

TiAl 金属间化合物纳米粉末的相转变

罗江山¹, 易勇², 李喜波¹, 舒远杰¹, 唐永建¹

(1. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

(2. 西南科技大学, 四川 绵阳 621010)

摘要: 对采用自悬浮定向流技术制备的 TiAl 金属间化合物纳米粉末进行真空退火, 考察退火工艺参数对其相转变过程的影响。X 射线衍射等分析表明: 随着退火温度的升高以及退火时间的延长, 纯 α_2 -Ti₃Al 相纳米粉末向 γ -TiAl 相转化的程度逐渐增加, 其晶粒尺寸也逐渐变大。将其纳米粉末真空压制成块体也有助于上述相转变。对复相的纳米块体进行真空退火, 可以得到纯 γ -TiAl 相的纳米晶合金。

关键词: TiAl 金属间化合物; 纳米粉末; 真空退火; 相转变

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)05-1281-04

纳米晶金属(合金)块体材料具有优异的强度和韧性^[1-3]。将高温结构材料 TiAl 合金的粗大晶粒细化至纳米/亚微米量级范围, 有望成为一种提高和平衡 TiAl 合金综合力学性能的有效方法。目前主要采用机械球磨法(mechanical milling)制备出纳米晶 TiAl 合金粉末, 然后结合热等静压(HIP)等粉末冶金技术制备出各向同性的纳米晶 TiAl 合金块体材料^[4,5]。在机械球磨法制备 TiAl 合金纳米晶粉末的工艺中, 选择合适的球磨工艺是获取高质量粉末的关键, 而且球磨过程中引入的杂质, 以及球磨后粉末的形貌和相均匀性对压制块体材料的微结构及力学性能有着非常显著的影响^[6,7]。采用自悬浮定向流技术, 可以制备出纯净的复相 TiAl 合金纳米粉末^[8], 它在纳米晶 TiAl 合金块体材料的成型方面具有优势。本研究主要采用真空退火工艺考察 TiAl 合金纳米粉末的相转变及晶粒大小演变规律。

1 实验

采用自悬浮定向流法制备 TiAl 金属间化合物纳米粉末^[9]。通过控制 Ti 和 Al 丝的供给速率来调节金属熔球的蒸发温度, 在其它工艺参数相同的条件下, 分别制备出不同物相的 TiAl 金属间化合物纳米粉末。当蒸发温度为 2400 °C 时, TiAl 金属间化合物纳米粉末的物相基本为纯 α_2 -Ti₃Al 相; 而蒸发温度为 2330 °C 时, 其物相包含了 α_2 -Ti₃Al 相和 γ -TiAl 相^[8], 本研究称

为复相纳米粉末。

采用真空模压法制备 TiAl 金属间化合物纳米粉末的块体样品^[10]。工作压力约 1.0 GPa, 保压时间 60 min, 压制块体的相对密度约 90%。

在真空高温炉中对 TiAl 金属间化合物纳米粉末及块体进行退火处理。先抽真空至 0.5×10^{-3} Pa, 然后加热, 升温速率 7.5 °C/min, 在设定温度下(800, 850, 900, 950, 1000 °C)保温一定时间(1, 3, 5 h)后降温, 降温速率 2.0 °C/min, 当降温至 600 °C 后直接炉冷。其中, 较低的降温速率可以消除降温过程对相转变过程的影响。本研究所使用的温度为钨丝发热体附近的测量温度, 退火样品的实际温度略低于测量温度, 约有 50 °C 的负偏差。

采用 DX2000 型 X 射线衍射仪测量退火前后 TiAl 金属间化合物纳米粉末及块体的物相组成。采用 Rietveld 全谱拟合方法分离 α_2 -Ti₃Al 相和 γ -TiAl 相的主要衍射峰^[11], 然后采用 Warren Averbach 傅里叶变换分析法分别计算两相的晶粒尺寸^[12]。采用透射电子显微镜(TEM)观察退火前后 TiAl 金属间化合物纳米粉末的形貌及粒径大小。

2 结果与讨论

2.1 纯 Ti₃Al 相纳米粉末的退火

对纯 α_2 -Ti₃Al 相的纳米粉末, 分别在不同温度下进行 5 h 的真空退火和在 1000 °C 下进行不同时间的

收稿日期: 2014-05-12

基金项目: 中法“蔡元培”国际交流合作项目; 西南科技大学极端条件物质特性实验室开放基金(11zxjk07)

作者简介: 罗江山, 男, 1975 年生, 博士生, 副研究员, 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900, 电话: 0816-2480872, E-mail: jiangshanluo@caep.ac.cn

