

元素粉末法制备 TiAl 基合金

杨 兵*

(中南工业大学粉冶所,长沙 410083)

摘要: 详细综述了采用元素粉末法制备 TiAl 基合金的机理研究,工艺方法及材料性能。元素 Ti, Al 在一定温度下的反应合成主要由扩散控制,包括产生 $TiAl_3$ 相和 $TiAl_2$ 相的中间化过程。由元素粉末制备 TiAl 合金的工艺方法有 Ti, Al 元素粉末的反应烧结、热压或热等静压、热爆合成、元素 Ti, Al 箔片的反应合成等。采用这些方法制备的 TiAl 基合金具有均匀、细小的组织,但其力学性能受氧含量及孔隙的严重影响。

关键词: TiAl 基合金;粉末

1 前言

目前,在提高铸态 TiAl 基合金性能方面已开展了很多有意义的工作^[1~3]。采用精密铸造、连续模铸、离心铸造、等温锻造等手段,已制备出一些 TiAl 基零件如发动机压气轮、蜗轮叶片、排气阀等^[4,5]。但一般需要经后序 HIP 处理和均匀化热处理,消除铸造缺陷及成分偏析,提高了工艺成本^[6]。

因此,在元素粉末制备 TiAl 基合金方面也开始了尝试。从原料来分,TiAl 基合金可分为预合金粉方法和元素法。由于 Ti 的较高熔点及活性大,TiAl 基合金预合金粉末的制备需严格控制工艺,以免提高杂质,特别是氧、氮的含量,因而价格十分昂贵^[7~9]。元素合成法即是采用元素 Ti, Al 和其它合金化元素如 Nb, Cr, Mo, 通过预压成形,然后在高温下反应合成并致密化,制备相应的材料。元素 Ti, Al 可以是粉末态,箔片或其它形式。采用元素法的主要优点是:(1)可以很方便地添加各种高熔点合金化元素,通过均匀化混合和高温下反应,避免成分偏析;(2)成本低,不需要昂贵的预合

金粉及复杂的工艺设备^[10]。

2 元素粉 Ti, Al 反应合成机理研究概况

对 Ti, Al 元素反应合成的机理研究,主要集中在粉末态原料,即 Ti, Al 元素粉末。

Ti, Al 元素粉末的反应合成是一个由扩散控制,包括 $TiAl_3$ 及 $TiAl_2$ 中间相生成的过程^[11~13],其反应过程可由图 1 来描述。

Ti, Al 颗粒在低于 Al 的熔点时就会发生扩散反应,在 Ti, Al 颗粒界面上形成 $TiAl_3$ 相^[11]。在 648℃,Al 在 Ti 中的扩散速率和 Ti 在 Al 中的扩散速率分别为 $0.075\mu\text{m}/\text{s}$ 和 $0.066\mu\text{m}/\text{s}$,Al 略高于 Ti,但是 Ti 在 Al 中的固溶度远远小于 Al 在 Ti 中的固溶度,因而 Al 是主要扩散组元。在 $TiAl_3$ 中,Al 的扩散速率远远高于 Ti 的扩散速率,因而其中的 Al 通过晶界进一步向 Ti 颗粒内扩散^[12]。在低于 Al 的熔点温度时, $TiAl_3$ 是唯一的中间相^[11]。

