

反应烧结高 Nb-Al₃Ti 合金的组织演变机理

黄 磊¹, 王俊勃¹, 刘江南¹, 张娇娇¹, 吴天栋², 李环宇¹, 杨振雷¹

(1. 西安工程大学, 陕西 西安 710048)

(2. 西工大超晶科技发展有限责任公司, 陕西 西安 710086)

摘要:采用放电等离子热压烧结技术(PS)制备高 Nb-Al₃Ti 合金, 研究了 315 和 645 °C 预烧结处理以及 885 ~ 1130 °C 范围内不同反应烧结温度对 Al₃Ti 合金显微组织的影响, 分析了不同烧结温度下合金组织的变化过程并绘制组织转变示意图。结果表明, 经过 315 与 645 °C 的预烧结处理, 原料颗粒表面氧化物溶解并发生固相扩散生成少量的 Al₃Ti 使相界钝化; 885 ~ 1130 °C 的反应烧结过程主要发生液相烧结与晶粒生长, 熔融液相 Al 与难熔 Ti、Nb₂Al 的相界处发生包晶反应生成 Al₃Ti 和 Al₃Nb, 新生 Al₃Ti 相阻碍 Al 元素扩散使内部与 Ti 反应的 Al 含量降低导致 Al₂Ti 的生成; 随着烧结温度升高, 反应速率加快, 反应原料快速完成合金化过程并进行晶粒生长, Al₃Ti 与 Al₃Nb 的晶体结晶度得到提高。

关键词:粉末冶金; 放电等离子热压烧结; Al₃Ti 金属间化合物; 显微组织

中图分类号: TF124

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2021)02-014-06

Microstructure Evolution Mechanism of High Nb Content Al₃Ti Alloy by Reaction Sintering

Huang Sheng¹, Wang Junbo¹, Liu Jiangnan¹, Zhang Jiaoqiao¹, Wu Tiandong², Li Huanyu¹, Yang Zhenlei¹

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

(2. Xi'an Super Crystal Sci-Tech Development Co., Ltd., Xi'an 710086, China)

Abstract: A high Nb content Al₃Ti alloy was prepared by spark plasma sintering technology to study the effects of 315 °C and 645 °C pre-sintering and different reaction sintering temperatures at 885–1130 °C on the microstructure of Al₃Ti alloy. The microstructure transformation process at different sintering temperatures was analyzed and the schematic diagram of microstructure transformation was drawn. The results show that after the pre-sintering treatment at 315 and 645 °C, the surface oxide of the raw material particles dissolves, and the solid phase diffusion occurs and a small amount of Al₃Ti is generated to make the phase boundary passivation. The liquid-phase sintering and grain growth occurs in the reaction sintering process at 885–1130 °C, the peritectic reaction between molten Al and refractory Ti and Nb₂Al results in the formation of Al₃Ti and Al₃Nb, and the formation of Al₂Ti is attributed to the fact that the Al₃Ti phase hinders the diffusion of Al element and reduces the Al content of the reaction with Ti. With the increase of sintering temperature, the reaction rate is accelerated and the alloying process and grain growth of the reaction materials is rapidly completed, resulting the improvement of the crystallinity of Al₃Ti and Al₃Nb.

Key words: powder metallurgy; spark plasma sintering (SPS); Al₃Ti intermetallic compound; microscopic structure

随着航空工业的快速发展, 轻质、高强、耐高温成为高性能航空发动机用高温结构材料的主要发

展方向^[1-3]。Ti-Al 系金属间化合物具有低密度、高强度、抗氧化、抗高温蠕变和抗燃气腐蚀等优异性能^[4-7], 被认为是航空发动机用最具潜力的轻质耐高温结构材料之一。在 Ti₃Al、TiAl、Al₃Ti 3 种主要 Ti-Al 系金属间化合物当中, Al₃Ti 的密度最低, 且具有高弹性模量以及高温抗氧化、抗高温蠕变等优

