

反应合成Ti-35%Al多孔合金的膨胀特性*

江 焱 贺跃辉

(中南大学粉末冶金国家重点实验室 长沙 410083)

摘要 烧结膨胀特性是元素粉末反应合成 Ti-Al 合金多孔材料的重要特征, 与其孔结构性能密切相关。本文在其它制备参数一定的条件下, 从普通反应合成和约束烧结二个过程分别论述 Ti-Al 合金多孔材料的膨胀行为及其规律。结果表明: Ti/Al 元素的溶解度和扩散速率的差异导致 Kirkendall 孔隙的产生, 引起了坯体体积的大幅度膨胀。在 Al 的第一阶段偏扩散过程中, Ti-Al 烧结坯发生了高达 60% 以上的大幅度体积膨胀行为, 同时坯体的开孔隙度接近 40%; 在 Al 的第二阶段偏扩散过程中, Ti/Al 烧结坯的体积膨胀量为 1%~3%, 同时坯体的开孔隙度达到 47% 左右。而在约束烧结过程中, Ti-Al 合金多孔材料的前期膨胀行为表现出严格的直线变化规律; 在烧结后期, Ti-Al 合金多孔材料表现出体积略为收缩的行为。

关键词 金属材料, Ti-Al 金属间化合物, 多孔材料, 反应合成, 膨胀行为

分类号 TB383

文章编号 1005-3093(2010)02-0191-05

Swelling Behavior of Porous Ti-35%Al Alloy Prepared by Reactive Synthesis

JIANG Yao HE Yuehui**

(State key laboratory for powder metallurgy, Central south university, Changsha 410083)

* Supported by National Natural Foundation of China Nos.50825102, 20636020, and Central South University Science Development Foundation.

Manuscript received October 22, 2009; in revised form January 13, 2010.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0731)88836144, E-mail:yuehui@mail.csu.edu.cn

ABSTRACT Swelling behavior is an important feature of Ti-Al alloy porous material prepared by reactive synthesis of element powder as raw material, and closely related with its pore structure properties. The influences of reactive synthesis process and restrained sintering on swelling behavior of Ti-Al alloy porous material were investigated thoroughly and detailedly under the given condition of other preparing parameters. The results show Kirkendall pores formed due to the discrepancies of Ti/Al solubility and diffusion rates lead to the wide-range expansion of compact volume. In the first stage of Al diffusion, Ti-Al compact appears volume expansion behavior of more than 60% and near 40% of open porosity; in the second stage of Al diffusion, Ti-Al compact occurs volume expansion of 1%~3% with open porosity of 47%. In earlier stage sintering procedure, swelling behavior of Ti-Al alloy porous material through restrained sintering shows strict linear law; in final sintering procedure, it shows a little shrinkage behavior of volume.

KEY WORDS metallic materials, Ti-Al intermetallic compound, porous material, reactive synthesis, swelling behavior

TiAl 金属间化合物具有一系列优异的化学性能^[1-3]、物理性能和力学性能^[4-6], 如低密度、高弹性模量、高的导热系数、优异的抗氧化性能和抗腐蚀性能以及高的比强度和比刚度等。采用 Ti、Al 元素粉末的反应合成工艺并利用 Al 元素快速扩散引起

的 Kirkendall 效应, 可以制备出孔隙度在 40% 以上的 TiAl 合金多孔材料^[7,8]。在反应合成过程中, Ti/Al 坯体表现出突出的烧结膨胀特性^[7], 是孔隙形成的重要特征且与其孔结构性能密切相关, 对该新型金属多孔材料的孔结构控制具有重要的启示作用。本文探讨这种 Ti/Al 坯体在反应合成过程中表现出的烧结体膨胀特性。在其它制备参数一定的条件下, 从自由反应合成过程和对坯体膨胀进行一定限制的约束烧结过程二个方面分别论述 TiAl 合金多孔材料的膨胀行为, 进而探讨 Ti-Al 合金多孔材料的膨胀规律。

* 国家杰出青年基金 50825102, 国家自然科学基金重点 20636020, 中南大学理科发展基金资助项目。
2009 年 10 月 22 日收到初稿; 2010 年 1 月 13 日收到修改稿。
本文联系人: 贺跃辉, 教授

