

[文章编号] 1004-0609(2001)01-0055-04

Ti/Al 二元粉末的机械合金化^①

李小强, 胡连喜, 王尔德

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

[摘 要] 采用自制球磨机机械合金化 Ti/Al 二元粉末, 研究了机械合金化过程中粉末结构的变化。结果表明: $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ 混合粉经高能球磨后, 颗粒尺寸迅速增大, 而后快速下降, Ti, Al 晶粒各自逐渐细化至纳米尺寸; 进一步球磨, 颗粒尺寸减小甚微; 晶粒尺寸进一步细化导致形成非晶, 但在此过程中并没有发现 Ti-Al 金属间化合物的形成; 随球磨时间的延长, 粉末显微硬度开始略有下降, 然后迅速增加, 在基本形成非晶后, 保持恒定值。

[关键词] Ti/Al 粉末; 机械合金化; 组织结构

[中图分类号] TF 806.5

[文献标识码] A

TiAl 金属间化合物特别是成分近等原子数时, 因其轻质、高温强度好、抗蠕变和抗氧化能力强, 有希望在航空、航天以及汽车工业等领域得到广泛应用^[1, 2]。由于该类金属间化合物的塑性差, 通常延伸率仅为 1%~3%, 即使经过合金化和复杂的热-机械工艺处理, 延伸率也只能达到 5%^[3~5]。为了改善其综合性能, 近年来国内外发展了一系列新技术、新方法, 如快速冷凝、沉淀强韧化和弥散强韧化, 特别是粉末冶金方面, 机械合金化方法得到了广泛重视。它作为一种新兴粉末加工技术可直接通过固态下处理制造合金, 尤其是能使不互溶组元合金化, 而且其颗粒尺寸和成分易得到精确控制, 是一种较为理想的弥散强化复合技术, 尤其适用于合成金属间化合物^[6~8]。目前制备 TiAl 金属间化合物多采用铸造加后续处理的方法, 工艺较为复杂, 即使如此也难以达到应用要求^[9, 10], 而有关粉末冶金技术制备的报道极少, 故有必要进一步对其深入研究。

1 试验

将纯度为 99.5%, < 74 μm 的 Al 和 Ti 粉末, 按摩尔比 1:1 配料在低能混粉机中混合 72 h, 再在自制的 MJ-1 型高能搅拌式球磨机中分别以 100, 250, 300, 400 和 500 r/min 的转速进行机械球磨。磨球为 GCr15, 其直径为 8 mm, 球料比(质量比)为 20:1, 球磨时采用氩气保护。经不同时间球磨的混合粉(合金粉)在压力 1000 MPa、保压 3 min 的条件下冷压成直径 10 mm 的小圆片。

X 射线衍射分析在 Rigaku D/max-rB 衍射仪上进行, Cu 靶, 加速电压 50 kV; 扫描电镜试验在日立 S-570 上进行, 加速电压 20 kV。试样颗粒尺寸取 100 个颗粒的平均值。试样均为直接球磨粉末体。

透射电镜分析在 Philips EM420 上进行, 加速电压 100 kV, 试样部分为球磨粉末冷压坯经离子减薄而成。硬度测试在国产 HX-1000 型显微硬度计上进行, 每个试样的硬度值取其上 7 个点的平均值。

2 结果与分析

Ti 粉和 Al 粉按摩尔比 1:1 配制后, 经 72 h 低能混粉后, 使得钛和铝的粉末分布均匀, 而各自的宏观形貌和微观结构均无明显变化, Ti 粉仍为原来的海绵状, 而 Al 粉也仍呈原来的球状, 各自的颗粒尺寸没有观察到明显的变化, 这为高能机械球磨时钛、铝粉末的均匀合金化提供了保障。

$\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ 混合粉经高能机械球磨后, 粉末颗粒尺寸发生了明显的变化, 如图 1 所示。在球磨初期, 钛、铝粉末在高速磨球的碾压轧制和冷锻作用下, 相互焊合在一起, 形成了片层状 Ti-Al 二元复合粉, 此时因粉末加工硬化程度很小, 粉末中的缺陷少, 两种粉末只是简单的粘合在一起, 并不发生粉末的破断, 因此粉末尺寸出现急速增加现象。随着球磨时间的延长, 冷加工作用急剧增加, 复合粉塑性变形显著增大, 在复合颗粒中造成了极大的应力、应变, 使得其中产生了大量缺陷。这些缺陷的存在很容易诱发微裂纹(如图 2 所示), 并由于加工硬化粉末变得越来越脆, 从而复合粉在进一步的球磨中

