

EB-PVD 工艺制备 Ti/TiAl 超薄多层复合材料的微观结构与性能研究

马 李, 孙 跃, 赫 晓 东

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080)

摘要: 利用大功率电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 技术制备了 Ti 和 Ti-48at% Al 交替蒸发沉积形成的金属/金属间化合物型多层材料薄箔。研究了靶基距、微观结构参数及试样在制备材料的选取位置对其性能的影响, 考察了 Ti/TiAl 微叠层材料在不同温度下的拉伸性能, 结果表明材料的室温脆性得到了明显改善, 高温下由于金属间化合物层的反常强化作用, 使材料在 500~800°C 之间的性能较为理想。

关键词: 多层材料, 微观结构, 力学性能, 金属间化合物, 电子束物理气相沉积

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2008)01-0005-04

TiAl 系金属间化合物由于其具有相当低的密度、高的高温强度和蠕变抗力等独特性能而受到人们的广泛重视, 特别是以 TiAl 为基的 α_2 型合金和以 TiAl 为基的 γ 型合金已成为极具潜力的航空航天高温结构减重材料, 大有取代超合金的趋势, 而改善 TiAl 系金属间化合物的室温脆性是亟待解决的一个问题^[1-4]。比较好的方法是将高温金属与 TiAl 系金属间化合物设计为层状结构材料, 利用用高温金属作为增强相, 来改善 TiAl 系金属间化合物的性能, 如 Deve 及 Odette 等人研究了 Nb 对 γ -TiAl 的影响, 其断裂抗力提高了 3%^[5-7]。

超高速飞行器蒙皮用热防护系统中需要厚度在 0.1~0.3mm 的薄箔材料, 这些材料除了厚度很小以减轻重量, 往往具有较大的尺寸以减少连接件, 如蜂窝面板材料的尺寸为 450mm × 450mm 左右, 利用传统的工艺制备如此之薄的大尺寸结构材料有一定难度, 而采用大功率电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 工艺制备大尺寸微叠层材料 (厚度定义为 100nm~1mm 的多层材料称为微叠层材料) 既能避免采用热轧制工艺带来的厚度大、平整度差等缺点, 又能克服磁控溅射法的沉积速率较低的不足。本工作针对 500~800°C 的中温区范围, 选用了 TiAl 金属间化合物为研究对象, 利用 EB-PVD 工艺

制备了 Ti/TiAl 微叠层材料, 并对其相关性能进行了研究。

1 试验方法

叠层材料采用 L5 型大功率电子束物理气相沉积设备制备。试验用的原材料为工业纯钛棒与经过两次真空自耗电弧熔炼而成的 Ti-47at% Al 合金棒, 分别置于 1 号及 4 号坩埚中; 基片为 $\phi 1m$ 的圆形不锈钢 (1Cr18Ni9Ti) 片, 装入真空室前在乙醇与丙酮的混合溶液中超声清洗 20min, 分离层采用 BN, 通过分别蒸发 Ti 和 TiAl 靶在旋转的基片上沉积来获得调制结构, 调制比通过精确控制束流强度和沉积时间来实现。沉积工艺参数: 真空度 $< 4.6 \times 10^{-3}$ Pa, 束流强度 1~2A, 基板温度 700°C, 蒸发时间 90min, 冷却至室温后打开真空室从基板上剥离材料。为考察层厚比和靶基距对材料性能的影响, 采用了 450mm 和 280mm 两种靶基距进行沉积, 并制备了平均层厚比 (Ti: TiAl) 分别为 5:3:1, 0.8 的四种材料。为了考察元素饱和和蒸气压对蒸发 TiAl 合金的影响, 在蒸发叠层材料之前对 Ti-48Al 合金单靶进行了蒸发沉积试验。

