



冷喷涂前驱体-热等静压制备致密TiAl金属间化合物

孙忠武^{1†}, 马佳艳^{2,3†}, 褚欣^{3*}, 谢迎春³, 刘敏³, 黄继武²

(1. 中国航发哈尔滨东安发动机(集团)有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150060; 2. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 3. 广东省科学院新材料研究所/现代材料表面工程技术国家工程实验室/广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510650)

摘要: TiAl基合金作为一种可替代传统高温镍基合金的高温轻质材料, 因优异特性被作为高推重比先进军用飞机发动机高压压气机及低压涡轮叶片的首选材料, 可在高温环境下长期服役。然而, TiAl基合金的传统制备方法如精密铸造、铸锭冶金、粉末冶金、激光增材技术等, 均存在成品性能差、加工难度大、工艺复杂和成本高等问题。为克服这些问题, 高效制备满足新一代航空发动机轻量化、耐高温服役需求的优异性能TiAl基合金, 基于元素粉末冶金法, 提出了一种新的制备方法。选用Ti和Al混合粉末, 采用冷喷涂法制备TiAl基合金预制体, 再结合热等静压烧结技术实现TiAl基合金的复合制备。同时, 探究了沉积参数对沉积效率和TiAl基合金涂层成分的影响, 研究了不同热等静压参数对TiAl基合金的组织性能的调控作用。结果表明, 所制备的TiAl基合金涂层致密无明显缺陷, 在压力为5 MPa和温度为500 °C的冷喷涂工艺参数下, 获得了75%的较高的沉积效率和4%的较小的涂层成分偏差。通过合理调控后续热等静压工艺的温度、压力和升温升压方式等参数, 最终实现了组织致密的TiAl基合金制备。该复合制备新方法, 避免了TiAl合金粉末本征脆性难以直接冷喷涂成形的缺点, 充分发挥了冷喷涂和热等静压技术的优势, 有效解决了传统TiAl合金成形难题, 为冷喷涂-热等静压近净成形TiAl基合金提供了参考。

关键词: TiAl合金; 冷喷涂; 热等静压; 前驱体; 沉积效率; 孔隙率; 扩散; 相变

中图分类号: TG156.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2024)04-0649-07

引文格式: 孙忠武, 马佳艳, 褚欣, 等. 冷喷涂前驱体-热等静压制备致密TiAl金属间化合物[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(4): 649-655.

SUN Zhongwu, MA Jiayan, CHU Xin, et al. Preparation of Dense TiAl Intermetallics by Cold Spraying Precursor-Hot Isostatic Pressing[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(4): 649-655.

0 引言

TiAl系金属间化合物因具有高比强度、优异的抗氧化性和抗蠕变性能, 以及在650—850 °C高温区间长期服役的特性, 被视为可替代传统镍基高温合金, 以及实现航空发动机轻量化、耐高温和提高发动机推重比的理想材料^[1]。

目前, 制备TiAl系金属间化合物的方法包括锻造和铸造、激光增材制造、电子束增材制造和热等静压(HIP)成形等, 但均存在不同的问题。例如: 采用锻造和铸造传统方法制备TiAl构件, 存在成形难或

加工成本高昂的问题^[2]; 采用激光增材制造技术制备TiAl构件, 存在易产生裂纹的突出难题^[3]; 采用电子束增材制造技术制备TiAl构件, 存在性能稳定性差和层间偏析, 以及材料、设备成本高昂问题^[4]; 采用热等静压(HIP)成形技术制备TiAl构件, 存在控型模具难设计、难加工及难去除的突出问题^[5]。为了避免这些问题, 人们^[6]提出了一种用于生产金属间化合物的新方法, 先使用冷喷涂技术将粉末压实, 再通过热处理将粉末转变为金属间化合物。相比于其他方法, 冷喷涂是一种新兴的快速成型技术^[7], 通常用于金属涂层的沉积。该技术是通过具

