

镧对 TiAl₃ 金属间化合物显微组织及力学性能的影响

徐福松, 耿浩然, 王守仁

(济南大学, 山东 济南 250022)

摘要: 采用机械合金化及退火工艺制备镧改性的 TiAl₃ 金属间化合物。通过 X 射线衍射、粒度分析、透射电镜、硬度、延伸率及断裂韧性研究镧对 TiAl₃ 显微组织以及室温力学性能的影响。结果表明: 添加镧可使 DO₂₂ 型 TiAl₃ 的晶体结构向有序立方 L1₂ 型转化, 断裂韧性最大提高 143.75%, 可有效改善其室温脆性。镧的加入使 TiAl₃ 的硬度有所损失, 试样的室温维氏硬度为 3450~3500 MPa。

关键词: 镧; L1₂-TiAl₃; 机械合金化; 断裂韧性

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0361-04

Ti-Al 系金属间化合物因其优异的高温力学性能与较低的密度在航空航天等方面受到高度重视。Ti-Al 系合金中, 以具有 DO₂₂ 结构的 TiAl₃ 密度最低, 约为 3.36 g/cm³, 因而有高的比模量和比强度; 此外它的熔点也高达 1413 K^[1]。但是, 由于低对称性的 DO₂₂ 结构不能提供足够的滑移系, 使得 TiAl₃ 具有严重的室温脆性导致其难以应用。有关提高其室温塑性的研究已取得明显效果, 文献[2~4]表明, 通过添加 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、V 及 Zn 等第 3 元素可在一定程度上改善其室温脆性。然而, 关于添加镧对 TiAl₃ 的显微组织改性还缺乏进一步研究。因此, 本实验通过不同的工艺参数制得含镧 TiAl₃ 金属间化合物, 并通过显微组织观察与分析, 对镧的作用机制进行了探讨。

1 实验方法

通过机械合金化及退火处理制备 Ti-Al-La 三元合金, 实验所采用原料为纯铝粉(粒度 < 74 μm)、纯钛粉(粒度 < 74 μm)及纯镧粉(粒度 < 300 μm)。机械合金化在 QM-3P2L 行星式球磨机中进行, 研磨体为 Al₂O₃ 球, 保护气体为氩气, 退火过程在真空电阻炉内完成。表 1 为相关球磨及退火工艺参数。

采用 X 射线衍射分析不同球磨时间及退火制度下的合金组织成分。利用 LS13320 激光粒度仪检测退火前后的合金粉末粒度。利用 H-800 透射电镜对合金进行显微分析, 以观察纳米粉体的微观形貌并探讨合

金的晶型转变过程。试块的制备在 HZK-30 真空热压炉中进行, 利用电切割工艺加工试块后进行拉伸试验及断裂韧性测试。

表 1 粉末球磨及退火工艺参数

Table 1 Parameters for ball-milling and annealing of TiAl₃

Parameters	Value
Rotation speed/r·min ⁻¹	400
Ball-powder weight ratio	10:1
Al:Ti:La (at%)	69:25:6
Ball milling time/h	10,30,50, respectively
Protective atmosphere	Ar
Annealing temperature/°C	450, 600,750, respectively
Heating rate/°C·min ⁻¹	200
Holding time/min	60
Cooling mode	Cooling in furnace

2 结果与讨论

2.1 机械合金化过程的成分变化

图 1 所示为不同球磨时间 Al-Ti-La 三元粉末的 XRD 图谱, 作为比较, 图下部为 Al、Ti 和 La 的衍射图谱。可以看出, 随着球磨时间的增加 Ti 和 La 的衍射峰逐渐减弱, 而 Al 的衍射峰逐渐变宽。这表明, 通过机械合金化产生了均匀的 Al-Ti-La 固溶体, 而不是金属间化合物。因此, 要形成晶型完整、纯度较高

收到初稿日期: 2008-05-26; 收到修改稿日期: 2008-11-16

基金项目: 山东省重点学科建设基金资助; 山东省自然科学基金资助项目(Y2006F03); 国家自然科学基金项目(50871047)

作者简介: 徐福松, 男, 1982 年生, 硕士研究生, 济南大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250022, 电话: 0531-82765314

