

不同条件下 Ti/Al 固相反应中界面相的生长规律

李河宗^{1,2}, 王月¹, 杨国强¹, 吕征¹, 刘宏基³, 童尧⁴, 陈亚宇¹, 张建宇^{1,2}

(1. 河北工程大学 机械与装备工程学院,河北 邯郸 056038)

(2. 河北工程大学 河北省智能工业装备技术重点实验室,河北 邯郸 056038)

(3. 河北工程大学 材料科学与工程学院,河北 邯郸 056038)

(4. 石家庄一诺机械有限公司,河北 石家庄 050051)

摘要: 采用爆炸焊-冷轧工艺制备了 Ti/Al 复合板, 然后将不同压下率 (0%、27% 和 55%) 的爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板在 600、625 和 650 °C 的真空和大气环境下退火, 退火时间最长为 576 h, 并研究了温度、轧制压下率和真空环境等工艺条件对界面相生长规律的影响。研究结果表明, 在 Ti/Al 界面生成了 $TiAl_3(h)$ 和 $TiAl_3(l)$ 两种相, 温度越高, 界面层中 $TiAl_3(h)$ 所占比例越高。另外, $TiAl_3$ 相的平均晶粒尺寸也随着温度升高而增大。不同条件下 $TiAl_3$ 相的生长均可分为氧化膜控制、化学反应控制和扩散控制生长 3 个阶段。在氧化膜控制生长阶段, $TiAl_3$ 相的动力学常数很小, 界面层厚度相对比较均匀。在化学反应控制生长阶段, 界面层有较大凸起, 界面层厚度均匀性较差。在氧化膜和化学反应控制生长阶段, 温度越高, $TiAl_3$ 相的动力学常数越大。由于晶粒尺寸与温度对 $TiAl_3$ 相互扩散系数的作用相互抵消, 在扩散控制生长初期阶段, 退火温度越高, 动力学常数越大, 在扩散控制生长后期阶段, 温度越高, 动力学常数越小。 $TiAl_3$ 相的厚度均匀性随着退火时间的延长而增大, 温度越高, 相同退火时间下的界面层厚度均匀性越好。在 600 °C 较低温度, 冷轧在化学反应控制生长阶段和扩散控制生长阶段的初期能够提高 $TiAl_3$ 相的生长速度和厚度均匀性, 其中压下率越大, $TiAl_3$ 相的生长速度和厚度均匀性越大。而在 650 °C 较高温度, 冷轧在化学反应和扩散控制生长阶段对 $TiAl_3$ 相的生长速度和厚度均匀性影响较小。在氧化膜控制生长阶段, $TiAl_3$ 相在真空环境下的动力学常数比大气环境下的动力学常数大, 在化学反应和扩散控制生长阶段, $TiAl_3$ 相在真空环境下的动力学常数与空气环境下的动力学常数很接近, 但是真空环境下 $TiAl_3$ 相的厚度均匀性比空气环境下的 $TiAl_3$ 相厚度均匀性好。

关键词: Ti/Al 复合板; 退火; 固相反应; 界面层

中图法分类号: TG335.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)08-2104-14

1 引言

随着航空航天、汽车等领域的发展, 对轻质、高强和耐高温的先进结构材料需求迫切。 γ -TiAl 基合金由于具有较低的密度 (3.9~4.2 g/cm³)、较高的弹性模量 (室温弹性模量达到 170 GPa, 750 °C 为 150 GPa) 以及良好的高温强度、蠕变抗力、氧化抗力和阻燃性能而受到青睐^[1-2]。采用 γ -TiAl 基合金制备的板材可应用于航天飞行器的壳体、排气喷管、高温风道、低压涡轮叶片和热区蒙皮等^[3]。轧制是 TiAl 基合金板材的主要制备方法, 但 γ -TiAl 基合金由于具有金属间化合物的本质脆性、热变形抗力大以及热加工窗口窄, 导致板材制备难度大^[4]。箔冶金法是一种非常有应用前景的制备 γ -TiAl 基合金板材的工艺方法, 该工艺方法是将 Ti 和 Al 箔交替叠放为层状结构后通

过爆炸焊 (EXW)、扩散焊或轧制等方法复合成 Ti/Al 层状复合板, 然后将 Ti/Al 层状复合板在 Al 熔点附近温度进行低温退火, 通过 Ti/Al 固相或固-液反应将 Al 耗尽生成 Ti/TiAl₃ 层状复合板, 如果再将 Ti/TiAl₃ 层状复合板进行高温退火, 通过 Ti/TiAl₃ 固相扩散反应可合成 γ -TiAl 基合金板^[5-6]。箔冶金法可避免对脆性 TiAl 块体的直接变形, 生产成本也较低。箔冶金法的另一个优势是可以将 Ti/Al 复合板预加工成复杂形状的板制品再退火合成 TiAl 合金板制品, 真正做到“先变形后合成”。因此, 对 Ti 和 Al 之间的扩散反应机理及动力学的深入理解, 有助于更合理高效地采用箔冶金法制备 γ -TiAl 基合金板材。

对于 Ti/Al 固相扩散反应, 一些研究者进行了深入研究。研究结果显示, 在 Al 过剩的情况下, 在 Ti/Al 界面一

收稿日期: 2024-08-13

基金项目: 国家科学技术部项目 (G2021003007L); 河北省自然科学基金 (E2022402004, E2023402114); 河北省高等学校科学技术研究项目 (BJK2024022)

作者简介: 李河宗, 男, 1973 年生, 博士, 教授, 河北工程大学机械与装备工程学院, 河北 邯郸 056038, 电话: 0310-3967985, E-mail: lhzhong@hebeu.edu.cn

般情况下仅生成 $TiAl_3$ 相, 但由于不同研究者所使用的原材料、 Ti/Al 复合板制备工艺及后续退火等条件有所不同, 得到的 $TiAl_3$ 相的生长规律有很大差异^[7-16]。爆炸焊法是目前工业上制备 Ti/Al 层状复合板的主要方法, 通过后续的轧制处理, 可将爆炸焊制备的 Ti/Al 复合板减薄, 再通过后续退火可方便地生产不同厚度的 $Ti/TiAl_3$ 复合板及 γ - $TiAl$ 合金板。因此, 对爆炸焊-轧制 Ti/Al 复合板在低温退火过程中的界面组织演变规律进行深入的研究具有非常重要的意义。本工作采用爆炸焊法制备了 Ti/Al 层状复合板, 然后将爆炸焊 Ti/Al 复合板进行冷轧减薄, 最后将不同轧制压下率的 Ti/Al 复合板在真空和大气环境下进行低温退火, 并通过各种检测手段, 研究了温度、轧制压下率及真空环境等对 Ti/Al 固相反应过程中 $TiAl_3$ 界面相生长的影响。

2 实验

实验材料选用纯 1060Al 板(1000 mm×1000 mm×5 mm)和纯 TA1 Ti 板(1000 mm×1000 mm×1.5 mm)作为基板和复板。 Ti 板和 Al 板的初始状态均具有完全再结晶的微观结构, 其化学成分如表 1 所示。 Ti/Al 层状复合板制备工艺如图 1 所示。爆炸焊接由宝鸡市申奥金属材料有限公司完成, 其中 Ti 复板与 Al 基板之间的间隙为 2 mm, 爆轰速度约为 2.4 km/s。爆炸焊接前用钢丝刷将 Ti 板和 Al 板进行打磨以消除表面污染物和氧化物, 然后用丙酮清洗油污。爆炸焊接后, 将 Ti/Al 复合板在 380 °C 退火 1 h 后校平。采用线切割将爆炸焊 Ti/Al 复合板切割成 100 mm×70 mm 的试样, 然后在实验室轧机上进行冷轧(CR)减薄, 轧制道次为 3~4 次, 总压下率为 27%

和 55%, 轧制速度为 0.2 m/s, 轧辊直径为 200 mm。采用线切割将不同压下率的爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板(爆炸焊 Ti/Al 复合板定义为压下率 0%)切割成 12 mm×10 mm 的试样, 然后将试样在 600、625 和 650 °C 的普通热处理炉中退火 1、2、4、8、10、12、14、16、24、32、48、64、96、128、192、256、320、384、448、512 和 576 h。为了研究真空环境对 Ti/Al 层状复合板界面相生长的影响, 部分试样在石英管中真封装后进行退火。

所有进行金相观察的试样表面为 ND(normal direction)-RD(rolling direction)平面。先采用 400#、800# 和 2000# 碳化硅砂纸对试样表面机械研磨, 然后采用粒度 1.5 μm 的金刚石研磨膏抛光。为了消除表面扩散对界面生成相的影响, 通过研磨和抛光去除约 1 mm 厚度的表面层。绝大多数试样的界面层微观组织形貌和厚度采用光学显微镜(OM)和 Image J 图像处理软件进行观察和测量, 对于少部分试样尤其是界面层厚度较小的试样, 则采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8220)观察其界面层微观组织相貌和测量界面层厚度, 其中每个退火条件取 3 个试样进行观察和测量。由于 Ti/Al 界面层厚度不均匀, 本实验分别测量了界面层厚度的最大值(x_{max})、平均值(x_{av})和最小值(x_{min})。 x_{max} 和 x_{min} 可通过截线法测量 $Ti/TiAl_3$ 界面到 $Al/TiAl_3$ 界面的垂直距离得到, 每个试样测量 50 个具有代表性的厚度值, 得到 x_{max} 和 x_{min} 的算术平均值。 x_{av} 可通过测量试样 Ti/Al 界面层的面积除以相应长度得到。为了粗略地衡量界面层厚度的均匀程度, 定义厚度比 TR(thickness ratio)为界面层厚度最大值和最小值的差值与平均厚度值的比值, 即 $TR=(x_{max}-x_{min})/x_{av}$ 。考虑到 X 射线对 $TiAl_3$ 界面层的穿透能力有限, 将退火

表 1 Ti 板和 Al 板的化学成分

Table 1 Chemical composition of Ti and Al sheets (wt%)

	Fe	Si	C	N	O	Others	Ti
TA1 Ti	0.15	0.1	0.05	0.03	0.15	0.015	Bal.
1060 Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Others	Al
	0.25	0.35	0.05	0.03	0.03	0.13	Bal.

