

双步球磨法制备纳米晶结构 TiAl 基合金粉末的研究

于宏宝^{1,3}, 陈玉勇¹, 张德良²

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 怀卡托大学, 新西兰 哈密尔顿 3105)

(3. 山西航天机电设备研究所, 山西 晋中 030800)

摘要: 以元素粉末为起始粉末, 采用双步球磨法(球磨+热处理+球磨)制备 TiAl 基纳米晶多相结构粉末(粉末成分为 Ti-47Al(at%)、Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta(at%))。采用 XRD、SEM、EDS、DTA、粒度分布仪对两种粉末颗粒在球磨和热处理过程中的特性进行了表征和分析。结果表明, 采用双步球磨法制备的多相结构纳米晶粉末杂质含量低, 粒度分布均匀, 合金元素弥散分布。一步球磨 6 h 获得 Ti/Al 均匀复合结构及实现 Ti (Al) 部分固溶; 700 °C, 2 h 热处理获得 Ti₃Al、Ti、Al₃Ti、TiAl 相, Al 相已经消失; 二步球磨实现晶粒尺寸、颗粒尺寸进一步细化。

关键词: 双步球磨法; 高能球磨; 纳米结构; γ -TiAl 基合金

中图分类号: TF123.7⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0686-05

高能球磨是制备超细晶和纳米晶粉末的一种重要方法。该技术在改善材料微观组织、研制新型合金以及开发新型加工工艺等方面具有很大的发展潜力, 可用于合成各种平衡和非平衡结构材料, 包括金属间化合物、纳米晶、非晶以及准晶材料等, 具有产量高、工艺简单等优点^[1~3]。近年来采用高能球磨方法制备钛铝基合金得到广泛的关注。采用高能球磨方法可以制备出细小的晶粒结构组织, 晶粒尺寸达到纳米级, 获得的细小组织结合后续成形工艺最终获得细小的晶体结构, 从而改进 TiAl 基合金的性能^[4~7]。

TiAl 系高能球磨初始粉末一般采用预合金粉和元素粉末两种。预合金粉末常采用雾化粉末或者进行氢化处理的粉末, 而该种粉末成本高且只能制备有限的 TiAl 粉末, 大大限制其应用^[8,9]。采用元素粉末成本低, 易于实现多体系球磨。但由于 Ti、Al 本身的特点, 在常温下球磨, 焊合作用的影响很大, 常常采用一些有机溶剂(其加入量一般高于 2%)以减少过焊合并获得超细晶和纳米晶粉末。然而添加过程中控制剂会对粉末造成污染, 因而选择合适的球磨工艺引入尽量少的杂质成为高能球磨获取高质量粉末的关键问题^[10~15]。

本实验采用双步球磨法(double-steps ball milling DBM)制备 TiAl 基纳米晶粉末。研究球磨和热处理

过程中粉末的组织 and 结构变化。

1 实验方法

采用的元素粉末: Ti 粉(纯度为 99.9%, 粒度<150 μm)、Al 粉(纯度为 99.9%, 粒度<70 μm)、Nb 粉(99.8%, 粒度<50 μm)、Cr 粉(99%, 粒度<50 μm)、B 粉(99.999%, 粒度<0.6 μm)、Ta 粉(99.98%, 粒度<50 μm)。选择成分为: Ti-47Al(at%, 下同); Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta (at%, 下同)两种成分。

研究采用双步球磨法(DBM), 其工艺为: 12 h 低速混粉 \rightarrow 6 h 高能球磨(BM1) \rightarrow 700 °C, 2 h 真空热处理 \rightarrow 6 h 高能球磨(BM2)。球磨在高纯氩气环境下进行(氧含量低于 0.005%), 球料比 6:1。球磨机为行星式球磨机, 磨球为不锈钢球, 混粉过程球磨机转速 100 r/min, 球磨过程球磨机转速 300 r/min, 一步球磨加入 0.63%硬脂酸作为过程控制剂, 二步球磨不加入过程控制剂。球磨过程在室温进行, 对应室温下连续球磨 30 min, 停机冷却 30 min; 采用真空热处理炉(真空度为 10^{-3} Pa)对粉末进行热处理。

采用 GSL-101BI 激光粒度分布测量仪对合金粉粒度进行测定, 采用 X 射线衍射仪(XRD)(Philips X-Pert)分析粉末物相组成, 用扫描电镜(Hitachi S4000 型含有 EDS 分析)进行显微结构观察, 用热分析仪

