

用混合元素粉末冶金法制备高 Nb 含量 TiAl 金属间化合物过程中的反应机理

姚 勋, 郑逸锋, 梁加淼, 张德良

(上海交通大学 材料与工程学院 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 对不同烧结温度下制备出的 Ti、Al、Nb 混合粉烧结坯的显微结构进行研究。结果表明, 高 Nb 含量 TiAl 金属间化合物制备过程中, 铝熔化后包裹在 Ti 与 Nb 颗粒表面, Ti 原子与 Al 原子相互扩散, Ti-Al 反应随着温度的升高, 反应程度不断升高。同一温度下的 Ti-Al 反应并不是单一反应, 而是多种 Ti-Al 系反应共存。在 1 200 °C 反应中, Ti 基本反应完全, 但是单相 Nb 依然存在。在 1 000 °C 反应后, 依然有单相 α -Ti 存在, 从而有望提高烧结后材料的可加工性能。

关键词: TiAl 金属间化合物; 粉末冶金; 元素粉末反应; 反应机理

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Reaction mechanism in fabrication of high Nb containing TiAl intermetallic by blending element powder metallurgy

YAO Xun, ZHENG Yi-feng, LIANG Jia-miao, ZHANG De-liang

(The State Key Laboratory of Metal Matrix Composites,

School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Compacts of Ti, Al, Nb elemental powder blend sintered at temperatures of 800–1 200 °C were characterized and analyzed. The results show that molten Al liquid first coats the Ti and Nb powder particles, and then inter-diffusion happens between Ti and Al phases during the preparation of high Nb containing TiAl intermetallic. The extent of the reaction becomes larger at a higher temperature. Multiple reactions happen during sintering. Ti particles are consumed by the reactions at 1 200 °C, but the Nb phase still exist. The α -Ti phase still exist after sintering at 1 000 °C, showing the sintered powder compact may have excellent workability.

Key words: TiAl intermetallics; powder metallurgy; elemental powder reactions; reaction mechanism

TiAl 金属间化合物具有低密度、高熔点, 极好的高温强度、抗氧化性以及抗蠕变性能, 已成为最具潜力的高温结构材料之一^[1-2]。Nb 在 TiAl 基体中具有改善其高温力学性能的作用。目前, 主要采用铸锭冶金的方法制备高 Nb 含量 TiAl 金属间化合物, 但是铸锭冶金制备的材料会引起宏观偏析^[3]。用粉末冶金的方法制备 TiAl 金属间化合物则可以有效地避免偏析。粉末冶金制备 TiAl 金属间化合物主要包括预合金粉制备以及元素粉末反应制备。预合金粉末制备法需要首

先制备具有目标合金成分的粉末, 而元素粉末法添加合金元素非常方便并且制备成本更低, 具有较好的应用前景。高 Nb 含量 TiAl 金属间化合物的可加工性能较差^[4]。利用元素粉末的不完全反应, 保留一部分的 Ti 相, 利用 Ti 相的良好塑性使中间体材料具有良好的热加工性能, 待材料被热加工成目标形状后, 再对材料进行热处理从而可以得到为实现最好材料使用性能所需的优化显微结构。本文作者研究了 Ti, Al, Nb 元素粉末反应机制, 及反应程度与可加工性能的关系。

1 实验

本实验中材料的名义成分为 Ti-45Al-8Nb(原子数分数, %)。实验中使用的钛粉为旋转电极法生产, 其平均粒度为 75 μm 。Al 粉是雾化铝粉, 其平均粒度为 45 μm 。Nb 粉的平均粒度为 45 μm 。将 Ti, Al, Nb 粉末用混粉机混合 12 h。混合后的粉末用 500 MPa 压力压制成 28 mm 直径高 30 mm 的粉末压坯。将粉末压坯放入真空管式炉中在 800 $^{\circ}\text{C}$ 、1 000 $^{\circ}\text{C}$ 以及 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 分别加热 1 h。加热过程中全程使用氩气作为保护气体。烧结后的试样, 经过机械抛光, 用 SEM 对其进行结构分析并用 XRD 对其进行物相分析。

