文章编号: 1004-0609(2010)S1-s1060-04

箔-箔法制备 TiAINb 三元金属间化合物合金

赵业青,孙彦波,张 迪,马朝利

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院 空天材料与服役教育部重点实验室,北京100191)

摘 要:采用纯金属箔叠加反应烧结法制备由三元金属间化合物组成的 TiAlNb 合金。分别采用 BEI、XRD、EDS 进行组织观察、相分析以及相成分分析,并对烧结时的反应过程及相组成的演变过程进行探讨。结果表明:采用 不同的烧结工艺,可以获得多相的微叠层组织以及单相的均一组织;多相片层组织包含 Nb₂Al(σ)相、Nb₃Al(δ)相、Ti₃Al(α₂)相及 TiAl(γ)相,各相层界面明晰;在均一相组织中,主要由 Ti₂AlNb(O)相和固溶体(β)相组成;烧结组织 取决于烧结温度、保温时间及对试样施加的压力。

关键词: 箔-箔法; TiAlNb 三元金属间化合物; O相; 热压

中图分类号: TG 146.2 文献标志码: A

Fabrication of ternary TiAlNb intermetallic alloy with foil-foil method

ZHAO Ye-qing, SUN Yan-bo, ZHANG Di, MA Chao-li

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Ti, Al, Nb ternary intermetallics were prepared by sintering of multi layers of pure metal. The microsturcture, phase type and phase component were studied by BEI, XRD and EDS. The phase evolution during the sintering process was studied. the results show that both multi and single phase can be obtained by different sintering processes. Multi phase exists in a lamellar form consisting of Nb₂Al(σ), Nb₃Al(δ), Ti₃Al(α_2) and TiAl(γ). In contrast, uniform phase mainly contains Ti₂AlNb(O) and solid solution(β). All these above microstructures depend on sintering temperature, holding time and pressures applied to the samples.

Key words: foil-foil method; ternary TiAlNb intermetallics; O phase; hot-pressing

在航空航天领域,高温材料要求具有密度低、强 度高的特点^[1]。金属间化合物是符合这些条件的侯选 材料。TiAl 金属间化合物以其优异的比强度和高温强 度,受到极大的关注。但 TiAl 基金属间化合物缺乏足 够的低温塑性以及高温抗氧化性。近年来的研究表明, 合金化可以大幅改善这些缺点。其中,以 Nb 元素的 效果最为显著。向 TiAl 金属间化合物中加入 Nb,不 仅可以保持其高温强度和比强度,还可以提高它的高 温抗氧化性和室温韧性^[2]。Ti₃Al+Nb 已经成为目前最 有发展前途的 TiAl 基合金之一。其中,以高 Nb 含量 (23%~27%)的 *O* 相为基的合金最为引人注意^[3]。 ZHANG 等^[4]研究表明, *β*+*O* 相合金有利于改善低温 塑性和高温强度的综合性能。

本文作者通过金属箔叠加反应烧结(箔-箔法)制 备 TiAlNb 合金。该方法利用纯金属的易塑性,可以 预先通过模具成型,再通过热处理以及后续工艺最终 烧结成型。通过设计金属箔厚度及铺叠次序和热处理 工艺参数,可以得到不同成分组织的合金材料。

基金项目:科技部国际合作资助项目(2010DFA51650)

通信作者: 赵业青; 电话: 13401196849; E-mail: rexa916509@163.com

1 实验

采用纯 Ti 箔(50 µm 厚)、Al 箔(27 µm 厚)、Nb 箔 (40 µm 厚),切割为宽度为 60 mm 的长条,按照图 1 所示次序铺叠。之后分三道次进行轧制,轧制量为原 有厚度的 40%。为减少金属箔表面杂质及氧化层对实 验的影响,预先将金属箔进行酒精擦洗以及超声波清 洗。各组元按照上述堆叠次序,所得到的合金理论成 分为 Ti-25Al-35Nb(摩尔分数,%)。将试样置于 10⁻⁵ Pa 真空石英管中,在1 200 ℃下保温 5 h,并炉冷至室温。 之后,为研究热压烧结对反应过程的影响,对上述试 样再进行 1 200 ℃、35 MPa 下热压处理。