1 实验方法

实验所用粉末原料为 Ti、Al 元素粉末, 粒度均为 -300 目, 纯度高于 99%。采用 V 型混料机进行粉末混合, 转速为 50 rpm。用 25t 液压机采用双向压制方式将混合粉末成形, 将粉末压坯在 Mo 片发热体真空烧结炉中烧结, 真空度高于 1×10^{-2} Pa。

采用阶段取样结合 XRD 物相分析检测反应合成过程中的物相变化。采用径向膨胀率 λ , 轴向膨胀率 ω 和体积膨胀率 α 三个参数表征膨胀行为, 通过计算圆片状坯体烧结后在直径、厚度和体积上的膨胀量分别与其烧结前坯体的直径、厚度和体积的比值获得具体数值。采用 Archimedes 排水法测试坯体的孔隙度。采用泡压法测试坯体的最大孔径。

自由反应合成: 在保持其它制备参数不变的情况下, 研究 Ti-35%Al(质量分数) 合金多孔材料在反应合成过程中的膨胀行为。实验参数为: 压制压力为 200 MPa, 烧结采用三阶段式反应合成工艺(图 1), 升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。测量时, 在所需研究的每个温度点保温 1 h 后取样, 实验取 5 个样品的平均值作为测量值, 并取标准偏差。

约束烧结: 在约束烧结过程中, Ti-Al 坯体在径向上受烧结模壁和所填充的氧化铝粉末的约束, 只有 0.5-1 mm 的膨胀量, 而在轴向上则没有烧结模具的限制, 由此造成 Ti-Al 坯体在反应合成过程中在径向和轴向上所受约束力的明显差异, 从而影响到坯体的膨胀行为。

约束烧结 Ti-Al 合金多孔材料的制备参数与普通烧结的参数相同。测量值取 5 个样品的平均值, 并取标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 在自由反应合成过程中 Ti-Al 合金多孔材料的膨胀特性

在反应合成过程中 Ti-Al 合金多孔材料的膨胀曲线, 如图 2 所示。

由图 2 可见, 根据膨胀速率的不同, Ti-Al 合金多孔材料在整个反应合成过程中的膨胀行为可以分为四个阶段: I. 在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下的缓慢膨胀阶段, 最终体积膨胀率达到 10% 左右, 起始膨胀温度为 $540 \text{ }^\circ\text{C}$; II. 在 $600-660 \text{ }^\circ\text{C}$ 的快速膨胀阶段, 其体积膨胀率在 $660 \text{ }^\circ\text{C}$ 达到 63.3%; III. 在 $660-800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的缓慢膨胀期, 并在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 达到最大值 64.7%; IV. 在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的平缓收缩阶段, 最终体积膨胀率为 54.8%。四个阶段的径向膨胀率、轴向膨胀率和体积膨胀率的变化规律相同。

为了探讨 Ti-Al 烧结坯在反应合成过程中其体

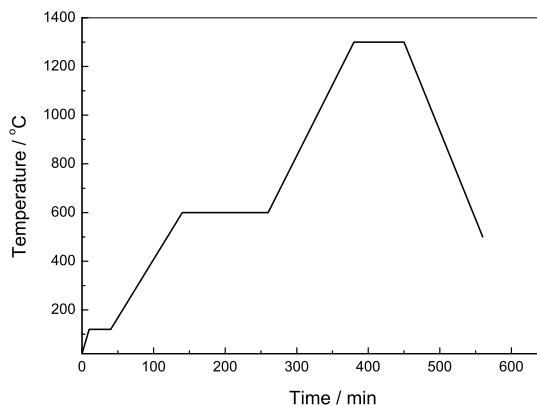


图 1 无约束烧结 Ti-Al 合金的加热工艺

Fig.1 Unconfined sintering process of Ti-Al composites

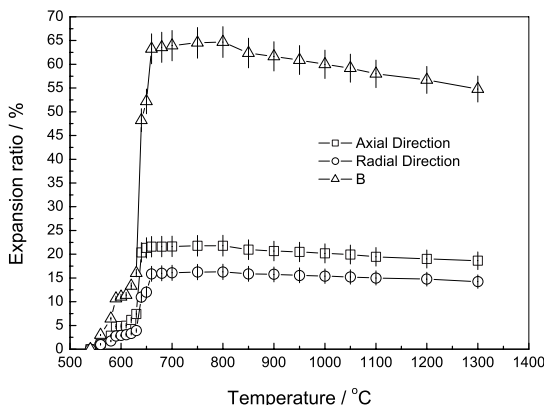


图 2 反应合成过程中 Ti-Al 合金多孔材料的膨胀曲线

Fig.2 Expansion curves of Ti-Al porous alloy during its reactive synthesis from Ti/Al elemental powder compact

