

# V 元素掺杂对粉末冶金 $Ti_2AlNb$ 合金显微组织的影响

李 博<sup>1</sup>, 王俊勃<sup>1</sup>, 刘江南<sup>1</sup>, 窦 博<sup>1</sup>, 黄 晟<sup>1</sup>, 王振楠<sup>1</sup>, 梅金娜<sup>2</sup>

(1. 西安工程大学, 陕西 西安 710048)

(2. 苏州热工研究院有限公司, 江苏 苏州 215004)

**摘要:** 采用高能球磨法和放电等离子烧结技术 (SPS) 制备  $Ti_2AlNb$  合金, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对合金显微组织及相结构进行表征, 分析 V 元素掺杂对  $Ti_2AlNb$  合金显微组织的影响。研究表明,  $Ti_2AlNb$  预合金粉末球磨后出现胞状晶, 经退火后胞状晶显著长大。掺杂 V 元素后, V 原子占据 O 相中原本 Ti 原子的位置, hcp 结构向 bcc 结构的转化受到抑制, O 相组织由针状趋于圆润并均匀分布, 出现均匀层片状网篮组织,  $\alpha_2$  相与 O 相含量增加; 当 V 含量为 2% (原子分数) 时,  $Ti_2AlNb$  合金中  $\alpha_2$  相的含量最高。

**关键词:**  $Ti_2AlNb$  合金; V 掺杂; 粉末冶金; 显微组织; O 相

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2022)02-024-05

## Effect of V Element Doping on Microstructure of Powder Metallurgy $Ti_2AlNb$ Alloy

Li Bo<sup>1</sup>, Wang Junbo<sup>1</sup>, Liu Jiangnan<sup>1</sup>, Dou Bo<sup>1</sup>, Huang Sheng<sup>1</sup>, Wang Zhennan<sup>1</sup>, Mei Jinna<sup>2</sup>

(1. Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

(2. Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, China)

**Abstract:**  $Ti_2AlNb$  alloy was prepared by high-energy ball milling and spark plasma sintering (SPS). The microstructure and phase structure of  $Ti_2AlNb$  alloy were characterized by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffractometer (XRD). The effect of V element doping on the microstructure of  $Ti_2AlNb$  alloy was also analyzed. The results show that  $Ti_2AlNb$  pre-alloyed powder appears cellular crystals after ball milling, and the cellular crystals grow obviously after annealing. After doping with V element, V atoms occupy the original position of Ti atoms in the O phase, the structure conversion of hcp to bcc is inhibited, the structure of O phase tends to be rounded and evenly distributed from needle-like, and a uniform lamellar mesh basket structure appears. The content of  $\alpha_2$  phase and O phase in the alloy is increased. When the content of V element is 2% (atomic fraction), the content of  $\alpha_2$  phase in  $Ti_2AlNb$  alloy is the highest.

**Key words:**  $Ti_2AlNb$  alloy; V-doped; powder metallurgy; microstructure; O phase

$Ti_2AlNb$  合金为 Ti-Al 系金属间化合物合金, 在高温状态下具有较高的强度、优异的抗蠕变性能及断裂韧性, 是国内外先进航空发动机关键部件的优选材料之一<sup>[1-3]</sup>。 $Ti_2AlNb$  合金以正交结构 O 相为基础相, 主要组成相包括  $\alpha_2$  相、B2 相和 O 相。其中,

$\alpha_2$  相化学组成为  $Ti_3Al$  或  $(Ti, Nb)_3Al$ , 具有 hcp 结构; B2 相化学组成为 Ti 中固溶 Nb、Al 元素, 属于有序 bcc 结构; O 相的化学组成为  $Ti_2AlNb$ , 是具有 Cmcm 空间群的三元有序正交晶体结构。

目前, 主要采用精密铸造或锻造 + 焊接工艺制备  $Ti_2AlNb$  合金构件, 但因构件结构复杂, 存在难以完全解决的缩孔、疏松、成分偏析等问题, 导致废品率高且构件使用可靠性受到影响<sup>[4]</sup>。

粉末冶金技术能够有效解决上述工艺中存在的问题, 但若烧结工艺选择不当会导致粉末被氧化继而试

收稿日期: 2021-10-14

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2018GY-110); 西安市重大科技成果转化及产业化项目(20GXSF0010); 国家级大学生创新创业训练项目(201910709005)

