

机械合金化制备 Ti(Al,C)复合粉末组织结构研究

陈枭

(新余学院 机电工程学院, 江西 新余 338004)

摘要: **目的** 通过原位合成技术获得 Ti(Al,C)复合粉末。**方法** 在不同球磨时间条件下, 采用机械合金化方法制备 Ti(Al,C)复合粉末, 其中 Ti 粉和 Al 粉的摩尔比为 1:1。采用扫描电子显微镜 (SEM) 以及 X-射线衍射仪 (XRD) 分析球磨后粉末的显微组织结构及物相, 研究不同球磨时间对制备 Ti(Al,C)复合粉末物相演变、组织结构及粒子间界面结合状态的影响。**结果** 在球磨过程中, 球磨时间越长, 粉体的粒径越小, 当球磨时间增长到一定程度时, 延展性好的 Al 粉颗粒发生扁平化且其表面积不断增大, 使得碎化后的 Ti 粉颗粒不断嵌入至 Al 粉颗粒中, 最终形成 Ti(Al)固溶体。同时根据 XRD 分析发现, 随着球磨时间的延长, Ti(Al,C)复合粉末中的 Al 峰逐渐减小, 说明 Al 不断固溶到 Ti 中, 形成了一定量的 Ti(Al)固溶体。**结论** 通过机械球磨技术在球磨一定时间后可原位合成 Ti(Al)固溶体, 这说明随着 Ti 与 Al 之间的相互扩散, 有利于形成 Ti(Al)固溶体。

关键词: 机械合金化; Ti(Al,C); 复合粉末; 组织结构; 固溶体; SEM

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0248-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.034

Microstructure of Ti(Al,C) Composite Powder Prepared by Mechanical Alloying

CHEN Xiao

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Xinyu University, Xinyu 338004, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare Ti(Al,C) composite powder in in-situ synthesis method. Ti(Al,C) composite powder was fabricated in mechanical alloying method for different ball milling time. Mole ratio of Ti/Al was 1:1. In order to study the effects of different ball milling time on phase evolution, microstructure and inter-particle interface bonding state of the composite powder as-prepared, microstructure and phase of ball milled Ti(Al,C) composite powder were analyzed with scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometer (XRD), respectively. During the process of ball milling, grain size of the powder decreased as the milling time prolonged, and ductile Al powder particle flattened and its surface area enlarged as the ball milling time increased to a certain extent, and fractured Ti particles were continuously inserted into Al particles to constitute Ti(Al) solid solution. Al peak in the Ti(Al,C) composite powder gradually decreased, indicating that Al element continuously diffused into Ti to form certain amount of Ti(Al) solid solution. Ti(Al) solid solution can be successfully in-situ synthesized for certain period of time in ball milling method, it shows that interdiffusion between Ni and Al facilitates formation of Ti(Al) solid solution.

收稿日期: 2017-07-22; 修订日期: 2017-08-09

Received: 2017-07-22; Revised: 2017-08-09

基金项目: 九江市科技计划项目 ([2015]64 号)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Jiujiang City (No. [2015]64)

作者简介: 陈枭 (1984—), 男, 博士, 副教授, 从事材料表面强化与涂层技术研究。

Biography: CHEN Xiao (1984—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface strengthening of materials and coating technology.

KEY WORDS: mechanical alloying; Ti(Al,C); composite particle; microstructure; solid solution; SEM