收稿日期: 2008-04-04

基金项目: 国家自然科学基金(50673047)

作者简介: 于宏宝, 男, 1977 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86418802, E-mail: hongbaoy@163.com

(TASDT2920 氩气保护, 加热速度 20 K/min) 对粉末热稳定性进行分析。

2 结果与分析

2.1 Ti-47Al 粉末在球磨及热处理过程中形貌及结构演变

图 1 为 Ti-47Al 混合粉末经过不同时间球磨后的扫描电镜二次电子像。如图 1a 所示, 在 Ti、Al 混合粉末经一步球磨 6 h 后, 金属粉末由于被碾压而发生塑性变形, 粉末颗粒形状表现为不规则, 其尺寸分布不均, 总体范围在 10~100 μm 。经二步球磨后(图 1b), 尺寸分布均匀, 粉末颗粒变得更加等轴化, 粒度分布变窄。粒度测试结果表明, 其平均颗粒尺寸为 24.22 μm 。这是因为粉末颗粒的塑性变形量随球磨时间的延长而逐渐减弱。

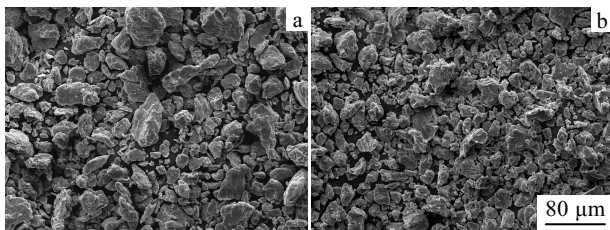


图 1 双步球磨过程不同阶段的 Ti-47Al 粉末形貌

Fig.1 Morphologies of Ti-47Al powder at different stages of DBM: (a) BM1 for 6 h and (b) BM2 for 6 h

图 2 为在双步球磨过程不同阶段的 Ti-47Al 粉末的 XRD 图谱。图 2 中 a 为一步球磨 6 h 的 XRD 谱图。可以看出, 其相结构为 Ti、Al 相。Ti 的主峰强度已经高于 Al 的主峰且实现宽化, 这是由于部分 Al 固溶于 Ti 及晶粒细化的结果; 图 2 中 b 为一步球磨 6 h 后进行真空热处理(700 $^{\circ}\text{C}$, 2 h)的 XRD 图谱。可以看出在

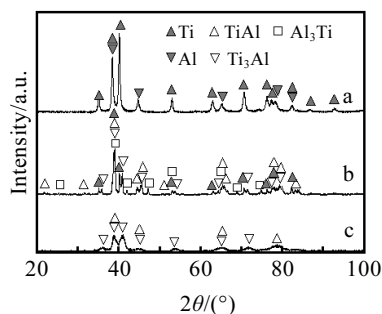


图 2 双步球磨过程不同阶段的 Ti-47Al 粉末的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns for Ti-47Al powder at different stages of DBM: (a) BM1 for 6 h, (b) heat treatment (700 $^{\circ}\text{C}$, 2 h), and (c) BM2 for 6 h

该条件下, 粉末相结构由 TiAl、 Al_3Ti 、 Ti_3Al 及部分 Ti 相组成, Al 相已经不存在; 如图 2 中 c 所示, 在二步球磨后粉末的 XRD 图谱上已经找不到明显的 Ti 峰和 Al_3Ti 峰, 所得粉末主要由 TiAl 和 Ti_3Al 相组成。在二步球磨后粉末的 XRD 图谱上的 TiAl 峰和 Ti_3Al 峰变得非常宽, 这说明粉末的晶粒尺寸已到纳米级, 根据 XRD 图谱 TiAl 和 Ti_3Al 相的峰宽并使用 Scherrer 公式, 可以估计 TiAl 和 Ti_3Al 相的平均晶粒尺寸大约为 13.2 和 6.3 nm。

图 3 为双步球磨过程不同阶段的 Ti-47Al 粉末的结构演化照片。图 3a 为一步球磨 6 h 粉末截面背散射照片。可以看出, 经反复的粉末颗粒冷焊、塑性变形、断裂, 其颗粒内部已形成 Ti(Al)、Al(Ti)片层复合结构(亮的为富 Ti 相, 暗的为富 Al 相), 其分布有一定的均匀性; 图 3b 为一步球磨 6 h 后真空热处理(700 $^{\circ}\text{C}$, 2 h)条件下的粉末内部结构。可以看出, 一些颗粒内部除了生成相 TiAl、 Al_3Ti 、 Ti_3Al 相表现为灰色, 还有少量 Ti 相, 其为暗亮色; 图 3c 为二步球磨 6 h 粉末内部结构照片。经过二步球磨 6 h, 可以看出粉末颗粒的细化及内部结构的均匀化。

