准确揭示热爆合成反应所固有的复杂性, 对于反应机理的分析也不能提供足够的信息。

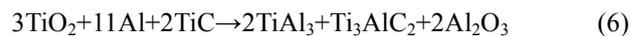
因此, 为了研究加热过程中复合粉末的反应过程, 将球磨 50 h 后的粉末分别加热至不同温度, 然后迅速冷却。图 4 所示为球磨 50 h 后粉末以及其在不同温度热处理后的 XRD 谱。由图 4 可以看出, 球磨后粉末并未发生冶金反应, 无新相生成。当加热至 800 °C 后, Al 的衍射峰消失, 出现了 TiAl₃ 的衍射峰, 同时存在较弱的 TiO 的衍射峰。说明在 Al 熔化之后, Al 和 TiO₂

立刻发生反应生成了 TiAl₃ 和 TiO^[24], 对应于 DSC 曲线上的第一个放热峰。当升温至 1000 °C 以后, TiAl₃ 的衍射峰明显增强, 同时出现了较强的 Al₂O₃ 的衍射峰以及较弱的 Ti₃AlC₂ 的衍射峰。说明第二个放热峰可能代表 TiAl₃ 与 TiC 反应生成了 Ti₃AlC₂^[18-21], 同时也表明 Al₂O₃ 并不是在 Al 和 TiO₂ 反应后立刻形成, 而是在随后的加热过程中逐步生成的, 这与 ZHANG 等^[3, 25]的研究结果一致。ZHANG 等^[25]认为当 Al 与 TiO₂ 发生反应生成 TiAl₃ 时, 反应产生的 Al³⁺和 O²⁻并不能立刻结合形成 Al₂O₃, 而是以过饱和固溶体的形式存在 TiAl₃ 内部。在较低的温度下(800 °C), Al³⁺和 O²⁻受制于较低的扩散速度, 其需要一定的时间才能扩散结合形成 Al₂O₃ 晶核, 即 Al₂O₃ 的形核需要一个孕育期。当温度增加至 1000 °C 左右时, 该孕育期显著缩短, 从而导致 Al₂O₃ 相大量析出。当加热至 1200 °C 时, TiC 的衍射峰消失, 同时 Ti₃AlC₂ 的衍射峰明显增强, 最终得到的产物中只存在 TiAl₃、Al₂O₃ 和 Ti₃AlC₂ 的衍射峰, 说明当加热至 1200 °C 以后, 可以完全得到 TiAl₃/Ti₃AlC₂/Al₂O₃ 复合材料。

因此, 可以看出, 在加热过程中 Al/TiO₂/TiC 复合粉末的原位反应过程可以归纳如下:



将上述反应式合并, 其总的反应式如下式所示:



根据以上分析, 复合材料的原位反应合成机理可用图 5 来简要表示。球磨过后, Al、TiO₂ 和 TiC 颗粒发生了显著细化, Al 颗粒细化最为明显, 而且其表面被 TiO₂ 颗粒完全包覆, 形成一种以 Al 为核心, TiO₂ 为外壳的“核壳状”团聚体, 二者具有很大的接触面积。在真空热压原位反应合成过程中, 当达到 Al 熔点后, 这种 Al 和 TiO₂ 形成的“核壳状”团聚体首先发生反应, 生成 TiAl₃ 和少量 TiO。由于二者接触面积很大, 同时球磨过后 Al 颗粒由于剧烈的塑性变形其内部储存了一定的晶格畸变能, 这就为原子通过界面扩散直接原位反应得到复合材料提供了有利的界面结构和所需的驱动力。随着温度的升高, 在 TiAl₃ 的晶界上析出大量细小的 Al₂O₃ 晶粒, 从而生成 TiAl₃/Al₂O₃ 两相相互贯通的三维网络状结构。在此过程中, C 在 TiC 中扩散得到 TiC_x 化合物进而和 TiAl₃ 发生溶解-析出反应, 生成部分 Ti₃AlC₂。当温度进一步升高到 1200 °C 以上