收稿日期: 2020-09-23

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。

良性能，然而由于其晶体结构缺少滑移系导致室温塑性低、加工性能差^[8,9]，严重制约了其应用。

目前国内外对于 Al₃Ti 金属间化合物研究多集中于其室温塑韧性提高，如添加 V、Sc、Si、Cu 等合金元素改变 Al₃Ti 的晶体结构，使之由缺少滑移系的脆性 D0₂₂ 结构转变为可滑移的塑性 L1₂ 结构以增强室温塑性^[10-13]；或是利用韧性金属 Ti 制备 Ti/Al₃Ti 层状复合材料等方法提高其塑性变形能力^[14-18]。而粉末冶金法可以直接成形所需 Al₃Ti 合金构件，避免其室温脆性带来的加工困难等问题，可以更专注于其高温性能的提升。国内外学者对于 Ti-Al 系金属间化合物相转变、组织演化等方面已展开大量研究^[6,7,19-21]，发现 Nb、Ta、V、Mo 等合金元素的加入可以改变 Ti-Al 系金属间化合物的晶体结构，提高其相转变温度与高温稳定性，增强材料的高温强度、抗高温蠕变、抗氧化等性能，从而获得性能优异的轻质高温合金。为了探究烧结过程中 Al₃Ti 合金的组织演变，本研究利用放电等离子热压烧结技术 (SPS) 制备高 Nb 含量的 Al₃Ti 合金，分析不同的烧结温度对合金组织转变的影响，为进一步研究 Nb 元素对其高温性能的影响提供理论基础。

1 实 验

实验所用原料为 AlTi10、AlNb30 预合金粉末以及单质 Ti 粉末，按 Al-15Ti-10Nb (at%) 配置混合粉末后，使用机械球磨法对混合粉末进一步处理，再经过 200 °C/2 h 的去应力退火后，于 1050 MPa 的压力下压制成为 $\phi 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的圆片试样。对压制试样进行 200 °C/2 h 去应力退火。

采用上海晨华电炉有限公司 SPS-20T-10 型放电等离子热压烧结炉进行样品烧结。在样品反应烧结前先进行预烧结。预烧结和反应烧结的升温速率为 70 °C/min，烧结压力为 40 MPa。根据图 1 所示 AlTi10 和 AlNb30 原料粉末的 DSC(差示扫描量热法)曲线，设定 2 种预烧结处理工艺：① 315 °C 保温 10 min；② 315 °C 保温 10 min，然后加热至 645 °C 保温 10 min。结合 Ti-Al-Nb 三元合金相图，设定反应烧结温度分别为 885、960、1015、1070、1130 °C，保温时间为 20 min，随炉冷却。

采用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对烧结样品的物相结构进行分析与表征。采用 Quanta-450-FEG 型扫描电子显微镜及附带的 X 射线谱 (EDS) 分析烧结

样品的微观组织及微区成分。

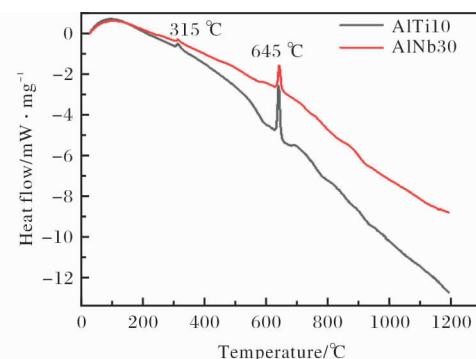


图 1 原料粉末的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of raw powders

2 结果与讨论

2.1 预烧结处理对微观组织的影响

图 2 所示为预烧结样品的 BSE 像。从图 2 可以看出，不同温度预烧结样品组织均由 3 种不同衬度的物相组成。对图 2a 中 3 处微区进行 EDS 面扫描，结果见表 1。微区 1 白色物相为富 Nb 相，微区 2 灰色物相为富 Ti 相，微区 3 深灰色物相为富 Al 相。经过 315 °C 预烧结样品组织中各物相颗粒分明、边界清晰，仍保持着金属粉末压制后的机械粘结状态；经过 645 °C 预烧结后，组织中富 Al 相分布有所减少，