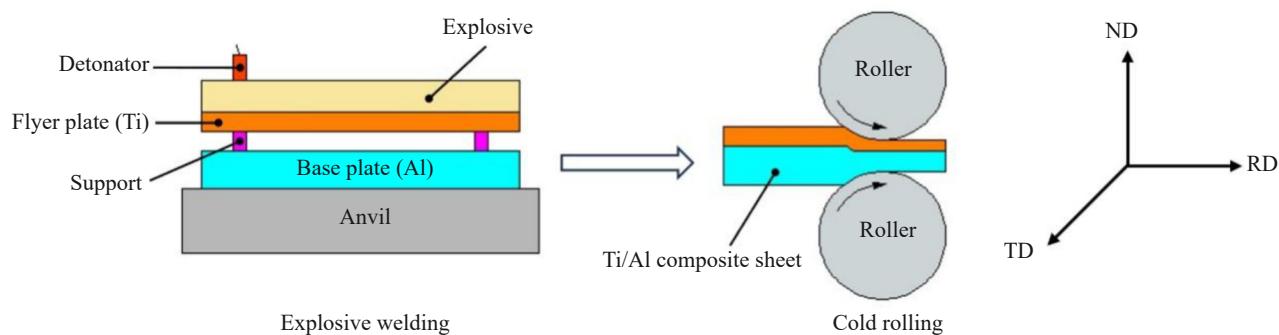


图 1 爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板制备工艺示意图

Fig.1 Schematic diagram of fabrication process of EXW-cold rolled Ti/Al laminated composite sheets

320 h 的 Ti/Al 复合板试样(其 TiAl_3 界面层厚度在 600~650 °C 为 260~280 μm)分别去掉 Al 或 Ti 后, 再用细砂纸研磨界面层 TD(transverse direction)-RD 表面, 每个退火温度分别制备出 TiAl_3 界面层外表面距离 Ti 侧为 30~40 μm (Ti side)、距离 Al 侧为 30~40 μm (Al side) 以及距离 Ti 侧为 135 μm (middle) 等 3 种试样, 然后采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)扫描 3 种试样的界面层 TD-RD 表面以确定该表面一定深度内界面相的晶体结构及数量, 其实验参数如下:X 射线为 Cu $\text{K}\alpha$ 射线, 扫描范围为 15°~100°, 扫描速率为 4°/min。采用离子减薄仪对金相抛光的试样表面进行离子抛光, 采用装有电子背散射(EBSD, Oxford Nordlys Max)探头的热场发射 SEM(SIGMA 500)对离子抛光后的试样进行 EBSD 扫描测试, 采用 Aztec Crystal 软件进行数据处理。

3 结果与讨论

3.1 未退火的爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板的界面微观组织形貌

图 2 为未退火情况下压下率分别为 0%、27% 和 55% 的爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板界面的扫描电镜照片, 其中黑色衬度的部分为 Al, 灰色衬度的部分为 Ti。图 2a 是爆炸焊 Ti/Al 复合板放大 5000 倍的界面微观形貌, 可看出 Ti/Al 界面结合良好, 没有金属间化合物生成。这主要是爆炸焊接过程发生的时间较短且界面温升较小, Ti 和 Al 原子仅在 Ti/Al 界面发生了微小的原子扩散^[17~18]。图 2b 为爆炸焊 Ti/Al 复合板界面放大 50 倍的微观形貌, 可看

出 Al 板和 Ti 板呈周期性波状形式结合。波纹状界面产生的原因是 Al 基板与 Ti 复板发生剧烈碰撞, 在碰撞点附近形成高温高压区, 温度和压力的急剧上升使界面金属形成金属射流, 在整个周期内金属射流呈正弦波形在基复板间往复运动, 与基板和复板相互作用形成波峰或波谷^[19~20]。图 2c 和 2d 分别为 27% 和 55% 压下率的爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板界面扫描电镜照片, 可看出在一定的压下率下, 爆炸焊 Ti/Al 波状界面的波峰和波谷的高度值减小, 界面变得平直。

3.2 温度对爆炸焊 Ti/Al 复合板界面相生长规律的影响

3.2.1 爆炸焊 Ti/Al 复合板界面层的微观组织结构

图 3a~3f 为爆炸焊 Ti/Al 复合板在 625 °C 退火不同时间的典型扫描电镜照片。当退火时间达到 1 h, 在 Ti/Al 界面形成平均厚度为 0.78 μm 的灰黑色界面层(图 3a); 当退火时间达到 8 h, 界面层的平均厚度增加到 3.57 μm (图 3b), 根据能谱分析, 界面层的 Ti 和 Al 原子比约为 1:3, 可确定为 TiAl_3 相; 当退火时间达到 12 h, TiAl_3 界面层出现一些较大的凸起, 界面厚度均匀性大大下降, 界面层平直部分的平均厚度增大到 11.25 μm , 总的平均厚度则为 25.19 μm (图 3c); 当退火时间达到 64 h, 界面层的平均厚度达到 122.07 μm , 界面层厚度均匀性相比退火 12 h 增大(图 3d); 随着退火时间分别延长到 192 和 320 h, 如图 3e 和 3f 所示, 界面层的平均厚度分别达到 195.34 和 258.98 μm 。另外, 退火 192 和 320 h 的界面层厚度均匀性相比退火 64 h 进一步增大。爆炸焊 Ti/Al 复合板在 600 和 650 °C 下退火同样仅生成 TiAl_3 相, 其生长规律与 625 °C 下的生长

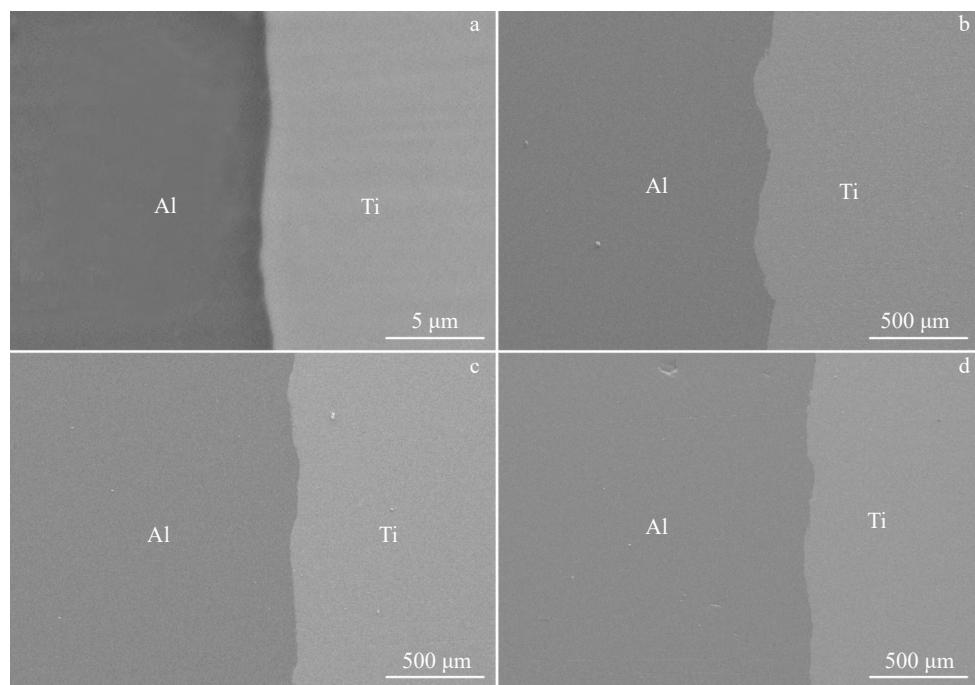


图 2 不同压下率的未退火爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板界面的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of Ti/Al composite sheets without annealing: (a-b) EXW-CR (0%); (c) EXW-CR (27%); (d) EXW-CR (55%)

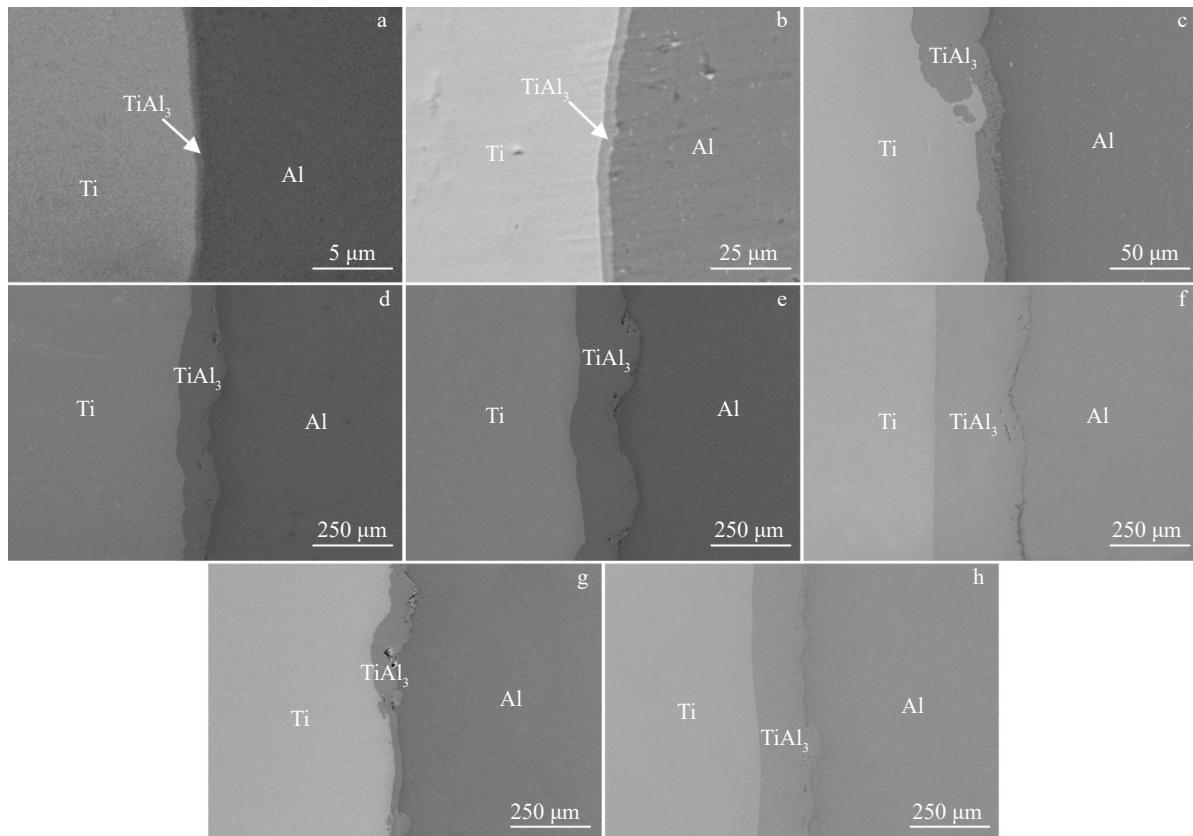


图3 爆炸焊 Ti/Al 复合板在不同退火条件下的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of explosive-welded Ti/Al laminated composite sheets annealed at different conditions: (a) 625 °C/1 h; (b) 625 °C/8 h; (c) 625 °C/12 h; (d) 625 °C/64 h; (e) 625 °C/192 h; (f) 625 °C/320 h; (g) 600 °C/64 h; (h) 650 °C/64 h

规律相类似,即在退火初期界面层缓慢平齐生长,随着退火时间延长,界面层局部出现较大凸起,界面层均匀性减小,最后随着退火时间持续增大,界面层厚度均匀性又逐渐增加。所不同的是,在相同的退火时间,不同退火温度下的界面层的平均厚度和厚度均匀性会有所差异。图3g 和 3h 分别是爆炸焊 Ti/Al 复合板在 600 和 650 °C 温度下退火 64 h 的扫描电镜照片,其界面层平均厚度分别为 86.67 和 164.62 μm。另外,界面层在 650 °C 温度下的厚度均匀性好于 625 °C,而 600 °C 温度下的厚度均匀性低于 625 °C。