收稿日期: 2024-03-23

基金项目: 航空发动机及燃气轮机基础科学中心项目(P2022-B-IV-011-001); 中法政府间科技合作国家重点研发计划项目(2023YFE0108000); 广东省特支计划项目(2019BT02C629); 广东省科学院打造综合产业技术创新中心专项项目(2022GDASZH-2022010107); 广东省科学院发展专项资金项目(2022GDASZH-2022010203-003); 广东省科技计划项目资助(2023B1212060045, 2023B1212120008)

作者简介: 孙忠武, 硕士, 高级工程师, 研究方向为表面技术与应用。E-mail: zhongwusun@163.com;

马佳艳, 硕士研究生, 研究方向为冷喷涂技术。E-mail: 2026707211@qq.com。

通信作者: 褚欣, 博士, 工程师, 研究方向为冷喷涂技术与应用。E-mail: chuxin@gdinm.com。

有一定压力的气体(氩气、氮气或空气等)带动粉末粒子(一般粒径为5—50 μm)进入De-laval喷嘴中,使喷涂粒子以超音速的速度撞击衬底,从而产生强烈塑性变形,进而沉积在基体上的固态沉积技术。由于过程中的加热温度低,原料粒子在整个沉积过程中始终保持固态,这有效地避免了高温及温度变化引起的相变或氧化^[8-9],颗粒在高局部压力下形成紧密的共形接触,形成强原子键,使得生产的金属涂层具有低孔隙率。Novoselova等采用冷喷涂结合热处理的方法制备出了TiAl金属间化合物,但最终合金样品的孔隙率大于10%^[10]。相比传统热处理方法,热等静压(Hot Isostatic Pressing, HIP)技术是指在密闭的容器内,在高温高压条件下以氩气等惰性气体作为传压介质,使制品得以烧结及致密化的一种方法。该方法可固结冶金粉末,同时能够实现界

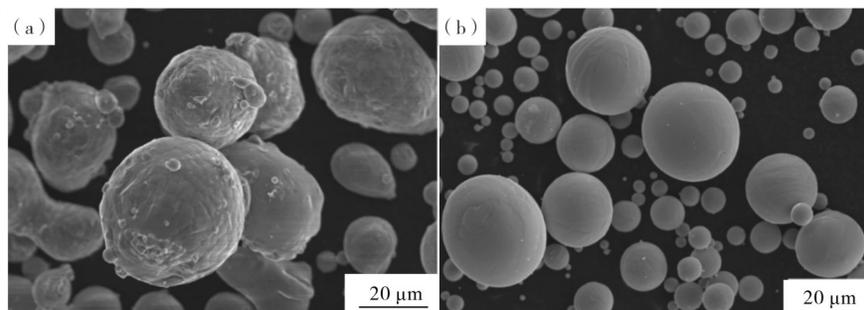
面的扩散连接。

本文以Ti和Al粉末为原料,通过机械搅拌将粉末混匀,利用冷喷涂方法在不同温度下沉积不同原子分数的Ti/Al粉末,制备出TiAl基合金前驱体,再采用HIP技术实现TiAl基合金的制备。同时,探究了冷喷涂参数对沉积效率和TiAl基合金涂层成分的演变规律,并研究了热等静压处理条件对合金组织及性能的影响。

1 实验部分

1.1 喷涂原料及涂层制备

喷涂原料选用纯Ti粉和惰性气雾化制备的纯Al粉。其中,纯Ti粉为Tekna Inc生产,纯Al粉为宁乡生产,二者均为球状,尺寸为15—45 μm 。Ti粉和Al粉的表面形貌如图1所示。



(a)—Al粉;(b)—Ti粉。
(a)—Al powder;(b)—Ti powder.

