

多层石墨烯与 TiAl 合金复合材料固相烧结过程中 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 的形成机制*

吴明宇^{1)2)♯} 弭光宝^{2)3)♯†} 李培杰¹⁾ 黄旭²⁾

1) (清华大学机械系摩擦学重点实验室, 北京 100084)

2) (中国航发北京航空材料研究院钛合金研究所, 北京 100095)

3) (北京市石墨烯及应用工程技术研究中心, 北京 100094)

(2022 年 4 月 28 日收到; 2022 年 8 月 28 日收到修改稿)

向 TiAl 合金中添加 C 元素反应形成的 Ti_2AlC 相与 Ti_3AlC 相分别具有改善 TiAl 合金塑性和强度的作用. 一般地, 液相烧结过程中会发生 $L + TiC \rightarrow Ti_2AlC(Ti_3AlC)$ 的包晶反应, 但在固相烧结过程中 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 的形成可能具有不同机制. 本文以多层石墨烯为碳源, 通过 1100—1350 °C 的固相烧结获得 C 与 TiAl 合金的界面反应组织, 借助微观组织表征与分析, 发现 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 生成过程中没有 TiC 参与. 进一步计算发现 TiC/TiAl, $Ti_2AlC/TiAl$ 与 $Ti_3AlC/TiAl$ 的界面能分别约为 1.2, 0.87 和 0.39 J·m⁻², 据此得出 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 可以不经 TiC 中间相直接形成. 此外, 研究还发现在 1150—1250 °C 几乎只生成 Ti_2AlC 相, 但 1250—1350 °C 界面产物组成为 $Ti_3AlC +$ 少量 Ti_2AlC 相, 原因在于烧结温度对基体 α 相含量存在影响, 进而影响 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 的形成倾向. 在 1150—1250 °C, TiAl 合金基体由 $\gamma +$ 少量 α 相组成, Ti_2AlC 具有较高形成倾向; 1250—1350 °C 基体几乎完全转化为 α 相, α 相含量增大对 Ti_3AlC 的形成具有促进作用. 研究结果表明, 通过控制 TiAl 合金与多层石墨烯的固相烧结温度, 可以调控 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 的相对含量, 进而有望改善 TiAl 合金的塑性与强度.

关键词: TiAl 合金, 固相烧结, 界面反应, 界面能

PACS: 68.35.bd, 64.70.kd, 68.37.-d, 68.35.Fx

DOI: 10.7498/aps.71.20220845

1 引言

TiC, Ti_2AlC 及 Ti_3AlC 等碳化物对 TiAl 合金的塑性变形过程存在显著影响, 研究 C 与 TiAl 合金反应过程中碳化物的形成机制对改善 TiAl 合金塑性、强度等力学性能具有重要意义^[1-3]. 在不同的碳化物制备工艺下, TiAl 合金的基体组织以及碳化物的种类、含量与形成途径均存在差异^[4-9]. 较早被研究的工艺方法是在熔体中制备碳化物, 例如向 TiAl 合金熔体中添加石墨, 或以 Ti, Al 单质

与石墨为反应物的自蔓延方法, 其反应原理可以概括为 C 与富 Al 熔体优先生成 TiC, TiC 再与富 Al 熔体发生包晶反应形成 Ti_2AlC (H 相) 或 Ti_3AlC 相(P 相). 但该方法存在凝固过程中易于形成粗晶, TiC 中间相难以完全转化为 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 相的问题^[10-12].

随着固相烧结工艺以及石墨烯等碳纳米材料的应用, TiAl 合金与碳纳米材料固相烧结原位反应生成碳化物的工艺受到研究与关注. 该工艺的优势在于固相烧结的工艺温度较低, 有利于获得细晶组织, 且碳纳米材料的较小尺寸确保其在较低的反

* 国家自然科学基金“叶企孙”科学基金(批准号: U2141222)和中国航发创新基金(批准号: CXPT-2018-36)资助的课题.

♯ 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: guangbao.mi@biam.ac.cn

应温度下, 仍能与基体充分反应形成纳米尺寸的碳化物^[13–16]. 由于固相烧结工艺中没有熔体生成, 因此液相烧结过程中 TiC/富 Al 熔体的包晶反应机制在固相烧结过程中可能不再适用, 然而目前的研究尚未揭示二者反应机制的差异. 一般地, 相比于 TiC/富 Al 熔体的固液界面, 固相烧结过程中反应产物与 TiAl 合金基体的固相界面因晶格错配具有更高的界面能. 因此, 可以从界面能变化的角度, 分析 Ti₂AlC 与 Ti₃AlC 相在固相烧结与液相烧结过程中形成机制的差异.

针对上述问题, 本文以多层石墨烯 (multilayer graphene, MLG) 为碳源, 与 TiAl 合金在 1100—1350 °C 的固相烧结工艺温度范围内进行反应. 一方面, 通过界面组织表征揭示界面反应过程中 Ti₂AlC 与 Ti₃AlC 相的形成规律; 另一方面, 通过界面能计算探讨固相烧结过程中 Ti₂AlC 与 Ti₃AlC 的形成机制.

2 材料及方法

MLG 与 TiAl 合金的界面反应通过放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 工艺实现. 本研究所使用的 TiAl 合金为 Ti-48Al-2Nb-2Cr 合金, 其室温组织由 γ -TiAl 相与少量 α_2 -Ti₃Al 相组成. 根据 Ti-48Al-2Nb-2Cr 合金的相变温度, 参考该合金固相烧结工艺的常用温度, 将 SPS 温度设置为 1100—1350 °C. TiAl 合金中添加的 MLG 质量分数为 0.3%, 选择该含量值有 3 个方面的原因: 首先, 钛基复合材料中 MLG 的质量分数一般在 0.3%—0.6% 范围内, 该含量被认为能够实现基体力学性能的提升同时避免 MLG 的团聚, 选择质量分数为 0.3% 符合 MLG/TiAl 基复合材料的研究背景; 其次, 质量分数为 0.3% 的 MLG 有利于界面产物的表征, 由于 SPS 工艺烧结时间一般仅为 5—10 min, 如果以尺寸较大的石墨或较高含量的 MLG 作为反应物, 界面处较多未反应的 C 会影响界面产物的表征, 综合考虑 SPS 工艺时间, 以及本研究中 MLG 具有 20 nm 的平均厚度, 通过前期试验发现质量分数为 0.3% 的 MLG 有利于获得未反应 MLG 与反应产物比例接近的界面组织; 最后, 通过前期试验发现 MLG 的含量变化不会影响反应产物的种类. 综合以上原因, 本文中呈现的界面结构均为基于 0.3% 质量分数 MLG 所获得的表征结果.

