

文章编号: 1004-0609(2005)03-0352-06

原位合成 TiB/Ti 基复合材料的氧化行为^①

覃业霞, 吕维洁, 徐 栋, 张 荻

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘 要: 研究了 TiB/Ti 基复合材料在 550, 600 和 650 °C 空气中的恒温氧化行为, 分析了增强体 TiB 对钛基复合材料氧化动力学行为的影响, 并用 X 射线衍射仪和配有能谱仪的扫描电子显微镜对氧化层表面的相组成、形貌以及氧化层剖面的显微结构进行了分析。结果表明: 该复合材料的氧化动力学曲线主要为抛物线类型; TiB/Ti 基复合材料的氧化层由金红石型的氧化物 TiO₂ 组成, 没有发现 B₂O₃ 的氧化物; 增强体 TiB 能够提高钛基复合材料的抗氧化性, 而且随着 TiB 增强体含量的增加, 钛基复合材料的抗氧化性增加; 这主要是因为 TiB 增强体促进了致密氧化膜的生成。

关键词: 原位合成; TiB/Ti 基复合材料; 氧化; 氧化动力学

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

Oxidation kinetics of in-situ synthesized TiB/Ti matrix composites at elevated temperature

QIN Yexia, LÜ Weijie, XU Dong, ZHANG Di

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: The isothermal oxidation behavior of TiB/Ti matrix composites (TMCs) at 550, 600 and 650 °C in air was investigated. The reaction products of the oxidation scale were examined by XRD. The surface morphology and cross-sectional microstructure of the oxidation scale were analyzed by SEM. The isothermal oxidation kinetic curves mainly follow parabolic rate law. An oxidation scale mainly consists of rutile-TiO₂. No other oxides are observed within the oxide scale. The addition of TiB can improve the oxidation resistance of TMCs. Moreover, the content increase of TiB reinforcements can decrease the overall oxidation rate of TMCs at 550, 600, and 650 °C. It is attributed to the formation of thin and dense oxidation film.

Key words: in-situ synthesized; TiB/Ti matrix composite; oxidation; oxidation kinetics

钛基复合材料(TMCs)以其高的比强度、比刚度和抗高温性能而成为超音速宇航飞行器和下一代先进航空发动机的候选材料^[1-3]。TMCs 可简单分为两大类: 非连续颗粒增强和连续纤维增强钛基复合材料。传统上, 钛基复合材料是用熔铸和粉末冶金的方法制备的^[4, 5]。最近, 原位合成工艺已广

泛应用于制备颗粒增强钛基复合材料。吕维洁等^[6-8]利用钛与硼之间的自蔓延高温合成反应, 经普通的熔铸工艺制备颗粒增强钛基复合材料, 而且详细分析了钛基复合材料原位合成机理, 其室温与高温性能与工业化生产的热强钛合金 IM1834 比较至少提高了 15%。

① 基金项目: 上海市科委重大基础研究资助项目(04DZ14002); 全国优秀博士论文作者专项资金资助项目(200332)

收稿日期: 2004-08-27; 修订日期: 2005-01-11

作者简介: 覃业霞(1975-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 覃业霞, 博士研究生; 电话: 021-62933106; E-mail: suzieq@sohu.com

随着这种材料接近实用, 认识和改善其在高温工作环境中的氧化行为是使之实用化的问题之一, 因此, 针对钛基复合材料发展应用中的关键问题——高温性能的研究工作显得尤为重要。当然, 有关钛基复合材料的高温氧化行为研究还很少见报道^[9, 10]。本文作者主要研究了新型的原位合成钛基复合材料的高温氧化行为, 特别是研究增强体 TiB 对钛基复合材料氧化行为的影响, 揭示出钛基复合材料的氧化动力学规律。

1 实验

实验所用材料是利用钛与石墨粉(平均颗粒尺寸为 5~7 μm, 纯度为 99.8%)之间的自蔓延高温合成反应, 经普通的钛合金冶炼工艺(非自耗电弧炉)制备而成的 TiB(体积分数分别为 0%, 8%, 10%)增强的钛基复合材料, 详细的制备工艺见文献[7, 8]。样品的名义成分如表 1 所示。从锭子上线切割下尺寸为 10 mm × 10 mm × 3 mm 的片状试样, 经磨制、抛光、清洗、烘干后, 用螺旋测微器测量试样尺寸, 并用感量为 0.1 mg 的电子天平称量。

