

热压烧结制备钛基合金 TiAl+Ti 及其显微结构

于秋颖¹, 方爽¹, 熊华平¹, 肇恒跃², 张敏聪¹, 王淑云¹

(1. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

(2. 沈阳飞机工业集团有限公司, 辽宁 沈阳 110013)

摘要: 在 1473 K, 30 MPa, 1.5 h 的热压条件下直接烧结 TiAl 金属间化合物和 Ti 混合粉末, 制备了钛基合金(TiAl+Ti) 样品, 采用 XRD、SEM 研究了 2 种不同成分分配比对烧结产物相组成及显微结构的影响。结果表明, 不同成分分配比热压烧结体的显微组织分布相差较大, 但相组成基本相同; 对于 TiAl 和 Ti 体积比 7:3 的钛基合金样品, Ti 粉末中 Fe 元素易于固溶到 Ti₂Al 和 Ti₃Al 中, 析出相主要由 TiAl、Ti₂Al(Fe)、Ti₃Al(Fe)和富 Ti 相组成; 该比例的混合粉末在热压烧结过程中发生了不同程度的扩散反应, 最终形成了组织渐变的 Ti/Ti₃Al(Fe)/Ti₂Al(Fe)/TiAl 显微结构。

关键词: TiAl 金属间化合物; 钛基合金; 热压烧结; 扩散反应; 显微结构

中图分类号: TG146.2+3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1370-05

作为一种综合性能良好的轻金属结构材料, 钛合金已在航空、航天等领域得到广泛应用。然而, 随温度升高, 钛合金抗氧化、高温强度等性能明显下降, 使其最高使用温度(先进耐热钛合金工作温度达 550~600 °C^[1])受到很大的限制。因此, 开展 600 °C 以上高温钛合金的研究一直是钛合金材料研究领域的发展趋势。

近年来, 国内外陆续开始研制 Ti₃Al 基钛合金, 或者 Ti₂AlNb 合金, 但其工作温度也只能达到 650~700 °C, 温度再升高, 合金的高温性能明显下降^[2-4]。为此, TiAl 金属间化合物材料的研究也成为国际上的又一研究热点。TiAl 具有比强度高、高温强度稳定、高温抗氧化性好等优点。虽然 TiAl 合金研制工作也取得进展, 一般认为其长期使用温度甚至可达 760~800 °C^[5,6], 但该材料存在的最大问题是室温塑性差、脆性大。美国空军材料实验室的 Y. W. Kim 教授对 TiAl 热变形过程进行了详细研究^[7], 发现采用等温热锻工艺可使合金的晶粒尺寸减小到 50~100 μm, 而采用复合热机械加工工艺破碎粗大的片层组织, 则可使晶粒尺寸下降到 20~30 μm, 进一步改善了 TiAl 的室温塑性。尽管如此, TiAl 延伸率一般很难超过 4.0%^[2,8,9]。TiAl 合金的制备与加工是阻碍其应用的主要瓶颈。目前为止, 还缺乏工作温度 700~750 °C, 且塑性较好的钛基合金。

本实验提出设计一种 TiAl+Ti 双组元混合材料, 开展 TiAl 和 Ti 混合粉末热压烧结制备钛基合金 TiAl+Ti 的探索研究, 拟通过不同成分分配比 TiAl 和 Ti 混合粉末的热压烧结实验, 不同成分分配比热压烧结体的物相和微观结构对比分析, 初步探讨钛基合金 TiAl+Ti 的内部组织的形成原理, 期待制备新型高温钛基合金。

1 实验

实验所用原始粉末为: Ti 粉末(纯度为 99.9%, 粒度<48 μm), Al 粉末(纯度为 99.9%, 粒度<48 μm)和 Fe 粉末(纯度为 99.9%, 粒度<48 μm)。

