

Fe₄₀Al/TiC 复合材料的高温氧化特性

高明霞 张升才 沈志强 张华革 余峰 潘颀

(浙江大学材料科学与工程学系 杭州 310027)

摘要:用自发熔渗法制备了 TiC 基 Fe₄₀Al 金属间化合物复合材料。用氧化增重方法,研究了 Fe₄₀Al/80 vol%~88 vol% TiC 复合材料在 700 °C ~ 1100 °C 的恒温空气中的氧化动力学,并借助 SEM/EDS 和 XRD 等手段研究了氧化过程中材料微观组织结构的演变及材料表面粗糙度对氧化特性的影响。复合材料的氧化增重和氧化时间呈幂函数关系,幂指数约为 0.63 ~ 0.75,氧化速率随着氧化时间的延长而降低。氧化层主要由致密的 TiO₂ 组成,TiO₂ 颗粒的尺寸与氧化温度和材料表面粗糙度有关。

关键词:复合材料 Fe₄₀Al TiC 氧化 动力学 微观组织

中图分类号: TG146.15 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2007)04-0242-05

1 前言

陶瓷的高强度、高硬度、高弹性模量、热化学性稳定等优异性能对于那些要求材料具有良好的高温性能、耐腐蚀、耐磨等的使用部门有很大的吸引力,但陶瓷固有的脆性限制了其应用。金属增韧强化陶瓷材料是提高陶瓷材料韧性的一种有效的方法,在陶瓷基复合材料中占有非常重要的地位,如 Ni、Co、Fe 等及其合金曾作为韧性的第二相来提高陶瓷的断裂韧性^[1-4]。然而金属的添加使复合材料的熔点和抗氧化性降低,且许多金属和陶瓷的浸润性差,使可添加到陶瓷材料中的金属的种类及其含量都受到限制。金属间化合物作为近 20 年内才发展起来的新材料,相对于传统金属材料有特殊的优点和规律,广泛用于制备陶瓷的复合材料^[5-9]。金属间化合物相对于金属为脆性材料,相对于陶瓷则具有相当的塑性。某些金属间化合物还具有反常的强度-温度关系,在一定的温度范围内,强度随温度的升高而升高^[10],这对高温结构材料的开发和应用给予很大的希望。此外,许多金属间化合物具有良好抗氧化、耐腐蚀及耐磨损性能,如 Ni-Al 和 Fe-Al 系金属间化合物。因而,采用金属间化合物增韧强化陶瓷材料可消除用金属增韧陶瓷材料的一些弊端。

自发熔渗法是一种经济有效的制备陶瓷基金属(金属间化合物)复合材料的方法。它利用金属(金属间化合物)熔体借助强浸润性产生的毛细管压强效应,自发渗入陶瓷粉体成形的预制件形成复合材料。整个过程无需压力,设备简单,工艺较易控制。本研究组已通过优化自发熔渗工艺,成功制备了 TiC 基 Fe₄₀Al、Fe₂₈Al 及 NiAl 系列复合材料,其表现出优异的性能,并对材料的机械性能、微观组织和金属间化合物对复合材料的增韧机制进行了研究^[7-9]。在此基础上,本文对不同 TiC 含量的 Fe₄₀Al/TiC 复合材料在 700 °C ~ 1100 °C 的高温氧化动力学特性和氧化过程中材料微观组织演化进行研究,可望对该复合材料的理论和应用研究提供借鉴。

2 实验方法

用自发熔渗法制备了 TiC 分别为 80 vol% ± 2 vol% 和 88 vol% ± 2 vol% 的 Fe₄₀Al/TiC 复合材料^[7]。粉体 TiC 先压成块体,通过不同的预烧结工艺获得不同孔隙率的预制件,在石墨加热炉内氩气气氛下进行 Fe₄₀Al 的渗入。氧化试样的尺寸为 3 cm × 4 cm × (15 ~ 20) cm。为研究表面粗糙度对氧化特性的影响,试样的表面加工成两种粗糙度,即分别为经粒度为 64 μm 的金刚石磨轮研磨和经粒度为 1 μm 的金刚石研磨膏抛光。试样表面粗糙度采用笔尖式传感器的表面粗糙度测试仪(型号为 Hommelwerke GMBH)测试。上述两种表面的平均粗糙度 R_a 分别为 0.107 μm 和 0.013 μm。试样在常规热处理炉内经 700 °C ~ 1100 °C 氧化不同时间,加

