文章编号: 1004-0609(2010)S1-s1064-04

箔-箔法制备微叠层 Ti-Al 系金属间化合物基合金板材

孙彦波,赵业青,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:利用 Ti 箔、Al 箔叠加冷轧后热处理来制备微叠层 Ti-Al 系金属间化合物基复合材料板材,并通过热压将 板材致密化。采用装备有能谱(EDS)的电子探针仪(EPMA)、X 线衍射仪(XRD)对所得材料的组织结构、相组成进 行分析。结果表明:当退火温度高于 Al 的熔点时,固态 Ti 和液态 Al 发生自蔓延燃烧反应,首先生成 TiAl₃相, 随后 TiAl₃再与 Ti 反应生成 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂;反应形成 Ti,α-Ti, Ti₃Al, TiAl, TiAl₂和 TiAl₃后,其各相之间发 生竞争性扩散,在 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂长大的同时,TiAl₃, Ti 和 α-Ti 则先后耗尽;在 TiAl₃消耗完后,Ti₃Al 和 TiAl₂不断减少,TiAl 不断增加,最终 Ti₃Al 和 TiAl 达到平衡。 **关键词**:微叠层;Ti-Al 系金属间化合物;自蔓延燃烧反应;复合材料;板材

中图分类号: TG 146.2 文献标志码: A

Fabrication of multilayered Ti-Al intermetallic sheets by fail-fail method

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

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

Abstract: Multilayered Ti-Al based intermetallic sheets were fabricated by titanium and aluminum foils through cold rolling and annealing. Hot press was applied to densify the sheets. The microstructure and phase formation of multilayered sheets under different heat treatment conditions were detected by electron probe microanalyzer (EPMA) equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction instrument (XRD). The results show that the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) occurs between solid Ti and melting Al when the annealing temperature is above the Al melting point, and TiAl₃ is forms firstly; then Ti₃Al, TiAl and TiAl₂ form between TiAl₃ and Ti; as the heat treatment time increases, competing diffusion happens among Ti, α -Ti, Ti₃Al, TiAl, TiAl₂ and TiAl₃; Ti₃Al, TiAl and TiAl₂ grow on accompanying with the absence of TiAl₃, Ti and α -Ti; after TiAl₃ is exhausted, Ti₃Al and TiAl₂ start to decrease and TiAl keeps increasing, and finally Ti₃Al and TiAl reach equilibrium.

Key words: multilayered; Ti-Al based intermetallics; self-propagating high-temperature synthesis (SHS); composites; sheet

Ti-Al 系金属间化合物具有低密度、高比强度、高 熔点和抗氧化性好等特点,成为汽车、航空和航天领 域中最具潜力的高温结构材料之一^[1-3]。在 Ti-Al 系金 属间化合物基合金的各种应用件中,板材的应用被认 为是实现其合金实用化的突破口之一^[4-5]。然而,由于 Ti-Al 系金属间化合物的室温塑性和韧性低,使其板材 制备及大规模的商业生产具有极大的难度^[4, 6],近年来,为了探索一种新型板材合成方法,通过 Ti 箔、 Al 箔自蔓延燃烧合成(SHS)制备近成型板材已得到广 泛研究^[7-10]。

利用该方法可制备出 Ti-Al 系金属间化合物微叠 层复合材料^[7, 9]。这种微叠层结构(层厚度为 100 nm~

基金项目:科技部国际合作资助项目(2010DFA51650)

通信作者: 孙彦波; 电话: 13401197095; E-mail: 1986sun333@163.com

1 mm)是依据自然界贝壳结构的仿生学设计,其原理 是通过较小层间距和多界面效应,尽量减小材料的力 学性能对原始裂纹缺陷的敏感性,使材料发展成为一 种对缺陷不敏感的材料^[11-13]。因此,这种微叠层结构 的材料在性能上优于相应的单体材料,在应用中也越 来越受到重视。

本文作者对这种元素箔自蔓延燃烧反应(SHS)制备 Ti-Al 系金属间化合物基板材的方法做了进一步的探索。通过对冷轧后的叠层材料进行不同条件热处理,用以制备不同相组成配比的 Ti-Al 系金属间化合物叠层材料。并经过热压将孔洞最终消除,制备出致密微叠层 Ti₃Al/TiAl 复合材料板材。

1 实验

使用纯度为 99.80%、厚度为 0.045 mm 的退火态 Ti 箔和纯度为 99.99%、厚度为 0.027 mm 的 Al 箔为原 料。首先,将 Ti 箔和 Al 箔放入丙酮溶液中用超声波 清洗 20 min。将清洗后的 Ti 箔、Al 箔条带叠加后卷 成棒状,再将卷好的"叠层棒"插入 Ti 管中。然后,将 放有"叠层棒"的 Ti 管在轧机上多道次冷轧。将上述方 法制得的叠层试样密封入真空石英管内,在温度为 950℃的管式热处理炉中,分别热处理 30 min、2 h 和 24 h。将热处理 24 h 的试样,再放入热压炉中,在 35 MPa, 1 000℃的条件下,保压 4 h,整个过程在氩气 保护中进行。