界面反应组织的制备工艺如下: Ti-48Al-2Nb-2Cr 合金粉末与 MLG 在乙醇中经超声分散、机械混合及真空干燥后得到混合粉末. 图 1(a) 是 MLG 与 TiAl 粉末混合后的扫描电子显微镜 (scanning electron telescope, SEM) 形貌, 粉末表面的标识为 MLG, 说明混合工艺实现了 MLG 在 TiAl 粉末中的均匀分散. 图 1(c) 是透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 下 MLG 的初始形貌, 表明初始 MLG 表面不存在明显的孔洞等缺陷. 混合粉末经 SPS 工艺烧结为尺寸为 $\Phi 60$ mm \times 15 mm 的试样. SPS 工艺的烧结压力为 50 MPa, 升温速率为 100 K/min, 最高烧结温度分别为 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 °C, 并在最高温度下保温 5 min. 为避免空气中氧对界面反应的影响, SPS 过程始终在气压低于 5×10^{-2} Pa 的真空条件下进行. 不同温度下烧结后的样品经线切割、磨抛和双喷减薄, 采用 TEM 对界面结构进行表征, 根据选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 图样对界面组织进行物相标定. 为保证结果的准确性, 对每个温度下制备的复合材料在 3 个不同位置进行取样, 每个 TEM 样品在至少 3 个位置进行物相标定.

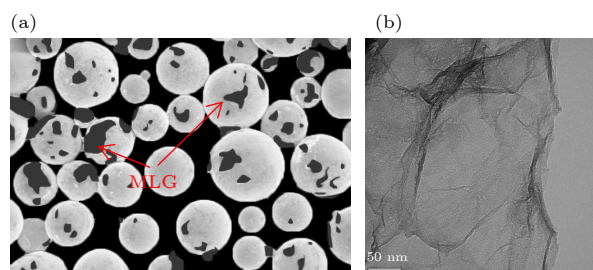


图 1 MLG 及 TiAl 合金粉末形貌 (a) MLG 与 TiAl 粉末混合后的 SEM 形貌; (b) MLG 的初始 TEM 形貌

Fig. 1. Morphology of MLG and TiAl powders: (a) SEM morphology of MLG mixed with TiAl powders; (b) original morphology of MLG under TEM.

3 实验结果

MLG 与 TiAl 合金的界面组织形貌及界面产物的种类随温度呈现明显变化. 图 2 是经 1100 °C 烧结后界面组织的 TEM 形貌. 界面组织由片层状的 MLG 与 TiAl 基体构成, 界面组织中的 MLG 与未经烧结的 MLG 初始形貌相同, 表面不存在明显缺陷, 且未观察到界面产物的形成, 说明在该温度下 MLG 与 TiAl 合金未发生显著界面反应,

即 MLG 与 TiAl 具有较低的界面反应倾向。

图 3(a) 所示为 1150 °C 烧结后的界面组织, 该组织由呈透明薄片层状的 MLG 和呈不透明状的反应产物构成, 说明此时 MLG 与 TiAl 合金已发生部分反应, 但仍有未反应的 MLG 留存. 通过图 3(b) 的电子衍射图样可以确认反应产物组织由 TiAl, Ti₃Al 与 Ti₂AlC 三种相组成, 且存在 TiAl(111)//Ti₂AlC(0001)//Ti₃Al(0001), TiAl[110̄]//Ti₂AlC[112̄0]//Ti₃Al[112̄0] 的位向关系. 相比于 Ti₂AlC 的标准衍射图样, 图 3(b) 中 Ti₂AlC 在 $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{1}0)$ 处出现额外的衍射斑点, 这可以由 Ti₂AlC 和 Ti₃Al 的二次衍射效应进行解释. TEM 样品不同位点 Ti₂AlC 的 SAED 图样中均存在 $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{1}0)$ 处超斑点, 这说明 Ti₃Al 相直接参与 Ti₂AlC 相的形成, 发生的界面反应为 $2C + TiAl + Ti_3Al \rightarrow 2Ti_2AlC$. 值得注意的是, 界面组织中仍有部分未反应的 MLG, 说明此时 Ti₂AlC 相正处于形成过程. 即使如此, 界面组织中亦未出现 TiC 的衍射斑点, 这说明此时 Ti₂AlC 相的形成没有 TiC 相的参与, 进而证明 MLG 与 TiAl 的固相烧结过程中 Ti₂AlC 相的生成不依赖中间相 TiC 的形成, 与液相烧结过程中依赖 TiC 中间相的包晶反应机制存在差别.

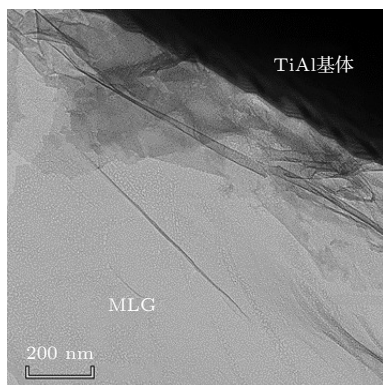


图 2 1100 °C 烧结后由未反应的 MLG 与 TiAl 基体组成的界面组织
Fig. 2. Interface structure composed of unreacted MLG and TiAl matrix sintered at 1100 °C.

图 4(a) 所示为 1300 °C 烧结后的界面组织, 由少量未完全反应的 MLG 以及反应产物构成. 图 4(b) 证实该温度下反应产物主要为 Ti₃AlC 相, 且未发现 TiC 相的形成, 说明 1250—1350 °C 的反应过程中 MLG 与 TiAl 合金不依赖 TiC 中间相直接形成 Ti₃AlC, 且 Ti₃AlC 比 Ti₂AlC 相具有更高的形成倾向.

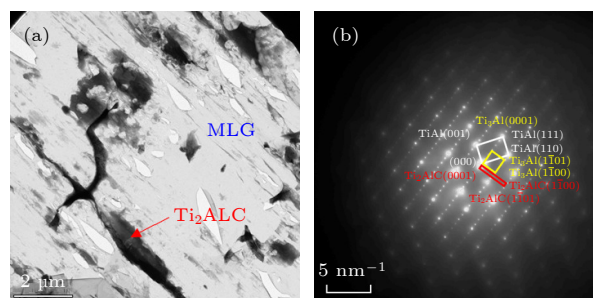


图 3 1150 °C 烧结后 MLG/TiAl 的界面组织 (a) 部分反应的 MLG 及形成的 Ti₂AlC; (b) Ti₂AlC 的 SAED 图样
Fig. 3. Interface structure of MLG/TiAl composite sintered at 1150 °C: (a) Partly reacted MLG and formed Ti₂AlC; (b) SAED pattern of Ti₂AlC.

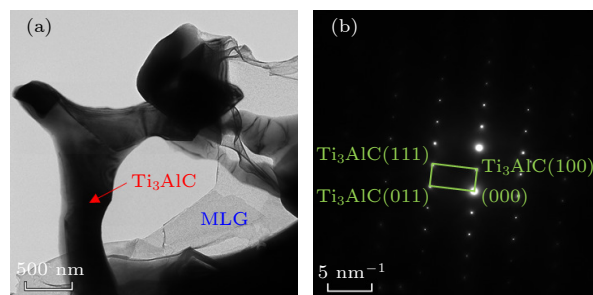


图 4 1300 °C 烧结后 MLG/TiAl 的界面组织 (a) 部分反应的 MLG 及生成 Ti₃AlC 的 TEM 形貌; (b) Ti₃AlC 的 SAED 图样
Fig. 4. Interface structure of MLG/TiAl composite sintered at 1300 °C: (a) TEM morphology of partly reacted MLG and formed Ti₃AlC; (b) SAED pattern of Ti₃AlC.