金属间化合物由于晶体中金属键与共价键共存, 既有金属的某些物理性能, 又兼具陶瓷的优良性能, 如高的弹性模量、熔点、高温强度及优异的抗高温蠕变和氧化性能, 且韧性高于普通陶瓷材料, 在航空、航天和能源领域中是一类很有发展前景的高温结构材料^[1-3]。与其他金属间化合物相比, Ti-Al 系金属间化合物具有更好的高温抗氧化性、高比熔点、低密度及优良的高温强度、刚度^[4-7]。研究表明, 在金属间化合物中添加陶瓷颗粒增强体, 可提高金属间化合物基体的韧性和强度^[8], 同时陶瓷颗粒增强金属间化合物基复合材料, 可将金属间化合物的耐高温腐蚀性能与硬质相的高硬度和耐磨性结合起来, 从而改善金属间化合物室温脆性大、断裂抗力低和高温蠕变强度不足的问题^[9-10], 并且 TiC 陶瓷颗粒与 Ti-Al 化合物之间具有良好的相容性^[11]。

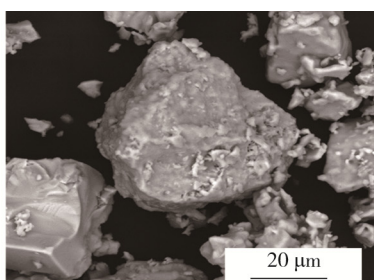
目前制备 TiC 增强金属间化合物采用激光熔覆、溅射法、传统热喷涂技术等, 但这些方法存在一定的局限性。激光熔覆的能量密度高、温度梯度大、冷却速度快, 熔覆层易产生裂纹^[12]。溅射法制备涂层虽有明显的优越性, 但沉积效率低, 成本较高^[13-14]。传统热喷涂技术基于热喷涂制备涂层的特点, 喷涂粒子在沉积到基体表面之前已经成为液态或部分液态金属间化合物, 但是这些粒子层间的结合并非完全结合, 而是呈现有限结合状态, 对涂层的结合强度、使用寿命等产生不利的影响, 不能充分发挥出金属间化合物材料自身的属性^[15-16]。冷喷涂是一种低温下依靠粒子塑形变形来沉积获得涂层的新型喷涂方法, 但是由于 TiAl 金属间化合物和 TiC 陶瓷颗粒的塑变能力差, 难以直接通过冷喷涂方法沉积 TiAl-TiC 喷涂粒子。因此为解决上述问题, 同时基于 Ti(Al)固溶体具有良好的塑变性, 本课题组提出冷喷涂 Ti(Al,C)粒子获得 Ti(Al,C)涂层, 并通过后热处理原位反应, 获得 TiC 陶瓷颗粒增强 TiAl 金属间化合物复合涂层。然而,

在冷喷涂沉积获得 Ti(Al,C)涂层之前, 喷涂 Ti(Al,C)涂层粉末的制备尤其关键。因此, 本文主要研究不同球磨时间对 Ti(Al,C)组织结构的影响。通过控制球磨工艺参数, 将 Ti、Al 和 C 进行不同时间的机械球磨, 在不断球磨过程中使 Ti 粒子的粒度变小, 同时塑性较好的 Al 不断塑变并与细小的 Ti 之间发生扩散, 形成类似层状结构的 Ti(Al)固溶体, 而此类层状结构的固溶体在后续热处理原位反应过程中, 缩短了元素之间的原位扩散距离, 从而有利于 TiAl 金属间化合物的形成, 同时 C 细化后分散在 Ti(Al)固溶体周围, 在后续热处理过程中也有利于 TiC 的形成。

