# 真空烧结温度对 Ti-44Al-2Cr-4Nb-0.2W-0.2B 合金 显微组织及力学性能的影响

# 龚思恒,董显娟,徐 勇,鲁世强

(南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330063)

摘 要:为获得细晶 TiAl 合金及有效减少传统铸造带来的内部缺陷,采用真空热压烧结工艺制备了 Ti-44Al-2Cr-4Nb-0.2W-0.2B 合金,研究了烧结温度对 TiAl 合金微观组织及力学性能的影响。结果表明:Ti、Al 元素粉 末反应合成后,经 XRD 检测,3 种烧结温度(1150、1240、1300 ℃)烧结后的合金主要由 y-TiAl 和 a<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al 2 种基体 相组成,随着烧结温度的增加,y相含量增加,a<sub>2</sub>相则减少;结合 SEM 观察发现,改变烧结温度可获得 TiAl 合金不 同典型组织,其中 1150 ℃烧结合金为近 y 组织、1240 ℃烧结为双态组织、1300 ℃烧结为近片层组织,烧结温度的升 高使得合金组织愈发均匀;配合 EDS 分析,烧结温度的升高有助于 Nb 元素在基体相中的扩散,同时合金密度随烧 结温度的升高逐步增大,当烧结温度升至 1300 ℃,合金的密度达到 4.419 g/cm<sup>3</sup>;通过力学性能检测,在1240 ℃烧 结制备的 TiAl 合金组织为细小的双态组织,显示出较好的综合力学性能,其显微硬度为 5270 MPa,在高温压缩时展 示出良好的抗压强度。

关键词: Ti-44Al-2Cr-4Nb-0.2W-0.2B 合金; 烧结温度; 显微组织; 力学性能

中图法分类号: TG146.23 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2021)08-2950-07

轻质高温结构材料在航空航天领域广受青睐,而今 常用的 Ni 基和 Ti 基高温合金的温度使用空间基本接近 上限,因此,新型高温结构材料的研发在高推重比航空 发动机制造业中显得尤为重要<sup>[1]</sup>。TiAl 基合金因其具有 高的比强度和比弹性模量,高温时仍可保持较高的强度 和刚度,同时具有良好的抗蠕变性及抗氧化能力等突出 优点而备受关注<sup>[2]</sup>,有望取代涡轮发动机中的 Ni 基高温 合金,以达到减重 20%~30%的效果<sup>[3]</sup>,被肯定为最有希 望的高温结构材料<sup>[4-7]</sup>。然而,由于 TiAl 基合金室温断 裂韧性差,低温塑性加工难等缺点限制了 TiAl 合金的广 泛应用<sup>[8]</sup>。因此,鉴于 TiAl 基合金广阔的发展前景,对 该材料制备与成形技术的研究与开发成为促进其发展应 用的重要一环。