4 分析与讨论

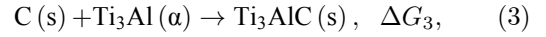
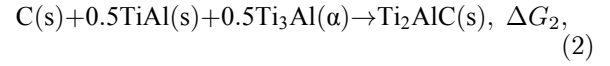
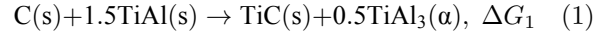
根据界面组织的表征结果, MLG 与 TiAl 合金固相烧结过程分为 3 个反应温度区间: 1150 °C 以下几乎不发生反应; 1150 °C—1250 °C 形成 Ti₂AlC 且不形成 TiC 中间相; 1250 °C—1350 °C 主要形成 Ti₃AlC 且同样不依赖 TiC 中间相. 固相烧结过程中, Ti₂AlC 与 Ti₃AlC 的生成机制与液相烧结中 $L + TiC \rightarrow Ti_2AlC(Ti_3AlC)$ 的包晶反应机制存在差别. 为分析界面反应机制差异的成因, 首先根据 Ti-Al-C 相图初步确认在反应温度下能够存在的相以及可能发生的界面反应. 其次, 通过自由能初步判断反应的发生倾向. 最后, 通过界面能计算, 揭示固相烧结过程中界面反应机制的特殊性.

图 5(a) 和 (b) 分别是 Ti-Al-C 三元相图在 1000 和 1250 °C 的等温界面图, TiC, Ti₂AlC, Ti₃AlC 相的熔点分别为 3140 ± 90 °C, 1625 ± 10 °C, 1580 ± 10 °C^[17]. 因此在 1100—1350 °C 的范围内, TiC,

Ti₂AlC, Ti₃AlC 均为可能的界面产物. 本研究实验过程所采用的 TiAl 合金为 Ti-48Al-2Nb-2Cr 合金, 图 5(c) 是该合金成分附近的 Ti-Al 相图, 其中虚线是 Kim^[18] 在 100 °C/min 冷却速率下获得的 α/α + α₂ 以及 α/α + γ 相边界, 其温度变化与 SPS 过程中 100 °C/min 的升温速率最为接近. 根据 Ti-Al 相图判断该合金的室温组织由 γ-TiAl + 少量 α₂-Ti₃Al 相构成, α₂→α 和 γ→α 相的转变温度约为 1150 °C 和 1250 °C. 因此在 1150—1250 °C 的

温度区间, TiAl 合金基体组织为 γ 相 + 少量 α 相, 在 1250—1350 °C 的温度区间, TiAl 合金基体组织几乎全部由 α 相构成.

在 1150—1250 °C 的温度区间, 可以用 (1)—(3) 式的总反应式描述 TiC, Ti₂AlC, Ti₃AlC 相的自由能变化:



其中 Ti₃Al(α) 和 TiAl₃(α) 分别表示由 Ti₃Al 和 TiAl₃ 形成的 α 固溶体. 1250—1350 °C 的界面反应描述, 仅需将 (1) 式中的 TiAl(s) 替换为 TiAl(α). 部分研究者通过实验测定及第一性原理计算等方法估计了 Ti, Al, C 所形成各类化合物的标准摩尔生成自由能, 在 1100—1350 °C 自由能与温度变化呈近似线性关系^[19–21], 其数值在表 1 中列出, 其中 *T* 为绝对温度, 单位为 K. 由此计算出 (1)—(3) 式的摩尔反应自由能:

$$\Delta G_1 = 0.01447T - 192.138, \quad (4)$$

$$\Delta G_2 = 0.01094T - 277.716, \quad (5)$$

$$\Delta G_3 = 0.10322T - 473.7. \quad (6)$$

进一步计算得出 1150 °C 和 1250 °C 下 (1)—(3) 式的摩尔反应自由能, 结果在表 2 中列出.

表 1 Ti-Al-C 主要化合物的摩尔生成自由能

Table 1. Molar free energy of formation of compounds formed by Ti-Al-C.

化合物	摩尔生成自由能 $\Delta_f G_m / (kJ \cdot mol^{-1})$
TiAl ₃	$0.06522T - 289.37$
TiAl	$0.02224T - 91.078$
Ti ₃ Al	$0.01678T - 109.75$
TiC	$0.01522T - 189.07$
Ti ₂ AlC	$0.03045T - 387.13$
Ti ₃ AlC	$0.1208T - 583.45$

表 2 C 与 TiAl 的摩尔反应自由能 $\Delta_r G_m (kJ \cdot mol^{-1})$

Table 2. Molar free energy $\Delta_r G_m$ of reaction between C and TiAl (kJ·mol⁻¹).