真空退火，其 X 射线衍射图谱如图 1 所示。图 1a 表明，随着退火温度的逐渐升高， α_2 -Ti₃Al 相的(200)晶面 (35.95°)、(002)晶面 (39.04°) 和(201)晶面 (41.17°) 对应的衍射峰的相对强度逐渐减小，而 γ -TiAl 相的(111)晶面 (38.99°) 和(200)晶面 (45.58°) 对应的衍射峰的相对强度逐渐增大。由于 XRD 谱中衍射峰的强度（峰高或面积）与该物相参与衍射的体积数量成正比^[11]，因此可以认为，随着退火温度的逐渐升高， α_2 -Ti₃Al 相的相对体积含量逐渐减少，而 γ -TiAl 相的相对体积含量逐渐增加。即 TiAl 金属间化合物纳米粉末在退火过程中发生了 α_2 -Ti₃Al 相向 γ -TiAl 相的转化，而且随着退火温度的增加，其转化率也相应增加。

从 Ti-Al 合金二元相图可知^[13]，等当量附近的 TiAl 金属间化合物主要有 2 个物相，即 α_2 -Ti₃Al 相和 γ -TiAl 相。随着体系温度逐渐降低， α_2 -Ti₃Al 相发生扩散型相变转化成 γ -TiAl 相。采用惰性气体雾化法 (inert gas atomization) 和等离子旋转电极法 (PREP) 制备的 TiAl 合金粉末主要呈亚稳态 α_2 -Ti₃Al 相^[14,15]，在退火或烧结过程中大部分转化成稳态的 γ -TiAl 相。

表 1 为纯 α_2 -Ti₃Al 相纳米粉末和复相纳米粉末及块体退火后两相的晶粒大小计算值，其中有些较高退火温度下出现的氧化铝相未计入。图 1a 和表 1 均表明，随着退火温度的逐渐升高，各主要衍射峰的半高宽逐

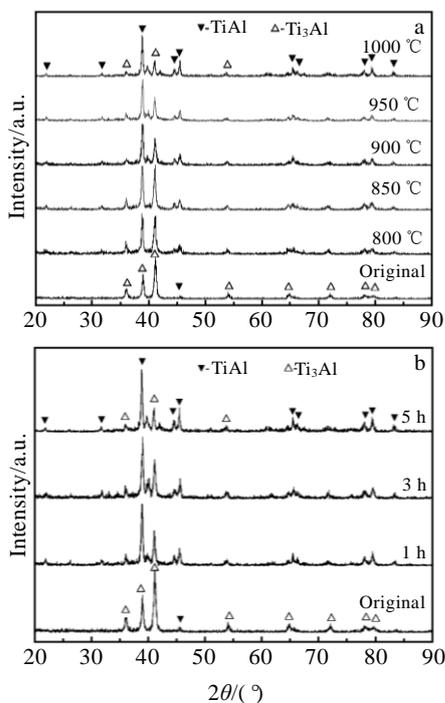


图 1 纯 Ti₃Al 相纳米粉末真空退火后的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of pure Ti₃Al phase nanoparticles after vacuum annealing: (a) at different temperatures for 5 h and (b) at 1000 °C for different time

表 1 退火样品中两相的晶粒尺寸

Table 1 Grain size of two phases in all annealing samples

No.	Sample with annealing parameters	Grain size/nm	
		α_2 -Ti ₃ Al	γ -TiAl
1	Pure phase powders/original	19.8	—
2	Pure phase powdes/800 °C/5 h	22.8	18.9
3	Pure phase powdes/850 °C/5 h	23.2	24.8
4	Pure phase powdes/900 °C/5 h	23.1	29.2
5	Pure phase powdes/950 °C/5 h	27.8	34.4
6	Pure phase powdes/1000 °C/5 h	29.3	35.1
7	Pure phase powdes/1000 °C/3 h	24.0	30.7
8	Pure phase powdes/1000 °C/1 h	22.8	24.8
9	Pure phase bulk/900 °C/5 h	19.6	34.1
10	Mixed phase powders/original	16.8	12.2
11	Mixed phase powders/900 °C/5 h	13.2	22.6
12	Mixed phase bulk/800 °C/5 h	18.1	12.5
13	Mixed phase bulk/900 °C/5 h	—	46.5
14	Mixed phase bulk/1000 °C/5 h	—	52.1

渐减小，表明各相晶粒的晶粒尺寸逐渐增大， α_2 -Ti₃Al 相晶粒由 800 °C 的 22.8 nm 增加到 1000 °C 的 29.3 nm，而 γ -TiAl 相晶粒由 18.9 nm 增加到 35.1 nm。另外，在较高退火温度下出现了氧化铝的衍射峰 (39.78°)，这主要是由于退火时真空度不够高，氧化所致。图 1b 和表 1 也表明：在退火温度为 1000 °C 时，随着退火时间的延长，也存在 α_2 -Ti₃Al 相的相对含量逐渐减少、 γ -TiAl 相的相对含量逐渐增加，且两相晶粒也逐渐长大的趋势。