在 Al 的熔点温度以上时,未反应完全的

* 杨兵,工程师,粉末冶金国家工程研究中心工作。

收稿日期:1998-11-20

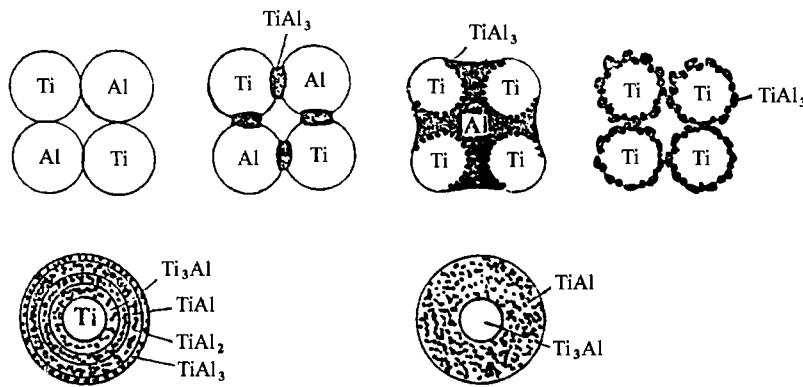


图 1 Ti, Al 元素粉末反应合成示意图

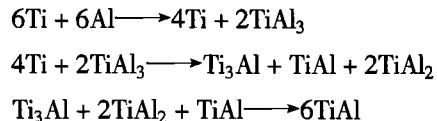
Al 发生熔化。此时, 液态 Al 与固态 Ti 发生反应, 在 Ti 颗粒表面形成 TiAl_3 , 该反应速度很快, 与时间呈线性增长关系^[15]。液态 Al 与 Ti 及 TiAl_3 颗粒之间有很高的润湿性。在毛细管力作用下, 液态 Al 渗入 TiAl_3 的晶界, 在表面张力的作用下导致晶界破碎, 较大的 TiAl_3 多晶体被破碎成分散的小晶粒, 从而使所形成的 TiAl_3 成蜂窝状^[16, 17]。Ti, Al 颗粒在 Al 的熔点温度以上时反应, 放出大量的热, 速度很快, 持续仅几分钟, 同时发生压坯的体积膨胀^[16]。

体积膨胀的原因很多, 有的认为是由于 Al 偏扩散, 造成 Kirkendall 效应, 留下很多 Frenkel 空隙, 使体积膨胀; 有的认为是由于 TiAl_3 的形成, 造成 Ti 颗粒的中心位置发生偏移; 还有的认为是反应过程中, 残余在原料颗粒表面及压坯中的气体大量逸出所致等等^[17]。总之, 在这一阶段, 压坯的体积膨胀量可高达 30%^[18], 这对元素 Ti, Al 的反应烧结很不利。

随着反应的进行, TiAl_3 中的 Al 继续向 Ti 中扩散, 在界面上形成 Ti_3Al , TiAl , TiAl_2 。在 TiAl_3 仍然存在时, TiAl 和 TiAl_2 相发生竞争性扩散, 同时长大; 其中 TiAl_2 相的扩散速度约为 TiAl 相的 1.4 倍; 在 TiAl_3 消耗完毕

后, Ti_3Al 相和 TiAl_2 相不断减少, TiAl 相不断增加, 其长大速度服从 \sqrt{t} 定律 (t - 反应时间)。在反应后期, TiAl 相的长大逐渐缓慢, 达到平衡, 最终反应产物中 Ti_3Al 和 TiAl 相共存, 其相比例与材料成分及工艺相关^[13]。

总之, 元素 Ti, Al 反应合成 TiAl , 可由以下三个步骤来描述^[10]:



3 影响 TiAl 元素反应合成的参数

对于粉末冶金工艺来讲, 成形与致密化是备受关注的问题。影响反应合成 TiAl 基合金的致密化过程的参数主要有: 成分、原料颗粒大小、压坯密度、加热速度、烧结温度、时间和压力等。

杂质含量会严重影响 TiAl 基合金的致密化。杂质, 特别是氧、氮会在原料颗粒表面形成化合物, 或在晶界上形成析出物, 阻碍 Ti, Al 元素的扩散及致密化。原料颗粒粒度越小, 元素颗粒间接触面越大, 而且扩散距离越短, 越有利于反应进行; 同时 Al 颗粒越细, Al 反应完后留下的空隙越小, 有助于烧结后期孔隙的闭合。预压坯密度对反应合成 TiAl

合金密度有一定的影响,提高压坯密度会在一定程度上提高 TiAl 合金密度^[17]。提高加热速度,可以减少在加热过程中固态 Ti, Al 之间的反应,使残余的液态 Al 增多;液态 Al 的存在将使 TiAl₃ 颗粒破碎,提高孔隙度,因而对致密化过程不利;但是在加压反应合成时,加热速度对 TiAl 基合金的致密度影响似乎不大^[19]。