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59875015)

[收稿日期] 2000-05-19; [修订日期] 2000-07-24

[作者简介] 李小强(1972-), 男, 博士研究生。

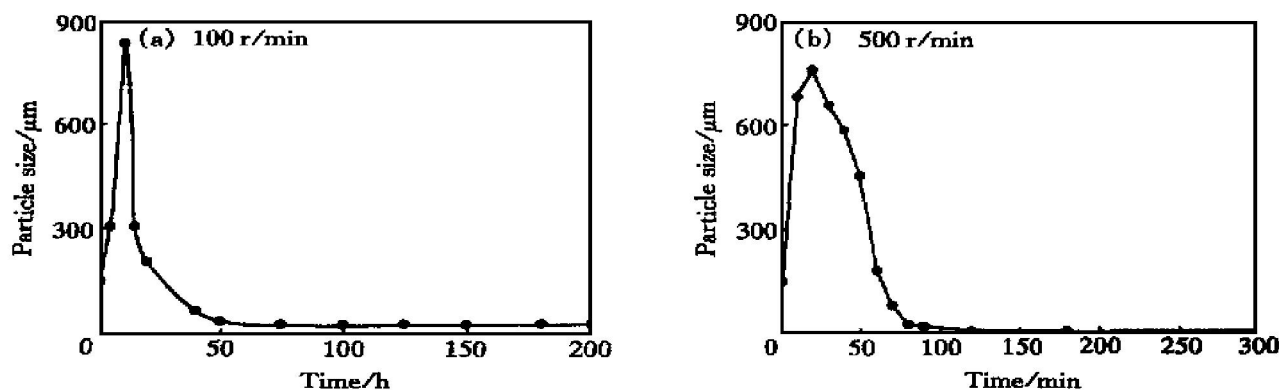


图 1 不同球磨速度下球磨时间对 $Ti_{50}Al_{50}$ 粉末颗粒尺寸的影响

Fig. 1 Effect of milling time on particle size of $Ti_{50}Al_{50}$ composite powders under different milling velocities