2 结果与讨论

图 1 所示为 Ti-45Al-8Nb 粉末坯分别在 800 $^{\circ}\text{C}$ 、1 000 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 1 h 后的横截面形貌及 XRD 图谱。由图 1(a)可以看出, 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后, 铝颗粒熔化消失, 铝相在圆形钛粉末颗粒周围和不规则形状的 Nb 粉末颗粒周围包裹形成蜂窝状组织。如图 1(b)所示, 在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后, 蜂窝区域变薄。在 1 200 $^{\circ}\text{C}$

烧结后, 蜂窝区域变得极薄, 部分圆形颗粒外表面不再有蜂窝状区域, 并且白色 Nb 富集区域变少, 颗粒与颗粒之间的连接现象变的明显。从烧结样品的 SEM 图中都可以看到较大的孔隙, 这是由 Al 液反应完全后留下的。图 1(d)所示为 Ti-45Al-8Nb 在不同温度烧结的样品的 XRD 图谱。800 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后出现的相为 α -Ti, Nb, Al_3Nb 以及 Al_3Ti , Al 已经完全消失。在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后, 出现了 γ 相以及 α_2 相。当烧结温度升高到 1 200 $^{\circ}\text{C}$, 又重新出现了 α -Ti。粉末坯在 800 $^{\circ}\text{C}$ 反应时, Al 粉末颗粒完全熔化, 液相铝与 Nb 和 Ti 粉末颗粒反应, 分别形成了 Al_3Nb 以及 Al_3Ti , 但是反应不完全, 依然有大量的 Ti 与 Nb 单相存在。当温度升高后, Al_3Ti -Ti 反应和 Al_3Nb -Nb 反应加剧, 分别消耗单相的 Ti 与 Nb, 使得 Ti 与 Nb 的含量减少并形成 γ 相以及 α_2 相。当反应温度继续升高, 根据相图, 此时反应进入 α 与 γ 两相区, 析出新的 α 相。

图 2 所示为 800 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的样品的 SEM 照片和对应的 EDS 面扫能谱。从图 2 可以看出: 富铝相附着在圆形的钛颗粒表面形成了蜂窝环形结构, 而钛元素的分布说明这层环形结构内也含有钛, 说明 Al 相和 Ti 相发生了反应, 同样 Nb 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时也已经发生了扩散, 证明 Nb 与 Al 之间也已经发生了反应, 但是反应程度不高, 球状的纯 Ti 粉末颗粒和岛状的纯 Nb 粉末颗粒还基本保持原来的形状。EDS 半定量分析(表 1) 表明,