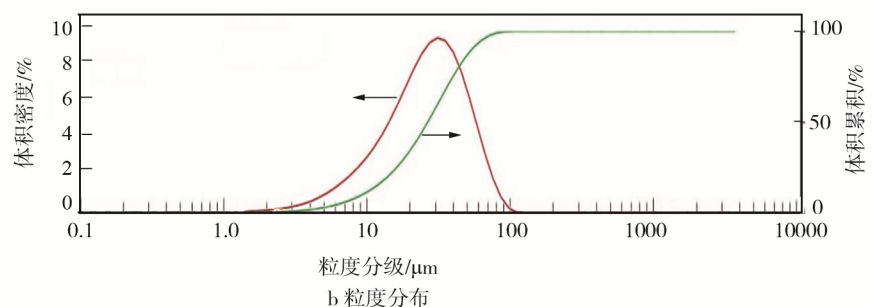
1 试验材料及方法

采用北矿新材料科技有限公司生产的多角形 Ti 粉 (-300 目), Ti 粒子表面形貌如图 1a 所示, 其中 Ti 粉的粒径分布 D(10)、D(50)和 D(90)分别为 8.72、25.0、50.7 μm , Ti 粉末的粒径分布如图 1b 所示。采用北矿新材料科技有限公司生产的近球形 Al 粉 (-200~400 目), Al 粒子表面形貌如图 2a 所示, 其中 Al 粉的粒径分布 D(10)、D(50)和 D(90)分别为 30.1、58.7、109 μm , Al 粉末的粒径分布如图 2b 所示。采用天津市登科化学有限公司生产的分析纯 C 粉, 其表面形貌如图 3 所示, 可以看出 C 粉的形貌呈多角形。Ti、Al 和 C 粉的配比按三者原子比为 1:1:1 计量。

采用南京大学仪器厂生产的 QM-BP4 型行星式球磨机机械合金化球磨 Ti 粉、Al 粉和 C 粉, 制备 Ti(Al,C)复合粉末, 其中球磨参数为: 球料比 10:1, 球磨时间分别为 6、12、18、24、30、36 h, 球磨转速 380 r/min。球磨前, 向复合粉末中添加占总质量 5%的硬脂酸, 以防止在球磨过程中粉末粘罐现象的产生, 并且通入一定量的高纯氩气排出球磨罐中的空气, 以保护粉末在球磨过程中不被氧化。