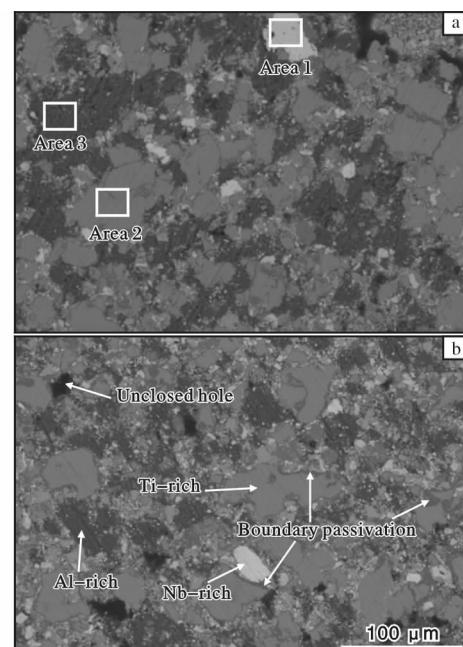


图 2 不同温度预烧结样品的 BSE 像

Fig. 2 BSE images of samples pre-sintered at different temperatures: (a) 315 °C; (b) 645 °C

表1 图2a中标识区的EDS分析结果(at%)

Table 1 EDS analysis results of different marked areas in Fig. 2a

Element	Area 1	Area 2	Area 3
Al	5.76	6.05	98.35
Ti	—	93.95	1.65
Nb	94.24	—	—

富 Al 相与富 Ti 相之间能观察到较为明显的相界钝化痕迹。

图 3 为预烧结样品的 XRD 图谱。由于本实验所采用的原料为单质 Ti 粉、由 $\text{Al}_3\text{Nb} + \text{Nb}_2\text{Al}$ 两相构成的 AlNb30 中间合金以及由 $\text{Al} + \text{Al}_3\text{Ti}$ 两相构成的 AlTi10 中间合金，故在 315 和 645 °C 预烧结处理的合金试样中存在 Ti、Al、 Al_3Ti 、 Al_3Nb 和 Nb_2Al 这 5 种物相。由图 3 可见，315 与 645 °C 预烧结处理后合金仍保持相同的物相组分，经过 645 °C 预烧结处理后 Al_3Ti 的衍射峰增强而 Ti、Al 的衍射峰略微减弱。

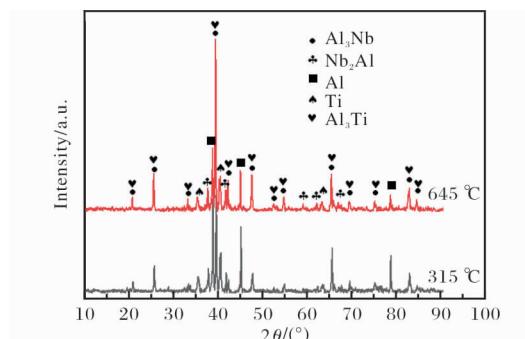


图3 预烧结样品的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of pre-sintered samples

结合对图 2、图 3 的分析以及图 1 所示 DSC 曲线，由于预烧结处理温度低且保温时间短，原料之间并未发生剧烈的化学反应，315 °C 时 DSC 曲线上微小的吸热峰可能是粉末颗粒表面的微量氧化物溶解^[22]，使表层原子活性增大对烧结过程具有一定的促进作用^[23]；645 °C 时的吸热峰则是由于合金物相通过固相间的原子扩散发生 $\text{Al} + \text{Ti} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti}$ ，在相界两侧形成 Al_3Ti 金属间化合物使相界钝化，该反应消耗 Al、Ti 使其衍射峰减弱，生成 Al_3Ti 使其衍射峰增强。在 645 °C 下保温促使相界转变为晶界，降低物相间原子迁移的阻力，有利于后续反应烧结的进行。