采用常规方法制备的铸态 TiAl 基合金存在组织粗 大、内部易形成疏松缩孔、夹杂及化学成分不均匀等缺 陷<sup>[9]</sup>,而采用粉末冶金技术制备 TiAl 基合金可以使这些 问题得到有效的改善,是一种有效制备细晶 TiAl 基合金 的近净成形技术,到目前为止,已成功采用此工艺制备 了多种成分的 TiAl 合金。如杨鑫等<sup>[10]</sup>研究了 SPS 烧结 温度对 Ti-47Al-2Cr-2Nb-0.2W 合金力学性能的影响,其 中在 1100 ℃烧结获得的合金具有最优异的综合强度与 韧性; 杨冬野等[11]采用放电等离子烧结工艺制备了 Ti-45Al-6Nb-0.3W 合金,在研究烧结温度对其力学性能 影响时发现1200℃下的烧结合金室温抗压缩性能最好, 抗压强度与压缩率分别为 3012 MPa 和 40.8%; 路新等<sup>[12]</sup> 通过改变放电等离子烧结温度获得了4种典型组织的高 铌 TiAl 合金,在 1100 ℃烧结获得的合金组织为细小的 双态组织,显示出较好的室温力学性能;李达人等<sup>[13]</sup>采 用 Ti 与 TiAl, 粉末, 通过 SPS 反应烧结, 制得了组织均 匀细小的 y-TiAl 单相合金; 陈玉勇等<sup>[14]</sup>采用机械合金化 和放电等离子烧结工艺成功制备了细晶 TiAl 合金,在研 究烧结温度对所得合金力学性能影响时发现,当烧结温 度升至 950 ℃时, TiAl 合金的压缩屈服强度和断裂强度 达到最大值。目前 TiAl 基合金的粉末冶金技术绝大部分 报道的是 SPS 烧结温度对 TiAl 合金组织及其性能的影 响,而有关真空热压烧结工艺制备 TiAl 合金的报道尚且 不多,同时 SPS 设备较为昂贵。因此,为采取低成本工 艺获得细晶 TiAl 合金,本实验以高纯度 Ti、Al、Cr、 Nb、W、B 单质粉末为原材料进行真空热压烧结,并研 究烧结温度对合金组织及力学性能的影响,以期为其工

收稿日期: 2020-09-08

基金项目: 航空科学基金 (2019ZE056009); 江西省重点研发计划 (20202BBEL53012)

作者简介: 龚思恒, 男, 1994年生, 硕士生, 南昌航空大学制造工程学院, 江西 南昌 330063, E-mail: 1162731474@qq.com

第8期

程化应用提供理论依据。

## 1 实 验

本实验采用高纯度的 Ti 粉(纯度 99.7%, 粒度 48 µm)、Al 粉(纯度 99.9%, 粒度≤48 µm)、Nb 粉(纯度 99.9%, 粒度≤45 µm)、Cr 粉(纯度 99.5%, 粒度≤45 µm)、 W 粉(纯度 99.9%, 粒度≤45 µm)、B 粉(纯度 99.9%, 粒 度≤45 µm) 6 种元素粉末作为原材料。按合金名义成分 原子比配制 Ti-44Al-2Cr-4Nb-0.2W-0.2B (at%)合金粉末, 而后倒入球磨罐中,将其密封后进行抽真空、充氩气, 反复操作 3 次以上保证球磨罐内高真空度,利用行星式 球磨机进行混粉,设置球磨转速为 160 r/min, 球磨时间 为 2 h, 球料比为 10:1(不锈钢球 330 g, 粉料 33 g)。装 粉和取粉的操作均在氩气气氛下进行。图 1 为混合粉末 形貌及 XRD 图谱,从图可以看出混合后的复合粉末呈 近球状,总体分布比较均匀。

将球磨后的复合粉末填入高强度石墨烧结模具中, 置于 ZRYS-2000 多功能烧结炉中进行热压烧结,设定烧 结温度分别为 1150、1240 和 1300 ℃,温度升至 600 ℃ 左右施加 40 MPa 的轴向压力,最后在指定温度保温保 压 2 h,程序结束后随炉冷却至室温,再取出试样,烧结 工艺曲线如图 2 所示。









Fig.2 Sintering process curve

烧结合金相组成采用 XRD 分析;采用配备 EDS 系 统的场发射扫描电子显微镜对热压烧结合金的组织和相 成分进行分析;利用阿基米德排水法对烧结坯进行密度 测量;合金硬度用 HVS-1000 型数字显微硬度计进行测试, 加载载荷为 1.96 N,保压时间为 15 s,每个试样打 10 个维 氏硬度,取平均值;采用线切割机制备 *Φ*6 mm×9 mm 压 缩试样,使用 Gleeble-3800 热模拟机测试合金高温力学 性能。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 物相分析

由 Ti、Al 元素粉末反应合成的机理可知, Ti 粉 和 Al 粉在烧结过程中发生了极其复杂的反应, 二者 之间的反应模型如图 3<sup>[15]</sup>所示, 烧结过程中产生的相顺 序<sup>[16]</sup>为:

$6Ti + 6Al \rightarrow 4Ti + 2TiAl_3$ (1)	$A_{1_3}$ (1)
---	---------------

- $4Ti + 2TiAl_3 \rightarrow Ti_3Al + TiAl + 2TiAl_2$ (2)
- $Ti_3Al + 2TiAl_2 + TiAl \rightarrow 6TiAl$  (3)

对不同烧结温度制备的合金块体进行物相分析,如 图 4 所示。经 1240 和 1300 ℃热压烧结后,Ti、Al 反应 合成的亚稳相 TiAl<sub>3</sub>、TiAl<sub>2</sub>全部消失,最后只形成了 TiAl 基合金稳定的 *y*-TiAl 和 *a*<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al 基体相。所不同的是, 对 1150 ℃烧结块体进行 XRD 检测时除了含有 *y*-TiAl 和 *a*<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al 高温稳定相,还发现了 TiAl<sub>3</sub> 相的存在,这可能 是温度过低导致 TiAl<sub>3</sub> 相未能消耗殆尽。同时 XRD 图谱 中并没有发现 Nb 元素的特征峰,说明 Nb 单质已充分扩 散或固溶到各生成相中。采用绝热法根据每个相的参比 强度比(reference intensity ratio, RIR)值计算出不同烧 结温度下合金块体各相所占含量,如图 5 所示。由图 5 可知,烧结合金 *y* 相含量随烧结温度升高而增加,而*a*<sub>2</sub>



图 3 Ti/Al 元素粉末反应合成示意图

Fig.3 Schematic diagram of reaction synthesis of Ti/Al element  $powder^{[15]} \label{eq:powder}$ 





Fig.4 XRD patterns of alloy blocks at different sintering temperatures

相含量随烧结温度升高有所降低,董多等<sup>[17]</sup>在研究 SPS 烧结温度对 Ti-45Al-8Nb 合金组织影响时也得出此结果。 由于原子扩散速度随烧结温度升高而加快,反应式(3)就 越充分,导致 Ti<sub>3</sub>Al 更多地朝着 TiAl 反应转变,这点也 可由图 4 中各温度 γ-TiAl 与 α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al 的峰强比得知。

## 2.2 显微组织分析

图 6 为不同热压温度下 Ti-44Al-2Cr-4Nb-0.2W-0.2B 合金的显微组织,可见合金的显微组织形貌随烧结温度 的改变发生了显著变化。1150 ℃处于共析点(*T*<sub>e</sub>)附近,*a*<sub>2</sub> 相晶粒形核与长大受到限制,在随后的冷却过程中形成





Fig.5 Contents of each phase in the alloys at different sintering temperatures

由大量细小的y等轴晶和少量等轴 $a_2$ 相组成的近y组织, 晶粒尺寸在 10~15 µm 之间; 1240 ℃在相图中处于 a+y 两相区中间位置,高于共析温度 Te,较多的 y 相转变为 α相,即 α+γ 两相区高温无序化转变形成 α相,由于在 α+γ两相区停留时间过长,导致 γ相在 α相中形核并朝 着 γ/α 片状结构演变, 在随后的冷却过程中, 当冷却温 度达到  $T_e$ 点时, a 相内部发生 a  $\rightarrow a_2 + \gamma$  共析转变, 二者 相互竞争生长,形成更稳定细小的 α<sub>2</sub>/γ 片层组织,最终 获得大约相同体积分数的 α<sub>2</sub>/y 片层晶团和等轴 y 晶粒组 成的双态组织,片层尺寸在 30~35 µm 之间; 1300 ℃略 低于 T<sub>a</sub>转变温度,在此温度下烧结合金主要由大量块状  $\alpha$ 相和少量  $\gamma$  组成,冷却后获得由大部分片层(L( $\alpha_2/\gamma$ ))和 些许分布在片层晶团间的等轴 y 晶粒构成的近片层组 织,片层较 1240 ℃烧结获得的双态组织片层要大,片层 尺寸在 75~80 µm 之间,这是 y 晶粒的减少对片层生长限 制降低的缘故。图 6b 中存在白亮区,结合图 7 能谱分析 结果可知,该白亮区为 Nb 富集区。随着烧结温度的升 高, 白亮区范围逐渐减小, 表明 Nb 元素随温度升高扩 散越充分,在基体组织中分布越均匀。从图 6d 和 6f 中 发现 Nb 富集区有明显片层存在, Chen 等<sup>[18]</sup>研究表明高 Nb 含量降低了合金的  $T_a$ 值,所以, Nb 元素富集有利于 片层组织的形成与长大。