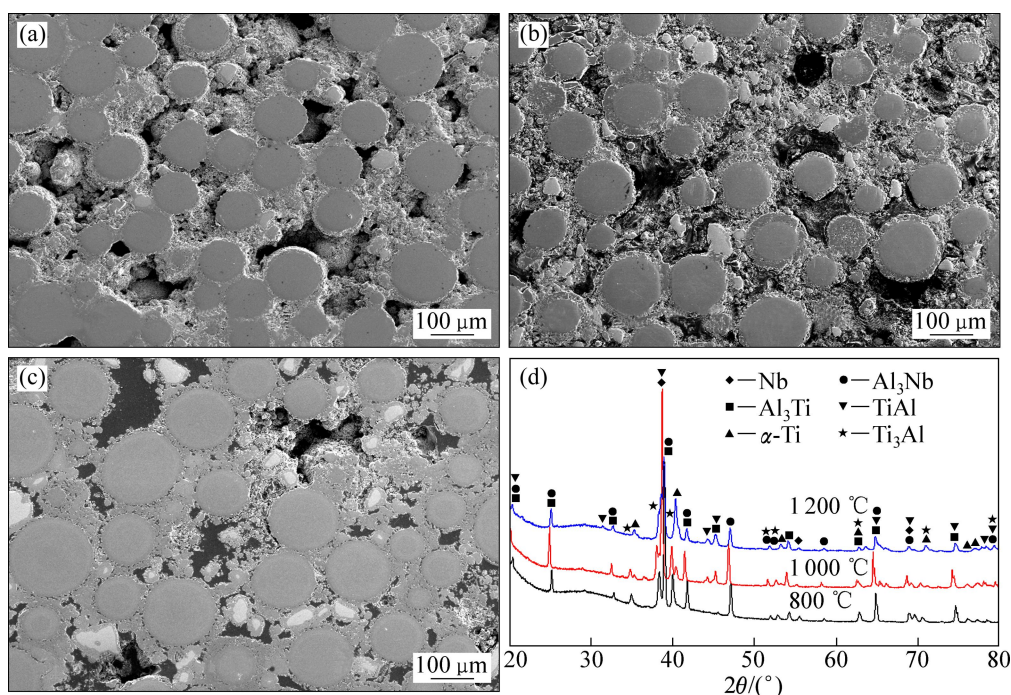


图 1 Ti-45Al-8Nb 合金在不同温度烧结 1 h 后粉末压坯横截面形貌与 XRD 谱

Fig. 1 Morphologies and XRD patterns of Ti-45Al-8Nb sintering at different temperature for 1h: (a) 800 $^{\circ}\text{C}$; (b) 1 000 $^{\circ}\text{C}$; (c) 1 200 $^{\circ}\text{C}$; (d) XRD patterns for sintering at 800, 1 000 and 1 200 $^{\circ}\text{C}$

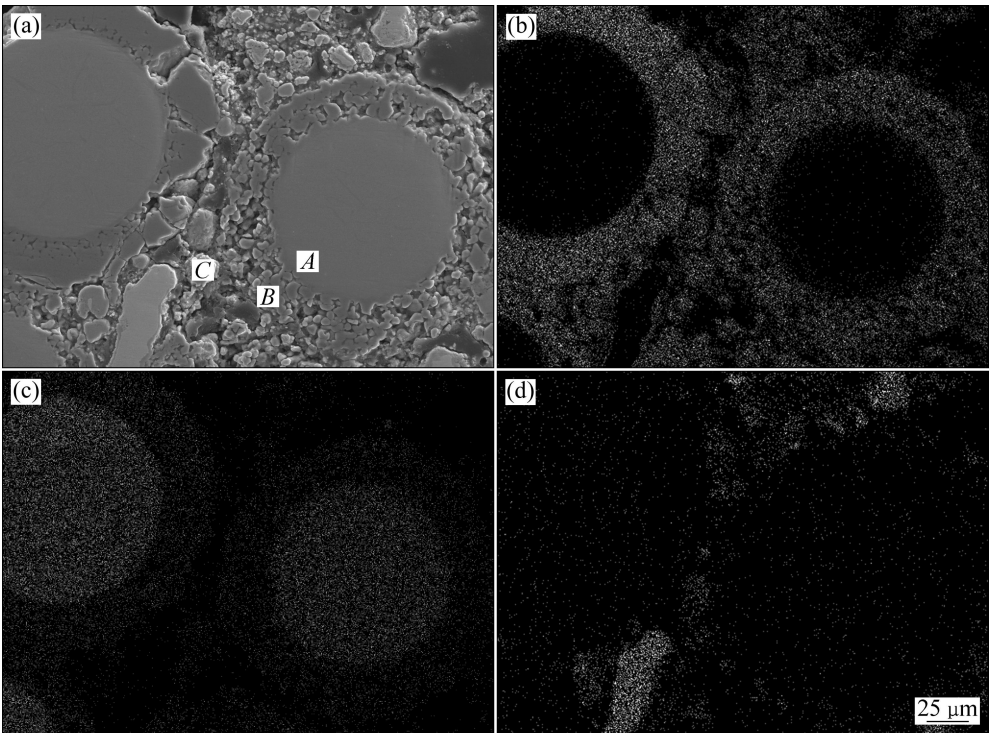


图 2 Ti-45Al-8Nb 在 800 °C 烧结 1 h 后粉末压坯样品横截面的 SEM 和 EDS 面扫描图

Fig. 2 Morphology and EDS mappings of Ti-45Al-8Nb sintering at 800 °C for 1 h: (a) Morphology image; (b) Al distribution; (c) Ti distribution; (d) Nb distribution

表 1 图 2 所示区域 EDS 分析

Table 1 EDS analysis at regions shown in Fig. 2 (molar fraction, %)

Region	Ti	Al	Nb
A	87.2	12.8	0
B	25.4	73.7	0.9
C	11.7	73.0	15.3

在 Ti 颗粒的表面形成了 Ti_3Al (A 点位置)，而在 Ti 颗粒的外部则是 TiAl_3 (B 点)，在岛状 Nb 的外圈，Nb 已经与 Al 发生了反应。