Ti foil, 50 μm
Nb foil, 40 µm
Al foil, 27 µm
Ti foil, 50 μm
Nb foil, 40 µm
Al foil, 27 µm
Ti foil, 50 μm

图1 金属箔铺叠次序

Fig.1 Stacking sequence of pure metal

热处理之后,采用 BEI、XRD 和 EDS 分别进行 组织观察、组成相分析和相成分分析,并对烧结时的 反应过程及相组成的演变过程进行探讨。

2 实验结果

2.1 微观组织及相演变过程

由于纯金属箔具有良好的塑性,试样在轧制之后 会发生较大的塑性变形(见图 2)。轧制后,箔箔之间在 宏观上,界面是平整均匀的,无明显的开裂等缺陷。 在微观上,在 Ti 和 Al 箔之间,结合紧密,无缝隙。 但是,在部分 Nb 和 Ti 箔之间的区域有一层缝隙,这 将在一定程度上影响之后的扩散反应,导致部分叠层 之间出现裂缝。3 种箔的原始总厚度为 117 μm,在轧 制后为 67.5 μm, 轧制量约为 40%。由于 3 种金属的 密度与起始厚度均不同, 故最终轧制量也不尽相同。 其中, 以 Ti 箔轧制量为最大(50%), Al 其次(35%), Nb 最小(30%)。XRD 以及 EDS 结果显示, 轧制后, 3 种元素间并未发生反应, 没有新相生成。经过轧制, 仅减少了箔的厚度, 使箔箔间结合更加紧密, 并未改 变其原有成分及相组成^[5]。



图 2 冷轧后试样的背散射电子像以及 XRD 谱 Fig.2 Backscattered electron image (a) of microstructures of as-cold rolled sheet and XRD pattern (b)

图 3 所示为用箔-箔法制备的合金典型微观组织。 从图 3 可知,合金片层组织均较为平直,不同片层总 厚度约为 80 μm。其中,Ti 和 Al 主要通过自蔓延反应 (SHS)形成金属间化合物而快速消耗完毕^[6]。但是,由 于 Nb 箔初始厚度较大,故仍残留一定量的纯 Nb 层。

在上述结果中,合金中存在3层不同的组织。EDS 结果显示,除去试样中残留的纯Nb层外,其他所有 相均包含Ti,Al和Nb3种元素。但是,在不同片层 中,元素成分出现有较为明显的梯度变化。Nb元素在 TiAl化合物层中的含量为5%~15%(摩尔分数),越接 近TiAl化合物层中心,含量越低。而Ti元素在次亮 柱状晶区域中的含量约为15%(摩尔分数),这主要跟 Nb 以及 Ti 原子扩散能力以及扩散时间有关。造成这种组织以及成份差异的原因当原始纯金属箔铺叠次序有关^[4]。



图3 箔-箔法制备的合金的背散射电子像

Fig.3 Backscattered electron images of alloy fabricated with foil-foil method

同时,在 TiAl 化合物形成层中,有一层连续分布 的孔洞出现^[7]。这是由于 Al 元素熔点较低(660 ℃), 在升温过程中,最先发生固态扩散,发生科肯达尔效 应^[8]。在温度达到其熔点之后,Al 融化,液态 Al 体积 己不能完全充满其原占有体积。当条件满足时,Ti 和 Al 发生自蔓延反应,反应剧烈,放出大量热,一方面 造成试样本身体积膨胀,另一方面促进了 Al 的反应和 挥发。两方面都进一步导致孔洞的增加。因试样内 Al 层分布具有一致性,故最终产生的是一连续的、近似 成层状分布的孔洞。