的金属间化合物, 后续的退火工艺是十分必要的。2.2 镧对 TiAl₃ 组织的影响

图 2 所示为机械球磨后的粉体经不同温度退火的 XRD 图谱。随着退火温度的增加, La 的衍射峰逐渐减弱并且消失, 但是, 面心立方的 TiAl₃ 峰变得尖锐且窄。特别是, 4 个最强的布拉格峰(111)、(200)、(220)和(311)越来越强。另外, 可以看到超点阵(100)和(110)的峰值强度相对小, 这说明 La 改性的 TiAl₃ 事实上已经形成, 有着 L1₂ 有序的立方晶体结构。

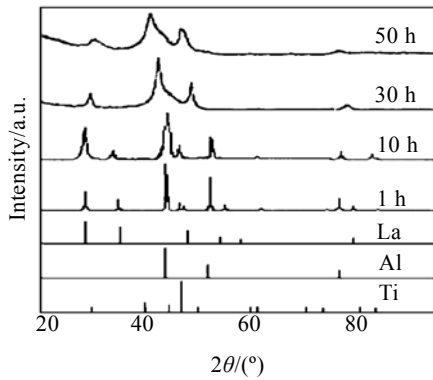


图 1 不同球磨时间Al-Ti-La三元粉末的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of Al-Ti-La powders after mechanical alloying for different times

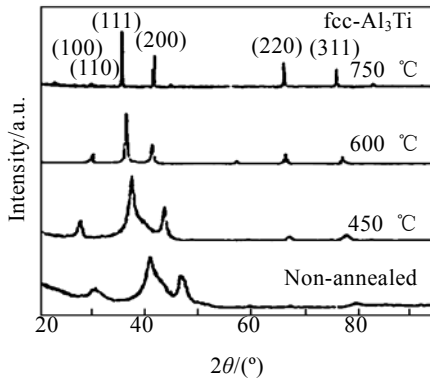


图 2 不同温度退火试样的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of as-milled powders annealed at different temperatures

图 3 所示的区域衍射图谱(SADP)可进一步核实 TiAl₃ 在镧的改性作用下, 由四方的 DO₂₂ 结构向立方的 L1₂ 结构转变的事实。同时可以发现, L1₂-TiAl₃ 的特征峰位发生小角度的偏移, 利用软件 MDI jade 5.0 计算, 结果列于表 2, 其中 θ₁ 表示标准 2θ 值, θ₂ 表示测量值, d 值为晶面间距, a 为晶格常数。添加

镧元素后衍射峰位左移, 布拉格角减小和强度的增加, 可以看出, 镧元素的添加导致晶格畸变以及布拉格常数的偏离, 形成立方结构的 TiAl₃。退火过程导致晶格点阵的重新排序, 本实验在 750 °C 下退火 50~60 min 获得排列规则的立方 L1₂-TiAl₃。

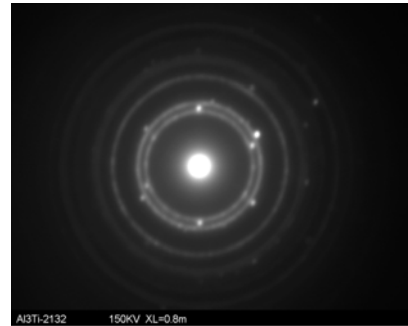


图 3 L1₂-TiAl₃ 的多晶衍射图谱

Fig.3 SADP of L1₂-TiAl₃ powder particle

表 2 2-theta 的偏离角度及晶格常数计算结果

Table 2 Deviation of 2-theta and the calculation of lattice parameter

(hkl)	θ ₁ (°)	θ ₂ (°)	d/×0.1 nm	a/×0.1 nm
(111)	39.257	39.04	2.3053	3.9929
(200)	45.641	45.18	2.0052	4.0105
(220)	66.532	66.23	1.4099	3.9879
(311)	80.062	79.77	1.2012	3.9840

2.3 粒度分析

添加适量的Y₂O₃作为球磨助剂, 球磨 50 h 后 750 °C 退火试样经研磨进行粒度测试, 结果示于图4。粉体直径在0.04~0.1 μm 范围的体积百分比为82.5%, 粒度分布较集中, 部分较大颗粒为球磨过程团聚结块所致。图5所示为经TEM分析中观察到的TiAl₃颗粒形貌。视野内以粒度为0.03~0.05 μm 的颗粒为主, 还夹杂少量粒度在0.01 μm 左右的微细颗粒, 试样具有较好的均匀度。这是由于退火过程中, 镧分布于晶界处形成Al-Ti-La化合物。这种镧元素的富集, 抑制TiAl₃ 在原生方向上迅速生长的趋势, 起到明显的细化晶粒作用。