通信作者: 王俊勃(1966—), 男, 教授。

样发生脆裂。放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)是一种新型粉末冶金技术,通过真空脱气处理可有效避免烧结过程中粉末元素被氧化,是制备  $Ti_2AlNb$  合金的主要方法之一。目前,相关研究主要集中在通过成分优化和改进热处理工艺来提高  $Ti_2AlNb$  合金的综合性能<sup>[5-9]</sup>。已有研究表明<sup>[10-12]</sup>,掺杂 V 元素可提供额外的载流子,进而影响金属的结晶行为,提高  $Ti_2AlNb$  合金的非晶稳定性,从而改善其塑性。但关于 V 掺杂量对  $Ti_2AlNb$  合金显微组织影响机理的研究尚不完善。

本研究首先采用高能球磨法制备掺杂 V 元素的  $Ti_2AlNb$  预合金粉末,再利用 SPS 工艺制备  $Ti_2AlNb$  合金,并对其显微组织及相结构进行研究,以探究 V 元素掺杂量对  $Ti_2AlNb$  合金显微组织的影响机理。

## 1 实 验

以 Al-Ti 合金粉(粒径  $75\ \mu\text{m}$ )、Ti 单质粉、Nb 单质粉、V 单质粉为原料,采用湿法高能球磨工艺制备  $Ti_2AlNb$  预合金粉末。分散剂为无水乙醇,大、中、小磨球比例为 1:1:1。表 1 为  $Ti_2AlNb$  预合金粉末的化学成分配比。

表 1  $Ti_2AlNb$  预合金粉末的化学成分配比(at%)

Table 1 Chemical composition of  $Ti_2AlNb$  pre-alloyed powder

Alloy	Ti	Al	Nb	V
$Ti_2AlNb-0V$	Bal.	22	27	0
$Ti_2AlNb-1V$	Bal.	22	26	1
$Ti_2AlNb-2V$	Bal.	22	25	2
$Ti_2AlNb-3V$	Bal.	22	24	3

将  $Ti_2AlNb$  预合金粉末置入模具中进行冷压成型,成型压力 600 MPa,保压时间 5 min。对冷压成

型后的压坯进行  $200\ ^\circ\text{C}/2\ \text{h}$  退火处理,以降低压坯内应力。采用 SPS 工艺制备  $Ti_2AlNb$  合金,烧结温度  $1050\ ^\circ\text{C}$ ,烧结压力 24 MPa,保温时间 20 min。图 1 为  $Ti_2AlNb$  合金制备工艺示意图。

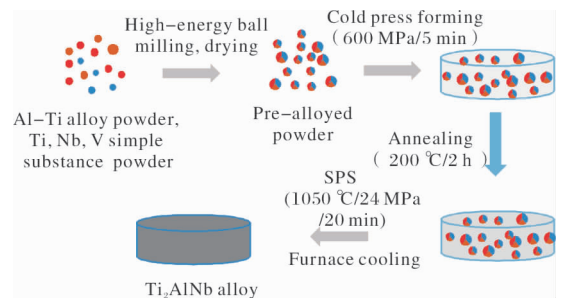


图 1  $Ti_2AlNb$  合金制备工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of  $Ti_2AlNb$  alloy

利用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)对  $Ti_2AlNb$  预合金粉末及烧结合金的显微组织、微区成分和物相结构进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预合金粉末的组织变化

图 2 为  $Ti_2AlNb$  预合金粉末球磨前、球磨后及退火后的微观形貌。从图 2 可以看出,球磨前粉末呈不规则的块状,球磨后粉末出现细小的胞状晶,胞状晶直径为  $3\sim 6\ \mu\text{m}$ 。经过  $200\ ^\circ\text{C}/2\ \text{h}$  退火后,粉末的胞状晶尺寸与分布较为均匀,直径为  $5.6\sim 18.6\ \mu\text{m}$ 。对比图 2b、2c 可以看出,退火后粉末的胞状晶显著长大。

图 3 为  $Ti_2AlNb$  预合金粉末在球磨与退火处理过程中微观形貌变化的示意图。球磨过程中,合金粉末发生了冷焊、断裂、复合过程<sup>[5]</sup>。 $Ti_2AlNb$  预合