表 1 钛基复合材料的名义成分

Table 1 Compositions and reinforcements volume fraction of TiB/Ti composites			
Sample No.	w (Ti) / %	w (B) / %	Volume fraction of TiB/ %
TMCs1	98.51	1.49	8
TMCs2	98.13	1.87	10
Pure Ti	100	0	0

在实验室静止空气中进行恒温氧化实验, 氧化温度分别为 550, 600, 650 ℃。每隔 10 h 将坩埚从炉中取出, 在干燥室中冷却至室温, 连同坩埚称量, 然后放入炉中继续氧化。

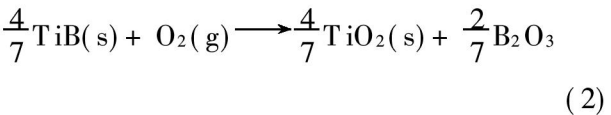
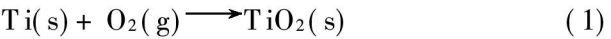
从锭子上线切割下尺寸为 2 mm × 2 mm × 1 mm 的片状试样, 经过抛光腐蚀后在高温金相显微镜(OLYMPUS BX51M)下进行初始氧化原位观察, 氧化温度分别为 550, 600, 650 ℃, 恒温氧化 4 h。

用配有能谱仪(EDS)的扫描电镜(Philips SEM 515)观察恒温氧化后试样表面和纵剖面的形貌和结构, 表面生成的氧化相分析在 Dmax IVA 全自动 X 射线衍射仪上进行, 利用 Cu Kα, 电压为 35 kV, 电流为 20 mA。

2 结果和讨论

2.1 氧化热力学

热力学分析是研究氧化的重要步骤。一般是采用 1 mol 氧作为标准得出的金属元素的氧活性的排序结果, 而实践已证明了其正确性。TiB 和 Ti 氧化的化学方程式为:



当 $T < 723 \text{ K}$, B_2O_3 呈固态; 当 $T > 723 \text{ K}$ 是液态^[11]。

利用热力学第二定律^[12], 可计算出 TiB 和 Ti 在不同温度下, 与氧反应的 Gibbs 自由能 ΔG , 计算结果如图 1 所示。从图中可以看出, 其 Gibbs 自由能 ΔG 均为负值, 说明氧化反应在此温度范围内可以发生。从热力学角度来说, Ti 的氧化趋势比增强体 TiB 的大, 也就是说 TiB 比 Ti 更难氧化。

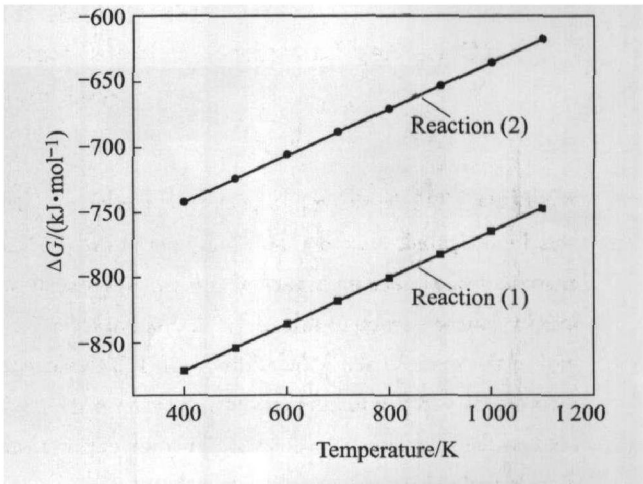


图 1 反应式(1)和(2)的 Gibbs 自由能(ΔG)随温度的变化曲线

Fig. 1 Variation of Gibbs free energy (ΔG) vs temperature for reactions (1) and (2)

