

特约稿件

反应合成层状多孔 TiAl 复合板材的组织演变

李学问, 刘 刚, 索转霞, 魏博鑫, 房文斌

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要: 以纯 Ti 箔、纯 Al 粉、纯 Nb 粉为原材料, 首先采用粉末冶金工艺制备 Al-Nb 复合箔材, 再采用箔箔冶金工艺制备层状多孔 TiAl 合金板材。研究表明: 真空热压后, Ti/Al-Nb 复合板材无新相生成, Ti 箔与 Al-Nb 复合箔材结合方式为机械结合, 板材厚度均匀。分步热处理后的薄板由 Al_3Nb 、 TiAl_3 、 TiAl_2 、 TiAl 、 AlNb_2 和 Ti_3Al 六种相层组成, 其中 TiAl 相层厚度约为 $100\ \mu\text{m}$, Ti_3Al 相层厚度约为 $12\ \mu\text{m}$, $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{Al}_3$ 相层厚度约为 $80\ \mu\text{m}$, TiAl_2 相层厚度约为 $2\ \mu\text{m}$ 。 AlNb_2 分布于 $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{Al}_3$ 相层中, 并在 $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{Al}_3$ 相层中形成了不规则分布的孔洞。

关键词: TiAl 合金; 粉末冶金; 堆叠烧结; 多孔材料

DOI: 10.15938/j.jhust.2019.05.007

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2019)05-0034-05

Microstructure of Layered Porous TiAl Composite Sheet Synthesized by Reacted Sintering

LI Xue-wen, LIU Gang, SUO Zhuan-xia, WEI Bo-xin, FANG Wen-bin

(School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: In this paper, pure Ti foil, pure Al powder and pure Nb powder are used as raw materials. Firstly, Al-Nb composite foil was prepared by powder metallurgy process, and then layered porous TiAl alloy sheet is prepared by foil metallurgy. The results show that after vacuum hot pressing, there is no new phase in the Ti/Al-Nb composite sheet, and the combination of Ti foil and Al-Nb composite foil is mechanically combined, and the thickness of the sheet is uniform. The thin plate after step heat treatment is composed of six phase layers of Al_3Nb , TiAl_3 , TiAl_2 , TiAl , AlNb_2 and Ti_3Al , wherein the TiAl phase layer has a thickness of about $100\ \mu\text{m}$, the Ti_3Al phase layer has a thickness of about $12\ \mu\text{m}$, and the $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{Al}_3$ phase layer thickness. It is about $80\ \mu\text{m}$ and the thickness of the TiAl_2 phase layer is about $2\ \mu\text{m}$. AlNb_2 is distributed in the $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{Al}_3$ phase layer, and irregularly distributed pores are formed in the $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{Al}_3$ phase layer.

Keywords: TiAl alloy; powder metallurgy; stack sintering; porous material

收稿日期: 2019-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(51704088); 黑龙江省本科高校青年创新人才培养计划(UNPYSCT-2017084); 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室开放课题(201805)。

作者简介: 刘 刚(1994—), 男, 硕士研究生;
索转霞(1986—), 女, 硕士, 工程师。

通信作者: 李学问(1985—), 男, 副教授, 硕士研究生导师, E-mail: lixuewen2000@163.com.

0 引 言

TiAl 合金由于其具有低密度、高比强度和刚度的特性^[1-3],以及良好的高温抗氧化性能和抗蠕变性能^[3-4],在航空航天和汽车发动机领域具有广阔的应用前景^[5-6]。但是其室温塑性差、难加工以及 850℃ 以上高温性能不足限制了 TiAl 合金的应用^[7-8]。

利用元素箔材为原料,通过层状堆叠烧结及后续热处理直接反应合成制备 TiAl 合金^[9],避免了 TiAl 合金变形,直接合成 TiAl 合金,降低了加工难度^[10]。同时,方便在 TiAl 合金中添加合金,优化 TiAl 合金的性能^[11-12],其中添加 Nb 元素可以使 TiAl 合金的抗氧化能力明显提高^[13],研究表明,高 Nb-TiAl 合金的使用温度要比普通 TiAl 合金的使用温度高 60~100℃,高温抗氧化性也比普通 TiAl 合金高 10 倍左右^[14],充分展现了高 Nb-TiAl 合金作为耐高温材料的潜力。