摩尔反应自由能	温度/°C	
	1150	1250
ΔG_1	-3.72	-3.69
ΔG_2	-5.52	-5.50
ΔG_3	-6.88	-6.68

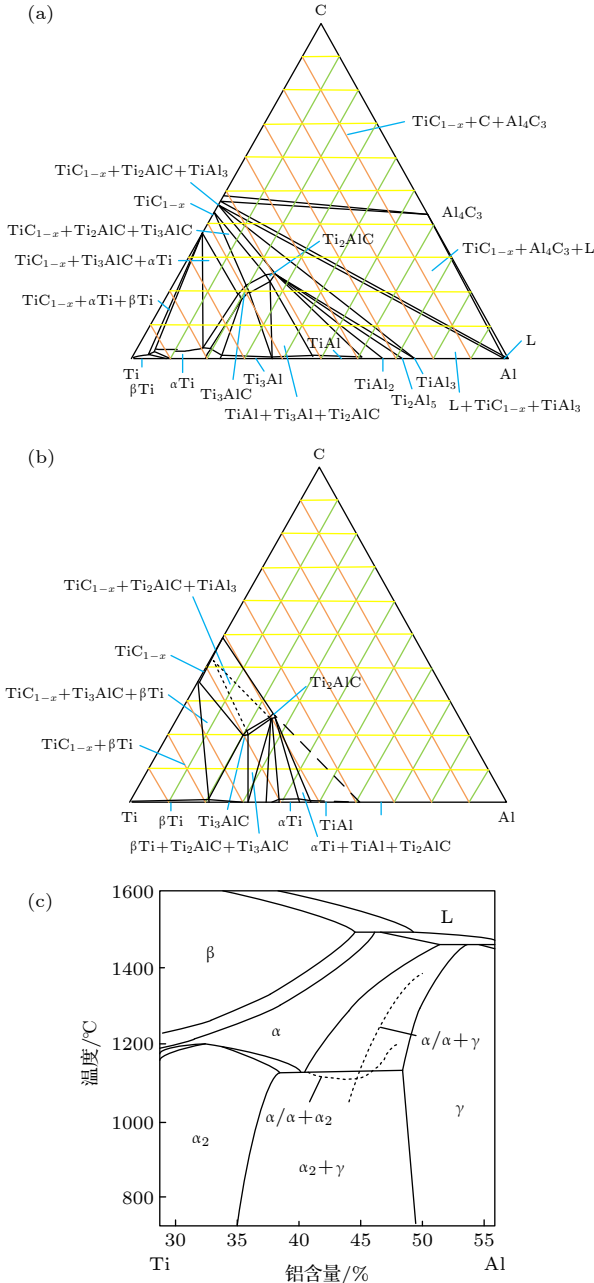


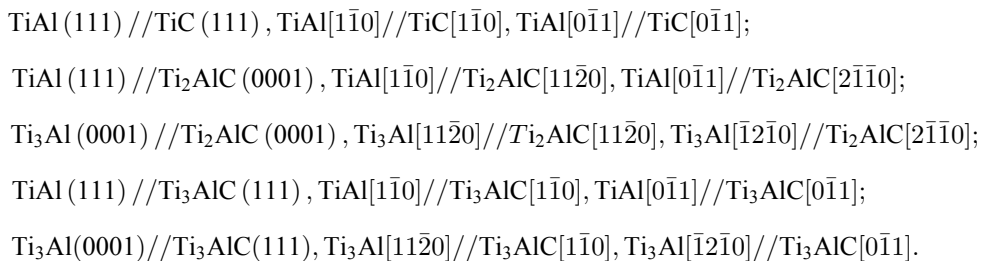
图 5 Ti-Al-C 三元相图 (a) 1000 °C 等温截面图^[17]; (b) 1250 °C 部分等温截面图^[17]; (c) Ti-Al 二元相图^[18]
 Fig. 5. Ternary diagram of Ti-Al-C: (a) Section at 1000 °C^[17]; (b) partial section at 1250 °C^[17]; (c) Ti-Al binary diagram^[18].

根据自由能的计算结果, 温度变化对 C 与 TiAl 合金反应生成 TiC, Ti₂AlC 以及 Ti₃AlC 相的自由能变化没有显著影响. 生成 TiC, Ti₂AlC 以及 Ti₃AlC 相的自由能依次降低, 说明反应的生成倾向为 TiC < Ti₂AlC < Ti₃AlC 相, 即在 1100—1350 °C 的温度范围内 TiC 的形成倾向最低, 因此反应即使形成 TiC 中间相, TiC 最终仍会转变为 Ti₂AlC 或 Ti₃AlC 相, 这与液相烧结过程中 L+TiC→Ti₂AlC (Ti₃AlC) 包晶反应能够自发进行的现象是一致的. 然而, 根据自由能结果, 并不能否定固相烧结过程中形成 TiC 中间相的可能性, 应当从界面能的角度进一步加以分析.

理论上界面能包括两个部分, 即应变能和化学交互作用能^[22]. 其中应变能与错配度有关, 化学交互作用能取决于界面上原子与周围原子的化学键结合状况. 对于固相相变过程而言, 共格界面与非共格界面在应变能和化学交互作用能的大小上存在很大差别. 对于共格界面, 由于配合晶面处两相晶体原子保持匹配状态, 界面上原子结合键数目不变, 因此化学交互作用能可以忽略, 只需考虑应变能的作用. 根据应变形成原因的差异, 应变能又可以分为由于晶格错配引起的共格应变能, 以及两相比体积差异引起的弹性应变能. 对于共格界面, 共

格应变能存在且远大于比体积差异引起的弹性应变能, 因此共格界面的总界面能约等于晶格错配引起的共格应变能. 对于非共格界面, 界面不存在原子配合, 所以共格应变项不存在, 应变能只包含比体积差异引起的弹性应变能, 且由于界面处存在明显的原子结合键变化, 故化学交互作用能不能忽略. 对于半共格界面, 根据错配度与共格界面 (错配度 < 5%) 和非共格界面 (错配度 > 25%) 的差异, 可以对其界面能进行近似估计.

在 1100—1350 °C 界面反应过程中, 能够存在的基体相为 γ 与 α 相, 可能生成的界面产物为 TiC, Ti₂AlC 以及 Ti₃AlC 相. 基体相与反应产物可能形成的界面结构为 TiAl/TiC, TiAl/Ti₂AlC, Ti₃AlC/α, TiAl/Ti₃AlC 与 Ti₂AlC/α. 虽然 α 相的无序固溶体结构使得 α 相在指定晶面上的原子排布难以确定, 造成其界面能无法直接计算, 但由于 α 相与 α₂ 相有序固溶体具有相同的点阵类型, 其界面能可在 α₂ 相的界面能数据进行推导得出. 上述化合物的晶体结构模型和结构数据在图 6 和表 3 给出. 根据晶体结构与晶格常数, 确定 TiAl/TiC, TiAl/Ti₂AlC, Ti₃Al/Ti₂AlC, TiAl/Ti₃AlC, Ti₃Al/Ti₃AlC 密排面的配合关系依次为:



室温状态下, 上述配合界面的最大错配度分别为 8.05%, 8.16%, 6.28%, 3.3% 和 1.96%, 均为半共格或共格界面, 其中半共格界面的最大错配度十

分接近共格界面的 5% 的错配度上限. 因此, 上述配合界面的界面能可以使用共格应变能进行估计. 共格应变能的大小可以采用位错错配理论进行

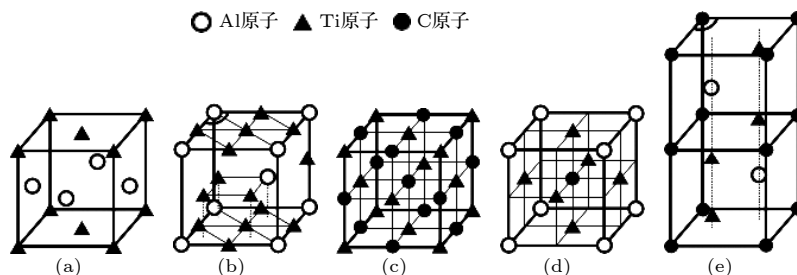


图 6 晶体结构示意图 (a) TiAl; (b) Ti₃Al; (c) TiC; (d) Ti₃AlC; (e) Ti₂AlC

Fig. 6. Schematic diagram of crystal structure: (a) TiAl; (b) Ti₃Al; (c) TiC; (d) Ti₃AlC; (e) Ti₂AlC.

表 3 Ti-Al-C 化合物晶体结构数据

Table 3. Crystal structure data of Ti-Al-C compounds.

序号	晶体	空间群	晶格常数
a	TiAl	$Pm\bar{3}m$	$a = b = 4.0051 \text{ \AA}, c = 4.0707 \text{ \AA}$
b	Ti ₃ Al	$P63/mmc$	$a = b = 5.764 \text{ \AA}, c = 4.664 \text{ \AA}$
c	TiC	$Fm\bar{3}m$	$a = b = c = 4.328 \text{ \AA}$
d	Ti ₃ AlC	$Pm\bar{3}m$	$a = b = c = 4.156 \text{ \AA}$
e	Ti ₂ AlC	$P63/mmc$	$a = b = 3.063 \text{ \AA}, c = 13.668 \text{ \AA}$

计算, 其计算原理为: 任意具有配合关系两相晶面的界面能来源于由晶格常数差异所造成的晶格错配, 晶格错配的能量可以等效为在配合界面上引入周期性刃型位错的应变能^[23], 即通过计算 γ , α_2 相与 TiC, Ti₂AlC, Ti₃AlC 相配合晶面的原子间距, 以及相关物性参数, 以位错能量的计算方法近似估计不同界面组合的界面能.