2.2 氧化动力学曲线

所有试样在 550, 600 和 650 ℃的氧化质量增加-温度曲线如图 2 所示。由图可以看出, 氧化速度受温度影响, 钛基复合材料在 650 ℃氧化时比在 550 ℃下氧化时的氧化质量增加明显增大; 也即随着温度升高, 氧化程度加大, 单位质量增加也越大。而且氧化动力学曲线在氧化初始阶段氧化速度都很快, 但随着时间的延长, 氧化速度趋于减小。从图中还可以看出: 在以上实验温度下, 增强体

TiB 可以改善钛基复合材料的高温抗氧化性能, 如 TMCs1 和 TMCs2 的抗氧化性优于纯钛; 而且随着 TiB 体积含量的增加其抗氧化性越好, TMCs2 的抗氧化性优于 TMCs1 的。在 550, 600, 650 °C 下的氧化动力学曲线近似于抛物线, 基本符合抛物线规律。

2.3 高温金相显微镜初始氧化原位观察

为了了解原位自生 TiB/Ti 基复合材料的初始氧化行为, 利用高温金相显微镜对其进行了高温原

位观察, 其结果如图 3 所示。从图中可以发现, 仅仅从视角观察发现, 随着氧化时间的推移, 因为光的干涉作用, 试样表面的氧化层厚度在不断变化, 表面呈现的颜色不断发生变化^[13]。而且由于晶粒取向不一, 晶粒与晶粒之间颜色变化也不一样; 由于氧化的最初阶段是氧气的物理吸附过程, 从而晶界(图中 1 位置)、晶内(图中 2 位置)、增强体颜色变化不一, 而且氧化瞬间颜色变化的先后也不一。由高温金相观察发现, 首先是晶界颜色发生变化,

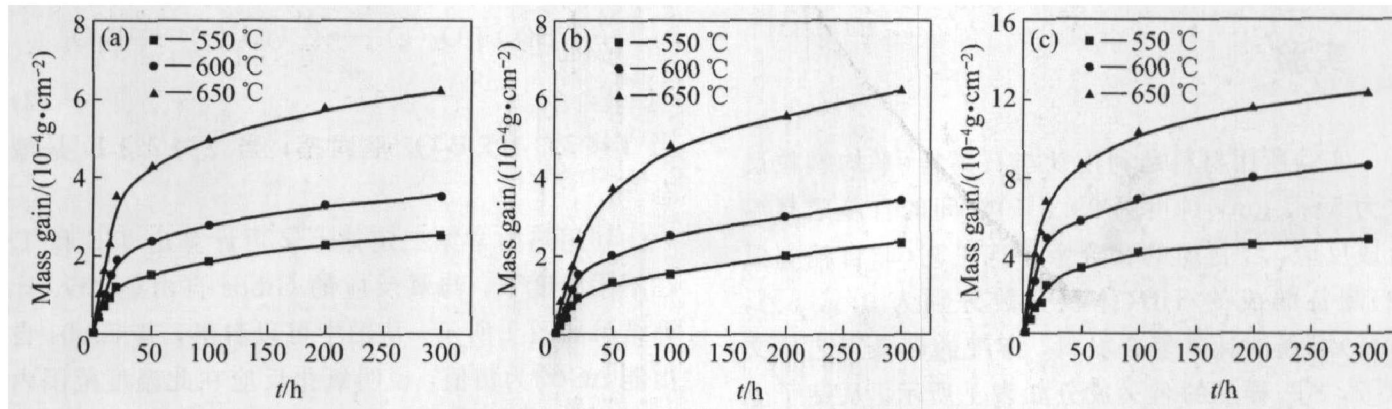


图 2 恒温氧化 300 h 的氧化质量增加—温度曲线

Fig. 2 Relationship between mass gain and reaction time in air at 550, 600 and 650 °C for 300 h