本文采用热压与分步热处理工艺,制备层状多孔高 Nb-TiAl 合金。对合金在不同阶段显微组织中孔洞的形成规律进行了研究。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

以 Al 粉、Nb 粉和 Ti 箔为原料,原料规格如表 1 所示。采用粉末冶金工艺制备 Al/Nb 复合箔材,将制备的 Al/Nb 箔材与 Ti 箔交替堆叠,通过真空热压与分步热处理相结合的工艺制备名义成分为 Ti-43Al-4Nb(at.%) 合金。具体工艺流程如图 1 所示。

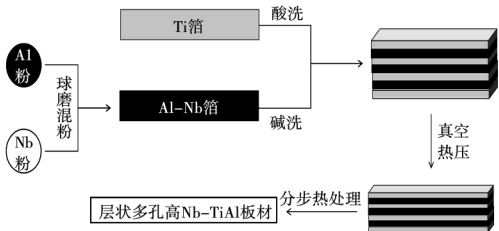


图 1 工艺流程图
Fig.1 Sketch of process flow

实验以元素混合粉与工业纯 Ti 箔为原料,其中各种元素按照 Ti-43Al-4Nb(%) 的成分配比。将称量好的 Al 粉和 Nb 粉通过低能球磨 10 h 均匀混合。材料成分如表 1 所示。

表 1 原始材料成分(质量分数%)
Tab.1 Chemical compositions of raw material(%)

原料	Ti 箔							Al 粉					Nb 粉					
	Ti	Fe	O	N	C	H	其余杂质	Al	Fe	Si	Cu	其余杂质	Nb	Fe	O	H	C	N
质量分数	99	0.5	0.015	0.3	0.05	0.05	0.435	99.95	0.015	0.015	0.005	0.02	99.1	0.66	0.1	0.05	0.05	0.04

1.2 实验方法

Al/Nb 复合板材烧结工艺如图 2 所示,将 Al/Nb 元素粉末以 5℃/min 的升温速度升温至 640℃,在 640℃ 温度下加 40 MPa 压力,保温 2 h,随炉冷却至室温。烧结后的块体材料以 8℃/min 的升温速度升温至 580℃,并在 580℃ 温度下加 30 MPa 压力,保温 2 h,随炉冷却至室温。

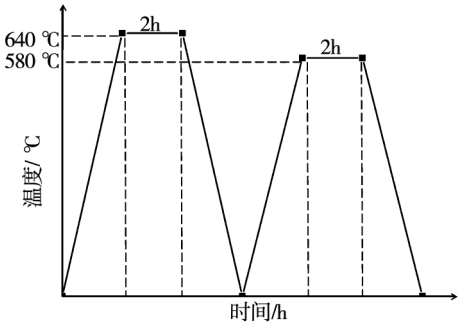


图 2 Al/Nb 复合板烧结工艺
Fig.2 Sketch of Al/Nb sheets sintering process

TiAl 复合板材热处理工艺如图 3 所示,以 10℃/min 的升温速度升温至 660℃,不加压力,保温 10 h,随炉冷却至室温。将第一步热处理后的材料以 8℃/min 的升温速度升温至 1 200℃,在 1 200℃ 温度下加 10 MPa 压力,保温 2 h,然后以 4℃/min 的升温速度升温至 1 250℃,在 1 250℃ 温度下不加压力,保温 30 min。保温结束后,随炉冷却至室温。

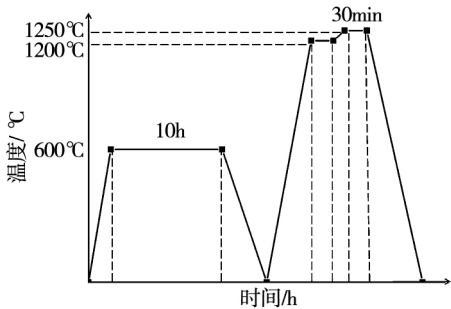


图 3 TiAl 复合板烧结及热处理工艺流程图
Fig.3 Sketch of TiAl sheet sintering and heat treatment process