定稿日期:2006-10-16

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金资助项目和国家自然科学基金资助项目(50272060)

作者简介:高明霞,女,1968年生,浙江省人,博士,副教授,主要从事复合材料的研究

热速率为 25 °C/min, 然后空冷。样品的氧化增重采用精度为 0.1 mg 的电子天平称量, 并转化为单位面积的增重。氧化过程中复合材料微观组织的变化用扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 进行分析测试。

3 结果与讨论

3.1 氧化过程动力学特性

图 1 为 Fe40Al/80 vol% ~ 88 vol% TiC 复合材料 ($R_a=0.107 \mu\text{m}$) 在 800 °C 和 900 °C 的氧化动力学曲线。可见, 氧化增重和氧化时间呈幂函数关系 $\Delta W=k \cdot t^n$ (1)

Table 1 Coefficients of oxidation rate of Fe40Al/TiC at 800 °C and 900 °C

vol% TiC	T/°C	k / mg·cm ⁻² ·h ^{-1/n}	n
88%	800	0.315	0.65
88%	900	1.56	0.71
80%	800	0.316	0.63
80%	900	1.26	0.74

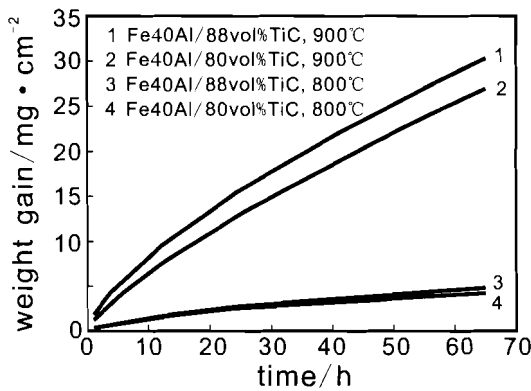


Fig.1 Variations of weight gains of Fe40Al/TiC with oxidation time at temperature of 800 °C and 900 °C in air

式中, ΔW 为复合材料单位表面的氧化增重, mg/cm^2 ; k 为氧化速率常数, $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/n})$; t 为氧化时间, h ; n 为氧化速率指数。 k 和 n 的拟合值列于表 1, 拟合可信度 98% 以上。可知, 在相同的氧化温度下, 不同 TiC 含量的复合材料的氧化速率常数 k 和氧化速率指数 n 较为接近, 这与 TiC 含量在 80 vol% ~ 88 vol% 范围内时, TiC 含量的增加只引起复合材料抗氧化能力轻微降低 (图 1) 相一致。但 k 和 n 都随着氧化温度的提高而提高, 即材料的氧化速率随温度的升高而加快。从图 1 和 $n < 1$ 还可知, 材料氧化速率随氧化时间增加而降低。这种现象为钝化效应, 这在许多材料中都有报道^[11,12]。

在 700 °C ~ 1100 °C 的氧化温度下氧化 24 h, 试样的氧化增重见图 2。传统 Co/64 vol%WC 金属陶瓷在 900 °C 的空气中氧化 24 h, 氧化增重约为 $200 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ^[5], 而本研究中 Fe40Al/TiC 的氧化增重仅为 $15 \text{ mg}/\text{cm}^2$, 降低了一个数量级。可见, 在 900 °C 的空气中, Fe40Al/80 vol% TiC 与 Fe40Al/88 vol% TiC 的抗高温氧化性能要远远优于 Co/64vol%WC。

3.2 氧化过程微观组织演化

图 3 为 Fe40Al/80 vol%TiC 经 800 °C 氧化 65 h

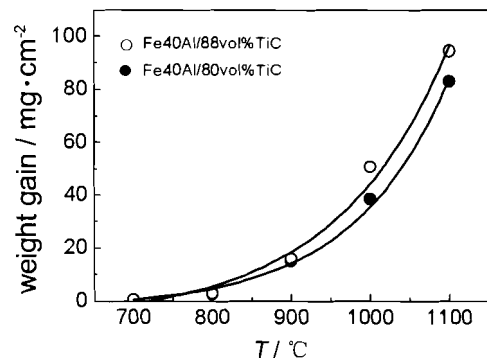


Fig.2 Variations of weight gain of Fe40Al/TiC with oxidation temperature after 24 h oxidation