图1 喷涂粉末形貌

Figure 1 Morphologies of the spray powders

喷涂设备采用Plasma Giken的高温高压冷喷涂设备(PCS-800,日本),基体材料选用尺寸10 mm×10 mm×5 mm的低碳钢板,喷涂工艺的具体参数列于表1。喷涂时选用氮气作为加速气体,喷涂压力为5 MPa,喷涂温度分别为400、450和500 $^{\circ}\text{C}$ 。喷涂

前使用混合器将不同原子分数的Ti/Al粉末预混合30 min,基体经喷砂处理,然后在不同温度下分别喷涂沉积厚度为8 mm左右的Ti-43Al、Ti-48Al和Ti-53Al合金涂层,以观察喷涂气体温度对混合粉末沉积效率及涂层成分偏差的影响。

表1 冷喷涂工艺参数

Table 1 Cold spraying process parameters

温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/MPa	气体类型	移枪速度/($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	送粉速度/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)
400				
450	5	N_2	200	8
500				

1.2 涂层热等静压处理

使用线切割机将冷喷涂的TiAl基合金涂层切割去除基体的块体试样,随后将冷喷涂TiAl基合金涂层样品在热等静压炉(型号QIH-15L)中在不同烧结工艺下进行烧结。HIP工艺1:首先将炉压升至35 MPa,再以20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率将炉温升至655 $^{\circ}\text{C}$,压力升至110 MPa,保温保压5 h,而后再以20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

升温速率将温度升至1260 $^{\circ}\text{C}$,压力升至190 MPa,保温保压2 h,随后再以10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 降温速率将温度降至900 $^{\circ}\text{C}$,保温保压1.5 h后随炉冷却。HIP工艺2:先将炉压升至35 MPa,而后再以20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率将温度升至1393 $^{\circ}\text{C}$,压力升至200 MPa,保温保压1 h,随后再以10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 降温速率将温度降至700 $^{\circ}\text{C}$ 后随炉冷却。图2为热等静压处理示意图。

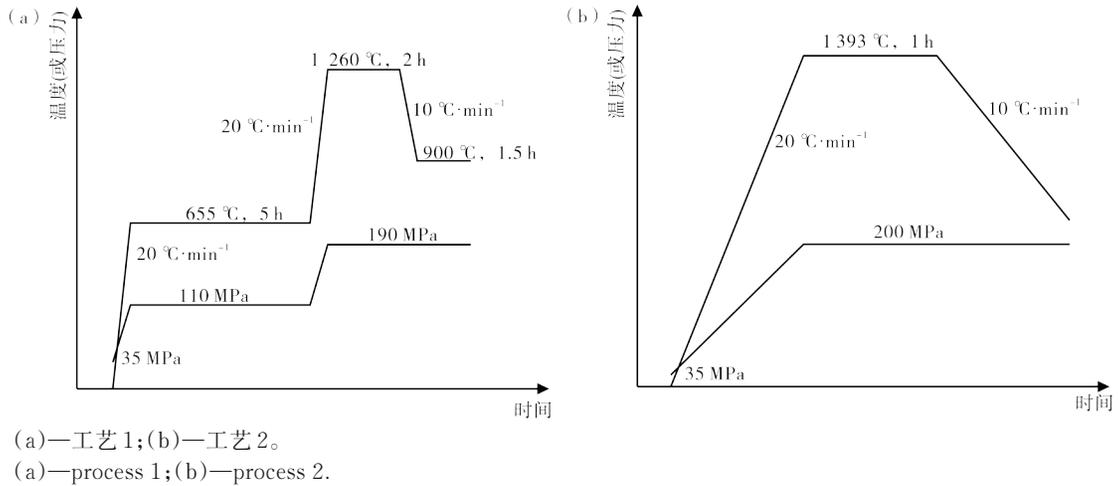


图 2 热等静压处理工艺示意图

Figure 2 Hot isostatic pressing process diagram

1.3 表征

利用场发射扫描电子显微镜 (NovaTEMNanoSEM 450, FEI, American), 表征原料粉末形貌及喷涂态样品颗粒分布, 使用能谱分析仪 (Oxford Ultim Max, 英国) 对喷涂态样品进行元素分布分析, 通过金相显微镜 (DmirmMW550, 瑞士) 表征冷喷涂样品和热等静压后样品的金相组织。预制体成分通过化学滴定分析法检测, 采用 Image J 图像分析方法测量涂层的孔隙率。利用 Shimadzu HMV-2T micro Vickers tester 仪器, 在 0.2 kg 载荷