首先, 采用热爆反应法制备 TiAl 化合物: 按照原子比例 1:1 称量 Ti 粉末和 Al 粉末, 将混合好的粉末装入石墨模具中, 再置入热压烧结炉中, 在氩气保护条件下, 混合粉末以 25 K/min 的速度加热至 973 K 进行热爆反应, 之后以 15 K/min 的速度升温至 1473 K, 并保温 15 min 以促进 TiAl 产物的均匀化。冷却后破碎并研磨热爆反应产物, 后经过筛, 即得所需<150 μm TiAl 粉末。采用 X 射线衍射(XRD)仪分析反应产物。

按照 Ti-1.5Al-3Fe(质量分数, %)的比例称量 Fe 粉末、Al 粉末和 Ti 粉末, 充分混合后制得实验用 Ti 粉末。Ti 粉末中加入少量 Fe 粉末和 Al 粉末作为烧结剂, 以利于 Ti 粉末烧结致密化。然后分别按照体积比例 1:1 和 7:3 称量 TiAl 粉末和 Ti 粉末, 各自经充分混

收稿日期: 2016-05-12

基金项目: 航空科学基金(2014ZF21010)

作者简介: 于秋颖, 女, 1984 年生, 博士, 北京航空材料研究院焊接与塑性成形研究所, 北京 100095, 电话: 010-62496699, E-mail: qiuyingyu@126.com

合后放入石墨模具中，其中石墨模具的内壁、石墨纸和石墨片提前用氮化硼均匀涂覆，并放入烘箱干燥。将装模后的石墨模具放入真空热压烧结炉中，首先对石墨模具进行预压，压力为 11 MPa，然后卸压；其次，对真空热压烧结炉进行抽真空，通入氩气，二次抽真空，通入氩气，然后开始升温升压，升温速率为 20 K/min，待温度和压力分别达到 1473 K 和 30 MPa 后，保持 1.5 h 后停止加热并减压，合金坯随炉冷却至室温。

利用扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 对烧结体的显微组织和微区成分进行观察和分析，并利用 Jade 软件对试样的孔洞处进行统计分析，继而计算样品的致密度，最后，利用 X 射线衍射仪 (XRD) 确定烧结体的物相组成。

2 结果与分析

2.1 热爆反应产物形貌及相组成分析

图 1 为分别采用纯 Ti 粉末和纯 Al 粉末经 1473 K 热爆反应后的产物形貌。可以看出，纯 Ti 和纯 Al 混合粉末热爆反应比较充分，形成了比较均匀疏松的粉末坯体，且热爆反应产物研磨后的粉末颗粒形状比较规则，大多数 TiAl 粉末粒径范围为 50~100 μm。XRD 分析结果(图 2)表明热爆反应产物以 TiAl 相为主，但也含有少量的 Ti₃Al 相。

2.2 热压烧结体的微观结构及相组成分析

在 1473 K，30 MPa，1.5 h 条件下分别烧结 TiAl 和 Ti 粉末体积比 1:1 和 7:3 的混合粉末，所得到的热压烧结体的组织形貌如 3 所示。可以看出，两种成分配比条件下，热压烧结体都没有达到完全致密，存在

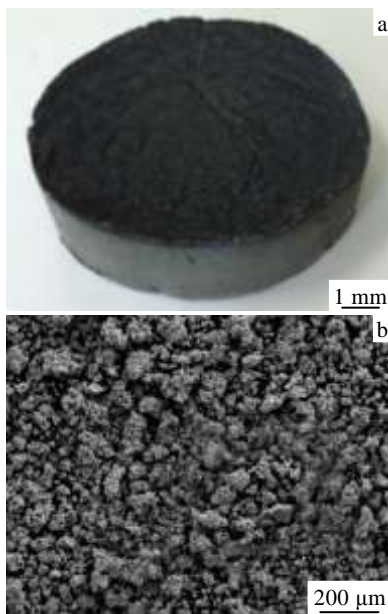


图 1 热爆反应后产物外观形貌及其破碎后的粉末 SEM 形貌

Fig.1 Sample appearance (a) and morphology of the product powders (b) of thermal explosion reaction product