利用 Philips X'pert X 射线衍射仪对实验各阶段的材料相组成进行分析,扫描角度为 $20^{\circ} - 90^{\circ}$,扫描速度为 $5^{\circ}/\text{min}$ 。利用 FEI Zeiss 型扫描电子显微镜及搭配的 EDS 能谱分析仪对材料的显微组织及元素含量进行观察。

2 实验结果

2.1 Al/Nb 复合板材微观形貌

烧结后的 Al/Nb 复合板材微观形貌如图 4 所示,图中白色圆形颗粒为 Nb,深灰色区域为 Al,从图 4(a) 可看出,宏观上 Nb 单质均匀分布于 Al 基体内,且沿着轧制方向,Nb 单质有呈层状分布。在局部微观区域呈现团聚状,如图 4(b) 所示。Al-Nb 复合箔材的原始组织对烧结后 TiAl 合金的组织有重要影响。

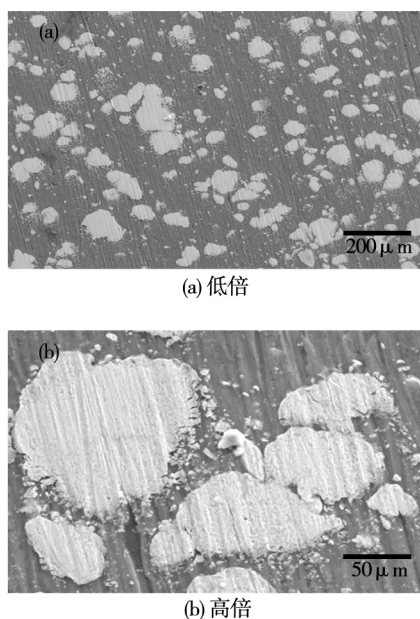


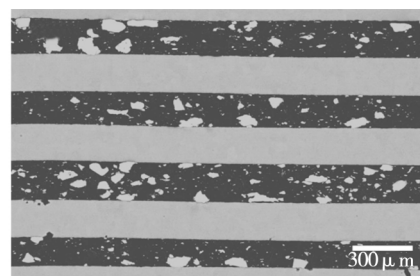
图 4 Al/Nb 复合板材微观形貌

Fig. 4 Micro-morphology of Al/Nb composites sheet

2.2 层状 TiAl 复合板材的微观形貌

利用扫描电子显微镜对热压后的 TiAl 复合板材的截面进行观察。在 580°C 下热压后的层状 TiAl 复合板材的微观形貌和 x 射线衍射扫描分析结果如图 5 所示。图中浅灰色层为纯 Ti 箔层,黑色层为 Al/Nb 复合箔层,银白色物质为 Nb 单质。各层界面垂直,没有发生层间开裂现象。Ti 层和 Al/Nb 层的层厚与初始箔材相比保持不变。该温度下没有发生变形现象,界面紧密结合,并没有出现扩散层或反应层。Nb 元素在 Al/Nb 层中呈现不规则分布,在小部分位置形成了团聚现象。在 Nb 单质和 Al 层的交界

处界面平直,在 Ti 层和 Al/Nb 层的交界处,出现了细小的锯齿状边缘,这证明了 Ti 层和 Al/Nb 层间结合方式为机械结合。



(a) 微观形貌

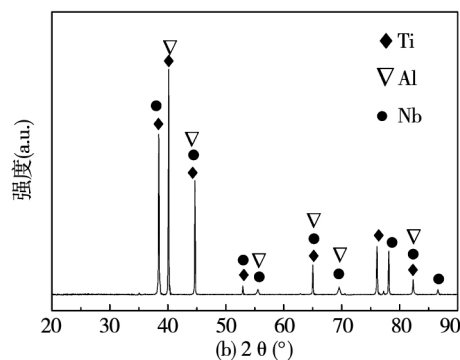
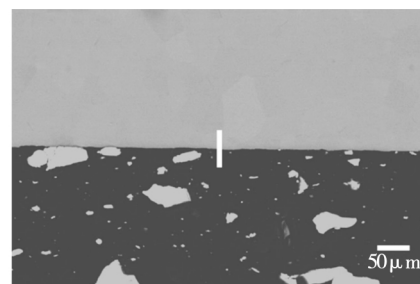
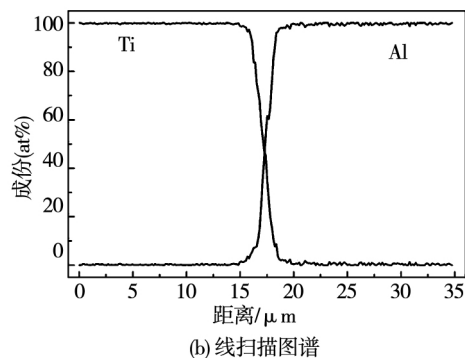