当烧结温度升高到 1 000 °C 时(图 4)，相之间的反应加剧，Ti 与 Al 之间相互扩散的区域明显增大，Ti 粉末颗粒中心已经有少量 Al 原子，但 Nb 颗粒中心还没有其他元素。当烧结温度升高到 1 200 °C 时(图 5)，大量的 Al 元素出现在 Ti 颗粒的中心区域，表明所有的 Ti 颗粒都参与了反应。但是一些 Nb 颗粒中心依然没有其他元素，说明 Al 和 Ti 在 Nb 相中的扩散速度较慢。这与铌的熔点比钛高相一致。从以上分析可知，Ti, Al, Nb 之间的反应并不是单纯的 Ti 与 Al 反应生成 TiAl_3 或 TiAl 或者是 Ti_3Al ，而是这几种生成物都存在于每个温度的反应中。当温度升高到 Al 熔点以上

时，Al 开始熔化。Al 液包覆在 Ti 颗粒以及 Nb 颗粒周围与 Ti 和 Nb 颗粒相互扩散，发生反应。反应开始后，Ti 原子快速向 Al 液中扩散造成 Al 液中 Ti 浓度升高，根据 Ti-Al 二元相图(图 3)， $\text{Al}(\text{Ti})$ 熔点随着 Ti 原子的进入逐渐升高，当 $\text{Al}(\text{Ti})$ 液体熔点升高到 800 °C 时， $\text{Al}(\text{Ti})$ 液体凝固，变成固体。凝固后的 $\text{Al}(\text{Ti})$ 继续与 Ti 发生反应，生成 Al_3Ti 。同时 Al 原子也向 Ti

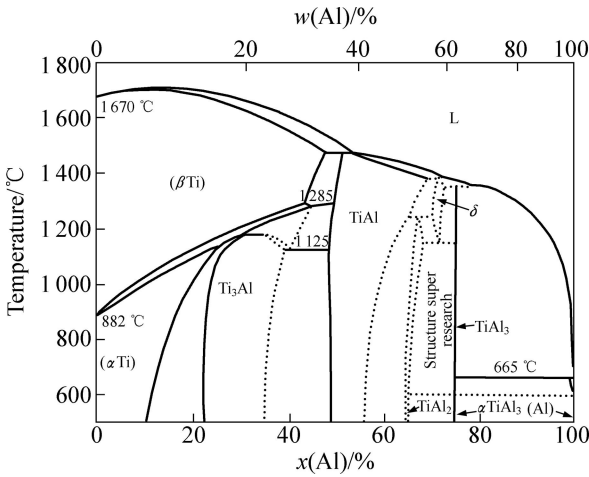


图 3 Ti-Al 二元相图^[5]

Fig. 3 Ti-Al phase diagram^[5]

颗粒中扩散,但由于扩散速度有限,Al 的含量随着距离 Ti 颗粒中心距离越近就越小。

Ti 在 Al 中的扩散速率与 Al 在 Ti 中的不同,所以 Al(Ti)和 Ti 的扩散反应会因为 Kirkendall 效应留下大量孔隙的,导致蜂窝状结构的形成。同样的情况也发生在 1 000 ℃以及 1 200 ℃下烧结过程。随着温度的升高, Ti-Al 反应程度加剧, Al 在 Ti 中以及 Nb 中的扩散不断进行,但 Al 元素在 Ti 颗粒中的含量与靠近 Ti 颗粒中心位置的远近一直保持前文叙述的关系。在本研究的实验中, 800~1 200 ℃烧结时均出现了 Al_3Nb 。这与 WANG 等^[6]的实验结果不一致。其原因可能是烧结方法不同。压制过程中,粉末颗粒之间直接的接触更加完全使得 Al-Nb 反应进行程度更高,因而使得在烧结过程中生成的 Al_3Nb 被转化成了更高阶的生成物。

实验证实, Ti-45Al-8Nb 粉末坯在 800 和 1 000 ℃烧结 1 h 后依然保存一定量的 $\alpha\text{-Ti}$ 。众所周知, TiAl 金属间化合物的可加工性能较差,利用烧结反应后,保留一定量的 $\alpha\text{-Ti}$ 。期望在热加工的过程中,利用 Ti 的塑性,提高材料的可加工性能。待材料成型后,对其进行适当的热处理,可以得到优化的组织结构。

