

TiAl/Al 的连接及 Ti/TiAl/Al 系梯度材料的制备 *

熊华平^{1,2)} 张联盟¹⁾ 沈强¹⁾ 李俊国¹⁾ 袁润章¹⁾

1) 武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070

2) 北京航空材料研究院, 北京 100095

摘要 在 1473 K, 30 MPa, 1 h 的热压条件下烧结了 Ti/Ti+TiAl/TiAl 粉体叠层材料. 在烧结过程中, 混合层 Ti+TiAl 内部发生了剧烈的化学反应 ($Ti+TiAl \rightarrow AlTi_2$), 该反应波及到相邻的 Ti 层及 TiAl 层, 因而形成了物相组成渐变的精细梯度结构: Ti/Ti+AlTi₂/AlTi₂/AlTi₂+TiAl/TiAl. 使用 Al76Si10Zn10Cu4(质量分数, %) 合金钎料在 853 K, 20 min 的钎焊条件下将该材料的 TiAl 侧与 Al 进行了连接. 界面的测试表明, 钎焊过程中钎料中的元素 Si 向 TiAl 表面扩散, 并有 Ti-Si 化合物生成. 对反应机理进行了探讨. 最终获得的 Ti/TiAl/Al 系密度梯度材料不仅整体致密, 而且其密度沿厚度准连续变化.

关键词 Ti/TiAl/Al, 烧结, 连接, 梯度材料, 密度

中图分类号 TB331, TG457.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)10-1053-04

JOINING OF TiAl TO Al AND FABRICATION OF Ti/TiAl/Al SYSTEM FUNCTIONALLY GRADED MATERIAL

XIONG Huaping^{1,2)}, ZHANG Lianmeng¹⁾, SHEN Qiang¹⁾, LI Junguo¹⁾, YUAN Runzhang¹⁾

1) State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070

2) Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095

Correspondent: XIONG Huaping, associate professor, Tel: (010)62456622-5239(O),

E-mail: huaping.xiong@biam.ac.cn

Manuscript received 1999-05-04, in revised form 1999-07-20

ABSTRACT Fabrication of light functionally graded material with a density gradient was studied. At first, the laminated powder compact of Ti/Ti+TiAl/TiAl was sintered at 1473 K under a pressure of 30 MPa for 1 h. It was found that, during sintering, violent reaction of $Ti+TiAl \rightarrow AlTi_2$ occurred within not only the mixed layer of Ti+TiAl, but also the adjacent Ti layer and TiAl layer. As a result, finer graded microstructures than designed, Ti/Ti+AlTi₂/AlTi₂/AlTi₂+TiAl/TiAl, are formed within the sintered body. Second, the TiAl side of the above sintered body was joined to metal Al at 853 K for 20 min by using Al76Si10Zn10Cu4 (mass fraction, %) alloy as brazing filler. The analyzed results show that during the brazing process the element Si in the brazing alloy diffused to the surface of TiAl, and the Ti-Si compound was produced at the interface. The corresponding chemical reaction mechanism was discussed. Finally, the wholly dense Ti/TiAl/Al system FGM is obtained, and its density changes quasi-continuously in its thickness direction.

KEY WORDS Ti/TiAl/Al, sintering, joining, functionally graded material, density

自 80 年代梯度功能材料的概念被提出后, 这种先进材料已在世界范围内不同应用背景下进行了大量研究. 最近又有采用焊接技术制备具有密度梯度的叠层材料(具体体系为 Ta/Cu/Ti/Al/Mg/TPX(一种塑料))并在动态高压技术中

应用的报道^[1], 但该材料的密度值沿厚度方向仍以大幅度跳跃方式上升, 未达到理想的连续或准连续变化状态. 从原理上讲, 如果能制备出一种不仅具有较高的致密度, 且材料的密度沿厚度方向连续或准连续变化, 那么在实际应用中将会产生更好的效果^[2].

已有的研究表明, 通过粉末冶金法可实现高、中密度段(分别为 W/Mo 和 Mo/Ti 系)梯度材料在相同热压烧结条件下的同时致密化, 且密度可按设计要求沿厚度方向准连续变化^[3,4]. 但对中、低密度段梯度材料的设计与制备研

* 国家自然科学基金资助项目 59771028

收到初稿日期: 1999-05-04, 收到修改稿日期: 1999-07-20

作者简介: 熊华平, 男, 1969 年生, 副研究员, 博士

究尚少见报道。为制得密度值在较大范围内变化的整体梯度材料,本文在上述研究工作的基础上,设计了 Ti/TiAl/Al 系轻质梯度材料(其中 Ti/TiAl 段可按上述相同热压烧结工艺实现致密, TiAl 与 Al 之间则需通过钎焊实现连接)。本文对这种体系的梯度材料进行了制备研究,并对其内部结构及局部界面的形成原理进行了探讨。