2.2 反应烧结温度对微观组织的影响

图 4 所示为不同温度反应烧结高 $\text{Nb}-\text{Al}_3\text{Ti}$ 合金

的 XRD 图谱。烧结温度为 885 °C 时，合金由 Al_3Ti 和 Al_3Nb 组成，相比预烧结样品的 XRD 图谱，原料中的 Al、Ti 以及 Nb_2Al 衍射峰消失，这说明经过 885 °C 的保温烧结后原料已反应生成 Al_3Ti 与 Al_3Nb ，新生的 Al_3Ti 与 Al_3Nb 未经历充分的晶粒生长，晶粒取向混乱结晶度较差，使得 XRD 衍射峰强度较低。反应烧结温度为 960 ~ 1130 °C 时， Al_3Ti 与 Al_3Nb 的衍射峰强度相较 885 °C 时大幅提高并且随反应温度升高不断增强。由于原料一定时反应生成的 Al_3Ti 与 Al_3Nb 含量不会增加，此时衍射峰强度突增当归因于晶体结晶度的变化，即取向不同的相邻晶粒经过保温生长晶粒取向趋于一致，提高了晶体结晶度。在粉末冶金烧结过程中，烧结温度是影响反应原料合金化最重要的因素^[23]，随着烧结温度的升高，原子具有更快的扩散速率，保温时间一定的情况下，反应原料在更短的时间内完成合金化与晶体生长过程，使新生 Al_3Ti 与 Al_3Nb 晶体具有更高的结晶度。此外，在 1015 °C 烧结时出现的 Nb_2Al 衍射峰说明原料并非完全参与反应，仍有少量未反应原料残余；960 °C 新出现的 Al_2Ti 衍射峰将在下文结合 BSE 图像与 EDS 数据进行说明。

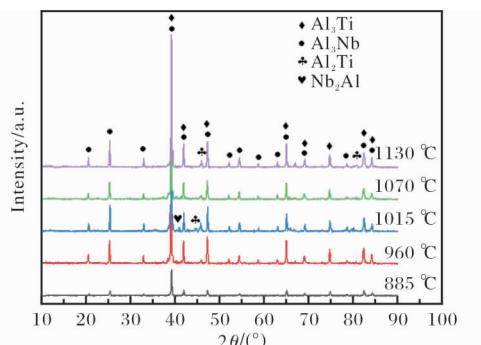
图4 不同温度反应烧结高 $\text{Nb}-\text{Al}_3\text{Ti}$ 合金的XRD图谱Fig. 4 XRD patterns of high $\text{Nb}-\text{Al}_3\text{Ti}$ alloy
sintered at different temperatures

图 5 为不同温度反应烧结高 $\text{Nb}-\text{Al}_3\text{Ti}$ 合金试样的 BSE 像。从图 5 可以看出，合金组织均由 3 种衬度的物相组成。对图 5c 中 4 处微区进行 EDS 面扫描，结果见表 2。微区 1 的 Nb/Al 原子比接近 2:1，可以判断白色物相为合金原料反应残余的 Nb_2Al 相；微区 2 的 Al/Ti 原子比接近 3:1，可以判断深灰色物相为 Al_3Ti ；微区 3 的 Al 含量为 9.96 at%，接近此时 Al 在 Ti 中的最大溶解度，反应烧结过程中原料中的 Al 相已经熔为液态，液相 Al 具有更快的原子扩散速

