

粉末冶金制备 TiAl 合金研究进展

陈玉勇^{1,2}, 叶园¹, 张宇¹, 胡连喜¹, 孙剑飞¹

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 哈尔滨工业大学 金属精密热加工国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 轻质高强耐高温的 TiAl 合金一直是备受瞩目的先进结构材料, 在航空航天、汽车等领域应用潜力巨大。但 TiAl 合金热加工性差, 采用传统方法热成形难度大。而粉末冶金由于近净成形的特点, 在制备复杂 TiAl 合金零部件上具有显著优势。近年来, 科研工作者在 TiAl 合金粉末烧结与致密化成形技术上展开了大量工作, 并取得一定进步。本文结合 TiAl 合金粉末成形技术的国内外发展现状, 综述了放电等离子烧结、热等静压、热压烧结、喷射成形、金属注射成形、粉末锻造等方法制备 TiAl 合金的工艺、显微组织、力学性能和零部件, 论述了上述制备方法的特点以及目前存在的不足, 并提出了粉末冶金成形 TiAl 合金零部件的建议与未来发展方向。

关键词: TiAl 合金; 粉末冶金; 制备工艺

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)11-4002-11

随着航空、航天、汽车等现代工业的快速发展, 对轻质、高强、耐高温先进结构材料需求迫切。相比于钛合金、镍基高温合金、NiAl 合金、Al 合金、Mg 合金等航空航天结构材料, TiAl 合金具有突出的综合优势, 比如低密度 (3.9~4.2 g/cm³), 高弹性模量 (室温弹性模量达 170 GPa, 750 °C 时约 150 GPa, 与 GH4169 相当), 高比强度, 高比刚度, 低扩散速率, 良好的结构稳定性、抗氧化性、耐腐蚀性以及高阻燃性^[1-3]。图 1 给出了 TiAl 合金与几种代表性结构材料的比屈服强度与比弹性模量^[3]。TiAl 合金在 650~800 °C 具有极大的应用拓展潜力。2006 年, 美国 GE 公司将 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金叶片应用在 GEnx 发动机第 6、7 级低压涡轮(LPT)叶片上, 使得发动机减重 91 kg, 燃油效率提高了 20%^[4]。2014 年, 美国 Pratt & Whitney 公司与德国 MTU 公司联合研发的锻态 TNM 合金叶片在 A320 客机的 PW1000G-JM 发动机上实现试飞, 这些均体现着 TiAl 合金广阔的应用前景^[5]。

TiAl 合金成形技术主要包括精密铸造、等温锻造、热挤压、板材轧制、粉末冶金以及增材制造等^[1-2,6]。TiAl 合金塑性低、高温变形抗力大、热加工区间窄、热过程残余应力高, 通过传统的铸、锻、轧等成形工艺制备高性能 TiAl 零部件难度大。粉末冶金与增材制造是一种以粉末为基础的近净成形技术, 可制备形状复杂的零部件。由于增材制造技术在制备过程中对沉积表面反复加热与

冷却, 导致残余应力过大从而导致成型的 TiAl 合金构件开裂。而粉末冶金制备 TiAl 合金构件显微组织细小、均匀, 无织构, 力学性能较好。粉末冶金包括预合金粉法和元素粉法, 元素粉法构件的力学性能难以匹敌预合金粉法构件, 且近年粉末冶金 TiAl 合金的研究主要集中在预合金粉法上, 所以本文主要讲述预合金粉法。粉末冶金主要分为制粉和烧结与致密化成形两步, 其中制粉工艺包括气雾化法、旋转电极法等^[1,7-9]。由于和 TiAl 合金粉末成形相比, 制粉技术相对已比较成熟。因此, 近年来科研工作者在 TiAl 合金粉末烧结与致密化成形方面展开了大量的研究工作。

1 粉末冶金制备 TiAl 合金技术

粉末冶金是一种既经典又前沿的先进材料制备与成形工艺, 可用于生产金属和陶瓷制品, 在科学技术发展和国民经济生产活动中具有重要地位。粉末冶金是以金属粉末为原料, 将其填充至模具中, 经过压实、烧结等过程成形制品。该方法具有近净成形的优势, 可直接生产形状复杂零部件, 避免了对难加工金属进行变形与加工, 另外原料利用率高 (约 95%)、生产效率高、经济环保, 同时生产的构件无织构、显微组织细小且均匀、无宏观偏析、性能良好^[10]。因此, 粉末成形 TiAl 合金引起了科研工作者的极大兴趣。

收稿日期: 2022-11-29

基金项目: 国家自然科学基金 (51434007, 51371064)

作者简介: 陈玉勇, 男, 1956 年生, 博士, 教授, 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: yychen@hit.edu.cn

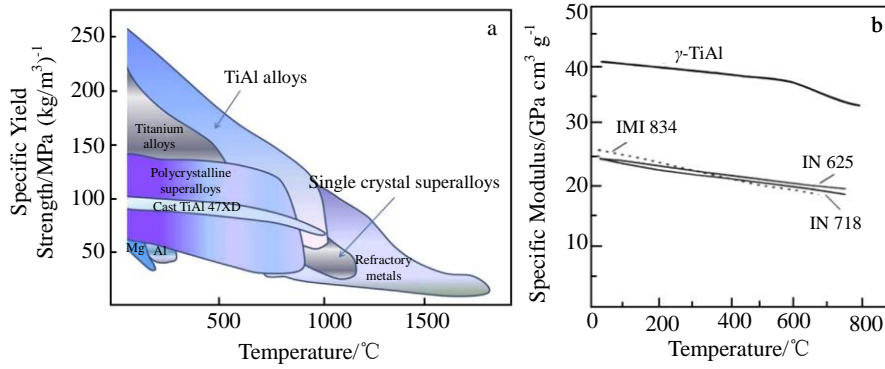


图 1 几种代表性结构材料比屈服强度与比弹性模量随温度变化

Fig.1 Variation of specific yield strength (a) and specific elastic modulus (b) with temperature of selected structural materials^[3]

1.1 放电等离子烧结

放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS), 又称作场辅助烧结 (field assisted sintering technique, FAST)、脉冲电流烧结 (pulsed electric current sintering, PECS) 或等离子活化烧结 (plasma-activated sintering, PSA), 是一种新兴的先进成形技术。SPS 技术是在真空或保护气氛下, 对粉末施加单轴压力和直流脉冲电流作用, 通过等离子活化和热塑性变形, 实现粉末快速烧结致密化成形的技术。图 2 给出了 SPS 原理示意图。与其他烧结技术相比, SPS 可在较低温度实现难烧结材料的快速致密化^[10-11]。

1906 年, 由 Bloxam 颁发的英国专利中首次提出通过电流烧结零部件的概念^[11]。1988 年, 日本研制出第一台工业型 SPS 装置, 并用于新材料的研发^[12-13]。1996 年, 日本广岛大学 K. Matsugi 等^[14]采用 SPS 技术在 1200 至 1400 °C 制备了 TiAl 合金, 这是国际上较早 SPS 烧结 TiAl 合金的研究。他们在 1300 °C 烧结 Ti-53Al 合金, 显微组织为双态组织, 等轴晶平均尺寸为 14 μm^[14]。与传统烧

