

惰性气体雾化法制备 $TiAl_3$ 粉末的特性

刘 辛, 骆接文, 谢焕文, 蔡一湘

(广州有色金属研究院 粉末冶金研究所, 广州 510651)

摘要: 采用惰性气体雾化法制备 $TiAl_3$ 粉末, 并通过激光粒度分析仪、扫描电镜、X 射线衍射仪等研究 $TiAl_3$ 粉末的粒度分布、表面形貌及物相结构。结果表明: 粉末中值粒径(d_{50})为 $62.23\ \mu m$, 微分分布曲线呈单峰且近似于正态分布, 这是因为高雾化压力有利于熔滴的二次破碎; 大部分粉末颗粒呈球形或近球形, 粉末表面相对较为粗糙, 这是由于 $TiAl_3$ 熔液粘度较大所致; 粉末的物相结构主要是 $TiAl_3$ 相和少许 Ti_2Al_5 相, 雾化过程中较高的冷却速率抑制 Ti_2Al_5 向 $TiAl_3$ 相进行包晶转变。

关键词: $TiAl_3$ 粉末; 金属间化合物; 气雾化

中图分类号: TF 123.7 文献标志码: A

Characteristics of $TiAl_3$ powder prepared by inert gas atomization

LIU Xin, LUO Jie-wen, XIE Huan-wen, CAI Yi-xiang

(Department of Powder Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: $TiAl_3$ powder was prepared by inert gas atomization. The size distribution, surface morphologies and phase structure of the $TiAl_3$ powder were investigated by laser scattering particle size distribution analyzer, scanning electron microscopy and X-ray diffractometry, respectively. The results show that the median diameter of the powder is $62.23\ \mu m$. The differential distribution curve of powder size exhibits unimodal form and a good fit to the normal distribution, because high atomization pressure is beneficial to secondary breakup of melt. A large amount of the powders are spherical or nearly spherical, and the surface of the powder is rough, which is resulted from large viscosity of $TiAl_3$ melt. The phase structure of the powder is mainly $TiAl_3$ and a small amount of Ti_2Al_5 . The peritectic transformation from Ti_2Al_5 to $TiAl_3$ is inhibited by high cooling rate in atomization process.

Key words: $TiAl_3$ powder; intermetallic compound; gas atomization

$TiAl$ 系金属间化合物具有密度小、高温强度高和抗蠕变性能优异等特点, 作为一种新型的高温结构材料, 极有希望在先进发动机结构材料、弹体及舱体结构材料和超声速飞行器的热防护系统材料中得到应用^[1]。 $TiAl$ 系金属间化合物主要包括 $TiAl$ 、 Ti_3Al 和 $TiAl_3$, 其中 $TiAl_3$ 的密度最低($3.36\ g/cm^3$)、比强度最高、高温抗氧化性能最好, 是理想的轻质高温结构材料, 但由于室温塑性以及韧性太低, 限制了其实际应用。目前, 对 $TiAl_3$ 的应用研究主要是将其作为复合

材料的基体、增强体和耐腐蚀高温涂层薄膜等方面^[2-4]。此外, $TiAl_3$ 粉末还可以作为催化剂以改善储氢材料的性能^[5]。

目前, 制取 $TiAl_3$ 金属间化合物的方法如下: 熔炼法、机械合金化法和自蔓延高温合成法等^[6]。其中, 机械合金化法作为制备 $TiAl_3$ 粉末简单有效的方法, 其缺点是容易导致杂质污染问题并且不利于大规模工业生产。气雾化技术由于其制备的粉末具有纯度高、氧含量低、粉末粒度可控、生产成本低以及球形度高

等优点，已成为高性能及特种合金粉末制备技术的主要发展方向^[7]。本文作者采用惰性气体雾化法制备TiAl₃粉末，并对粉末特性进行了表征。

1 实验

实验采用纯度为一级的海绵钛和电解铝为原料，按照Ti与Al质量比为37.1:62.9配成合金原料后在中频感应熔炼炉内熔化，采用氧化镁坩埚进行熔炼，熔炼前先抽真空，然后充入氩气保护。待原料充分熔化并达到1500℃后，将得到的合金熔液浇入中间包开始雾化。所用雾化介质为纯氩气，雾化压力为5.5 MPa，雾化结束后，将雾化罐和旋风分离器内的粉末混合，经标准筛筛选后称取粒径小于154 μm的粉末作为样品。

