

文章编号: 1004-0609(2006)04-0586-06

XD 反应合成 Al_3Ti , $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 TiB_2/Al 复合材料的界面结构^①

朱和国¹, 王恒志¹, 熊党生¹, 袁运站¹, 孙强金¹, 吴申庆²

(1. 南京理工大学 材料科学与工程系, 南京 210094; 2. 东南大学 材料科学与工程系, 南京 210096)

摘 要: 借助于 SEM 和 TEM 研究了 $\text{Al-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系热扩散反应法合成铝基复合材料的界面结构。结果表明: 在 B_2O_3 与 TiO_2 摩尔比小于 1 时, 增强相由棒状的 Al_3Ti 及颗粒状的 TiB_2 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 组成。 Al_3Ti 与基体的界面干净、相容性好, 在基体中分布均匀; TiB_2 与铝基体界面干净, 并存在以下位向关系: $[\bar{2}31]_{\text{Al}} \parallel [0001]_{\text{TiB}_2}$, $(204)_{\text{Al}} \parallel (\bar{2}420)_{\text{TiB}_2}$, 可成为基体结晶时的核心, 细化基体晶粒; $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 与铝基体的润湿性差, 被推挤到基体颗粒的界面呈偏聚状态, 并存有孪晶现象, 其孪晶面为 (111), 孪生方向为 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 。

关键词: 热扩散反应; 界面结构; 铝基复合材料; 位向关系; 偏聚

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

Interface structure of Al_3Ti , $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ and TiB_2/Al composites fabricated by exothermic dispersion reaction method

ZHU He-guo¹, XIONG Dang-sheng¹, WANG Heng-zhi¹,

YUAN Yun-zhan¹, SUN Qiang-jin¹, WU Shen-qing²

(1. Department of Materials Science and Engineering,

Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Department of Materials Science and Engineering,

Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The interface structure of aluminum matrix composites fabricated by exothermic dispersion reaction method in $\text{Al-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ reaction system was investigated by using of scanning electron microscope and transmitted electron microscope. The results show that the reinforcements of the composites are consisted of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, TiB_2 and Al_3Ti when the $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mole ratio of B_2O_3 to TiO_2 is less than 1. Al_3Ti phase in stick shape has clean interface and good crystallographic relationship with aluminum matrix. TiB_2 phase also has crystallographic orientation relationships with matrix, that are $[\bar{2}31]_{\text{Al}} \parallel [0001]_{\text{TiB}_2}$ and $(204)_{\text{Al}} \parallel (\bar{2}420)_{\text{TiB}_2}$, and they can be able to become the crystalline nucleuses of the matrix during consideration, which results in refining the aluminum matrix. At the same time, the $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ reinforcement phase with grain shape segregates at grain boundaries of the matrix due to its bad wetting with the aluminum matrix. There are twin grain phenomenon in some $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ particulates. The twin plane and direction are (111) and $[\bar{1}1\bar{2}]$ respectively.

Key words: exothermic dispersion reaction(XD); interface structure; aluminum matrix composites; orientation relationship; segregation

颗粒增强金属基复合材料由于其良好的力学、热学性能以及高的比强度受到广泛重视, 并已在航

① 基金项目: 国防基础科研资助项目(K1703060819)