结技术相比, SPS 可在较短时间内获得高密度近平衡态 TiAl 合金, 这种较短高温暴露时间可防止晶粒急剧长大, 获得较细显微组织。2002 年, 墨西哥国家理工学院 H. A. Calderon 等^[15]采用球磨+SPS 工艺在 1100 °C 烧结制备细晶 TiAl 合金, 其中 α₂ 相平均晶粒尺寸约为 300 nm, γ 相平均晶粒尺寸约为 100 nm, 该研究是通过 SPS 烧结制备超细晶 TiAl 合金的重要代表。2009 年, 哈尔滨工业大学 Y. Y. Chen 等^[16]采用高能球磨+SPS 工艺在 800 °C 烧结获得相平衡的 TiAl 合金, 其粒径在 50~100 nm 范围内, 然而材料孔隙率较大。当烧结温度提高到 900 °C 时, 合金致密度显著提高, 粒径保持在 500 nm 以内, 此时合金具有良好的压缩屈服强度、断裂强度、弯曲强度和断裂塑性, 分别为 1722、1963、610 MPa 和 4%。而将烧结温度从 900 °C 提高到 1100 °C 引起 TiAl 晶粒显著粗化, 导致屈服强度和硬度明显降低, 塑性略有增加。其在不同烧结温度下合金试样的显微组织如图 3^[16]所示。这是国内较早 SPS 烧结超细晶 TiAl 合金及其致密化的研究。

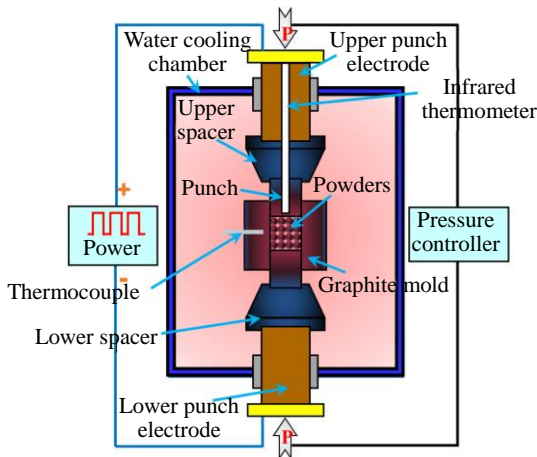


图 2 SPS 装置示意图

Fig.2 Schematic of SPS device

2016 年, 法国 CEMES 研究中心 Trzaska 等对 TiAl 合金 SPS 烧结致密化机制^[17]与动力学^[18]展开了研究, 观察到烧结前期位错及孪晶密度显著增加, 相应的机制为位错滑移、位错攀移及动态回复, 后期烧结颈处发生明显的动态再结晶, 即 SPS 致密化机制为经典的高温冶金机制。在粉末烧结颈处未检测到因局部过热而引起的片层组织转变, 其认为不存在电火花及等离子体, 计算 SPS 与 HP 动力学参数发现两者没有明显的差异, 应力指数及激活能非常接近。关于 TiAl 合金 SPS 烧结致密化机理仍存在一定争议, 烧结过程中高强度电流对 TiAl 合金致密化机理和动力学的作用尚不明确。

SPS 烧结 TiAl 合金的力学性能一直是科研工作者关注的重点。2020 年, 哈尔滨工业大学谷旭等^[19-20]详细研究了 SPS 烧结工艺对 Ti-43Al-9V-0.3Y 合金显微组织和

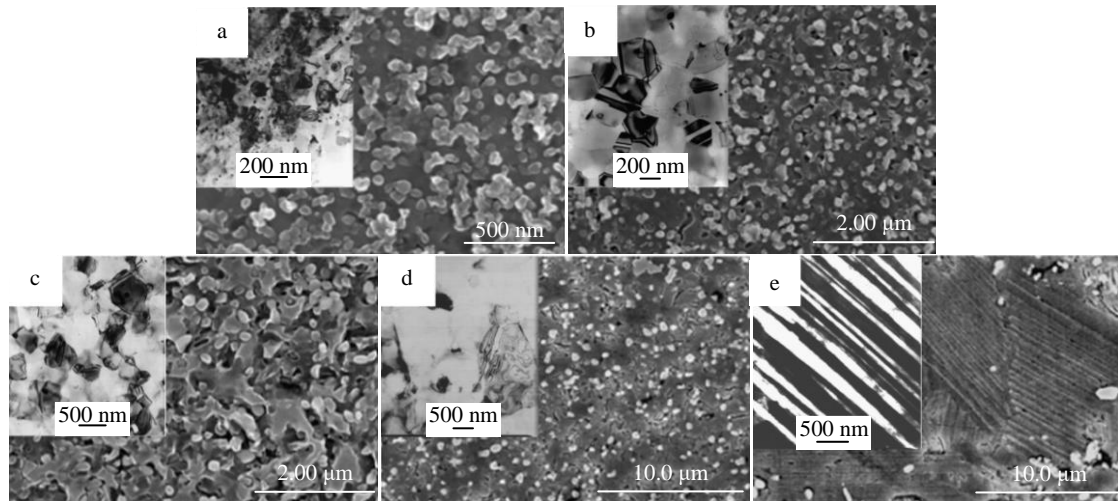


图 3 SPS 烧结超细晶 Ti-47Al 合金显微组织

Fig.3 SEM and TEM microstructures of Ti-47Al alloys prepared by SPS at different temperatures^[16]: (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C, and (d-e) 1100 °C

力学性能的影响。在 1100~1150 °C 保温烧结获得细晶双态组织,而 1200 °C 以上会形成近层片组织。其中 1100 °C 烧结合金室温拉伸屈服强度,抗拉强度和塑性伸长率分别达到: 833.3 MPa, 981.5 MPa 和 2.3%, 800 °C 高温拉

伸屈服强度,抗拉强度和塑性伸长率分别为: 404.04 MPa, 453.05 MPa 和 69.93%。这是目前已知较高室温和高温拉伸性能的 SPS 烧结 TiAl 合金,其他研究者粉末冶金制备 TiAl 合金的拉伸性能见表 1。

表 1 粉末冶金 TiAl 合金名义成分、制备方法与拉伸性能

Table 1 Nominal composition, preparation method and mechanical properties of powder metallurgy TiAl alloy^[19-31]

Composition	Method	Room temperature			800 °C			Institution
		$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	δ /%	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	δ /%	
Ti-43Al-9V-0.3Y ^[19,20]	SPS	833.3	981.5	2.35	404.04	453.05	69.9	HIT
Ti-47Al-2Cr-2Nb ^[21]	SPS	568	700	2.73	-	-	-	CEMES
Ti-32.4Al-4.75Nb-2.7Cr ^[22]	HIP	371	455	1.7	-	-	-	BIAM
Ti-47Al-2Cr-2Nb ^[23]	HIP	430	501	0.45	-	-	-	HUST
Ti-45Al-7Nb-0.3W ^[24]	HIP	-	587	-	-	559	28	CSU
Ti-45Al-7Nb-0.3W ^[24]	HIP+hot rolling	-	870	-	-	559	-	CSU
Ti-45Al-7Nb-0.3W ^[25]	HIP+hot rolling	582	621	2.0	460	650	7.2	CSU
Ti-43Al-9V-0.3Y ^[26]	HIP	669	793	1.1	440	448	39.5	HIT
Ti-43Al-9V-0.3Y ^[26]	HIP+hot rolling	541	650	3.0	371	366	58	HIT
γ -TiAl ^[27]	HIP	-	-	-	361	504	54.4	IMR
TLA γ -TiAl ^[28]	HIP+hot rolling	608	668	2.56	-	-	-	IMR
Ti-47Al-2Mn-2Nb ^[29]	GSD	251	305	-	-	-	-	FZU
Ti-47Al-4(Nb, Mn, Cr, Si) ^[30]	GSD	493	555	0.6	-	-	-	GKSS
Ti-47Al-4(Mn, Nb, Cr, Si, B) ^[31]	MIM	-	260	-	-	-	-	GKSS
Ti-47Al-5(Mn, Nb, Cr, Si, B) ^[31]	MIM+HIP	410	430	0.6	-	-	-	GKSS