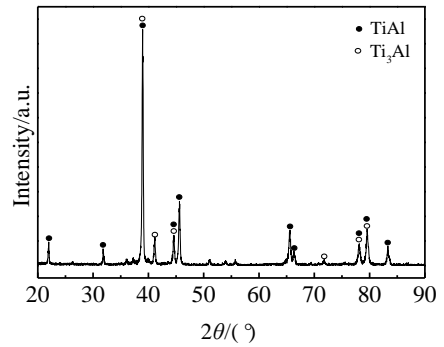


图 2 热爆反应后粉末的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern of powders prepared by thermal explosion reaction

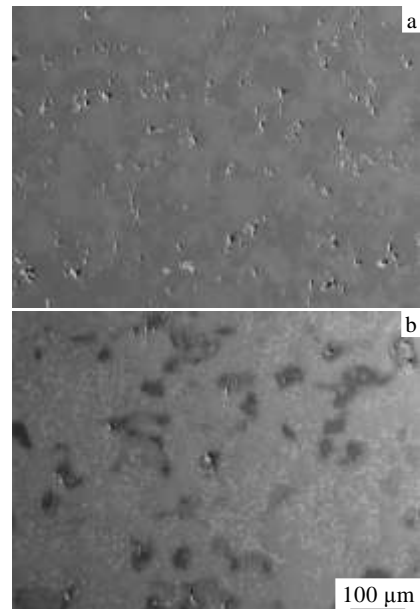


图 3 体积比 7:3 和 1:1 的 TiAl 与 Ti 混合粉末热压烧结后的 SEM 照片

Fig.3 SEM micrographs of hot-pressed sintering samples with different ratios of TiAl powder to Ti powder: (a) 7:3 and (b) 1:1

一定数量的孔隙，这与 TiAl 粉末颗粒较粗所导致的扩散不完全有关。通过计算机软件分析两种成分配比条件下热压烧结块体的孔隙率可知，体积比 7:3 的 TiAl 和 Ti 混合粉末经热压烧结后的致密度较差(约为 96.1%)，而体积比 1:1 的 TiAl 和 Ti 混合粉末经热压烧结后的致密度较好(约为 98.3%)，这说明热压烧结体的致密度随 TiAl 粉末体积含量的增加而有所降低。

已有资料表明^[10-12], Fe 作为一种常见的活化剂, 在 4% 的范围内 Fe 的添加量增多不仅可提高 Ti 粉末烧结体的致密度, 而且还可提高它的抗弯强度, 而 Al 又是 Ti 粉末中的一种基本元素^[13], 宏观上讲, TiAl 和 Ti 混合粉末热压烧结时, Ti 由于塑性较好, 在混合坯体烧结过程中, 认为其本身可充当 TiAl 金属间化合物的烧结剂, 而体积比为 7:3 的 TiAl 粉末和 Ti 粉末的热压烧结体由于烧结剂量的减少, 在一定程度上影响了上述的致密度, 因此, 多种因素造成了 TiAl 和 Ti 粉末体积比 7:3 的混合粉末经热压烧结后其致密度偏低。此外, 还可看出两种成分比条件下热压烧结体中几种析出相比较相似, 但各自的数量及分布等有较大差异。

图 4 为 TiAl 和 Ti 粉末体积比 1:1 和 7:3 的混合粉末经热压烧结后所得到的背散射电子像(back-scattering electron image, BEI)组织。相比体积比 1:1 的混合粉末热压烧结后得到的烧结体, 体积比 7:3 的混合粉末在热压烧结过程中 Ti 粉末与 TiAl 粉末相互扩散反应, 形成了更加精细复杂的内部结构, A 相、B 相、C 相及 D 相更加均匀并且密集分布。采用 XRD 进一步分析了两种成分比热压烧结体的物相, 然后利用标准 JCPDS 卡片(引用的 JCPDS 卡片依次为: Ti₃Al, 09-0098; TiAl, 05-0678; Ti, 44-1294; Ti₂Al, 47-1410)进行标定, 如图 5 所示, 发现 TiAl 粉末和 Ti 粉末的热压烧结体均主要由 Ti₃Al、TiAl、Ti 和 Ti₂Al 组成。当然, 如何进一步提高钛基合金的烧结致密度, 以及如何调控合金的微观组织结构, 并评价合金的力学性