图 7 为 TiAl/Ti₃Al/ Ti₂AlC/Ti₃AlC 配合晶面的原子示意图, 配合面均为为 fcc 或 hcp 结构的原子密排面. 对于任意共格或半共格界面的两相 A 和 B, 配合晶面内的两个配合方向分别记为 $[h_1 k_1 l_1]_A // [h_1 k_1 l_1]_B$ 和 $[h_2 k_2 l_2]_A // [h_2 k_2 l_2]_B$. $[h_1 k_1 l_1]$ 和 $[h_2 k_2 l_2]$ 方向上的原子间距在图 7 中分别以 d_1 和 d_2 表示. $[h_1 k_1 l_1]_A, [h_2 k_2 l_2]_A, [h_1 k_1 l_1]_B, [h_2 k_2 l_2]_B$ 晶向的原子距离分别记为 $d_{A1}, d_{A2}, d_{B1}, d_{B2}$. $[h_1 k_1 l_1]_A$ 和 $[h_2 k_2 l_2]_A, [h_1 k_1 l_1]_B$ 和 $[h_2 k_2 l_2]_B$ 的夹角记为 θ_{A12} 和 θ_{B12} . 对密排面相配合的 fcc 或 hcp 晶体, $\theta_{A12} = \theta_{B12} \approx 60^\circ$.

考虑到不同反应温度会改变晶格常数, 从而影响界面能计算结果, 引入线膨胀系数对晶格常数的影响进行修正:

$$d_{A1'} = d_{A1} \times [1 + \alpha_A(T - 298.15)], \quad (7)$$

$$d_{A2'} = d_{A2} \times [1 + \alpha_A(T - 298.15)], \quad (8)$$

$$d_{B1'} = d_{B1} \times [1 + \alpha_B(T - 298.15)], \quad (9)$$

$$d_{B2'} = d_{B2} \times [1 + \alpha_B(T - 298.15)], \quad (10)$$

其中 T 为发生界面反应的绝对温度, 单位为 K;

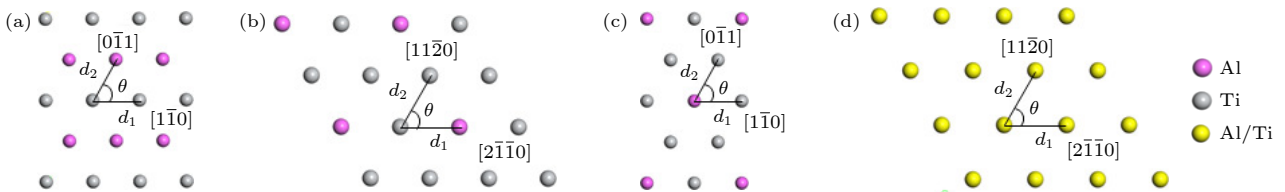


图 7 晶面原子排列示意图 (a) TiAl(111); (b) Ti₃Al(0001); (c) Ti₃AlC(111); (d) Ti₂AlC(0001)

Fig. 7. Schematic diagram of atoms arrayed in crystal plane: (a) TiAl(111); (b) Ti₃Al(0001); (c) Ti₃AlC(111); (d) Ti₂AlC(0001).

$d_{A1'}, d_{A2'}, d_{B1'}, d_{B2'}$ 分别为温度 T 下的原子间距. 刃型位错间距 λ_1 和 λ_2 定义为 $[h_1 k_1 l_1]$ 和 $[h_2 k_2 l_2]$ 方向上每隔 λ_1 和 λ_2 距离 A 相与 B 相的原子面完全重合, 即原子间距较小的相刚好比原子间距较大的相多出一个原子面:

$$\lambda_1 = n \times \max(d_{A1'}, d_{B1'}) = (n + 1) \min(d_{A1'}, d_{B1'}), \quad (11)$$

$$\lambda_2 = n \times \max(d_{A2'}, d_{B2'}) = (n + 1) \min(d_{A2'}, d_{B2'}). \quad (12)$$

在 $[h_1 k_1 l_1]$ 方向 λ_1 长度和 $[h_2 k_2 l_2]$ 方向 λ_2 长度的界面区域内晶格畸变可由 $[h_1 k_1 l_1]$ 和 $[h_2 k_2 l_2]$ 方向上各一个刃型位错完全描述. 单位长度刃型位错的应变能为

$$E = E_c + E_e. \quad (13)$$

(13) 式中, E_c 为位错中心区的能量, 一般小于总能量 E 的 1/10, 可以忽略. 位错的弹性应变能 E_e 为

$$E_e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}, \quad (14)$$

其中, G 为材料的剪切模量, b 为柏氏矢量的长度, ν 为泊松比, R 为位错应力场最大作用的半径, 可取为 0.5λ ; $r_0 \approx b$.

由于界面处 A/B 两相的晶格均存在畸变, 每个刃型位错既可视作原子间距较小相的正刃型位错, 又可视作原子间距较大相的负刃型位错. 为体现 A/B 两相性质对界面畸变的共同贡献, 以正、负刃型位错应变能的平均值作为界面刃型位错的应变能:

$$E_{AB1} = \frac{1}{2}(E_{A1} + E_{B1}), \quad (15)$$

$$E_{AB2} = \frac{1}{2}(E_{A2} + E_{B2}), \quad (16)$$

(15) 和 (16) 式中 E_{AB1} 和 E_{AB2} 分别为 AB 界面 $[h_1 k_1 l_1]$ 方向和 $[h_2 k_2 l_2]$ 方向单位长度刃型位错的应变能, E_{A1} 和 E_{B1}, E_{A2} 和 E_{B2} 分别为 AB 界面

$[h_1 k_1 l_1]$ 方向 A 相和 B 相, $[h_2 k_2 l_2]$ 方向 A 相和 B 相单位长度刃型位错的应变能. AB 界面的界面能 σ 等于 $[h_1 k_1 l_1]$ 方向 λ_1 长度和 $[h_2 k_2 l_2]$ 方向 λ_2 长度所构成的平行四边形区域内单位面积刃型位错的总应变能, 即:

$$\sigma = \frac{E_{AB1}\lambda_2}{\lambda_1\lambda_2\sin\theta} + \frac{E_{AB2}\lambda_1}{\lambda_1\lambda_2\sin\theta} = \frac{E_{AB1}}{\lambda_1\sin\theta} + \frac{E_{AB2}}{\lambda_2\sin\theta}. \quad (17)$$