Note: $\sigma_{0.2}$ —yield strength; σ_b —tensile strength; δ —elongation to fracture; HIP—hot isostatic pressing; GSD—gas-assisted deposition; MIM—metal injection molding; CEMES—France Centre d’Élaboration de Matériaux et d’Etudes Structurales; HIT—Harbin Institute of Technology; BIAM—Beijing Institute of Aeronautical Materials; HUST—Huazhong University of Science and Technology; CSU—Central South University; IMR—Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences; FZU—Fuzhou University; GKSS—Germany Helmholtz-Zentrum Geesthacht, HZG, formerly known as Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schifffahrt mbH

SPS 烧结一直存在温度不均匀和组织不均匀的现象。2008 年, 法国 CEMES 中心 Couret 等^[21]采用 SPS 技术在 1190 °C 烧结制备尺寸为直径 $\Phi 36 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的 Ti-49Al-2Cr-2Nb 合金试样, 试样从中心到外层的显微组织存在明显差异, 试样中心是全层片组织, 靠近 1/2 半径处是近层片组织, 外层是双态组织, 如图 4^[21]。因此, 解决温度不均匀和组织不均匀问题是 SPS 烧结 TiAl 合金实现工程应用的要点和难点。

为了实现对 SPS 烧结过程中温度场的有效控制以及制备大尺寸复杂结构 TiAl 合金零部件, 2012 年法国学者 Thomas 与 Couret 等^[32]首先进行 SPS 有限元模拟及实验验证, 研究表明模拟可以准确预测 SPS 烧结过程中构件的温度场分布, 如图 5a, 当采用经典组件烧结大尺寸构件时存在剧烈的温度场梯度, 径向温度梯度高达 125 °C; 通过增大组件纵横比的结构设计, 成功地将构件的温度梯度降低至 30 °C, 如图 5b。在此基础上, 2019 年, Thomas

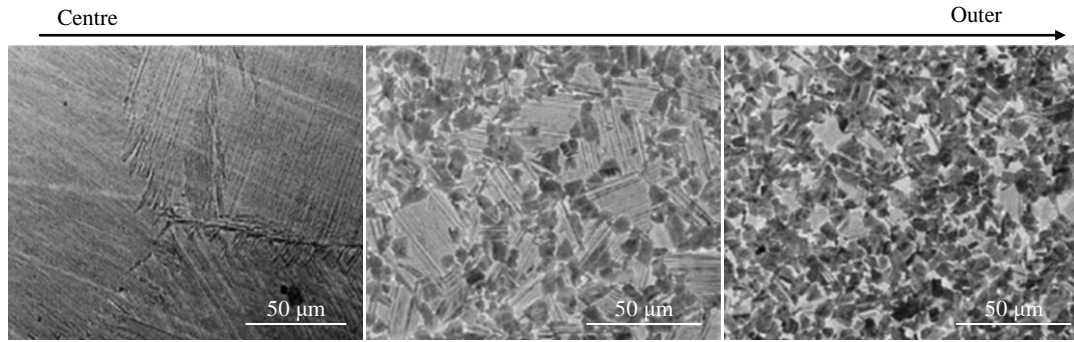


图 4 SPS 烧结 Ti-49Al-2Cr-2Nb 合金试样从中心到外层显微组织

Fig.4 Variation of microstructures from the centre to the outer part for the Ti-49Al-2Cr-2Nb alloy sample sintered by SPS^[21]

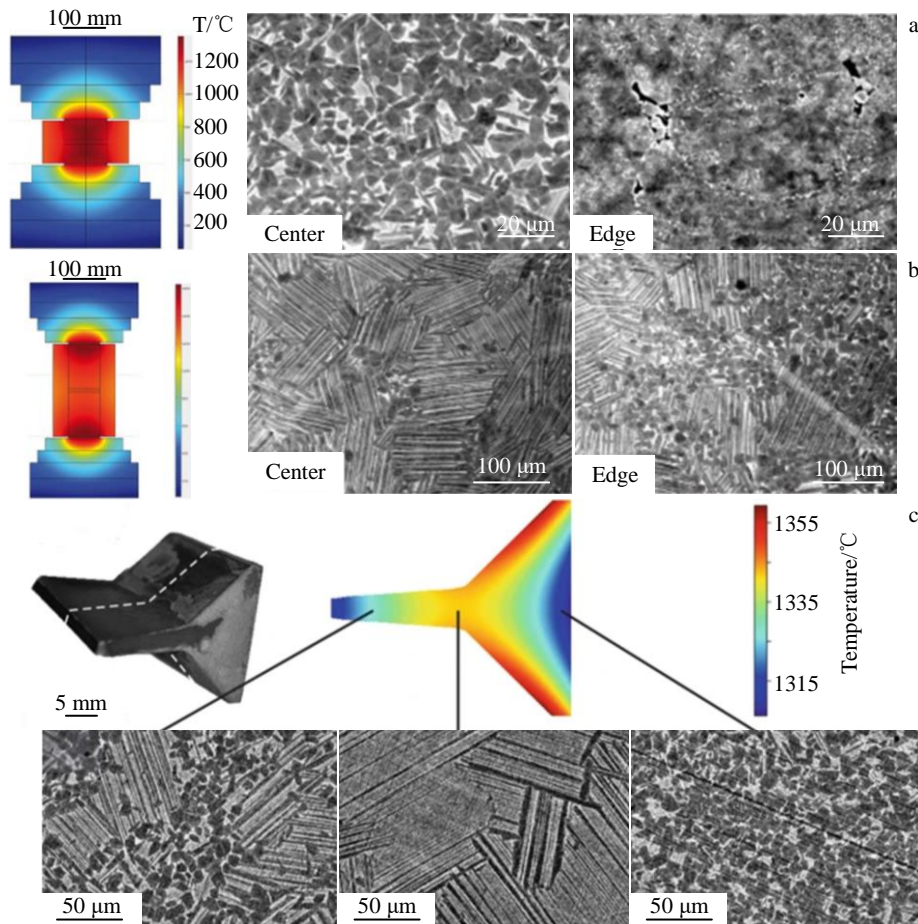


图 5 大尺寸复杂形状 SPS 烧结 TiAl 构件温度场控制

Fig.5 Control of temperature field of large size complex shape TiAl component sintered by SPS^[32-33]: (a) classic component design, (b) improved component design, and (c) temperature and microstructure control of complex components