收稿日期: 2005-09-26; 修订日期: 2006-01-09

通讯作者: 朱和国, 副教授; 电话: 025-84315979; E-mail: zhg1200@sina.com

空、航天、核能等领域得到广泛应用^[1, 2]。界面结构是复合材料的核⼼, 直接影响其力学性能, 内生型复合材料的增强体是通过化学反应直接在基体中产生的, 因而增强体表面无污染, 与基体的界面干净、相容性好; 此外, 还可充分利用化学反应能、降低能耗、节约成本; 反应⾼热可去除挥发性杂质, 进一步提高复合材料的纯度。但反应条件的改变将直接影响反应产物的种类、形态、分布及其与基体的界面结构^[3~5], 同一个反应产物在不同的反应系中与基体的界面结构不同。Weijie 等^[6]研究发现反应合成的 $(\text{TiB} + \text{TiC})/\text{Ti}$ 复合材料的增强相与基体的结合界面干净, TiB 与基体有一定的位向关系, 而 TiC 与基体则没有位向关系, 但存有孪晶现象。而文献[7]在反应合成的 $\text{TiC}/\text{Ti-6Al}$ 复合材料中, 则发现 TiC 与 Ti 基体存有如下位向关系: $[001]_{\text{TiC}} \parallel [0110]_{\text{Ti}}$ 。即使同一反应系的同一产物, 采用不同的冷却方式时, 其形貌、尺寸及其分布也不同。Tong^[8]用 CR(contact reaction) 接触反应法制备了 TiC 颗粒增强的铝基复合材料时, 发现正常冷却凝固时, TiC 粒径为 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$, 偏聚在铝基体的晶界, 与铝基体不存有位向关系, 而快速凝固时, TiC 颗粒细化, 尺寸一般为 $40 \sim 80 \text{ nm}$, 分布于基体晶粒内部, 与基体存有半共格关系, 基体晶粒也明显细化。因此, 对增强体与基体的界面结构研究有助于了解反应机理, 控制反应过程, 使增强相的形貌、尺寸、分布及其界面结构满足材料的设计要求, 以获得预期的性能。

文献[9~11]运用热扩散反应法(XD)合成了 Al-TiO_2 、 $\text{Al-TiO}_2\text{-B}$ 系铝基复合材料, 并对其反应的⼒学、热⼒学及其磨损性能进行了研究。为了降低成本, 本文作者采用价廉的 B_2O_3 取代价⾼的 B 粉, 用 XD 反应合成了 $\text{Al-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系铝基复合材料, 反应产生的增强相由 Al_3Ti 、 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 TiB_2 组成, 主要分析各增强相与基体的界面结构, 为该反应系的性能研究打下基础。

1 实验

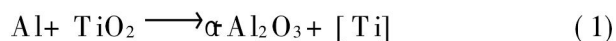
采用纯 Al 、 TiO_2 和 B_2O_3 粉末作为反应起始原料, 其纯度分别为 99.6%、99.0% 和 99.0%, 粒度尺寸分别为 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 、 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 和 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 。按 B_2O_3 与 TiO_2 摩尔⽒为 0.5 进行配粉, 球磨混合, 冷挤成直径为 30 mm 的压坯, 再将压坯置于真空反应炉中, 抽真空、充氩, 如此反复两次, 然后以一定的升温速率预热, 在 $1\,000 \text{ K}$ 左右时压

坯发生剧烈的化学反应, 反应后保温一段时间冷至室温, 获得压坯制成试样用于 SEM 电镜观察。取部分压坯线切割成薄片, 在金相砂纸上研磨至厚度为 $50 \mu\text{m}$ 左右, 落料成直径为 3 mm 的圆片, 用 dimple 仪研磨至 $2 \mu\text{m}$ 左右后进行离子减薄直至穿孔, 离子束的入射角为 8° , 将穿孔后的试样置入型号为 H800 的透射电镜进行微观组织观察和结构分析。

2 结果与讨论

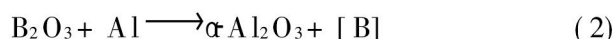
2.1 反应结果

图 1 所示为 $\text{Al-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系在 B_2O_3 与 TiO_2 摩尔⽒为 0.5 时反应产物的 SEM 像及其对应的 X 射线衍射谱。X 射线衍射谱表明, 反应产物由 Al_3Ti 、 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 TiB_2 组成。由文献[12]的分析可知, 棒状物为 Al_3Ti , 细小颗粒为 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 TiB_2 , $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 偏聚于基体晶界, TiB_2 与基体的相容性好, 能进入基体晶粒、起到细化晶粒的作用。 $\text{Al-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系中, 在 $1\,000 \text{ K}$ 左右时 TiO_2 和 B_2O_3 分别与 Al 发生如下化学反应:



$$\Delta G_{\text{T}}^\ominus = -535\,038 + 27.5T$$

$$\Delta H_{\text{T}}^\ominus = -943\,342 - 13.89T$$



$$\Delta G_{\text{T}}^\ominus = -446\,226 + 131.3T$$

$$\Delta H_{\text{T}}^\ominus = -332\,685 - 146T$$

并由热⼒学数据^[13]分别计得两反应式的 $\Delta G_{\text{T}}^\ominus$ 和 $\Delta H_{\text{T}}^\ominus$ 与温度的变化关系。