下持续 15 s, 进行合金室温显微硬度测试。

2 结果与分析

2.1 冷喷涂样品金相分析

图 3 为冷喷涂合金样品的 SEM 图。从图 3 可见, 冷喷涂制备的 TiAl 涂层均较致密, 涂层无明显裂纹缺陷。这是由于颗粒在沉积时经历初始变形, 后续的颗粒将连续地冲击之前沉积的颗粒并使其进一步变形, 累积的强烈变形增强了颗粒的结合, 从而形成致密的涂层。

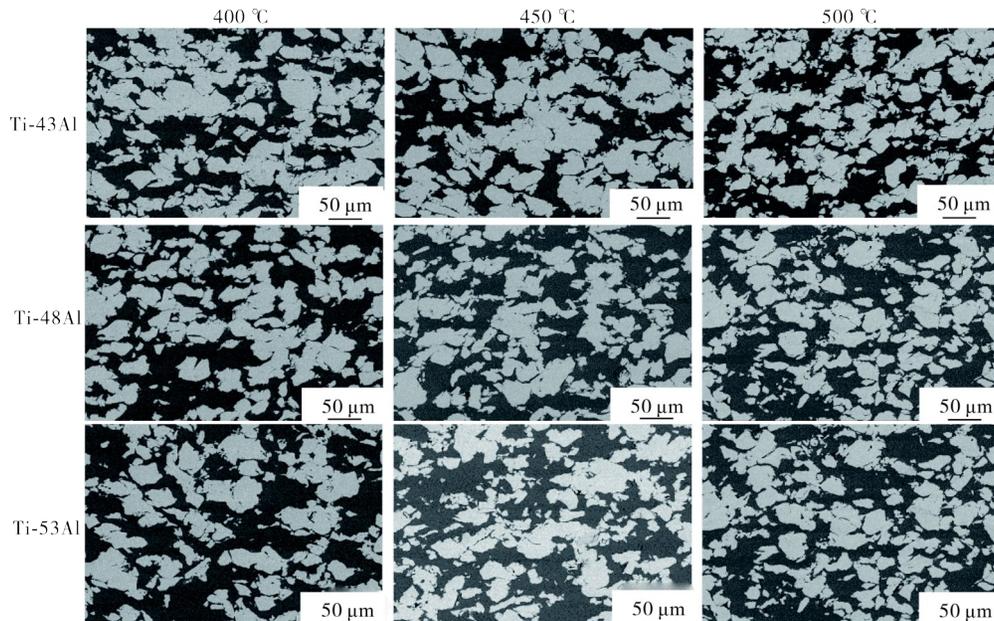


图 3 冷喷涂 TiAl 涂层样品的 SEM 图

Figure 3 SEM images of cold sprayed TiAl coating samples

图 4 为冷喷涂 Ti-53Al 涂层样品的 EDS 能谱图。从图 4 可见, 图中深色部分对应的是 Al 颗粒, 浅色部分对应的是 Ti 颗粒。随着混合粉末中 Al 含量增加,