采用Horiba LA-950激光粒度分析仪对粉末的粒度分布进行测试，采用JEOL JSM-5910型扫描电镜观察粉末的表面形貌，采用Rigaku D/MAX-RC型X线衍射仪(Cu K_α辐射)对粉末的物相结构进行分析。

2 结果与讨论

图1所示为气雾化制备的TiAl₃合金粉末粒度分布曲线。由图1可见，在当前实验条件下，大部分粉末粒度在39.61~88.77 μm(累积分布曲线上10%和90%处的粒度分别为39.61 μm和88.77 μm)范围内，其中值粒径 d_{50} 为62.23 μm。由粉末的微分分布曲线可以看出，粉末粒度呈单峰并且近似于正态分布，而传统气雾化所得粉末粒度多呈双峰或多峰分布，这与雾化过程中金属熔滴的破碎过程有关。熔体的雾化过程大致存在初始破碎、二次破碎和冷却凝固3个阶段^[8]。熔体首先经历初始破碎，液柱被挤压成液膜，液膜在气流的作用下抽裂成丝并破碎成细小熔滴。紧接着熔滴开始二次破碎，这一阶段对粉末的最终粒径起着决定性作用。该阶段的破碎遵循Weber数准则，只有当熔滴的We数达到临界值时才能进一步发生破碎。对We数有如下定义：

$$We = \rho v^2 d / \sigma_m \quad (1)$$

式中： ρ 为气体密度； v 为气液相对速度； d 为熔滴直径； σ_m 为表面张力。由式(1)可知，We数与气液相对速度 v 的二次方成正比，在We数为定值及金属熔滴温度一定时，气流与熔滴的相对速度 v 便对熔滴的二次破碎起决定性作用。当气液相对速度 v 值较小时，

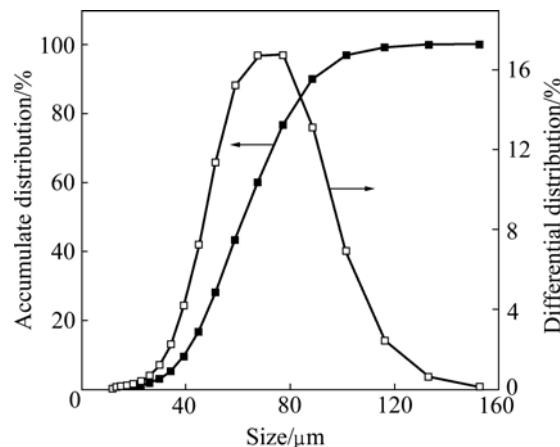


图1 TiAl₃粉末的粒度分布曲线

Fig.1 Size distribution curves of TiAl₃ powders

只有 d 值较大的熔滴才能使We数达到临界值，从而发生二次破碎。较大熔滴的二次破碎所产生的一个峰与初始破碎时形成的峰叠加形成双峰或多峰分布。当气液相对速度 v 值较大时，发生二次破碎的熔滴直径范围也相应扩大， d 值较小的熔滴也能发生二次破碎。当 v 值足够大时，初次破碎产生的熔滴将全部发生二次破碎，形成细小熔滴，使得粉末粒度呈单峰分布。随着We数的变化，熔滴的二次破碎相应表现为不同的模式，熔滴会经历不同的破碎过程，最终得到的粉末粒度往往呈正态分布。由于本实验采用较高的雾化压力(5.5 MPa)，使得雾化喷嘴产生高速气流，从而导致初始破碎后的熔滴几乎全部得到二次破碎，形成细小熔滴，并最终得到如图1所示的单峰分布曲线。

图2所示为气雾化制备的TiAl₃粉末的表面形貌。由图2可见，粉末颗粒大部分呈球形或近球形，粉末表面比较粗糙。通常来说，气雾化颗粒的形貌是由其在冷却凝固过程中的形变所决定的。在凝固过程中，金属熔滴一方面会由于表面张力的作用而发生球化，另一方面则会受到重力和气流冲刷的作用而发生不规则形变，气雾化粉末的球形度主要取决于金属熔体破碎后熔滴球化时间 t_{sph} 和凝固时间 t_{sol} 的相对大小，其表达式分别如下^[9]：

$$t_{sph} = [3\pi^2 \eta_m / (4V\sigma_m)](R^4 - r^4) \quad (2)$$

式中： t_{sph} 为球化时间； η_m 为金属熔液粘度； V 为熔滴体积； σ_m 为金属熔液的表面张力； r 和 R 分别为球化前后的熔滴半径。

$$t_{sol} = (d_{50}\rho_m / 6h_c)c_{p,m} \ln[(T_c - T_g)/(T_m - T_g)] + \Delta H_m / (T_m - T_g) \quad (3)$$