爆炸焊 Ti/Al 复合板在 600、625 和 650 °C 退火 320 h 的界面层的 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 可看出,600、625 和 650 °C 温度下的界面层均为 $\text{TiAl}_3(\text{l})$ 和 $\text{TiAl}_3(\text{h})$ 两相混合物。 $\text{TiAl}_3(\text{l})$ 相是 TiAl_3 相的低温相,具有四方晶体结构(晶格参数 $a=b=0.388 \text{ nm}$, $c=3.3847 \text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 空间群 I4/mmm, Pearson 符号 tI32)。 $\text{TiAl}_3(\text{h})$ 相是 TiAl_3 相的高温相,也具有四方晶体结构(晶格参数 $a=b=0.3854 \text{ nm}$, $c=0.8584 \text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 空间群 I4/mmm, Pearson 符号 tI8)。两相混合物存在的原因是 TiAl_3 相在

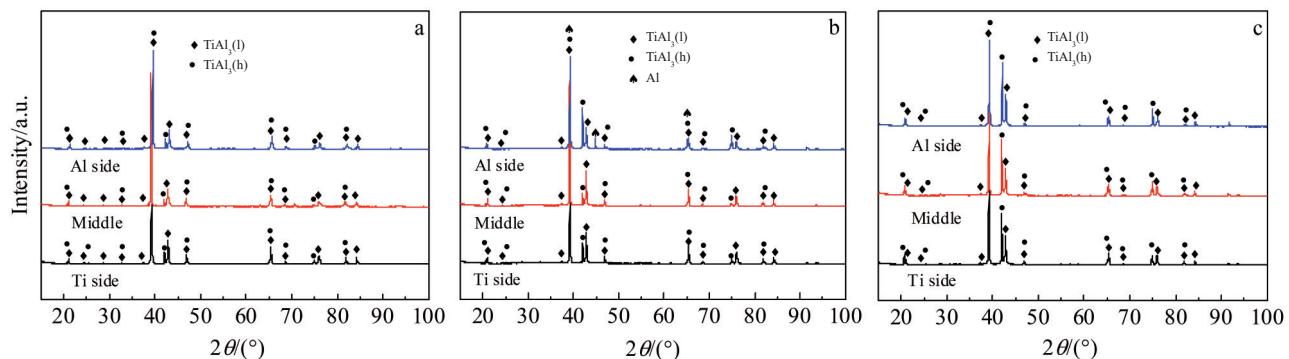


图4 爆炸焊 Ti/Al 复合板在不同温度退火 320 h 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of explosive-welded Ti/Al composite sheets annealed at different temperatures for 320 h: (a) 600 °C; (b) 625 °C; (c) 650 °C

600 °C 以上温度会发生 $TiAl_3(l) \rightarrow TiAl_3(h)$ 多晶型转变^[21-22]。从混合相的 XRD 衍射峰的相对强度可大致判断出两相的数量比。在 600 °C(图 4a), 靠近 Ti 侧、中间及靠近 Al 侧区域的界面层中的 X 射线衍射峰的高度相近, 因此可判断 3 个位置的 $TiAl_3(l)$ 和 $TiAl_3(h)$ 相的相对数量没有差异。另外, 在 600 °C 的 3 个衍射图谱上, 2θ 角为 20.687°、42.07° 和 74.911° 的衍射峰专属于 $TiAl_3(h)$ 相, 它们的峰值都很小。因此可推测 3 个测量区域的界面层主要为 $TiAl_3(l)$ 相, 只有很少量的 $TiAl_3(h)$ 相存在。在 625 °C(图 4b), 靠近 Al 侧区域的 $TiAl_3(h)$ 相的 20.687°、42.07° 和 74.911° 的 X 射线衍射峰高度明显大于中间和靠近 Ti 侧区域的相同角度的衍射峰高度。这说明靠近 Al 侧区域的 $TiAl_3(h)$ 相数量明显多于中间和靠近 Ti 侧区域, 界面层中 $TiAl_3(h)$ 的总数量多于 600 °C。另外, 在 625 °C 温度下, 靠近 Al 侧区域的界面层中出现了少量的 Al, 这主要是由于 Al/ $TiAl_3$ 界面不平齐, $TiAl_3$ 界面层较薄的部位被

X 射线穿透后扫描到 Al 基体上(根据理论计算, X 射线在 $TiAl_3$ 相内的穿透深度约为 28 μm)。在 650 °C(图 4c), 靠近 Al 侧、中间及靠近 Ti 侧区域的 X 射线衍射图谱几乎没有区别, 这说明 3 个测量区域的 $TiAl_3(h)$ 数量相近, 另外, 专属于 $TiAl_3(h)$ 相的 2θ 角为 20.687°、42.07° 和 74.911° 的衍射峰高度值均较大, 因此, 可推测 $TiAl_3(h)$ 相在界面层中的 3 个测量区域内均占很大比例。

图 5a、5b 和 5c 分别是爆炸焊 Ti/Al 复合板在 600、625 和 650 °C 退火 384 h 的界面层的 EBSD 晶粒取向分布图, 其中扫描步长为 0.18 μm。从图 5a~5c 可看出, 600、625 和 650 °C 退火 384 h 的界面层平均厚度非常接近, 3 个温度下的晶粒分布规律也相似。界面层从 Al 侧到 Ti 侧依次分布着 3 个区域: 靠近 Al 侧的较小晶粒区, 中间的大等轴晶粒区以及靠近 Ti 侧的细小等轴晶粒区。3 个温度下靠近 Al 侧的较小晶粒区宽度均较窄, 其宽度范围为 8~14 μm, 平均晶粒尺寸也较为接近, 约 2 μm。在 600、

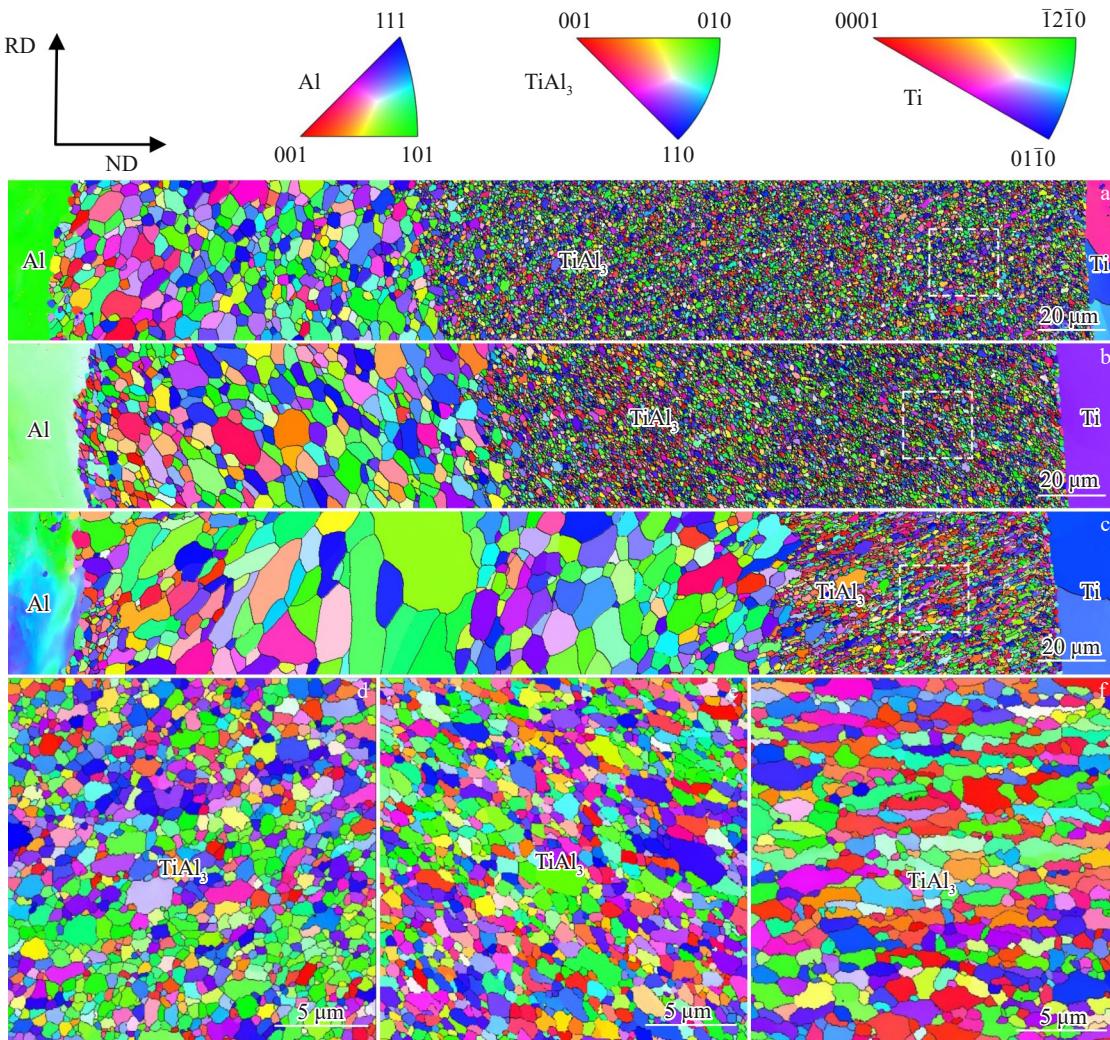


Fig.5 不同退火条件下的爆炸焊 Ti/Al 复合板界面 EBSD 取向分布图

Fig. 5 EBSD orientation distribution maps of interface layer of explosive-welded Ti/Al composite sheets annealed at different conditions: (a) 600 °C/384 h; (b) 625 °C/384 h; (c) 650 °C/384 h; (d-f) enlarged views of highlight white rectangle regions in Fig.5a, Fig.5b and Fig.5c

625 和 650 °C, 中部大等轴晶粒区的宽度分别为 105、108 和 198 μm 左右, 平均晶粒尺寸分别为 3.64、4.28 和 6.07 μm。靠近 Ti 侧的细小等轴晶粒区的晶粒尺寸最为细小, 在此区域内, 靠近 Ti 侧区域内的 $TiAl_3$ 相平均晶粒尺寸略小于靠近中间大晶粒区的 $TiAl_3$ 相平均晶粒尺寸。图 5d~5f 分别为图 5a~5c 中白色虚线方框部位的放大图, 所采用的扫描步长为 0.04 μm, 采用截线法可测得其平均晶粒尺寸分别为 0.54、0.65 和 0.87 μm。总体来说, 温度越高, 界面层中 $TiAl_3$ 相的平均晶粒尺寸越大。

3.2.2 爆炸焊 Ti/Al 复合板界面层的生长动力学

在一定的退火温度下, 某段时间内的界面层厚度 x 与退火时间 t 的关系可用下式描述^[23]:

$$x = k(t - t_0)^n \quad (1)$$

或其对数形式:

$$\ln x = \ln k + n \ln(t - t_0) \quad (2)$$

式中, t_0 是孕育时间; k 是动力学常数; n 为动力学指数, 其中 $n=1$ 为化学反应控制, $n=0.5$ 为晶格扩散控制或者晶格与晶界扩散混合控制且晶粒几乎不长大, $n<0.5$ 为晶格与晶界扩散混合控制且晶粒尺寸随退火时间延长而增大。对于某阶段退火前已存在初始厚度 x_1 的界面层, 该阶段界面层厚度 x 与退火时间 t 的关系可近似用下式表示:

$$x = k(t - t_1 + t'_1)^n \quad (3)$$

或其对数形式:

$$\ln x = \ln k + n \ln(t - t_1 + t'_1) \quad (4)$$

式中, t_1 是生成界面层厚度为 x_1 的实际退火时间, t'_1 是假想按照从 x_1 厚度对应的时间 t_1 开始的一段退火时间内的生长规律形成厚度 x_1 界面层所需要的时间。 t'_1 可近似用下式表示:

$$t'_1 = \left(\sum_{i=2}^N \frac{x_1^{1/n}(t_i - t_1)}{(x_i^{1/n} - x_1^{1/n})} \right) / (N - 1) \quad (5)$$