a 表面形貌



b 粒度分布

图 1 Ti 粉末表面形貌及粒度分布图

Fig.1 Surface morphology (a) and particle size distribution (b) of Ti powders

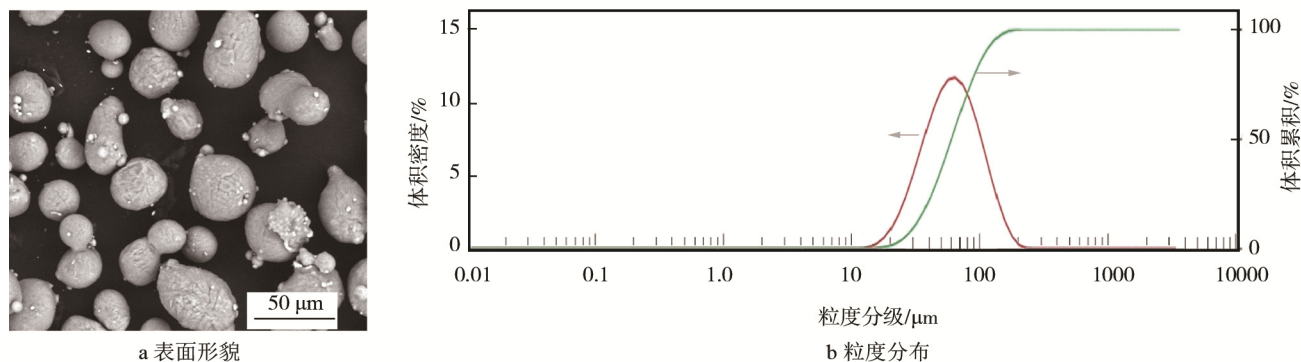


图2 Al粉末表面形貌及粒度分布图

Fig.2 Surface morphology (a) and particle size distribution (b) of Al powders

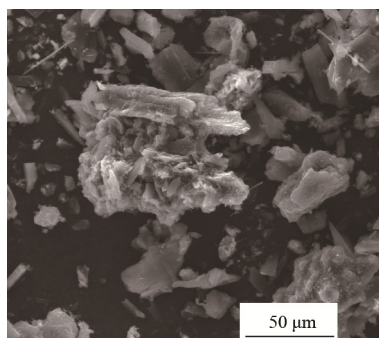


图3 C粉末表面形貌

Fig.3 Surface morphology of C powders

2 结果与讨论

2.1 球磨 Ti(Al,C)复合粉末的表面形貌

图4为Ti、Al和C三种粉末在球磨6、12、18、

24、30、36 h后的表面形貌,其中复合粉末表面白色粉末颗粒为Ti粒子(图中黑色实心箭头所示),灰色粉末为Al粒子(图中白色实心箭头所示),灰色为C粒子(图中黑色中空箭头所示)。

由图4可以看出,当球磨时间较短时(6 h),复合粉末中各粒子形态均与未球磨前差异不大,Al粒子仍然保持类球状,Ti和C颗粒仅是简单粘附在Al粒子表面(如图4a所示),此时复合粉末的粒度为68.4 μm。当球磨时间为12 h时,由于球磨时间延长,复合粉末中的粒子与不锈钢钢球之间不断撞击变形,使塑性较好的Al粒子发生明显变形,从而使球形Al粒子变形为扁平球状,同时Ti粒子在撞击作用下不断破碎、粘附及嵌入至Al粒子中,以致在此阶段出现复合粒子尺寸变大的现象,大小为78.9 μm(如图4b所示)。

当球磨时间继续增加至18 h,在此阶段Al粒子进一步发生塑性变形,同时钢球不断对Al粒子进行

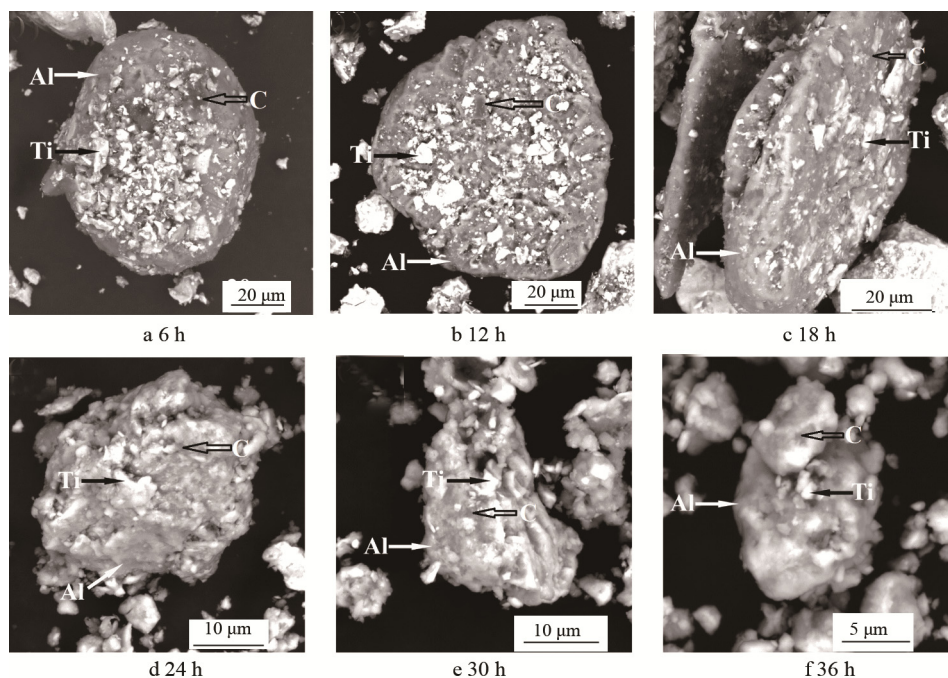


图4 球磨后Ti(Al,C)粉末表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of Ti(Al,C) composite particles after ball milling

撞击,从而使 Al 内部发生加工硬化作用,导致 Al 自身硬度和脆性增加而发生断裂,因此在球磨 18 h 后,复合粒子的组织结构呈片状或饼状结构^[17],复合粉末粒度减小至 46.4 μm (如图 4c 所示)。