图 5 层状 TiAl 复合板材 580°C 热压后显微组织

Fig. 5 Microstructure of layered TiAl composite sheet after hot pressing at 580°C



(a) 微观形貌



(b) 线扫描图谱

图 6 580°C 热压后 Ti 箔与 Al/Nb 复合箔材结合界面显微组织

Fig. 6 Microstructure of the interface junction between Ti foil and Al/Nb foil after hot pressing at 580°C

根据对界面处的线扫描观察(图6)可以发现,在 Ti/Al 界面处出现 4 μm 左右的扩散层,界面处的线扫描没有发现 Nb 单质的存在,表明该温度下 Al/Nb 层中的 Nb 单质没有发生显著扩散。根据对 Nb 单质与 Al 层交界处的线扫描观察(图7),在 Nb 单质与 Al 层交界处的边界同样发现了厚度极小的扩散层。在 Al/Nb 层中富 Al 区域中几乎没有 Nb 单质的存在。根据层状 TiAl 复合板材的 xrd 扫描分析(图5(b))可知,物相为 Ti、Al 和 Nb 三种单质相,没有检测到金属间化合物,表明热压后的层状 TiAl 复合板材主要为 Ti 箔层和 Al/Nb 箔层的机械结合,没有金属间化合物的生成,该结论与界面处的线扫描结果一致。

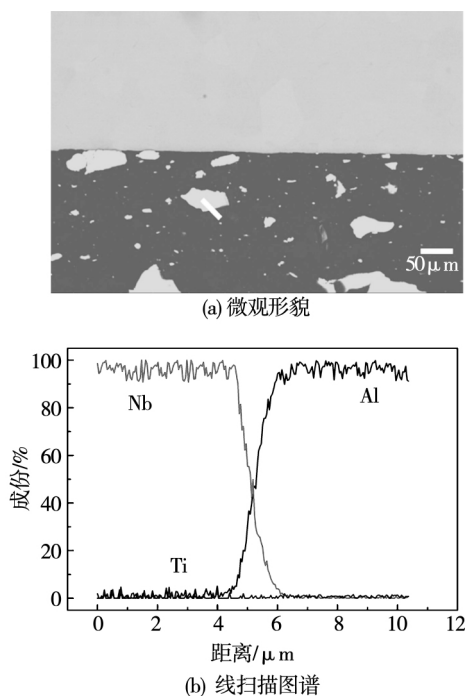


图7 580℃热压后 Nb 颗粒与 Al 基体结合界面显微组织
Fig. 7 Microstructure of the interface junction between Nb powder and Al matrix after hot pressing at 580℃

2.3 热处理后层状多孔 TiAl 复合板材的组织形貌

图8(a)为层状多孔 TiAl 复合板材在1250℃热处理后的微观形貌。根据图像可以得知,大致分为三层,白色层、深灰色层和浅灰色层。白色层中存在零散分布的黑色孔洞,在深灰色层与白色层、深灰色层与浅灰色层之间存在着细小的衬度不同的层,经过1250℃热处理后,原 Al/Nb 层变薄,而原 Ti 层厚度变化不明显,孔洞的形成是由于两种金属元素的原子扩散系数不同造成的。Ti 的原子扩散速度比 Al 的原子扩散速度慢,原位置的 Al 原子扩散后形