将热处理和热压后的试样沿垂直于轧制的方向切割,制备金相试样用以测试。用电子探针仪(EPMA)、 能谱仪(EDS)以及 X 线衍射仪(XRD)对试样的结构组 织及相组成进行分析。

2 结果与讨论

2.1 相组成和显微结构

图 1(a)~(c)分别为试样冷轧后在 950 ℃热处理 30 min, 2h和 24h的背散射像(BEI)。在图 1(a)中出现 6 种不同颜色的层。图 2(a)所示为该试样的 XRD 谱,表 明该微叠层材料由 Ti、Ti₃Al、TiAl、TiAl₂及 TiAl₃组 成。表 1 所示为在图 1(a)中的 6 个点对应的能谱(EDS) 结果。XRD 和 EDS 的结果表明:在图 1(a)中的 6 个 相从白色层到深色层分别为 Ti、α-Ti、Ti₃Al、TiAl、 TiAl₂和 TiAl₃。在这一过程中没有发现纯 Al,且所有 的孔洞均出现在原 Al 层所在区域。



图1 不同处理条件下板材的背散射像

Fig.1 BE images of as-processed sheets treated under different conditions: (a) Heat treatment at 950 $^{\circ}$ C for 30 min; (b) Heat treatment at 950 $^{\circ}$ C for 2 h; (c) Heat treatment at 950 $^{\circ}$ C for 24 h

表 1 图 1(a)所示 950 ℃热处理 30 min 板材中各点的能谱 (EDS)分析结果

Table 1EDS results of pounts in Fig.1(a) heated at 950 °C for30 min

Point	1	2	3	4	5	6
<i>x</i> (Al)/%	0	5.31	22.52	46.99	64.14	71.89

图 1(b)和(c)所示分别为轧制后的试样在950 ℃热 处理 2 h 和 24 h 的 BE 像。这两个试样的 XRD 结果也 分别显示在图 2(b)和(c)中。图 2(b)表明,在950 ℃热



图 2 不同处理条件下的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of multilayered sheets: (a) Heat treatment at 950 $^{\circ}$ C for 30 min; (b) Heat treatment at 950 $^{\circ}$ C for 2 h; (a) Heat treatment at 950 $^{\circ}$ C for 24 h

处理 2 h 试样中均存在 Ti、Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂相。 而如图 2(c)所示,在 950 ℃热处理 24 h 的试样中只有 Ti₃Al 和 TiAl 相存在。因此,与图 1(a)中的各个结果 相比,图 1(b)中的各相从白色层到深色层的分布应为 Ti、*a*-Ti、Ti₃Al、TiAl、和 TiAl₂;图 1(c)中的浅灰色 层和深灰色层应分别为 Ti₃Al 和 TiAl 相。

2.2 反应过程分析

如图 1(a)所示,950 ℃热处理 30 min 后,依据相 图生成 Ti/ α -Ti/Ti₃Al/TiAl/TiAl₂/TiAl₃,随着热处理时 间从 30 min 延长到 2 h, TiAl₃全部消失,且 Ti 和 α -Ti 变薄,同时,Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂相应变厚,如图 1(b) 所示。随着热处理时间延长至 24 h,使得 Al 在 Ti 中 充分扩散,最终 Ti、 α -Ti 以及 TiAl₂全部消失,扩散 反应只剩下 Ti₃Al 和 TiAl,如图 1(c)所示。

依据 CHE 等^[14]的研究结果,当热处理温度高于 Al 的熔点时,固态 Ti 会与液态 Al 发生自蔓延燃烧反 应,自蔓延反应中首先生成 TiAl₃相,随后 TiAl₃再与 Ti 反应生成 Ti₃Al, TiAl 和 TiAl₂。吴引江等^[15]将反应 过程简化归纳为

$Ti+Al \rightarrow TiAl_3$	(1)
$Ti+TiAl_3 \rightarrow Ti_3Al+TiAl+TiAl_2$	(2)

在某种情况下,式(2)可以紧接着式(1)发生,反应 形成 Ti/α-Ti/Ti₃Al/TiAl/TiAl₂/TiAl₃后,各相之间发生 竞争性扩散。在 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂竞相长大的同时, 高铝相 TiAl₃和高钛相 Ti 和 α-Ti 则先后耗尽,在 TiAl₃ 消耗完后,Ti₃Al 和 TiAl₂不断减少,TiAl 不断增加, 即:

$$Ti_3Al+TiAl_2 \rightarrow TiAl$$
 (3)