积随温度变化的定量规律, 假定: ①在每个变化阶段, Ti-Al 烧结坯的体积膨胀随着温度均匀变化; ②可以采用平均膨胀速率 k 等效描述坯体体积随温度的变化行为。于是, 对上述四个阶段的 Ti-Al 合金多孔材料体积膨胀率随烧结温度的变化关系, 可以统一采用线性方程

$$\alpha = k_i \cdot T + b_i \quad (1)$$

加以描述。式中 T 为烧结温度 (K); k_i ($i=I, II, III, IV$) 相当于阶段 I, II, III, IV 的膨胀速率, %/K; b_i ($i=I, II, III, IV$) 为常数 (%)。通过线性回归确定 k_i 和 b_i 的数值以及各阶段线性回归的判定系数 R^2 , 如表 1 所示。

可见, 这四个阶段线性回归的判定系数均接近 1, 表明其体积膨胀率随温度升高均表现出较好的线性变化规律; 阶段 II 的膨胀速率为 $1.17\%/K$, 是阶段 I 膨胀速率的 6.2 倍, 表明此阶段烧结坯发生了剧烈的

表 1 膨胀线性方程的参数确定

Table 1 Determination of parameters in expansion linear equation

swelling stage	$k_i, \%/K$	$b_i, \%$	R^2
I	0.19	-106.16	0.9656
II	1.17	-706.42	0.8977
III	0.010	56.57	0.9319
IV	-0.017	76.90	0.9972

膨胀行为,其中到 650 °C 时烧结坯的膨胀量已达到此阶段总膨胀量的近 80%。实际上,在 648 °C Al 在 Ti 中的扩散速率已达到 $0.075 \mu\text{m/s}$ ^[9]。在 650 °C 保温 2 hours 的这段时间,在理论上 Al 在 Ti 中的扩散距离可达到 $540 \mu\text{m}$,因此势必引起 Ti 与 Al 之间程度较为剧烈的固相扩散反应。而在这一反应过程中, Ti/Al 元素的溶解度和扩散速率的差异导致 Kirkendall 孔隙的产生^[10-13],从而引起坯体体积的大幅度膨胀。考虑到实际原料的粉末粒度,可以判定 Al 颗粒将在这一阶段完全消耗。因此,在这一阶段 Ti 与 Al 之间程度较大的固相扩散反应是 Ti-Al 烧结坯体积膨胀的主要原因;在阶段 III,坯体表现出极为缓慢的膨胀。这表明,这一阶段的固相扩散机制与阶段 II 的不同,是 Al 颗粒完全消耗后 Ti-Al 中间相进一步发生固相扩散并导致体积膨胀的过程。而在反应后期, Ti-Al 坯体的多孔结构基本上已经形成,坯体表现出普通的烧结规律,其表面能的减少成为这一阶段烧结的主要驱动力,因此造成烧结坯平缓的平均收缩速率为 $0.017\%/K$ 的体积变化行为。

在自由反应合成过程中,在相同烧结工艺条件下 Ti-Al 合金多孔材料的开孔隙度以及最大孔径等参数的变化如图 3 所示。

在图 3 中,随着烧结温度的逐步升高,多孔体开孔隙度的变化行为与前述体积膨胀的变化行为基本相似。根据孔隙增长速率的不同,可以分为四个主要时期:孔隙形成初期,温度在 600 °C 以下,开孔隙度随温度较缓慢地增加,并在 600 °C 达到 ~15% 的开孔隙度;孔结构形成期,温度为 600-660 °C,开孔隙度随温度急速增加,660 °C 达到 ~37% 的开孔隙度;开孔隙缓慢增长长期,温度为 660-900 °C,在 900 °C 达到 ~46% 的开孔隙度;开孔隙稳定期,温度在 900 °C 以上,这一阶段开孔隙度基本上保持在 47%-48% 的狭窄范围内。而多孔体的最大孔径则随温度的升高而单调增大。根据孔径增大速率的不同大致可以在 800 °C 分为前后两个阶段,其中前一阶段的增大速率相对较高,最终烧结坯的最大孔径稳定在 $25 \mu\text{m}$ 左右。