2.4 力学性能分析

2.4.1 镧对 TiAl₃ 显微硬度的影响

图 6 所示为不同球磨及退火时间的 Ti-Al 及 Ti-Al-La 试样的维氏硬度变化曲线。镧的加入对试样

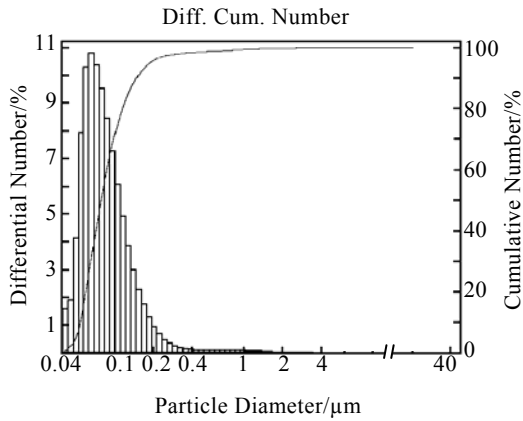


图 4 L₁₂-TiAl₃ 粉末的激光粒度分布曲线

Fig.4 Particle size and distribution of L₁₂-TiAl₃ powders

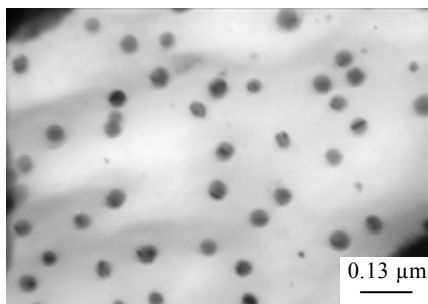


图 5 L₁₂-TiAl₃ 粉末的TEM照片

Fig.5 TEM micrographs of L₁₂-TiAl₃ powders

的硬度造成一定的损失。由图 6a 可以看出, 球磨初期, 试样硬度增长较快, 30 h 后硬度增长相对平缓。从图 6b 为 750 °C 下不同退火时间对试样硬度的影响。尽管 Ti-Al 试样随退火时间的增加硬度损失的速率高于 Ti-Al-La 三元试样, 但是, 退火时间超过 40 min 后 Ti-Al 试样的硬度几乎不再发生变化, 而 Ti-Al-La 试样的硬度有持续降低的趋势, 退火 50~60 min 时, Ti-Al-La 试样的硬度比 Ti-Al 试样低 10%, 此时试样的室温维氏硬度为 3450~3500 MPa。常规铸造中, 稀土元素可以改善合金的金相组织, 细化晶粒, 减少合金的裂纹源, 从而提高合金的硬度。而在本实验中, 镧的加入使得 TiAl₃ 由 DO₂₂ 结构向 L₁₂ 结构发生转变, 晶型的变化带来部分硬度的损失; 另外, 分布于晶界处的 Ti-Al-La 三元化合物与高硬度的 TiAl₃ 金属间化合物相比, 具有较低的硬度, 给合金带来一定程度的硬度损失。

2.4.2 镧对 TiAl₃ 室温塑韧性的影响

Ti-Al 二元组分的 TiAl₃ 试样由于过高的脆性而无法完成室温拉伸试验, 镧改性后, TiAl₃ 试样的拉伸试验得以实施, 延伸率为 0.35%。对试样进行室温断

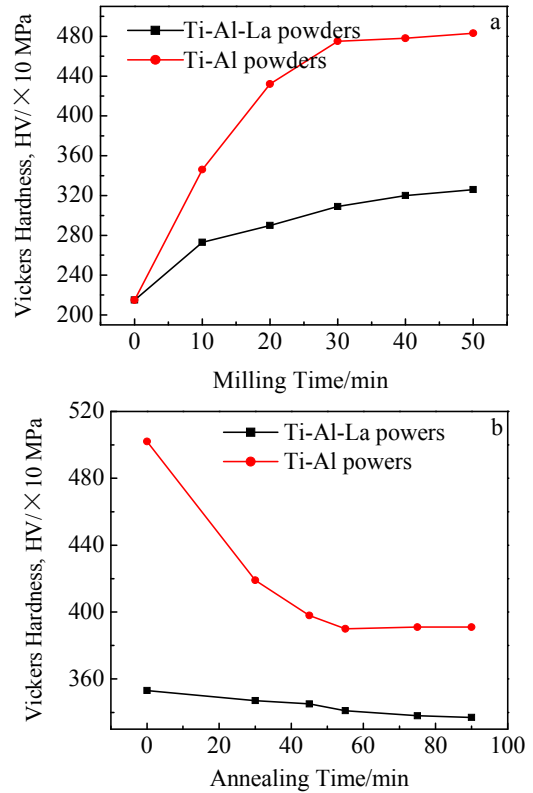


图 6 试样的维氏硬度随不同球磨时间及退火时间的变化曲线

Fig.6 Vickers hardness of powders as functions of: (a) milling time; (b) annealing time at 750 °C