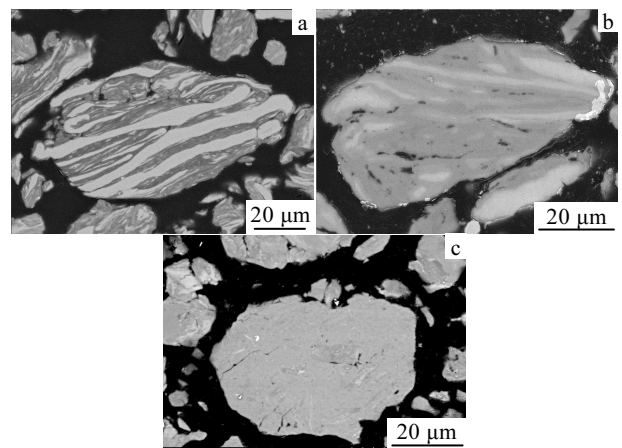


图 3 双步球磨过程不同阶段的 Ti-47Al 粉末的结构演化照片

Fig.3 Microstructures evolution of Ti-47Al powder at different stages of DBM: (a) BM1 for 6 h, (b) heat treatment (700 $^{\circ}\text{C}$, 2 h), and (c) BM2 for 6 h

图 4 为双步球磨过程不同阶段的 Ti-47Al 粉末的 DTA 曲线。图 4 中 a 为一步球磨 6 h 粉末加热到 800 $^{\circ}\text{C}$ 的热分析。可以看出, 两个明显的放热反应峰及其他小的不明显的反应峰, 反应延伸到 650 $^{\circ}\text{C}$ 。对应的明显的放热反应峰位于 310~420 $^{\circ}\text{C}$ 和 425~505 $^{\circ}\text{C}$, 其第 1 个峰值是由于 Al 和 Ti 反应形成 TiAl、 Al_3Ti , 第 2 个峰值是由于 Ti 相和 Al_3Ti 反应形成 TiAl 及 Ti 和 TiAl 反应形成 Ti_3Al 造成的。最终形成的产物由图 2

中 b 所示的 700 °C 热处理所得到的粉末的 XRD 分析证实。在 Al 熔点 660 °C 时已不存在吸热反应峰，说明粉末在加热到 660 °C 的过程中 Al 已经反应完全，形成 Al₃Ti、TiAl，在粉末加热到 650~800 °C 时，该粉末由 Al₃Ti、TiAl、Ti₃Al 和 Ti 相构成；一步球磨 6 h 后真空热处理粉末的 DTA 分析（图 4 中 b），未发现放热吸热峰存在，表明一步球磨 6 h 后粉末所有的发生在 700 °C 以下的反应已经在热处理时完成；图 4 中 c 为二步球磨后粉末的 DTA 分析。显示了 1 个在 580~670 °C 间的放热峰。这个放热峰有可能是由残留的 Ti 和 TiAl 反应或纳米晶再结晶所造成。

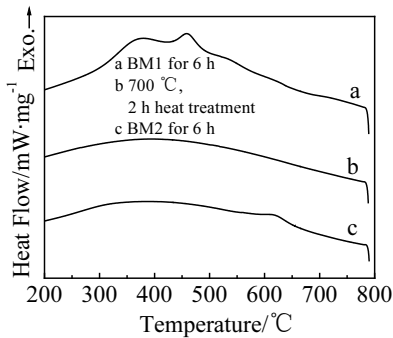


图 4 双步球磨过程不同阶段的 Ti-47Al 粉末的 DTA 曲线
Fig.4 DTA curves of Ti-47Al powder at different stages of DBM

2.2 Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta 粉末球磨及热处理过程中形貌及结构演变

图 5 为 Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta 混合粉末经过不同时间球磨后的扫描电镜二次电子像。如图 5a 所示，Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta 混合粉末经过一步球磨 6 h，其粉末颗粒具有不规则形状，其尺寸分布不均，总体范围在 10~80 μm。经二次球磨后（图 5b），尺寸分布均匀，粉末颗粒变得更加等轴化，粒度分布变窄。粒度测试结果表明，其平均颗粒尺寸为 21.13 μm。