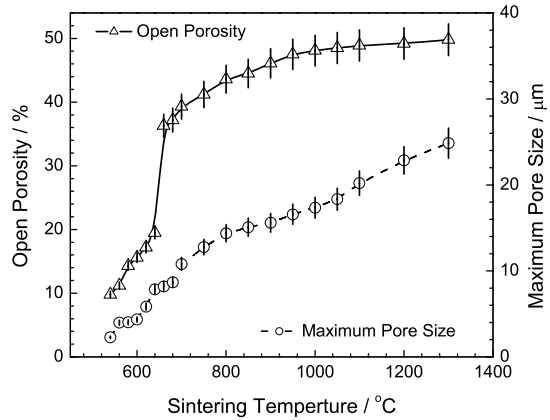


图 3 反应合成过程中 Ti-Al 合金多孔材料最大孔径和开孔隙度的变化

Fig.3 Pore structure properties of Ti-Al porous alloy during its reactive synthesis procedure

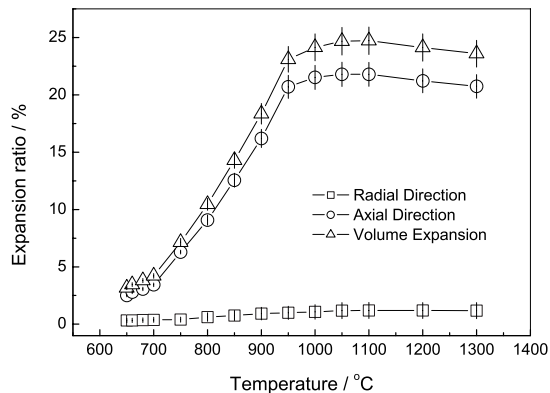


图 4 约束烧结 Ti-Al 合金多孔材料的膨胀曲线

Fig.4 Expansion curves of Ti-Al porous alloy during confined sintering procedure

2.2 约束烧结 Ti-Al 合金多孔材料的膨胀特性

约束烧结 Ti-Al 合金多孔材料的膨胀曲线如图 4 所示。

在图 4 中,约束烧结 Ti-Al 合金多孔材料的膨胀行为表现出径向膨胀与轴向和体积膨胀不一致的特征。Ti-Al 烧结坯在轴向和体积上明显表现出前期膨胀,并在 1100 °C 达到体积膨胀率的最大值 24.72%,随后出现平缓并略为收缩的行为,而在径向上其膨胀率则几乎保持不变,大都在 0.3%-1.2% 的范围内变化,最大膨胀率为 1.20%,为轴向最大膨胀率的 5.0%。显然,这是坯体在反应合成过程中所受到的径向和轴向上的约束力的不一致造成的。

此外,与图 2 比较,约束烧结的体积膨胀过程中, Ti-Al 合金多孔材料没有出现普通烧结中表现出的膨胀速率明显不同的两个阶段。在烧结前期, Ti-Al 坯体始终以较低的速率膨胀,在孔结构基本形成后坯体的体积变化非常平缓。采用公式 $\alpha = k_i \cdot T + b_i$ 对坯

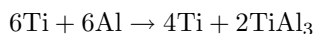
体在 1100 °C 以下的膨胀变化曲线进行直线回归, 得到 $y=0.057x-34.11$, 判定系数 $R^2=0.9636$ 接近 1, 表明约束烧结 Ti-Al 合金多孔材料的前期膨胀行为表现出较严格的直线变化规律。由公式 $\alpha = k_i \cdot T + b_i$ 可知, 此时膨胀速率 k 为 0.057%/K, 仅为普通烧结阶段 II 膨胀速率的 4.9%。这主要是约束烧结过程中的约束条件所造成。在升温过程中, 在约束条件下烧结坯的体积膨胀在选定的温度不能充分进行, 而是随着温度的上升表现出均匀膨胀的行为。由于烧结模具和填充介质对坯体径向膨胀的完全限制, 并在轴向上产生随轴向膨胀增大而增大的约束应力, 导致其膨胀速率偏低。与普通烧结相似, 在烧结后期约束烧结 Ti-Al 合金多孔材料表现出体积略有收缩的行为。