(a) —TMCs1; (b) —TMCs2; (c) —Pure Ti

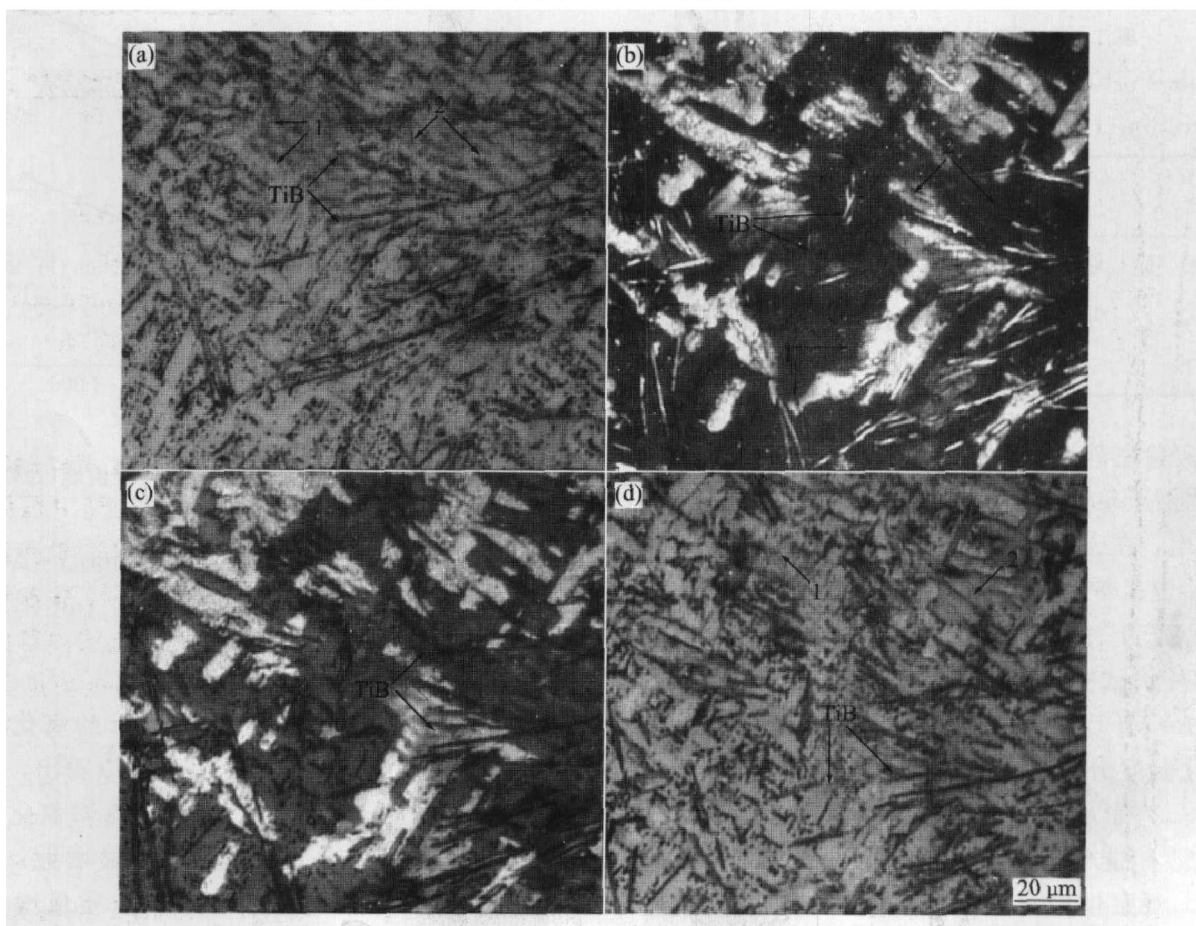


图 3 钛基复合材料高温金相原位观察照片

Fig. 3 HTOM results of TMCs1 at 600 °C

(a) —30 s; (b) —0.5 h; (c) —1.5 h; (d) —4 h

随后是晶内颜色发生变化, 接着增强体也开始着色。由高温金相观察发现, TiB 增强体表现出比钛难氧化的特性, 这与氧化的热力学分析结果相符合。

2.4 氧化表面产物分析

利用扫描电镜对各试样在 550, 600 和 650 °C 下氧化 300 h 后的氧化层表面形貌进行观察, 结果如图 4 所示。TMCs1 和 TMCs2 试样的氧化表面形