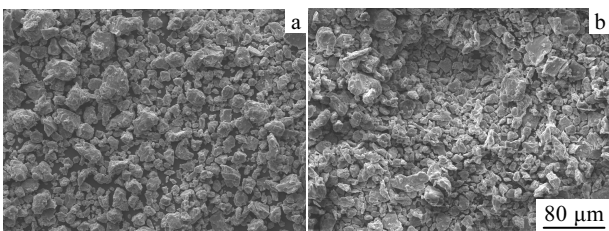


图 5 双步球磨过程不同阶段的 Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta 粉末形貌
Fig.5 Morphologies of Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta powder at different stage of DBM: (a) BM1 for 6 h and (b) BM2 for 6 h

图 6 为双步球磨过程不同阶段的 Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta 粉末的 XRD 图谱。图 6 中 a 为一步球磨 6 h 的 XRD 谱。可以看出，其相结构为 Ti、Al 相，未发现合金相存在；图 6 中 b 为一步球磨 6 h 后热处理粉末的 XRD 谱图。可以看出，粉末相结构由 TiAl、Al₃Ti、Ti₃Al 及 Ti 相组成；二步球磨后粉末的 XRD 图谱（如图 6 中 c 所示），其峰形状和 Ti-47Al 二步球磨 6 h 后相似，已经找不到明显的 Ti 峰和 Al₃Ti 峰，所得粉末主要由 TiAl 和 Ti₃Al 相组成。图 6 中 c 还表明，在二步球磨后粉末的 XRD 图谱上的 TiAl 峰和 Ti₃Al 变得非常宽，这说明粉末的晶粒尺寸已到纳米级，根据 XRD 图谱 TiAl 和 Ti₃Al 相的峰宽并使用 Scherrer 公式，可以估计 TiAl 和 Ti₃Al 相的平均晶粒尺寸大约为 10.8 和 6.4 nm。

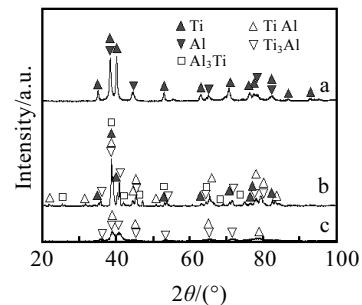


图 6 双步球磨过程不同阶段的 Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta 粉末的 XRD 图谱
Fig.6 XRD patterns for Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta powder at different stages of DBM: (a) BM1 for 6 h, (b) Heat treatment (700 °C, 2 h), and (c) BM2 for 6 h

图 7 为双步球磨过程不同阶段的 Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta 粉末结构演化照片。图 7a 为一步球磨 6 h 粉末截面背散射照片。可以看出，Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta 片层复合结构已经形成（亮的为 Ti 相，暗的为 Al 相），但相对于一步球磨 6 h 后的 Ti-47Al 粉末而言内部更加细化。这可能是由于硬质元素 Cr、Nb、B、Ta 颗粒起到一定的过程控制剂增加断裂几率的作用^[7]。其粉末内部也可以看到条形 Ti 相存在，并存在 Nb、Ta 元素富集区（对应图中白色部分）。这是由于元素 Nb、Ta 相对于元素 Cr、B 不易于固溶到 Ti 相或者 Al 相中造成的；图 7b 为一步球磨 6 h 后真空热处理(700 °C，2 h)条件下的粉末内部结构。可以看出，一些颗粒内部除了生成相（其为灰色），还有少量 Ti 相，其为暗亮色。另外，仍存在 Nb、Ta 富集 Ti 或者 Al 相（对应图中白色部分）；图 7c 为二步球磨 6 h 粉末内部结构。经过二步球磨 6 h，粉末颗粒更加细化及