材料组成相用 X 射线衍射仪 (XRD) 测试; 采用 FEI SIRION 场发射扫描电镜的二次电子方式考察截面特征, 金相腐蚀液为 30mL H₂O + 60mL 30% H₂O₂ + 10mL 40% HF 溶液; 硬度测定采用 HV-1000 型显微硬度计; 室温拉伸试验在 Zwick 万能试验机上进行; 高温拉伸在 Insertron 试验机上进行, 加热炉为

收稿日期: 2006-04-05; 修订日期: 2006-05-15

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划资助项目 (NCEP2004)

作者简介: 马李 (1974-), 男, 博士研究生, 从事钛铝金属间化合物热防护材料研究, (E-mail)mal2008@hit.edu.cn

井式电阻丝炉,采用动圈式控温器控温,其精度为 ± 5℃;拉伸试验的夹头移动速率为 0.5mm /m in。

2 结果与讨论

2.1 材料的相组成及微观结构

采用合金靶蒸发沉积材料时要考虑不同元素蒸气压的影响。TiAl合金靶刚开始蒸发时,由于Ti和Al的饱和蒸气压与熔点不同,Al比Ti要先蒸发,容易蒸发的组分在气相中的浓度要比液相中的浓度大一些,而相对不太容易蒸发的组分在液相中的浓度要比在气相中的浓度大一些,两种组分的蒸发程度相差越大,造成的差异就越大。随着熔化的不断进行,两者的蒸气压的差值不断减少,蒸发速率的差值也不断减少,最终得到的材料成分与靶材成分存在着差异。为解决这一问题,采用了蒸发之前在TiAl合金靶上放置少量Nb片的方法,可以获得较高的靶材蒸发温度,Nb片本身并不蒸发,试验前后的质量保持不变。图1为放置Nb片前后的沉积相同时间TiAl合金的XRD分析,表明随着Nb片的加入,20分钟蒸发获得的合金相由TiAl₃变成了TiAl+Ti₃Al双相,与靶材的成分相接近。

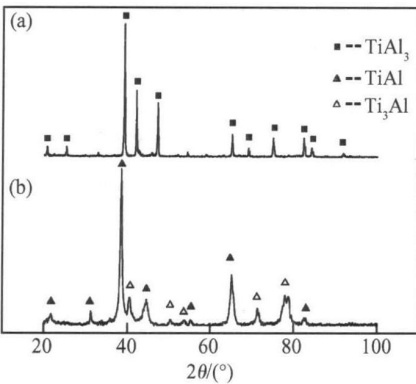


图 1 蒸发TiAl的XRD相分析

(a) 未加Nb片, (b)加Nb片

Fig 1 XRD patterns of evaporated TiAl

(a) Without Nb (b) With Nb

图2为具有不同层厚比的Ti/TiAl微叠层材料的局部截面形貌,从图可见,材料具有明显的层状结构,层与层之间结合较好,图2b中的层间结构具有的波纹状是由于制备中采用的不锈钢基片不平整所致。图中深色层为TiAl层,浅色层通过EDS测试表明为α-Ti表明在蒸发沉积过程中存在着Al元素向Ti层的扩散。材料的层厚比(Ti/TiAl)分别为5,3,1,0.84,层间距(总厚度/层数)分别为3.75μm,3.12μm,3.33μm,2.33μm。