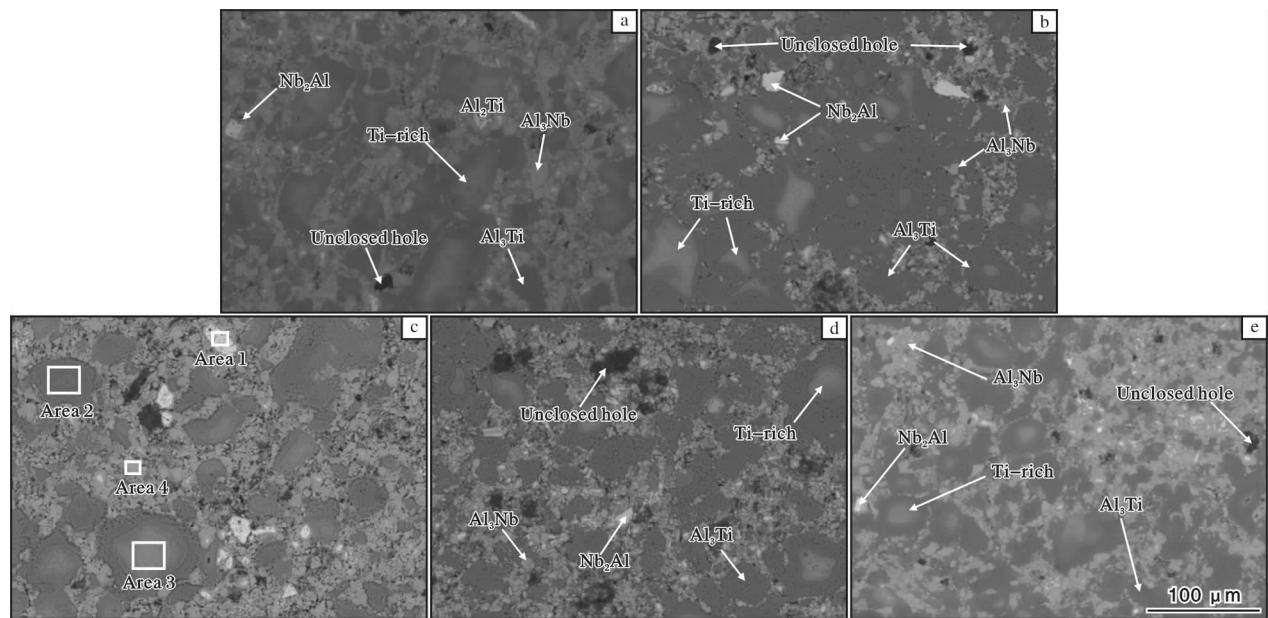
图 5 不同温度烧结的高 Nb-Al₃Ti 合金 BSE 像

Fig. 5 BSE images of high Nb-Al₃Ti alloy after sintered at different temperatures:
 (a) 885 °C; (b) 960 °C; (c) 1015 °C; (d) 1070 °C; (e) 1130 °C

率不断越过晶界向 Ti 元素当中扩散，通过式(1)所示的包晶反应生成 Al₃Ti 金属间化合物，当 Ti 周围的液相 Al 被消耗殆尽不足以继续生成 Al₃Ti 时便形成 Al₃Ti 的相内 Ti 元素富集区；微区 4 的 Al/Nb 原子比接近 3:1，可以判断浅灰色物相为 Al₃Nb 相，其生成反应与 Al₃Ti 类似，如式(2)所示。此外，图 5 中均存在一定数量的未闭合孔隙。



表 2 图 5c 中标识区的 EDS 分析结果(at%)

Table 2 EDS analysis results of different marked areas in Fig. 5c

Element	Area 1	Area 2	Area 3	Area 4
Al	33.50	73.18	9.96	69.87
Ti	3.05	26.82	90.04	5.82
Nb	63.45	—	—	24.31

在图 5 中，不同反应温度下合金组织均为细小的 Al₃Nb 晶粒环绕着粗大的等轴状 Al₃Ti 晶粒分布，随着反应温度升高，粗大的 Al₃Ti 晶粒逐渐细化并均匀分散在合金内，其相内 Ti 元素富集区亦逐渐缩小。由于合金中 Nb 元素是以 Nb₂Al + Al₃Nb 共晶合金的形式引入，而 Ti 元素主要以单质形态引入，即便粉末状态下二者粒径相仿，共晶合金中也由于两相组织的存在使得 Nb₂Al 的晶粒尺寸往往小于 Ti 单