表 4 所示为采用 (17) 式计算界面能所需的 TiAl, Ti₃Al, TiC, Ti₂AlC, Ti₃AlC 相关物理参数 [24–30]. 上述提到计算时需要以 α_2 相估计 α 相的相关界面能, α 相无序固溶体与 α_2 有序固溶体弹性模量与德拜温度之间的对应关系由 (18) 式给出 [31]:

$$\sqrt{m}\theta_D = \frac{h}{2\pi k} \sqrt{r_0 Y}, \quad (18)$$

其中 m 为晶体质量, θ_D 为德拜温度, h 为普朗克常量, k 为玻尔兹曼常数, r_0 为原子间距, Y 为弹性模量. α 相与 α_2 相的 $\sqrt{m}\theta_D$ 分别为 2680 和 3135 [31], 由此近似得到 α 相与 α_2 相剪切模量 G_{α_2} 和 G_{α} 的对应关系:

$$G_{\alpha_2} \approx 1.37G_{\alpha}. \quad (19)$$

计算并修正后 1150—1350 °C 下 TiAl/TiC, TiAl/Ti₂AlC, α /Ti₂AlC, TiAl/Ti₃AlC 以及 α /Ti₃AlC 界面能 $\sigma_{\gamma/\text{TiC}}$, $\sigma_{\gamma/\text{H}}$, $\sigma_{\alpha/\text{H}}$, $\sigma_{\gamma/\text{P}}$ 和 $\sigma_{\alpha/\text{P}}$ 的计算结果如表 5 所示. 形成 TiC, Ti₂AlC, Ti₃AlC 所需克服的界面能分别约为 1.2, 0.87 和 0.39 J·m⁻², 说明从界面能量变化的角度反应倾向 TiC < Ti₂AlC < Ti₃AlC, 即在生成 Ti₂AlC 与 Ti₃AlC 时不会生成 TiC 中间相. 此外, 计算结果还表明同一界面结构的界面能对温度变化不敏感, 但同一界面产物与 α 相的界面能明显低于与 γ 相的界面能, 这说明 TiAl 合金中 α 相含量的增大, 对 Ti₃AlC 相的促进作用明显高于 Ti₂AlC, 即 Ti₃AlC 相的形成更依赖于 TiAl 合金中 α 相的含量. 因此可以得出, 在 1150—1350 °C 固相烧结的界面反应过程中, 烧结温度本质是通过

表 4 TiAl, Ti₃Al, TiC, Ti₂AlC, Ti₃AlC 的基本物理参数 [24–30]

Table 4. Basic physical parameters of TiAl, Ti₃Al, TiC, Ti₂AlC and Ti₃AlC [24–30].

相	TiAl	Ti ₃ Al	TiC	Ti ₂ AlC	Ti ₃ AlC
弹性模量 G/GPa	70	56	182	115	83
泊松比 ν	0.23	0.28	0.228	0.164	0.25
线膨胀系数 $\alpha/10^{-6}$	12—14.5	12—14.5	7.74	9.62	10.1

影响 α_2 和 γ 相发生 α 相变的过程影响界面反应进程. 1150 °C 与 1250 °C 分别对应于 $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 和 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变过程, 1150—1250 °C 内 α 相含量增大但 γ 仍然占据主体, 因此 Ti₂AlC 是主要的界面产物; 而 1250 °C 以上时, TiAl 基体几乎全部转变为 Ti₃AlC 相, 为 Ti₃AlC 相的大量形成提供条件.

表 5 TiAl/TiC, TiAl/Ti₂AlC, α /Ti₂AlC, TiAl/Ti₃AlC 和 α /Ti₃AlC 的界面能

Table 5. Interfacial energy of TiAl/TiC, TiAl/Ti₂AlC, α /Ti₂AlC, TiAl/Ti₃AlC and α /Ti₃AlC.

温度/ °C	$\sigma_{\gamma/\text{TiC}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	$\sigma_{\gamma/\text{H}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	$\sigma_{\alpha/\text{H}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	$\sigma_{\gamma/\text{P}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	$\sigma_{\alpha/\text{P}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$
1150	1.243	0.879	0.831	0.396	0.308
1200	1.230	0.872	0.827	0.390	0.303
1250	1.223	0.868	0.821	0.385	0.288
1300	1.220	0.866	0.819	0.384	0.288
1350	1.217	0.864	0.819	0.383	0.287

为体现界面反应过程的总能量变化, 综合考虑自由能与界面能对于界面反应倾向的贡献. 由于 C 向 TiAl 侧的扩散系数比 Ti 和 Al 元素向 C 一侧扩散系数高 1—2 个数量级 [32], 因此固相烧结的界面反应取决于间隙原子 C 通过界面产物层的间隙扩散, 新的界面产物在产物层与 TiAl 基体的界面处不断形成. 该界面上每形成一个 C 原子层所对应的界面产物, 经历的能量变化都由两部分组成: 一个 C 原子层对应界面产物形成的自由能变化 ΔG_r , 以及新形成界面与基体之间的界面能变化 ΔE_{int} , 形成每个 C 原子层界面产物的总能量变化为

$$\Delta E = \Delta G_r + \Delta E_{\text{int}}. \quad (20)$$

设界面的表面积为 S , 根据物质守恒定律以及图 7 所示配合晶面的原子排布, 以 MLG 作为碳源为例, 可以计算出形成每个 C 原子层 TiC, Ti₂AlC, Ti₃AlC 对应 MLG 物质的量 n 为

$$n = \frac{2S}{15.77 \times 10^{-20} \cdot N_A}. \quad (21)$$

(21) 式中分子的数值 2 代表每个石墨烯六元环所包含的 C 原子数目, 15.77×10^{-20} 代表每个 C 六元环的面积, N_A 为阿伏伽德罗常数. 因此, (1)—(3) 式中对应形成单层 C 原子层对应 TiC, Ti₂AlC, Ti₃AlC 的自由能变化 $\Delta G_{r,1}$, $\Delta G_{r,2}$ 和 $\Delta G_{r,3}$ 为

$$\Delta G_{r,i} = n \cdot \Delta G_i, \quad i = 1, 2, 3. \quad (22)$$

(22) 式中 ΔG_i 的数据由 (4)—(6) 式得到, $\Delta G_{r,i}$ 单位为 kJ. 界面能引起的能量变化为

$$\Delta E_{\text{int},i} = S \cdot \sigma_i, \quad i = 1, 2, 3. \quad (23)$$

式 (22) 中 σ_i 的数据由 (17) 式与表 5 获得. 由此计算出 C 与 TiAl 发生界面反应形成 TiC, Ti_2AlC , Ti_3AlC 包含自由能与界面能的总能量变化. 1150 °C 和 1250 °C 下总能量的计算结果在表 6 中列出. 以总能量变化作为界面反应发生倾向的判断依据, Ti_3AlC 相的形成倾向 $> \text{Ti}_2\text{AlC} > \text{TiC}$, 因此固相反应倾向于直接生成最终产物而不生成 TiC 中间相. 这与根据自由能得到的反应倾向是一致的, 说明界面能的约束不会影响反应进行的最终倾向, 与液相烧结的包晶反应机制相比, 固相烧结界面反应到达稳态后具有相同的反应产物, 但界面能的变化决定了固相烧结界面反应路径的差异性.

表 6 MLG 与 TiAl 合金反应生成单 C 原子层的 TiC, Ti_2AlC , Ti_3AlC 的总能量变化
Table 6. Total energy change of the interface reaction between MLG and TiAl with the formation of TiC, Ti_2AlC , Ti_3AlC per C atom layer.