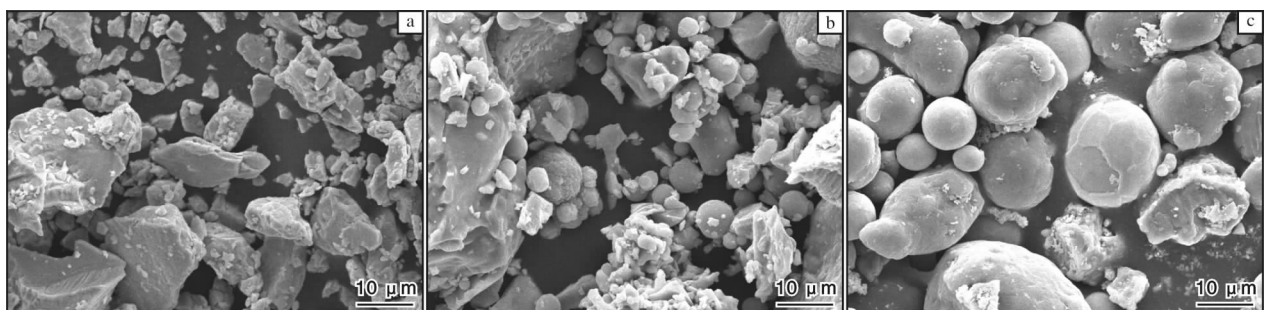


图 2  $Ti_2AlNb$  预合金粉末的微观形貌

Fig. 2 Micro-morphologies of  $Ti_2AlNb$  pre-alloyed powder: (a) before ball milling; (b) after ball milling; (c) after cold press forming and annealing

金粉末承受了来自高能球磨的能量,使得粉末内部产生内应力<sup>[13]</sup>。退火过程中,内应力得以释放<sup>[9]</sup>,胞状晶获得生长。

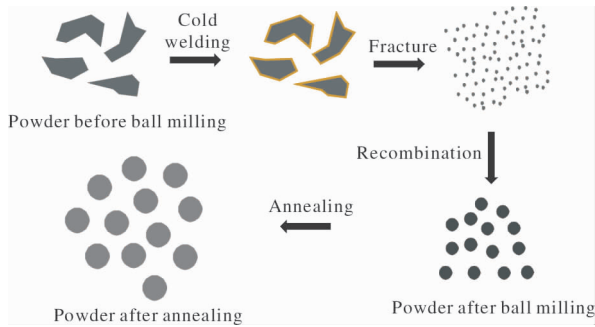


图3  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  预合金粉末微观形貌变化示意图

Fig. 3 Schematic diagram of micro-morphology change of  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  pre-alloyed powder

图4为退火后 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 预合金粉末的XRD图谱。从图4可以看出,预合金粉末以bcc结构的 $\beta$ 相为主,没有氧化物相存在。这说明 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 预合金粉末未发生氧化,可以进行SPS热压烧结<sup>[14]</sup>。

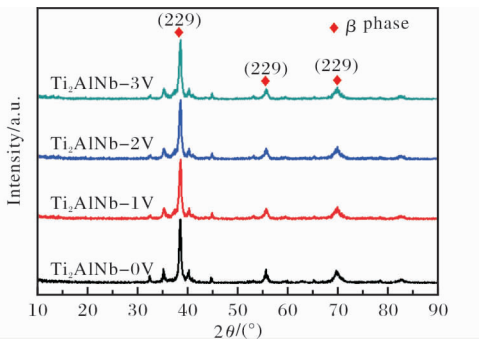


图4 退火后 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 预合金粉末的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  pre-alloyed powder after annealing

## 2.2 V元素对 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 合金组织的影响机理分析

V元素掺入Ti基合金中易形成共价键,达到强化晶界强度的作用。根据V元素在Ti-Al系合金中的基本特性<sup>[15-17]</sup>,提出一种新的假设:

(1) V元素的掺入对合金的结晶方式有很大影响。携带载流子的V原子会占据O相(Cmcm三元正交结构)中原本Ti原子的位置,造成晶格畸变,如图5所示。

(2) 图6为V元素掺入对 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 合金相变的影响示意图。掺入V元素后, $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 合金中hcp结构向bcc结构转化受阻,以下转变受到抑制:

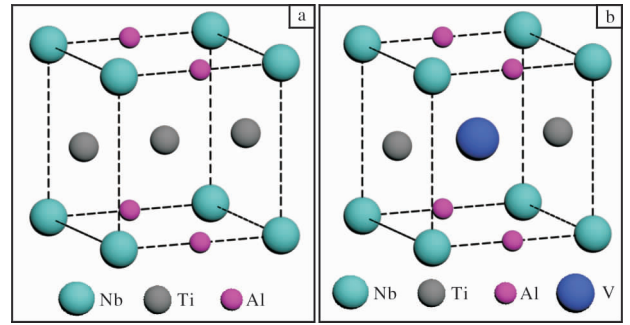


图5 O相结构示意图

Fig. 5 Schematic diagrams of O phase structure: (a) no V doping; (b) V doping

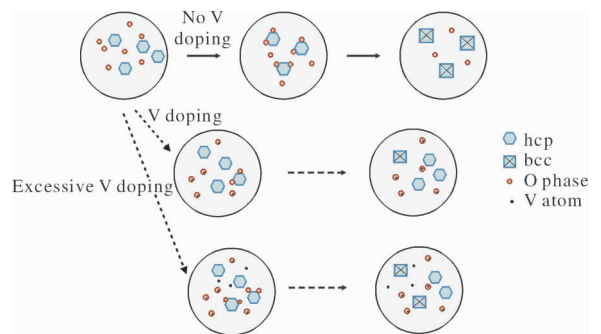
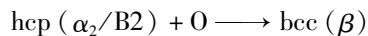


图6 掺杂V元素对 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 合金相变的影响示意图

Fig. 6 Effect of V-doped on phase transformation of  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy



基于以上假设,对V含量0%~3%(原子分数,下同)的 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 合金分别进行XRD、SEM及EDS分析,验证假设的合理性。

### 2.2.1 XRD分析

图7为不同V含量 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 合金的XRD图谱。从图7可以看出,无V的 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 合金中有少量 $\alpha_2$ 、B2和O相存在。添加V元素后,合金中出现大量新生 $\alpha_2$ 相( $\alpha'$ 相),且O相衍射峰强度增大,说明适量添加V元素对合金中 $\alpha_2$ 相与O相的形成具有增强作用。V含量为2%时, $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 合金的 $\alpha_2$ 相衍射峰强度最大,V含量增大到3%时, $\alpha_2$ 相衍射峰强度明显降低。

以上各相含量随V含量变化的特征与V原子填补Ti原子位置造成晶格畸变的机制相符,表明了假设(1)占位机制的合理性。被占据的Ti位置有限,当Ti位置被全部占据时,抑制hcp结构向bcc结构转变的作用达到最大。随着V含量的继续增大,V原子无法占据更多点位,只能游离于O相之外,抑

制作用减弱, α<sub>2</sub> 相含量降低。因 O 相存在于 B2 相 (hcp 结构) 上, 其含量也相应降低。

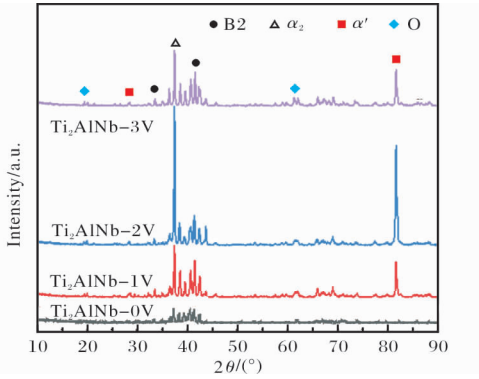


图 7 不同 V 含量 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of Ti<sub>2</sub>AlNb alloy with different V contents

2.2.2 微观形貌及能谱分析

为进一步探究 V 元素对 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金组织中相的影响及假设的合理性, 结合 XRD 物相分析结果, 对 4 组 SPS 烧结试样进行微区成分分析。图 8 为不同 V 含量 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的显微组织及能谱分析结果。在相同 SPS 烧结工艺下, 不含 V 的 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金各

相边界明显, 基体部分有少量针状晶出现。随着 V 元素含量的增加, 边界尖锐的长条状组织逐渐转变为分布均匀且边界圆润的块状组织, 当 V 含量为 3% 时, Ti<sub>2</sub>AlNb 合金中出现了网篮组织, 基体中分布有细小均匀的层片组织。