质，这就使得图中 Al₃Nb 晶粒相对 Al₃Ti 更为细小。又因为 Nb₂Al 与 Al₃Nb 夹杂分布在共晶合金颗粒内部，液相中的 Al 原子常常需要经过在 Al₃Nb 中的扩散方可与 Nb₂Al 反应，而与 Ti 只需越过固/液相界面即可直接反应，这就使式(2)所示的包晶反应速度慢于式(1)，导致部分来不及反应的 Nb₂Al 相留存下来。

图 6 为含有富 Ti 区 Al₃Ti 相的 SEM 形貌及 EDS 线扫描图谱，其中图 6b 为 Al 和 Ti 元素含量变化曲线。可以看出，Al₃Ti 相呈现明显的元素分层，心部 Ti 核几乎不含 Al，其 Ti 含量沿径向减少、Al 含量沿径向增加。表 3 为图 6a 中 A、B 微区的 EDS 面扫描分析结果。由表 3 可知，微区 A 的 Al/Ti 原子比接近 3:1，物相组成为 Al₃Ti；微区 B 的 Al/Ti 原子比接近 2:1，物相组成为 Al₂Ti。

根据上述分析，绘制出原料粉末烧结过程的组织转变示意图，如图 7 所示。在 645 °C 预烧结处理阶段(图 7b)，固相颗粒间通过原子短距离迁移产生相界钝化，使部分相界转变为晶界；反应烧结阶段主相 Al₃Ti 与 Al₃Nb 的形成，低熔点 Al 发生微区熔融形成的液相 Al 与固相 Ti 和 Nb₂Al 通过包晶反应生成 Al₃Ti 与 Al₃Nb 相，新生的 Al₃Ti 与 Al₃Nb 呈壳状分别包覆心部的 Ti 核与 Nb₂Al，液相中的 Al 元素则通过外部壳层不断扩散至心部使包晶反应持续进行。

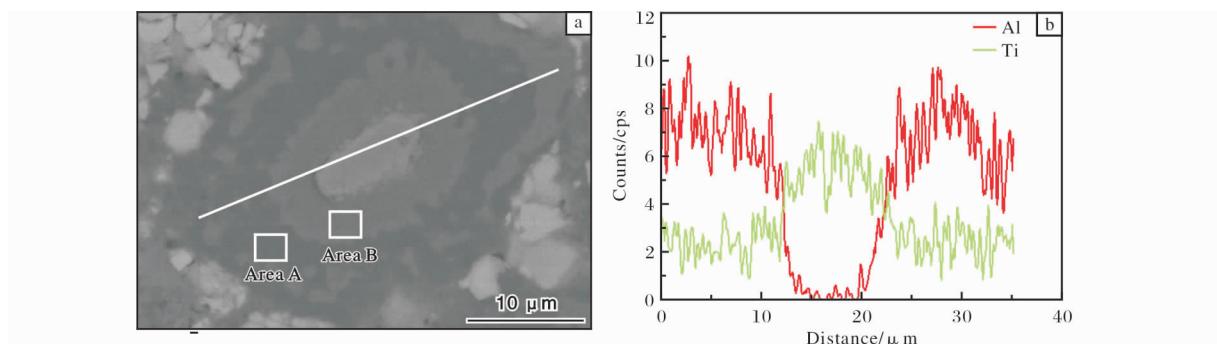
图 6 Al₃Ti 相的 SEM 照片及 EDS 线扫描图谱Fig. 6 SEM morphology of Al₃Ti phase (a) and EDS line scanning energy spectra along marked line (b)

表 3 图 6a 中标识区的 EDS 分析结果(at%)

Table 3 EDS analysis results of different marked areas in Fig. 6a

Element	Area A	Area B
Al	73.04	67.80
Ti	26.96	32.20

(图 7c); 随着反应不断进行, 包覆着大尺寸 Ti 颗粒的 Al₃Ti 壳层厚度不断增加, 扩散通过 Al₃Ti 壳层的

Al 元素浓度不断降低, 导致 Al 与 Ti 发生式(3)所示的反应生成 Al₂Ti 相, 新生成的 Al₂Ti 相进一步阻碍 Al 元素扩散导致 Ti 核无法继续反应而存留下来(图 7d)。图 4 中 Al₂Ti 相的衍射峰出现后随着温度升高峰强变化不大, 证明其生成反应完成于初始的液相烧结阶段, 液相烧结完成后的保温阶段只发生晶粒生长。