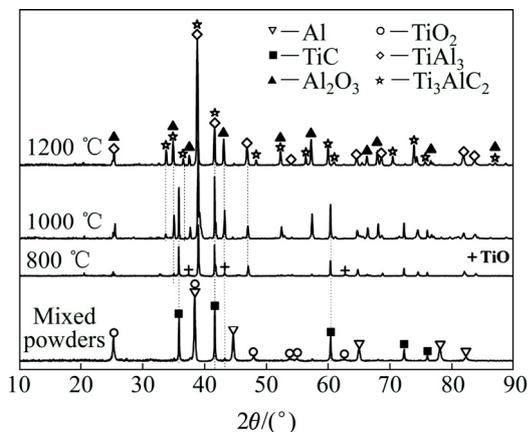


图 4 球磨 50 h 后 Al/TiO₂/TiC 复合粉末在不同温度热处理后的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of 50 h-milled powders annealed at different temperatures

后,可以完全得到原位反应生成的 $\text{TiAl}_3/\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料。

图 6 给出了(1250 °C, 50 MPa)下保温 10 min 烧结得到的 $\text{TiAl}_3/\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的显微形貌。由图 6 可以看出,在 TiAl_3 基体上,除了网状分布的黑色 Al_2O_3 和弥散分布的少量短杆状 Ti_3AlC_2 之外,还存在一些弥散分布的灰白色的孤岛状 Ti_3AlC_2 相,这些

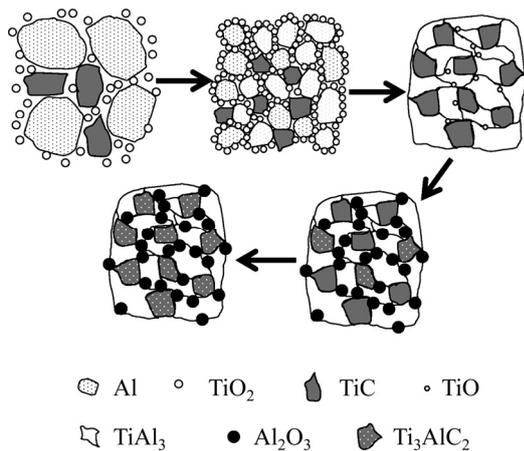


图 5 原位反应合成 $\text{TiAl}_3/\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料示意图
Fig. 5 Schematic illustration of in situ reaction mechanism forming $\text{TiAl}_3/\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite

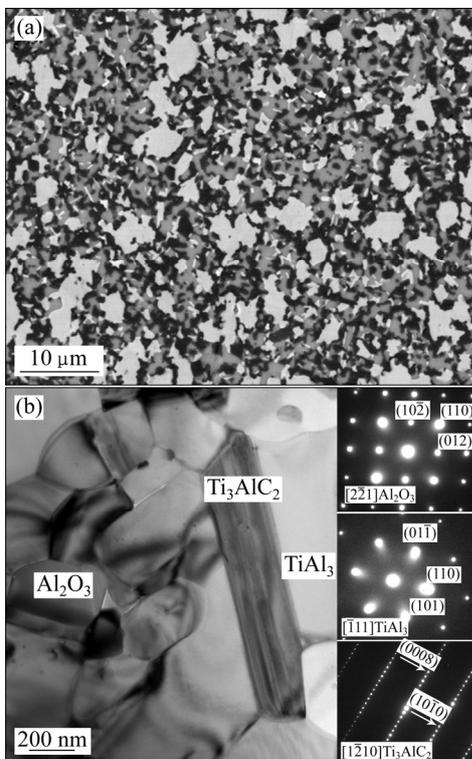


图 6 $\text{TiAl}_3/\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的显微组织
Fig. 6 SEM (a) and TEM (b) images of $\text{TiAl}_3/\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites

孤岛状的 Ti_3AlC_2 相是由 TiAl_3 和 TiC 反应所生成。其中, TiAl_3 、 Ti_3AlC_2 以及 Al_2O_3 3 个相的体积分数分别约为 44%、27%和 29%。为了进一步确定复合材料中的物相及其分布情况,对 $\text{TiAl}_3/\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的显微组织进行了 TEM 分析,结果如图 6(b)所示。可以看出, Al_2O_3 晶粒团聚析出在 TiAl_3 晶粒的边界上,其尺寸约为 0.1~0.3 μm 。晶界上细小的 Al_2O_3 晶粒对 TiAl_3 晶粒的长大具有“钉扎”作用,从而显著细化复合材料的显微组织。短杆状的 Ti_3AlC_2 相则完全嵌入 TiAl_3 基体之中,其选区电子衍射花样表明物相具有明显的层状特征,这与文献[26]报道的 Ti_3AlC_2 相的层状结构相一致。