#### 2.3 室温性能对比

图 8 给出了烧结温度对合金密度与硬度的影响。从 图 8 可以看出,随着烧结温度的提升,合金密度也在相 应的增大。由于在升温过程中粉体发生软化,在压力的 作用下,导致粉末塑性流动或局部破裂,碎裂的物质将 向 颗 粒 之 间 的 间 隙 处 填 充 ,根 据 扩 散 系 数 通 式 *D*<sub>v</sub>=*D*<sub>0</sub>exp[-*Q*/*KT*],原子的扩散迁移速度随烧结温度的升



图 6 不同热压温度下烧结合金的显微组织

Fig.6 Microstructures of sintered alloys at different hot pressing temperatures: (a, b) 1150 °C, (c, d) 1240 °C, and (e, f) 1300 °C





高而加快,导致粉末之间烧结颈不断扩大,孔隙收缩率 也越快,合金的致密化程度愈高,在 1300 ℃时密度达 到 4.419 g/cm<sup>3</sup>。

相比之下 3 种不同温度烧结合金的硬度值却有所变 化,随着烧结温度的升高呈现出先增大后减小的趋势, 这主要是由不同烧结温度得到不同组织造成的。1150 ℃ 烧结得到的近 y 组织以细小的 y 晶粒为主,但由于烧结 温度过低得到的组织并不均匀,加之密度偏低,烧结合 金处于致密度较低状态,残留孔隙导致晶间结合力减弱, 因此硬度较低; 当烧结温度升至 1240 ℃时,等轴 y 相向 更稳定的 α<sub>2</sub>/y 层片晶团转变,室温状态下 α<sub>2</sub> 相较 y 相具 有更高的硬度<sup>[19,20]</sup>,同时双态组织具有优异的强度,故 硬度有所增加,达到了 5270 MPa;在 1300 ℃烧结时, 反应更加充分,片层组织长大,形成的大尺寸片层有 取向性,导致其硬度分布不均匀<sup>[21]</sup>,故硬度下降。

#### 2.4 高温性能对比

图 9 为不同烧结温度下的 TiAl 合金的高温压缩应力 -应变曲线。其中图 9a 压缩参数为 1100 ℃/0.001 s<sup>-1</sup>,9b 为 1200 ℃/0.001 s<sup>-1</sup>,不同烧结温度下的 TiAl 合金表现 出不同的高温性能。





Fig.8 Density and hardness of alloys at different sintering temperatures



图 9 不同温度烧结的合金高温压缩应力-应变曲线

Fig.9 High-temperature compressive stress-strain curves of alloys sintered at different temperatures: (a) 1100 °C/0.001 s<sup>-1</sup>; (b) 1200 °C/0.001 s<sup>-1</sup>