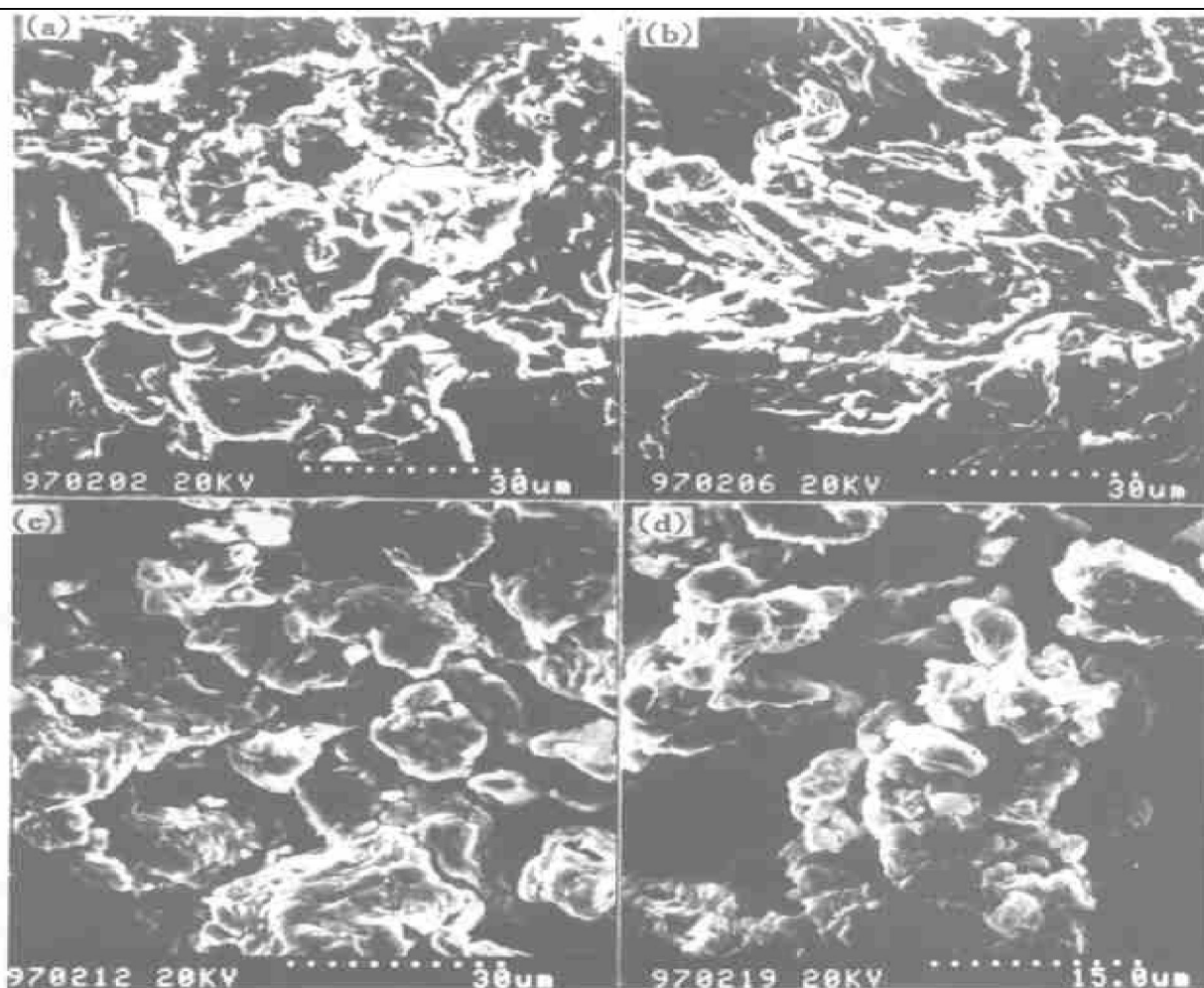


图 2 不同机械合金化时间后 Ti/Al 复合粉的形貌(500 r/min)

Fig. 2 Morphologies of Ti/Al composite powders after different milling times

(a) -10 min; (b) -30 min; (c) -1 h; (d) -3 h

因磨球的冲击作用而发生了断裂, 断裂后的粉末又在磨球的作用下重新焊合。焊合—断裂一再焊合, 这样反复循环, 当首次出现断裂频率和焊合相等时, 则复合粉的尺寸达到最大, 此时粉末尺寸可达原始粉末的 4~5 倍, 个别颗粒甚至高达 10 倍左右。球磨时间的增加使得断裂程度增大, 所以复合粉的尺寸又会迅速下降。当再次达到焊合与断裂平

衡时, 粉末颗粒尺寸将不再随时间呈明显变化, 此时粉末颗粒可细至几个微米。从图 1 中不难看出, 球磨速度的增加不仅加快了粉末颗粒尺寸的变化进程, 而且对两次平衡时粉末颗粒尺寸的大小起着决定性作用。球磨速度越快, 粉末颗粒两次平衡尺寸越小。这是因为球磨速度越大意味着外加能量越大, 即球速越高, 从而粉末被碰撞的频率越高, 而

且每次碰撞产生的变形量越大, 加速了粉末焊合和断裂的速度; 平衡尺寸的减小可能是由于球磨速度增加引起的断裂程度要比焊合程度强造成的。

如图 3 所示, 在同一球磨速度下, 随球磨时间的增加, 钛和铝的衍射峰半高宽明显加宽, 可根据单波长方法^[11] 计算出钛、铝粉末晶粒尺寸。如图 4 所示, 在球磨初期, 钛、铝晶粒度下降较快, 随后逐渐变缓, 而且还注意到钛晶粒度下降速度较铝的要慢。这是因为球磨初期粉末晶粒度较大, 晶粒里易累积位错和晶格畸变等微观缺陷, 逐渐形成亚结构, 细化了晶粒; 初期在磨球的作用下钛与铝冷结合在一起, 此时铝的硬度较钛的低, 钛多以镶嵌的形式与铝相结合, 相比之下钛的变形程度较低, 晶格畸变和位错的堆积程度因此也较低, 故晶粒细