在结果中, 残留 Nb 层两侧有类柱状晶形成(见图 4)。该柱状晶垂直于片层方向排列,紧密地分布在残 余 Nb 层的两侧。并且靠近 Nb 层附近的柱状晶晶粒多 而细小,远离 Nb 层的则相反,其颜色亮于其所处的 基体颜色。分析表明,其由 Nb₃Al 相(δ)和 Nb₂Al 相(σ) 组成^[9]。由此分析,在升温过程中,Nb和 Al 首先在 接触处形成一层 NbAl3^[10],当 Al 继续向 Nb 中扩散则 成分向富 Nb 相转变,形成 Nb₂Al(*o*);当温度继续升 高, Ti 和 Al 发生自蔓延反应, 形成 TiAl(y)和 Ti₃Al(a₂) 相,并放出大量热,致使部分σ相溶解。由于周围富 集 Nb 元素,故其变为 Nb₃Al(δ)。在降温过程中,发 生包晶反应, 析出 Nb₂Al(σ)。其反应过程为: $\sigma \rightarrow \delta + L$, $L \rightarrow L', L' + \delta \rightarrow \sigma$ 。结果中同时还出现了另外一种组织, 在 TiAl 化合物层中出现了许多亮度较高、连续呈条状 分布的相,且该层中 Nb 含量较高。该相有的贯穿整 个 TiAl 层,有的终止于孔洞处。这是由于 Nb 在 Ti 中的溶解度很大,Nb 元素占据 Ti 的亚点阵位置,并 在升温过程中不断与 Ti 相匹配的位置进行扩散而形 成的^[11]。随着时间增加,这种富 Nb 相有的相互接触 连为一体,有的一直延伸到和另一侧的 Nb 层。





Fig.4 Higher magnification of microstructure produced in as-processed sheet

为了研究压力对反应结果的影响,对上述试样在 1 200 °C、35 MPa下进行热压处理。试样中除了少许 缺陷之外,合金组织较为均匀。这些空隙缺陷是由科 肯达尔效应以及形成化合物时的体积收缩所造成 的^[5]。XRD 结果显示,合金主要由β以及O相组成。 这是由具有 B2 点阵结构的β相通过晶面位移产生的 切变形变形成一个具有 B19 点阵结构的过渡相,其一 个亚点阵被 Ti 原子占据,另一个亚点阵上 Al 和 Nb 原子混合占位,通过有序重排得到正交有序结构的*O* 相^[12]。

2.2 反应过程

由上述结果及分析,可以看出:通过箔-箔法反应制备 TiAlNb 三元合金,其反应过程主要为:首先, 形成各种化合物和固溶体,当达到条件时,Ti 和 Al 之间发生剧烈自蔓延反应,放出大量的热;受此影响, NbAl 化合物随后发生包晶反应;另外,固溶体中的 Nb和 TiAl 化合物中的部分 Al 也会发生上述反应,但 成分不同。图 5 右侧所示为初始箔-箔铺叠次序。由 于初始接触元素的不同,在 Nb 和 Al 接触侧,所形成 的柱状晶区域 Ti 的含量少于另一侧^[9,11,13-15]。

增加热压工艺后,各层厚度明显减小。这有利于 提高各组成之间的扩散反应。最终,纯 Nb 层和 TiAl 层相互扩散而形成均一的三元相。热压工艺的引入, 一方面提高了扩散反应的速度,另一方面也消除了孔 洞,提高了试样的密度,并且使组织均匀化。



图 5 热处理后试样的背散射电子线扫描曲线

Fig.5 BEI elemental line scanning map of sample after heat-treatment

3 结论

1) 采用箔-箔法,通过不同工艺制备出一定尺寸 的均匀相以及微叠层 TiAlNb 合金。

2) 在1200 ℃、保温5h条件下,得到叠层组织 合金,片层主要由σ相、δ相、α2相及γ相组成,不 同相的成分梯度较大,且有较多孔洞的出现。在1200 ℃、35 MPa下热压后,得到了致密均匀的组织。