式中: t_{sol} 为冷却凝固时间; d_{50} 为粉末中值粒径; ρ_m 为金属熔液密度; h_c 为热导系数; $c_{p,m}$ 为金属的定压比热容; T_c 为熔滴初始温度; T_g 为雾化气体温度; T_m 为金属熔点; ΔH_m 为金属熔化焓。

当 t_{sph} 与 t_{sol} 相接近时, 能在冷却凝固的同时发生充分球化, 且表面光洁; 当熔滴的球化时间 t_{sph} 比凝固时间 t_{sol} 短时, 金属熔滴在凝固前能够进行充分的球化, 因此凝固后的粉末颗粒多为规则球形; 反之, 金属熔滴在凝固前未能进行充分的球化, 凝固后的粉末颗粒将呈不规则形状, 表面较为粗糙。对于 $TiAl_3$ 金属间化合物而言, 一方面其熔液本身的粘度比较大、熔体的流动性差; 另一方面, 实验所采用的氧化镁坩埚在熔炼 $TiAl_3$ 时会使熔液增氧, 生成的氧化物夹杂在熔体中, 使得粘度进一步增加, 并且降低了 $TiAl_3$ 熔液的表面张力。由式(2)可知, 熔滴的球化时间与金属熔液的粘度成正比, 与表面张力成反比。也就是说, 由于 $TiAl_3$ 熔液粘度的增大以及表面张力的减小, 使得熔滴的球化时间延长, 其球化作用遭到削弱。这将对 $TiAl_3$ 粉末颗粒的球形度和表面产生不利影响, 导致 $TiAl_3$ 粉末的表面比较粗糙。

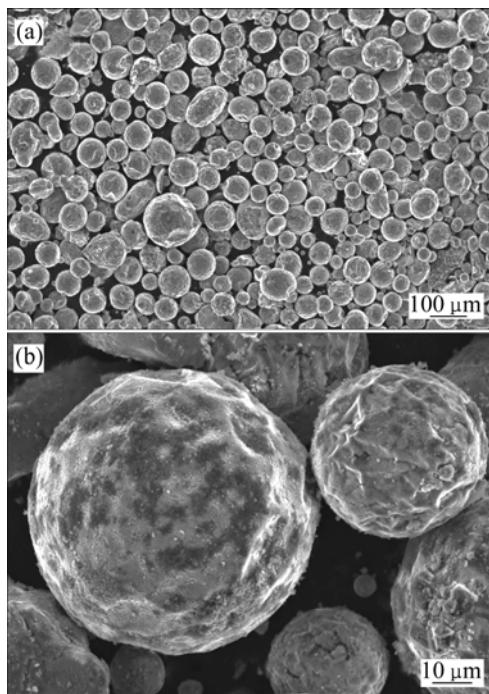


图2 $TiAl_3$ 粉末的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of $TiAl_3$ powders

图3所示气雾化 $TiAl_3$ 粉末的 XRD 谱。由图3可见, 合金粉末中除了 $TiAl_3$ 相以外, 还有 Ti_2Al_5 相存在, 它是具有化学计量配比的过渡态金属间化合物。在平衡凝固条件下, 合金自高温冷却至 1 392.9 ℃ 附近时

会发生以下包晶反应: $L+Ti_2Al_5 \rightarrow TiAl_3$; 当温度继续降低至 664.2 ℃ 时又发生如下包晶反应: $L+TiAl_3 \rightarrow Al$ ^[10]。而实验得到的粉末中除含 $TiAl_3$ 相以外, 还有 Ti_2Al_5 相存在, 这说明在气雾化产生的高冷却速率下, 合金液相与 Ti_2Al_5 相的包晶反应被抑制, 部分 Ti_2Al_5 相一直保持至室温; 此外, 高冷却速率也抑制了 $TiAl_3$ 相向 Al 相的包晶转变。

