

热等静压烧结制备 Ti/Al₃Ti 金属间化合物层状复合材料的微观结构和性能

朱庆宣¹, 刘旭东^{1*}, 王兴安¹, 孙旭东²

(1. 大连大学环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116622; 2. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: Ti/Al₃Ti 金属间化合物层状复合材料因其本身具有高比弹性模量、低密度、高比强度、抗蠕变能力强、抗氧化能力强、耐高温等优异的性质, 在航天精密零部件、装甲防弹、现代武器、汽车工业等领域广泛应用。利用热等静压烧结工艺制备了 Ti/Al₃Ti 金属间化合物层状复合材料, 对复合材料的微观结构、显微硬度、压缩性能、拉伸性能进行了探究。结果表明: 在保温 700 °C、压力为 150 MPa 条件下, 烧结得到的复合材料无明显缺陷、界面结合良好; 复合材料的硬度值呈周期性变化, Ti 层在 300 HV 左右、Al₃Ti 层在 530—600 HV 之间、中心线处在 530—540 HV 之间; Ti 层的引入对复合材料整体韧性有所提升, 在静态压缩测试中垂直于叠层方向的平均最大抗压强度为 1 185.1 MPa、平行于叠层方向为 894.6 MPa, 在静态拉伸测试中最大抗拉强度为 281.7 MPa。说明, 采用热等静压烧结工艺制备的 Ti/Al₃Ti 金属间化合物层状复合材料具有优异的力学性能。

关键词: 热等静压; Ti/Al₃Ti 金属间化合物; 层状复合材料; 微观结构; 显微硬度; 压缩性能; 拉伸性能

中图分类号: TB331

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)01-0125-05

引文格式: 朱庆宣, 刘旭东, 王兴安, 等. 热等静压烧结制备 Ti/Al₃Ti 金属间化合物层状复合材料的微观结构和性能[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(1): 125-129.

ZHU Qingxuan, LIU Xudong, WANG Xingan, et al. Microstructure and Properties of Ti/Al₃Ti Intermetallic Layered Composites Prepared by Hot Isostatic Pressing Sintering[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(1): 125-129.

二十世纪末, 研究者们通过生物仿生学技术, 从贝壳的层状结构得到启发, 设计了金属/金属间化合物层状复合材料 (Metal-Intermetallic-Laminated composite, 简称 MIL 复合材料)^[1]。Ti/Al₃Ti 金属间化合物层状复合材料具有高比弹性模量、低密度、高比强度、抗蠕变能力强、抗氧化能力强、耐高温等优异的性能^[2-5], 在航天精密零部件、装甲防弹、现代武器、汽车工业等领域中得到广泛应用。Ti/Al₃Ti 层状复合材料的制备方法, 最常见的是热压烧结法。美国的 Aashish Rohatgit 等^[6]采用无真空热压烧结方法, 成功地制备出不同体积分数的 Ti/Al₃Ti 层状复合材料, 并且使用液压伺服试验机对材料的力学性能进行了测试。Rawers 等^[7-10]采用真空热压反应烧结法, 制备出了 Ti/Al₃Ti 层状复合材料。由于热

压烧结法所制备的材料存在共同的缺点, 即材料在成型的过程中受到各方向不同的力, 导致材料结构不均匀。目前, 有一种新型的烧结工艺—热等静压烧结工艺 (Hot Isostatic Pressing, HIP), 与传统加工工艺相比, 该法制备的材料成分无偏析、有效地消除材料内部本身的缺陷, 材料的力学性能优异且各向同性且形貌更为复杂与完整。

本文采用热等静压烧结工艺, 制备了 Ti/Al₃Ti 金属间层状复合材料。通过 XRD、SEM、EDS 对材料的组织成分和微观结构进行了分析, 以确定最佳的保温温度和压力值。通过显微硬度的测试、静态压缩测试、静态拉伸测试, 分析材料的力学性能。