式中, x_i 是该退火阶段的第 i 个厚度值, t_i 为第 i 个厚度值所对应的实际退火时间; 在化学反应控制生长阶段, $n=1$, 在扩散控制生长初始阶段, 晶粒长大可忽略, n 设为

0.5, N 值一般可取 3~7, 个别计算值如和其他计算值偏差太大, 可以跳过不予考虑。

图 6 是爆炸焊 Ti/Al 复合板在 600、625 和 650 °C 的空气环境中退火的界面层平均厚度与退火时间的关系。从图 6a 可看出, 在 1~8 h 时间范围内, 3 个温度下的界面层生长速度均较为缓慢, 忽略孕育时间 t_0 , 根据式(2), 可求出 600、625 和 650 °C 温度下 1~8 h 内的动力学指数 n 分别为 0.76、0.74 和 1.08, 接近 $n=1$, 经过线性拟合, 可求出动力学常数 k 分别为 0.25、0.40 和 1.66 μm/h。当超过 8 h, 3 个温度下的界面层由于出现局部凸起, 平均厚度均迅速增加, 在 600 °C 温度的 8~64 h, 625 °C 的 8~32 h 和 650 °C 的 8~12 h 时间范围, 界面层平均厚度与退火时间近似为线性关系。由于第 2 阶段的生长存在初始厚度, 即 600、625 和 650 °C 退火 8 h 的界面层平均厚度, 其分别为 2.33、3.57 和 12.70 μm, 假设 $n=1$, 根据式(5), 600、625 和 650 °C 温度第 2 阶段的 t'_1 值分别为 0.53、0.77 和 1.05 h, 将 t'_1 代入式(4), 可求得 600 °C 的 8~64 h, 625 °C 的 8~32 h 和 650 °C 的 8~12 h 时间范围内的 n 值分别为 0.71、0.90 和 1.11, 接近 $n=1$, 在 n 假设等于 1 的情况下, 根据式(3)可求出动力学常数 k 分别为 1.31、3.25 和 16.46 μm/h。由上述计算结果可看出, 第 1 和第 2 阶段的动力学常数均随着温度升高而增大, 另外第 2 阶段的动力学常数远大于第 1 阶段。第 1 阶段的动力学常数较小的原因是 Ti、Al 原子穿过氧化膜成为该阶段界面相生长的控制环节^[23], 因此可将第 1 阶段定义为氧化膜控制生长阶段, 第 2 阶段定义为化学反应控制生长阶段。从图 6a 和 6b 可看出, 在 600 °C 的 64~576 h, 625 °C 的 32~576 h 以及 650 °C 的 12~576 h 时间范围, 界面层平均厚度与退火时间近似呈抛物线关系, 在 32~128 h 时间范围内, 相同退火时间下的 625 °C 的界面层平均厚度大于 600 °C, 而在 196~576 h 时间范围内, 相同退火时间下的 600 和 625 °C 的界面层平均厚度非常接近。在 12~512 h 时间范围内, 相同退火时间下的 650 °C 的界面层平均厚度大于 600 和 625 °C 的界面层平

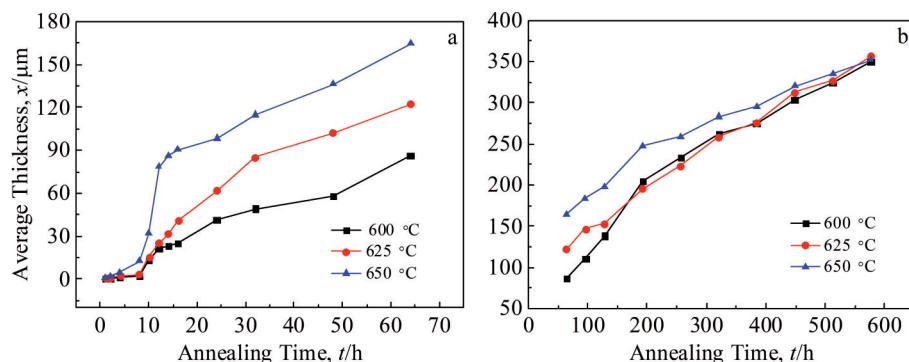


图 6 爆炸焊 Ti/Al 复合板在 600~650 °C 空气环境中退火的界面层厚度与退火时间的关系曲线

Fig.6 Relationship curves between average interfacial layer thickness and annealing time of explosive-welded Ti/Al composite sheets annealed at 600~650 °C under air environment: (a) 1~64 h; (b) 64~576 h

均厚度,但随着退火时间的延长,650 °C 温度的界面层厚度逐渐接近 600 和 625 °C 的界面层厚度,当退火达到 576 h,650 °C 温度的界面层平均厚度接近甚至小于相同退火时间的 600 和 625 °C 的界面层厚度。在 600 °C 的 64~576 h,625 °C 的 32~576 h 和 650 °C 的 12~576 h 时间范围内,由于存在初始厚度分别为 86.67、85.44 和 78.64 μm 的界面层,在假设 $n=0.5$ 的情况下,根据式(5),可求得 600、625 和 650 °C 温度的 t_1' 值分别为 36.7、34 和 16.14 h,再根据式(4),可求得 600、625 和 650 °C 温度下扩散控制生长阶段的动力学指数 n 分别为 0.53、0.50 和 0.41。假设 $n=0.5$,在 64~576 h 和 32~576 h 时间范围内,600 和 625 °C 温度下界面层的动力学常数分别为 15.27 和 14.58 $\mu\text{m}/\sqrt{\text{h}}$,在 650 °C,在 12~64 h 和 64~576 h 时间范围内动力学常数分别为 19.20 和 11.85 $\mu\text{m}/\sqrt{\text{h}}$,分别大于和小于 600 和 625 °C 的动力学常数,而在 12~576 h 时间范围内的 k 值为 13.50 $\mu\text{m}/\sqrt{\text{h}}$,与 600 和 625 °C 的动力学常数非常接近。由上述实验和计算结果可知,在 600~650 °C 温度范围,在扩散控制生长初期阶段,退火温度越高,界面层生长速度越快,在扩散控制生长后期阶段,温度越高,界面层生长速度越慢。

图 7 为 600、625 和 650 °C 温度 1~576 h 时间范围内厚度比 TR 值随退火时间的变化规律,可看出在 600、625 和 650 °C 温度下的 1~8 h 时间范围内,界面层的 TR 值均较小且接近,即厚度比较均匀,在 8~32 h 时间范围内,厚度比 TR 值迅速增加到一定值后下降,即在此时间范围内,界面层局部出现了较大的凸起,随后 TR 值持续下降。在 32~576 h 时间范围内,600、625 和 650 °C 温度的 TR 值均随着退火时间的延长而下降,在相同的退火时间,在 16~256 h 时间范围内,温度越高, TiAl_3 相的 TR 值越小,即厚度越均匀,在 256 h 后,600、625 和 650 °C 温度下的 TR 值趋于一致。

3.2.3 爆炸焊 Ti/Al 复合板界面层的生长机制

由图 3 可知,在 Ti/Al 界面仅生成金属间化合物 TiAl_3 ,

相。 TiAl_3 作为唯一生成相的原因主要是 TiAl_3 相的有效形核热和界面能增量低于其它几种 Ti-Al 金属间化合物,另外, TiAl_3 相的互扩散系数要远大于 Ti_3Al 、 TiAl 和 TiAl_2 相,所以 TiAl_3 相的生长抑制了其他 Ti-Al 金属间化合物的生长^[24]。由图 4 可知, TiAl_3 界面层由 $\text{TiAl}_3(\text{h})$ 和 $\text{TiAl}_3(\text{l})$ 两相混合物组成,温度越高, $\text{TiAl}_3(\text{h})$ 相的数量越多。这一结论与 van Loo^[14] 和 Maas^[25] 的结论相同。有所差异的是,van Loo^[14] 和 Maas^[25] 的实验结果分别显示在 638 和 640 °C 以上整个界面层基本为 $\text{TiAl}_3(\text{h})$ 相。本实验与其他研究者实验结果的差异可能与原材料、扩散偶的制备工艺以及热处理条件等有关,具体原因有待后续的深入研究。另外在 625 °C,Al/TiAl₃ 界面附近区域内 $\text{TiAl}_3(\text{h})$ 相的数量多于 Ti/TiAl₃ 界面附近区域。此实验结论与 Emurlaeva 等^[26] 在 630 °C 退火 100 h(界面层厚度为 220 μm)的实验结论相类似。Emurlaeva 等^[26] 认为, $\text{TiAl}_3(\text{l})$ 和 $\text{TiAl}_3(\text{h})$ 相的形核与长大主要由 Al 原子的扩散所决定,当 TiAl_3 界面层较厚时,Al 原子扩散至 Ti/TiAl₃ 界面较困难,因此在 Ti/TiAl₃ 界面更倾向于生成含 Al 原子数量较少的 $\text{TiAl}_3(\text{l})$ 相;随着退火时间的延长,Ti/TiAl₃ 界面发生迁移,其附近的 $\text{TiAl}_3(\text{l})$ 相因 Al 原子的到来发生重新结晶,从而形成符合化学计量比的 $\text{TiAl}_3(\text{h})$ 相,所以离 Ti/TiAl₃ 界面越远, $\text{TiAl}_3(\text{l})$ 数量越少,而 $\text{TiAl}_3(\text{h})$ 数量越多。由图 5 可知,界面层中的晶粒分布呈现三模式结构,即靠近 Al 侧区域的较小晶粒区、中间区域的大等轴晶粒区和靠近 Ti 侧区域的细小等轴晶粒区。这种晶粒分布模式同样出现在其他研究者的实验结果中^[23,26~28]。Thiyaneshwaran 等^[27~28] 针对 TiAl_3 界面层的三模式结构的晶粒分布形成原因提出如下解释:当退火开始后,中间区域的等轴大晶粒首先在 Ti/Al 界面形核,由于此时界面层较薄,Al 原子和 Ti 原子扩散速度较大,所以形成的 TiAl_3 晶核迅速长大。随着界面层厚度增加,Al 原子需要穿过 TiAl_3 界面层在 Ti/TiAl₃ 界面与 Ti 固相反应形成 TiAl_3 相,由于 Al 原子扩散速度较大,所以足够的 Al 原子能够扩散