表 2 图 4 所示区域 EDS 分析
Table 2 EDS analysis at regions shown in Fig. 4 (molar fraction, %)

Region	Ti	Al	Nb
A	95.4	4.6	0
B	68.6	31.4	0
C	12.6	71.2	16.2
D	0	0	100

表 3 图 5 所示区域 EDS 分析
Table 3 EDS analysis at regions shown in Fig. 5 (molar fraction, %)

Region	Ti	Al	Nb
A	81.8	18.2	0
B	66.1	33.9	0
C	51.6	44.1	4.3
D	0.66	72.2	27.16
E	0	0	100

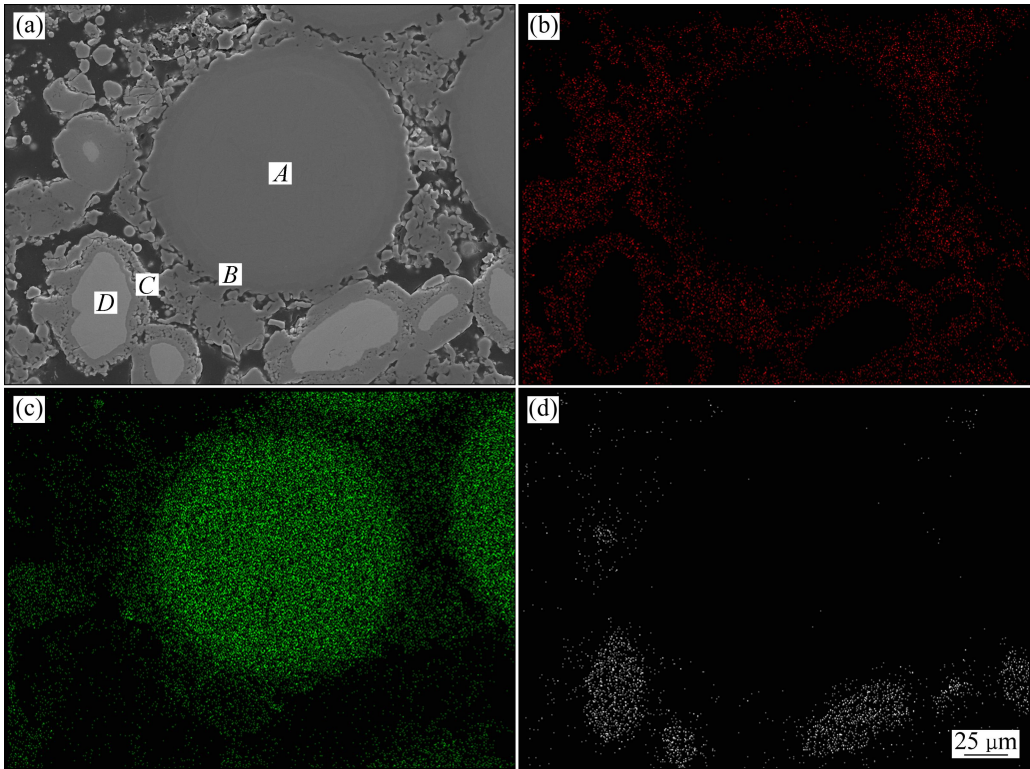


图 4 Ti-45Al-8Nb 在 1 000 ℃烧结 1 h 后的粉末压坯横截面的 SEM 图和 EDS 面扫描图形貌 SEM 图
Fig. 4 Morphology and EDS mappings of Ti-45Al-8Nb sintering at 1 000 ℃ for 1 h: (a) Morphology image; (b) Al distribution; (c) Ti distribution; (d) Nb distribution