收稿日期: 2022-05-18

作者简介: 朱庆宣 (1995-), 男, 河南郑州人, 硕士研究生, 研究方向为无机金属材料, E-mail: 767171195@qq.com。

通信作者: 刘旭东 (1975-), 男, 湖南邵阳人, 博士, 副教授, 研究方向为功能材料制备与性能研究, E-mail: liuxudong@dlu.edu.cn。

1 实验部分

选取原材料为高纯 Ti 箔片(纯度为 99.999%、厚度为 0.2 mm)和高纯 Al 箔片(纯度为 99.999%、厚度为 0.2 mm),他们的尺寸均为 60 mm×60 mm。

将实验所用的金属箔片进行预处理,以去除其表面的污染物、氧化物等,然后按照 Ti-Al(一个单元,并保证最外层为 Ti)进行叠放,其中 Ti 为 20 层、Al 为 19 层,将堆叠好的材料进行包套处理并密封。Ti-Al 材料堆叠形式如图 1 所示。

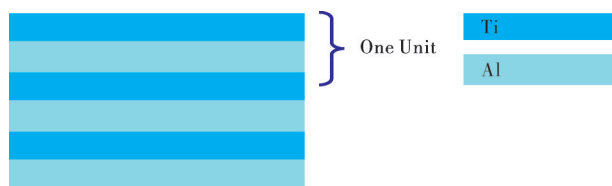


图 1 Ti-Al 材料堆叠示意图

Figure 1 Diagram of Ti-Al material stack

将包套处理后的 Ti-Al 材料放置在热等静压烧结炉中,在真空度 1×10^{-3} Pa 下,以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率将温度升至 600°C ,再以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 700°C ,升温的同时开始加压,当压力达到 150 MPa 时温度同时升至 700°C ,随后保温并保压 3 h,然后冷却至室温。图 2 为实验流程工艺示意图。

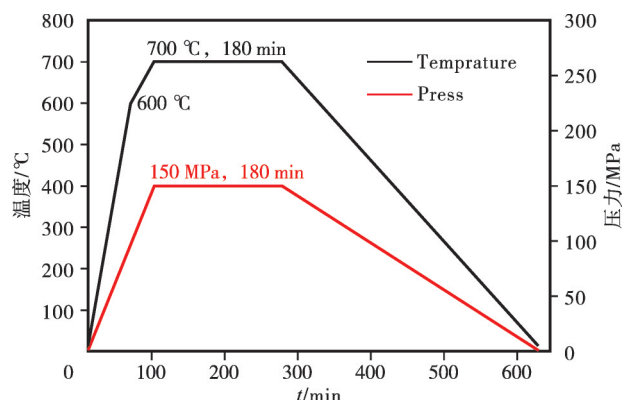


图 2 复合材料制备工艺示意图

Figure 2 Schematic illustrations of the composite material preparation processes performed in this study

2 结果与分析

2.1 复合材料的组织成分与微观结构分析

图 3 为切割抛光后的 Ti/Al₃Ti 层状复合材料。

从图 3 可见, Ti/Al₃Ti 复合材料的结构为明显的均匀层状结构。



图 3 切割抛光的 Ti/Al₃Ti 层状复合材料

Figure 3 Ti/Al₃Ti layered composite after cutting and polishing

通过 XRD 衍射图,可以初步判断 Ti/Al₃Ti 层状复合材料的组成。图 4 为 Ti/Al₃Ti 层状复合材料的 XRD 衍射图。从图 4 可见,存在 Al₃Ti 相和 Ti 相衍射峰,未发现 Al 相衍射峰,说明反应后并没有残留的 Al。