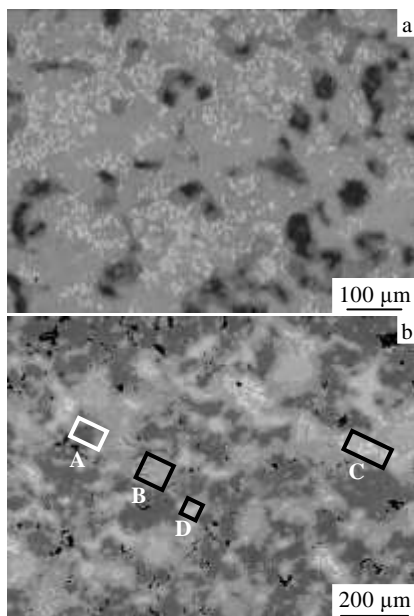


图 4 体积比 1:1 和 7:3 的 TiAl 与 Ti 混合粉末热压烧结后的 BEI 组织

Fig.4 BEI micrographs of hot-pressed sintering samples with

different ratios of TiAl powder to Ti powder: (a) 1:1 and (b) 7:3

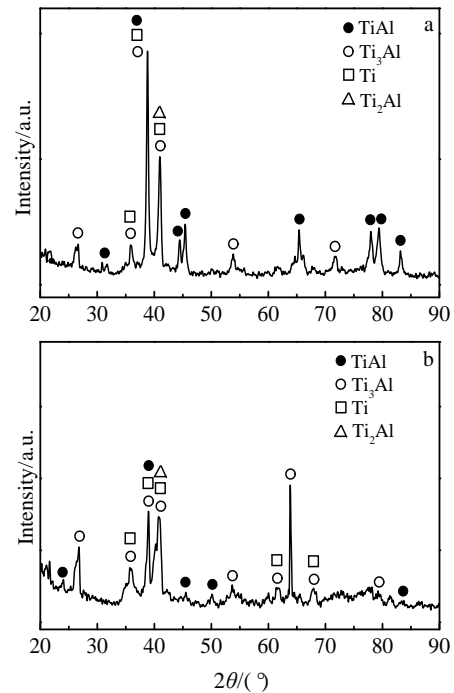


图 5 体积比 1:1 和 7:3 的 TiAl 与 Ti 混合粉末热压烧结后块体的 XRD 图谱

Fig.5 X-ray diffraction patterns of hot-pressed sintering samples with different ratios of TiAl powder to Ti powder: (a) 1:1 and (b) 7:3

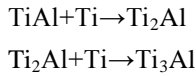
能, 还有待更深入的研究。

2.3 TiAl 相增强钛合金的内部结构形成机制分析

图 6 为体积比 7:3 的 TiAl 和 Ti 混合粉末经热压烧结后块体 BEI 组织的局部放大图及元素 Ti、Al 和 Fe 沿试样厚度方向的 EDS 线扫描分布图。可以看出, Ti 和 Al 元素随着析出相 A、B 至 C 呈渐变趋势, 表明烧结过程中在 Ti/TiAl 界面形成了成分渐变的析出相。

如上所述, 在配置粉末时, 为促进 Ti 的烧结, 加入了 Al 和 Fe, 其中 Fe 应优先固溶于新生成的 Ti₃Al 和 Ti₂Al 相中, 即 Fe 元素主要聚集于 B 和 C 相。图 6 中析出相 A~D 平均成分的 EDS 结果见表 1, 结合 XRD 分析结果, 可以确定析出相 A~C 分别为 TiAl、Ti₂Al(Fe) 和 Ti₃Al(Fe), 析出相 D 为富 Ti 相。