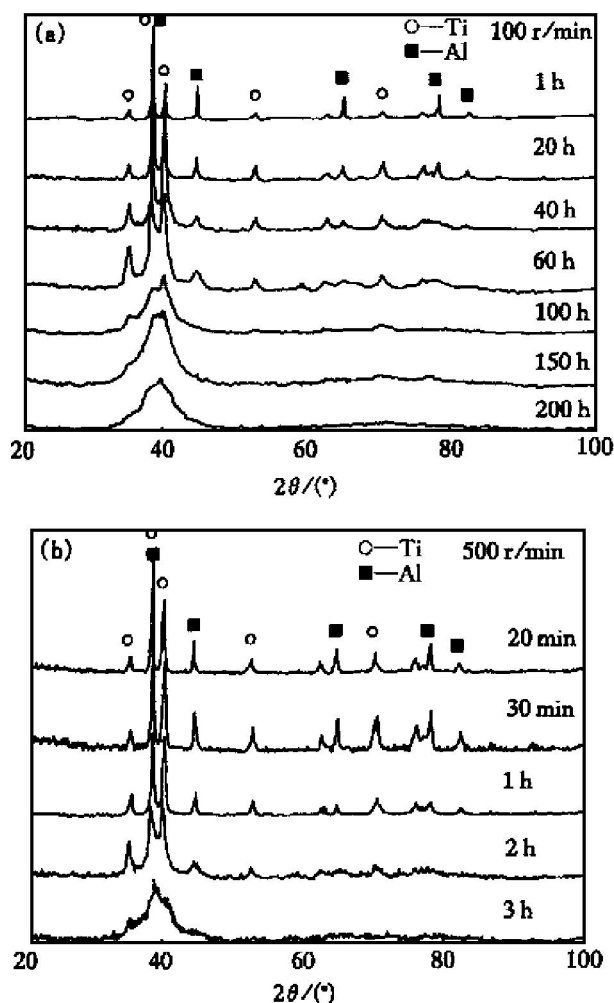


图 3 不同球磨速度下不同球磨时间 Ti/Al 复合粉的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Ti/Al composite powders under different milling velocities after different milling times

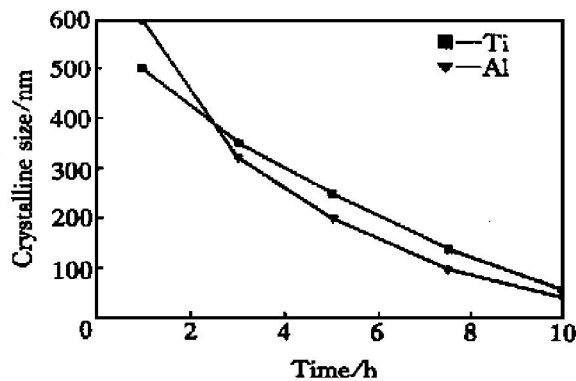


图 4 钛、铝晶粒尺寸随机械合金化时间的变化(250 r/min)

Fig. 4 Dependence of crystalline size of Ti and Al on mechanical alloying time

化速率较铝要低; 而一旦晶粒细化至纳米级时, 位错易滑移到晶界以降低晶体内能, 位错很难再在晶粒中堆积, 故细化速度降低。而晶粒的进一步细化最终形成了非晶。

从图 3 不难看出, 无论是在 100 r/min 还是在 500 r/min 的球磨速度下, 直至形成了非晶后从衍射峰仍未观察到有 TiAl_3 , TiAl , Ti_3Al 等金属间化合物形成, 该结论与其他许多研究者的结论并不一致。这可能与本实验机械合金化过程中较好的冷却效果有关。

如上所述, 由于位错和晶格畸变的增加, 晶粒的细化导致了粉末硬度发生相应的改变(如图 5 所示)。当近非晶时粉末的硬度趋于恒定, 达 780 HV, 比起始混合粉高 10 倍左右。近非晶时粉末的晶粒尺寸已非常小, 晶界较原始粉末有了极大丰富, 晶内的空位微观缺陷密集, 因而硬度较大。进一步形成非晶, 相比而言此时非晶并无大变化, 故硬度不再明显增加。不过在机械合金化初期, 无论在低速还是高速球磨下, 均存在硬度明显下降的现象, 这是由于此时 Ti, Al 粉末加工硬化程度小, 相互粘结形成较大的复合粉末颗粒, 且界面结合力较弱的原因造成的。

3 结论

- 1) 随球磨时间的增加, Ti/Al 二元复合粉末的颗粒尺寸快速增大, 而后又迅速减小, 最终趋于定值, 且高速球磨较低速球磨的颗粒尺寸要小。
- 2) 球磨时间的增加导致了 Ti, Al 晶粒各自迅速细化至纳米级, 进一步球磨形成非晶。
- 3) 相应于粉末颗粒和晶粒尺寸的变化, 粉末