界面反应产物	反应式	1150 °C 总能量变化 $\Delta E / \text{J}$	1250 °C 总能量变化 $\Delta E / \text{J}$
TiC	(1)	-2.477S	-2.467S
Ti_2AlC	(2)	-4.641S	-4.632S
Ti_3AlC	(3)	-6.572S	-6.392S

综合以上分析, 为对比液相烧结和固相烧结过程中 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 相形成机制的差异, 在图 8 的 Ti-Al-C 相图对反应路径进行标识. 图 8(a) 代表目前研究已揭示的 Ti-Al-C 液相烧结过程反应机制, 固溶在富 Al 熔体中的 C 元素与 Ti 形成 TiC 相, TiC 相再与富 Al 熔体形成 Ti_2AlC 或 Ti_3AlC [10-12]; 而在固相烧结过程中, 由于没有富 Al 熔体的生成, C 元素无法充分固溶, 缺乏 TiC 的形成条件, Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 的生成只能通过晶体的固相转变发生. 图 8(b) 是根据本文分析结果得出的 1150—1250 °C 固相烧结的界面反应途径, TiAl 合金室温平衡组织由 $\gamma +$ 少量 α_2 相组成, 1150—1250 °C 由于 α_2 相转变为 α 相, 体系的界面能降低, 反应速度明显提升, 但该温度下 γ 相仍占据主体, Ti_2AlC 相的形成倾向高于 Ti_3AlC ; 图 8(c) 是 1250—1350 °C 固相烧结的界面反应过程, 1250 °C 以上合金的主体

相 γ 相几乎完全转变为 α 相, 使体系界面能降低, 显著提升 Ti_3AlC 相的形成倾向. 由于形成 TiC 需要克服更高的界面能, 因此在 Ti_2AlC 相与 Ti_3AlC 相的过程中, 均不形成 TiC 中间相.

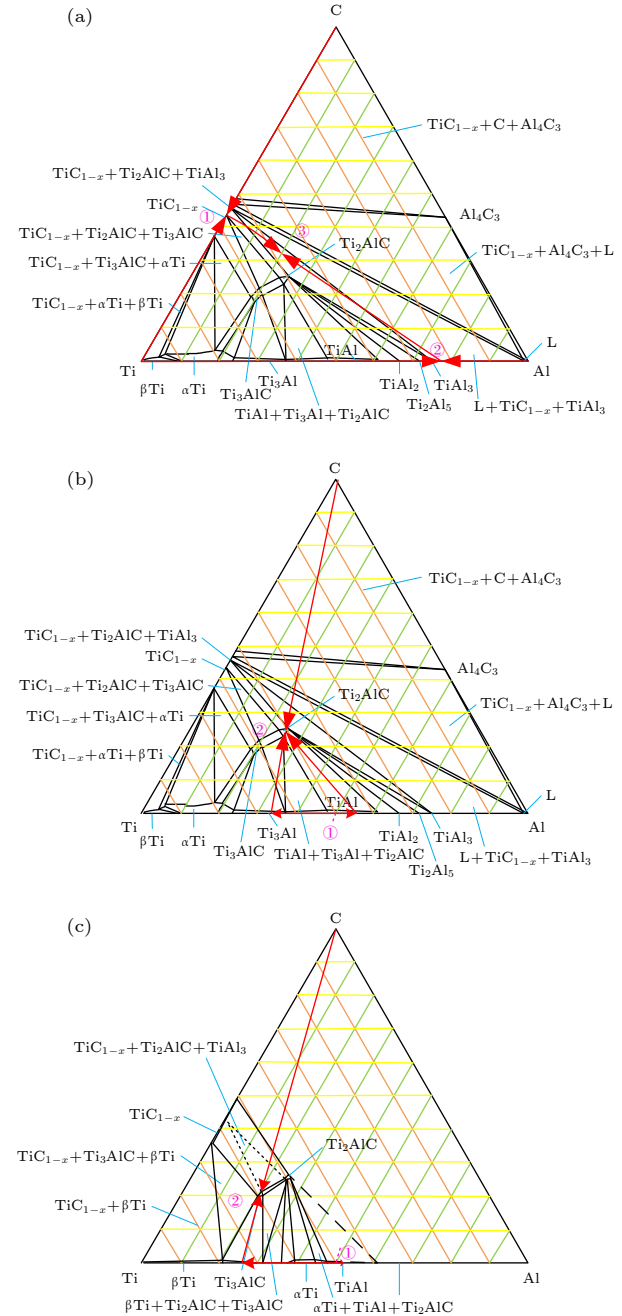


图 8 C 与 TiAl 合金的反应路径 (a) 液相烧结经由 TiC 发生包晶反应; (b) 1150—1250 °C 固相烧结界面反应形成 Ti_2AlC ; (c) 1250—1350 °C 固相烧结界面反应形成 Ti_3AlC

Fig. 8. Reaction paths of C and TiAl alloy: (a) peritectic reaction via TiC during liquid-phase sintering; (b) Ti_2AlC formed at 1150—1250 °C by solid-state sintering interface reaction; (c) Ti_3AlC formed at 1250—1350 °C by solid-state sintering interface reaction.

5 结 论

对于 MLG 与 TiAl 合金在 1100—1350 °C 固相烧结过程的界面反应, 通过组织表征揭示 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 相的形成规律, 并通过界面能计算分析界面产物的形成机制, 得到以下结论: 1) 形成 TiC 比直接生成 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 相需要克服更高的界面能, 因此固相烧结过程中 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 相不经 TiC 中间相, 由 C 与 TiAl 合金基体直接生成. 2) 烧结温度通过影响 TiAl 合金基体中 α_2 相与 γ 相的 α 相转变过程, 影响界面产物中 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 相的生成比例, Ti_3AlC 相的形成倾向随 α 相含量的增加而提高. 1150 °C 发生的 $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 相变过程增加界面反应的发生倾向, 但 1150—1250 °C 基体仍以 γ 相为主, Ti_2AlC 相具有较高的形成倾向; 1250 °C 以上, 基体几乎全部转变为 α 相, Ti_3AlC 相成为主要的界面反应产物. 以上研究结果, 揭示了 MLG 与 TiAl 合金界面反应形成 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 相的机制, 为通过固相烧结调控 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 相含量实现 TiAl 合金改性提供理论支持.