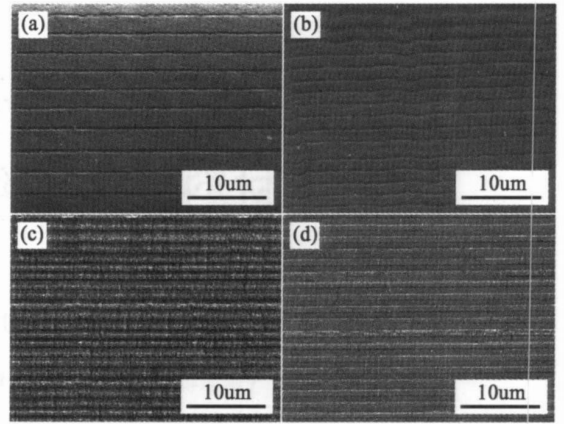


图 2 不同层厚比的Ti/TiAl材料的截面形貌

Fig 2 Sectional morphology of Ti/TiAl with different thickness ratio

(a) 5 (b) 3 (c) 1; (d) 0.8

2.2 力学性能表征

图3为450mm靶基距制备的Ti/TiAl微叠层材料的显微硬度HV随层厚比和层间距的变化曲线,从中可以看出材料微观结构参数对硬度的影响趋势:硬度随着层间距的减小而增大,表明硬度值与层厚也具有与多晶材料相类似的Hall-Petch关系,可用相界面钉扎位错的理论作出解释,此时可将层厚度当作层内晶粒尺寸的函数^[8];此外,随着具有硬脆特征的TiAl相的增多,材料的硬度呈现一个上升的趋势。唯一的一个例外是层厚比为3,层间距为3.12μm的2号材料,硬度不符合曲线规律是由于工艺原因,在制备过程中TiAl飞溅严重,导致材料表面有很多通孔,致密性较其它三种材料差,因此出现了硬度反常的现象。

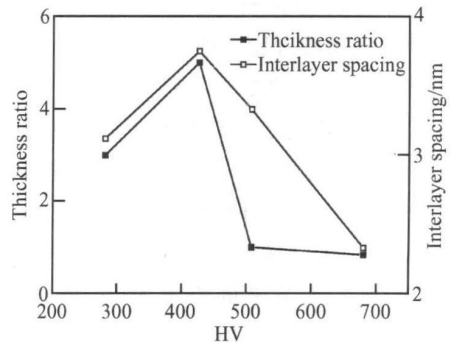


图 3 显微硬度与微观结构参数的关系

Fig 3 Relation between parameters of microstructure and microhardness

图4为450mm靶基距下考察1号材料拉伸性能与试样选取位置的关系曲线,可以看出拉伸模量的重复性比较好,应变率比较分散,与中心距有关:

随着距中心距离的减少, 应变率升高, 距中心 220mm 处的材料试样拉伸率为 5.83%, 对 TiAl 的增韧效果比较明显; 距离中心 220mm 和 300mm 处, 材料强度出现峰值, 这是由于距离中心越近, 基板的温度越高, 越利于元素的扩散, 偏析缺陷小, 力学性能高; 而距离中心 300mm 左右处正好处于坩埚的正上方, 靶基距最短, 坩埚中熔化蒸发的气态原子垂直入射该处基板, 能量最大, 此处的材料致密性较好, 因此该处性能也优于其它位置。

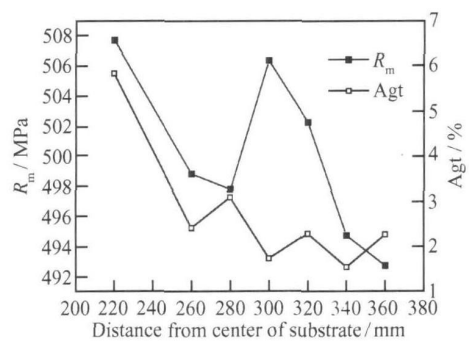


图 4 室温性能与中心距的关系曲线

Fig 4 Relation between property at room-temperature and center distance

为验证靶基距对材料性能的影响, 考察了 450mm 和 280mm 靶基距制备出材料的常温拉伸性能的典型曲线 (如图 5)。从 σ - ϵ 曲线的对比及试验获得的结果可以得出结论: 两条曲线都具有明显的塑性变形特征段, 曲线 1 具有明显的台阶, 表明界面层能够起到偏折裂纹的作用, 但主应力峰后的次应力峰较少, 峰值不高, 说明界面偏折裂纹的能力不强; 而曲线 2 的再拉伸过程中应力突变很小, 整个曲线光滑, 表明界面结合性较前者有了提高, 可以认为在微观结构参数相同的情况下, 280mm 靶基距制备材料的强度优于 450mm 靶基距制备材料的强度, 其

