

# Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr 注射成形

赵丽明<sup>1)</sup> 曲选辉<sup>1)</sup> 何新波<sup>1)</sup> 李世琼<sup>2)</sup>

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) 钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081

**摘要** 以 Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr(原子分数,%) 雾化预合金粉末为原料, 采用粉末注射成形工艺制备了 TiAl 合金材料, 研究了该 TiAl 合金脱脂工艺对脱脂坯碳氧残留量和组织的影响规律及烧结工艺对烧结体显微组织、密度和压缩性能的影响规律. 结果表明: 在脱脂温度 600 °C、保温时间为 1 h 和真空脱脂气氛条件下脱除坯体中剩余粘结剂, 坯体中残余碳氧含量(质量分数)分别为 0.059% 和 0.12%; 脱脂温度从 600 °C 升到 1 000 °C, 粉末由枝状组织转变为近  $\gamma$  组织; 烧结温度在 1 410~1 450 °C, 保温时间在 1 h 以内, 烧结体可以快速致密化; 在 1 450 °C 保温 30 min, 烧结体相对密度可以达到 95%, 烧结体的抗压强度为 2 105 MPa, 压缩率达到 30.9%, 接近铸态合金力学性能; 随烧结温度升高, 烧结体中的  $\gamma$  相逐渐减少, 组织由近片层组织逐渐转变为全片层组织.

**关键词** 钛铝合金; 粉末注射成形; 烧结工艺; 脱脂工艺

**分类号** TF 124.3

## Powder injection moulding of Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr

ZHAO Liming<sup>1)</sup>, QU Xuanhui<sup>1)</sup>, HE Xinbo<sup>1)</sup>, LI Shiqiong<sup>2)</sup>

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Department of Superalloy, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081

**ABSTRACT** The injection molding of Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr gas-atomized pre-alloy powders was carried out. The effects of debinding on the contents of residual carbon and oxygen and the microstructure of brown parts and the influences of sintering temperature on the sintered microstructure, density and compressive property of the alloy were investigated. The results showed that the mass fractions of residual carbon and oxygen were 0.059% and 0.12% respectively under the condition of the thermal debinding temperature of 600 °C, the holding time of 1 h and vacuum atmosphere. The microstructure was changed from dendritic to near- $\gamma$  (NG) microstructure when the sintering temperature increased from 600 °C to 1 000 °C. The specimens densified rapidly at 1 410—1 450 °C for 1 h. When the vacuum sintering was employed, a near full density of 95% was obtained at 1 450 °C after 30 min holding, and the compression strength and compression ratio were 2 105 MPa and 30.9% respectively, which are near to those of the cast alloy. With the sintering temperature increasing, the amount of  $\gamma$  phase decreases gradually. The microstructure was changed from near a lamellar microstructure to a fully lamellar microstructure when the sintering temperature increased from 1 410 °C to 1 450 °C.

**KEY WORDS** TiAl alloy; powder injection molding; sintering; debinding

由于 TiAl 基合金具有良好的耐高温、抗氧化性能和较小的密度, 而且它的抗蠕变性能与 Ni 基高温合金相近, 均比钛合金好得多, 因而成为近年来人们研究开发的热点, 被认为是一种非常有潜力的高温结构材料, 在航空、航天、国防、军工等领域具有广泛的应用前景<sup>[1-2]</sup>. 但是, TiAl 金属间化合物的室温延性很低、高温屈服应力高、加工成形非常困难<sup>[3]</sup>.

目前, TiAl 合金的制备工艺主要是铸锭冶金, 存在成分偏析和组织不均匀<sup>[4-5]</sup>. 采用粉末冶金法可制备组织均匀、细小, 而且可实现制件的近净成形, 能有效解决 TiAl 金属间化合物合金难于加工成形问题<sup>[6]</sup>. 粉末注射成形工艺作为一种新型粉末冶金近净成形技术, 在制备几何形状复杂产品方面, 具有明显的优势. 一些学者已采用 SHS 制得 TiAl 粉末进

收稿日期: 2007-10-31 修回日期: 2007-12-28

基金项目: 高等学校科技创新工程重大资助项目(No. 704008); 新世纪优秀人才资助项目(No. NCET-06-0081)

作者简介: 赵丽明(1976-), 男, 博士研究生; 曲选辉(1960-)男, 教授, 博士生导师, E-mail: quxh@mater.ustb.edu.cn

行注射成形研究<sup>[7-9]</sup>.