参考文献

- [1] Appel F, Clemens H, Fischer F D 2016 *Prog. Mater. Sci.* **81** 55
- [2] Ouyang P X, Mi G B, Cao J X, Huang X, He L J, Li P J 2018 *Mater. Today Comm.* **16** 364
- [3] Yamaguchi M, Inui H, Ito K 2000 *Acta Mater.* **48** 307
- [4] Gao B, Peng H, Liang Y, Lin J, Chen B 2021 *Mater. Sci. Eng. A* **881** 141059
- [5] Kan W, Chen B, Peng H, Liang Y, Lin J 2020 *Mater. Lett.* **259** 126856
- [6] Lapin J, Pelachova T, Bajana O 2019 *J. Alloys Compd.* **797** 754
- [7] Fang H, Chen R, Liu Y, Tan Y Guo J 2019 *Intermetallics* **115** 106630
- [8] Gouma P I, Mills M J, Kim Y W 1998 *Phil. Mag Lett* **78** 59
- [9] Wu H, Fan G H, Cui X P, Geng L, Yuan F, Pang J C, Wei L S, Huang M 2013 *Mater. Sci. Eng. A* **585** 439
- [10] Wu M Y, Mi G B, Li P J, Huang X, Cao C X 2020 *J. Aeron. Mater.* **40** 45
- [11] Nieto A, Bisht A, Lahiri D, Zhang C, Agarwal A 2016 *Int. Mater. Rev.* **62** 241
- [12] Wu M Y, Mi G B, Li P J, Huang X, Cao C X 2022 *Mater. Lett.* **310** 131515
- [13] Guo B S, Ni S, Yi J H, Shen R J, Tang Z H, Du Y, Song M 2017 *Mater. Sci. Eng. A* **698** 282
- [14] Song Y, Chen Y, Liu W W, Li W L, Wang Y G, Zhao D, Liu X B 2016 *Mater. Des.* **109** 256
- [15] Chen Y L, Yan M, Sun Y M, Mei B C, Zuo J Q 2009 *Ceram. Int.* **35** 1807
- [16] Song X J, Cui H Z, Hou N, Wei N, Han Y, Tian J, Song Q 2016 *Ceram. Int.* **42** 13586
- [17] MSIT, Cornish L, Cacciamani G, Cupid D M, Keyzer J D https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_014870_02/ [2021-5-6]
- [18] Kim Y W 1992 *Acta Metall. Mater.* **40** 1121
- [19] Wang P, Mei B C, Hong X L, Zhu J Q, Zhou W B, Yan M 2007 *J. Wuhan Univ. Technol.* **29** 5 (in Chinese) [王苹, 梅炳初, 洪小林, 朱教群, 周卫兵, 严明, 2007 武汉理工大学学报 **29** 5]
- [20] Pietzka M A, Schuster J C 1994 *J. Phase Equilib.* **15** 392
- [21] Chen Y, Chu M Y, Wang L J, Bao X H, Lin Y, Shen J Y 2011 *Phys. Status Solidi A* **208** 1879
- [22] Hu G X, Cai X, Rong Y H 2013 *Fundamentals of Materials Science* (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press) p130 (in Chinese) [胡庚祥 蔡珣 戎咏华 2013 材料科学基础 (上海: 上海交通大学出版社) 第130页]
- [23] Merwe J, Woltersdorf J, Jesser W A 1986 *Mater. Sci. Eng.* **81** 1
- [24] Liu W S, Huang B Y, Zhou K C, Tang J C 2000 *Mater. Rep.* **14** 19 (in Chinese) [刘文胜, 黄伯云, 周科朝, 唐建成 2000 材料导报 **14** 19]
- [25] Zhang W J, Reddy B V, Deevi S C 2001 *Scr. Mater.* **45** 645
- [26] Kumpfert J 2001 *Adv. Eng. Mater.* **3** 851
- [27] Todorova T Z, Gaier M, Zwanziger J W, Plucknett K P 2019 *J. Alloy. Compd.* **789** 712
- [28] Arusei G K, Chepkoech M, Amolo G O, Wambua N 2020 arXiv: 2011.07102 v1 [cond-mat. mtrl]
- [29] Zhang X W, Wang X H, Li F Z, Zhou Y C 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **92** 2698
- [30] Schuster J C, Nowotny H, Vaccaro C 1980 *J. Solid State Chem.* **32** 213
- [31] Болещкая В М 1979 *Metal Sci. Heat Treatm. Metals* **12** 37 (in Russian)
- [32] Vanloo F, Bastin G F 1989 *Metall. Mater. Trans. A* **20** 403

Formation mechanisms of Ti_2AlC and Ti_3AlC during solid-state sintering between multilayer graphene and TiAl alloy composite*

Wu Ming-Yu^{1)2)#} Mi Guang-Bao^{2)3)#†} Li Pei-Jie¹⁾ Huang Xu²⁾

1) (*National Center of Novel Materials for International Research, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Titanium Alloys, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China*)

3) (*Beijing Engineering Research Center of Graphene and Application, Beijing 100094, China*)

(Received 28 April 2022; revised manuscript received 28 August 2022)

Abstract

Ti_2AlC and Ti_3AlC formed by the reaction between C and TiAl alloy can improve the plasticity and strength of TiAl alloy respectively. Generally, the peritectic reaction of $\text{L} + \text{TiC} \rightarrow \text{Ti}_2\text{AlC}$ (Ti_3AlC) occurs in the process of liquid-phase sintering, but different formation mechanisms of Ti_2AlC and Ti_3AlC may exist in the solid-state sintering. In this work, multilayer graphene is employed to fabricate the reaction interface with TiAl alloy under 1100–1350 °C, which is the common solid-state sintering temperature of TiAl alloy. According to the microstructure characterization and analysis, Ti_2AlC and Ti_3AlC are verified to contain no TiC. The interface energy values of TiC/TiAl, $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ and $\text{Ti}_3\text{AlC}/\text{TiAl}$ are calculated to be about 1.2, 0.87 and 0.39 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$, respectively, indicating that Ti_2AlC and Ti_3AlC can be formed directly without TiC mesophase. Besides, only Ti_2AlC is observed to be formed at 1150–1250 °C, while the interface products at 1250–1350 °C change into Ti_3AlC with a small amount of Ti_2AlC . The mechanism that the sintering temperature affects the formation tendency of Ti_2AlC and Ti_3AlC can be ascribed to the content of α phase. The TiAl alloy matrix is composed of γ and a few α phases at 1150–1250 °C, but almost completely transforms into α phase at 1250–1350 °C, and the increase in the α content can promote the formation of Ti_3AlC . The above results demonstrate the possibility of regulating the relative content of Ti_2AlC and Ti_3AlC through controlling the sintering temperature, which provides a promising method to improve the plasticity and strength of TiAl alloy.

Keywords: titanium aluminide, solid sintering, interface reaction, interfacial energy

PACS: 68.35.bd, 64.70.kd, 68.37.–d, 68.35.Fx

DOI: 10.7498/aps.71.20220845

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U2141222) and the Innovation Fund of AECC, China (Grant No. CXPT-2018-36).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: guangbao.mi@biam.ac.cn

多层石墨烯与TiAl合金复合材料固相烧结过程中 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC 的形成机制

吴明宇 弭光宝 李培杰 黄旭

Formation mechanisms of Ti_2AlC and Ti_3AlC during solid-state sintering between multilayer graphene and TiAl alloy composite

Wu Ming-Yu Mi Guang-Bao Li Pei-Jie Huang Xu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 196801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220845

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220845>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

烧结过程中Ni-Al金属间化合物形成的内耗

Internal friction of Ni-Al intermetallic compound formation in sintering process

物理学报. 2021, 70(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201422>

金刚石/铝复合材料界面性质第一性原理计算及界面反应

First-principles calculation of diamond/Al interface properties and study of interface reaction

物理学报. 2021, 70(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210341>

V-4Cr-4Ti/Ti复合材料界面的辐照损伤特性研究

Characterization of interface irradiation damage in Ti-clad V-4Cr-4Ti composite material

物理学报. 2019, 68(21): 216101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191204>

烧结 β 型Ti-Nb合金中由间隙原子引起的Snoek弛豫

Snoek-type relaxation caused by interstitial atoms in sintered β -type Ti-Nb alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182120>

尺寸效应对微通道内固液界面温度边界的影响

Size effect on boundary condition at solid-liquid interface in microchannel

物理学报. 2019, 68(2): 020201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181876>

金属粉末压坯烧结过程的内耗研究

Internal friction characteristics of compacted billet of metal powder in sintering process

物理学报. 2019, 68(12): 126101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190031>