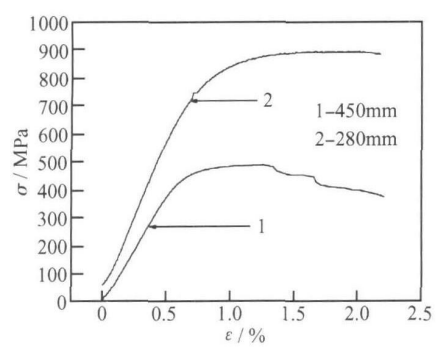


图 5 不同靶基距制备材料的拉伸曲线

Fig. 5 Tensile curve of sample prepared with varied target substrate distance

最大强度达到 850MPa 以上, 强度提高了 70%, 弹性模量也有了明显改善, 而对断裂延伸率的改善不是很明显。

图 6 为 280mm 靶基距制备的 4 号材料的高温拉伸 σ - ϵ 曲线, 从该曲线从这个曲线上可以看出, 随着温度的升高, 多层材料的弹性模量、屈服强度及最大强度逐渐降低, 而塑性升高。与室温拉伸曲线相比, 塑性变形阶段变长, 同时在曲线上具有多个峰值点, 两个峰值之间连线的斜率随着应变的加大而减小, 随着温度的增加变化的趋势和幅度都加大。根据材料力学理论可知: 材料表层和内层应力分布不同, 表层所受到的拉应力最大, 因此会首先发生屈服和断裂。裂纹通过多层材料特有的桥接方式逐渐扩展到内部, 同时脆性的 TiAl 层为了能与 Ti 层协调变形, 只有通过不断的发生断裂和形成张口位移, 剩下的 Ti 层通过应变强化, 使载荷逐渐恢复, 然后再出现 Ti 层的断裂和曲线的再次下降, 如此反复, 造成拉伸曲线的不规则锯齿形状, 由于有效载荷面积的减少, 而 Ti 层的应变强化不足以弥补 Ti 层断裂造成的强度的损失, 所以拉伸曲线呈现一个下降的趋势, 最终导致材料的失效。

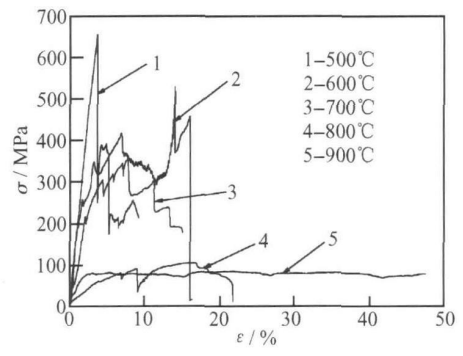


图 6 4 号材料不同温度下的拉伸曲线

Fig. 6 Stress-strain curve at different temperature of No 4 sample

表 1 给出了不同温度下 Ti/TiAl 微叠层材料的拉伸性能。与室温拉伸试验结果相比, 断裂延伸率随着温度的升高而持续的提高; 弹性模量与原子间作用力有关, 当温度升高时, 原子间距增大导致了模量的降低, 900°C 时的模量反常升高可能受到生成脆性氧化物的影响; 500~800°C 之间时, TiAl 的反常强化使得模量和强度的降低幅度很小; 超过 800°C 时, 模量和强度降低幅度很大, 其原因包括: (1) 该温度下拉伸时, Ti 层颈缩到一定程度, 层内出现空洞, 并聚集长大, 促使在地应力下断裂; (2) 高温下 Ti 的氧化性严重, 导致了其强度降低的速度加快,