由于 TiAl 粉末中氧、碳等杂质元素会在粉末表面形成化合物或者在晶界形成析出物,阻碍元素扩散从而严重影响 TiAl 基合金的致密化. Zhang 等<sup>[10]</sup>采用不同碳氧含量的 TiAl 预合金粉作比较,发现碳氧含量高的合金粉末的烧结温度明显偏高.由于粉末注射成形中加入和脱除粘结剂必然会在脱脂坯残留一定量的碳,同时在脱脂和烧结过程必然会在烧结体残留一定量的氧,因此需要采用合理的脱脂和烧结工艺来降低脱脂坯碳氧残留量,得到致密度高的 TiAl 合金.

本文采用粉末注射成形制备了 TiAl 合金,研究了脱脂工艺对脱脂坯碳氧残留量和组织的影响规律以及烧结工艺对烧结体密度、组织和性能的影响规律.

## 1 实验过程

采用钢铁研究总院钛铝中心提供的 Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr(TiAl-V-Cr)气雾化预合金粉末为原料,粉末性能见表 1. 图 1 是 TiAl-V-Cr 合金粉的宏观形貌. 从图中可以可出, TiAl 粉末的球形度非常好,非常适合用于注射成形.

表 1 气雾化 TiAl-V-Cr 合金粉末特性

Table 1 Characteristics of gas-atomized TiAl-V-Cr alloying powders

粉末成分	粉末平均 粒径/ $\mu\text{m}$	碳质量 分数/%	氧质量 分数/%
Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr	60	0.027	0.1

采用的粘结剂为石蜡基粘结剂,其主要成分为石蜡、聚乙烯和聚丙烯等. 首先将 TiAl 粉末与粘结剂在 XSK-160 混炼机上于 145℃ 混炼 1 h, 粉末装载量为 65%(体积分数), 然后在 CJ-ZZ 注塑机上进行注射成形, 制得直径  $\phi 7.5\text{mm} \times 48\text{mm}$  的圆棒.

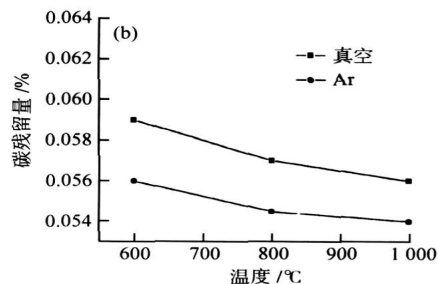
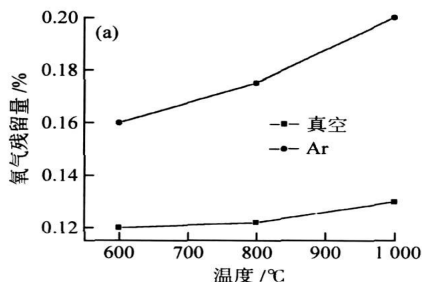


图 2 脱脂温度对坯中碳氧含量影响

Fig. 2 Effect of debinding temperature on the carbon and oxygen contents

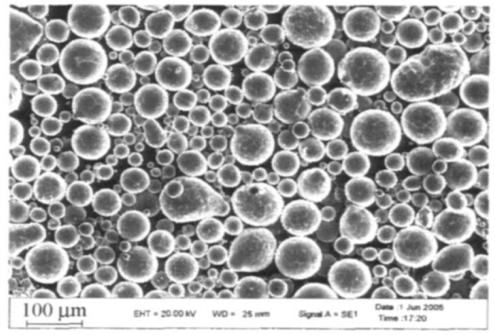


图 1 TiAl-V-Cr 合金粉的宏观形貌

Fig. 1 Morphology of TiAl-V-Cr alloying powders

成形坯分别称重后放入三氯乙烯中进行溶剂脱脂. 注射坯可溶性粘结剂脱除后, 分别将脱脂坯放入管式真空炉和氩气气氛炉中脱除残余粘结剂后进行预烧结, 预烧结温度分别为 600, 800 和 1000℃ 保温 1 h. 最后碳氧残留量最低的脱脂坯在 ZGS150 型高真空钨丝炉中烧结, 烧结温度分别为 1400, 1410 和 1450℃, 升温速率为 8℃·min<sup>-1</sup>.

