

文章编号: 1006-9941(2012)03-0286-03

# TiAl 合金纳米粉末的自悬浮定向流法制备

罗江山<sup>1</sup>, 李喜波<sup>1</sup>, 唐永建<sup>1</sup>, 舒远杰<sup>2</sup>

(1. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 采用自悬浮定向流方法制备了 TiAl 合金纳米粉末, 利用透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和电子能谱仪 (EDS) 对 TiAl 合金纳米粉末进行表征, 并考察熔球蒸发温度对纳米粉末结构的影响。结果表明, TiAl 合金纳米粉末基本上呈球形, 平均颗粒尺寸小于 100 nm, Ti/Al 原子比 (43 : 57) 接近设计值 (48 : 52), 主要成分为 Ti<sub>3</sub>Al 相。TiAl 合金纳米粉末的颗粒尺寸和相组成受蒸发温度影响。

**关键词:** 金属材料; TiAl 合金; 纳米粉末; 自悬浮定向流

**中图分类号:** TJ55; TB383

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.004

## 1 引言

铝粉的纳米化使固体推进剂、含铝炸药等含能材料的燃烧特性得到明显提升<sup>[1-4]</sup>。但高度活化的纳米铝粉表面极易形成 2~5 nm 的致密氧化层, 这不仅降低了活性铝原子的比例, 也同时阻碍或延缓了内部铝原子的进一步反应, 导致其燃烧热值及速率相对降低<sup>[5-6]</sup>。采用表面包覆改性技术可以有效提高表面抗氧化性能, 但存在组分相容性、工艺路线设计等诸多问题需要进一步解决<sup>[6]</sup>。根据不同金属的氧化特性来调节铝基合金纳米粉末的表面氧化层状态, 有望提高纳米铝粉的活性, 改善其应用效能。而对于高活性 TiAl 合金纳米粉末的制备, 尚未见公开文献报导, 仅有采用球磨法制备纳米晶粒 TiAl 合金的相关研究, 且其粉末的颗粒大小均为微米量级<sup>[7]</sup>。为了获得高活性的铝基合金纳米粉末, 本试验采用一种自悬浮定向流方法制备了 TiAl 合金纳米粉末。

## 2 制备过程

自悬浮定向流方法是一种金属/合金纳米粉末的物理类制备技术, 其原理示意图如图 1<sup>[8-9]</sup> 所示。金

属丝在高频感应加热和表面张力作用下熔化成液体小球, 并由于电磁力的相互作用悬浮于高频电磁场中。随着温度的继续升高, 液态金属开始蒸发并形成金属蒸气, 随之与惰性气体碰撞, 冷却形成金属团簇, 并进而长大成纳米粉末。最后惰性气体携带纳米金属粉末, 完成其分级、分离和收集。

金属的饱和蒸气压是自悬浮定向流方法中的一个关键参数。相对于 Cu/Al、Ni/Al 等金属而言, Ti/Al 单质金属的饱和蒸气压相差甚大, 其饱和蒸气压与温度的关系如图 2 所示, 在 2300 °C 时其比值约 117 倍, 而 Ti 的饱和蒸气压仅约 400 Pa。因此, 和 CuAl、NiAl 合金纳米粉末的制备相比<sup>[9]</sup>, 为了获得稳定的 TiAl 合金制备工艺, 必须先调节出稳定的单质 Ti 纳米粉末的工艺参数, 然后再添加 Al, 获得 Ti/Al 合金纳米粉末, 且蒸发温度须控制在 2300 °C 以上。本实验固定 Ti、Al 金属丝的进料原子百分比为 48 : 52, 并通过进丝速率调节蒸发温度, 考察不同蒸发温度下 TiAl 合金纳米粉末的特征。