在约束烧结中, Ti-Al 合金多孔材料的开孔隙度以及最大孔径等参数的变化如图 5 所示。

图 5 表明, 根据变化速率的不同, 可以将多孔体开孔隙度及最大孔径随温度的变化行为分为三个时期: 在 800 °C 以下, 坯体的开孔隙度和最大孔径均随温度升高而快速增长, 并在 800 °C 分别达到 35.2% 和 8.1 μm ; 在 800–1000 °C, 坯体的开孔隙度和最大孔径随温度的增长较缓慢, 在 1000 °C 分别达到 37.8% 和 9.2 μm ; 在 1000 °C 以上, 坯体的开孔隙度和最大孔径分别在 $\sim 38\%$ 和 $\sim 9.5 \mu\text{m}$ 附近几乎保持不变。

2.3 反应合成过程中 Ti-Al 合金多孔材料的物相变化

采用三阶段烧结工艺制备 Ti-Al 合金多孔材料过程中, 在不同阶段合金的物相变化如图 6 所示。从图 6 可以看出, Ti-Al 生坯在 640 °C 保温 4 h 的过程中, Ti、Al 元素之间发生固相扩散反应, 生成 TiAl_3 唯一相 [16]。在这一过程中, 一方面 Al 在 Ti 中的扩散速率比 Ti 在 Al 中的高, 另一方面 Al 在 Ti 中的固溶度远远大于 Ti 在 Al 中的固溶度 [15], 由此造成以 Al 向 Ti 中扩散为主的偏扩散过程。生坯中的 Al 大量消耗, 体系最终由 Ti 和 TiAl_3 两相组成, 如图 6b 所示。在这一阶段 Ti/Al 元素之间的反应过程可描述为 [14]



在本研究中, Al 单质被固相扩散反应消耗完毕, 随后 Ti 单质和 TiAl_3 两相在升温过程中继续发生固相扩散反应。而在 TiAl_3 相中, Al 的扩散速率远远高于 Ti 元素 [9,16], 因此 TiAl_3 的 Al 元素继续向 Ti 中快速扩散, 形成第二次偏扩散过程, 并由此生成 $\gamma\text{-TiAl}$, TiAl_2 和 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 三相, 如图 6c 所示, 这与文献 [9] 的结果一致。最终 Ti 单质和 TiAl_3 两相消耗完毕, 这一阶段的反应过程可描述为 [14]

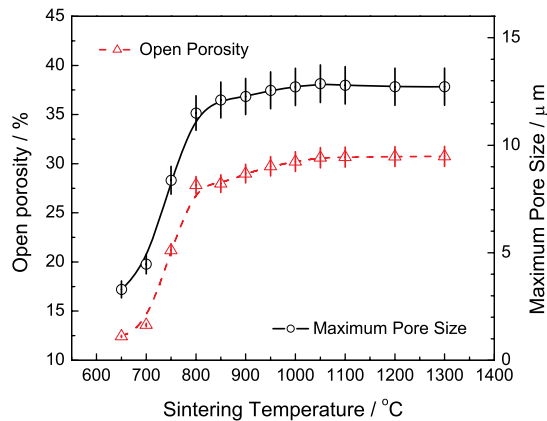


图 5 约束烧结过程中 Ti-Al 合金多孔材料的开孔隙度以及最大孔径的变化

Fig.5 Variation of open porosities and maximum pore sizes of Ti-Al porous alloy during its combined sintering procedure