采用扫描电镜(SEM)进行组织观察, 烧结样品中的成分通过能谱仪分析. 对烧结试样采用 Philip-Xay 衍射仪进行物相结构分析. 合金粉和脱脂坯中的氧含量和碳含量分别由惰气脉冲-红外热导法和高频燃烧-红外法测量. TiAl 烧结体的密度通过液体介质测量法测定. 在 CMT4305 型万能材料试验机上测试材料的室温压缩性能, 加载速率为 1 mm·min<sup>-1</sup>.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 热脱脂工艺对脱脂坯中碳氧残留量和组织成分的影响

在真空和氩气条件下, 不同脱脂温度对脱脂坯中碳氧残留量影响如图 2 所示. 由图 2(a)可知, 在真空气氛中热脱脂的脱脂坯中氧残留量随着脱脂温

度的升高略有增加,在氩气气氛中热脱脂的脱脂坯中氧残留量随脱脂温度的升高有较大幅度的增加;这是由于空气中少量氧混入氩气进入脱脂坯中,使脱脂坯的氧含量增加.从图 2(b)可知,随着脱脂温度升高,在真空和氩气气氛中热脱脂的脱脂坯中碳残留量随温度升高都逐渐减少;这是由于在热脱脂后期温度越高残留的粘结剂分解越充分所致.在氩气气氛下脱脂坯中碳含量较低,说明氩气脱除粘结剂效率较高,碳残留量少.氩气气氛下脱脂坯中氧残留量较高,而真空 ( $10^{-3}$  Pa 数量级) 条件下脱脂,

虽然脱脂坯中碳残留量比在氩气中热脱脂的脱脂坯略有增加,但氧残留量有大幅度减少;而且氧对钛铝脱脂坯烧结的影响比碳的影响大,因此选用真空保护气氛下脱脂是合适的.

图 3 是不同脱脂温度 TiAl-V-Cr 热脱脂坯的微观组织.从图 3 可以看到在 600~800℃ 热脱脂,脱脂坯粉末颗粒组织依然是树枝晶,不过枝晶间黑色偏析变宽,在 1000℃ 热脱后粉末的树枝晶消失,粉末组织变成由黑色基体和在其上弥散的白色相组成的近  $\gamma$  组织.

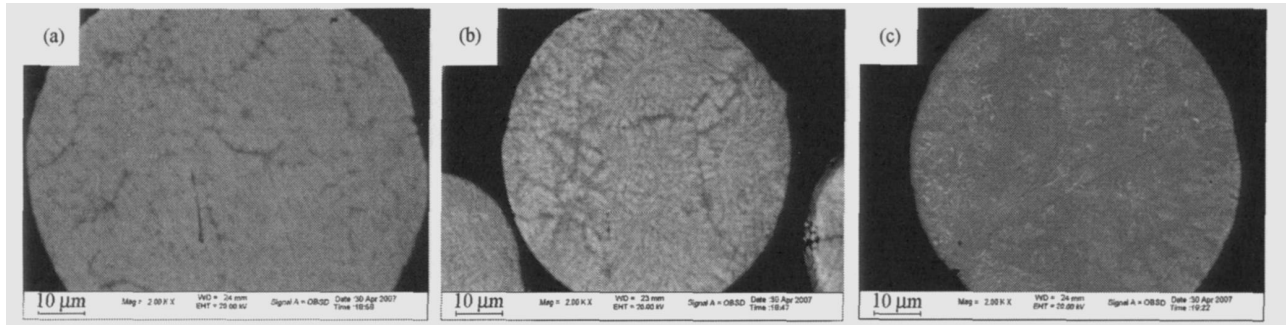


图 3 不同脱脂温度下脱脂坯的微观组织. (a) 600℃; (b) 800℃; (c) 1000℃

Fig. 3 Microstructures of the as-debinded parts at different debinding temperatures

图 4 是热脱脂坯的 XRD 图谱.从图 4 发现,随着脱脂温度的升高,  $\alpha_2$  相衍射峰强度减弱,  $\gamma$  相衍射峰强度增强.表明随着脱脂温度的升高,脱脂坯的  $\alpha_2$  相减少,  $\gamma$  相增加.