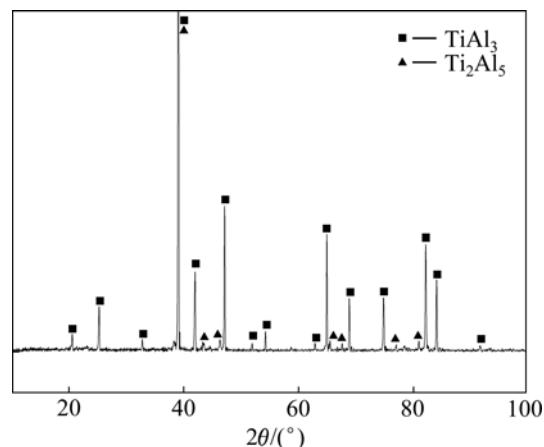


图3 $TiAl_3$ 粉末的 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of $TiAl_3$ powder

3 结论

- 1) 惰性气体雾化法制备的 $TiAl_3$ 粉末中值粒径为 62.23 μm , 微分分布曲线呈单峰且近似于正态分布。
- 2) 粉末颗粒大部分呈球形或近球形, 粉末表面比较粗糙, 这是由于 $TiAl_3$ 熔液粘度较大所致; 粉末的物相结构主要是 $TiAl_3$ 相和少许 Ti_2Al_5 相, 雾化过程中较高的冷却速率抑制了 Ti_2Al_5 向 $TiAl_3$ 相的包晶转变。

REFERENCES

- [1] 张绪虎, 郎泽保. $TiAl$ 金属间化合物粉末冶金制备技术研究 [J]. 宇航材料工艺, 2007, 5: 53–66.
ZHANG Xu-hu, LANG Ze-bao. Study of $TiAl$ intermetallic powder metallurgy[J]. Aerospace Materials & Technology, 2007, 5: 53–66.
- [2] KUMAR K S, DIPIETRO M S, WHITTENBERGER J D. Compression response of monolithic and particulate-reinforced composites of $Al_{67}Ti_{25}Cr_8$ and $Al_{66}Ti_{25}Mn_9$ [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1993, 41(5): 1379–1389.
- [3] WANG X M, JHA A, BRYDSON R. In situ fabrication of Al_3Ti particle reinforced aluminium alloy metal-matrix composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 364(1/2): 339–345.

[4] MATSUBARA T, SHIBUTANI T, UENISHI K, KOBAYASHI K F. Fabrication of TiB₂ reinforced Al₃Ti composite layer on Ti substrate by reactive-pulsed electric current sintering[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 329/331: 84–91.

[5] SHIM J H, LEE G J, CHO Y W. Mechanochemical synthesis of ultrafine TiAl₃ powder and its catalytic effect on dehydrogenation of Li₃AlH₆[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 417: 69–71.

[6] 惠林海, 耿浩然, 王守仁, 徐杰. Al₃Ti 金属间化合物的研究进展[J]. 机械工程材料, 2007, 31(9): 1–6.
HUI Lin-hai, GENG Hao-ran, WANG Shou-ren, XU Jie. Progress on the research of Al₃Ti intermetallics[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2007, 31(9): 1–6.

[7] 陈仕奇, 黄伯云. 金属粉末气体雾化制备技术的研究现状与进展[J]. 粉末冶金技术, 2004, 22(5): 297–302.
CHEN Shi-qi, HUANG Bai-yun. The status and development of gas atomization for production of metal powders[J]. Powder Metallurgy Technology, 2004, 22(5): 297–302.

[8] 陈欣, 欧阳鸿武, 黄誓成, 黄伯云. 紧耦合气雾化制备 Al 基非晶合金粉末[J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(1): 35–39.
CHEN Xin, OUYANG Hong-wu, HUANG Shi-cheng, HUANG Bai-yun. Production of Al-based amorphous alloy powders by close-coupled gas atomization[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(1): 35–39.

[9] 刘文胜, 彭芬, 马运柱, 崔鹏, 陈仕奇, 刘有长. 工艺条件对气雾化制备 SnAgCu 合金粉末特性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(6): 1074–1079.
LIU Wen-sheng, PENG Fen, MA Yun-zhu, CUI Peng, CHEN Shi-qi, LIU You-chang. Effect of procedure conditions on characteristics of SnAgCu alloyed powder prepared by gas atomization[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(6): 1074–1079.

[10] KARABI D, SIDDHARTHA D. A review of the Ti-Al-Ta (titanium-aluminum-tantalum) system[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2005, 26(4): 322–329.

(编辑 龙怀中)