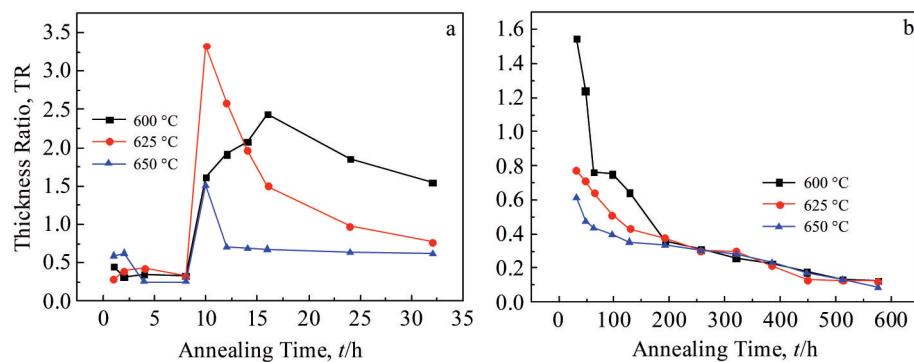


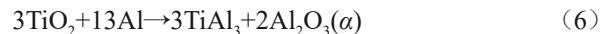
图 7 爆炸焊 Ti/Al 复合板在 600~650 °C 空气环境下退火的界面层厚度比与退火时间的关系曲线

Fig.7 Relationship curves between thickness ratio and annealing time of interfacial layer of explosive-welded Ti/Al composite sheets annealed at 600~650 °C under air environment: (a) 1~32 h; (b) 32~576 h

至 $Ti/TiAl_3$ 界面从而导致形成的 $TiAl_3$ 晶核尺寸较小, 而 Ti 原子需要穿过 $TiAl_3$ 界面层与 Al 反应形成 $TiAl_3$ 相, 由于 Ti 原子扩散速度较慢, 所以在 $Al/TiAl_3$ 界面形成的晶核尺寸较大。另外, 由于 Al 原子在 $TiAl_3$ 相中扩散速度远大于 Ti 原子扩散速度, 所以绝大多数 $TiAl_3$ 相在 $Ti/TiAl_3$ 界面形成, 而在 $Al/TiAl_3$ 界面形成的 $TiAl_3$ 界面层则较窄。在 $Ti/TiAl_3$ 界面, 新形成的 $TiAl_3$ 晶核推动 $Ti/TiAl_3$ 界面附近的晶粒、中间大晶粒区和靠近 Al 侧的较大晶粒区共同向 Al 侧迁移, 经过持续的形核与长大, 形成较宽的细晶粒区。

由图 6 可看出, 在退火初期, $TiAl_3$ 相缓慢线性生长, 当退火一段时间, $TiAl_3$ 相开始快速非平衡生长。 $TiAl_3$ 相的这种生长规律同样出现在一些研究者^[7,29-30]的实验结果中。Zhang 等^[30]针对这种生长规律提出了有 TiO_2 氧化膜存在情况下的 Ti/Al 固相反应机理模型。该机理模型认为退火初期的 $TiAl_3$ 相缓慢生长是 TiO_2 氧化膜阻碍 Al 原子的扩散所致, 随着 TiO_2 与 Al 发生化学反应导致 TiO_2 被耗尽, $TiAl_3$ 相生长速度增加。实际上, Al 作为活性金属, 其表面在相应的表面处理后依然存在 Al_2O_3 氧化膜^[31]。因此, 本研究对 Zhang 等^[30] 的模型进行了相应改进, 如图 8 所示, 并利用该模型对图 6 和图 7 的实验结果进行相应解释。该模型可描述如下:(1) 爆炸焊后, TiO_2 和 Al_2O_3 氧化膜在爆轰力和金属射流的作用下发生破裂, 挤出的新鲜金属在部分 Ti/Al 界面形成冶金结合, 而部分界面则仍被氧化膜隔开(图 8a)。(2) 在氧化膜控制生长阶段, Ti 和 Al 原子相互扩散形成 $Ti(Al)$ 和 $Al(Ti)$ 的固溶体, 当固溶体饱和后, $TiAl_3$ 相则在 Ti/Al 界面沉淀析出形

核进而沿着 Ti/Al 界面长大形成连续界面层, 另外, TiO_2 也会与 Al 发生如下反应:



通过以上反应, TiO_2 氧化膜逐渐减少, TiO_2 氧化膜中的 O 也可扩散进入 $Ti(Al)$ 固溶体导致 TiO_2 减少(图 8b)。在此阶段, 由于 TiO_2 和 Al_2O_3 氧化膜对 Al 和 Ti 原子的阻碍作用, 界面层生长较缓慢。(3) 随着退火时间的延长, $TiAl_3$ 相厚度增加, TiO_2 也被耗尽, Ti 和 Al 原子的扩散也由沿界面扩散转为穿过 $TiAl_3$ 相的单相扩散, 由于氧化膜对 Ti 和 Al 原子扩散的阻碍减小, $TiAl_3$ 相生长速度增加, 局部更是出现较大的凸起(图 8c)。(4) 随着 $TiAl_3$ 相厚度的进一步增加, 部分 Al_2O_3 氧化膜也会被卷入 $TiAl_3$ 相中, 氧化膜对扩散的影响变得越来越小, 此时 Ti 和 Al 原子穿过 $TiAl_3$ 相的扩散成为了 $TiAl_3$ 相生长的控制环节, 由于界面层薄的部位比厚的部位的生长速度快, 因此 $TiAl_3$ 相厚度越来越均匀(图 8d)。

由图 6 还可看出, 在扩散控制生长阶段, 600 和 625 °C 温度下的动力学常数比较接近, n 值均接近 0.5, 650 °C 的动力学常数在扩散控制生长初期大于 600 和 625 °C 的动力学常数, 但扩散控制生长后期又小于 600 和 625 °C 温度下的动力学常数, 且 650 °C 温度下的 n 值小于 0.5。这种现象可作如下解释: 在扩散控制生长阶段, 界面层的扩散生长动力学常数 k_d^2 由 $TiAl_3$ 相的有效扩散系数 D_{eff} 所决定。两者之间的关系可由下式表示^[23]:

$$k_d^2 = \frac{2D_{eff}\Delta N_{Ti}^{TiAl_3}(N_{Ti}^+ - N_{Ti}^-)}{(N_{Ti}^{TiAl_3} - N_{Ti}^-)(N_{Ti}^+ - N_{Ti}^{TiAl_3})} \quad (7)$$

式中, $N_{Ti}^{TiAl_3}$ 为 Ti 在 $TiAl_3$ 相中的摩尔分数, N_{Ti}^+ 和 N_{Ti}^- 分别

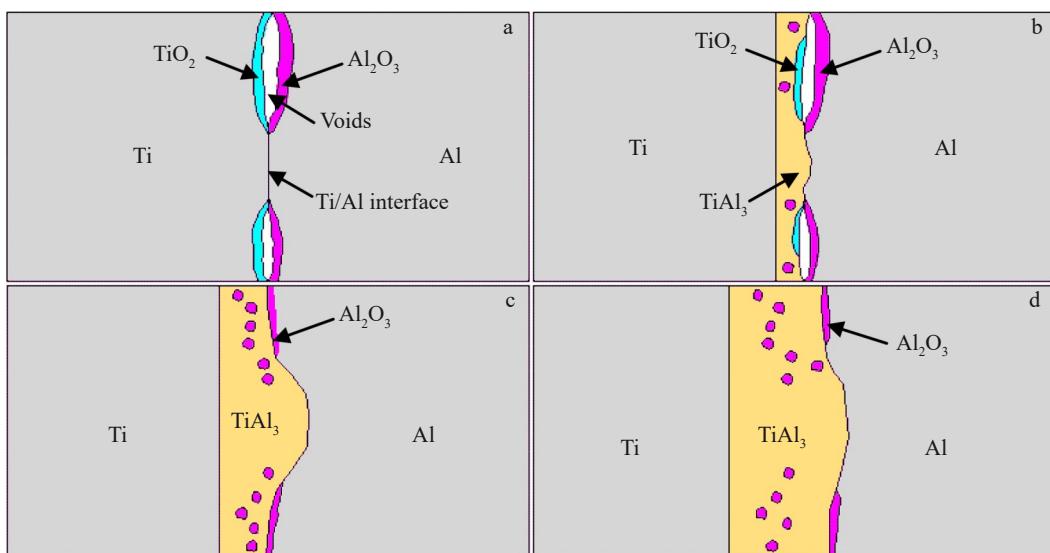


图 8 氧化膜存在情况下的 Ti/Al 固相反应示意图

Fig.8 Schematic diagrams of Ti/Al solid phase reaction with the presence of oxide films: (a) initial contact between solid Ti and solid Al ; (b) $TiAl_3$ phase formed and TiO_2 consumed through chemical reaction $3TiO_2 + 13Al \rightarrow 3TiAl_3 + 2Al_2O_3$; (c) $TiAl_3$ layer becoming wavy due to the difference in diffusion rates of Ti and Al in $TiAl_3$ layer and exhausted TiO_2 ; (d) $TiAl_3$ phase continuing to thicken and becoming uniform

为 Ti/Al 扩散偶中 Ti 和 Al 基体中的 Ti 的摩尔分数, 对于纯 Ti 和纯 Al, N_{Ti}^+ 和 N_{Ti}^- 分别为 1 和 0, $\Delta N_{\text{Ti}}^{\text{TiAl}_3}$ 为 Ti 在 TiAl_3 相中的溶解度间隙。 D_{eff} 可由下式表示^[32]:

$$D_{\text{eff}} = g D_{\text{gb}} + (1 - g) D_{\text{L}} \quad (8)$$

式中, g 是 TiAl_3 晶界的体积分数, 对于立方晶粒, $g = 3\delta/d$, 其中 d 是晶粒尺寸, δ 是 TiAl_3 晶界的厚度, δ 值一般为 0.5 nm, D_{gb} 和 D_{L} 分别为晶界和晶格扩散系数, 两者均遵循 Arrhenius 定律:

$$D_{\text{gb}} = D_{\text{gb}0} \exp\left(\frac{-Q_{\text{gb}}}{RT}\right) \quad (9)$$

$$D_{\text{L}} = D_{\text{L}0} \exp\left(\frac{-Q_{\text{L}}}{RT}\right) \quad (10)$$

式中, $D_{\text{gb}0}$ 和 $D_{\text{L}0}$ 为晶界和晶格扩散指前因子, Q_{gb} 和 Q_{L} 分别为晶界和晶格扩散激活能; R 是气体常数, T 是绝对温度。由于 $N_{\text{Ti}}^{\text{TiAl}_3}$ 和 $\Delta N_{\text{Ti}}^{\text{TiAl}_3}$ 的值在 600~650 °C 温度范围内几乎不随温度变化^[21], 由式(7)~(10)可知, 扩散生长动力学常数 k_d 仅取决于 D_{eff} , TiAl_3 相的 D_{eff} 越大, k_d 则越大。 TiAl_3 相的 D_{eff} 与温度 T 及晶粒尺寸 d 有关, 温度 T 升高, D_{gb} 和 D_{L} 增加, 使得有效扩散系数 D_{eff} 增大, 但同时 TiAl_3 相的晶粒尺寸 d 也相应增大, 又使得有效扩散系数 D_{eff} 降低。600 °C 的 TiAl_3 晶界体积分数相比 625 °C 的晶界体积分数略大, 此时晶粒尺寸和温度对 TiAl_3 相的有效扩散系数的作用基本相互抵消, 所以 600 和 625 °C 的动力学常数相近。另外, 由于 600 和 625 °C 温度下 TiAl_3 晶粒生长缓慢, D_{eff} 基本保持不变, 所以 n 值接近 0.5。在 650 °C 温度下的扩散控制生长前期阶段, 由于晶粒尺寸较小, 晶粒