涂层中 Al 的占比也相应增加。涂层中两种粉末均发生了明显变形, 两种颗粒在涂层中均匀分布, 这有利于后续热等静压处理过程的元素扩散和反应。通过

图像分析法计算,得到所有涂层的平均孔隙率约为 0.8%,少量小孔隙主要存在于Ti/Al颗粒界面处。

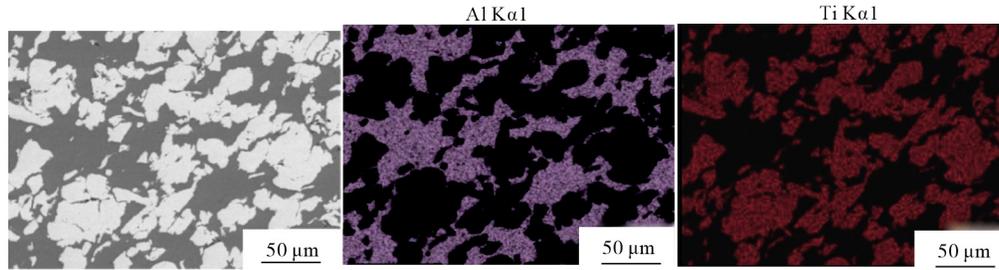


图4 500 °C下制备的冷喷涂Ti-53Al涂层的EDS能谱

Figure 4 EDS spectrums of the cold sprayed Ti-53Al deposit at 500 °C

2.2 气体温度对粉末沉积效率的影响

图5为混合粉末的沉积效率与沉积温度之间的关系曲线图。从图5可以看出,混合粉末的沉积效率较高为60%—75%,喷涂效率随喷涂气体温度升高而提高。相关研究^[11]表明,气体温度升高会导致气体速度增加,从而使得颗粒飞行速度增加。同时,气体温度升高可软化颗粒,促进颗粒变形,进而促进颗粒间冶金结合^[12]。因此,随着气体温度的升高,混合粉末的沉积效率增加。

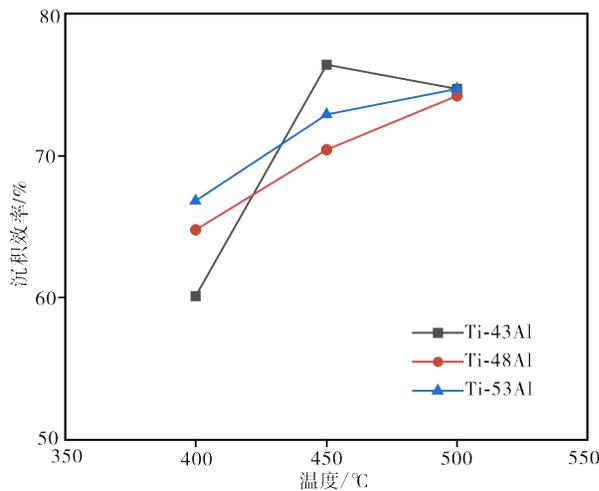


图5 混合粉末的沉积效率与喷涂温度的关系

Figure 5 Relationship between deposition efficiency of mixed powder and spraying temperature

2.3 气体温度对TiAl合金涂层成分的影响

图6为冷喷涂TiAl合金涂层成分与沉积温度之间的关系曲线图,其中虚线代表涂层与粉末成分无偏差。从图6可见,涂层的成分与原料混合粉末的成分相比发生了偏离,混合涂层中Al含量均高于对应原始粉末中的含量,成分偏差范围在3%—5%之间,且在较高气体温度下涂层与原料混合粉末的成分偏差较少。在不同涂层中,Ti含量的降低可能是由于在冷喷涂过程中,Ti、Al粉末各自不同的沉

积效率所导致。与Al相比,Ti的密度较高(Al为 $2.70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,Ti为 $4.51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),会降低粒子所达到的最高速度。同时,因Ti的屈服应力较高而使变形所需的临界速度增加,造成Ti粉末无法充分塑性变形,导致沉积效率降低,从而改变了沉积体的成分,使涂层成分和原始粉末成分出现偏差。在更高温度下(500 °C),粉末的飞行速度提高,使得Ti变形程度及沉积效率提高,沉积体与原始粉末的成分偏差减小。