与 Couret 等^[33]进一步将其应用于成形复杂结构 TiAl 合金构件，基于构件最高温度为 1340 °C 及温度梯度为 50 °C 的设计目标，通过模拟改进组件结构设计，实现了对复杂形状 TiAl 构件致密化烧结及显微组织的调控，成功获得了近片层组织、双态组织及近 γ 组织，如图 5c。Thomas 与 Couret 等人的研究，实现了 SPS 烧结 TiAl 合金温度场和显微组织的有效控制，对 SPS 烧结 TiAl 合金工程化应用具有重要意义。

至今，Thomas 与 Couret 研究组开展了大量 SPS 烧结 TiAl 合金大尺寸复杂形状构件的研究工作，他们提出采用独立多冲头装置的方法制备 TiAl 合金大尺寸复杂形状构件，以解决变厚度构件的全致密化以及构件与装置收缩不匹配引起残余应力过高而导致构件失效的问题。如图 6a~6c，高压涡轮叶片形状结构特征较为复杂，不同区域致密化行程存在明显差异，若采用经典单冲头装置则会引起局部过早致密化而阻碍冲头运动，无法实现构件整体致密化。Thomas 与 Couret 等采用独立的双冲头装置烧结获得了全致密的 TiAl 高压压气机叶片（图 6b），有限元模拟显示温度梯度低于 80 °C，这确保了在 IRIS 牌号 TiAl 合金中获得均匀的近片层组织^[33-34]。2019 年，Thomas 与 Couret 采用相似的方法制备了 TiAl 合金叶片^[33]及低压涡轮叶片^[33,35]，实物见图 6d 与 6e，这是已公开发表的 SPS 成形复杂形状 TiAl 合金构件的重要成果。

与其他 TiAl 合金制备技术相比，SPS 技术具有快速致密化优势，可在较短时间内获得超细晶 TiAl 合金。然

而 SPS 烧结 TiAl 合金致密化机理和动力学机制仍有待深入探究。另外，SPS 烧结大尺寸 TiAl 合金零件时，存在热梯度和显微组织梯度，随着零件尺寸的增大梯度被放大，这严重限制 SPS 烧结 TiAl 合金的工程应用。另外，SPS 烧结复杂结构 TiAl 合金零部件时不同部位的致密度存在差异，目前已有多冲头法、牺牲材料法及变形界面法等以降低整体致密度差异，未来继续创新方法实现复杂结构 TiAl 合金零部件整体全致密化也是研究的重中之重。

1.2 热等静压

热等静压（hot isostatic pressing, HIP）是制备高性能 TiAl 合金的一个重要工艺。它是将粉末封装于包套内并振实，而后抽真空并加热，接下来将包套进行密封，随后在高温下通过惰性气体压力对包套施加等静压，实现零件成形，在高温高压的作用下对粉末进行烧结和致密化，如图 7^[2]所示。热等静压适用于制备大型、复杂构件，且构件整体性能高、均一性与稳定性良好、致密度高^[9]。

20 世纪 70 年代，美国已开始 HIP 烧结 TiAl 合金的研究工作^[36]。在 20 世纪 80 年代，美国格鲁曼宇航公司首次通过 As-HIP（直接热等静压成形）生产 F14 战机的钛合金支撑杆、发动机短舱骨和机身支柱等构件，这是 As-HIP 工艺早期成功应用的重要代表^[37-38]。2014 年，中科院金属所 L. Xu 等^[27]采用 As-HIP 成形 γ -TiAl 合金汽车联轴杆和航空发动机叶环结构模拟件，如图 8a^[27]和 8b^[39]，这是国内 As-HIP 制备 TiAl 合金零部件的成功代表。其 650 °C 高温拉伸屈服强度，抗拉强度和塑性伸长

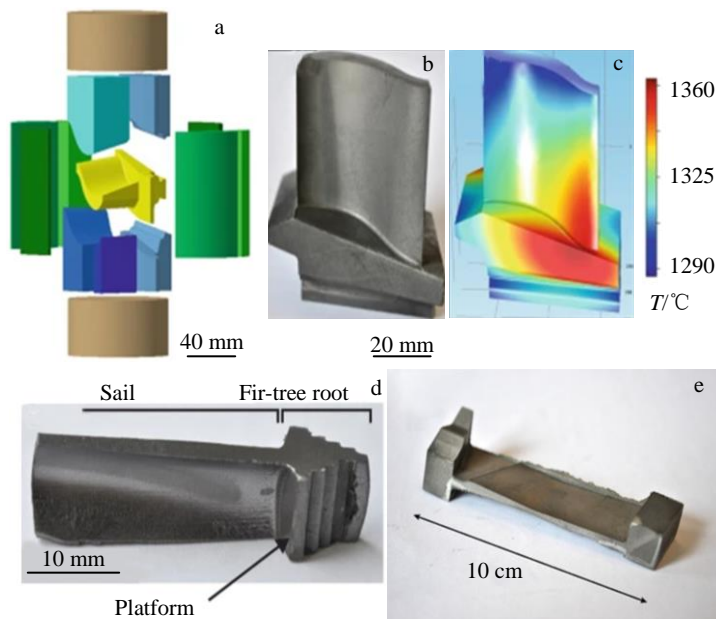


图 6 SPS 烧结大尺寸复杂形状 TiAl 构件

Fig.6 SPS sintered large size complex shape TiAl structural parts^[33-35]: (a) schematic of independent multi-punch device, (b) compressor blade, (c) finite element simulation of temperature field, (d) blade, and (e) low pressure turbine blade

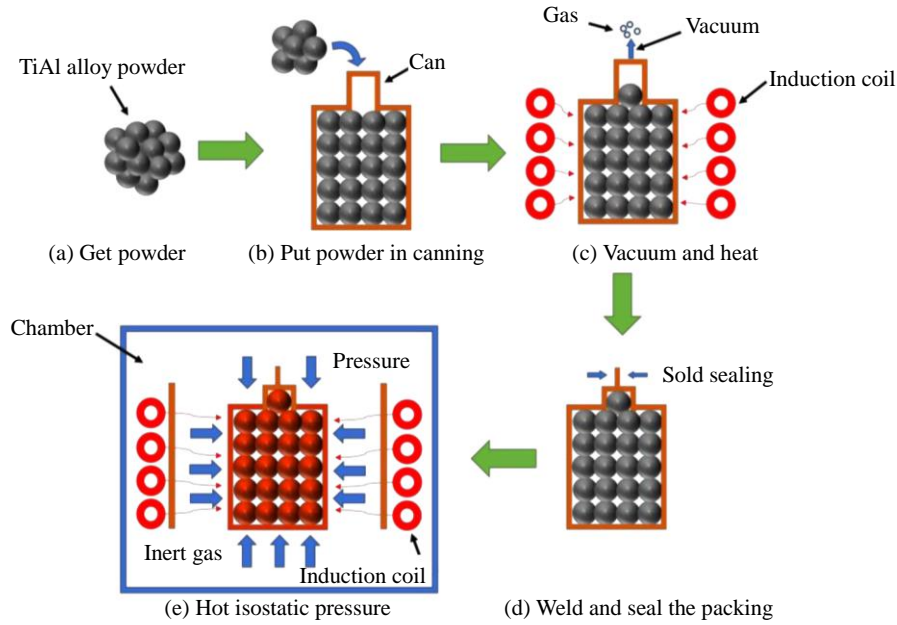


图 7 热等静压工艺流程图

Fig.7 Schematics of hot isostatic pressing (HIP)^[2]