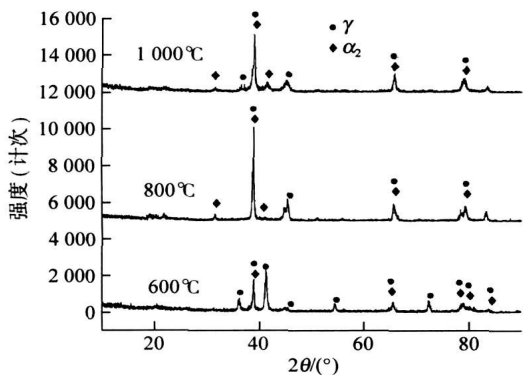


图 4 不同脱脂温度下脱脂坯的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the as-debinded parts at different debinding temperature

### 2.2 烧结工艺对钛铝烧结体密度的影响

脱脂坯在 1300~1450℃ 真空 ( $10^{-3}$  Pa) 烧结保温 1h, 烧结体相对密度随温度变化曲线如图 5 所示.从图 5 可见,烧结体密度随着烧结温度的升高逐渐增加,但是在各个温度段增加的幅度不同.由于 1300℃ 处于  $\alpha + \gamma$  相区,烧结体中  $\gamma$  相还是有序相,原子扩散速率低,导致烧结体难以烧结致密,所

以在这个相区烧结体相对密度仅为 75%,而且增加幅度平缓.在 1400℃ 烧结体烧结温度处于  $\alpha$  相区,烧结体由有序相变为无序相,原子扩散速率有较大幅度增加,因此烧结体密度有较大幅度的提高,相对密度达到 85%.从 1400℃ 到 1410℃ 烧结体密度增加幅度最大,相对密度达到 94%,在 1450℃ 烧结体的相对密度在 95% 左右.这是由于烧结温度进入固液相区,液相的产生大大加速了原子扩散过程,大幅提高烧结速度,加速了烧结体的致密化.

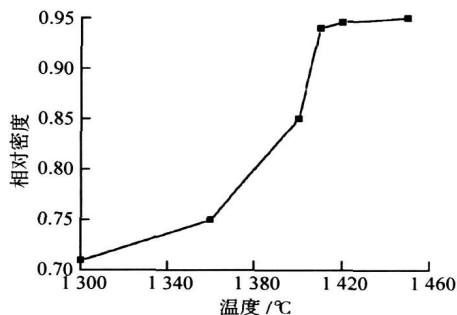


图 5 TiAl-V-Cr 相对密度与温度关系

Fig. 5 Relationship between sintering temperature and relative density

### 2.3 烧结温度对烧结体组织的影响

从图 6(a,b) 可以看到,在 1400℃ 保温 6h,样品中还有大量的孔洞存在,样品没有烧结致密,在片层团的晶界处有少量  $\gamma$  相,片层团尺寸相差不大,大

约在 100 μm 左右. 在等轴 γ 晶粒和片层团交界处有 α<sub>2</sub> 偏析, 在 γ 相内部也有 α<sub>2</sub> 偏析和片层团形成, 片层团包着一层 α<sub>2</sub> 相.

在图 6(c-f) 中, 1410 °C 保温 1 h 后, 烧结体已经烧致密, 有很少的小孔隙, 烧结体有等轴 γ 晶粒和片层团组成的近片层组织, 合金组织宏观比较均匀, 片层团尺寸相差较大. 在 γ 相内部以及 γ 相与片层团交界处有 α<sub>2</sub> 相偏析. 在 1450 °C 保温 30 min, 烧结体就可以烧致密, 烧结体是由极少量 γ 相和片层团组成的全片层组织, 片层团尺寸相差不大, 在 100 μm 左右. 在 γ 相内部以及与片层团交界处有 α<sub>2</sub> 相偏析.

由图 6 看到在 1410~1450 °C 范围内随着温度升高, 等轴 γ 晶粒越来越少, 组织由近片层组织变

到全片层组织. 在 1410~1450 °C 范围内随着温度的升高, γ 相所占比重逐渐减少, 片层组织所占比重逐渐增加. 这是由于烧结体的烧结温度选择在合金相图的固相线与液相线之间, 随着温度升高, 液相体积分数增加, 在快速升温过程中, γ 相逐渐转变为 α 相. 经过保温后随炉冷却, 在开始阶段降温很快, 有些没有变成 α 相的 γ 相保留了下来, 形成 γ 相等轴晶粒, 长大的 α 相在降温过程中析出 γ 相形成片层状结构. 由于温度越高, γ 相转变成 α 相的速率越快, 所以温度越高保留下来 γ 相越少. α<sub>2</sub> 相在晶界偏析是由于晶界区域的 α 相在降温过程析出的 γ 相在晶界的 γ 晶粒上生长, 并未形成 γ + α<sub>2</sub> 片层结构, 从而形成了 α<sub>2</sub> 偏析, 在 γ 相内部形成的 α<sub>2</sub> 相偏析也是这个原因.