生成 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒以及活性 Ti 原子和活性 B 原子, 活性 B 原子优先与活性 Ti 原子结合生成热⼒学稳定的 TiB_2 , 由于 B_2O_3 与 TiO_2 摩尔⽒小于 1, 有活性 Ti 原子过剩, 过剩的 Ti 原子将与 Al 结合生成 Al_3Ti 并长成棒状(见图 1(a))。

2.2 界面结构

2.2.1 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 与基体

图 2 所示为反应产物 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒及其衍射花样。结构常数为: $a = b = 0.4758 \text{ nm}$, $c = 1.2991 \text{ nm}$, 形状一般为等轴颗粒, 它是 Al 分别与 B_2O_3 和 TiO_2 发生原位反应产生的, 但由于 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 与基体 Al 的润湿角为 118° ^[14], 因此, 在基体凝固时 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 被推挤到基体颗粒的界面呈偏聚状态。

凝固过程中颗粒一方面受到液体的粘滞⼒, 使

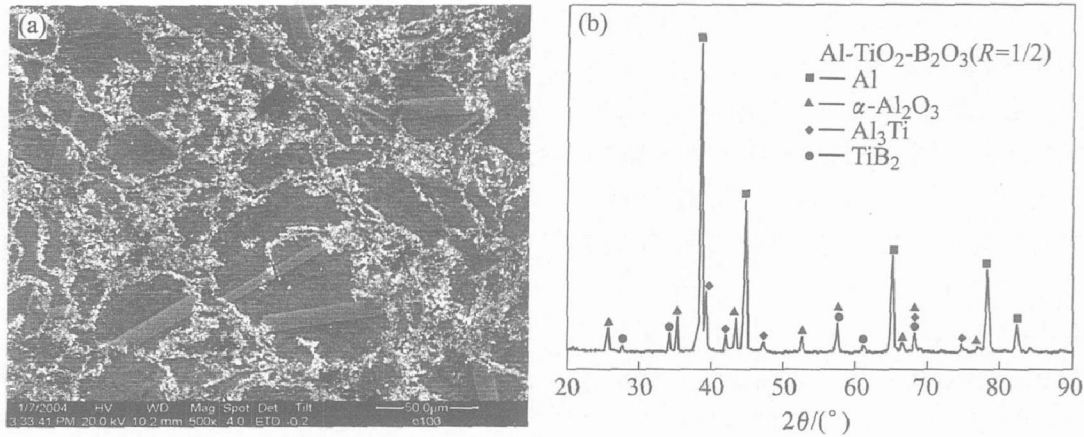


图 1 反应产物的 SEM 像及其 X 射线衍射谱

Fig. 1 SEM image (a) and XRD pattern (b) of reaction results

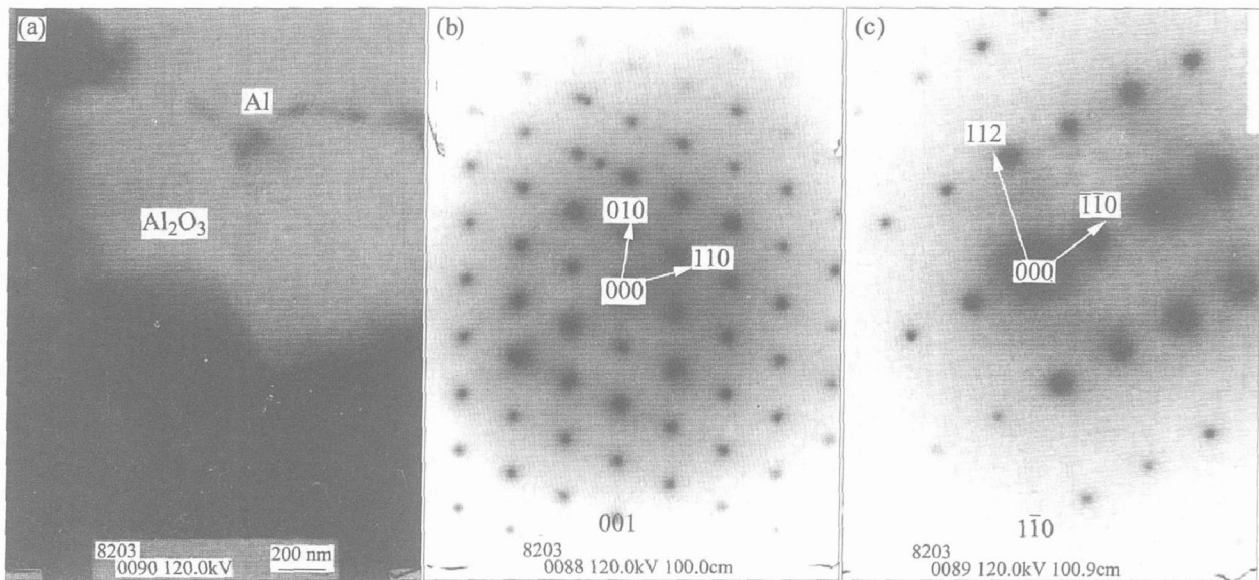


图 2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 TEM 形貌及其电子衍射花样

Fig. 2 TEM morphology (a) and EDPs ((b), (c)) of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particulate

之进入固相, 该力随液体运动速度的增加而增加; 另一方面还受到因进入固相能量增加而产生的推力, 当两力相等时即为临界状态, 此时的速度为临界速度 v_{cp} 。文献[15]根据该原理并结合颗粒与基体的热导率的差异对凝固界面形状的影响, 得出颗粒进入固相的动力学条件:

$$v_{cp} = \frac{a_0 \Delta Q_b}{12 \eta \alpha R} \quad (1)$$