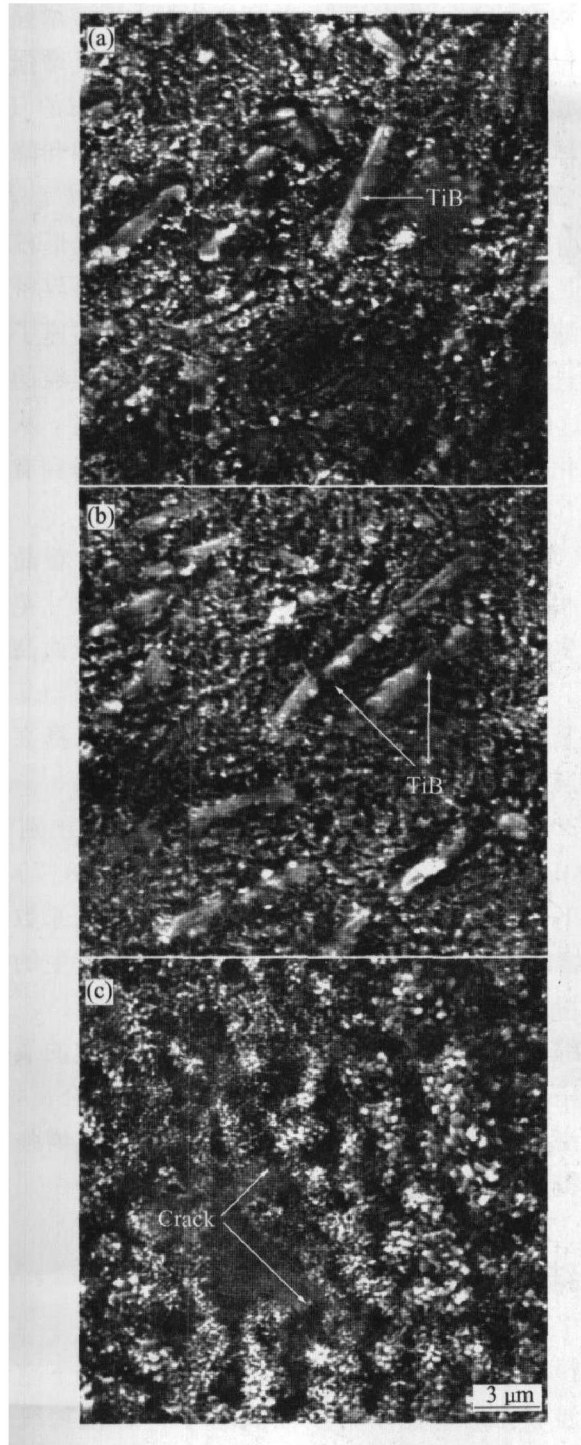


图 4 各个试样在 600 °C 恒温氧化 300 h 后表面氧化物的形貌

Fig. 4 Morphologies of outer surfaces of TMCs1(a), TMCs2(b), and pure Ti(c) oxidized in atmospheric air at 600 °C for 300 h

貌相差不大, 在实验温度下氧化后的氧化层整体无孔洞, 氧化物颗粒细小, 而且 TiB 增强体氧化后的形貌基本没有改变, 如图 4(a) 和 4(b) 所示。而纯钛在实验温度下氧化后, 发现表面氧化层不致密, 在局部地区出现孔洞, 而且表面氧化物颗粒比钛基复合材料表面的要大, 如图 4(c) 所示。由于纯钛氧化层变得疏松, 更有利于环境氧穿透氧化层, 加速氧与基体的氧化反应, 从而使纯钛在实验温度下的抗氧化性低于钛基复合材料。

用 X 射线衍射分析其表面相组成, 结果如图 5 所示。结果表明, 在 3 种温度恒温氧化后, 所有试样氧化后的氧化膜近表层均为金红石型的 TiO_2 , 没有发现其它氧化物和钛的其他价态的氧化物。