而 Ti 层的软化和 TiAl 层高温下塑性变形能力的提高弥补了因氧化引起的脆性影响, 因此断裂延伸率还是很高。

表 1 Ti/TiAl 微叠层材料在不同温度下的拉伸性能
Table 1 Tensile properties of Ti/TiAl multilaminates at different temperature

Tensile temperature / °C	E / GPa	UTS / MPa	ϵ / %
Room-temperature	109.3	828	2.18
500	53.3	649	9.16
600	44.7	510	15.97
700	13.8	356	15.24
800	1.51	105	21.33
900	3.4	86	47.85

3 结 论

(1) 通过控制工艺参数, 采用 EB-PVD 双靶蒸发沉积技术制备出了符合要求的具有一定层厚比和层数的大尺寸 Ti/TiAl 微叠层材料, 制备中加入 Nb 片可在一定程度上减少 TiAl 饱和蒸气压不同带来的成分影响。

(2) 制备材料的硬度随着层间距的减少和 TiAl 层厚的增加而提高

(3) 试样宏观性能与其在制备材料上的选取位置有关, 受基板温度和靶基距的影响较大, 随着靶基距的降低, 材料性能获得一定的提高。

(4) Ti/TiAl 微叠层材料对改善 TiAl 室温脆性具有明显的作用, 500~800°C 之间由于受到 TiAl 的反常强化作用, 模量降低幅度不大, 但超过 800°C 的高温强度很低, 与 Ti 层的高温变形和氧化有关, 还要在工艺方面进行改进。

参考文献:

- [1] SGHAL S, THOMAS M, COURET A. Structural transformations activated during the formation of the lamellar microstructure of TiAl alloys [J]. *Intermetallics* 2005, 13 (9): 1008–1013
- [2] PARDAR V. Behaviour of dislocations in TiAl intermetallics [J]. *Materials Science and Engineering (A)*, 2004, 387–389: 977–980
- [3] JIN Y S, WOO N S. Investigation of α_2/γ phase transformation mechanism under the interaction of dislocation with lamellar interface in primary creep of lamellar TiAl alloys [J]. *Materials Science and Engineering (A)*, 2002, 329–331: 898–905.
- [4] JOHNSON D R, NU IH, MUTO S. Microstructural development during directional solidification of α -seeded TiAl alloys [J]. *Acta Mater* 2006, 54(4): 1077–1085.
- [5] DEVE H E, EVANS A G, ODETTE G R. Ductile reinforcement toughening and gamma-TiAl effects of debonding and ductility [J]. *Acta Metall Mater* 1990, 38(8): 1491–1502
- [6] ODETTE G R, CHAO B L. Ductile phase toughening mechanisms in a TiAl/TiNb laminate composite [J]. *Acta Metall Mater* 1992, 40(9): 2381–2389.
- [7] CAO H C, DALGLEISH B J. A test procedure for characterizing the toughening of brittle intermetallics by ductile reinforcements [J]. *Acta Metall* 1989, 37(11): 2969–2977
- [8] CAMMARATA R C, SCHLESINGER T E. Nanoindentation study of the mechanical properties of copper-nickel multilayered thin films [J]. *Appl Phys Lett* 1990, 56(19): 1862–1864

Microstructure and Mechanical Properties of Ti/TiAl Multi-layered Composite Prepared by EB-PVD

MA Li SUN Yue HE Xiaodong

(Center for Composite Materials and Structure, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract A multi-layered metal/intermetallic thin sheet consisting of Ti and Ti48at% Al has been prepared using a high power electron beam physical vapor depositing technology. The effects of target-substrate distance, microstructural parameters and the selecting position of samples on the mechanical properties were explored. Then the tensile properties of Ti/TiAl multilaminates at different temperature was studied and evaluated. The test results shows that the room-temperature brittleness have been improved and the properties at the range of 500~800°C are favourable by the abnormal strengthening effect of intermetallic layers.

Key words multi-layered materials; microstructure; mechanical properties; intermetallics; EB-PVD