3 结论

- 1) $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{TiC}$ 复合粉末加热至铝熔点以上时, Al 和 TiO_2 反应生成 TiAl_3 和 Al_2O_3 ,当继续加热至 1000 °C 以上时, TiAl_3 和 TiC 反应生成 Ti_3AlC_2 。
- 2) 原位反应在低温及高温段分别存在 TiO 和 TiC_x 中间产物, Al_2O_3 的生成存在明显的孕育期,当温度达到 1200 °C 时其孕育时间显著变短。
- 3) 机械球磨形成的 $\text{Al}-\text{TiO}_2$ “核壳状”结构对合成组织细小均匀、无残留反应物的 $\text{TiAl}_3/\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料至关重要。

REFERENCES

- [1] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001.
 ZHANG Yong-gang, HAN Ya-fang, CHEN Guo-liang. Structural intermetallics[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001.
- [2] 杨锐. 钛铝金属间化合物的进展与挑战[J]. 金属学报, 2015, 51(2): 129-147.
 YANG Rui. Advances and challenges of TiAl base alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 51(2): 129-147.
- [3] ZHANG D L, NEWBY M. Solid-state reactions during heating mechanically milled Al/TiO_2 composite powders[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35(7): 2115-2125.
- [4] ALAMOLHODA S, HESHMATI M S, ATAIE A. Mechano-thermal treatment of TiO_2 -Al powder mixture to prepare $\text{TiAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite[J]. Metals and Materials International, 2011, 17(5): 743-748.
- [5] VERDIAN M M, HESHMATI M S. Mechanochemical synthesis of $\text{TiAl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ultrafine grained composite[J]. International