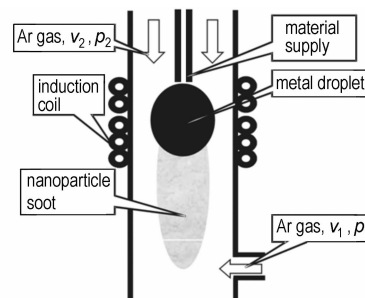


图 1 自悬浮定向流原理示意图

Fig. 1 Scheme of flow-levitation method

收稿日期: 2012-02-07; 修回日期: 2012-03-12

基金项目: 2010 年度中法“蔡元培”国际交流合作项目资助

作者简介: 罗江山 (1975 -), 男, 博士生, 副研, 主要从事纳米金属功能材料研究。e-mail: jiangshanluo@126.com

通讯联系人: 舒远杰 (1969 -), 男, 博士, 研究员, 主要从事含能材料的合成与理论研究。e-mail: syjfree@sohu.com

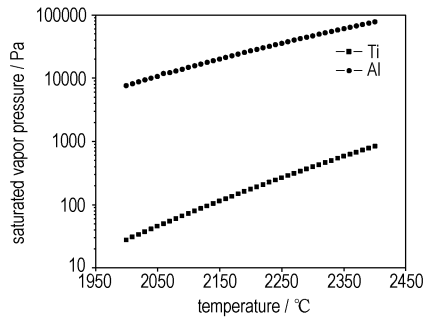


图 2 Ti/Al 金属饱和蒸气压与温度的关系

Fig. 2 Relationship between saturated vapor pressure and temperature for Ti/Al metals

### 3 实验结果

图 3 所示为 TiAl 合金纳米粉末的 TEM 照片。从图 3 可以看出, TiAl 合金纳米粉末基本上呈球形; 在蒸发温度 2400 °C 时, 其粒径分布在 30 ~ 200 nm, 平均粒径约 95 nm; 在蒸发温度 2330 °C 时, 其粒径分布在 15 ~ 70 nm, 平均粒径约 40 nm。在自悬浮定向流技术中, 高温金属蒸气原子在低温惰性气氛中自由形核、凝聚, 所以基本上呈球形。在惰性气体冷却气氛条件一定的条件下, 金属熔球的温度越高, 所蒸发逸出熔球表面的金属蒸气原子的温度也随之越高, 且数量越多, 其相对冷却速率越低, 因此纳米粉末的粒径也增大。

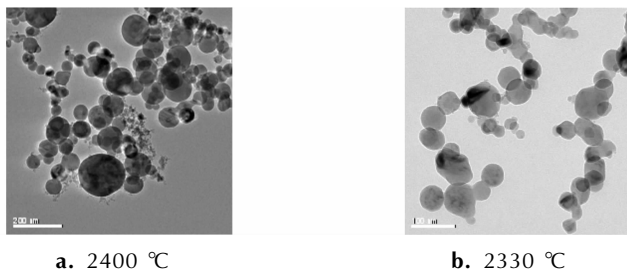
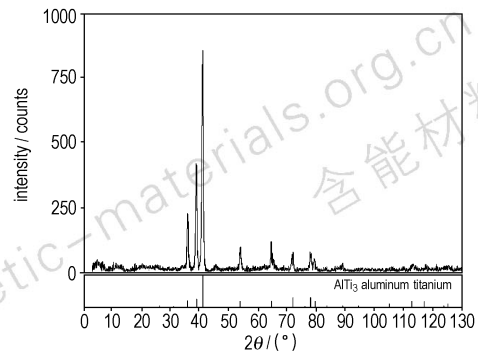


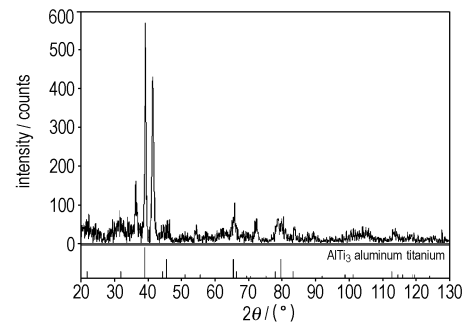
图 3 不同蒸发温度下 TiAl 合金纳米粉末的 TEM 形貌  
Fig. 3 TEM images of nanoparticles of TiAl alloy at different evaporating temperatures