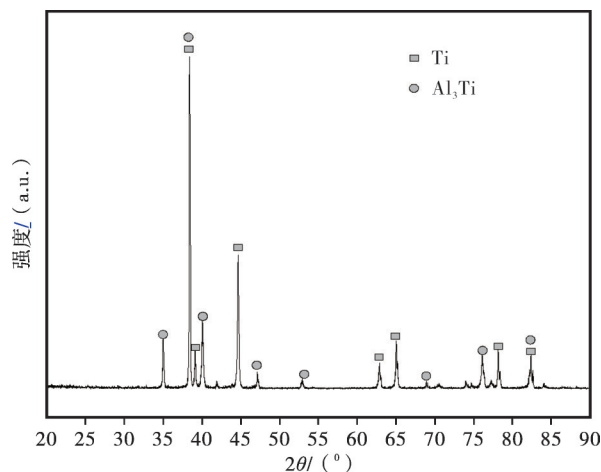


图 4 Ti/Al₃Ti 层状复合材料的 XRD 图谱

Figure 4 XRD patterns of Ti/Al₃Ti layered composites

图 5 为 Ti/Al₃Ti 层状复合材料的 SEM 和 EDS 图。从图 5 中 SEM 图可见:复合材料为两层一个循环的质地均匀的层状化合物,其无明显的缺陷;图中区域 1 为纯的 Ti 层,区域 2 为 Ti-Al 金属间化合物层。从图 5 中 EDS 图可以发现:红色部分层代表有 Al 存在,黑色部分层代表不存在 Al,绿色部分层代表有 Ti 存在,而颜色的深浅代表 Ti 含量的多少。

表 1 为图 5 中区域 2 的 EDS 分析结果。由表 1 可知,区域 2 的化合物中 Ti、Al 原子比约为 1:3,表明区域 2 为 Al₃Ti 层。

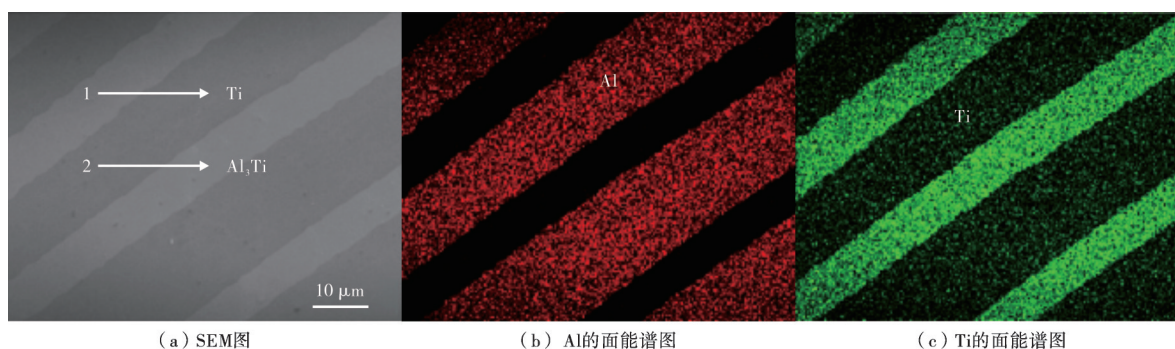
图 5 Ti/Al₃Ti 层状复合材料 SEM 和面 EDS 图Figure 5 Ti/Al₃Ti layered composite SEM and surface EDS images

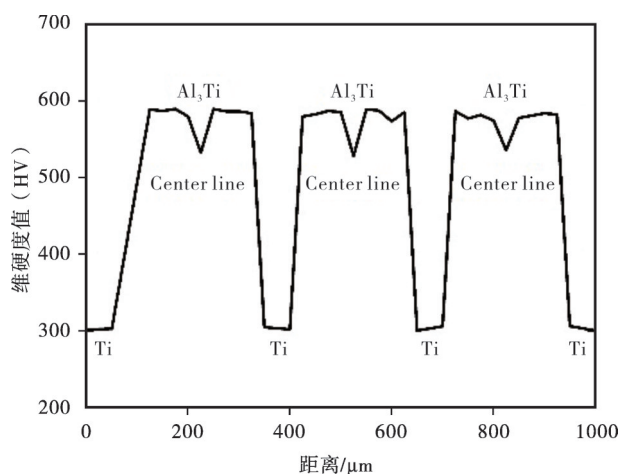
表 1 图 5 中区域 2 的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results for Spot 2 in Figure 5