成的空位并不能及时的被扩散速度较慢的 Ti 原子所补充,空位发生了聚集,形成了孔洞。

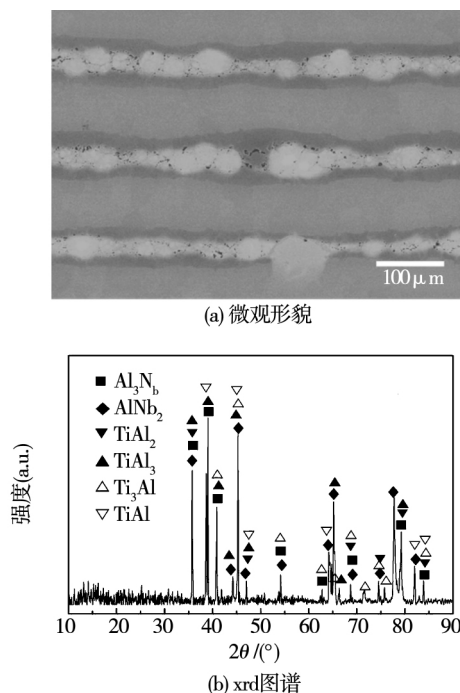


图8 层状多孔 TiAl 合金板材 1250℃热处理后显微组织与相组成

Fig. 8 Microstructure and phase composition of layered porous TiAl alloy sheet after heat treatment at 1250℃

为了进一步分析分步热处理后的微观组织演变,对界面层进行了线扫描分析,结果如图9所示。结合图8(b) xrd 分析结果,分析表明从上至下依次为(Ti,Nb) Al_3 层、 TiAl_2 层、TiAl 层和 Ti_3Al 层。其中 Ti_3Al 层较厚,厚度为 100 μm 。TiAl 层厚度较薄,厚度为 12 μm 。 Al_3Nb 相和 TiAl_3 相混合形成(Ti,Nb) Al_3 层。在(Ti,Nb) Al_3 层和 TiAl 层中存在着极薄的 TiAl_2 层,厚度为 2 μm 。根据线扫描结果可以得知,在经过 660℃/10 h 与 1200℃/2 h 的分步热处理后,Ti 和 Al 均发生了明显的扩散现象,形成了金属间化合物。Nb 单质并没有发生显著扩散现象,仅存在与白色的(Ti,Nb) Al_3 层中,与 Al 反应生成少量 AlNb_2 相。

根据 TiAl 合金的相图以及上述分析结果,在层状多孔 TiAl 复合板材的组织演变中,存在着相的变化。粉末烧结及热压复合板材的过程中并没有发生相的转变,仅发生了复合板材的热压结合。在 660℃热处理后 Al 与 Ti 反应生成的 TiAl_3 相,热处理后 Al 反应完全,Ti 仍有剩余。在 1250℃高温热处理下,剩余的 Ti 与低温热处理形成的 TiAl_3 发生

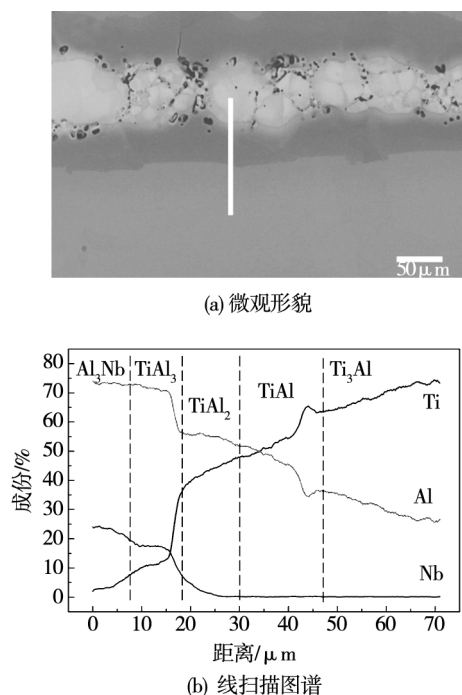


图9 层状多孔 TiAl 合金板材 1250℃热处理后显微组织

Fig. 9 Microstructure of layered porous TiAl alloy sheet after heat treatment at 1250℃