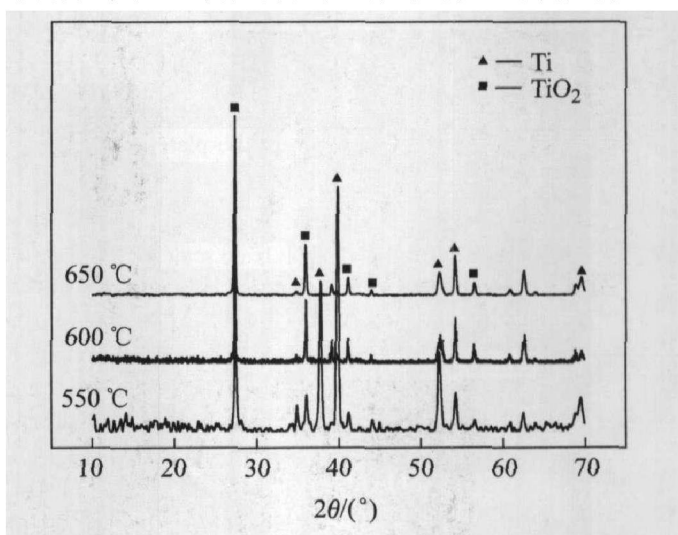


图 5 钛基复合材料氧化 300 h 后表面氧化物的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD spectra of TMCs1 oxidized at 550, 600 and 650 °C for 300 h

2.5 氧化层剖面观察与分析

利用扫描电镜对所有试样的氧化层纵剖面进行了观察, 图 6 所示是在 650 °C 下空气中恒温氧化 300 h 后的扫描电镜照片。由图 6 可知, 钛基复合材料氧化层的纵断面比较致密, 而且与基体附着性好, 因而形成了阻止氧扩散进入氧化层内部的障碍层, 可以推知增强体 TiB 可以提高氧化层的致密度, 如图 6(a) 和 (b) 所示。由图 6(a) 和 (b) 还可以发现, TMCs1 试样的氧化层厚度大约是 4 μm ; TMCs2 试样的氧化层厚度大约是 3 μm 。由此可以推知随着 TiB 体积含量的增加, 氧化层厚度减少, 也即材料的抗氧化性增加。在同样的实验条件下, 纯钛的氧化层厚度明显要高于钛基复合材料的氧化层厚度, 其氧化层厚度大约是 7 μm , 而且氧化层比较疏松, 在氧化层的内层和氧化层与基体的界面处