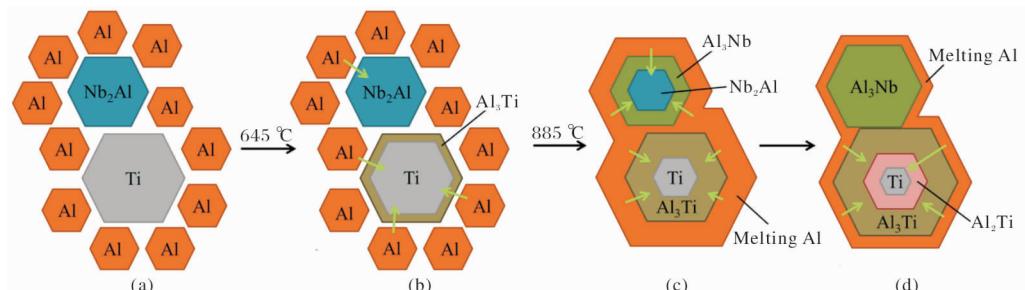


图 7 粉末原料烧结过程的组织转变示意图

Fig. 7 Schematic diagrams of organizational transformation in sintering process of raw materials

3 结 论

(1) 预烧结处理加热温度低保温时间短, 合金原料间未发生激烈的化学反应。315 °C 预烧结时原料颗粒表面氧化物溶解使表层原子活性增大, 对烧结过程具有一定的促进作用; 645 °C 预烧结时主要发生了固相扩散, 金属颗粒内部原子越过相界扩散至相邻颗粒当中, 在相界两侧生成少量 Al₃Ti、Al₃Nb 金属间化合物使相界钝化。

(2) 反应烧结过程主要包括液相烧结与晶粒生长 2 个阶段, 反应产物为合金主相 Al₃Ti、Al₃Nb 以及副相 Al₂Ti。合金原料的结合主要是在液相烧结阶段进行, 液相 Al 与难熔 Ti、Nb₂Al 通过包晶转变迅

速反应生成 Al₃Ti 与 Al₃Nb; Al₃Ti 相的存在阻碍了 Al 元素扩散至大颗粒 Ti 的内部, 使其 Al 含量降低不足以生成 Al₃Ti 转而生成 Al₂Ti 相。提高反应温度可加快反应速率, 使反应原料迅速完成合金化与晶粒生长过程, 提高 Al₃Ti 与 Al₃Nb 的结晶度。

参考文献 References

- [1] 秦琴, 毛子荐, 刘昭凡. 高温合金在航空发动机领域的应用现状与发展[J]. 工具技术, 2017(9): 19–22.
- [2] 付青峰, 杨细莲, 刘克明. 航空发动机高温材料的研究现状及展望[J]. 热处理技术与装备, 2018, 39(3): 69–73.
- [3] 张国庆, 张义文, 郑亮, 等. 航空发动机用粉末高温合金及制备技术研究进展[J]. 金属学报, 2019, 55(9):