测试区域	化学组成含量(原子百分数)/%		相
	Al	Ti	
2	71.974	28.026	Al ₃ Ti

2.2 复合材料的硬度测试与分析

对制备的复合材料进行显微硬度测试。使用维氏硬度计,载荷为 1 960.00 mN,保荷时间为 15 s,沿垂直叠层方向间隔 25 μm 或 50 μm 进行一次打点,绘制的硬度-距离曲线如图 6 所示。从图 6 可见:由于复合材料的特殊层状结构,其硬度-距离曲线表现为反复的周期性变化,即 Ti-Al₃Ti-中心线-Al₃Ti-Ti 周期性变化;Ti 层的硬度在 300 HV 左右、Al₃Ti 层硬度在 530—600 HV 之间,但金属间化合物层中间部位出现小幅降低的情况,其硬度在 530—540 HV

图 6 制备的 Ti/Al₃Ti 复合材料硬度-距离曲线Figure 6 Hardness-distance curve of the Ti/Al₃Ti composites

之间,Al₃Ti 层中间部位出现小幅降低是因为中心线的存在。

研究表明^[11-16],在反应过程中随着 Ti-Al 发生固-液反应,Al 原子在 Ti 原子中扩散速率为 0.075 μm·s⁻¹,而 Ti 原子在 Al 原子中的扩散速率为 0.066 μm·s⁻¹,因此 Al 会成为主要扩散元,Al₃Ti 晶粒会在 Ti-Al 界面处靠近 Ti 的一侧生成。所以,当 Ti-Al 之间已经有了 Al₃Ti 层之后,Al 原子依旧能够通过 Al₃Ti 层向 Ti 层中扩散,随着反应的进行,Al₃Ti 层不断增厚且反应位置逐步向 Al 层中靠近,那么开始存在于 Ti-Al 界面前部的残留反应物及氧化物杂质等会随着反应界面的迁移逐渐转移至中心位置,所以就有了中心线。

2.3 复合材料的静态压缩性能测试与分析

对制备的复合材料分别沿垂直于叠层的方向和平行于叠层的方向进行静态压缩性能测试,应变率为 0.001 s⁻¹,每组 3 个试样做平行对照,测出每组的最大抗压强度,最终求得平均值并进行数据分析。图 7 为压缩应力-应变曲线。

从图 7 可见:垂直叠层方向测试时,一开始曲线呈线性增长,后经历一小段塑性变形阶段,最后失效,这是由于 Al₃Ti 为脆性材料,而 Ti 具有一定的韧性,说明 Ti 的加入增强了复合材料的整体韧性;垂直叠层测试的平均最大抗压强度为 1 185.1 MPa,平均失效应变为 3.81%。从图 7 还可见:平行叠层方向测试时,复合材料的抗压强度要明显小于垂直叠层方向的测试值,不存在塑性变形阶段,而是直接失效,这是因为 Al₃Ti 层中心线的存在而导致初始裂痕更容易在此处产生并延伸,使材料在沿着平行于叠层方向未表现出塑性变形;平行叠层测试的平均最大抗压强度为 894.6 MPa,平均失效应变为 2.61%。