尺寸不能抵消温度对有效扩散系数的影响, 所以 650 °C 的动力学常数比 600 和 625 °C 的动力学常数大。在 650 °C 温度下的扩散控制生长后期阶段, 由于晶粒尺寸随着退火时间增加而增大, 晶界扩散对有效扩散系数的影响减小导致动力学常数减小以及 n 值小于 0.5, 此时 650 °C 的动力学常数等于甚至小于 600 和 625 °C 的动力学常数。

3.3 轧制对爆炸焊 Ti/Al 复合板界面相生长规律的影响

压下率为 27% 和 55% 的爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板在 600~650 °C 空气环境中退火的界面组织演变规律与爆炸焊 Ti/Al 复合板的相类似, 同样经历退火初期的缓慢较平齐生长, 随着退火时间延长, 界面层局部呈现较大凸起使界面层均匀性减小, 最后界面层厚度均匀性又随着退火时间延长而逐渐增加(图 9a 和 9b)。但是, 冷轧工艺对爆炸焊 Ti/Al 复合板退火后的界面层平均厚度和厚度均匀性会有些影响。图 9b~9d 为压下率为 27% 和 55% 的爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板在 600 和 650 °C 退火 64 h 的 SEM 照片, 与爆炸焊 Ti/Al 复合板在 600 和 650 °C 退火 64 h 的 SEM 照片(图 3g 和 3h)相比可看出, 爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板的界面层厚度更均匀。

图 10 为不同压下率的爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板在 600 和 650 °C 退火的界面层平均厚度与退火时间的关系, 其中爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板 600 °C 退火 1 h 生成的界面层的厚度由于太小, 扫描电镜难以分辨, 其厚度未被采用。从图 10a 和 10b 可看出, 在 600 °C 温度 2~8 h 时间范

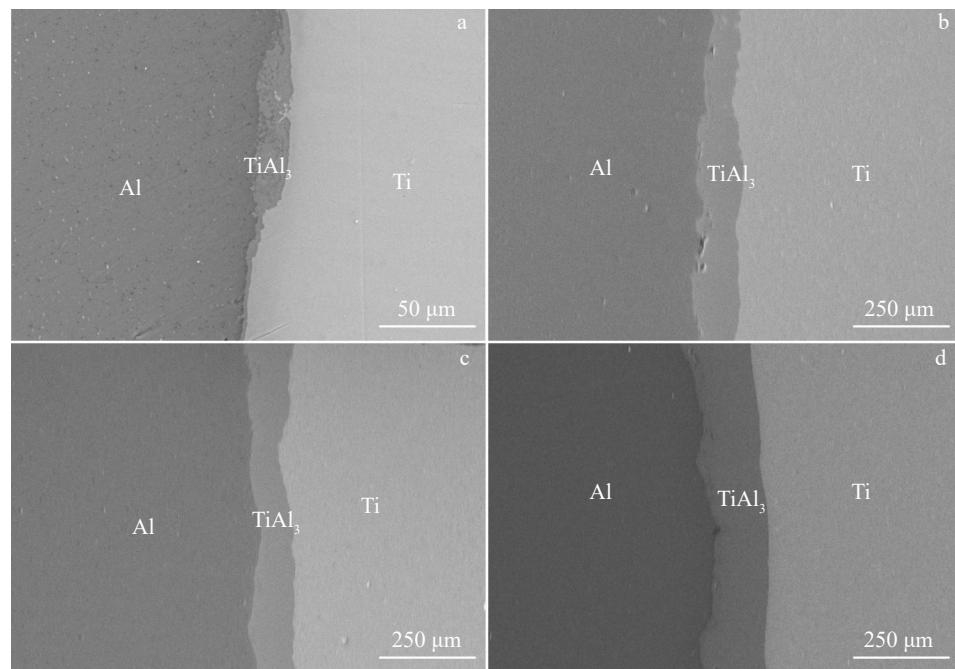


图 9 爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板在 600 和 650 °C 退火不同时间的 SEM 照片

Fig.9 SEM images of EXW-cold rolled Ti/Al composite sheets with different reduction annealed at 600 and 650 °C for different time:
(a) 27% reduction/600 °C/12 h; (b) 27% reduction/600 °C/64 h; (c) 55% reduction/600 °C/64 h; (d) 55% reduction/650 °C/64 h

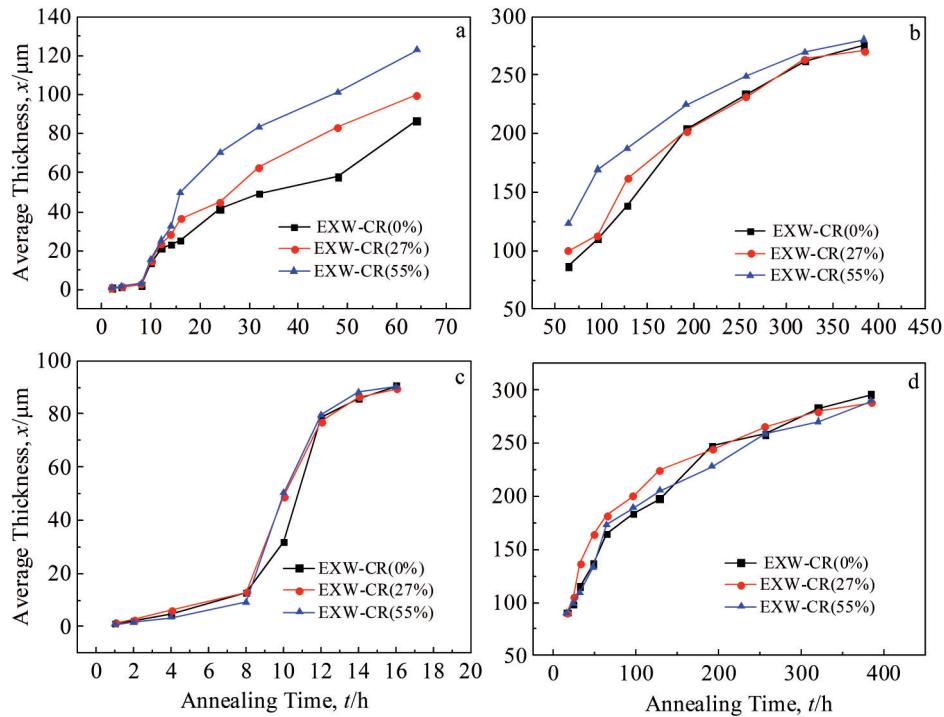


图10 爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板在 600 和 650 °C 空气环境下退火的界面层厚度与退火时间的关系曲线

Fig.10 Relationship curves between average interfacial layer thickness and annealing time of EXW-cold rolled (CR) Ti/Al composite sheets annealed at different temperatures under air environment: (a) 600 °C/(1–64) h; (b) 600 °C/(64–384) h; (c) 650 °C/(1–16) h; (d) 650 °C/(16–384) h

围内,压下率为27%和55%的爆炸焊-冷轧Ti/Al复合板界面层的生长速度和爆炸焊Ti/Al复合板界面层的生长速度相近。根据式(2),2~8 h内的 n 值分别为0.99和1.06,其动力学常数 k 分别为0.34和0.42 $\mu\text{m}/\text{h}$,略大于爆炸焊Ti/Al复合板界面层在1~8 h的动力学常数(0.25 $\mu\text{m}/\text{h}$)。当退火温度超过8 h,压下率27%和55%的爆炸焊-冷轧Ti/Al复合板界面层局部开始快速增厚形成凸起,界面层平均厚度也开始快速增加,如图10a所示。在8~16 h内,压下率为27%和55%的爆炸焊-冷轧Ti/Al复合板的界面层平均厚度均与退火时间近似为线性关系,可看成是化学反应控制生长。在此生长阶段,压下率为27%和55%的爆炸焊-冷轧Ti/Al复合板界面层的初始厚度为2.78和3.33 μm ,在假设 $n=1$ 的情况下,根据式(5),其 t'_1 值分别为0.58和0.62 h,将 t'_1 值代入式(4),可求得 n 值分别为0.95和1.0,再根据式(3)可求得动力学常数分别为4.03和5.49 $\mu\text{m}/\text{h}$,大于同温度下爆炸焊Ti/Al复合板界面层在此生长阶段的动力学常数(1.31 $\mu\text{m}/\text{h}$)。由于压下率为27%和55%的爆炸焊-冷轧Ti/Al复合板界面层在此阶段的生长速度较大,在16 h后即严重偏离线性生长,进入扩散控制生长阶段。在扩散控制生长阶段,压下率为27%和55%的爆炸焊-冷轧Ti/Al复合板界面层的初始厚度分别为36.39和49.75 μm ,根据式(5),在假设 $n=0.5$ 的情况下, t'_1 值分别为9.41和8.79 h,代入式(4),可求得 n 值分别为0.57和0.47,接近0.5。根据式(3),在假

设 $n=0.5$ 的情况下可求得动力学常数分别为15.36和14.62 $\mu\text{m}/\sqrt{\text{h}}$,与同温度下爆炸焊Ti/Al复合板界面层在该生长阶段的动力学常数(15.27 $\mu\text{m}/\sqrt{\text{h}}$)非常接近。从图10c和10d可看出,在650 °C温度1~8 h时间范围内,压下率为27%和55%的爆炸焊-冷轧Ti/Al复合板界面层生长也较为缓慢且呈线性增长,根据式(2),可求得 n 值为1.15和1.11,在假设 $n=1$ 的情况下,根据等式(1),可求得其动力学常数分别为1.70和1.19 $\mu\text{m}/\text{h}$,两值与爆炸焊Ti/Al复合板界面层在650 °C温度1~8 h时间范围内的动力学常数(1.66 $\mu\text{m}/\text{h}$)差异不大。在650 °C温度8~12 h内,压下率为27%和55%的爆炸焊-冷轧Ti/Al复合板界面层平均厚度也迅速增加且接近线性增长,可看成是化学反应控制生长。在该生长阶段,界面层的初始平均厚度为12.99和9.14 μm ,在假设 $n=1$ 的情况下,根据式(5),可求得 t'_1 值分别为0.77和0.48 h,将 t'_1 值代入式(4),可求得 n 值分别为0.99和0.98,再根据式(3),可求得动力学常数分别为15.99和17.62 $\mu\text{m}/\text{h}$,与爆炸焊Ti/Al复合板界面层在650 °C温度8~12 h时间范围内的动力学值(16.46 $\mu\text{m}/\text{h}$)非常接近。在12~384 h时间范围内,可看出压下率为27%和55%的爆炸焊-冷轧Ti/Al复合板界面层的生长呈抛物线规律,在该生长阶段,初始厚度分别为76.98和79.6 μm ,在假设 $n=0.5$ 的情况下,根据式(5),可求得 t'_1 值分别为11.25和17.11 h,将 t'_1 值代入式(4),可求得 n 值分别为0.38和0.42,根据式(3),在假设 $n=0.5$ 的情况下,可

求得动力学常数为 13.20 和 $13.66 \mu\text{m}/\sqrt{\text{h}}$, 与爆炸焊的力学常数($13.37 \mu\text{m}/\sqrt{\text{h}}$)相近。