- 1133–1144.
- [4] 卢威, 金莹, 刘素芬, 等. Ti-Al 系金属间化合物在均匀化热处理中的微观结构演变[J]. 金属热处理, 2019, 44(6): 42–46.
- [5] 孔凡涛, 孙巍, 杨非, 等. 金属–金属间化合物叠层复合材料研究进展[J]. 航空材料学报, 2018, 38(4): 37–46.
- [6] 宫声凯, 尚勇, 张继, 等. 我国典型金属间化合物基高温结构材料的研究进展与应用[J]. 金属学报, 2019, 55(9): 1067–1076.
- [7] 杜刚, 崔林林, 雷强, 等. O 相合金 Ti₂AlNb 的研究进展[J]. 中国材料进展, 2018, 37(1): 68–73.
- [8] 周泽友, 吴波, 郑小青, 等. Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25}) (M = Ti, Y, Zr, Hf) 金属间化合物有序化行为和力学性能的第一性原理计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(3): 879–884.
- [9] 钟明君, 梁爽, 黄福祥, 等. Al₃X (X = Zr、Ti、Ce、Er) 化合物的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2019, 36(4): 702–709.
- [10] Watanabe Y, Hirata K, Sato H. Formation of L1₂ modified Al_{2.5}Cu_{0.5}Ti phase by heat treatment of spark-plasma-sintered Cu/Al₃Ti specimens [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2018, 57(S1): 01AF04.
- [11] Meng F S, Yao Z, Vsianská M, et al. Theoretical investigations on structural, elastic, thermodynamic and electronic properties of Al₃Ti and Al₃V compounds in L1₂ structure under high pressure [J]. Materials Research Express, 2019, 6(5): 056536.
- [12] Khenioua Y, Boulechfar R, Maazi N, et al. FP-LAPW investigation of Al₃(Sc_{1-x}Ti_x) alloys properties in L1₂ and D0₂₂ structures [J]. International Journal of Modern Physics B, 2018, 32(14): 1850167.
- [13] Zhu M K, Wu P, Li Q L, et al. Vacancy-induced brittle to ductile transition of W-M co-doped Al₃Ti (M = Si, Ge, Sn and Pb) [J]. Entific Reports, 2017, 7(1): 13964.
- [14] 王泽明, 周培俊, 汪恩浩, 等. Ti/Al₃Ti 层状复合材料层间断裂性能研究[J]. 中国材料进展, 2017, 36(2): 155–160.
- [15] 史明东, 原梅妮, 何小晶, 等. Ti/Al₃Ti 金属间化合物基层状复合材料抗侵彻性能数值模拟[J]. 复合材料学报, 2018, 35(8): 2286–2292.
- [16] 张国庆, 原梅妮, 李殊霞, 等. SiC 纤维增强 Ti/Ti₂AlNb 叠层复合材料制备及界面行为研究[J]. 稀有金属, 2017, 41(10): 1093–1098.
- [17] 康福伟, 王洪滨, 汪恩浩, 等. NiTi/(Al₃Ti + Al₃Ni) 层状复合材料的热处理及力学性能[J]. 金属热处理, 2019, 44(11): 135–139.
- [18] Duraisamy S B, Sato H, Chiba T, et al. Fragmentation process of platelet Al₃Ti particles in compressed Al-Al₃Ti alloy observed by serial sectioning and EBSD analysis [J]. Materials Research Express, 2019, 6(9): 096575.
- [19] 邹丽娜, 叶文君, 付艳艳, 等. 热处理对 Ti-3Al-2Fe-8V-1.5Mo 合金组织和拉伸性能影响[J]. 稀有金属, 2019, 43(4): 343–348.
- [20] 周峰, 王克鲁, 鲁世强, 等. 添加稀土元素 Y 对 Ti₂AlNb 基合金高温变形行为及热加工工艺的影响[J]. 塑性工程学报, 2019, 26(3): 153–160.
- [21] 汤守巧, 曲寿江, 冯艾寒, 等. TiAl 基合金高温抗氧化研究进展[J]. 稀有金属, 2017, 41(1): 81–93.
- [22] 闫俞廷, 牛立斌, 安玉姣, 等. 交变电流频率对原位合成 Al₃Ti/Al 复合材料组织及性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(6): 2175–2181.
- [23] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 1997.

2020 年 4—6 月日本钛锭产量及钛材产销数据统计

日期	钛锭产量/t	国内钛材出货量/t	国外钛材出货量/t	钛材出货量合计/t
2020 年 4 月	1154	315	600	915
2020 年 5 月	1181	286	739	1025
2020 年 6 月	1200	378	912	1290
合计	3535	979	2251	3230

王运锋摘自《チタン》