裂韧性测量, Ti-Al 二元组分的 TiAl₃ 试样的断裂韧性为 1.6 MPa·m^{1/2}, 镧改性 TiAl₃ 试样的为 3.9 MPa·m^{1/2}, 较改性前提高 143.75%。

由 XRD 及 TEM 分析得知, 镧元素的添加使得 TiAl₃ 由低对称性的四方 DO₂₂ 结构向高对称性的 L₁₂ 立方结构转变。DO₂₂ 结构中, (111) 面的堆垛顺序为 1, 2, 3, 4, 5, ...。如果第 3 层和第 3 层以上的晶体位移 1/6[112] 而产生一个 SISF (内禀层错), 则在 SISF 面的上、下两层范围内形成了 DO_a 结构^[5]。于是, 作为形成 DO_a 相的微合金元素, 将可降低 TiAl₃ 的超点阵 SISF 能。并且加强有序孪生模式。同理, 在 (001) 面上, 在 DO₂₂ 结构的 (001) 面上引入一个 APB (反相畴界), 等于在此结构中产生 (001) 层按 DO₂₃ 或 L₁₂ 方式的局部堆垛。于是, 形成 L₁₂ 相的微合金元素, 可以降低 TiAl₃ (001) 面上 1/2<110> 的 APB 能, 从而使 (001)<110> 滑移的位错伯氏矢量长度变短。因此, 镧作为降低 APB 能的微合金化元素, 使得立方 L₁₂ 结构 TiAl₃ 能够提供相对充分的滑移系, 从而有效改善 TiAl₃ 的室温塑性。

3 结 论

1) 通过机械合金化及退火工艺制备镧改性的 TiAl_3 超细粉体, 直径在 $0.04\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 范围的粉体的体积百分比为 82.5%。

2) 微量镧的添加使 DO_{22} - TiAl_3 在退火过程中转变为具有高对称性的 LI_2 立方结构, 提高了材料韧性, 热压试块的最大断裂韧性提高 143.75%。

3) 镧的微合金化造成 LI_2 - TiAl_3 的硬度损失, 试样的室温维氏硬度为 3450~3500 MPa。

参考文献 References

[1] Zhang Qiuping(张秋平). *Winged Milliles*(飞航导弹)[J],

2007(8): 59

[2] Tohru Takahashi, Koji Tominaga, Yasuhiko Tsuchida *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2005, A329~331: 474

[3] Varin R A, Zbroniec L, Wang Z G. *Intermetallics*[J], 2001, 9(3): 195

[4] Hu Gengxiang, Chen Shipu, Wu Xiaohua *et al. J Mater Sci Technol*[J], 2004, 10: 435

[5] Zhang Yonggang(张永刚), Han Yafang(韩雅芳), Chen Guoliang(陈国良) *et al. Structural Intermetallics*(金属间化合物结构材料)[M]. Beijing: National Defence Industry Publishing Company, 2001: 843

Effect of Adding La on the Microstructure and Mechanics Properties of TiAl_3 Intermetallics

Xu Fusong, Geng Haoran, Wang Shouren

(Jinan University, Jinan 250022, China)

Abstract: La-modified TiAl_3 intermetallics were prepared by combined processing of mechanical alloying and annealing. The effects of adding lanthanum on the microstructure and mechanical properties of TiAl_3 were investigated by XRD, particle size and distribution analysis, TEM, the tests of hardness, elongation and fracture toughness. The results show that adding trace element lanthanum can make the DO_{22} type TiAl_3 crystal structure transform into the related cubic LI_2 structure. The fracture toughness of alloys modified by adding La can be increased by 143.75%. However, the Vickers hardness of the Al-Ti-La powders is smaller than that of the Al-Ti powders.

Key words: lanthanum; LI_2 - TiAl_3 ; mechanical alloying; fracture toughness

Biography: Xu Fusong, Candidate for Master, School of Material Science and Engineering, Jinan University, Jinan 250022, P. R. China, Tel: 0086-531-82765314