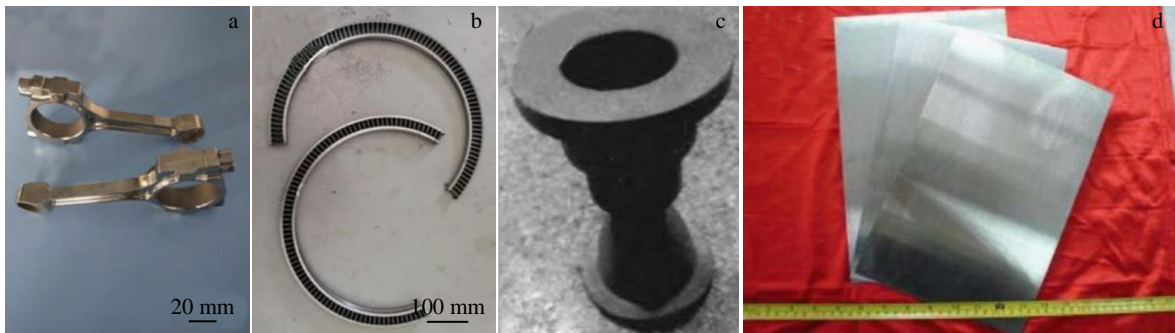


图 8 热等静压 TiAl 合金构件

Fig.8 Hot isostatic pressing of TiAl alloy structure: (a) automobile engine connecting rod^[27], (b) engine ring structure demonstrator^[39], (c) dumbbell-shaped complex structure^[22], and (d) γ -TiAl alloy sheets^[28]

率分别为: 434 MPa, 585 MPa 和 7.6%; 800 °C 高温拉伸屈服强度, 抗拉强度和塑性伸长率分别为: 361 MPa, 504 MPa 和 54.4%, 然而该材料室温力学性能未明确给出。2016 年, 北京航空材料研究所朱郎平等^[22]通过 As-HIP 制备复杂薄壁 TiAl 合金构件(图 8c), 样件高达 125 mm, 最小壁厚 2 mm, 内腔最小直径为 3 mm。这是国内 As-HIP 成形大尺寸、复杂薄壁 TiAl 合金构件的重要成果。其合金成分为 Ti-32.4Al-4.75Nb-2.7Cr, 显微组织为双态组织, 平均晶粒尺寸约为 20 μm , 室温拉伸屈服强度, 抗拉强度和塑性伸长率分别为: 371 MPa, 455 MPa 和 1.7%; 760 °C 高温拉伸屈服强度, 抗拉强度和塑性伸长率分别为: 355 MPa, 456 MPa 和 5.9%。另外, 有文献[1]指出奥地利 Plansee 公司采用 As-HIP 技术制备出汽车排气阀门的预制件, 但其他相关信息未公开。

As-HIP 成形 TiAl 合金是高温高压下粉末塑性变形、蠕变、扩散致密化的过程。2019 年, 华中科技大学李继展^[23,40]对 As-HIP 成形 Ti-47Al-2Cr-2Nb 合金的致密化过程展开研究, 结果表明随着保温温度的升高合金致密度提高, 在 1150 °C 成形时粉末发生大的塑性变形, 其中的孔洞完全闭合, 并基本实现完全致密化。该合金试样平均晶粒尺寸为 11.89 μm , 室温拉伸强度约为 540 MPa, 拉伸率为 0.45%。该研究对粉末塑性变形过程进行研究和分析, 但是更多的致密化机制仍未知。目前 As-HIP 成形 TiAl 合金致密化过程中组织演变、塑性变形、蠕变和扩散之间的相关性和作用机制仍有待深入探究。

热等静压的 TiAl 合金压坯也可采用与铸锭相同的后续加工方法。多年来, 为获得大尺寸、高性能 TiAl 合金板材, 拓展 TiAl 合金的应用范围, HIP+热轧 TiAl

合金粉末板材逐渐成为研究热点。1994 年, Semiatin 等^[41]对比了 Ti-49Al-2Cr-2Nb 预合金粉末热等静压试样和铸造铸锭的热压缩变形行为,前者由于晶粒尺寸细小,峰值流变应力显著低于铸锭,降低了后续热加工的载荷。往后的研究者们通过 HIP 生产显微组织细小均匀、综合性能良好的热制坯,为后续热轧做准备^[7]。上世纪,奥地利 PlanseeAG 公司与德国 GKSS 研究中心通过预合金粉末 HIP+热轧工艺成功制备 TiAl 板材。其中德国 GKSS 研究中心采用该工艺路线制备出 750 mm×350 mm×0.25 mm 的 Ti-45Al-(5-10)Nb-X(B,C)合金箔材^[42],然而相关力学性能信息尚未透露。2008 年,中科院金属所徐磊等^[28]通过 HIP+热轧工艺路线,制备出尺寸为 370 mm×220 mm×2 mm 的 TiAl 合金板材(图 8d),其室温屈服强度和抗拉强度、伸长率分别为 608 MPa、668 MPa 和 2.56%,这是目前国内较早 HIP+热轧较大尺寸、较高性能的 TiAl 合金板材。2014 年,中南大学 Y. Liu 等^[24]研究了 HIP 制备的 Ti-45Al-7Nb-0.3W 合金高温变形行为,其显微组织为双态组织,室温抗拉强度约为 587 MPa,800 °C 高温抗拉强度约为 560 MPa,而后经热轧制备高性能板材,其室温抗拉强度约为 870 MPa,800 °C 高温抗拉强度约为 700 MPa,该 TiAl 合金粉末板材强度较高,但其室温塑性未明确给出。2016 年, Li 等^[25]采用与文献^[24]相同的工艺和原材料,制备出性能较好的 TiAl 板材,力学性能见上表 1。2020 年,哈尔滨工业大学张冬冬^[26]系统研究了 HIP+热轧制备 Ti-43Al-9V-0.3Y 合金板材,其通过添加 Y 元素净化基体,制备出室温塑性高达 3.0%的 TiAl 合金板材,其显微组织为双态组织,平均晶粒尺寸为 12.5 μm,室温屈服强度和抗拉强度分别为 541 MPa 和 650 MPa;800 °C 高温时,屈服强度和抗拉强度分别为 366 和 371 MPa。其制备的 TiAl 合金板材综合力学性能良好,尤其是室温塑性获得显著进展。

与铸锭冶金法制备的 TiAl 合金相比,通过 HIP+热轧制备的 TiAl 合金粉末板材显微组织更加细小与均匀,无偏析,具有更加优异的室温塑性,而且更容易制备薄板或箔材,另外材料利用率高,成本低。值得一提的是, HIP 也是 TiAl 合金成形的重要辅助工艺,在铸造、SPS、喷射成形、热压烧结等成形后,会再进行 HIP 处理,减小孔隙率,改善构件缺陷,提高了力学性能。

1.3 热压烧结

热压烧结是在真空或保护气氛中,使用 Ti、Al 和其他元素粉末在高温或压力作用下通过反应烧结制备 TiAl 合金。首先将 Ti、Al 和其他元素粉末混粉并压制成待烧结坯。随后的烧结方法有液相烧结和固相烧结。液相烧结是将压坯加热到 Al 熔点(660 °C)以上,Al 粉熔化而后与 Ti 粉反应,并放出大量的反应热。相应的,在温