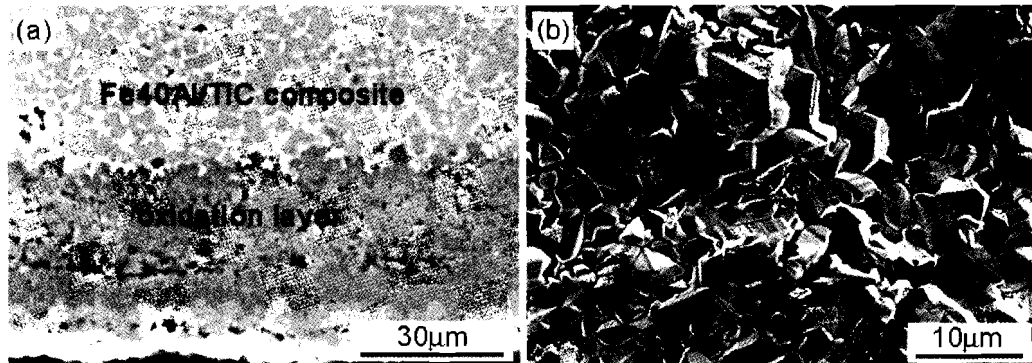


Fig.3 SEM micrographs of Fe40Al/80 vol%TiC (arithmetic mean roughness value $R_a = 0.107 \mu\text{m}$) after oxidation at 800 °C for 65 h (a) cross section, (b) surface

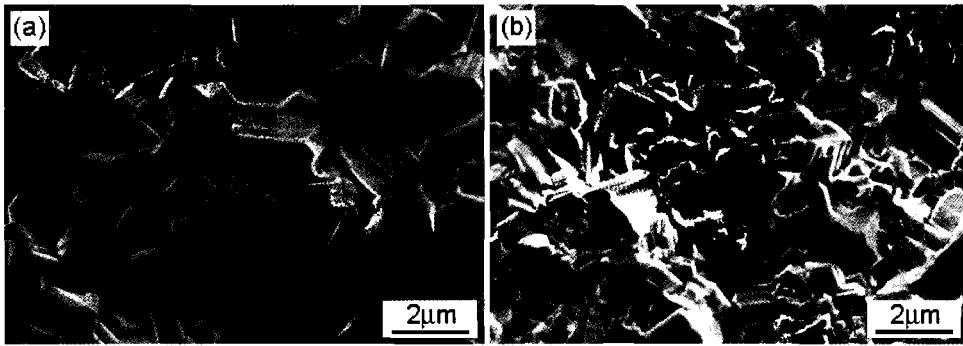


Fig.4 SEM micrographs of the oxidation surfaces of Fe40Al/88 vol%TiC of different surface roughness oxidized at 900°C in air for 48 h (a) $R_a=0.107 \mu\text{m}$, (b) $R_a=0.013 \mu\text{m}$

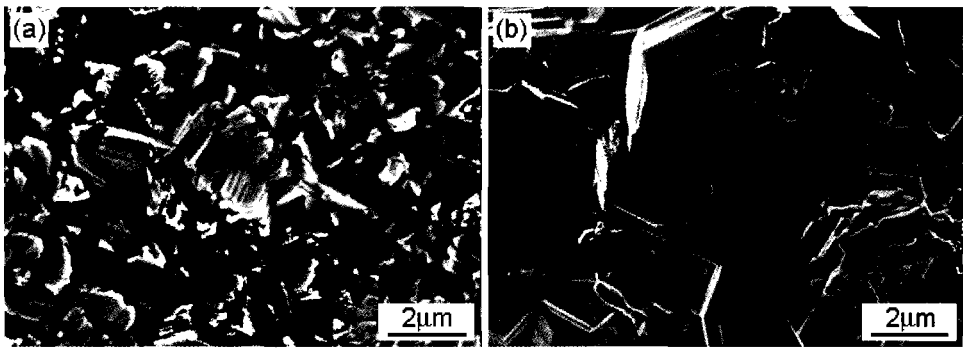


Fig.5 SEM micrographs of the oxidation surfaces of Fe40Al/88 vol%TiC ($R_a=0.013 \mu\text{m}$) oxidized for 24 hours at different temperature (a) 700 °C, (b) 1100 °C