通过对析出相类型、形貌及分布等分析可知, TiAl+Ti 混合粉末在热压烧结高温 (1473 K) 和压力 (30 MPa) 的作用下, 发生了粉末破碎 (尤其是 TiAl 粉末) 和粉末间混合、烧结与扩散反应等交互作用。破碎较充分的 TiAl 粉末与 Ti 粉末在热压烧结过程中, 主要发生了以下化学反应^[10,14]



- (1) 素含量减少而增大^[15], 因此, Fe 元素容易富集于 Ti₂Al 和 Ti₃Al, 最终生成了亚稳相 Ti₂Al(Fe)^[16]和平衡相 Ti₃Al(Fe), 分别对应于图 6a 的 B 和 C 区。烧结体局部区域发现有残留富 Ti 相存在(图 6a 中 D 区), 颗粒尺寸 30~40 μm, 比初始 Ti 粉末颗粒尺寸稍有减小。破碎不充分的 TiAl 粉末残留在烧结体中, 如图 6a 中 A 区。因此, 烧结体内部形成了组织渐变的 Ti/Ti₃Al(Fe)/Ti₂Al(Fe)/TiAl 显微结构。

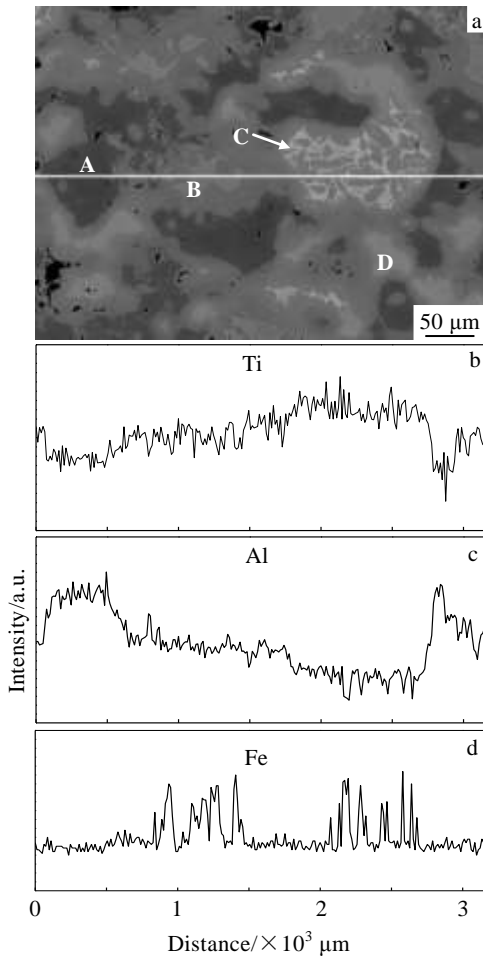


图 6 体积比 7:3 的 TiAl 和 Ti 混合粉未经热压烧结后块体的 BEI 组织及 EDS 元素 Ti、Al 和 Fe 线扫描
Fig.6 BEI micrograph (a) and the corresponding EDS line distribution profile of elements Ti (b), Al (c) and Fe (d) of hot-pressed sintering samples with the ratio of TiAl powder to Ti powder 7:3

表 1 图 6 中各微区成分 EDS 分析结果

Table 1 Compositions of the microzones marked in Fig.6 analyzed by EDS (at%)

Microzone	Element/Phase				Deduced phase
	Ti	Al	Fe	Total	
A	48.22	51.78	-	100.0	TiAl
B	63.49	29.46	7.05	100.0	Ti ₂ Al phase dissolved with element Fe
C	74.04	16.94	9.02	100.0	Ti ₃ Al phase dissolved with element Fe
D	92.57	7.05	0.38	100.0	Ti-rich phase