反应,转变为 TiAl 相层和 Ti₃Al 相层,转变过程中伴随着过度相的出现,例如 TiAl₂ 等。Nb 单质由于扩散速度较低,并没有明显扩散,仅在原 Al-Nb 层中形成了 (Ti,Nb) Al₃ 相和少量 AlNb₂ 相。在经过分步热处理后,Al 原子由于与 Ti 原子的互扩散系数不同,发生了柯肯达尔效应^[5]。Al 原子离开原位置而向 Ti 层扩散,Ti 原子同样向 Al/Nb 层扩散,Ti 原子由于扩散速度较慢,无法完全填补 Al 原子扩散形成的空位,在 Al/Nb 层中空位聚集并形成了孔洞。由于粉末烧结后的材料中 Al 和 Nb 的成分不均匀,因此形成的孔洞大小、位置都呈现无序性,相层的形貌呈现不规则形状。

3 结 论

1) 热压烧结后的复合板材中仅存在 Ti、Al、Nb 三种单质相,没有形成金属间化合物,各层间界面平直,紧密结合。

2) 热处理后的层状 TiAl 复合板材中,在原 Al/Nb 箔材中形成了层状分布的不同规格孔洞,富 Nb 区域孔洞较少。

3) 层状 TiAl 复合板材由 (Ti,Nb) Al₃ 层、TiAl₂

层、TiAl 层、Ti₃Al 层和 AlNb₂ 相层组成,其中 TiAl₂ 层位于 (Ti,Nb) Al₃ 层和 TiAl 层交界处,AlNb₂ 位于原 Al/Nb 层区域。

参 考 文 献:

- [1] 耿林,吴昊,崔喜平,等. 基于箔材反应退火合成的 Ti-Al 基复合材料板材研究进展 [J]. 金属学报,2018,54(11):157.
- [2] JAFARI R, EGHBALI B. Study on the Reaction Mechanism and Intermetallic Compound Formation in Tri-metal Ti/Al/Nb Composite [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2018,741:1030.
- [3] JAFARI R. Influence of Annealing on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti/Al and Ti/Al/Nb Laminated Composites [J]. Materials Chemistry & Physics, 2018,213:313.
- [4] KAM W, CHEN B, JIN C, et al. Microstructure and Mechanical Properties of a High Nb-TiAl Alloy Fabricated by Electron Beam Melting [J]. Materials & Design, 2018,160:613.
- [5] RUIRUI C, DESHUANG Z, TENGFEI M, et al. Effects of Ultrasonic Vibration on the Microstructure and Mechanical Properties of High Alloying TiAl [J]. Scientific Reports, 2017,38:120.
- [6] SONG L, XU X J, PENG C, et al. Deformation Behaviour and 6H-LPSO Structure Formation at Nanoindentation in Lamellar High Nb Containing TiAl Alloy [J]. Philosophical Magazine Letters, 2015,95(2):85.
- [7] JI Z W, LU S, HU Q M, et al. Mapping Deformation Mechanisms in Lamellar Titanium Aluminide [J]. Acta Materialia, 2018,144:835.
- [8] ZHANG T, FAN G, WU H, et al. Atomic-scale Analysis of Early-stage Precipitation in Ti(Al,Si)₃ Alloy [J]. Materials & Design, 2017,134:244.
- [9] 李国军,于德军,孟庆刚. 高温钛合金 Ti60 峰值应力及热加工图研究 [J]. 热加工工艺,2016(17):126.
- [10] 侯金健,高强强,安晓婷. 国内外高温钛合金研究及应用的最新发展 [J]. 热加工工艺,2014(10):11.
- [11] 汤守巧,曲寿江,冯艾寒, et al. TiAl 基合金高温抗氧化研究进展 [J]. 稀有金属,2017(1):84.
- [12] QU S J, TANG S Q, FENG A H, et al. Microstructural Evolution and High-temperature Oxidation Mechanisms of a Titanium Aluminide Based Alloy [J]. Acta Materialia, 2018,148:300.
- [13] 杨锐. 钛铝金属间化合物的进展与挑战 [J]. 金属学报,2015,51(2):129.
- [14] SAKAI T, BELYAKOV A, KAIBYSHEV R, et al. Dynamic and Post-Dynamic Recrystallization under Hot, Cold and Severe Plastic Deformation Conditions [J]. Progress in Materials Science, 2014,60(1):130.
- [15] ZHANG T, LIU Y, SANDERS D G, et al. Development of Fine-grain Size Titanium 6Al-4V Alloy Sheet Material for Low Temperature Superplastic Forming [J]. Materials Science and Engineering: A, 2014,608:265.

(编辑:王 萍)