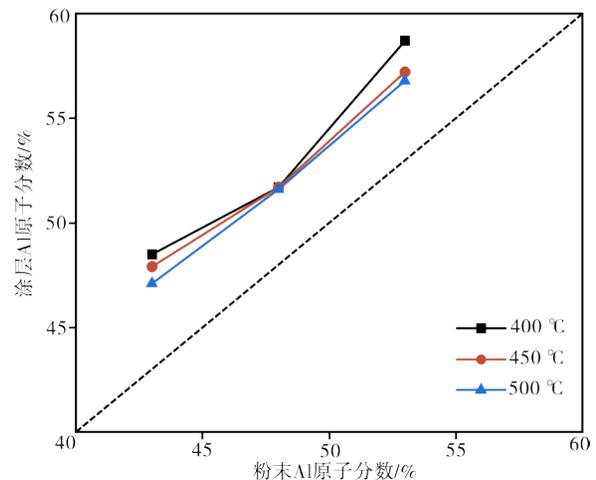
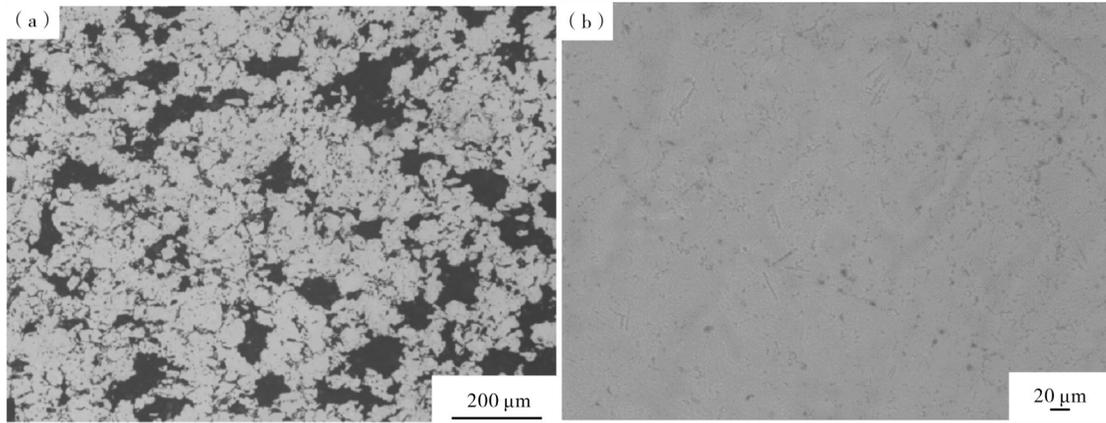


图6 冷喷涂TiAl合金涂层成分与沉积温度之间的关系

Figure 6 Relationship between composition of cold sprayed TiAl alloy coating and deposition temperature

2.4 热等静压处理的Ti-48Al合金金相组织及性能分析

冷喷涂Ti-48Al合金涂层经热等静压工艺处理后的金相组织如图7所示。从图7可见,Ti-48Al合金涂层经两种不同热等静压工艺处理后,其金相组织有明显的差异。经工艺1处理后的Ti-48Al合金为多孔样品,孔隙的大小为100—200 μm;而经工艺2处理后的Ti-48Al合金为致密样品,无明显孔隙。



(a)—工艺 1; (b)—工艺 2。
(a)—process 1; (b)—process 2.

图 7 热等静压处理的 Ti-48Al 合金组织

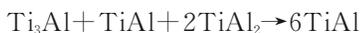
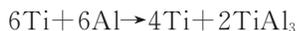
Figure 7 Optical micrographs of cold sprayed Ti-48Al deposits after hot isostatic pressing treatment

表 2 为经热等静压处理后 Ti-48Al 合金的孔隙率和硬度值对比。从表 2 可见:多孔样品的孔隙率为 31.32%, 硬度值为 353 HV_{0.2};致密样品的孔隙率为 0.49%, 硬度值为 571 HV_{0.2}。

表 2 Ti-48Al 样品热等静压处理后孔隙率和硬度值
Table 2 Porosity and hardness of Ti-48Al deposits after hot isostatic pressing

孔隙率/%		硬度(HV _{0.2})	
工艺 1	工艺 2	工艺 1	工艺 2
31.32	0.49	353	571

Ti 和 Al 粉末的反应机理符合被广泛认可的扩散偶机制, 整个反应过程分为低温扩散和高温扩散两个阶段, 扩散反应过程如下^[13]。



在热等静压过程中, 合金涂层经历了颗粒蠕变、元素扩散和相变过程。在工艺 1 过程中, 在 655 °C 下保温 5 h 的低温阶段 (Al 熔点下), 此时低温固态扩散反应得以充分进行, 反应产物为 TiAl₃ 相^[14], 其成核自由能垒明显低于其他金属间化合物, 因此 TiAl₃ 将首先成核, 加之 Al 在 TiAl₃ 中的扩散速率比 Ti 高一个数量级, 导致 Kirkendall 孔隙的产生; 随着温度升高达到 Al 的熔点, 此时发生液-固扩散反应, 未反应的 Al 熔化成液态包裹在未熔化的 Ti 颗粒表面, 并与 Ti 反应形成 TiAl₃ 相, 液-固反应产生的 Kirkendall 孔隙比固-固反应产生的孔隙更大, 大孔隙使液态 Al 的移动速度更快, 导致液-固反应加速及孔隙率显著提高; 继续升温时, 反应变成 α-Ti、TiAl₃、Ti₃Al 和 TiAl 固相之间的反应^[15], Al 的扩散