内部结构进一步均匀化，合金元素分布更加均匀。

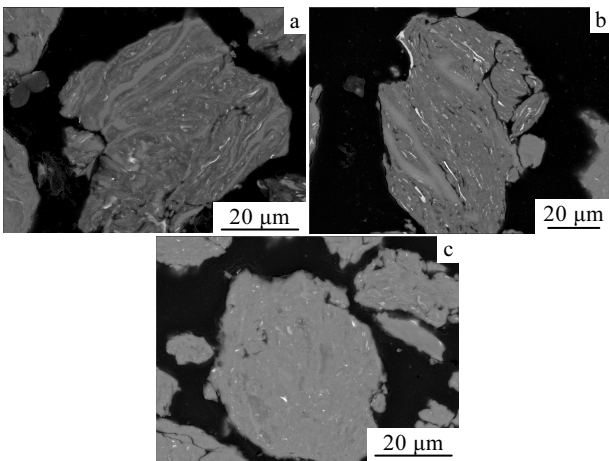


图 7 双步球磨过程不同阶段的 Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta 粉末结构演化照片

Fig.7 Microstructures evolution of Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta powder at different stages of DBM: (a) BM1 for 6 h, (b) heat treatment (700 °C, 2 h), and (c) BM2 for 6 h

图 8 为双步球磨过程不同阶段的 Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta 粉末的 DTA 曲线。图 8 中 a 为一步球磨 6 h 粉末加热到 800 °C 的热分析。可以看出有两个明显的连续反应峰，位于 310~580 °C。可以认为这是由于 Al 和 Ti 反应形成 TiAl 和 Al₃Ti 及剩余的 Ti 相和 Al₃Ti 反应形成 TiAl 及 Ti 和 TiAl 反应形成 Ti₃Al 造成的。在 660 °C (Al 熔点) 时已不存在吸热峰，说明在 660 °C Al 相已经反应完全；一步球磨 6 h 后真空热处理粉末的 DTA 分析 (图 8 中 b)，未发现放热吸热峰存在，表明一步球磨 6 h 后粉末所有发生在 700 °C 以下的反应已经在热处理时完成；图 8 中 c 为二步球磨后粉末的 DTA 分析。显示了 1 个在 580~670 °C 间的

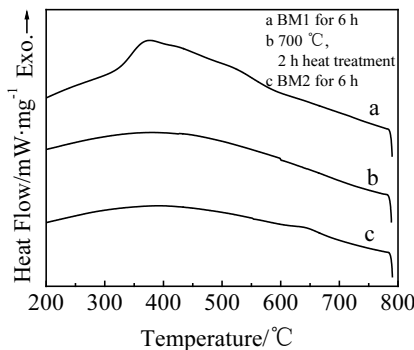


图 8 双步球磨过程不同阶段的 Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta 粉末的 DTA 曲线

Fig.8 DTA curves of Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta powder at different stages of DBM

放热峰。这个放热峰同 Ti-47Al 二步球磨 6 h 的 DTA 曲线相似，有可能由残留的 Ti 和 TiAl 反应形成 Ti₃Al 或纳米晶再结晶所造成。

从所研究的 Ti-Al 系粉末的球磨来看，其属于延性/延性粉末高能球磨。其初始阶段的塑性变形、冷焊几率大于断裂几率，因而表现出塑性变形和冷焊占主导地位。这导致颗粒尺寸增大及成分不均匀化及粉末冷焊到磨球和罐壁表面，严重者，难以实现后续的合金化过程。因而，增加这一阶段的断裂机会，加速加工硬化进而减少焊合机会对于实现合金化获得细粉粉末具有重要意义。本研究中两种成分的混合粉加入 0.63% 硬脂酸一步高能球磨 6 h 获得片层结构的复合粉末，其粉末没有粘在磨球及罐壁上。加入合金元素体系相对未加入者结构更加细化且元素分布均匀，可以认为合金元素起到一定的过程控制剂作用^[7]，减少焊合，增大断裂几率。对于选择球磨时间，本研究曾多次尝试延长球磨时间或改变球磨转速，在多元体系下出现粉末过分地冷焊到球磨罐壁，因此增加球磨时间在该条件下是不可取的。一步球磨 6 h 的粉末进行 700 °C，2 h 真空热处理形成 TiAl、Al₃Ti、Ti₃Al 和部分 Ti 相也可以证明其 6 h 球磨已经获得很好的复合结构。经过这一阶段热处理的粉末再进行球磨，球磨过程中，TiAl、Al₃Ti、Ti₃Al 相表现出脆性，因而其表现为断裂占主导地位，变形及冷焊几率减弱，粉末颗粒、内部晶粒不断细化，最终形成主要由 TiAl 和 Ti₃Al 组成的纳米晶粉末。