由于 Ti-Al-Fe 三元系中 Fe 元素的扩散系数随着 Al 元

3 结 论

- 1) TiAl 粉末和 Ti 粉末分别以体积比 7:3 和 1:1 混合, 在 1473 K, 30 MPa, 1.5 h 的热压烧结条件下, 可制备出钛基合金(TiAl+Ti)样品, 前者致密度为 96.1%, 后者则达 98.3%。
- 2) 不同成分分配比热压烧结体的相组成比较相似, 均由 TiAl、Ti₂Al、Ti₃Al 和富 Ti 相组成, 但相分布有较大差异。
- 3) TiAl 和 Ti 体积比 7:3 的混合粉末在热压烧结过程中, 发生不同程度的扩散反应, Fe 元素易于固溶到 Ti₂Al 和 Ti₃Al 中, 烧结体中最终形成了组织渐变的 Ti/Ti₃Al(Fe)/Ti₂Al(Fe)/TiAl 精细显微结构。

参考文献 References

- [1] Editorial Committee of China Aeronautical Materials Handbook (《中国航空材料手册》编辑委员会). *China Aeronautical Materials Handbook, The Second Edition*(中国航空材料手册, 第 2 版)[M]. Beijing: Standards Press of China, 2002
- [2] 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 Press, 2001
- [3] Koo C H, Yu T H. *Surf Coat Technol*[J], 2000, 126: 171
- [4] Gao W, Li Z, Zhang D. *Oxid Met*[J], 2002, 57(1-2): 99
- [5] Semiatin S L. *Gamma Titanium Aluminides*[C]. Warrendale, PA: TMS, 1995: 509
- [6] Loria E A. *Intermetallics*[J], 2000, 8: 1339
- [7] Kim Y W, Dimiduk D M. *JOM*[J], 1991, 43(8): 40
- [8] Koepee C, Bartels A, Seeger J *et al. Metall Mater Trans A*[J], 1993, 24(8): 1795
- [9] Shechtman D, Blackburn M, Lipsitt H. *Metall Mater Trans B*[J], 1974, 5(6): 1373
- [10] Xiong H P, Shen Q, Li J G *et al. J Mater Sci Lett*[J], 2000, 19: 989
- [11] Xiong Huaping(熊华平), Zhang Lianmeng(张联盟), Shen Qiang(沈强) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J],

- 1999, 35(10): 1053
- [12] Kyogoku H, Shinchara K. *Powder Metallurgy World Congress (PM'94)*[C]. France: Société Française et de Matériaux and European Powder Metallurgy Association, 1994: 1177
- [13] Geng Hongbin, He Shiyu, Lei Tingquan *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 1997, 7(3): 99
- [14] Xiong H P, Zhang L M, Chen L D *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2000, 31: 2369
- [15] Takahashi T, Minamino Y. *J Alloys Compd*[J], 2012, 545: 168
- [16] Tan X Q, Chen J, Zhi W *et al. Physica B*[J], 2010, 405: 3543

Preparation and Microstructure Characterization of Ti-Based Alloy (TiAl+Ti) by Hot-pressed Sintering

Yu Qiuying¹, Fang Shuang¹, Xiong Huaping¹, Zhao Hengyue², Zhang Mincong¹, Wang Shuyun¹

(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

(2. Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110013, China)

Abstract: TiAl strengthened Ti-based alloy was prepared by hot-pressed sintering of mixed powders of TiAl and Ti at 1473 K under a pressure of 30 MPa for 1.5 h. The effects of composition ratio on the phase constituent and microstructures of hot-pressed sintering products were subsequently analyzed by XRD and SEM. A large difference exists in the phase distribution for the sintering products with different composition ratios. The feasibility of TiAl reinforced Ti-based alloy is confirmed with TiAl/Ti volume ratio of 7:3. Element Fe is concentrated in Ti₂Al and Ti₃Al. TiAl, Ti₂Al(Fe), Ti₃Al(Fe) and Ti-based phases are mainly formed in the sintered product. Different types of diffusion reactions occur within the sintered body during hot-pressed sintering, and finally fine graded microstructures, Ti/Ti₃Al(Fe)/Ti₂Al(Fe)/TiAl, are formed.

Key words: TiAl intermetallic; titanium based alloy; hot-press sintering; diffusion reaction; microstructure

Corresponding author: Xiong Huaping, Ph. D., Professor, Laboratory of Welding and Forging, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62496680, E-mail: xionghuaping69@sina.cn; huaping.xiong@biam.ac.cn