图 2 为纯 α_2 -Ti₃Al 相纳米粉末在 1000 °C/5 h 退火前后的 TEM 形貌。对比表明，退火前后 TiAl 金属间化合物纳米粉末的粒径大小没有显著变化。说明在退火温度范围内纳米颗粒之间没有发生大量的融合生长，其相转变过程也可能发生在单个纳米颗粒内部。

2.2 松装粉末和压制块体的退火

图 3a 为纯 α_2 -Ti₃Al 相纳米粉末及压制块体在相同条件 (900 °C/5 h) 下真空退火后的 XRD 图谱。分析表明，在相同退火条件下，将纯 α_2 -Ti₃Al 相纳米粉末

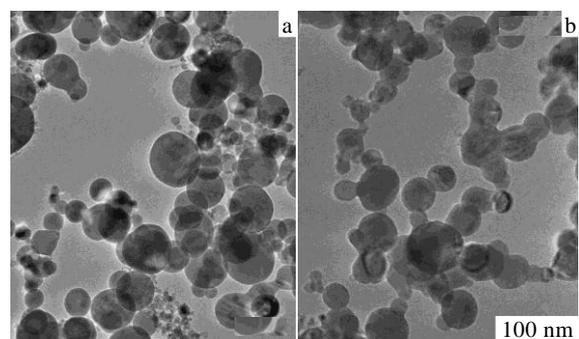


图 2 纯 Ti₃Al 相纳米粉末退火前后的 TEM 照片
Fig.2 TEM images of original (a) and annealed (b) nanoparticles with pure Ti₃Al phase

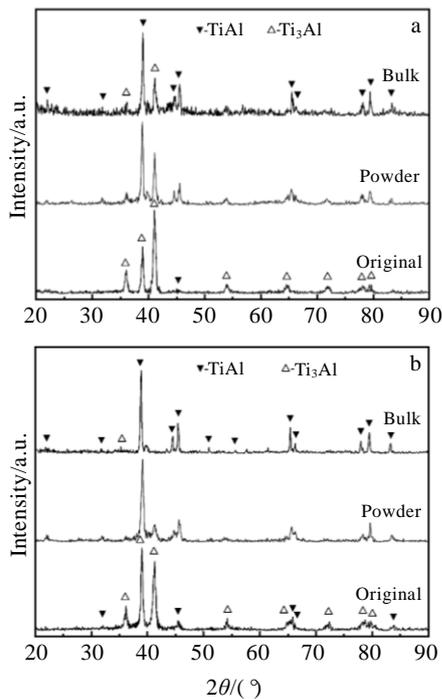


图 3 不同相 TiAl 合金纳米粉末及压制块体在 900 °C/5 h 真空退火后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of powder and bulk of TiAl alloy with different phases after annealing at 900 °C for 5 h: (a) pure Ti_3Al phase and (b) mixed phase

压制成块体后, α_2-Ti_3Al 相转化成 $\gamma-TiAl$ 相的相转化率增加, α_2-Ti_3Al 相晶粒的尺寸略有减小, 而 $\gamma-TiAl$ 相晶粒的尺寸相应增大, 分别由 23.1 nm 减小到 19.6 nm, 以及由 29.2 nm 增加到 34.1 nm (表 1)。图 3b 为复相纳米粉末及压制块体在相同条件 (900 °C/5 h) 下真空退火后的 XRD 图谱。原始复相粉末中, α_2-Ti_3Al 相的相对含量较多, 退火后纳米粉末中 α_2-Ti_3Al 相的相对含量明显减少, 但退火后压制块体中 α_2-Ti_3Al 相的相对含量极低, 几乎为纯的 $\gamma-TiAl$ 相。2 种不同相的 TiAl 金属间化合物纳米粉末压制成块体后退火, α_2-Ti_3Al 相转化成 $\gamma-TiAl$ 相的程度均有增加。可能是由于邻近 $\gamma-TiAl$ 相纳米粉末起到了“晶种”的异质成核作用, 诱发并有助于 α_2-Ti_3Al 相向 $\gamma-TiAl$ 相的转化。

2.3 复相纳米块体的退火

图 4 为复相纳米粉末压制成块体在不同温度下 5 h 真空退火后的 XRD 图谱。分析表明, 随着退火温度的逐渐升高, 块体中生成 $\gamma-TiAl$ 相的相对含量明显增加, 在 900 °C 时几乎完全转变成 $\gamma-TiAl$ 相, 且在 1000 °C 时 $\gamma-TiAl$ 相的各衍射峰更加尖锐, 说明其晶化程度增加。表 1 表明, 退火温度为 900 °C 及以上时, $\gamma-TiAl$ 相晶粒的尺寸明显增加, 由初始粉末的 12.2 nm