均存在着大量的孔洞, 因而未能形成阻止氧扩散进入氧化层内部的障碍层, 如图 6(c) 所示。

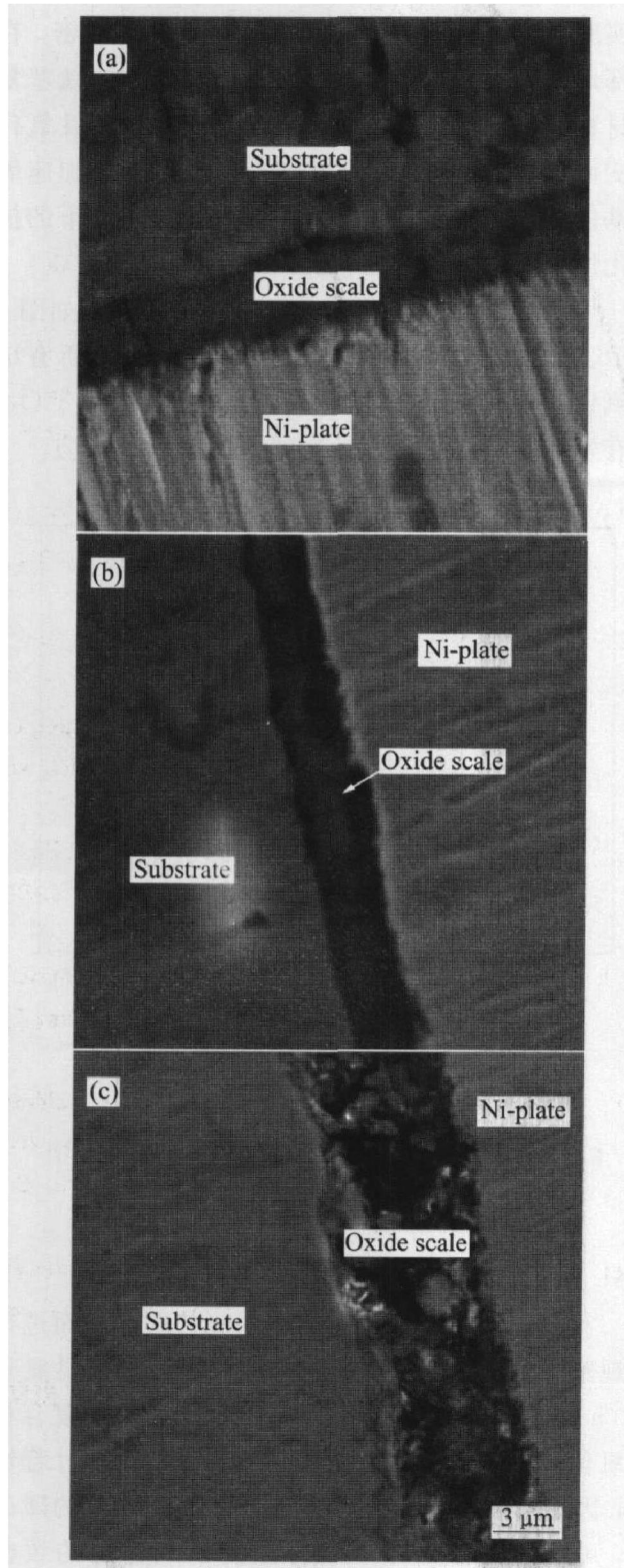


图 6 试样在 650 °C 恒温氧化 300 h 后的氧化纵剖面 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of oxides on cross-section of TMCs1(a), TMCs2(b), and pure Ti(c) after oxidation at 650 °C for 300 h

2.6 讨论

由热力学第二定律计算的标准吉布斯自由能发

现, TiB 增强体在热力学上要先于 Ti 氧化。因此, 原位合成钛基复合材料的氧化机理因为 TiB 的优先氧化性而与钛的不同, 属于非均匀氧化。通过对随后恒温氧化的氧化层表面和纵断面分析发现, TiB 增强体能够提高原位合成钛基复合材料的抗氧化性, 分析其原因, 主要有以下几点。

1) 原位合成钛基复合材料的氧化层表面是一层颗粒细小而且成整体的氧化层。这与 TMCs 的晶体结构有关。吕维洁等^[6-8]的研究发现, TiB 增强体在钛基复合材料中分布均匀, 而且增强体 TiB 可以细化基体金属晶粒; 这些均匀分布的 TiB 增强体颗粒, 通过提高与氧气接触的表面积和降低形核间距, 从而作为氧化非均质形核的核心点; TiB 增强体颗粒的优先氧化性, 提高了氧化形核速率, 促进了局部致密氧化层的形成; 高的晶界密度因为缩短了形核时核与核之间的距离, 也加速了氧化的进程。这些因素都促进了氧化层细小颗粒的形成, 这些细小颗粒将有利于塑性变形和蠕变, 从而使氧化过程中所产生的生长应力和热应力得到有效释放, 确保氧化层的致密度^[14, 15]。

2) 基体金属的晶粒很细小, 晶内或沿着晶界相与相之间的优先氧化将会在极其微小的尺寸范围内发生, 从而使基体金属与氧化层界面粗糙而高低不平。有些界面部分就会渗透到基体金属而与基体金属紧密结合成为一个整体, 不发生分层, 提高了氧化层致密度。

3) Ti, TiB, TiO₂ 的热膨胀系数分别为 $8.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $8.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $(7.0 \sim 8.7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[16]。基体金属以及氧化层的热膨胀系数与 TiB 增强体接近, 这也会降低氧化过程中产生的热膨胀应力, 从而降低了氧化层开裂的趋势。

综上所述, 原位自生钛基复合材料形成的氧化层是一个整体, 而且氧化层与基体金属结合良好, 氧化层比较致密。因此, 原位自生 TiB 颗粒增强体能够提高钛基复合材料的抗氧化性。