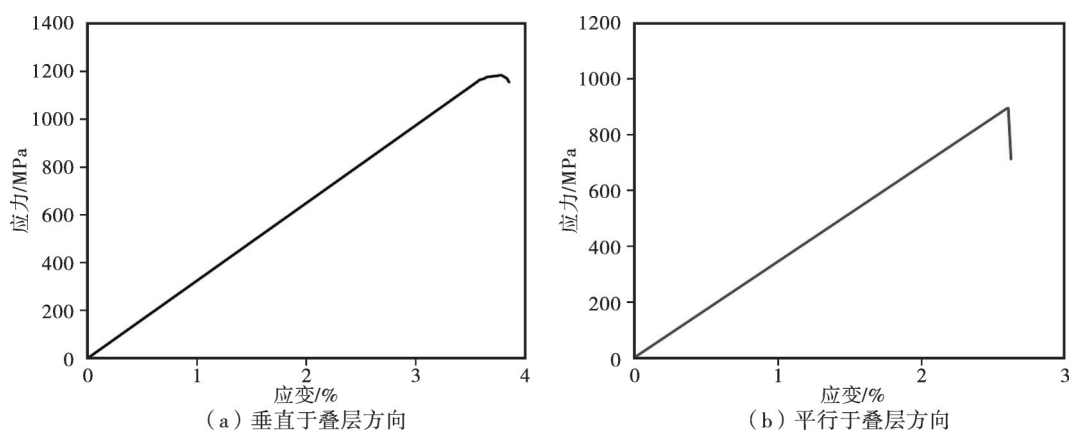


图7 沿不同加载方向测试的Ti/Al₃Ti MIL复合材料静态压缩应力-应变曲线

Figure 7 Static compression stress-strain curves of the Ti/Al₃Ti layered composites tested along different loading directions

2.4 复合材料的静态拉伸性能测试与分析

对制备的复合材料沿平行于叠层的方向进行静态拉伸性能测试,应变率为 0.001 s^{-1} ,每组3个试样做平行对照,测出每组的最大抗拉强度,最终求得平均值并进行数据分析,得到了拉伸应力-应变曲线(见图8)。

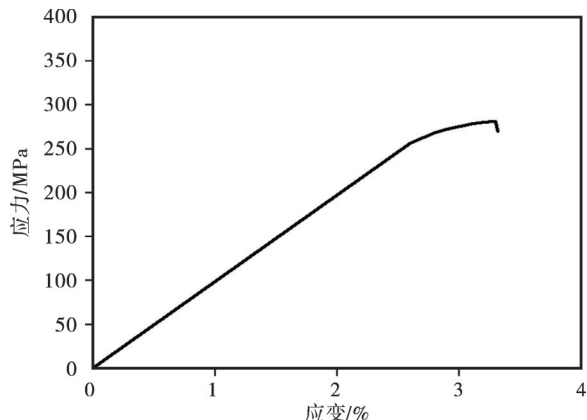


图8 Ti/Al₃Ti层状复合材料静态拉伸应力-应变曲线

Figure 8 Static tensile stress-strain curve of the Ti/Al₃Ti layered composites

从图8可见:整个拉伸过程包括第1弹性形变阶段、第2弹性屈服阶段、第3断裂失效阶段,这是因为Al₃Ti是脆性材料,而韧性Ti层的加入使复合材料的整体韧性有了一定的提升;复合材料的平均最大抗拉强度为281.7 MPa,平均失效应变为3.32%。

3 结论

(1)利用热等静压烧结工艺,制备了Ti/Al₃Ti

金属间化合物层状复合材料,工艺参数为保温温度为700℃、保温时间3 h、保温期间压力为150 MPa,制备得到的复合材料质地均匀、界面结合良好、无明显缺陷。

(2)复合材料的硬度值呈周期性变化,Al₃Ti层达到峰值、Al₃Ti层中心线处略微降低、Ti层达到最低值,即Al₃Ti层在530—600 HV之间、中心线处在530—540 HV之间、Ti层在300 HV左右。

(3)静态压缩性能测试中,垂直于叠层方向时,由于Ti层的引入使得复合材料韧性有一定的提升,静态压缩应力-应变曲线中有塑性形变阶段,其最大抗压强度为1185.1 MPa,失效应变为3.81%;平行于叠层方向时,未表现出塑性变形阶段,其最大抗压强度为894.6 MPa,失效应变为2.61%。

(4)静态拉伸性能测试中,静态拉伸应力-应变曲线中有很长一段的塑性形变阶段,说明Ti层的引入对复合材料起到了一定的增韧效果,其最大抗拉强度为281.7 MPa、平均失效应变为3.32%。

参考文献:

- [1] HARACH D J, VECCHIO K S. Microstructure evolution in metal-intermetallic laminate (MIL) composites synthesized by reactive foil sintering in air [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(6): 1493-1505.
- [2] SUN Y, CHE J, MA F, et al. Tensile and flexural properties of multilayered metal/intermetallic composites [J]. Materials Characterization, 2015, 102: 165-166.
- [3] LAUNEY M E, MUNCH E, ALSEM D H, et al. A novel biomimetic approach to the design of high-performance ceramic-metal composites [J]. Journal of