后截面（经机械抛光）和表面（粗糙度 $R_a=0.107 \mu\text{m}$ ）的 SEM 形貌。图 3a 下部为氧化层，上部为未被氧化的复合材料（其中深灰色的颗粒为 TiC，浅色的相为 Fe40Al）。可见，氧化层相当致密，与母材结合良好无缝隙；氧化层表面生成了晶体形颗粒（图 3b）。图 4 为 Fe40Al/88 vol%TiC 在表面粗糙度 R_a 为 $0.107 \mu\text{m}$ 和 $0.013 \mu\text{m}$ 时，经 900 °C 氧化 48 h 后试样表面 SEM 形貌，可见不同表面粗糙度状态下，氧化物的形态基本一致，且与在 800 °C 氧化条件下的氧化物形态（图 3b）也相近。但试样表面不同的粗糙度，使得生成的氧化物晶粒的大小不同，试样表面粗糙度低，生成的氧化物晶粒细（图 4b）。由于粗糙度低的表面具有更多的凹凸表面（表面积），使得更多的表面裸露 TiC 颗粒在氧化初期就被氧化。同时试验发现，在相同的氧化条件下，表面粗糙度的降低，有利于材料氧化性能的提高。初步的研究表明，试样表面的粗糙度 R_a 从 $0.107 \mu\text{m}$ 降低到 $0.013 \mu\text{m}$ ，材料的氧化增重约减小 10%。氧化过程是个动态过程，表面粗糙度对复合材料氧化特性的影响还有待进一步深入研究。图 5 为 Fe40Al/88 vol%TiC（表面粗糙度 $R_a=0.013 \mu\text{m}$ ）经 700 °C 和 1100 °C 氧化 24 h 后试样表面

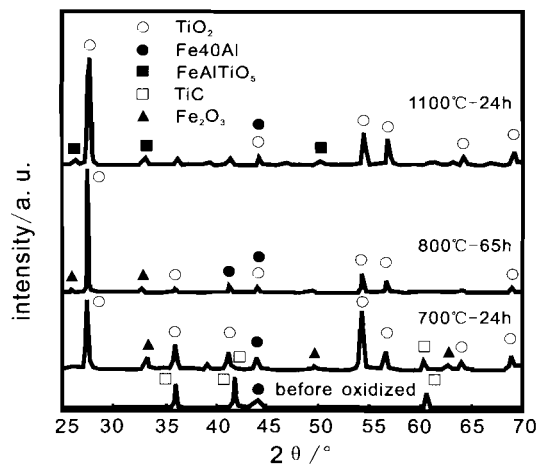


Fig.6 XRD spectrums of Fe40Al/88 vol%TiC oxidized at different temperatures for different times

SEM 形貌。可见，随氧化温度的升高，不仅氧化表层的氧化物颗粒的尺寸明显增大，并且氧化物的形态也明显不同。此外，对比图 4b 和图 5b 可知，在 1100 °C 下氧化 24 h，比在 900 °C 下氧化 48 h 所形成的氧化物的尺寸大。以上对不同氧化条件下生成的氧化物的尺寸的比较均表明氧化层表面的主要氧化物尺寸的大小与氧化温度和试样的表面粗糙度有密切关系，而与氧化时间的关系不明显。

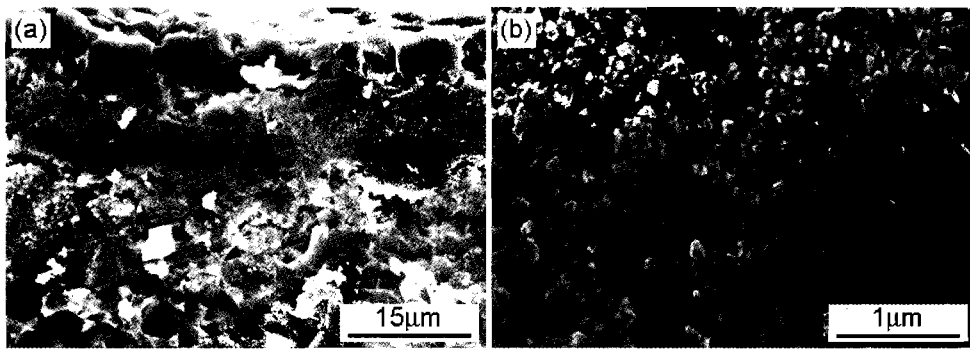


Fig.7 SEM micrographs of the fracture surface of Fe40Al/80vol%TiC oxidized at 800 °C for 65 h (a) oxidation layer and the joint composite, (b) Al_2O_3 grains in the oxidation layer(the high magnification image of the area of "B" in Fig.7a)