在 1100 ℃/0.001 s<sup>-1</sup>压缩时,烧结温度为 1240 和 1300 ℃的合金抗压缩强度均高于烧结温度为 1150 ℃ 的合金,1240 ℃烧结合金的抗压缩强度与 1300 ℃烧结 合金的几乎一样,约为 122.51 MPa,但应力-应变曲线软 化效果更大(如图 9a 所示)。结合图 10 压缩后的合金金 相组织发现,1240 ℃烧结合金经高温压缩后发生动态再 结晶程度比 1300 ℃烧结合金的更明显,且再结晶组织更 细小、均匀(如图 10b、10c 所示)。1150 ℃烧结合金的抗 压缩强度最低,为 77.18 MPa,其压缩后的组织明显长 大(如图 10a 所示),这种长大可能是由原始 y 晶粒长大 并吞食动态再结晶 y 晶粒而形成的。同时,从图 10 中 压缩后的试样宏观图片来看,1150 ℃烧结合金和 1300 ℃烧结合金的鼓形明显,且有不同程度的微裂纹, 而1240 ℃烧结合金压缩后试样比较均匀,且表面无微 裂纹。

在 1200 ℃/0.001 s<sup>-1</sup>压缩时,烧结温度对 TiAl 合金的高温压缩性能影响显得尤为突出(如图 9b 所示)。在 1240 ℃烧结的合金抗压缩强度显示出最大值,为46.05 MPa,而烧结温度为 1150 和 1300 ℃的合金抗压缩强度 相差无几,均明显低于 1240 ℃烧结的合金。这是由于 1150 ℃烧结合金组织不均匀(如 6a,6b 所示),导致抗压 缩强度降低;从图 6c,6d 可看出 1240 ℃烧结合金组织 较为致密,无明显孔洞,同时形成的片层组织具有高的 高温强度<sup>[22]</sup>,因此烧结试样的抗压缩强度也相应提高;



图 10 不同温度烧结合金经 1100 ℃/0.001 s<sup>-1</sup>压缩后的组织及宏观形貌

Fig.10 Microstructures and macro morphologies of sintered alloys at different temperatures after 1100℃ compression: (a) 1150 ℃, (b) 1240 ℃, and (c) 1300 ℃

1300 ℃烧结合金片层组织发生粗化(如图 6e, 6f 所示), 其高温强度迅速下降<sup>[23]</sup>,从而造成 1300 ℃烧结合金抗 压缩强度降低。

# 3 结 论

 1)不同烧结温度得到 TiAl 合金不同典型组织,其 中 1150 ℃烧结合金组织为近 y 组织(NG),1240 ℃烧结 合金组织为双态组织(DP),1300 ℃烧结合金组织为近片 层组织(NL),与一般的铸态组织相比,其晶粒细化至少 1 个数量级以上。

2) 热压烧结后的合金主要由 γ-TiAl 和 α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al 基体 相组成,随着烧结温度升高,γ相含量增加,α<sub>2</sub>相含量 减少,同时 Nb 元素扩散更加均匀,合金密度也随烧结 温度的升高增大。

3) 经室温及高温力学性能比较,1240 ℃热压烧结 合金显示出较好的综合力学性能,获得最高硬度值 5270 MPa,经1100 ℃/0.001 s<sup>-1</sup>和1200 ℃/0.001 s<sup>-1</sup>压缩 后,1240 ℃烧结合金均表现出最高抗压缩强度,分别为 122.51 和 46.05 MPa。结合试样压缩后的组织及宏观形 貌,发现1240 ℃烧结合金压缩后再结晶组织细小、均匀, 且宏观试样无明显鼓形,表面无缺陷。

### 参考文献 References

- [1] Fu Yongming(符永明), Liu Wei(刘 伟), Zong Wei(宗 伟) et al.
  Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J],
  2013, 42(2): 400
- [2] Gerling R, Clemens H, Schimansky F P. Advanced Engineering Materials[J], 2004, 6(12): 23
- [3] Chen Gang(陈 刚), Jiang Yijun(江义军). Sichuan Nonferrous Metals(四川有色金属)[J], 2014(4): 60
- [4] Dimiduk D M. Materials Science and Engineering A[J], 1999, 263(2): 281
- [5] Loria E A. Intermetallics[J], 2000, 8(9): 1339
- [6] Zhang Ji(张 继), Zhong Zengyong(仲增鏞). *Materials China* (中国材料进展)[J], 2010, 29(2): 9
- [7] Zhang W J, Reddy B V, Deevi S C. Scripta Materialia[J], 2001, 45(6): 645