- Royal Society, Interface, 2010, 46(7): 741-753.
- [4] VECCHIO K S. Synthetic multifunctional metallic-intermetallic laminate composites [J]. Journal of Metal, Materials and Mineral Society, 2005, 57 (3): 25-31.
- [5] RAWERS J C, ALMAN D E. Fracture characteristics of metal/intermetallic laminar composites produced by reaction sintering and hot pressing [J]. Composites Science and Technology, 1995, 54 (4): 379-384.
- [6] CAO Y, GUO C, ZHU S, et al. Fracture behavior of Ti/Al₃Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composite under dynamic loading [J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 637(2):235-242.
- [7] RAWERS J C, ALMAN D E. Characteristics of metal/intermetallic laminar composites produced by reaction sintering and hot pressing [J]. Composites Science & Technology, 1995, 54(4):379-384.
- [8] ALMAN D E, DOGN C P, HAWK J A, et al. Processing, structure and properties of metal-intermetallic layered composites [J]. Materials Science & Engineering A, 1995, 192-193(94):624-632.
- [9] ALMAN D E, RAWERS J C, HAWK J A. Microstructural and failure characteristics of metal-Intermetallic layered sheet composites [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 1995, 26(3):589-599.
- [10] RAWERS J, PERRY K. Crack initiation in laminated metal-intermetallic composites [J]. Journal of Materials Science, 1995, 31(13):3501-3506.
- [11] PRICE R D, JIANG F, KULIN R M, et al., Effects of ductile phase volume fraction on the mechanical properties of Ti-Al₃Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528: 3134-3146.
- [12] HARACH D J, VECCHIO K S. Microstructure evolution in metal-intermetallic laminate (MIL) composites synthesized by reactive foil sintering in air [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32 (6):1493-1504.
- [13] ADHARAPURAPU R R, VECCHIO K S, JIANG F, et al. Effects of ductile laminate thickness, volume fraction, and orientation on fatigue-crack propagation in Ti-Al₃Ti metal-intermetallic laminate composites [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36A: 1595-1608.
- [14] RUSSELL A M, LUND T, CHUMBLEY L S, et al. A high-strength, high-conductivity Al-Ti deformation processed metal matrix composite [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30(3):239-247.
- [15] 盖鹏涛, 吴为, 曾元松. 热压复合制备 Ti-Al₃Ti 层状复合材料组织结构研究 [J]. 材料科学与工艺, 2013, 21(2): 45-49.
- [16] 徐磊, 崔玉友, 杨锐. 循环轧制法制备 Ti/Al₃Ti 层状复合材料 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(3): 40-42.

Microstructure and Properties of Ti/Al₃Ti Intermetallic Layered Composites Prepared by Hot Isostatic Pressing Sintering

ZHU Qingxuan¹, LIU Xudong^{1*}, WANG Xingan¹, SUN Xudong²

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Ti/Al₃Ti intermetallic layered composites were prepared by hot isostatic pressing sintering. The microstructure, microhardness, compressive properties and tensile properties of composite materials were investigated. The result showed that the composite materials with no obvious defects and well-bonded interface could be obtained under the conditions that the insulation temperature kept at 700 °C and the pressure kept at 150 MPa. The hardness of the composite material varied at different layers. The hardness values of the Ti, Al₃Ti and centerline layers were around 300 HV, 530—600 HV, and 530—540 HV, respectively. The introduction of the Ti layer improved the overall toughness of the composite material. In the static compression test, the average maximum compressive strength perpendicular to the laminate direction was 1 185.1 MPa, and parallel to the laminate direction was 894.6 MPa. The maximum tensile strength in the static tensile test was 281.7 MPa.

Keywords: hot isostatic pressing; Ti/Al₃Ti layered composites; microstructure; microhardness; compression performance; tensile properties

(学术编辑: 孙文)