式中 $\Delta Q_b = q_{ps} - q_{pl} - q_s$; $a_0 = r_p + r_m$; $\alpha = \lambda_p / \lambda_m$; q_{ps} , q_{pl} , q_s 分别为颗粒与固相、颗粒与液相和液相与固相的界面能; r_p , r_m 分别为颗粒与基体的原子半径; λ_p , λ_m 分别为颗粒和基体的热导率; η 为动力学粘度; v_{cp} 为临界推移速度。

当界面推移速度 $v \geq v_{cp}$ 作用在颗粒上的粘滞力

将大于界面对颗粒的排斥力, 颗粒被界面捕获, 因此临界推移速度应愈小愈好。

此外, 颗粒进入固相还与颗粒自身尺寸有关, 单个颗粒被界面捕获进入固相的临界尺寸为^[16]

$$R_c = \sqrt{\frac{3\alpha_g}{4(2\rho_p - \rho_l)g}} (1 - \cos \theta) \quad (2)$$

式中 α_g 为液-固界面张力; θ 为润湿角; ρ_p 、 ρ_l 分别为颗粒和液体的密度; g 重力加速度。而多颗粒时, 进入固相的难易程度还与其体积分数有关, 此时进入固相所需的外界功为

$$w = \frac{3\alpha_g(1 - \cos \theta)^2}{4R} \varphi_p \quad (3)$$

式中 w 为外界功; φ_p 为颗粒体积分数; R 为颗粒半径; α_g 为液固界面能; θ 为润湿角。

由上分析可知, 颗粒进入基体的难易程度与液

固的界面能、润湿角、颗粒的体积分数、液体粘度等因素直接相关,特别是颗粒与基体熔体的润湿角是颗粒能否进入基体的首要因素。尽管 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是原位反应生成,表面干净,但颗粒细小,尺寸为 μm 量级,与铝基体也不润湿,不满足进入铝基体的动力学条件,因此 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在基体凝固时被推至界面,呈一定的偏聚状态。并有孪晶现象如图 3 所示,其孪晶面为 (111) ,孪生方向为 $[\bar{1}1\bar{2}]$,产生孪生的主要原因是: 1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与基体的不润湿性,受液固界面的推挤和排斥; 2) 基体的膨胀系数 ($21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),远大于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的膨胀系数 ($7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),冷却时基体收缩对偏聚态的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 产生压应力。