快

速

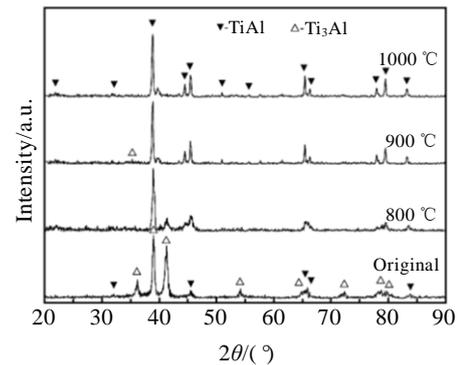


图 4 复相纳米粉末压制成块体真空退火 5 h 后的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of bulk compressed from mixed phase nanoparticles after annealing at different temperatures for 5 h

增加到 52.1 nm。因此, 将复相纳米粉末压制成块体后退火可以得到纯 $\gamma-TiAl$ 相的纳米晶合金。

3 结 论

1) 随着退火温度的升高以及退火时间的延长, 纯 α_2-Ti_3Al 相的纳米粉末转变成 $\gamma-TiAl$ 相的程度逐渐增加, 其晶粒尺寸也逐渐变大。

2) 将其纳米粉末真空压制成块体也有助于上述相转变。对复相的纳米块体进行真空退火, 可以得到纯 $\gamma-TiAl$ 相的纳米晶合金。

参考文献 References

- [1] Bohn R, Haubold T, Birringer R *et al. Scripta Metall Mater*[J], 1991, 25: 811
- [2] Lu L, Sui M L, Lu K. *Science*[J], 2000, 287: 1463
- [3] Wang Y M, Chen M W, Zhou F H *et al. Nature*[J], 2002, 419: 912
- [4] Yu H B, Zhang D L, Chen Y Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 474: 105
- [5] Mohammad R F, Ali R K, Masoud N S. *Materials Science and Engineering B*[J], 2010, 168: 136
- [6] Zhang D L, Yu H B, Chen Y Y. *Materials Science Forum*[J], 2011, 683: 149
- [7] Yu Hongbao(于宏宝), Chen Yuyong(陈玉勇), Zhang Deliang(张德良). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(4): 686
- [8] Luo Jiangshan(罗江山), Li Xibo(李喜波), Tang Yongjian(唐永建) *et al. Chinese Journal of Energetic Materials*(含能材料)[J], 2012, 20(3): 286

- [9] Tang Yongjian(唐永建), Wei Jianjun(韦建军), Li Chaoyang (李朝阳) *et al. Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2003, 52(9): 2331
- [10] Chu Guang(楚 广), Tang Yongjian(唐永建), Luo Jiangshan (罗江山) *et al. High Power Laser and Particle Beams*(强激光与粒子束)[J], 2005, 17(12): 1829
- [11] Ma Lidun(马礼敦). *Recent X-ray Polycrystalline Diffraction-Experimental Technique and Data Analysis* (近代 X 射线多晶体衍射—实验技术与数据分析)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 400
- [12] Klug H P, Alexander L E. *X-ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*[M]. New York: John Wiley and Son, 1974: 735
- [13] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1993, 14: 120
- [14] Gerling R, Clemens H, Schimansky F P. *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6: 23
- [15] Yang Xin(杨 鑫), Xi Zhengping(奚正平), Liu Yong(刘 咏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(12): 2251

Phase Transformation of TiAl Intermetallic Compound Nanoparticles

Luo Jiangshan¹, Yi Yong², Li Xibo¹, Shu Yuanjie¹, Tang Yongjian¹

(1. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(2. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Experiments of vacuum annealing were carried out for nanoparticles of TiAl intermetallic compound prepared by the flow-levitation method. And the effect of annealing parameters on the phase transformation of TiAl alloy was investigated by X-ray diffraction analysis. The results show that more γ -TiAl phase is transformed from α_2 -Ti₃Al phase with the increasing of annealing temperature and time. And the grain size of two phases increases accordingly. This phase transformation is promoted after nanoparticles are compressed into a bulk by vacuum-pressing. The nanocrystalline alloy with pure γ -TiAl phase is obtained after the bulk compressed from mixed phase nanoparticles is vacuum-annealed.

Key words: TiAl intermetallic compound; nanoparticle; vacuum annealing; phase transformation

Corresponding author: Tang Yongjian, Ph. D., Researcher, Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, P. R. China, Tel: 0086-816-2485262, E-mail: tangyongjian2000@sina.com