从本研究来看，通过双步球磨法 (球磨+粉末热处理+球磨) 在加入少量过程控制剂条件下可以获得高质量的主要由 TiAl、Ti₃Al 相组成的纳米晶粉末。经一步球磨 6 h + (700 °C，2 h) 热处理+二步球磨 6 h 可以获得纳米晶结构多相粉末，为后续块体或板材制备提供高质量粉末。

3 结 论

1) 在 Ti-47Al 中加入 0.63% 硬脂酸在常温下一步球磨 6 h 可以获得 Ti/Al 片层结构复合粉末。该粉未经 700 °C 真空热处理 2 h，可以形成 TiAl、Al₃Ti、Ti₃Al 和部分 Ti 相。不加过程控制剂，二步球磨 6 h 可以获得主要由 TiAl、Ti₃Al 组成的纳米晶多相粉末，其平均晶粒尺寸分别为 13.2 和 6.3 nm，粉末平均粒度为 24.22 μm。

2) 在 Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta 中加入 0.63% 硬脂酸在常温下一步球磨 6 h 可以获得 Cr、Nb、Ta、B 均匀分布的，相比 Ti-47Al 一步球磨 6 h 更加细化的复合粉末。该粉未经 700 °C 真空热处理 2 h，可以形成

TiAl、Al₃Ti、Ti₃Al 和部分 Ti 相。不加过程控制剂，继续球磨 6 h 可以获得主要由 TiAl、Ti₃Al 相组成，其他元素均匀分布的多相纳米晶粉末，其平均晶粒尺寸分别为 10.8 和 6.4 nm，粉末平均粒度为 21.13 μm。

致谢：感谢新西兰怀卡托大学工程系技术人员 Paul Ewart、Yuanji Zhang 及黑龙江省科技学院测试中心张海军等技术人员帮助。

参考文献 References

- [1] Lu L *et al.* *Mechanical Alloying*[M]. Kluwer: Academic Press, 1998
- [2] Zhang D. *Progress in Materials Science*[J], 2004, 49(3~4): 537
- [3] Suryanarayana C. *Progress in Materials Science*[J], 2001, 36(1): 1
- [4] Gerling R *et al.* *Intermetallics*[J], 2004, 12: 275
- [5] Ulrike Habel *et al.* *Intermetallics*[J], 2004, 12: 63
- [6] Suryanarayana C *et al.* *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder*[C]. Warrendale: TMS, 1996: 113
- [7] Yu H B *et al.* *International of Modern Physics B*[J], 2006, 20: 4183
- [8] Gerling R *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(1~2): 23
- [9] Suryanarayana C *et al.* *Materials Science and Engineering*[J], 1992, A150(1): 117
- [10] Akito Takasaki *et al.* *Nanostructured Materials*[J], 1999, 11(8): 1205
- [11] Zhang Junhong(张俊红) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(6): 440
- [12] Oehring M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 1991, 134: 1330
- [13] Klassen T *et al.* *J Mater Res*[J], 1994, 9(1): 47
- [14] Li Xiaoqiang(李小强) *et al.* *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2001, 19(3): 131
- [15] Chen Yuyong(陈玉勇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(2): 236

Investigation on Nanocrystalline TiAl Based Powders Prepared by Double-steps Ball Milling

Yu Hongbao^{1,3}, Chen Yuyong¹, D.L. Zhang²

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. University of Waikato, Hamilton 3105, New Zealand)

(3. Institute of Shanxi Astronautics Electromechanical Device, Jinzhong 030800, China)

Abstract: Nanocrystalline Ti-Al composite powders with composition of Ti-47Al (at%) and Ti-45Al-2Cr-2Nb-1B-0.5Ta (at%) were prepared by double-steps ball milling (ball milling+heat treatment+ball milling) using elemental powders. The as prepared and heat treated powders were analyzed and characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), differential thermal analysis (DTA) and particle-size distribution analyzer. The results demonstrated that high-quality composite powders with low contaminant, uniform size distribution and homogeneous elements dispersion could be obtained by the double-steps ball milling. The composite Ti/Al powders prepared by primary ball milling (6 h) were uniform. Ti₃Al、Ti、Al₃Ti and TiAl phases were found after heat treatment (700 °C, 2 h) while Al phase disappeared. The fined grain size and particle size were further reduced by subsequent ball milling.

Key words: double-steps ball milling; high energy ball milling; nanostructure; γ-TiAl based alloys

Biography: Yu Hongbao, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86418802, E-mail: hongbaoy@163.com