- [8] Bir M R, Chernova L, Bartsch M. Acta Materialia[J], 2010, 58(17): 5834
- [9] Tetsui T. Rare Metals[J], 2011, 30(1): 294
- [10] Yang Xin(杨 鑫), Ma Wenjun(马文君), Wang Wanlin(王婉琳) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(9): 2994
- [11] Yang Dongye(杨冬野), Tian Wenqi(田文琦), Li Jiuxiao(李九霄) et al. Mechanical Engineering Materials(机械工程材料)[J], 2020, 44 (06): 28
- [12] Lu Xin(路 新), He Xinbo(何新波), Qu Xuanhui(曲选辉). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(12): 2231
- [13] Li Daren(李达人), Xu Shunyou(徐顺有), Cai Yixiang(蔡一湘) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工 程)[J], 2013, 42(S2): 277
- [14] Chen Yuyong(陈玉勇), Yang Fei(杨 非), Kong Fantao(孔凡涛) et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2010(04): 1
- [15] Liu Hung-wei, Plucknett Kevin P. Advanced Powder Technology[J], 2016, 28: 314
- [16] Wang G X, Dahms M. Powder Metallurgy International[J], 1992, 24(4): 219
- [17] Dong Duo(董 多), Su Yongjun(苏勇君), Zhu Dongdong(朱冬 冬) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料 与工程)[J], 2019, 48(12): 4101
- [18] Chen G L, Wang J, Ni X et al. Intermetallics[J], 2005, 13(3):329
- [19] Gebhard S, Pyczak F, Goeken M. Materials Science & Engineering[J], 2009, 523(1-2): 235
- [20] Schloffer M, Iqbal F, Gabrisch H et al. Intermetallics[J], 2012, 22: 231
- [21] Zhang Peng(张 鹏). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013
- [22] Zeng Shangwu(曾尚武). Thesis for Doctorate(博士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016
- [23] Zhang Hao(张 浩). Thesis for Doctorate(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011

## Effect of Vacuum Sintering Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-44Al-2Cr-4Nb-0.2W-0.2B Alloy

Gong Siheng, Dong Xianjuan, Xu Yong, Lu Shiqiang

(National Defense Key Disciplines Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**Abstract:** In order to obtain fine-grained TiAl alloy and effectively reduce internal defects caused by traditional casting, in this paper, the Ti-44Al-2Cr-4Nb-0.2W-0.2B alloy was prepared by vacuum hot pressing sintering process, and the effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of TiAl alloy was studied. The results show that according to Ti and Al element powder reaction synthesis mechanism, the alloys sintered at three temperatures (1150, 1240, 1300 °C) are mainly composed of  $\gamma$  and  $\alpha_2$  phases after XRD inspection. With the increase of sintering temperature, the content of  $\gamma$  phase increases, and that of  $\alpha_2$  phase decreases. Combined with SEM observation, it is found that different typical structures of TiAl alloy can be obtained by changing the sintering temperature. The sintered alloy at 1150 °C with a near-gamma structure, at 1240 °C with a dual-state structure, and at 1300 °C with a near-lamellar structure, the microstructure becomes more uniform with the increasing sintering temperature. With EDS analysis, the density of the alloy increases gradually and the diffusion of Nb element in the matrix phase is promoted with the increasing sintering temperature. When the sintering temperature rises to 1300 °C, the density of the alloy reaches to 4.419 g/cm<sup>3</sup>. Through mechanical property testing, the TiAl alloy sintered at 1240 °C shows better comprehensive mechanical properties with a microhardness of 5270 MPa at room temperature and good compressive strength at high temperatures. **Key words:** Ti-44Al-2Cr-4Nb-0.2W-0.2B alloy; sintering temperature; microstructure; mechanical properties

\_\_\_\_\_

Corresponding author: Dong Xianjuan, Ph. D., Professor, School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, E-mail: dxj3@163.com