2.2.2 Al_3Ti 与基体

Al_3Ti 是 $\text{Al-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 反应系中多余的活性 Ti 原子与 Al 结合生成。在铝液中长大,其优先的生长方向是 $\langle 110 \rangle$ ^[17],长成棒状,与基体的界面干净、光滑。结构为 DO₂₂,衍射花样如图 4 所示。结构常数为: $a = b = 0.3851 \text{ nm}$, $c = 0.8608 \text{ nm}$,在透射电镜下 Al_3Ti 的形貌会由于 dimple 和离子减薄导致形貌发生变化,由图 1(a) 可知, Al_3Ti 的表面光滑,与基体的界面干净,界面处无反应析出物,这表明 Al_3Ti 与基体的共格性好,界面结合强度高。 Al_3Ti 与基体铝之间存在以下的位向关系^[18]:

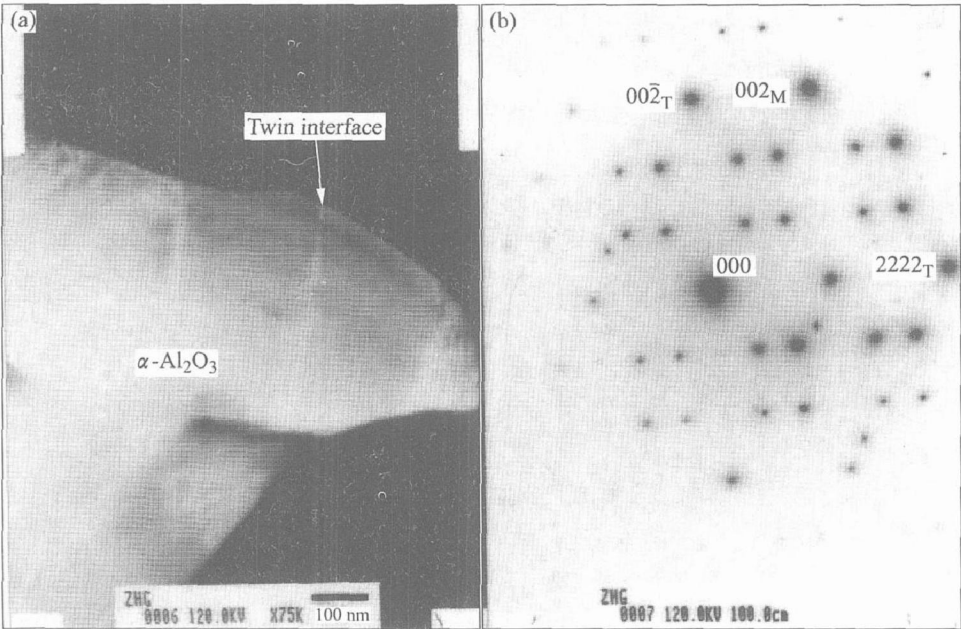
$$\langle 110 \rangle \{ 112 \}_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \langle 110 \rangle \{ 111 \}_{\text{Al}}$$


图 3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孪晶的 TEM 形貌及其电子衍射谱

Fig. 3 TEM morphology (a) and electron diffraction spectrum (b) of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ twin crystal