度高于 TiAl 相熔点后,该反应以自蔓延的方式持续发生。固相烧结是将压坯加热到 660 °C 以下,通过固态扩散反应的方式生成 TiAl 合金,该过程相对缓慢。与其他粉末冶金技术相比,热压烧结原材料便宜,制备流程简单,成本低。

致密化信息是热压烧结 TiAl 合金关注的重点之一。1997 年,中国台湾成功大学 Yang 等^[43]通过固相烧结制备出较为致密的($\gamma+\alpha_2$)型 TiAl 合金。其研究发现在 630 °C、45 MPa 下烧结 22 h,压坯处于固态扩散阶段,由于 Kirkendall 效应,随着烧结时间的延长,试样孔隙率增加,密度下降。随后在 1250 °C、45 MPa 下保温 2 h,可有效提高合金的致密度。2007 年,北京科技大学 J. P. Lin 等^[44]通过热压烧结制备高 Nb-TiAl 合金,研究发现在 1400 °C、25 MPa 下烧结 1 h,试样致密度可达到 98.7%,HIP 只能在一定程度上降低孔隙率,但不能完全消除孔隙率。以上研究均未给出试样室温拉伸性能信息。

热压烧结是通过 Ti 和 Al 扩散反应生 γ -TiAl 相,烧结过程中会生成 TiAl₃、TiAl₂ 和 Ti₃Al 等中间相,同时由于 Ti 和 Al 的扩散系数存在显著差异,导致 Kirkendall 孔洞形成,严重降低了合金试样的致密度,致使力学性能不佳,如何控制热压烧结 TiAl 合金的致密度一直是一个重点问题。值得注意的是,2004 年,中南大学贺跃辉等^[45]以 Ti、Al 元素粉末为原料,通过冷轧成形和两阶段反应烧结(600 与 1200 °C 保温烧结),制备出孔隙率为 38.3%~48.2%的 Ti-46.5Al 合金过滤材料,作为金属间化合物过滤膜极大拓展了 TiAl 合金的应用范围。

1.4 喷射成形

喷射成形是一种雾化之后可立即沉积成形的技术,有低压离心喷射沉积(low-pressure centrifugal deposition, LPCSD)和气体辅助喷射沉积(the gas-assisted spray deposition, GSD)2 种方法,如图 9 所示^[1]。低压离心喷射沉积是在真空或氩气气氛下,采用离心雾化将粉末沉积至一个环形结构件上。气体辅助喷射沉积则是通过气雾化法将粉末沉积至一个预热的基板上。

20 世纪 90 年代初,英国 Birmingham 大学 IRC 率先进行喷射成形 TiAl 合金的研究^[1,29]。1996 年,国内福州大学陈文哲等^[29,46-48]较为全面系统地研究了喷射成形 TiAl 合金的孔隙率、显微组织、静态力学性能、变形行为、断裂行为、疲劳与裂纹扩展。其研究认为喷射距离是影响合金孔隙率的重要因素,喷射距离为 200 mm 时孔隙率为 0.84%,随着喷射距离增加孔隙率增加,而 HIP 可有效闭合喷射成形合金中的孔隙,使致密度提升至 99.7%以上。其采用喷射成形制备的 Ti-47Al-2Mn-2Nb 合金室温屈服强度和抗拉强度分别为 251 MPa 和 305 MPa。这是国内早期喷射成形 TiAl 合金的详细研究。

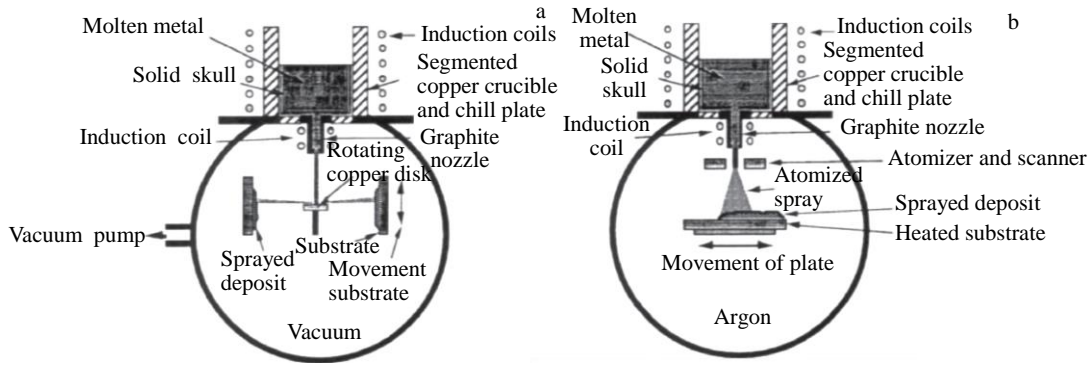


图 9 喷射成形装置示意图

Fig.9 Schematics of spray deposition device^[1]: (a) low-pressure centrifugal deposition and (b) gas-assisted spray deposition

1999 年, 德国 GKSS 研究中心 Schimansky 等^[30]利用喷射成形制备的 Ti-47Al-4(Nb, Mn, Cr, Si)合金, 显微组织为近层片组织, 其室温屈服强度和抗拉强度、伸长率分别为 493 MPa、555 MPa 和 0.6%。另外, 研究发现当工艺参数为熔体流动速度是 7 g/s, 雾化压力是 0.5 MPa 时, GSD 制备的 Ti-48.9Al 合金试样孔隙率最小, 约为 1%。该研究对喷射成形 TiAl 合金具有重要的指导作用。相比于其他 TiAl 合金制备方法, 喷射成形 TiAl 合金中杂质元素含量较高且不易控制, 试样孔隙率较大, 力学性能不足, 所以近年来喷射成形 TiAl 合金的研究较少, 尚未有相关应用成果报道。

1.5 金属注射成形

金属注射成形 (MIM) 是一种将粉末冶金与塑料注射成形相结合的近净成形技术^[49-50]。它是将粉末与粘结剂混合, 然后注射进模具中, 再进行脱脂去除粘结剂, 而后烧结成形。该方法在生产形状复杂、难加工、大批量的薄壁 (<1 mm) 零部件具有较大优势。1999 年, 韩国先进航空材料研究中心 Y. Kim 等^[51-52]使用 MIM 制备了 TiAl 合金。2002 年, 德国 GKSS 研究中心 R. Gerling 等^[31]采用 MIM+HIP 制备 Ti-47Al-4(Mn, Nb, Cr, Si, B)合金, 其室温屈服强度和抗拉强度、伸长率分别为 410 MPa、430 MPa 和 0.6%。研究发现 MIM 制备 TiAl 合金存在较大的孔隙度 (3.8%) 和较高氧含量 (1600~8000 μg/g)、氮含量 (160~890 μg/g), 即使经过热等静压后, 孔隙率依然达到 0.4%。这是较早 MIM 制备 TiAl 合金可行性的研究。2008 年, 北京科技大学曲选辉等^[53-54]研究了 MIM 烧结工艺对 Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr 合金显微组织、密度和压缩性能的影响。研究发现, TiAl-V-Cr 烧结体在超固相线液相区烧结得到的密度最高, 在 1450 °C 保温 30 min 烧结体的相对密度达到 95%。这是国内针对 MIM 成形 TiAl 合金研究的代表。该工艺与其他 TiAl 合金制备方法获得致密度存在一