图 4 所示为 TiAl 合金纳米粉末的 XRD 谱, 其中图谱下部分分别为  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 相和  $\gamma$ -TiAl 相的标准谱线。从图 4 可以看出, 在蒸发温度 2400 °C 时, TiAl 合金纳米粉末的成分绝大多数为 Ti<sub>3</sub>Al 相, 仅含有少量的 TiAl 相; 而在蒸发温度 2330 °C 时, 其组分为 Ti<sub>3</sub>Al 相和 TiAl 相的混合物。对于 Ti、Al 原子计量比接近 1 : 1 的 TiAl 合金, 主要存在高温  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 相和低温  $\gamma$ -TiAl 相。在其微米粉末制备过程中, 冷却速率越高, 高温 Ti<sub>3</sub>Al 相的比例越大<sup>[10]</sup>, 恰好与本实验中冷却速率对纳米粉末相组分的影响规律相反, 说明 TiAl 合金

纳米粉末的形成机制可能与之不同, 有待进一步研究。



a. 2400 °C



b. 2330 °C

图 4 不同蒸发温度下 TiAl 合金纳米粉末的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectra of nanoparticles of TiAl alloy at different evaporating temperatures

图 5 所示为 TiAl 合金纳米粉末的 EDS 谱。从图 5 可以计算出, 在不同的蒸发温度下 TiAl 合金纳米粉末的原子百分比约为 43 : 57, 与实验设计值 48 : 52 接近, 其偏差主要来源于原料金属丝的直径不均匀性和测量误差。另外, TiAl 合金纳米粉末中还含有少量的氧, 但在 XRD 谱中未见明显的 TiAl 氧化物的谱线, 可能是由于 TiAl 合金纳米粉末的表面原子层发生了部分氧化, 但其晶化程度有限所致。

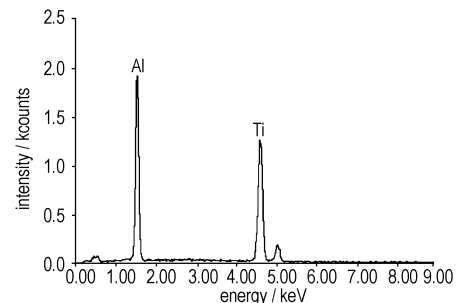
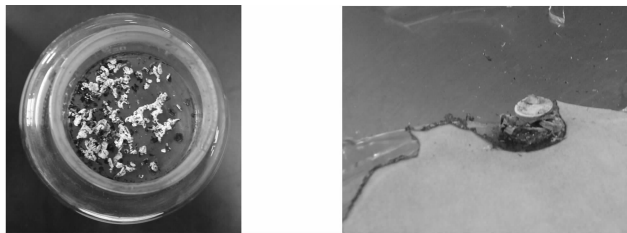


图 5 TiAl 合金纳米粉末的 EDS 谱

Fig. 5 EDS of nanoparticles of TiAl alloy

图 6 所示为 TiAl 合金纳米粉末在空气中氧化后的照片。图 6a 显示钝化后的 TiAl 合金纳米粉末暴露

空气后仍然大部分氧化燃烧成白色的 TiAl 氧化物, 且因高温放热凝结成块状物。图 6b 显示经等静压压制的相对密度约 60% 的 TiAl 合金块体直接暴露空气后也能发生明显氧化, 其氧化放热导致称量纸燃烧和玻璃器皿热炸裂。而平均颗粒尺寸相当的 Cu、Al、Ni 等金属纳米粉末经缓慢氧化钝化后可以在空气中直接使用, 因此能够定性表明 TiAl 合金纳米粉末的高活性。



a. oxidation and combustion of nanoparticles  
b. oxidation and high temperature of bulk TiAl nano-alloy with low density

图 6 TiAl 合金纳米粉末在空气中氧化后的照片

Fig. 6 Images of nanoparticles of TiAl alloy after oxidized under air atmosphere

## 4 结 论

采用自悬浮定向流方法制备了球形 TiAl 合金纳米粉末, 其平均颗粒尺寸小于 100 nm, 主要成分为 Ti<sub>3</sub>Al 相。熔球蒸发温度明显影响 TiAl 合金纳米粉末的颗粒尺寸和相组成。

### 参考文献:

- [1] 李疏芬, 金乐骥. 铝粉粒度对含铝推进剂燃烧特性的影响[J]. 含能材料, 1996, 4(2): 68-74.  
LI Shu-fen, JIN Le-ji. Effects of aluminum particle size on combustion behavior of propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1996, 4(2): 68-74.
- [2] 陈雪莉, 王瑛, 王宏, 等. 铝粉含量及粒径对 CMDB 推进剂性能的影响[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 721-723.  
CHEN Xue-li, WANG Ying, WANG Hong, et al. Effects of aluminum

powder content and granularity on characteristics of CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 721-723.