3 结论

1) 钛基复合材料在 550, 600 和 650 °C 下空气中恒温氧化的氧化动力学曲线基本符合抛物线规律。

2) 由氧化热力学分析可知, TiB 和 Ti 在 550, 600 和 650 °C 下空气中会发生氧化, TiB 表现出比 Ti 难氧化的特性。

3) 氧化层表面的氧化产物主要为金红石型

TiO₂, 没有发现其它价态钛的氧化物, 以及 B₂O₃ 的氧化物。

4) 增强体 TiB 可以提高钛基复合材料的抗氧化性, 而且随着增强体 TiB 体积分数的增加, 其抗氧化性增加。这主要是因为增强体 TiB 使氧化层的致密度增加, 从而提高了材料的抗氧化性。

REFERENCES

- [1] Wanjara P, Yue S, Drew R A L, et al. Titanium based composites produced by powder metallurgy [J]. Key Eng Mater, 1997, 127 - 131: 415 - 422.
- [2] Abkowitz S, Abkowitz S M. Particulate reinforced titanium alloy composites economically formed by powder metallurgy [J]. Industrial Heating, 1993, 60(9): 32 - 37.
- [3] LU W J, ZHANG D, ZHANG X N, et al. Microstructure and tensile properties of in situ (TiB+ TiC) / Ti6242 (TiB: TiC= 1: 1) composites prepared by common casting technique [J]. Mater Sci Eng A, 2001, 311: 142 - 150.
- [4] Jiang J Q, Lim T S, Kim Y J, et al. In situ formation of TiC-(Ti-6Al-4V) composites [J]. Mater Sci Tech, 1996, 12(4): 362 - 365.
- [5] Fan Z, Niu H J, Miodownik A P, et al. Microstructure and mechanical properties of in situ Ti/TiB MMCs produced by a blended elemental powder metallurgy method [J]. Key Eng Mater, 1997, 127 - 131: 423 - 430.
- [6] LU W J, ZHANG D, ZHANG X N, et al. HREM study of TiB/Ti interface in in-situ synthesized Ti-TiB-TiC composites [J]. Scripta Mater, 2001, 44(7): 1069 - 1075.
- [7] LU W J, ZHANG D, ZHANG X N, et al. Microstructural characterization of TiB in in situ synthesized titanium matrix composites prepared by common casting technique [J]. J Alloys and Compounds, 2001, 327 (1 - 2): 240 - 247.
- [8] 吕维洁, 张小农, 张 荻, 等. 原位合成 TiB 和 TiC 增强钛基复合材料热力学 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 220 - 224.
- LU Weijie, ZHANG Xiaonong, ZHANG Di, et al. Thermodynamic research on in situ formation of TiB and TiC reinforced titanium matrix composites [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9 (2): 220 - 224.
- [9] ZHANG E L, ZENG G, ZENG S Y. Effect of in situ TiB short fibre on oxidation behavior of Ti-6Al-1.2B alloy [J]. Scripta Mater, 2002, 46: 811 - 816.
- [10] Velasco B G, Aswath P B. Microstructural stability, microhardness and oxidation behavior of in situ reinforced Ti-8.5Al-1B-1Si (wt%) [J]. J Mater Sci, 1998, 33: 2203 - 2214.
- [11] Lee D B, Lee Y C, Kim D J. The oxidation of TiB₂ ceramics containing Cr and Fe [J]. Oxid Met, 2001, 56(1/2): 177 - 89.
- [12] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- YE Dālun. Thermodynamic Properties of Inorganic Substances [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.
- [13] Lee E U, Waldman. Oxidation of two phase (TiAl+ Ti₃Al) alloy [J]. Scripta Metall, 1988, 22: 1389 - 1394.
- [14] Kekare S A, Toney J B, Aswath P B. Oxidation of ductile particle reinforced Ti-48Al composites [J]. Metall Mater Trans, 1995, 26A: 1835 - 1845.
- [15] Velasco B G, Aswath P B. Microstructural stability, microhardness and oxidation behavior of in situ reinforced Ti-8.5Al-1B-1Si (wt%) [J]. J Mater Sci, 1998, 33: 2203 - 2214.
- [16] Majid A P, Zweben C. Comprehensive Composite Materials [M]. Vol. 1. Kelly A ed. Elsevier, Amsterdam, 2000.

(编辑 袁赛前)