4 元素粉末法制备 TiAl 合金

4.1 元素粉末 Ti, Al 的反应合成工艺

该工艺又可细分为元素粉末 Ti, Al 的常规真空烧结、热压、挤压与真空烧结或 HIP 相结合的工艺。

元素粉末 Ti, Al 的常规真空烧结、热压工艺主要是:将元素 Ti, Al 粉及其它合金化元素粉均匀化混合,经过冷压成形,真空烧结及热等静压进一步致密化;或将混合粉冷压成形后热压。

由于 Ti, Al 粉末在反应合成过程中会伴随体积的大幅度膨胀,所以采用常规真空烧结很难获得全致密的材料,即使采用后序热等静压处理,也不能全部消除孔隙^[20~22]。

采用热压工艺可以限制粉末 Ti, Al 在反应过程中的膨胀行为,并在压力的协助下促进 Ti, Al 元素粉末的致密化行为,从而能有效地消除孔隙,得到高致密度的材料^[23~25]。按照热压气氛来说,热压工艺又可分为真空热压和惰性气体保护热压。

另外,采用 Ceracon 准等静压工艺,也能获得高致密度的 TiAl 基合金^[26]。该工艺如图 2 所示。

该工艺可在普通压机上完成。当单向压カ作用在陶瓷颗粒上时,陶瓷颗粒能作为传压介质将压力均匀传递到金属压坯上,金属压坯在三向应力(准等静压力)的作用下,完成致密化行为。采用此工艺,已经制备出了一些较复杂形状的 TiAl 合金材料,如发动机排气阀;另外采用该工艺还能成功完成 TiAl

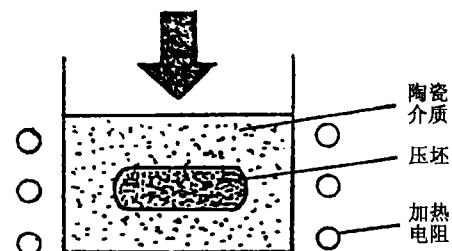


图 2 准等静压工艺示意图

合金之间的扩散焊接^[14,26]。

挤压与真空烧结,热等静压相结合的工艺^[27~30]主要是将混合好的元素粉,经真空抽气,包套,冷、热挤压再经真空烧结或热等静压。挤压可采用冷挤压或热挤压($\sim 400^{\circ}\text{C}$)。挤压的目的在于破坏 Ti, Al 颗粒表面的氧化膜,同时通过大的挤压比使元素 Ti, Al 在更微观区域上均匀化混合,从而有利于元素 Ti, Al 的扩散反应。挤压后的坯料在平行于挤压方向的组织形貌为纤维状。由于 Al 颗粒被挤成细小纤维,反应完成后,留下的孔隙很小,可以通过真空烧结有效消除。因此,挤压比越大,越有利于反应烧结过程的进行。当挤压比为 350 时,元素粉末 Ti, Al 在 800°C 烧结后即能达到 97% 的致密度^[18]。真空烧结后的残余孔隙可以通过后序热等静压完全消除。

4.2 热爆合成^[31]

热爆合成是在高冲击波及很短的时间内(以毫秒计)完成元素 Ti, Al 反应合成 TiAl 基材料的致密化过程。图 3 为该过程的示意图。

作为爆炸后产生的冲击波经反射后向下传递到坯料上,使压坯瞬时升温、反应合成并致密化。

该工艺中,Ti, Al 元素的反应合成过程主要与两个参数相关:冲击波速度和坯料中的孔隙度。冲击波速度越大,产生的瞬时压力

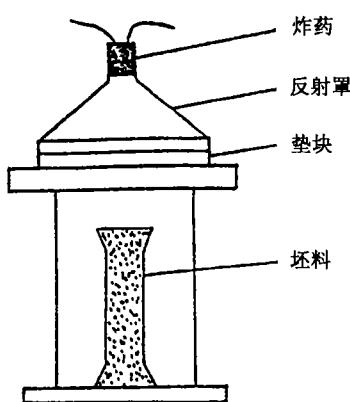


图 3 热爆合成示意图

和温度越高;坯料的孔隙度越大,坯料在一定冲击波下,内部的温升越高。只有当两个参数相配合,处于一个适当区域,才能获得反应完全所需的最佳温度范围。在此温度范围内,Al发生熔化,而Ti颗粒发生显著软化与变形;低于该温度范围时,坯料内的Ti、Al颗粒仅发生致密化,不发生反应;而高于该温度范围,Ti-Al反应物发生挥发或流失,得不到所需的材料。