图 6 为 Fe40Al/88 vol%TiC 未经氧化和经不同温度氧化的氧化表层 XRD 图谱。可见,初始复合材料由 TiC 和 Fe40Al 两相组成,经 700 °C ~ 1100 °C 氧化后,TiC 基本被氧化为 TiO_2 ,图 3 ~ 图 5 中的晶体形颗粒为 TiO_2 。致密的 TiO_2 氧化层的形成是复合材料的氧化速率随氧化时间而降低的主要原因。另据文献^[13]报道, TiO_2 薄膜还具有良好的光电化学防腐特性。此外,随氧化温度的不同 Fe40Al 的氧化产物不同,在 700 °C 和 800 °C 的氧化条件下,Fe40Al 中 Fe 氧化生成 Fe_2O_3 。但随着氧化温度升高到 1100 °C, Fe_2O_3 特征峰消失,取而代之的是 FeAlTiO_5 。在 700 °C 的氧化条件下,试样表面 XRD 图谱中仍有 TiC 和 Fe40Al 特征峰,该特征信息可能是来源于氧化层下的母材。

Fe40Al 在氧化过程中通常很易形成氧化物 Al_2O_3 ^[10,14],尽管在氧化层的 XRD 图谱中没有明显的 Al_2O_3 特征峰,但对氧化层断口的 SEM 及 EDS 分析表明,氧化层中存在 Al_2O_3 。图 7a 是 Fe40Al/80 vol%TiC 经 800 °C 氧化 65 h 的氧化层断口 SEM 形貌(中上部为氧化层,底部为复合材料),可见氧化层中存在细小的颗粒相,图 7b 是图 7a 中方框区域位置的高倍 SEM 形貌。该相经 EDS 分析发现富 Al 和 O,贫 Fe。根据 Fe40Al 中的 Al 易氧化成 Al_2O_3 的特性,可推断该细小颗粒相为 Al_2O_3 。由于其含量有限,未在 XRD 检测中表现出来。

Montealegre 等^[14]对 Fe40Al 合金在高温下氧化特性的研究表明,Fe40Al 合金在 900 °C ~ 1100 °C 的氧化增重和时间的关系也遵从式(1)所示的幂函数关系,但幂指数 n 在 0.3 ~ 0.5 范围。本研究中 Fe40Al/TiC 复合材料在 800 °C ~ 900 °C 的氧化速率幂指数 n 在 0.63 ~ 0.75,这表明复合材料的抗氧化能力随氧化时间的延长而提高的能力不及

Fe40Al 合金。在同样氧化温度下,Fe40Al 合金的氧化增重^[14]也要比 Fe40Al/TiC 小得多,这主要是由于 TiC 的抗高温氧化能力不及 Fe40Al。可见,Fe40Al 含量增加,有利于复合材料抗氧化能力的提高。Fe40Al/TiC 复合材料中的 TiC 含量高,其高温氧化在很大程度上受 TiC 氧化成为 TiO_2 这一过程所控制。

4 结论

Fe40Al/80 vol% ~ 88 vol%TiC 复合材料的氧化速度和氧化时间呈幂函数关系,幂指数系数为 0.63 ~ 0.75。随氧化时间延长,材料的氧化速率降低。氧化层主要由致密的 TiO_2 组成,氧化层和复合材料基体结合致密。Fe40Al 中 Fe 在较低温度下氧化生成 Fe_2O_3 ,在较高温度下氧化生成 FeAlTiO_5 ,氧化层中还存在少量细小的 Al_2O_3 颗粒。Fe40Al/80 vol% ~ 88 vol%TiC 在 900 °C 的氧化速度比 Co/64 vol% WC 金属陶瓷小一个数量级。 TiO_2 颗粒大小随氧化温度和材料表面粗糙度的增大而增加。随氧化温度的升高,复合材料的氧化速率增加。复合材料中 Fe40Al 含量的增加有利于复合材料抗氧化能力的提高。