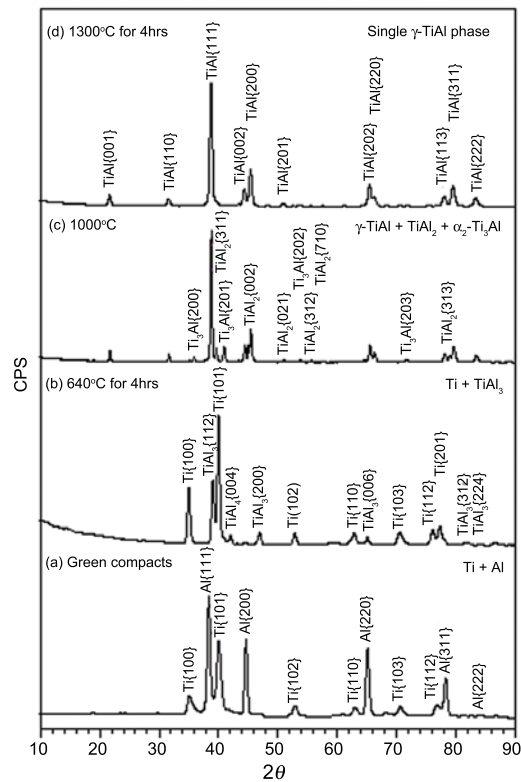


图 6 反应合成 Ti-Al 合金多孔材料的物相变化

Fig.6 XRD patterns of Ti-Al compacts (a) before and (b, c and d) during the sintering procedure

TiAl_3 相完全消耗后, 产物中的 TiAl_2 与 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 相继续发生固相扩散反应 [7], 并生成 $\gamma\text{-TiAl}$ 相。随温度的升高, Ti-Al 合金进入成分均匀化阶段。受合金初始成分的限制, 最终 TiAl_2 和 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 两相完全消耗, 体系由单一的 $\gamma\text{-TiAl}$ 相组成, 如图 6d 所示。此过程的反应方程式为 [14]:



以上结果表明, Ti/Al 生坯反应合成 Ti-Al 合金的三阶段烧结主要包括两次 Al 元素的偏扩散过程:

(1) 温度在 Al 的熔点以下, Ti/Al 单质固相扩散过程中 Al 元素向 Ti 单质快速扩散, 造成 Al 单质完全消耗, 最终体系由 Ti 和 TiAl_3 两相组成;

(2) 温度在 Al 的熔点以上, TiAl_3 相中 Al 元素向 Ti 单质或其它中间相快速扩散, 造成 TiAl_3 相完全消耗, 生成 $\gamma\text{-TiAl}$ 、 TiAl_2 和 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 三相, 在进一步的成分均匀化过程中由合金成分限制而生成单一的 $\gamma\text{-TiAl}$ 相。

显然, Ti/Al 坯体在反应合成过程中的膨胀行为, 与其不同阶段的物相转变过程及其元素扩散特征密切相关。结合 Ti/Al 坯体在反应合成过程中的膨胀规律可知, 在 Al 的第一阶段偏扩散过程中, Ti/Al 烧结坯发生了高达 60% 以上的大幅度体积膨胀行为, 同时坯体中的开孔隙度接近 40%, 对应 Ti/Al 坯中 Al 的消耗而 TiAl_3 相不断生成的过程; 而在 Al 的第二阶段偏扩散过程中, Ti/Al 烧结坯的体积膨胀量为 1%~3%, 同时坯体中的开孔隙度达到 47% 左右, 对应 TiAl_3 相不断消耗而最终平衡相 $\gamma\text{-TiAl}$ 生成的过程。

3 结 论

1. Ti-35%Al 合金在反应合成过程中的膨胀行为可以分为膨胀速率明显不同的四个阶段, 每个阶段的体积膨胀率 α 与反应合成温度 T 之间均严格遵循 $\alpha = k_i \cdot T + b_i$ 的直线规律。Ti/Al 坯体的最大膨胀率发生在 600~660 °C, 由于 Al 的扩散速率快速增加, 坯体处于快速膨胀阶段, 平均膨胀速率达到 1.17%/K。在 800 °C 以上, 坯体的烧结机制以表面能的减少为主要驱动力, 表现出平均速率为 0.017%/K 的体积收缩行为。

2. Ti-Al 合金的烧结膨胀特性受外界约束的显著影响。在约束烧结条件下, 作用在坯体径向和轴向上的约束力及其不均匀性, 导致 Ti-Al 合金在 1000 °C 以下表现出膨胀速率为 0.057%/K 的缓慢而均匀的膨胀行为, 同时坯体径向上的最大膨胀量仅为轴向上的 5.5%。