定差距, 其力学性能有待提升。由于金属注射成形中加入和脱除粘结剂过程必然会残留一定的氧, 从而导致合金力学性能下降。另外, 氧、碳等杂质元素会在粉末表面形成化合物或在晶界形成析出物等, 阻碍元素扩散, 从而严重影响 TiAl 合金的致密化, 导致材料力学性能不足^[54]。截至目前, 与 TiAl 合金其他成形方法相比, MIM 制备 TiAl 合金的研究较少, 尚未有 MIM 制备 TiAl 合金零部件的相关报道。

1.6 粉末锻造成形

粉末锻造 (powder forging) 是将粉末冶金和精密模锻结合在一起的工艺, 兼有二者的优点。粉末锻造工艺可以高效率大批量生产高性能、高精度、形状复杂的近终形或终形结构零部件。发动机连杆的粉末锻造, 是迄今为止该技术商业化应用最为成熟和成功范例, 英国 GKN 和美国 Metaldyne Corp. 在全球拥有近 10 家粉末锻造企业, 年生产各类粉末锻造连杆 3000 万件以上, 供应用于 BMW、GM、Ford、DaimlerChrysler 等汽车制造商的 20 多款汽车发动机上^[55-57]。

但是, TiAl 合金粉末的强度高、塑性差, 因此采用合金粉末锻造成形难度极大。鉴于此, 2013 年, 哈尔滨工业大学胡连喜等^[58-60]提出了基于 Ti、Al 元素粉末材料锻造成形+加压反应烧结制备 TiAl 合金零件的方法, 即利用机械混合元素粉末的良好塑性加工性能, 先实现零件的粉末锻造成形, 然后再反应烧结将其组织转变为 TiAl 合金组织, 并开展了相关研究工作。开发了 Ti/Al 机械复合粉末的机械球磨制备工艺, 建立了 Ti/Al 复合粉体材料的热变形流动应力模型与热加工图理论, 研究和阐明了 Ti/Al 二元体系的固相反应机制与反应动力学。采用数值模拟与工艺试验研究方法, 进行了零件粉末锻造成形与反应烧结工艺的优化研究, 制备出了材质完全致密、组织细小均匀的 TiAl 合金零部件。

总体而言, 元素粉末锻造法制备 TiAl 合金零部件,

具有原材料价格便宜、易于调控合金成分、可以实现复杂零件成形、锻造致密化效果好等优点, 是一个值得深入研究和开发的技术方向。

2 总 结

TiAl 合金零部件在航空航天领域具有战略性工程意义, 但低塑性、难加工的特点限制了其生产和应用。粉末冶金技术有效避开对 TiAl 合金的热变形加工, 可近净成形复杂结构零部件, 且显微组织细小均匀, 无偏析, 力学性能较好, 对成形 TiAl 合金零部件有着重要意义。

目前粉末成形 TiAl 合金的力学性能良莠不齐, 距离大规模生产与应用仍有一定距离。对此提出几点关于粉末冶金 TiAl 合金的建议: (1) 深入探究粉末成形 TiAl 合金致密化机制, 优化烧结工艺, 提高材料致密度, 提升力学性能; (2) 提高粉末质量, 创新烧结方法, 降低 TiAl 合金粉末制备和烧结过程中的氧、氮等杂质含量; (3) 优化模具设计与模具材料的选择, 降低模具对烧结过程中温度分布、零部件界面、致密化等的影响; (4) 粉末锻造致密化与成形新理论研究及粉末锻造零件形-性调控方法与机理研究, 粉末锻造工艺与装备开发; (5) 通过多场耦合与多尺度模拟, 以及开发新工艺, 实现大尺寸复杂结构零部件烧结过程中温度或压力的有效控制, 达到材料整体致密化、组织均一化; (6) 研制大型 SPS 烧结 TiAl 合金设备, 解决烧结过程中温度均匀化问题, 实现从实验室的样品制备到复杂零部件的研制和小批量生产。

同时, 未来逐步完善各种粉末冶金 TiAl 合金技术, 建立粉末冶金 TiAl 合金力学性能数据库, 为设计人员选用粉末成形 TiAl 合金提供依据, 促进粉末成形 TiAl 合金在航空航天等领域的工程应用。

参考文献 References

- [1] Appel F, Paul J D H, Oehring M G. *Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology*[M]. Hoboken: Wiley, 2011
- [2] Chen Yuyong(陈玉勇), Ye Yuan(叶 园), Sun Jianfei(孙剑飞). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2022, 58(8): 965
- [3] Appel F, Clemens H, Fischer F D. *Progress in Materials Science* [J], 2016, 81: 55
- [4] Bewlay B P, Nag S, Suzuki A *et al. Materials at High Temperatures*[J], 2016, 33(4-5): 549
- [5] Habel U, Heutling F, Kunze C *et al. Proceedings of the 13th World Conference on Titanium*[M]. Hoboken: Wiley, 2016: 1223
- [6] Xie Huasheng(谢华生), Liu Shibing(刘时兵), ZhaoJun(赵 军) *et al. Journal of Netshape Forming Engineering*(精密成形工程)[J], 2022, 14(1): 44
- [7] Gerling R, Clemens H, Schimansky F P. *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(1-2): 23
- [8] Qu Xuanhui(曲选辉), Sheng Yanwei(盛艳伟), Guo Zhimeng(郭志猛) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2011, 30(7): 10
- [9] Zhang Guoqing(张国庆), Liu Yufeng(刘玉峰), LiuNa(刘 娜) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2019, 62(22): 38
- [10] Huang Boyun(黄伯云), Wei Weifeng(韦伟峰), Li Songlin(李松林) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2019, 29(9): 1917
- [11] Hu Z Y, Zhang Z H, Cheng X W *et al. Materials & Design*[J], 2020, 191: 108 662
- [12] Zhang Jiuxing(张久兴), Liu Kegao(刘科高), Zhou Meiling(周美玲). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2002(3): 128
- [13] Zhang Dongming(张东明), Fu Zhengyi(傅正义). *Journal of Wuhan University of Technology*(武汉工业大学学报)[J], 1999(6): 15
- [14] Matsugi K, Ishibashi N, Hatayama T *et al. Intermetallics*[J], 1996, 4(6): 457
- [15] Calderon H A, Garibay-Febles V, Umemoto M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 329-331: 196
- [16] Chen Y Y, Yu H B, Zhang D L *et al. Materials Science & Engineering A* [J], 2009, 525(1): 166
- [17] Zofia T, Alain C, Jean-Philippe M. *Acta Materialia*[J], 2016, 118: 100
- [18] Zofia T, Guillaume B, Gilbert F *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 135: 1
- [19] Gu Xu(谷 旭). *Study On Ti-43Al-9V-0.3V Powders Densified by Spark Plasma Sintering and Its Microstructure and Mechanical Properties*(气雾化 Ti-43Al-9V-0.3Y 粉末 SPS 致密化及其组织性能研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021
- [20] Gu Xu, Cao Fuyang, Zhang Dongdong *et al. 2018 World Powder Metallurgy Congress*(2018 世界粉末冶金大会)[C]. Beijing: The Nonferrous Metals Society of China, 2018: 519
- [21] Couret A, Mol énat G, Galy J *et al. Intermetallics*[J], 2008, 16(9): 1134
- [22] Zhu Langping(朱郎平), Li Jianchong(李建崇), Sun Zhiyu(孙志雨) *et al. Special Powder Metallurgy and Composite Materials Preparation/Processing 1st Academic Conference*(特种粉末冶金及复合材料制备/加工第一届学术会议)[C]. Changsha: The Nonferrous Metals Society of China, 2016: 43
- [23] Li J Z, Song B, Nurly H *et al. Materials Characterization*[J], 2018, 140: 64
- [24] Liu Y, Liang X P, Liu B *et al. Intermetallics*[J], 2014, 55: 80