途径变成过渡相 TiAl₃ 向纯 Ti 中扩散, 但由于 Ti 是 TiAl₃ 中的次要元素且扩散速率低于 Al, 也会导致 Kirkendall 孔隙的产生。TiAl 合金的屈服应力在临界温度以上时会显著降低, 在高温、高压作用下合金的空洞区会发生塑性变形和蠕变行为, 然后在扩散行为的作用下, 塌陷区的表面发生冶金结合, 从而提高了材料的致密度, 致密化的发生是相当突然且在短时间内发生的。工艺 1 处理后的样品为多孔结构, 说明在 1 260 °C 下致密化行为尚未开始或已经开始但尚未结束, 因此可以看到许多大的孔隙, 致使合金显微硬度值较低。在工艺 2 过程中, 温度直接升高至 1 393 °C, 由于发生固态反应时间不足, 生成的 Kirkendall 孔隙较少, 当压力升高至 200 MPa 时, 致密化行为得以充分进行, 因此在均匀压力作用下可以观察到孔的压缩变形和团聚现象, 孔周围的颗粒发生塑性变形并向孔内运动, 所以得到了组织致密的 TiAl 基合金。

3 结论

通过冷喷涂技术, 制备了厚为 8 mm 的 Ti/Al 涂层, 在喷涂压力为 5 MPa、温度分别为 400、450 和 500 °C 条件下, 分别沉积了 Ti-43Al、Ti-48Al 和 Ti-53Al 涂层, 并对 Ti-48Al 涂层进行热等静压处理。同时, 研究了不同热等静压参数对 TiAl 基合金的金相组织及性能的影响。

(1) 冷喷涂沉积的 TiAl 涂层无明显缺陷, 组织致密, 沉积效率大于 60%。

(2) 喷涂涂层中 Ti 和 Al 颗粒分布均匀、变形充分, 有利于后续热处理元素的扩散和反应。

(3) 对比不同温度下沉积效率和涂层成分, 可知在更高的气体温度 (500 °C) 下, 可得到更高的沉积

效率和较小的涂层成分偏差。

(4)通过合理调控后续热等静压工艺的温度、压力、升温升压方式等参数,成功制备了组织致密的TiAl基合金。

冷喷涂结合热等静压可制造致密的TiAl金属间化合物,从而有效地避免了传统制备TiAl合金成形的难题。

参考文献:

- [1] WANG Z, ZHENG G, QI Z, et al. Structures, microstructures, properties, and applications of TiAl alloys [J]. Chinese Science Bulletin-Chinese, 2023, 68 (25): 3259-3274.
- [2] 魏战雷,任贵娟,李建崇,等. Ti-48Al-2Nb-2Cr合金铸造收缩特性研究[J].精密成形工程,2018,10(3):4.
- [3] LI W, YANG Y, LIU J, et al. Enhanced nanohardness and new insights into texture evolution and phase transformation of TiAl/TiB₂ in-situ metal matrix composites prepared via selective laser melting [J]. Acta Materialia, 2017, 136: 90-104.
- [4] LIN B C, CHEN W. Mechanical properties of TiAl fabricated by electron beam melting: A review [J]. China Foundry, 2021, 18(4): 307-316.
- [5] 史玉升,薛鹏举,王基维,等.难加工材料复杂金属零件热等静压近净成形技术研究[C].苏州:中国机械工程学会,2011.
- [6] NOVOSELOVA T, FOX P, MORGAN R, et al. Experimental study of titanium/aluminium deposits produced by cold gas dynamic spray [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(8): 2775-2783.
- [7] POPYRIN A. Cold spray technology [J]. Advanced Materials & Processes, 2001, 159(9): 49-51.
- [8] LI W, CAO C, WANG G, et al. Cold spray plus as a new hybrid additive manufacturing technology: A literature review [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2019, 24(5): 420-445.
- [9] 所新坤,杨冠军,李长久.镍基金刚石复合涂层的冷喷涂制备[J].材料研究与应用,2009,3(1):32-36.
- [10] NOVOSELOVA T, CELOTTO S, MORGAN R, et al. Formation of TiAl intermetallics by heat treatment of cold-sprayed precursor deposits [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 436(1-2): 69-77.
- [11] VAN STEENKISTE T H, SMITH J R, TEETS R E. Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles [J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 154(2-3): 237-252.
- [12] 谌曲平,孙文,江柱中,等.冷喷涂工艺参数对CoNiCrAlY涂层沉积影响[J].材料研究与应用,2021,15(5):496-501.
- [13] LIANG Y, YANG F, ZHANG L, et al. Reaction behavior and pore formation mechanism of TiAl-Nb porous alloys prepared by elemental powder metallurgy [J]. Intermetallics, 2014, 44: 1-7.
- [14] 杨文瀑,刘敏,邓春明.钛合金表面抗高温氧化TiAl₃-Al复合涂层的制备[J].材料研究与应用,2016,10(1):22-27.
- [15] 汪琳,熊翔,黄伯云. Ti与Al反应合成TiAl基合金的过程和机理[J].粉末冶金技术,1996(4):9-12.

Preparation of Dense TiAl Intermetallics by Cold Spraying Precursor-Hot Isostatic Pressing

SUN Zhongwu^{1†}, MA Jiayan^{2,3†}, CHU Xin^{3*}, XIE Yingchun³, LIU Min³, HUANG Jiwu²

(1. AECC Harbin Dongan Engine Co., Ltd., Harbin 150060, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 3. National Engineering Laboratory of Modern Materials Surface Engineering Technology Guangdong/Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology/Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: TiAl-based alloys, as high-temperature lightweight materials capable of replacing traditional high-temperature nickel-based alloys, are favored for their superior properties in advanced military aircraft engines with high thrust-to-weight ratios, particularly in high-pressure compressor and low-pressure turbine blades applications where they can endure prolonged high-temperature service. However, current methods for preparing TiAl-based alloys, such as precision casting, ingot metallurgy, powder metallurgy and laser additive manufacturing technology, are plagued by issues such as poor finished product performance, challenging processing and molding, complex processes and high cost. In order to overcome these problems and efficiently produce TiAl-based alloys with excellent performance to meet the lightweight and high-temperature service requirements of next-generation aero-engines, this paper proposes a novel approach based on the element powder metallurgy.

Initially, TiAl-based mechanical alloy precursors were prepared by cold spraying mixed Ti and Al powders, followed by composite preparation of TiAl-based alloys through hot isostatic pressing sintering. The article explores the effects of deposition parameters on deposition efficiency and coating composition, as well as the modulation of microstructure and properties of TiAl-based alloys by different hot isostatic pressing parameters. The results show that the prepared TiAl mechanical alloy coatings are dense and free of obvious defects, and high deposition efficiency (75%) and small deviation of coating composition (4%) are obtained under the spraying parameter of 5 MPa and 500 °C. The TiAl-based alloy with dense microstructure can be finally prepared by reasonably regulating the parameters such as temperature, pressure, and heating and pressing mode of the subsequent hot isostatic pressing process. This new composite preparation method circumvents the challenge of intrinsic brittleness in TiAl alloy powder, which hampers direct cold spraying, while leveraging the strengths of both cold spraying and hot isostatic pressing. It effectively circumvents traditional TiAl alloy forming issues and provides a basis for near-net-shape forming of TiAl alloys using the cold spray additive manufacturing-hot isostatic pressing method.

Keywords: TiAl alloy; cold spraying; hot isostatic pressing; precursor; deposition efficiency; porosity; diffusion; phase transition

(学术编辑:孙文)