3. 在 Al 的第一阶段偏扩散过程中, Ti/Al 烧结坯发生了 60% 以上的大幅度体积膨胀行为, 同时坯体中的开孔隙度接近 40%; 而在 Al 的第二阶段偏扩散过程中, Ti/Al 烧结坯的体积膨胀量为 1%~3%, 同时坯体中的开孔隙度达到 47% 左右。

参 考 文 献

1 H.Kamide, H.Kashima, Hot corrosion behaviour of TiAl with salt in artificial sea-water, *Corrosion Engineering*, **46**(2), 83-89(1997)

2 Z.Tang, F.Wang, W.Wu, Hot-corrosion behavior of TiAl-base intermetallics in molten salts, *Oxidation of Metals*, **51**(3), 235-250(1999)

3 W.J.Wang, J.P.Lin, Y.L.Wang, Y.Zhang, G.L.Chen, Isothermal corrosion TiAl-Nb alloy in liquid zinc, *Materials Science and Engineering A*, **452-453**(15), 194-201(2007)

4 D.Hu, X.Wu, M.H.Loretto, Advances in optimisation of mechanical properties in cast TiAl alloys, *Intermetallics*, **13**(9), 914-919(2005)

5 Y.W.Kim, Advances in the fundamental understanding for designing engineering gamma TiAl alloys, *Transactions of the Chinese Institute of Engineers, Series A*, **22**(1), 13-25(1999)

6 Z.Zhong, D.Zou, S.Li, Advance in Ti3Al and TiAl intermetallic materials, *Acta Metallurgica Sinica, Series A*, **8**(4-6), 531-541(1995)

7 LIU Yong, HUANG Baiyun, HE Yuehui, YANG Bing, Manufacturing TiAl based alloy through elemental powder metallurgy process, *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, **4**(03), 189-194(1999)
(刘 咏, 黄伯云, 贺跃辉, 杨 兵, 元素粉末冶金方法制备 TiAl 基合金, 粉末冶金材料科学与工程, **4**(03), 189-194(1999))

8 Yuehui He, Yao Jiang, Nanping Xu, Jin Zou, Baiyun Huang, Chain T.Liu, Peter K.Liaw. Fabrication of Ti-Al Micro/Nanometer-Sized Porous Alloys through the Kirkendall Effect. *Advanced Materials*, **19**, 2102-2106(2007)

9 Y.Jiang, Y.H.He, N.P.Xu, J.Zou, B.Y.Huang, C.T.Liu, Effects of the Al content on pore structures of porous Ti-Al alloys, *Intermetallics*, **16**, 327-332(2008)

10 J.B.Yang, W.S.Hwang, Preparation of TiAl-based intermetallics from elemental powders through a two-step pressureless sintering process, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **7**(3), 385-392(1998)

11 T.K.Lee, J.H.Kim, S.K.Hwang, Direct consolidation of gamma-TiAl-Mn-Mo from elemental powder mixtures and control of porosity through a basic study of powder reactions, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **28A**(12), 2723-2729(1997)

12 J.B.Yang, K.W.Teoh, W.S.Hwang, Solid-state hot pressing of elemental aluminum and titanium powders to form TiAl ($\gamma + \alpha_2$) intermetallic microstructure, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **5**(5), 583-588(1996)

13 T.K.Lee, E.I.Mosunov, S.K.Hwang, Consolidation of a gamma TiAl-Mn-Mo alloy by elemental powder metallurgy, *Materials Science & Engineering A*, **239-240**, 540-545(1997)

14 G.X.Wang, M.Dahms, TiAl-based alloys prepared by elemental powder metallurgy, *Powder Metallurgy International*, **24**(4), 219-225(1992)

15 C.McCullough, J.J.Valencia, C.G.Levi, R.Mehrabian, Phase equilibria and solidification in Ti-Al alloys, *Acta Metallurgica*, **37**(5), 1321-1336(1989)

16 F.J.J.van Loo, G.D.Rieck, Diffusion in the Titanium-Aluminium system em dash 1,2, *Acta Metallurgica*, **21**(1), 61-84(1973)