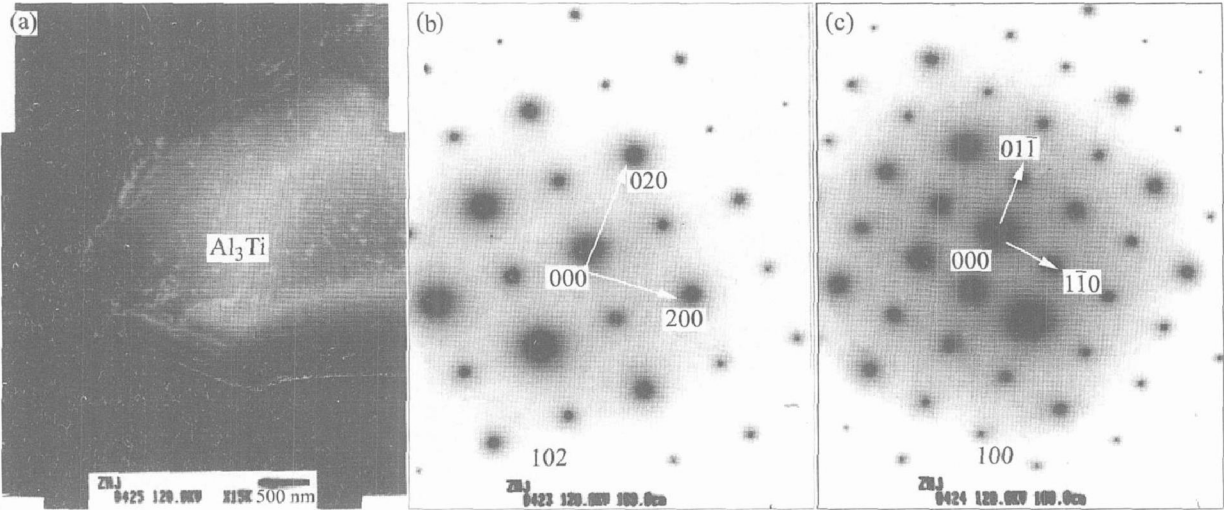


图 4 Al_3Ti 的 TEM 形貌及其电子衍射花样

Fig. 4 TEM morphology (a) and EDPs ((b), (c)) of Al_3Ti stick

$$\langle 210 \rangle_{\text{Al}_3\text{Ti}} \parallel \langle 111 \rangle_{\text{Al}}$$

Al_3Ti 可以作为铝基体结晶时的核心, 基体凝固时可在其表面附着并长大, 由于棒尺寸大, 有的棒可贯穿多个基体晶粒, 但由于 Al_3Ti 棒的数目少, 故细化基体的作用不明显。

2.2.3 TiB_2 与基体

TiB_2 是活性 Ti 原子和活性 B 原子相结合产生的, 六方结构, 其结构常数 $a = b = 0.303 \text{ nm}$, $c = 0.3229 \text{ nm}$ 。密排面 (0001), 由乌尔夫定律可知: 密排面的生长速度小, 非密排面的生长速度相对较快。 TiB_2 的 [0001] 方向生长最慢, 在理论上应长成薄片状, 但实际观察发现 TiB_2 多为等轴颗粒状, 可能的原因是反应时间短, 降温快, 远程扩散阻力大, 这样 TiB_2 的生长择优趋势减弱, 使密排面 (0001) 上仍能堆积生长, 从而形成细小颗粒状。 TiB_2 的衍射花样及其与铝基体的界面如图 5 所示, 发现 TiB_2 与基体的界面干净, 并存在以下位向关系:

$$[\bar{2}31]_{\text{Al}} \parallel [0001]_{\text{TiB}_2}, (204)_{\text{Al}} \parallel (\bar{2}420)_{\text{TiB}_2}$$

Chen 等^[19] 通过 $\text{TiO}_2\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-NaAlF}_6\text{-Al}$ 系反

应合成 Al-4.5Cu/TiB_2 复合材料的研究还发现 TiB_2 与铝基体存在以下位向关系:

$$[0\bar{3}32]_{\text{TiB}_2} \parallel [110]_{\text{Al}}, (0\bar{1}11)_{\text{TiB}_2} \parallel (002)_{\text{Al}}$$

因此, TiB_2 可成为铝基体结晶时的核心, 细化基体晶粒, 改善复合材料的性能。

3 结论

1) $\text{Al-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 反应系 XD 合成的铝基复合材料中, 增强体由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 TiB_2 和 Al_3Ti 组成, 其中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiB_2 为等轴颗粒, Al_3Ti 呈棒状。