1 实验材料与方法

为保证 Ti/Al 间的密度值沿厚度方向准连续变化,制备该体系梯度材料时, Ti 与 Al 之间引入过渡相 TiAl。采用热爆反应法合成 TiAl: 实验时先按 TiAl 化合物中 Ti 与 Al 的质量配比称量高纯度 Ti 粉末(-400 目)及高纯度 Al 粉末(-300 目),在氩气保护条件下以 25—30 K/min 的加热速度加热至 973 K 进行热爆反应,而后以 15 K/min 的加热速度升温至 1473 K,并保温 30 min 以促进 TiAl 产物的均匀化。冷却后将反应产物破碎、研磨并经 -400 目过筛,即得所需 TiAl 粉末。采用 X 射线衍射仪(XRD)对反应产物中的物相进行了检测。

在 1473 K, 30 MPa, 1 h 热压条件下分别烧结 Ti, TiAl 及 TiAl+Ti (TiAl 与 Ti 的体积比为 1:1), 烧结 Ti 时粉末中加入少量 Fe 和 Al 粉末作助烧剂, 烧结 TiAl 则在粉末中加入原子分数为 2% 的合金化元素 Mn 以降低其脆性。采用排水法分别测定了单独烧结获得的 Ti, TiAl 及 TiAl+Ti 的密度。在圆柱形石墨模具中均匀铺填 TiAl 粉末和高纯度 Ti 粉末(根据各自的理论厚度 0.30 和 0.50 mm 称取重量),在两者之间均匀填入理论厚度为 0.15 mm 的 TiAl+Ti 混合粉末过渡层。向石墨模具中每填完一层粉末后,用具有相同直径的钢制压头将粉末适当压平和压实,以保证各层厚度并避免各层间的错动。在 1473 K, 30 MPa 热压条件下烧结 1 h, 获得相应梯度材料。其 TiAl 侧经磨光后使用 Al76Si10Zn10Cu4(质量分数, %) 合金钎料(液相线温度 833 K)与 Al 钎焊连接,钎焊工艺参数为 853 K, 20 min。

利用扫描电镜(SEM)和 X 射线波谱仪(XRWDS)进行 TiAl/Al 连接接头中元素 Si, Ti, Cu, Zn 的面扫描及 Ti/TiAl/Al 系梯度材料横截面上元素 Ti, Al 的线扫描,并使用能谱仪(EDS)对接头及梯度材料中局部区域进行成分定量分析。采用 XRD 鉴定 TiAl/Al 接头界面的物相。将 Ti/TiAl 段梯度材料粘于一专用夹具上,沿厚度方向从 TiAl 侧向 Al 侧逐层平行地剥离,亦采用 XRD 鉴定剥离层的物相。

2 实验结果与讨论

2.1 TiAl 与 Al 的钎焊界面形成过程

使用 Al76Si10Zn10Cu4 钎料在 853 K, 20 min 下钎焊,获得 TiAl/Al 接头的背散射电子像及接头中元素 Si, Ti, Cu 和 Zn 的面分布见图 1。接头中 Al 基钎料与被连接的 TiAl 及 Al 基体间界面冶金结合较好,从形貌上已区分不清 Al 基钎料与 Al 基体间的界面,而 Al 基钎料的密度与 Al 基体密度十分接近,不会造成此处界面上的密度突变。钎料中的 Cu 和 Zn 在接头中央富集,测量 Zn 的富集区宽度可知钎缝的宽度约为 60 μm 。Cu 较明显地向被连接的 TiAl 和 Al 基体中进行了扩散,Cu 向 TiAl 基体中的扩散更为明显。另外,钎料中的合金元素 Si 强烈地向 TiAl 表面扩散和富集,并形成了一层厚度为 5.9—11.7 μm 的界面。在更大倍数下观察该界面反应层,并选定区域进行了成分定量分析。根据分析结果,界面层中 Si, Ti 与 Al 的原子比近似为 5:3:1。进一步对连接接头沿平行于界面的方向从 TiAl 侧向 Al 侧进行逐层剥离,通过 X 射线衍射分析,发现富 Si 的界面层内存在着 Ti_5Si_4 , Al 及 Si 相(图 2)。