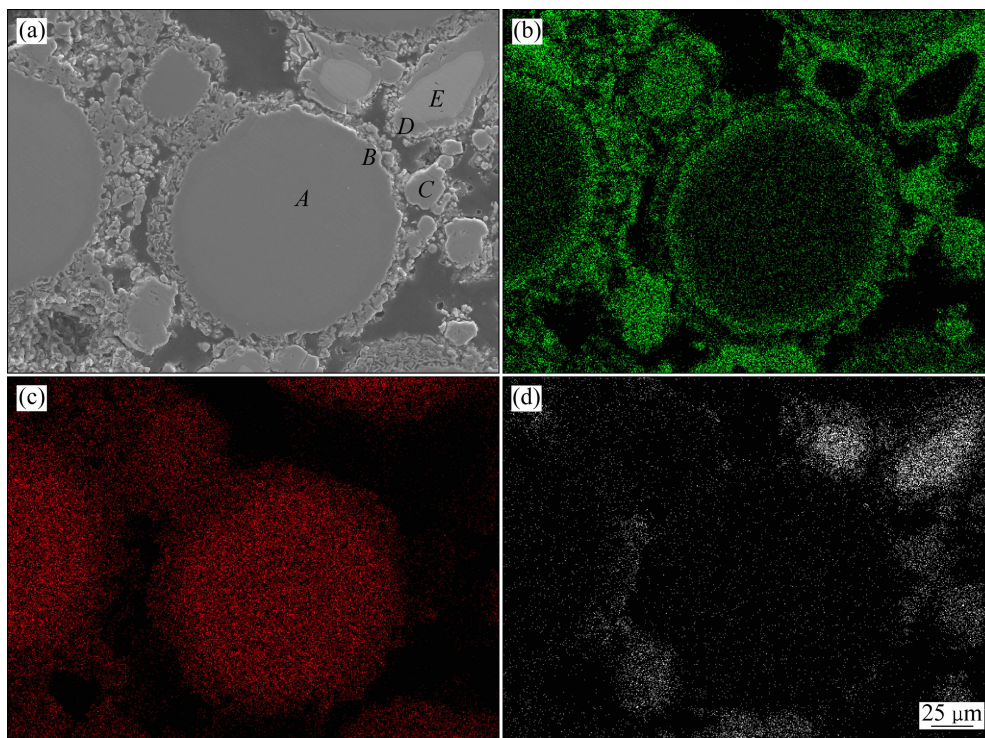


图 5 Ti-45Al-8Nb 在 1 200 °C 加热 1 h 后的 EDS 面扫描分布结果

Fig. 5 Morphology and EDS mapping distribution results of Ti-45Al-8Nb sintering at 1 200 °C for 1 h: (a) Morphology image; (b) Al distribution; (c) Ti distribution; (d) Nb distribution

3 结论

1) 高 Nb 含量 TiAl 金属间化合物元素粉末的反应中, 铝液熔化包裹在 Ti 与 Nb 颗粒表面, Ti-Al 反应随着温度的升高, 反应程度不断升高。

2) 同一温度下的 Ti-Al 反应并不是单一某种反应, 而是多种 Ti-Al 系反应共存。

3) 在 1 200 °C 反应中, Ti 基本反应完全, 但是单相 Nb 依然存在。而在 1 000 °C 反应后, 依然有单相 α -Ti 存在, 有望提高材料的可加工性能。

REFERENCES

[1] PARANSKY E, GUTMANAS E Y, GOTMAN I, et al. Pressure assisted reactive synthesis of titanium aluminides from dense

50Al-50Ti elemental powder blends[J]. Metall Mater Trans A, 1996, 27: 2130–2139.

[2] CHEN G, SUN Z, ZHOU X. Oxidation of intermetallic alloys in Nb-Ti-Al ternary system[J]. Corrosion, 1992, 48(11): 939–946.

[3] YAN Yun-qi, ZHANG Zhen-qi, LUO Guo-zhen, et al. Microstructures observation and hot compressing tests of TiAl based alloy containing high Nb[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 280: 187–191.

[4] LIU Z C, LIN J P, LI S J, et al. Effects of Nb and Al on the microstructures and mechanical properties of high Nb containing TiAl base alloys[J]. Intermetallics, 2002, 10: 653–659.

[5] DJANARTHANY S. An overview of monolithic titanium aluminides based on Ti3Al and TiAl[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 72: 301–319.

[6] WANG Yan-hang, LIN Jun-pin. Reaction mechanism in high Nb containing TiAl alloy by elemental powder metallurgy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16: 853–857.

(编辑 赵 俊)