2) Al_3Ti 在基体中的分布均匀, 与基体的界面干净, 并存在一定的共格关系; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒与基体的润湿性差, 偏聚在基体颗粒的界面, 并有孪生现象, 其孪晶面为 (111), 孪生方向为 [112]; TiB_2 颗粒与基体的界面干净, 并存在新的位向关系: $[\bar{2}31]_{\text{Al}} \parallel [0001]_{\text{TiB}_2}$, $(204)_{\text{Al}} \parallel (\bar{2}420)_{\text{TiB}_2}$, 可成为基体结晶时的核心, 细化基体晶粒。

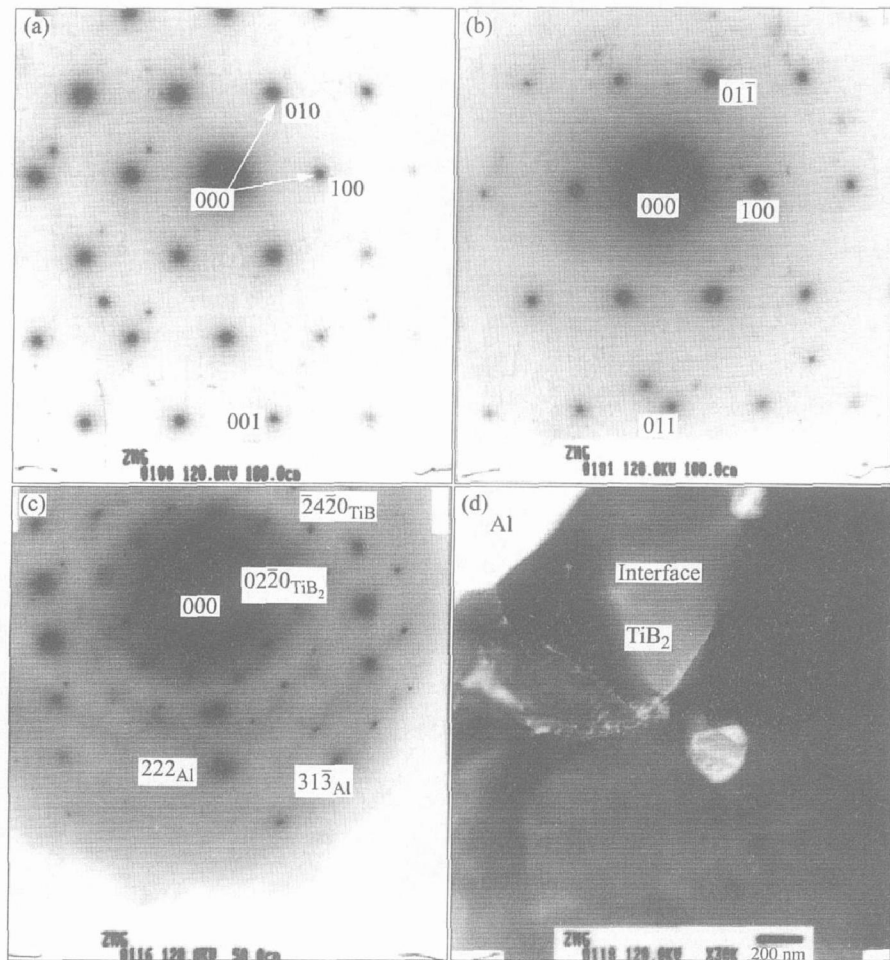


图 5 TiB_2 衍射花样及其与铝基体的位向关系

Fig. 5 EDPs (a), (b), (c) and Crystallographic relationships with aluminum matrix of TiB_2 (d)