继续延长球磨时间至 24 h 后发现 (如图 4d 所示),随着球磨时间的延长,Al 粒子不断发生断裂并与 Ti、C 粒子焊合,复合粒子的粒度进一步减小,经过测量,此时复合粒子的粒度为 35.8 μm ,且 Ti、Al 和 C 之间结合良好,此时复合粒子呈近似球形结构。

将球磨时间进一步增加发现 (如图 4e 和 f 所示),随着进一步断裂和冷焊^[17],复合粒子尺寸进一步细化,经过测量可得,球磨 30 h 和 36 h 后,复合粒子的尺寸分别为 15.4 μm 和 10.8 μm 。

2.2 球磨 Ti(Al,C)复合粉末的截面形貌

图 5 为 Ti、Al 和 C 三种粉末在球磨 6、12、18、24、30、36 h 后的截面形貌。从图 5a 中 (球磨 6 h) 可以发现,灰黑色 Al 粒子 (图 5a 中白色箭头所指处) 变形不明显 (仍呈类球形),多角形 Ti 粒子 (如图 5a 中黑色中空箭头所指处) 只是简单粘附在 Al 粒子表面,同时由于球磨过程中不锈钢钢球与相对塑性较差的 Ti 之间发生碰撞作用,从而使得 Ti 粒子破碎成更为细小的 Ti 粒子 (图 5a 右上角局部放大图中黑色箭头所指处)。

复合粉末继续球磨至 12 h 后发现 (图 5b 所示),灰黑色 Al 粒子 (图 5b 中白色箭头所指处) 变形比较明显,同时在 Al 粒子内部嵌入了较多的多角形 Ti 粒

子 (图 5b 中黑色中空箭头所指处)。与此同时,由于球磨时间的延长,在 Al 粒子内部出现更多破碎后的细小 Ti 粒子。

球磨 18 h 发现 (如图 5c 所示),Al 和 Ti 粒子均变形明显,尤其是多角形 Ti 粒子经过球磨 18 h 后,由多角形结构演变成条状结构,此时长条形 Ti 粒子 (图 5c 中黑色中空箭头所指处) 和破碎细小的 Ti 粒子 (图 5c 右上角局部放大图中黑色箭头所指处) 无规则地分布在 Al 粒子当中。

继续延长球磨时间至 24 h 后发现,随着球磨时间进一步增加,复合粉末的粒度减小,同时分布在 Al 粒子中的长条形 Ti 粒子也随之断裂成短长条形 Ti 粒子 (图 5d 中黑色中空箭头所指处) 及细小的 Ti 粒子增多。

当球磨时间为 30 h 时,复合粉末截面形貌发生一定的变化,这主要体现在复合粒子中出现了絮状深灰色物相,经过检测可知该深灰色物相为 Ti(Al)固溶体 (图 5e 中左下角局部放大图中白色中空箭头所指处)。这主要是因为随着球磨时间的增加,球磨罐中钢球不断与复合粉末进行碰撞,形成的热效应促使 Al 与 Ti 粒子之间相互扩散 (主要以 Al 向 Ti 中扩散为主),从而形成 Ti(Al)固溶体。

当继续球磨至 36 h 时,复合粉末的尺度进一步降低,同时复合粉末内部的絮状 Ti(Al)固溶体 (图 5f 中右上角局部放大图中白色中空箭头所指处) 增多,灰黑色 Al 相减少, Ti 粒子尺寸也随之降低。