图 11 为 600 和 650 ℃ 温度下爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板界面层厚度比 TR 与退火时间的关系。从图 11a 和 11b 可看出, 在 600 ℃ 温度 1~8 h 时间范围内, 压下率为 27% 和 55% 的爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板的界面层 TR 值和爆炸焊 Ti/Al 复合板界面层 TR 值差距很小。在 8~16 h 时间范围内, 压下率为 27% 和 55% 的爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板由于出现较大的凸起导致界面层 TR 迅速增大到峰值, 然后随退火时间延长而下降。在 16~256 h 时间范围内, 压下率为 27% 和 55% 的爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板界面层 TR 值随退火时间延长逐渐下降, 另外, TR 值小于爆炸焊 Ti/Al 复合板的界面层 TR 值, 其中压下率为 55% 的相比压下率为 27% 的爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板的界面层厚度更均匀, 在 256 h 以后, 压下率对界面层厚度比的影响可忽略。从图 11c 和 11d 可看出, 在 650 ℃ 温度 2~12 h 时间范围内, 压下率为 27% 和 55% 的爆炸焊-冷轧 Ti/Al 的界面层 TR 值随退火时间延长而出现峰值。在 650 ℃ 温度 12~384 h 范围, TR 值随退火时间延长逐渐减小, 略小于同温度下爆炸焊 Ti/Al 复合板界面层 TR 值。

结合图 8 所示的有氧化膜存在情况下的 TiAl_3 相形成机理可对图 10 和图 11 的实验结果作如下解释: 当爆炸焊 Ti/Al 复合板冷轧减薄时, TiO_2 和 Al_2O_3 氧化膜在轧制力作用下进一步发生破裂, 破裂表面的膨胀使得基体金

属暴露, 暴露的基体金属进入氧化膜的裂纹导致更多的新鲜界面结合^[33~34]。由于氧化膜对 Ti 和 Al 原子扩散的阻碍作用减弱。因此在 600 ℃ 的较低温度, 冷轧能够在氧化膜和化学反应控制生长阶段促进 TiAl_3 相的生长和提高厚度均匀性, 其中压下率越大, TiAl_3 相的生长速度和厚度均匀性越大(图 10a), 而在 650 ℃ 的较高温度, 由于 TiO_2 氧化膜能够快速被消耗以及 Al 原子能够以较快速度穿过 Al_2O_3 氧化膜, 所以冷轧造成的氧化膜破裂在氧化膜和化学反应控制生长阶段对 TiAl_3 相生长的影响较小(图 10c)。对于图 11a 和 11c 中爆炸焊和爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板界面层 TR 值的差异, 也与氧化膜的破裂从而影响 Ti 和 Al 原子的扩散有关。

3.4 真空环境对爆炸焊 Ti/Al 复合板界面相生长规律的影响

爆炸焊 Ti/Al 复合板在真空环境下退火的界面相生长规律也与空气环境下的界面相生长规律相类似。图 12a 和 12b 分别为 625 ℃ 真空环境下退火 8 和 64 h 的 SEM 照片, 与空气环境下 625 ℃ 的 SEM 照片(图 3b 和 3d)相比可看出, 真空环境下 625 ℃ 退火 8 h 的界面层局部已开始出现较大的凸起, 界面层平均厚度为 9.24 μm , 远大于空气环境下 625 ℃ 退火 8 h 的界面层平均厚度(3.57 μm), 而真空环境下 625 ℃ 退火 64 h 的界面层平均厚度约为 128 μm , 与空气环境下的 625 ℃ 退火 64 h 的界面层平均厚度(122.07 μm)非常接近, 但看起来更平齐些。

图 13 是爆炸焊 Ti/Al 复合板在 625 ℃ 温度真空和空

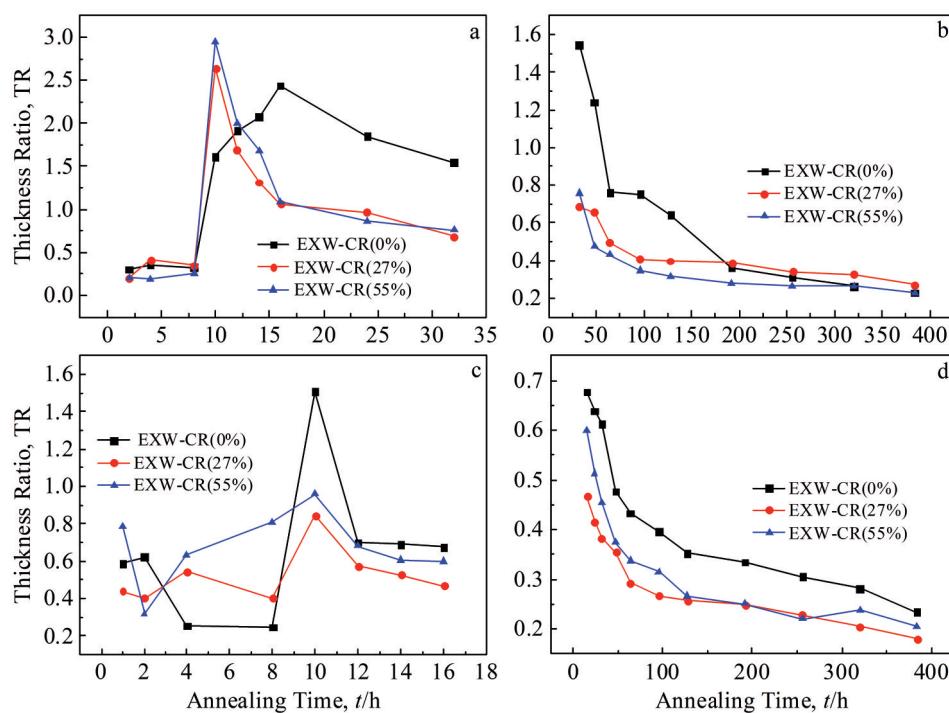


图 11 爆炸焊-冷轧(0%、27% 和 55% 压下率)Ti/Al 复合板在 600 和 650 ℃ 空气环境下的界面层厚度比与退火时间的关系曲线

Fig.11 Relationship curves between thickness ratio of interfacial layer and annealing time of EXW-cold rolled (0%, 27% and 55% reduction) Ti/Al composite sheets annealed at different temperatures under air environment: (a) 600 °C/(2~32) h; (b) 600 °C/(32~384) h; (c) 650 °C/(1~16) h; (b) 650 °C/(16~384) h

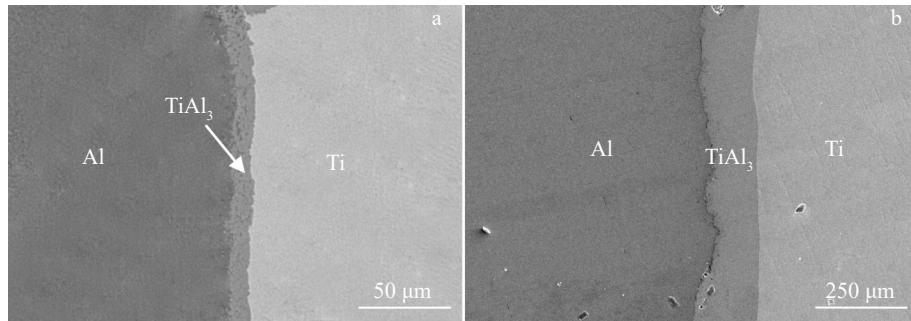


图12 爆炸焊 Ti/Al复合板在625 °C真空环境下退火不同时间的SEM照片

Fig.12 SEM images of explosive-welded Ti/Al composite sheets annealed at 625 °C under vacuum environment for different time: (a) 8 h and (b) 64 h

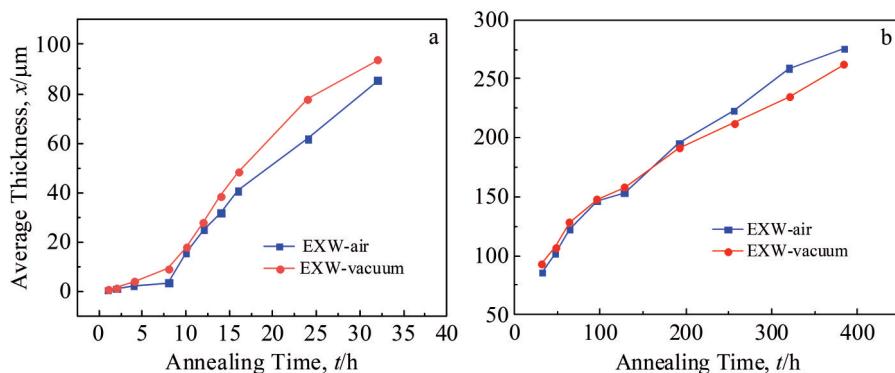


图13 爆炸焊 Ti/Al复合板在625 °C真空和大气环境下退火的界面层平均厚度与退火时间的关系曲线

Fig.13 Relationship curves between average thickness of interfacial layer and annealing time of explosive-welded Ti/Al composite sheets annealed at 625 °C under vacuum and air environment: (a) 1~32 h and (b) 32~384 h

气环境下退火的界面层平均厚度与退火时间的关系。从图13a可看出,在1~8 h内,真空环境下生成的界面层平均厚度比在空气环境中生成的界面层平均厚度更大,根据式(2)可求出n值为1.15,其动力学常数为1.22 $\mu\text{m}/\text{h}$,约为空气环境下氧化膜控制生长阶段的动力学常数(0.40 $\mu\text{m}/\text{h}$)的3倍。在8~24 h时间范围内,真空环境下的界面层接近线性生长,其平均厚度总体略大于空气环境的界面层平均厚度,在假设n=1的情况下,根据式(5),可求得初始厚度为9.24 μm 的 t_1' 值为1.997 h,代入式(4)可求得n值为0.99,即界面层为化学反应控制生长,根据式(3),可求得动力学常数为4.33 $\mu\text{m}/\text{h}$,略大于空气环境下化学反应生长阶段(8~32 h)的3.25 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。由于8~24 h时间范围内界面层在真空环境下的生长速度较大,在24 h后进入扩散控制生长阶段。结合图13b可看出,相同退火时间下真空环境的界面层平均厚度在24~384 h内与空气环境下的界面层平均厚度相差很小。在24~384 h时间范围内,假设n=0.5,根据式(5),可求得初始厚度为77.92 μm 的 t_1' 值为25.77 h,根据式(4),可计算出n值为0.42,接近0.5。在假设n=0.5的情况下,可求得动力学常数为11.98 $\mu\text{m}/\sqrt{\text{h}}$,与空气环境下扩散控制生长阶段的

动力学常数($14.58 \mu\text{m}/\sqrt{\text{h}}$)比较接近。图14是爆炸焊Ti/Al复合板在625 °C真空和大气环境下的界面层厚度比TR值的比较,可看出在1~8 h时间范围内,真空环境下的界面层TR值比空气环境下的界面层TR值大,而在10~384 h时间范围内,空气环境下的界面层TR值则比真空环境下的界面层TR值大。