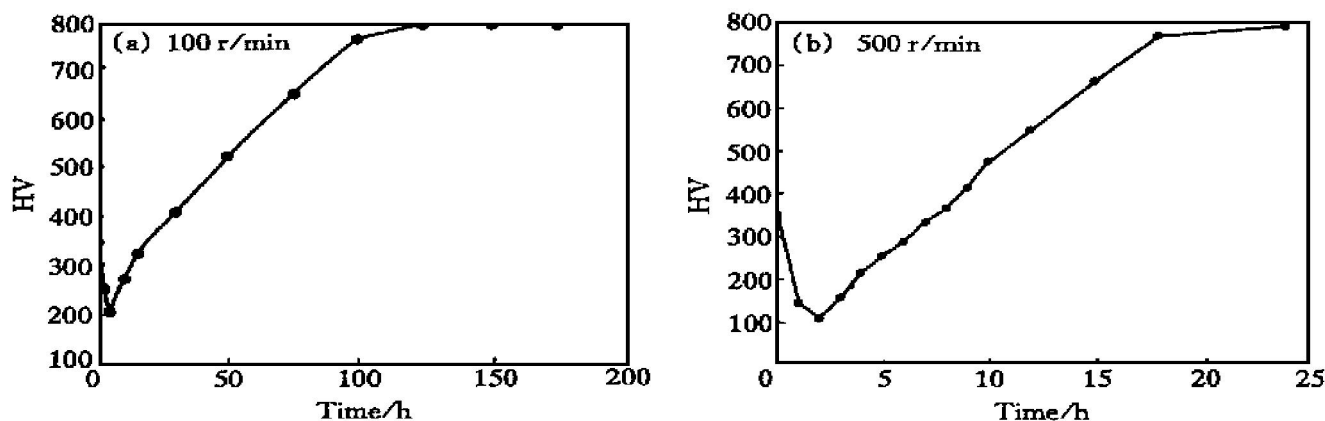


图5 不同球磨速度下 Ti/Al 粉末硬度随机械合金化时间的变化

Fig. 5 Effect of mechanical alloying time on hardness of Ti/Al composite powders at different milling velocities

的硬度也发生了显著变化, 初期有下降现象, 最终达 780HV, 比起始混合粉末要高出 10 倍。

4) 在整个合金化过程中并未发现有 Ti-Al 二元金属间化合物的形成。

[REFERENCES]

- [1] Wang Wego. Aluminum alloys for aircraft applications [J]. JOM, 1993(9): 16- 18.
- [2] London B, Larsen D L Jr, Wheeler D A, et al. Structural Intermetallics [C]. TMS, 1993. 151.
- [3] Ashida Y. Manufacturing process of TiAl sheets [J]. Light Metal, (in Japanese), 1994, 44(11): 604- 608.
- [4] Kawabata T, Fukai H and Izumi Q. Effect of ternary additions on mechanical properties of TiAl [J]. Acta Mater, 1998, 46(6): 2185- 2194.
- [5] ZHANG Di(张 荻). 热轧态 TiAl 基金属化合物超塑性变形的组织研究 [J]. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 1998, 27(4): 210 - 214.
- [6] WANG J N. The role of ledges in creep of TiAl alloys with fine lamellar structures [J]. Acta Mater, 1998, 46 (6): 188- 190.
- [7] Wang G X. An overview: TiAl-based alloys prepared by elemental powder metallurgy [J]. Powder Metallurgy, 1992, 24(4): 219- 225.
- [8] Doydhak J. Metal and intermetallic matrix composites for aerospace propulsion and power systems [J]. JOM, 1992(6): 4651.
- [9] Semiatin S L. Plastic flow behavior and microstructural development in a cast alpha-two titanium aluminide [J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23A(1): 295.
- [10] Heshmati-Manesh S. Microstructural evolution in silicon alloyed γ -TiAl alloys after thermomechanical processing [J]. Materials Science and Technology, 1999, 15(2): 144- 150.
- [11] FAN Xiong(范 雄). X-ray Diffraction of Metal(金属 X 射线学) [M]. Beijing: Mechanical Industrial Press, 1988. 103- 122.

Mechanical alloying of Ti/Al binary powders

LI Xiao-qiang, HU Lian-xi, WANG Er-de

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150001, P. R. China)

[Abstract] The changes of powder microstructures of Ti/Al binary powder during mechanical alloying were investigated. The results showed that the granular size of composite powders rapidly increases at first, and then promptly decreases, and gradually to magnitude of nanometer. After further milling, the amorphous material is formed due to grain minimizing. In the whole process, no Ti-Al intermetallic compound was found to come into being. With the milling time increasing, the microhardness decreases a little at first, and then rapidly increases, in the end it keeps a constant when amorphous microstructure is basically formed.

[Key words] Ti/Al powder; mechanical alloying; microstructure

(编辑 袁赛前)