Si 在液态 Ti 中的溶解焓(-211 kJ/mol) 低于 Al 在液态 Ti 中的溶解焓(-137 kJ/mol)^[5],说明 Si 与 Ti 的结合能力强于 Al 与 Ti 的结合能力,因此在钎焊条件下部分 Si 原子与 TiAl 将发生化学反应,并生成熔点更高的 Ti-Si 化合物。根据 Kubaschewskii 理论^[6],在所有的 Ti-Si 化合物中, Ti_5Si_3 和 Ti_5Si_4 是最易生成的相,而通过热力学计

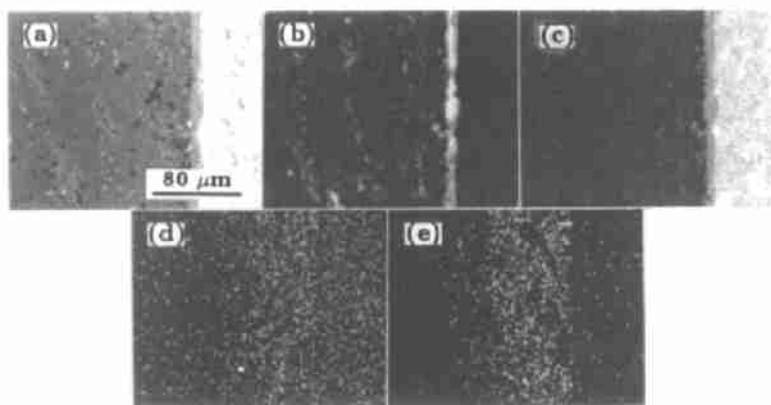


图 1 TiAl/Al 接头的背散射电子像及接头中元素 Si, Ti, Cu 和 Zn 的面分布

Fig.1 The back-scattered electron image of TiAl/Al joint (a) and area distribution images of elements Si (b), Ti (c), Cu (d) and Zn (e)

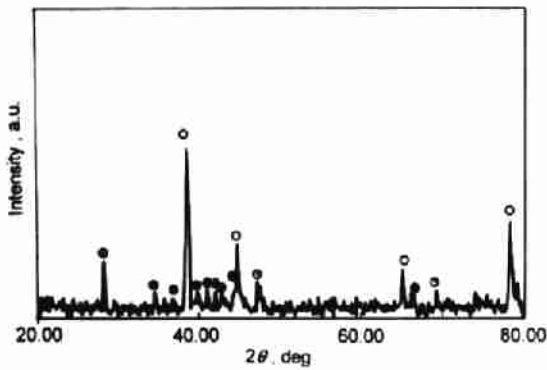


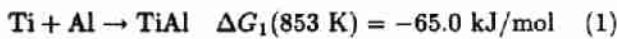
图2 TiAl/Al 接头富 Si 层的 X 射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction pattern of the Si-rich layer of the TiAl/Al joint (CuK α)

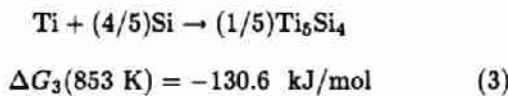
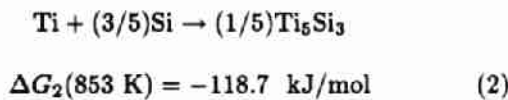
○ Al ○ Si ● Ti₅Si₄

算可以证实, 在实验条件下 Ti₅Si₃ 和 Ti₅Si₄ 能够自发生成.

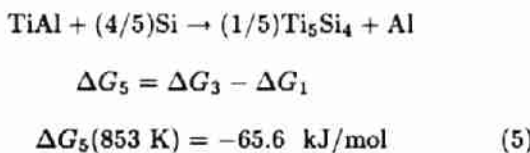
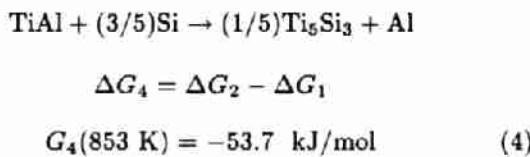
根据文献 [7, 8], 可得



根据文献 [9,10], 有



从而, 有



在 853 K 下, ΔG_4 和 ΔG_5 值均为负值, 表明此条件下 Si 与 TiAl 反应生成 Ti₅Si₃ 或 Ti₅Si₄ 的反应均可自发进行. 但本工作在界面层只检测到 Ti₅Si₄, 这可能与实际反应动力学条件 (由钎焊工艺决定) 有关.