在反应后期,TiAl 长大逐渐变慢,达到平衡,最 终反应产物中 Ti₃Al 和 TiAl 共存,其相比例与材料成 分及工艺相关。

2.3 热压与孔洞的消除

图 3(a)所示为在压力 35 MPa 下,1000 ℃热压 4 h 后试样的 BE 像。经过热压后,孔洞大部分消除,最 终得到致密的两相微叠层组织。由图 3(b)热压试样的 XRD 分析结果可知,其由 Ti₃Al 和 TiAl 两相组成。在 图 3(a)的能谱线扫描结果中,Ti 在浅灰色层的含量要 高于在深灰色层的含量。因此,EDS 和 XRD 的结果 说明浅灰色层为 Ti₃Al,深灰色层为 TiAl,叠层厚度 为 10~20 μm,且界面结合良好。

3 结论

1)利用箔-箔法通过冷轧热处理及最后热压处理制得致密的微叠层 Ti₃Al/TiAl 薄板。

2) 反应过程分析表明,在 Ti-Al 自蔓延燃烧反应 系中,首先在 Ti/Al 界面生成 TiAl₃,Al 将会很快被消 耗掉,与此同时 Ti 与 TiAl₃发生反应生成 Ti₃Al、TiAl



图 3 35 MPa, 1 000 ℃, 4 h 热压后试样的背散射像片(a)和 XRD 谱(b)

Fig.3 BE images (a) of specimen after hot press at 1 000 °C for 4 h in pressure of 35 MPa and XRD pattern (b) of sample

及 TiAl₂,依据相图形成 Ti/α-Ti/Ti₃Al/TiAl/TiAl₂/TiAl₃ 后,各相之间发生竞争性扩散。在 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 长大的同时, TiAl₃、Ti 和 α-Ti 则先后耗尽,在 TiAl₃ 消耗完后,Ti₃Al 和 TiAl₂相不断减少,TiAl 不断增加, 随着热处理的继续,最终扩散达到平衡,Ti₃Al 和 TiAl 相共存。

3) 将热处理后得到稳定 Ti₃Al/TiAl 叠层材料的试 样再热压后,孔洞大部分消除,得到致密的微叠层 Ti₃Al/TiAl 复合材料板材,叠层厚度约为 10~20 μm, 且界面结合良好。

REFERENCES

- KIM Y W. Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide [J]. JOM, 1989, 41(7): 24–30.
- [2] FLEISCHER R L, DIMIDUK D M, LIPSITT H A. Intermetallic compounds for strong high-temperature materials: Status and potential [J]. Annual Review of Materials Science, 1989, 19(1):

231-263.

- [3] TETSUI T. Gamma Ti aluminides for non-aerospace applications
 [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1999, 4(3): 243–248.
- [4] CLEMENS H. Intermetallic γ-TiAl based alloy sheet materials– Processing and mechanical properties [J]. Zeitschrift Fur Metallkunde, 1995, 86(12): 814–822.
- [5] DRAPER S L, KRAUSE D, LERCH B, et al. Development and evaluation of TiAl sheet structures for hypersonic applications
 [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 464(1/2): 330–342.
- [6] HANAMURA T, HASHIMOTO K. Ductility improvement of direct-cast gamma TiAl-based alloy sheet [J]. Materials Transactions, JIM, 1997, 40(7): 599–606.
- [7] RAWERS J C, MAUPIN H E. Metal-intermetallic composites formed by reaction-sintering metal foils [J]. Journal of Materials Science Letters, 1993, 12(9): 637–639.
- [8] FUKUTOMI H, MASAYASU U, NAKAMURA M, et al. Production of TiAl sheet with oriented lamellar microstructure by diffusional reaction of aluminum and textured titanium foils [J]. Materials Transactions, JIM, 1999, 40(7): 654–658.
- [9] HARACH D J. Processing, properties, and ballistic performance of titanium-aluminum titanium metal-intermetallic laminate (MIL) composites [D]. California: University of California, 2000: 58–76.
- [10] LUO J G, ACOFF VIOLA L. Using cold roll bonding and annealing to process Ti/Al multilayered composites from elemental foils [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 379(1/2): 164–172.
- [11] WAS G S, FOECKE T. Deformation and fracture in microlaminates [J]. Thin Solid Films, 1996, 286(1/2): 1–31.
- [12] SURESH S. Modeling and design of multi-layered and graded materials [J]. Progress in Materials Science, 1997, 42(1/4): 243-251.
- [13] 马培燕,傅正义. 微叠层结构材料的研究现状[J]. 材料科学 与工程,2002,20(4):589-593.
 MA Pei-yan, FU Zheng-yi. The latest research on the microlaminated structural materials [J]. Materials Science & Engineering, 2002, 20(4):589-593.
- [14] CHE H Q, FAN Q C. Microstructural evolution during the ignition/quenching of pre-heated Ti/3Al powders [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 475(1/2): 184–190.
- [15] 吴引江, 兰涛. 漫渗燃烧合成TiAl金属间化合物的物化过程 探讨[J]. 稀有金属材料与工程, 1996, 25(2): 17-20.
 WU Yin-jiang, LAN Tao. Study on infiltration combustion synthesis (ICS) of TiAl intermetallic compound [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1996, 25(2): 17-20.

(编辑 刘华森)