结合图8所示的氧化膜存在情况下的 TiAl_3 相形成机理可对图13和图14的实验结果作如下解释:在爆炸焊Ti/Al复合板界面存在孔隙,在氧化膜控制生长阶段的空气环境退火时,氧进入Ti/Al界面孔隙与Ti和Al反应使氧化膜增厚,进一步阻碍了Ti和Al原子的扩散,因此 TiAl_3 相生长较缓慢,而真空环境下的氧化膜较薄, TiAl_3 相生长则相对较快,另外更容易形成较大凸起使界面厚度比相对较大。在化学反应生长阶段,由于空气环境中的 TiO_2 氧化膜消失得较慢,相比真空环境中 TiO_2 氧化膜对界面层的生长厚度的影响大一些,因此真空环境下的界面层平均厚度略大,厚度比TR也相对较小。在扩散控制生长阶段,由于 TiO_2 氧化膜消失、 Al_2O_3 破碎以及 TiAl_3 相厚度的增加,氧化膜对 TiAl_3 相生长的影响相对较小,所以真空和空气环境的界面层厚度和厚度比相对接近。

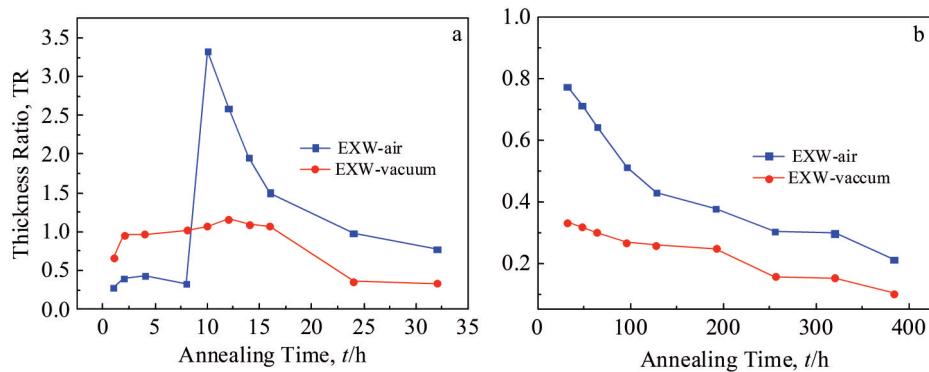


图 14 爆炸焊 Ti/Al 复合板在 625 °C 真空和空气环境下退火的界面层厚度比与退火时间的关系

Fig.14 Relationship curves between thickness ratio of interfacial layer and annealing time of explosive welded Ti/Al composite sheets annealed at 625 °C under vacuum and air environment: (a) 1–32 h and (b) 32–384 h

4 结论

1) 在 Ti/Al 复合板界面生成了 $TiAl_3(l)$ 和 $TiAl_3(h)$ 两相混合物, 退火温度越高, 界面层中的 $TiAl_3(h)$ 相的数量越多。

2) 爆炸焊-冷轧 Ti/Al 复合板界面层的生长可分为氧化膜控制生长、化学反应控制生长和扩散控制生长 3 个阶段。在氧化膜和化学反应控制生长阶段, 退火温度越高, $TiAl_3$ 相的生长速度越快, 在扩散控制生长阶段, 退火温度越高, 界面层中 $TiAl_3$ 相的平均晶粒尺寸越大, 由于晶粒尺寸和温度对 $TiAl_3$ 相的有效扩散系数有相反的影响, 在扩散控制生长初期阶段, 退火温度越高, 界面层生长速度越快, 在扩散控制生长后期阶段, 温度越高, 界面层生长速度越慢。另外, 在扩散控制生长阶段, 退火温度越高, 界面层的厚度越均匀。

3) 冷轧可使未退火爆炸焊 Ti/Al 复合板的波浪界面变得平齐。在 600 °C 较低温度退火时, 冷轧在化学反应控制生长阶段和扩散控制生长阶段初期能够提高 $TiAl_3$ 相的生长速度和厚度均匀性, 其中压下率越大, $TiAl_3$ 相的生长速度和厚度均匀性越大。而在 650 °C 较高温度退火时, 冷轧在化学反应和扩散控制生长阶段对 $TiAl_3$ 相的生长速度和厚度均匀性的影响较小。

4) 由于空气中的氧进入 Ti/Al 复合界面使氧化膜增厚, 在氧化膜控制生长和化学反应控制生长阶段, 真空环境下的 $TiAl_3$ 相的生长速度比空气环境下的 $TiAl_3$ 相的生长速度略大。在扩散控制生长阶段, 2 种环境下的 $TiAl_3$ 相的生长速度接近, 但真空环境下的 $TiAl_3$ 相厚度均匀性相对较好。

参考文献 References

- [1] Ma Tengfei(马腾飞), Wang Yupeng(王玉鹏), Rong Guangfei(荣光飞) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(5): 1877
- [2] Wu Junqin(吴军琴), Li Siying(李思颖), Wang Yupeng(王玉鹏)
- et al. Titanium Industry Progress(钛工业进展)[J], 2024, 41(1): 25
- [3] Wang Hao(王昊), Gao Tianbao(高天宝), Wei Junxin(卫俊鑫) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(7): 2485
- [4] Wang X Z, Song X L, Duan Z X et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2022, 51(5): 1543
- [5] Zhang Jianyu(张建宇), Chen Yanyu(陈亚宇), Yang Guoqiang(杨国强) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(7): 2067
- [6] Pukenas A, Chekhonin P, Scharnweber J et al. Materials Today Communications[J], 2022, 30: 103083
- [7] Fronczek D M, Chulist R, Szulc Z et al. Materials Letters[J], 2017, 198: 160
- [8] Solecka M, Mróz S, Petrzak P et al. Archives of Civil and Mechanical Engineering[J], 2023, 23: 39
- [9] Lazurenko D V, Bataev I A, Mali V I et al. Materials and Design[J], 2016, 102: 122
- [10] Fronczek D M, Wojewoda-Budka J, Chulist R et al. Materials & Design[J], 2016, 91: 80
- [11] Mirjalili M, Soltanieh M, Matsuura K et al. Intermetallics[J], 2013, 32: 297
- [12] Foadian F, Soltanieh M, Adeli M et al. Metallurgical and Materials Transactions B[J], 2016, 47: 2391
- [13] Sun Y, Wan Z P, Hu L X et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2017, 46(8): 2080
- [14] van Loo F J J, Rieck G D. Acta Metallurgica[J], 1973, 21(1): 61
- [15] Xu L, Cui Y Y, Hao Y L et al. Materials Science and Engineering A[J], 2006, 435–436: 638
- [16] Zhao Y Y, Li J Y, Qiu R F et al. Materials[J], 2019, 12(3): 472
- [17] Li Y, Liu Q, Li J C et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2023, 52(6): 2017
- [18] Wu X M, Shi C G, Gao L et al. Rare Metal Materials and Engineering [J], 2023, 52(4): 1272
- [19] Wu Xiaoming(吴晓明), Shi Changgen(史长根), Fang Zhonghang(房中行) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(1): 286
- [20] Feng J R, Liu R, Liu K Y et al. Journal of Applied Physics[J],

- 2022, 131: 025903
- [21] Braun J, Ellner M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32: 1037
- [22] Schuster J C, Palm M. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2006, 27(3): 255
- [23] Zhang J Y, Wang Y H, Lv Z et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(2): 524
- [24] Zhang Jianyu(张建宇), Chen Yayu(陈亚宇), Yang Guoqiang(杨国强) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(6): 1797
- [25] Maas J H, Bastin G F, van Loo F J J et al. *Zeitschrift Fur Metallkunde*[J], 1983, 74: 294
- [26] Emurlaeva Y Y, Ivanov I V, Lazurenko D V et al. *Intermetallics*[J], 2021, 135: 107231
- [27] Thiyaneshwaran N, Sivaprasad K, Ravisankar B. *Materials Characterization*[J], 2021, 174: 110981
- [28] Thiyaneshwaran N, Sivaprasad K, Ravisankar B. *Scientific Reports*[J], 2018, 8: 16797
- [29] Harach D J, Vecchio K S. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32: 1493
- [30] Zhang C Q, Liu W. *Materials Letters*[J], 2019, 256: 126624
- [31] Peter N J, Gerlitzky C, Altin A et al. *Materialia*[J], 2019, 7: 100396
- [32] Zhang C Q, Liu W. *Materials Letters*[J], 2019, 254: 1
- [33] Li Z X, Rezaei S, Wang T et al. *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2023, 36(4): 36
- [34] Gao H T, Kong C, Yu H L. *Transaction of Nonferrous Metal of Society of China*[J], 2023, 33(2): 337

Growth Law of Interfacial Layer in Ti/Al Solid-State Reaction Under Different Conditions

Li Hezong^{1,2}, Wang Yue¹, Yang Guoqiang¹, Lv Zheng¹, Liu Hongji³, Tong Yao⁴, Chen Yayu¹, Zhang Jianyu^{1,2}

(1. School of Mechanical and Equipment Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

(2. Key Laboratory of Intelligent Industrial Equipment Technology of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

(4. Shijiazhuang Yinuo Machinery Co., Ltd, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: The Ti/Al composite sheets were fabricated by explosive welding (EXW) and cold rolling (CR) with a reduction of 0%, 27% and 55%. Then, the EXW-cold rolled Ti/Al composite sheets were annealed at 600, 625 and 650 °C under air and vacuum environment for different durations, and the annealing time was up to 576 h. The effects of temperature, rolling reduction and vacuum environment on the growth of interfacial layer of Ti/Al composite sheets were investigated. The results show that two modifications of titanium trialuminide ($TiAl_3(h)$ and $TiAl_3(l)$) are formed at Ti/Al interface, and the higher the temperature, the larger the volume fraction of $TiAl_3(h)$ phase. Furthermore, the average grain size of $TiAl_3$ phase is also increased with the increase in annealing temperature. The growth of interfacial layer at Ti/Al interface under different conditions can be divided into three stages: the first stage is controlled by oxide films, the second stage is controlled by chemical reaction, and the last stage is controlled by diffusion. At the stage controlled by oxide films, the kinetics constant is very little, and the interfacial layer thickness is relatively uniform. At the stage controlled by chemical reaction, there are some large humps at the interfacial layer, and the thickness uniformity is very poor. At the early stages controlled by oxide films and chemical reaction, the higher the annealing temperature, the larger the kinetics constant of $TiAl_3$ phase. Due to the opposite effect of grain size and temperature on the interdiffusion coefficient of $TiAl_3$ phase, at the early stage of diffusion-controlled growth, the higher the annealing temperature, the greater the kinetics constant. At the later stage of diffusion-controlled growth, the higher the temperature, the smaller the kinetics constant. The thickness uniformity of interfacial layer becomes better with the prolongation of annealing time at different temperatures, and the higher the temperature, the better the thickness uniformity at the same annealing time. At 600 °C, cold rolling can improve the growth rate and thickness uniformity of $TiAl_3$ phase at chemical reaction-controlled stage and early diffusion-controlled stage, and the greater the reduction, the faster the growth rate and the better the thickness uniformity. However, at 650 °C, cold rolling has little effect on the growth rate and thickness uniformity of $TiAl_3$ phase at chemical reaction-controlled and diffusion-controlled stages. At the stage controlled by oxide films, the kinetics constant under vacuum environment is larger than that under air environment. At the chemical reaction-controlled and diffusion-controlled stages, the kinetics constant under vacuum environment is almost the same as that under air environment, but the thickness uniformity of $TiAl_3$ phase under vacuum environment is better than that under air environment.

Key words: Ti/Al composite sheet; annealing; solid-state reaction; interfacial layer

Corresponding author: Zhang Jianyu, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical and Equipment Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, P. R. China, Tel: 0086-310-3969387, E-mail: zhangjianyu@hebeu.edu.cn