综合分析整个球磨过程中复合粉末组织结构的

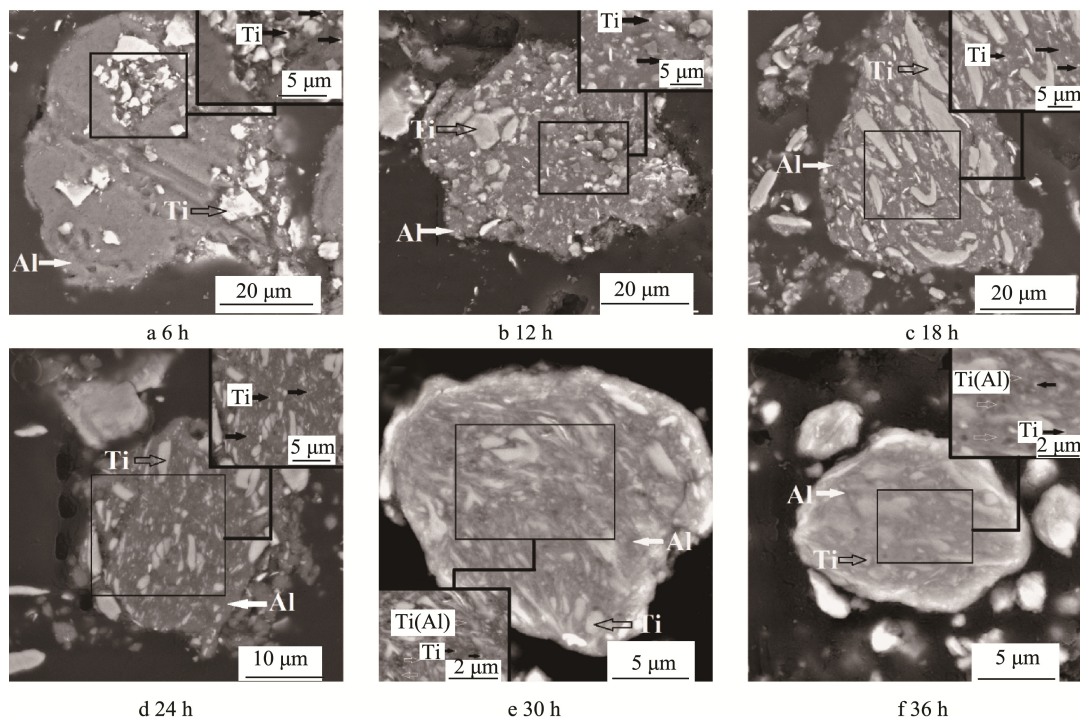


图 5 球磨后 Ti(Al,C)粉末截面形貌图

Fig.5 Cross-sectional morphologies of Ti(Al,C) composite particles after ball milling

变化可得,在球磨时间为 6~24 h 时,复合粉末中各粒子主要以粒子塑性变形为主,塑性较好的 Al 相不断发生塑性变形,以致内部产生加工硬化现象,使 Al 相强度值和硬度值不断提高,最终导致 Al 粒子在磨球撞击力的作用下发生断裂^[18]。相对于 Al 粒子的截面硬度 ($(33.52 \pm 1.63) \text{HV}_{0.01}$), Ti 粒子的截面硬度 ($(267.63 \pm 26.19) \text{HV}_{0.01}$) 明显大得多,因此在球磨初期 (6~12 h) 主要发生 Ti 粒子断裂碎化现象。随着球磨时间的延长,球磨罐中的温度升高,从而提高了 Ti 粒子的延展性及塑性,以致在球磨 18 h 和 24 h 的过程中, Ti 粒子由原来的多角形变形为长条形,同时伴随着 Ti 粒子进一步碎化。随着 Al 不断的塑性变形及加工硬化断裂和 Ti 粒子变形碎化,复合粉末内部产生高度缺陷,以致产生更大的畸变能,为溶质快速扩散提供了网络通道,可进一步促进 Ti(Al)的形成。同时当 Ti 粒子变成长条形及碎化成细小的粒子时,有利于增加 Ti 相与 Al 相之间的接触面积,从而有利于后期 Al 与 Ti 之间的相互扩散及原子间扩散速率的提高,易扩散形成 Ti(Al)固溶体。因此在后期球磨过程中 (30 h 和 36 h),由于球磨造成的热效应促使 Ti 与 Al 之间扩散,复合粒子的组织结构发生了一定的变化,在复合粉末内部形成了一定的 Ti (Al)固溶体。