- [3] 黄辉, 黄勇, 李尚斌. 含纳米级铝粉的复合炸药研究[J]. 火炸药学报, 2002, 25(2): 1-3.  
HUANG Hui, HUANG Yong, LI Shang-bin. Research on composite explosive with nano-aluminium[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 25(2): 1-3.
- [4] 梁磊, 王晶禹, 董军, 等. 纳米铝粉对硝铵炸药热分解催化性能的影响[J]. 火炸药学报, 2009, 32(6): 75-78.  
LIANG Lei, WANG Jing-yu, DONG Jun, et al. Effects of nano-Al powder on the thermal decomposition catalytic performance of nitroamine explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(6): 75-78.
- [5] 曾亮, 焦清介, 任慧, 等. 纳米铝粉粒径对活性量及氧化层厚度的影响[J]. 火炸药学报, 2011, 34(4): 26-29.  
ZENG Liang, JIAO Qing-jie, REN Hui, et al. Effect of particle size of nano-aluminum powder on oxide film thickness and active aluminum content[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(4): 26-29.
- [6] 姚二岗, 赵凤起, 安亭. 纳米铝粉表面包覆改性研究的最新进展[J]. 纳米科技, 2011, 8(2): 81-90.  
YAO Er-gang, ZHAO Feng-qi, AN Ting. Research progress of the surface coating modification of aluminum nanopowder [J]. *Nanoscience & Nanotechnology*, 2011, 8(2): 81-90.
- [7] 肖树龙, 田竞, 徐丽娟, 等. 双步球磨与放电等离子烧结制备细晶 TiAl 合金[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(5): 880-884.  
XIAO Shu-long, TIAN Jing, XU Li-juan, et al. Fine-grained TiAl alloy prepared by double mechanical milling and spark plasma sintering [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(5): 880-884.
- [8] 唐永建, 韦建军, 李朝阳, 等. 自悬浮定向流纳米金属粉末制备的理论模拟[J]. 物理学报, 2003, 52(9): 2331-2336.  
TANG Yong-jian, WEI Jian-jun, LI Chao-yang, et al. Theoretical simulations of preparation of nanometal particles by flow-levitation method[J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52(9): 2331-2336.
- [9] 唐永建, 罗江山, 雷海乐, 等. ICF 靶中的纳米金属功能材料研究进展[J]. 原子能科学技术, 2009, 43: 105-115.  
TANG Yong-jian, LUO Jiang-shan, LEI Hai-le, et al. Research progress of metallic function nanomaterials for inertial confinement fusion targets[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2009, 43: 105-115.
- [10] Gerling R, Clemens H, Schimansky F P. Powder metallurgical processing of intermetallic gamma titanium aluminides[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(1-2): 23-38.

## Nanoparticles of TiAl Alloy Prepared by Flow-levitation Method

LUO Jiang-shan<sup>1</sup>, LI Xi-bo<sup>1</sup>, TANG Yong-jian<sup>1</sup>, SHU Yuan-jie<sup>2</sup>

(1. Research Center of Laser Fusion, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Nanoparticles of TiAl alloy were prepared by the flow-levitation method and characterized by transmission electron microscopy(TEM), X-ray diffraction(XRD) and energy dispersive spectrometer(EDS). The influence of the temperature of the droplets on the microstructure of nanoparticles was studied. Results show that the spherical nanopartilces of TiAl alloy are mainly composed of Ti<sub>3</sub>Al phase, with the average diameter less than 100 nm and the original atom ratio of Ti/Al. The particle size and phase constituent are affected by the temperature of droplet.

**Key words:** metal materials science; TiAl alloy; nanoparticle; flow-levitation

**CLC number:** TJ55; TB388

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.004