由图 8a 可知, A 区域 Ti 元素含量达 94.69%, 以 Ti 单质相为主, 伴有少量 α<sub>2</sub> 相; B 区域主要成分为 (Ti, Nb)<sub>3</sub>Al 与 Ti<sub>2</sub>AlNb, 结合 XRD 分析结果, 为 B2 相与 O 相(基体部分为 B2 相, 针状晶为 O 相)。由图 8b 可知, A 区域为有 V 元素掺杂的 O 相与少量 α<sub>2</sub> 相, B 区域为 B2 相与 α<sub>2</sub> 相。结合 XRD 分析结果, B 区域的 α<sub>2</sub> 相为添加 V 元素后产生的新生 α<sub>2</sub> 相。由图 8c 可知, Ti<sub>2</sub>AlNb-2V 合金与 Ti<sub>2</sub>AlNb-1V 合金组织及其相应区域元素比例相似, A 区域为含有 V 元素的 O 相与少量未转化完全的 α<sub>2</sub> 相, B 区域为 B2 相与 α<sub>2</sub> 相。由图 8d 可知, Ti<sub>2</sub>AlNb-3V 合金组织中出现了均匀层片状网篮组织。能谱结果显示 A 区域的 Al 元素含量为 76.66%, 且无 V 元素分布, 主要为 TiAl<sub>3</sub>; B 区域元素比例接近于 Ti<sub>2</sub>AlNb 与 Nb<sub>3</sub>Al, 主要相为 O 相 + α<sub>2</sub> 相, 表明 V 主要聚集于 B 区域的 O 相, 即均匀层片组织中。

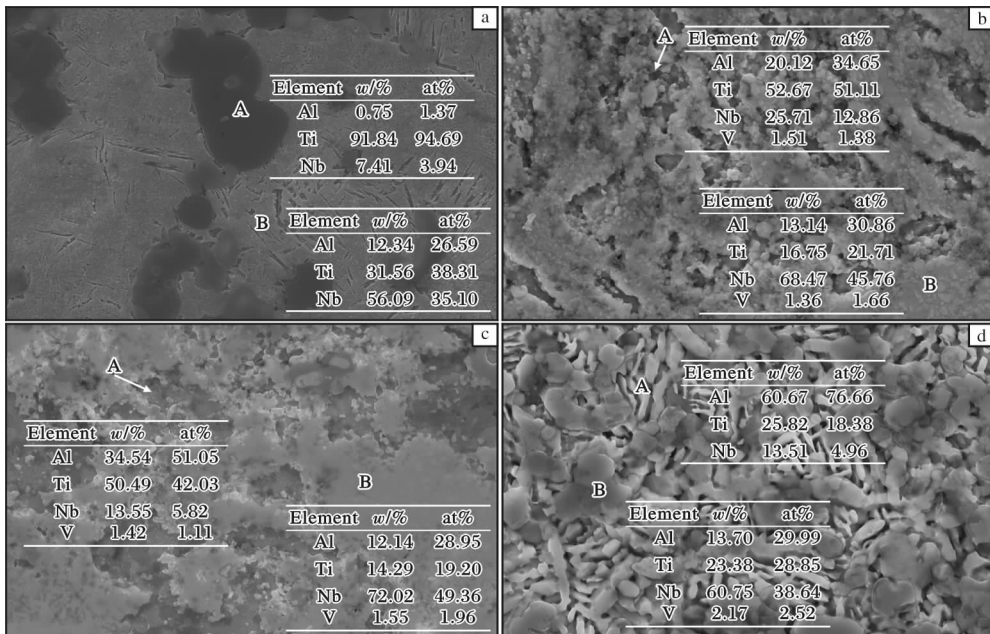


图 8 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的显微组织及能谱分析结果

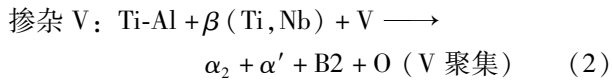
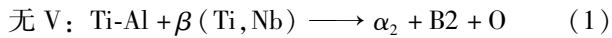
Fig. 8 Microstructures and EDS analysis results of Ti<sub>2</sub>AlNb alloy: (a) Ti<sub>2</sub>AlNb-0V; (b) Ti<sub>2</sub>AlNb-1V; (c) Ti<sub>2</sub>AlNb-2V; (d) Ti<sub>2</sub>AlNb-3V

能谱分析表明, V 元素均聚集于 O 相存在的区域, 表明 V 元素对合金的影响作用于 O 相, 即假设

中的空位影响机制作用于 O 相, 并因此影响了 hcp 结构向 bcc 结构的转变。此外, 随 V 元素掺杂量的

提升, O 相区域的 Ti 元素比例下降, 验证了 V 作用于 O 相且替代了其中的 Ti 元素这一假设的可能性。

由以上分析可知,  $Ti_2AlNb$  合金在 SPS 烧结过程中的相转变如下。



### 3 结 论

(1)  $Ti_2AlNb$  预合金粉未经高能球磨后出现细小胞状晶, 退火后粉末内应力得以释放, 胞状晶长大。

(2) V 元素的掺杂对  $Ti_2AlNb$  合金的相转变有显著影响。V 元素会影响  $Ti_2AlNb$  合金的结晶方式, 抑制 hcp 结构向 bcc 结构转变, 使  $\alpha_2$  相与 O 相含量增加, 且当 V 含量为 2% 时转变抑制作用最强,  $\alpha_2$  相含量最高。