- [25] Li H Z, Qi Y L, Liang X P *et al.* *Materials & Design*[J], 2016, 106: 90
- [26] Zhang Dingdong(张冬冬). *Study on Preparation of Powder Metallurgy Ti43Al19V0.3Y Alloy Sheet and Its Properties and Microstructure*(粉末冶金 Ti43Al19V0.3Y 合金板材的制备及其性能与组织研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020
- [27] Xu L, Wu J, Cui Y Y *et al.* *International Symposium on Gamma Titanium Aluminide Alloys*[C]. San Diego(US): Wiley, 2014: 195
- [28] Xu Lei(徐磊), Yu Dejun(于德军), Bai Chunguang(柏春光) *et al.* *The First National Hypersonic Technology Academic Conference* (第一届全国高超声速科技学术会议)[C]. Lijiang: Chinese Society of Theoretical and Applied Mechanics, 2008: 8
- [29] Chen Wenzhe(陈文哲), Qian Quanguo(钱匡武). *Journal of Fuzhou University, Natural Science Edition*(福州大学学报, 自然科学版)[J], 2001(6): 38
- [30] Schimansky F P, Liu K W, Gerling R. *Intermetallics*[J], 1999, 7(11): 1275
- [31] Gerling R, Schimansky F P. *Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 329-331: 45
- [32] Voisin T, Durand L, Karnatak N *et al.* *Journal of Materials Processing Tech*[J], 2012, 213(2): 269
- [33] Voisin T, Monchoux J P, Couret A. *Spark Plasma Sintering of Materials*[M]. Berlin: Springer, Cham, 2019: 713
- [34] Voisin T, Monchoux J P, Durand L *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2015, 17(10): 1408
- [35] Monchoux J P, Couret A, Durand L *et al.* *Metals*[J], 2021, 11(2): 322
- [36] Liu Yong, Zhou Kechao, Huang Boyun *et al.* *Materials Review*[J], 1996(4): 19
- [37] Eylon D, Froes F, Parson L. *24th Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*[C]. Lake Tahoe, NV, USA: AIAA, 1983: 586
- [38] Yin Zhongwei, Sun Yanbo, Zhang Xuhu *et al.* *Materials Review* [J], 2019, 33(7): 1099
- [39] Xu Lei(徐磊), Guo Ruipeng(郭瑞鹏), Wu Jing(吴杰) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(11): 1537
- [40] Li Jizhan(李继展). *Fundamental Study of Key Technology for TiAl Intermetallic Compound Components Fabricated by Hot Isostatic Pressing*(TiAl 金属间化合物热等静压成形关键技术基础研究)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019
- [41] Semiatin S L, Cornish G R, Eylon D. *Materials Science and Engineering A*[J], 1994, 185(1): 45
- [42] Das G, Kestler H, Clemens H *et al.* *JOM*[J], 2004, 56(11): 42
- [43] Yang J B, Teoh K W, Hwang W S. *Materials Science and Technology*[J], 1997, 13(8): 695
- [44] Wang Y X, Lin J P, He Y *et al.* *Journal of University of Science and Technology Beijing*[J], 2007, 14(3): 251
- [45] Peng Chaoqun(彭超群), Jiang Kui(江奎), He Yuehui(贺跃辉) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(6): 889
- [46] Chen Wenzhe(陈文哲). *Mechanical Behavior of Ti-48Al-2Mn-2Nb Intermetallic Compound Produced by Centrifugal Spray Deposition*(离心喷射沉积 Ti-48Al-2Mn-2Nb 的力学性能)[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 1997
- [47] Chen Wenzhe(陈文哲), Jacobs M H, Loretto M H. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 1996(3): 89
- [48] Chen Wenzhe(陈文哲), Peng Kaiping(彭开萍), Qian Quanguo(钱匡武). *Journal of Fujian University of Technology*(福建工程学院学报)[J], 2003(1): 9
- [49] Guo Zhimeng(郭志猛), Lu Boxin(芦博昕), Yang Fang(杨芳) *et al.* *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2020, 30(2): 1
- [50] Qu Xuanhui(曲选辉), Zhang Guoqing(张国庆), Zhang Lin(章林). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2014, 34(1): 1
- [51] Kim Y, Kim N J, Yoon T *et al.* *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*[J], 1999, 46(8): 882
- [52] Lu Xin(路新), Zhao Liming(赵丽明), Qu Xuanhui(曲选辉). *Materials Review*(材料导报)[J], 2006(8): 69
- [53] Zhao Liming(赵丽明), Qu Xuanhui(曲选辉), Li Shiqiong(李世琼) *et al.* *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2008(2): 134
- [54] Zhao Liming(赵丽明), Qu Xuanhui(曲选辉), He Xinbo(何新波) *et al.* *Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2008(10): 1144
- [55] Edmond I, Kevin T, Mike O. *Metal Powder Report*[J], 2005, 60(3): 38
- [56] Williams B. *Metal Powder Report*[J], 2004, 59(4): 12
- [57] Eilrich U, Neubert H. *Metal Powder Report*[J], 1995, 50(1): 34
- [58] Hu Lianxi(胡连喜), Wang Xin(王欣), Deng Taiqing(邓大庆) *et al.* *China Patent*(中国专利), ZL201310099463.3[P]. 2013
- [59] Deng Taiqing(邓大庆). *Research on Ti/Al Composite Powder Forging and Reaction Sintering*(Ti/Al 复合粉末锻造成形与反应烧结工艺研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014
- [60] Sun Yu, Wan Zhipeng, Hu Lianxi *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(8): 2080

Research Progress on TiAl Alloy Prepared by Powder Metallurgy

Chen Yuyong^{1,2}, Ye Yuan¹, Zhang Yu¹, Hu Lianxi¹, Sun Jianfei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. National Key Laboratory for Precision Hot Forming of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: TiAl alloy are high-profile advanced structural material because of its high strength-to-mass ratio and high service temperature, which has great potential in aerospace, automotive and other fields. However, TiAl alloy has poor thermal workability and is difficult to be formed by traditional methods. Powder metallurgy has a significant advantage in preparing complex TiAl alloy parts due to the characteristics of near-net forming. In recent years, researchers have done a lot of work on sintering technology of TiAl alloy powder and made some progress. The process, microstructure, mechanical properties and parts of TiAl alloy prepared by spark plasma sintering, hot isostatic pressing, hot pressing sintering, spray deposition, injection molding and powder forging in recent years were reviewed. The features and existing problems of above preparation methods were discussed. Meanwhile, some suggestions on powder metallurgy forming TiAl alloy parts and its future development were proposed.

Key words: TiAl alloy sheet; powder metallurgy; preparation technology

Corresponding author: Chen Yuyong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86418802, E-mail: yychen@hit.edu.cn