2.2 Ti/TiAl/Al 系梯度结构探讨

经测试和计算可知, 烧结后的 Ti, Ti+TiAl 及 TiAl 的相对密度可分别达到 99.2%, 98.0% 和 97.2%. 获得的 Ti/TiAl/Al 系梯度材料的背散射电子像及元素 Al 和 Ti

沿材料厚度方向的线分布见图 3. 虽然构成 Ti/TiAl 段梯度材料时, 仅有 Ti, Ti+TiAl 及 TiAl 三层粉料相叠, 但经过烧结, 在 Ti 与 TiAl 之间形成了更加精细的梯度结构, 见图 3a 中 a, b, c, d, e 区.

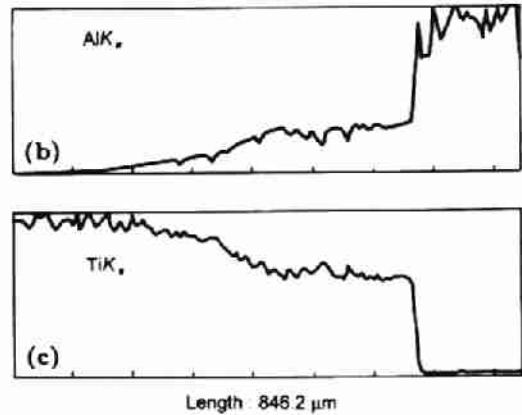
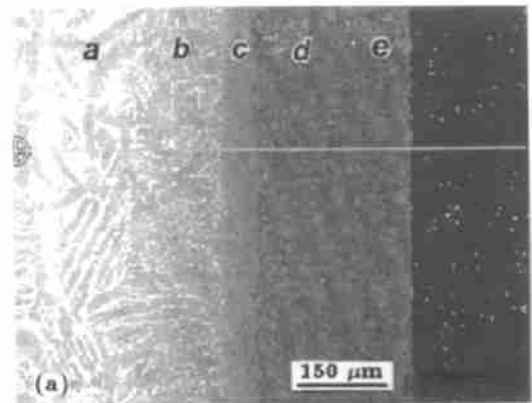


图3 Ti/TiAl/Al 体系梯度材料的背散射电子像及元素 Al 和 Ti 沿材料厚度方向的线分布

Fig.3 The back-scattered electron image (a) of Ti/TiAl/Al system FGM and the corresponding line distribution images of elements Al (b) and Ti (c) in the thickness direction

经电子探针对图 3a 中的 b, c, d 区平均成分进行定量分析后确认, 只有 c 区的平均成分符合烧结前预填的 Ti+TiAl 混合层的成分, 该区的厚度约为 52 μm , 远小于预先设计的厚度 (150 μm). 而 a 和 c 之间, 以及 c 和 e 之间, 出现了微观组织及成分不同于 c 区的 b, d 区. 对梯度材料逐层剥离层的物相分析结果表明, 混合层 Ti+TiAl 在烧结过程中发生了化学反应, 有 AlTi₂ 化合物生成 (反应式可表示为: $\text{Ti} + \text{TiAl} \rightarrow \text{AlTi}_2$), 对应于图 3a 中 b, c, d 区的主要产物分别为 Ti+AlTi₂, AlTi₂, TiAl+AlTi₂, 如图 4a, b, c 所示 (少量 Ti₃Al 和 TiAl₃ 是制备的 TiAl 粉末中残存的杂质). 可以推断, 发生的 $\text{Ti} + \text{TiAl} \rightarrow \text{AlTi}_2$ 的反应在实际烧结过程中进行得十分剧烈, 该反应不只是单纯地在预填的 Ti+TiAl 层内部进行, 邻近的 Ti 层亦发生了与 Ti+TiAl 层的快速

混合或相互扩散,因而也参与了上述反应,而 Ti+TiAl 层中的 Ti 原子也有向 TiAl 层混合或扩散的趋势. 由于材料内部存在着 Ti 的浓度梯度,因此对应于图 3a 中 b, c, d 区发生了不同程度的化学反应,导致了沿厚度方向材料结构的梯度变化.

配合热压烧结及钎焊连接制得的梯度材料不仅整体致密,而且密度沿厚度方向由 4.52 g/cm^3 比较平缓地降至

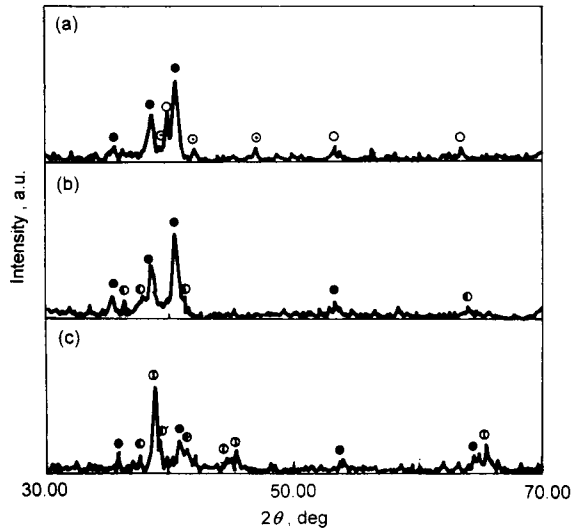


图 4 剥离层对应于图 3 中 b, c, d 区的 X 射线衍射图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of the stripped layers corresponding to regions b, c and d in Fig.3 ($\text{CuK}\alpha$)