热爆合成后材料的组织多为细小树枝状,与等离子旋转电极雾化粉末的组织相似,这主要是由于反应温度超过了TiAl合金的熔点而冷却速度又很快。

4.3 元素 Ti、Al 箔片反应合成^[32,33]

粉末态元素 Ti、Al 由于原料制备过程中易带入杂质,而且由于粉末比表面积大易吸附空气中的氧、水蒸汽而在粉末表面形成氧化膜,因而经反应合成后的材料内氧含量往往很高,可达 $3\ 300 \times 10^{-6}$ ^[10]。而元素 Ti、Al 箔片可由高纯 Ti、Al 板轧制而成,而且比表面积又远小于粉末态,因而,在反应合成后的材料中氧含量较低,为 700×10^{-6} 左右^[33]。

元素 Ti、Al 箔片的厚度约为 $20 \sim 25 \mu\text{m}$,通过交互缠绕或叠加成柱状,一般要经过包套挤压,然后真空烧结或热等静压,制备成 TiAl 基材料。由于氧含量低,其室温延性比

粉末态元素 Ti、Al 高,可以达 1% 以上(全层片组织)^[33]。

5 元素粉末法制备的 TiAl 基合金的力学性能^[10,18,30]

与铸态 TiAl 基合金相同,反应合成 TiAl 基合金的力学性能也与组织类型有很大的关系:全层片组织强度较高,延性较差而双组织强度较低,但延性较好。然而,在相同组织及相近晶粒尺寸的情况下,反应合成 TiAl 基合金的力学性能及延性要低于铸态 TiAl 基合金。这主要是由于反应合成 TiAl 基合金内含有较高的杂质(氧、氮、氯等)含量及微观缺陷(如孔隙、夹杂物等)。因此,要提高元素粉末法制备的 TiAl 基合金的力学性能的关键在于降低杂质含量及缺陷浓度。

6 结束语

元素粉末法是一种很有发展前景的 TiAl 基合金制备工艺。通过这种方法,能够很方便地制备组织细小,成份均匀的 TiAl 基合金材料。虽然在杂质控制、力学性能改善上,还有较长的路要走,但是元素粉末法在高比重合金,高温合金,钛合金等方面的成功应用,使得它在 TiAl 合金领域具有更大的吸引力。

参考文献

- 1 Kim Y W, Mat. Res. Soc. Symp., MRS, PA, 1991, 213: 77 ~ 794.
- 2 Kim Y W, Ordered Intermetallic Alloys, Part III: Gamma Titanium Aluminides. JOM, 1995, 47(7): 30 ~ 39.
- 3 Kim Y W, JOM, 1995, 47(7): 39 ~ 41.
- 4 Yamaguchi M, Inui H, Kishida K, et al. Mat. Res. Symp. Proc. MRS, PA, 1995, 364: 3 ~ 16.
- 5 William E, Dowlin J R, et al. Mat. Res. Symp. Proc. MRS, PA, 1995, 364: 757 ~ 774.
- 6 Froes F H, Widmer R, Hebeisen J. Hot Isostatic Pressing Conf. Proc. Ed. by Froes F H, Hebeisen J, Widmer R. ASM International, OH, 1996: 3 ~ 18.
- 7 Moll J H, Yolton C F, McTiernan B J. Inter. J. Powder metall., 1990, 26(2): 149 ~ 155.