2.3 不同时间球磨 Ti(Al,C)粉末的物相分析

图 6 为 Ti(Al,C)复合粉末球磨不同时间后的 XRD 图谱。从图 6 可以看出:各种物相主衍射峰随球磨时间的增长而发生宽化现象。分析主峰宽化的原因主要是:在球磨的过程中,粒子不断发生塑性变形,使得粉末内部出现的晶格畸变、位错堆积、空位等缺陷不断增多,最后使得粉末内部的应力加大;再加上细化晶粒的作用,最终导致主衍射峰随时间而宽化。同时从图 6 还可发现,当复合粉末球磨 24 h 后,Al 和 Ti 两相的衍射峰强度明显下降,分析原因主要为:Al 和 Ti 两相彼此之间相互扩散形成了 Ti(Al)固溶体,从而造成 Al 和 Ti 两单质相的衍射峰强度降低。此外,

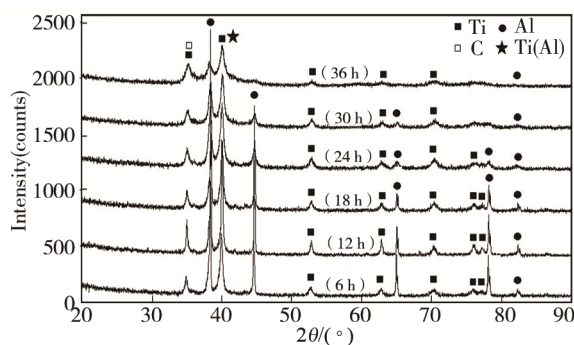


图 6 球磨不同时间制备的 Ti(Al,C)粉末的 XRD 图谱
Fig.6 XRD patterns of Ti(Al,C) powder under different ball milling time

由图 6 还可看出:除了 Ti、Al、C 等主要物相和形成的 Ti(Al)固溶体以外,没有其他氧化物或杂质出现,原因是在球磨过程中充入了氩气作为球磨时的保护气氛。

3 结论

通过研究不同球磨时间的 Ti(Al,C)复合粉末的组织结构,发现在球磨时间较短时,粒子主要以塑性变形为主,复合粉末的粒度逐渐降低,同时 Ti 与 Al 之间的接触面积增加,扩散通道增多;随着球磨时间的延长,在球磨热效应作用下, Ti 与 Al 之间逐渐扩散,最终可形成了 Ti(Al)固溶体。通过 X-射线衍射分析发现,球磨 24 h 后,复合粉末中出现了 Ti(Al)固溶体。文中 C 的加入主要是为了后期热处理过程中形成一定的 TiC 陶瓷相,因此 C 含量的不同在制备复合粉末中的影响不大。

参考文献:

- [1] ZAKERI M, RAHIMPOUR M R, KHANMO-HAM-MADIAN A. Preparation of NiAl-TiC Nanocomposite by Mechanical Alloying[J]. Journal of Material Science, 2008(43): 6912-6919.
 - [2] JAVADI M M, EDRIS H, SALEHI M. Plasma Sprayed NiAl Intermetallic Coating Produced with Mechanically Alloyed Powder[J]. Journal of Material Science Technology, 2011, 27(9): 816-820.
 - [3] KOTHARI K, RADHAKRISHNAN R, WERELEY N M. Advances in Gamma Titanium Aluminides and Their Manufacturing Techniques[J]. Progress in Aerospace Sciences, 2012, 55: 1-16.
 - [4] LEYENS C, PETERS M, KAYSSER W A. Intermetallic Ti-Al Coatings for Protection of Titanium Alloys: Oxidation and Mechanical Behavior[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 94-95: 34-40.
 - [5] ROMANKOV S, KALOSHKIN S D, HAYASAKA Y, et al. Effect of Process Parameters on the Formation of Ti-Al Coatings Fabricated by Mechanical Milling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 484: 665-673.
 - [6] GARBACZ H, POUAUET J M, GARCÍA-LECINA E, et al. Microstructure, Fatigue and Corrosion Properties of the Ti-Al Intermetallic Layers[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 25: 4433-4440.
 - [7] CIZEK J, MAN O, ROUPCOVA P, et al. Oxidation Performance of Cold Spray Ti-Al Barrier Coated γ -TiAl Intermetallic Substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 268: 85-89.
 - [8] 储双杰, 何贵玉. 颗粒增强 Ti-Al 化合物基复合材料[J]. 材料科学与工程, 1994, 2(1): 23-29.
- CHU S J, HE G Y. Particulates Reinforced Ti-Al Intermetallic Matrix Composites[J]. Materials Science &

- Engineering, 1994, 2(1): 23-29.
- [9] MAO Z P, WANG J, SUN B, et al. Wear Resistance of Reactive Plasma Sprayed and Laser Remelted $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ Based Composite Coatings against Medium Carbon Steel[J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 2610-2616.
- [10] LOTFI B, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G, et al. Abrasive Wear Behaviour of Ni(Cr)- TiB_2 Coatings Deposited by HVOF Spraying of SHS-derived Cermet Powders[J]. Wear, 2003, 254: 340-349.
- [11] SAQIB M, WISS I, MEHROTRA G M, et al. Microstructural and Thermal Stability of Ti-34Al Alloy Containing Dispersoids of Titanium Di-boride[J]. Metall Mater Tran, 1991, 22A(8): 1721-1728.
- [12] BENDEICH P, ALAM N, BRANDT M, et al. Residual Stress Measurements in Laser Clad Repaired Low Pressure Turbine Blades for the Powder Industry[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 437(1): 70-74.
- [13] 袁振宇, 徐东, 刘毓舒, 等. NiTi 形状记忆合金薄膜的制备及形变特性[J]. 功能材料与器件学报, 2006, 12(3): 230-232.
- YUAN Z Y, XU D, LIU Y S, et al. Preparation and Application of NiTi Shape Memory Alloy Thin Films[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2006, 12(3): 230-232.
- [14] 朱琳, 王金武, 刘壮, 等. PP 基材表面磁控共溅射制备新型阻隔薄膜的研究[J]. 包装工程, 2015, 36(9): 73-76.
- ZHU Lin, WANG Jin-wu, LIU Zhuang, et al. Preparation of Novel Composite Barrier Films by Magnetron Co-sputtering on PP Substrate[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(9): 73-76.
- [15] ANG A S M, BERNDT C C, CHEANG P. Deposition effects of WC Particle Size on Cold Sprayed WC-Co Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205: 3260-3267.
- [16] KEAR B H, SKANDAN G, SADANGI R K. Factors Controlling Decarburization in HVOF Sprayed Nano-WC/Co Hard Coatings[J]. Scripta Materialia, 2001, 44(8-9): 1703-1707.
- [17] 陈振华, 陈鼎. 机械合金化与固液反应球磨[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- CHEN Z H, CHEN D. Mechanical Alloying and Solid-Liquid Reaction Milling[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [18] 陈泉, 王洪涛, 白小波, 等. 机械合金化制备 $\text{TiB}_2\text{-Ni(Al)}$ 复合粉末组织结构研究[J]. 表面技术, 2017, 46(2): 87-91.
- CHEN X, WANG H T, BAI X B, et al. Research on the Microstructure of $\text{TiB}_2\text{-Ni(Al)}$ Composite Powder Prepared by Mechanical Alloying[J]. Surface Technology, 2017, 46(2): 87-91.