(3) V 元素的掺杂对  $Ti_2AlNb$  合金的显微组织有显著影响。随着 V 含量增大,  $Ti_2AlNb$  合金中针状 O 相组织趋向于圆润并均匀分布, 当 V 含量为 3% 时出现均匀层片状网篮组织。

#### 参考文献 References

- [1] Liu Y T, Zhang Y Z. Microstructure and mechanical properties of TA15- $Ti_2AlNb$  bimetallic structures by laser additive manufacturing[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2020, 795: 140019.
- [2] 刘巧沐, 吴杰, 陈玉龙, 等. 热等静压温度和粉末粒度对  $Ti_2AlNb$  合金组织与性能的影响[J]. *材料研究学报*, 2019, 33(3): 161 - 169.
- [3] 吴杰, 徐磊, 卢斌, 等. 粉末冶金  $Ti_2AlNb$  合金的制备及持久寿命[J]. *材料研究学报*, 2014, 28(5): 387 - 394.
- [4] 沈军, 冯艾寒.  $Ti_2AlNb$  基合金微观组织调制及热成形研究进展[J]. *金属学报*, 2013, 49(11): 1286 - 1294.
- [5] Germann L, Banerjee D, Guédou J Y, et al. Effect of composition of the mechanical properties of newly developed  $Ti_2AlNb$ -based titanium aluminide[J]. *Intermetallics*, 2005,

13(9): 920 - 924.

- [6] 吴杰. 粉末冶金  $Ti-22Al-24Nb-0.5Mo$  合金的制备和性能调控[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- [7] 何永胜, 胡锐, 罗文忠, 等. 热处理对近  $\beta$  锻造的多元  $Ti_2AlNb$  基合金组织和性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(11): 3460 - 3467.
- [8] 胡新煜, 张娇娇, 王俊勃, 等. 粉末冶金  $Ti-22Al-25Nb-2V$  合金的烧结工艺对其组织结构的影响[J]. *纺织高校基础科学学报*, 2019, 32(4): 96 - 102.
- [9] 胡新煜, 张娇娇, 王俊勃, 等. 热处理对  $Ti-22Al-25Nb-2V$  合金显微组织及性能的影响[J]. *西安工程大学学报*, 2019, 33(4): 446 - 451.
- [10] 陈静, 姜国政, 林鑫, 等. 激光立体成形  $Ti_2AlNb$  基合金的组织 and 相结构[J]. *中国激光*, 2010, 37(2): 593 - 598.
- [11] 杜刚, 崔林林, 雷强, 等. O 相合金  $Ti_2AlNb$  的研究进展[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(1): 68 - 73.
- [12] 郭和平, 曾元松, 李志强. O 相合金  $Ti_2AlNb$  的超塑性研究进展[J]. *航空制造技术*, 2009(10): 64 - 67.
- [13] Zhang H Y, Zhang Y R, Liang H Y, et al. Effect of the primary O phase on thermal deformation behavior of a  $Ti_2AlNb$ -based alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 846: 156458.
- [14] Zhang N B, Sun D L, Han X L, et al. Effect of spark plasma sintering temperatures on microstructure and mechanical properties of in-situ ( $La_2O_3 + TiB$ )/ $Ti_2AlNb$  composites with a tailored three-dimensional network architecture[J]. *Materials Science and Engineering*, 2020, 772: 138769.
- [15] Zavodov A V, Medvedev P N, Nochovnaya N A. Effects of dislocation density and concentration of vacancies on growth of o-phase in  $Ti_2AlNb$ -based alloy [J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 2021, 62(3): 609 - 614.
- [16] Banerjee D, Gogia A K, Nandi T K, et al. A new ordered orthorhombic phase in a  $Ti_3AlNb$  alloy[J]. *Acta Metallurgica*, 1988, 36(4): 871 - 882.
- [17] 叶建峰, 秦铭哲, 肖清泉, 等. Ti, V, Co, Ni 掺杂二维  $CrSi_2$  材料的电学、磁学及光学性质的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2021, 70(22): 281 - 297.