3) 本方法的反应过程为:首先,形成各种化合物 和固溶体;然后,在TiAl 自蔓延反应的影响下,发生 扩散反应。通过热压可以加快反应,形成均匀组织, 并且消除孔洞。

致谢

本实验获得科技部国际合作项目(2010DFA51650) 的支持,部分实验在西北工业大学周万成教授实验室 完成。在此表示感谢。

REFERENCES

- FARKAS D. Atomistic simulations of fracture in the B2 phase of the Nb-Ti-Al system [J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 249(1/2): 249–258.
- [2] 陈国良,林均品.有色金属间化合物结构材料物理金属学基础[M].北京:冶金工业出版社,1999:270-274.
 CHEN Guo-liang, LIN Jun-pin. The physical metallography fundamental of the ordered structural intermetallics [M]. Beijing: Metallurgical Industry Publishing Company, 1999: 270-274.

- [3] ALMAN D E, DOGAN C P. Intermetallic sheets synthesized from elemental Ti, AI, and Nb foils [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, 26(10): 2759–2762.
- [4] ZHANG R, ACOFF V L. processing sheet materials by accumulative roll bonding and reaction annealing from Ti/Al/Nb elemental foils [J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 463(1/2): 67–73.
- [5] LI Zhi-qiang, HAN JIE-CAI, HE Xiao-dong, ZHANG Xing-hong. Reaction mechanism of combusion synthesis of gamma titanium aluminide: An overview [J]. Rare Metal Materials And Engineering, 2002, 31(1): 4–7.
- [6] MU Bai-chun, LI Qiang, SUN Xu-dong. Research on SHS Ti-Al based porous material [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 48–53.
- [7] PAUL A, van DAL M J H, KODENTSOV A A, van LOO F J J. The kirkendall effect in multiphase diffusion [J]. Acta Materialia, 2004, 52(3): 623–630.
- [8] WEN Y H, WANG Y, BENDERSKY L A, CHEN L Q. Microstructural evolution during the α₂→α₂+O transformation in Ti-Al-Nb alloys: Phase-field simulation and experimental validation [J]. Acta Materialia, 2000, 48(16): 4125–4135.
- [9] LUCADAMO G, BARMAK K, HYUN S. Nb/Al and Nb/Al(Cu) multilayer thin films: The enthalpy of formation of NbAl₃ [J]. Thermochimica Acta, 2000, 348(1/2): 53–59.
- [10] SADI F A, SERVANT C. On the B2→O phase transformation in Ti-Al-Nb alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 346(1/2): 19–28.
- [11] 张永刚,韩雅芳,陈国良,郭建亭,万晓景,冯 涤. 金属间 化合物结构材料[J]. 北京:国防工业出版社,2001:369-378.
 ZHANG Yong-gang, HAN Ya-fang, CHEN Guo-liang, GUO Jian-ting, WAN Xiao-jing, FENG Di. Stuctural intermetallics
 [M]. Beijing: Defense Industry Publishing Company, 2001: 369-378.
- [12] MURALEEDHARAN K, NANDY T K, BANERJEE D. Phase Stability and ordering behaviour of the *O* phase in Ti-Al-Nb alloys [J]. Intermetallics, 1995, 3(3): 187–199.
- [13] NANDY T K, BANERJEE D. Deformation mechanisms in the O phase [J]. Intermetallics, 2000, 8(9/11): 1269–1282.
- [14] WU Y, YANG D Z, SONG G M. The formation mechanism of the *O* phase in a Ti₃Al-Nb alloy [J]. Intermetallics, 2000, 8(5/6): 629–632.
- [15] ZHANG J W, LI S Q, ZOU D X, MA W Q, ZHONG Z Y. Processing and microstructure control of (α_2+B2+O) alloy sheet in Ti-Al-Nb system [J]. Intermetallics, 2000, 8(5/6): 699–702.

(编辑 刘华森)