参考文献

- [1] Durlu N. Titanium carbide based composites for high temperature application [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 1999, 19: 2415-2419
- [2] Plucknett K P, Becher P F, Waters S B. Flexure strength of melt-infiltration-processed titanium carbide/nickel aluminide composites [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81(7): 1839-1844
- [3] Holleck H. Constitutional aspects in the development of new hard materials[A]. In Science of Hard Materials [C]. Viswanadham P K, Rowcliff D G, Gurland J, ed. New York: Plenum Press, 1981
- [4] Farooq T, Davies T J. Tungsten carbides hardmetals cemented with ferroalloys [J]. The Int. J. Pow. Metall., 1991, 27 (4): 347-355

- [5] Becher P F, Plucknett K P. Properties of Ni₃Al-bonded titanium carbide ceramics [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, 18: 395-400
- [6] Krasnowski M, Witek A, Kulik T. The FeAl-30%TiC nanocomposite produced by mechanical alloying and hot-pressing consolidation [J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 371-376
- [7] Gao M X, Oliveira F J, Pan Y, et al. Strength improvement and fracture mechanism in Fe40Al/TiC composites with high content of TiC [J]. *Intermetallics*, 2005, 13: 460-466
- [8] Gao M X, Pan Y, Oliveira F J, et al. Interpenetrating microstructure and fracture mechanism of NiAl/TiC composites by pressureless melt infiltration [J]. *Mater. Letters*, 2004, 58: 1761-1765
- [9] Gao M X, Pan Y, Oliveira F J, Baptista J L, Vieira J M. High strength TiC matrix Fe28Al toughened composites prepared by spontaneous melt infiltration [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, 3853-3859
- [10] Chen G L, Lin J P. *Structure Materials of Ordered Intermetallics* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, Oct. 1999
(陈国良, 林均品著. 有序金属间化合物结构材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999)
- [11] Meng F J, Xu B S, Zhu S, et al. Oxidation behavior of Fe-Al coatings produced by high velocity arc spraying at 800°C [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2004, 24(6): 368-371
(孟凡军, 徐滨士, 朱胜等. 高速电弧喷涂 Fe-Al 涂层在 800°C 下的氧化性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(6): 368-371)
- [12] Li M J, Sun X F, Guan H R, et al. High temperature oxidation behavior of (Ni, Pd)Al coating [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2003, 23(1): 13-16
(李猛进, 孙晓峰, 管恒荣等. (Ni, Pd)Al 涂层的高温氧化[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(1): 13-16)
- [13] Wu P F, Li M C, Shen J N, et al. Photo-electrochemical anticorrosion effect of anodic TiO₂ films [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2005, 25(1): 54-57
(武朋飞, 李谋成, 沈嘉年等. 阳极氧化二氧化钛薄膜的光电化学防腐特性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(1): 54-57)
- [14] Montealegre M A, González-Carrasco J L, Muñoz-Morris M A. Oxidation behaviour of Fe40Al alloy strip [J]. *Intermetallics*, 2001, 9(6): 487-492

HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOR OF Fe40Al/TiC COMPOSITES

GAO Mingxia, Zhang Shengcai, SHEN Zhiqiang, ZHANG Huage, YU Feng, PAN Yi
(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: TiC matrix Fe40Al intermetallic composites were made by spontaneous infiltration. The oxidation kinetics of Fe40Al/80vol%-88vol%TiC composites were investigated by means of conducting the oxidation experiments in air at temperature of 700 °C ~ 1100 °C for up to 65 hours, and measuring the variations of the weight gains of the composites with the oxidation times. The microstructure evolution of the composites during the oxidation processing was studied by using SEM/EDS and XRD. The effect of the surface roughness of the composites on the oxidation behavior was also studied. The results show that, the weight gain data were fitted a power type law with the oxidation time with power coefficients ranging 0.63 ~ 0.75, the oxidation rate decreased with increasing the oxidation time. The oxidation layer was mainly composed of dense crystalline TiO₂, the crystalline size of TiO₂ was effected by the oxidation temperature and the surface roughness of the composites.

Keywords: composite, Fe40Al, TiC, oxidation, microstructure, kinetic