REFERENCES

- [1] Tjong S C, Ma Z Y. Microstructural and mechanical characteristic of in situ metal matrix composites[J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, 29: 49 - 113.
- [2] 傅正义. SHS 技术研究进展[J]. *复合材料学报*, 2000, 17(1): 5 - 10.
FU Zhenyi. Study progress on the SHS technology [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2000, 17(1): 5 - 10.
- [3] GENG Ke, LV Weijie, QIN Yexia, et al. In situ preparation of titanium matrix composites reinforced with TiB whiskers and Y_2O_3 particles[J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, 39: 873 - 879.
- [4] Brinkman H J, Zuppanic F, Duszczek J, et al. Production of Al-Ti-C grain refiner alloys by reactive synthesis of elemental powders: Part II. Grain refining performance of alloys and secondary processing[J]. *Journal Materials Research*, 2000, 15: 2628 - 2635.
- [5] Yi H C, Wooger T C, Guigne J Y. The effect of gravity on the combustion synthesis of metal-ceramic composites[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1998, 29: 889 - 896.
- [6] Lv W J, Zhang D, Zhang X N, et al. HREM study of TiB/Ti interfaces in a Ti-TiB-TiC in situ composites [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44: 1069 - 1075.
- [7] Zhang E L, Zeng S Y, Zhu Z J. Microstructure of XD Ti-6Al/Ti composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35: 5989 - 5994.
- [8] Tong X C. Fabrication of in situ reinforced aluminum matrix composites. Part 1. Microstructural characterization[J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33: 5365 - 5374.
- [9] 朱和国, 王恒志, 熊党生, 等. Al-TiO_2 系 XD 合成铝基复合材料的反应机理[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(2): 205 - 209.
ZHU Herguo, WANG Hengzhi, XIONG Dangsheng, et al. Reactive mechanism of composites synthesized by XD method in Al-TiO_2 system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(2): 205 - 209.
- [10] 马宗义, 吕 雄, 毕 敬. 反应物形态对原位生长陶瓷粒子增强铝基复合材料微观结构和拉伸性能的影响[J]. *金属学报*, 1999, 35(1): 98 - 102.
MA Zongyi, LV Xiong, BI Jing. The effect of reinforcements shape on the micro-structure and tensile properties of the in situ composites reinforced by ceramic particles[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(1): 98 - 102.
- [11] 朱和国, 王恒志, 吴申庆, 等. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiB_2 颗粒增强铝基复合材料的 XD 合成[J]. *金属学报*, 2001, 37(3): 321 - 324.
ZHU Herguo, WANG Hengzhi, WU Shenqing. The Al_2O_3 and TiB_2 particles reinforced aluminum matrix composites fabricated by means of exothermic dispersion[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(3): 321 - 324.
- [12] 朱和国. $\text{Al-TiO}_2\text{-X}$ 及 $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$ 系原位反应合成复合材料的研究[D]. 南京: 东南大学, 2003.
ZHU Herguo. Study on the Composites Fabricated by in Situ Reaction Method in $\text{Al-TiO}_2\text{-X}$ and $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$ Systems[D]. Nanjing: Southeast University, 2003.
- [13] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 72.
YE Dailun, HU Jianhua. Practical Thermodynamic Data Principle of Inorganic Substances[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. 72.
- [14] 李国军, 黄校先, 郭景坤. Al_2O_3 基金属陶瓷界面润湿性的改善[J]. *材料导报*, 2001, 15(4): 33 - 34.
LI Guojun, HUANG Xiaoxian, GUO Jingkun. Improvement of interface wettability of Al_2O_3 based cermet[J]. *Materials review*, 2001, 15(4): 33 - 35.
- [15] Shang G D, Ahuja S, Stefanescu D M. An analytical model for the interaction between an insoluble particle and an advancing solid/liquid interface[J]. *Metallurgical Transaction A*, 1992, 23: 669 - 674.
- [16] 于化顺, 闵文辉, 陈熙琛. 固体粒子进入熔体的条件及影响因素[J]. *复合材料学报*, 2000, 17(3): 113 - 115.
YU Huashun, MIN Wenhui, CHEN Xichen. Conditions of the solid particles into melt and influence factors on it[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2000, 17(3): 113 - 115.
- [17] Tee K L, Li L, Lai M O. In situ cast Al-TiB_2 composites: processing and mechanical properties[J]. *Materials Sciences and Technology*, 2001, 17: 201 - 206.
- [18] Mark E, David S. Grain refinement of aluminum alloys: part 1. The nucleant and solute paradigms-a review of the literature[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, 30: 1613 - 1633.
- [19] Chen Z Y, Chen Y Y, Shu Q, et al. Solidification and interfacial structure of in situ Al-4.5Cu/TiB_2 composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35: 5605 - 5608.

(编辑 陈爱华)