● AlTi_2 ○ Ti ⊙ TiAl_3 ◐ Ti_3Al ⊕ TiAl
(a) region b in Fig.3a (b) region c in Fig.3a
(c) region d in Fig.3a

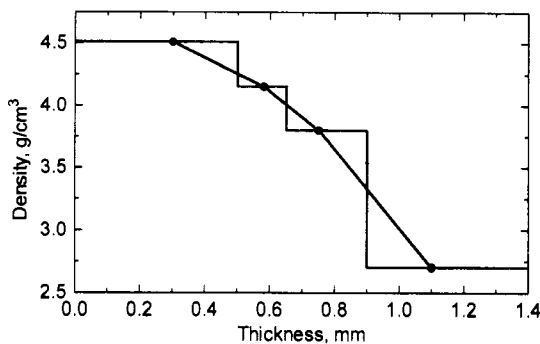


图 5 Ti/TiAl/Al 系梯度材料的密度沿厚度方向的变化

Fig.5 Change of density of the fabricated Ti/TiAl/Al system FGM in the thickness direction

2.70 g/cm^3 , 呈现准连续变化趋势(图 5). 由于引入 TiAl 过渡相,避免了材料在局部界面的密度值突变.

3 结论

(1) 使用 Al76Si10Zn10Cu4 钎料合金在 853 K, 20 min 的钎焊条件下进行 TiAl/Al 的连接, 获得了冶金结合较好的连接界面. 钎焊过程中钎料中的 Si 向 TiAl 表面扩散, 并有 Ti-Si 化合物生成.

(2) Ti 与 TiAl 之间插入 Ti+TiAl 混合层, 该粉末叠层坯体经 1473 K 热压烧结, 内部发生不同程度的化学反应 ($\text{Ti}+\text{TiAl}\rightarrow\text{AlTi}_2$), 最终形成了物相组成呈准连续变化的精细梯度结构: $\text{Ti}/\text{Ti}+\text{AlTi}_2/\text{AlTi}_2/\text{AlTi}_2+\text{TiAl}/\text{TiAl}$.

(3) 获得的 Ti/TiAl/Al 体系梯度材料整体致密, 且材料的密度值沿厚度方向由 4.52 g/cm^3 比较平缓地降至 2.70 g/cm^3 .

参考文献

- [1] Chhabildas L C, Kmetyk L N, Reinhart W D, Hall C A. *Int J Impact Eng*, 1995; 17: 183
- [2] Tu R, Shen Q, Zhang L M, Yuan R Z. In: Shiota I, Miyamoto Y eds., *Proc 4th Int Symp on Functionally Graded Materials*, Elsevier Science, 1996: 307
- [3] Xiong H P, Zhang L M, Li J G, Yuan R Z. *J Mater Sci Technol*, 1999; 15: 229
- [4] Xiong H P, Zhang L M, Shen Q, Yuan R Z. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 1999; 9(3) (in press)
- [5] Miedema A R, de Boer F R, Boom R, Dorleijn J W F. *CAL-PHAD*, 1977; 1: 353
- [6] Kubaschewski O, Alcock C B. *Metallurgical Thermochemistry*. 5th ed, New York: Pergamon, 1979: 193
- [7] Yang B, Wang Y Q, Zhou B L. *Acta Metall Sin*, 1998; 34: 100
(杨 滨, 王玉庆, 周本濂. 金属学报. 1998; 34: 100)
- [8] Liang Y J, Che Y C. *Inorganic Substances Thermodynamic Data Handbook*. Shenyang: Northeastern University Press, 1994: 383
(梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1994: 383)
- [9] Nishino T, Urai S, Okamoto I, Naka M. *Weld Int*, 1992; 6: 600
- [10] Lu S P, Guo Y, Chen L S. In: Wang S Y, Wang L S eds., *Proceedings of 8th Annual Symposium on Welding of China*, Vol. I, Beijing: China Machine Press, 1997: 274
(陆善平, 郭 义, 陈亮山. 见: 王守业, 王麟书主编, 第八次全国焊接会议论文集(第一册), 北京: 机械工业出版社, 1997: 274)