- Journal of Modern Physics B, 2008, 22(18/19): 2914–2923.
- [6] TRAVITZKY N, GOTMAN I, CLAUSSEN N. Alumina-Ti aluminide interpenetrating composites: Microstructure and mechanical properties[J]. Materials Letters, 2003, 57(22): 3422–3426.
- [7] SCHICKER S, GARCIA D E, BRUHN J, JANSSEN R, CLAUSSEN N. Reaction synthesized Al₂O₃-based intermetallic composites[J]. Acta Materialia, 1998, 46(7): 2485–2492.
- [8] HORVITZ D, GOTMAN I, GUTMANAS E Y, CLAUSSEN N. In situ processing of dense Al₂O₃-Ti aluminide interpenetrating phase composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(6): 947–954.
- [9] HSU C W, CHAO C G. Effect of heat treatments on in-situ Al₂O₃/TiAl₃ composites produced from squeeze casting of TiO₂/A356 composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002, 33(1): 31–40.
- [10] YIN Xiao-wei, TRAVITZKY N, GREIL P. Three-dimensional printing of Ti-Al-O-C composites[J]. Journal of American Ceramic Society, 2007, 27(2): 473–482.
- [11] YIN Xiao-wei, TRAVITZKY N, GREIL P. Three-dimensional printing of nanolaminated Ti₃AlC₂ toughened TiAl₃-Al₂O₃ composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(7): 2128–2134.
- [12] CHEN W P, XIAO H Q, FU Z Q, FANG S C, ZHU D Z. Reactive hot pressing and mechanical properties of TiAl₃/Ti₃AlC₂/Al₂O₃ in situ composite[J]. Materials and Design, 2013, 49: 929–934.
- [13] FLAMMERSHEIM H J, OPFERMANN J R. Kinetic evaluation of DSC curves for reacting systems with variable stoichiometric compositions[J]. Thermochemica Acta, 2002, 388(1): 389–400.
- [14] STARINK M J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods[J]. Thermochemica Acta, 2003, 404(1): 163–176.
- [15] WANG T, LU Y X, ZHU M L, ZHANG J S, JI S J. DSC research on critical temperature in thermal explosion synthesis reaction Ti+3Al→TiAl₃[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002, 67(3): 605–611.
- [16] PAN J, LI J H, FUKUNAGA H, NING X G, YE H Q, YAO Z K, YANG D M. Microstructural study of the interface reaction between titanite whiskers and aluminum[J]. Composites Science and Technology, 1997, 57(3): 319–325.
- [17] CHOI Y, RHEE S W. Reaction of TiO₂-Al-C in the combustion synthesis of TiC-Al₂O₃ composite[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(4): 986–992.
- [18] GE Z B, CHEN K X, GUO J M, ZHOU H P, FERREIRA M F. Combustion synthesis of ternary carbide Ti₃AlC₂ in Ti-Al-C system[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(3): 567–574.
- [19] 郭俊明, 陈克新, 周和平, 宁晓山. Ti-Al-C 体系中添加 TiAl₃ 对燃烧合成 Ti₃AlC₂ 粉体的影响[J]. 金属学报, 2004, 40(1): 109–112.
- GUO Jun-ming, CHEN Ke-xin, ZHOU He-ping, NING Xiao-shan. Effects of TiAl₃ addition in Ti-Al-C system on combustion synthesis of Ti₃AlC₂ powders[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(1): 109–112.
- [20] LI Shi-bo, ZHAI Hong-xiang, BEI Guo-ping, ZHOU Yang, ZHANG Zhi-li. Synthesis and microstructure of Ti₃AlC₂ by mechanically activated sintering of elemental powders[J]. Ceramics International, 2007, 33(2): 169–173.
- [21] YOSHIDA M, HOSHIYAMA Y, OMMYOJI J, YAMAGUCHI A. Microstructural evolution during the formation of Ti₃AlC₂[J]. Materials Science and Engineering B, 2010, 173(1): 126–129.
- [22] KHOPTIAR Y, GOTMAN I, GUTMANAS E Y. Pressure-assisted combustion synthesis of dense layered Ti₃AlC₂ and its mechanical properties[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(1): 28–33.
- [23] HAN J H, HWANG S S, LEE D Y, PARK S W. Synthesis and mechanical properties of Ti₃AlC₂ by hot pressing TiC_x/Al powder mixture[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(5): 979–988.
- [24] FENG C F, FROYEN L. Formation of Al₃Ti and Al₂O₃ from an Al-TiO₂ system for preparing in-situ aluminium matrix composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2000, 31(4): 385–390.
- [25] ZHANG D L, YING D Y, MUNROE P. Formation of Al₂O₃ during heating of an Al/TiO₂ nanocomposite powder[J]. Journal of Materials Research, 2005, 20(2): 307–313.
- [26] WANG X H, ZHOU Y C. Layered machinable and electrically conductive Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ ceramics: A review[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2010, 26(5): 385–416.

In-situ reaction synthesis mechanism of $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}_3$ composite from Al/TiO₂/TiC system

XIAO Hua-qiang¹, CHEN Wei-ping²

(1. School of Mechanical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National Engineering Research Center of Near-Net-Shape Forming for Metallic Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Through analyzing the exothermic reaction and in-situ synthesis kinetics of milled Al/TiO₂/TiC powder mixture, the synthesis path of $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}_3$ composite was proposed. Furthermore, the in-situ synthesis mechanism of composite was proposed combining with investigation on morphology and phase transformation of milled powder mixture. The results show that TiO and TiC_x are found to be the transitional phase, and the core/shell microstructure obtained by mechanical milling is essential for in-situ reaction synthesis of $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}_3$ composite with uniform fine microstructure.

Key words: in-situ reaction; kinetic; $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}_3$ composite; synthesis mechanism

Foundation item: Project (51271080) supported by the National Nature Science Foundation of China; Project (20142053) supported by the Science and Technology Foundation of Guizhou Province, China; Project (2013010) supported by the Opening Project of National Engineering Research Center of Near-Net-Shape Forming for Metallic Materials, South China University of Technology, China; Project (2013[39]) supported by the Scientific Research Foundation of Guizhou University, China

Received date: 2016-06-28; **Accepted date:** 2016-11-20

Corresponding author: XIAO Hua-qiang; Tel: +86-13984168037; E-mail: xhq-314@163.com

(编辑 王 超)