- 8 Adams M L, Kampe S L, et al. Inter. J Powder Metall., 1990, 26(2); 105 ~ 114.
- 9 Beddoes J C, Wallace W, de Malherbe M C. Inter. J Powder Metall., 1992, 28(2); 313 ~ 325.
- 10 Wang G X, Dahms M. PMI, 1992, 24(4): 219 ~ 225.
- 11 Van Loo F J J, Rieck G D. Acta Met. 1973, 21: 61 ~ 71.
- 12 Van Loo F J J, Rieck G D. ibid; 73 ~ 84.
- 13 Dahms M, Jewett T J, Michaelsen C. Z. Metallkd. 1997, 88(2): 125 ~ 130.
- 14 Venishi K, Sumi H, Kobayashi K F. Z. Metallkd., 1995, 86(1): 64 ~ 68.
- 15 Mackowiak J, shreik L L. J Less Common Metals, 1968, 15: 341 ~ 346.
- 16 Böhm A, Jüngling T, Kieback B. Advance in Powder Metallurgy & Particulate Materials, 1996, 3(10): 51 ~ 58.
- 17 Savitskii, Burtsev. Soviet Powder Met. Metal Ceram., 1981, 20: 618 ~ 621.
- 18 Kazuhisa Shibue. Materia Japan, 1996, 35(6): 616 ~ 622.
- 19 刘咏, 黄伯云等. 热压反应合成 TiAl 合金的密度及孔隙分布, 中南工业大学学报, 1998, 29(5): 446 ~ 449.
- 20 Hidenori Kuroki. J Japan Soc of Powder & Powder Metall., 1994, 41(5): 518.
- 21 Tsutomu Furuyama, Kazuhisa Shibue, Massaki Kumagai.
- ibid, 1995, 42(9): 1083.
- 22 Yuji Muramatsu, et al. ibid, 42(5): 611.
- 23 Paransky E, Gutmanas E Y, et al. Metall. Mater. Trans., 1996, 27A: 2130 ~ 2139.
- 24 Rawers J C, Wrzesinski W. Scripta Metall. 1990, 24(10): 1985 ~ 1990.
- 25 Yang J B, Hwang W S, Teoh K W. J Mater. Eng. Perform., 1996, 5(5): 583 ~ 588.
- 26 Taguchi K, Ayada M, et al. Intermetallics, 1995, 3: 91 ~ 98.
- 27 Dahms M, Mat. Sci. Eng. 1989, A110: 5 ~ 8.
- 28 Kazuhisa Shibue, et al. J Japan Soc. of Powder & Powder Metall., 1994, 41(2): 146.
- 29 Schafrik R E. Met. Trans., 1976, 7B: 713 ~ 716.
- 30 Kazuhisa Shibue, Mod - Soon Kim, et al. Sumitomo Light Met. Tech. Rep., 1994, 35(3 ~ 4): 94 ~ 104.
- 31 Aizawa T, Kamenosono S, Kihara J. Intermetallics, 1995, 3: 369 ~ 379.
- 32 Hsu F Y, Wang G X, Klaar H J, et al. Met. & Mater. Trans. 27A: 2285 ~ 2292.
- 33 Jakob A, Speidl M O. Mater. Sci. & Eng., 1994, A189: 129 ~ 136.

MANUFACTURING OF TiAl BASED ALLOY THROUGH ELEMENTAL POWDER PROCESS

Yang Bing

(Powder Metallurgy Research Institute, Changsha 410083)

Abstract: The theory, process and properties of TiAl based alloy by elemental P/M method have been described in this article. The reaction of elemental Ti, Al at certain temperature is diffusion controlled, including intermediate steps in which $TiAl_3$ and $TiAl_2$ phases form. The methods of elemental powder process of TiAl based alloy include: reaction sintering, hot pressing, HIP of elemental Ti, Al powders, hot explosion synthesis, elemental Ti, Al foil metallurgy etc. These methods can fabricate TiAl based alloys with fine, homogeneous microstructure, while their mechanical properties are deteriorated by high content of impurities and flaw.

Key words: TiAl based alloy; powder

广告征订启示

我刊现开始征订 2000 年广告, 欢迎愿在我刊做广告的新、老客户速与我编辑部联系, 以便安排版面。

(本刊编辑部)