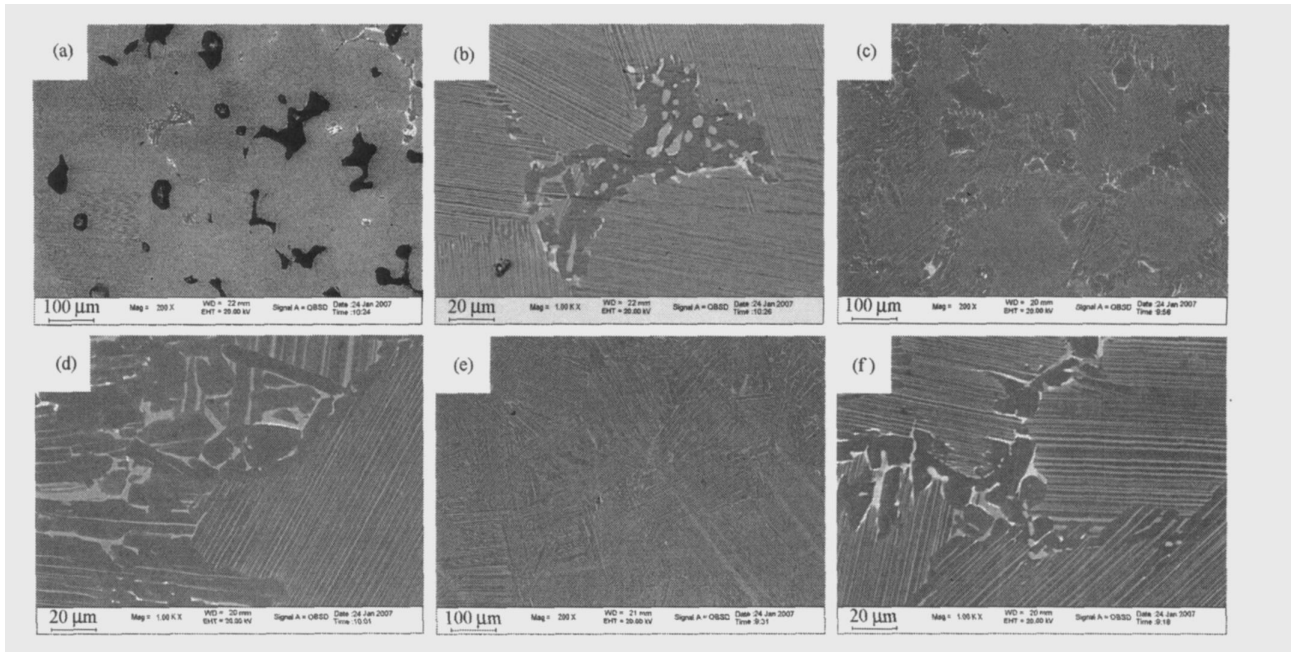


图 6 不同烧结温度的烧结体组织. (a, b) 1400 °C 保温 6h; (c, d) 1410 °C 保温 1h; (e, f) 1450 °C 保温 0.5h

Fig. 6 Microstructures of specimens sintered at different temperatures; (a, b) 1400 °C for 6h; (c, d) 1410 °C for 1h; (e, f) 1450 °C for 0.5h

从图 7 的 XRD 衍射峰可以看出, 从 1410 °C 到 1450 °C 的烧结体由 α<sub>2</sub> 相和 γ 相组成. α<sub>2</sub> 相的衍射强度逐渐增强, γ 相衍射强度逐渐减弱; 说明 γ 相逐渐减少, α<sub>2</sub> 相逐渐增加.

### 2.4 烧结温度对烧结体力学性能的影响

对注射成形钛铝在不同温度下烧结试样和铸态试样的压缩性能进行了测试, 表 2 列出了实验条件和检测结果.

从表 2 可见, 当烧结温度达到 1410 °C, 试样的抗压强度和压缩率与 1400 °C 烧结的试样相比有显著提高. 由于 TiAl-V-Cr 烧结体的近片层组织中 γ 相所占比重较小, 所以在力学性能上近片层组织的

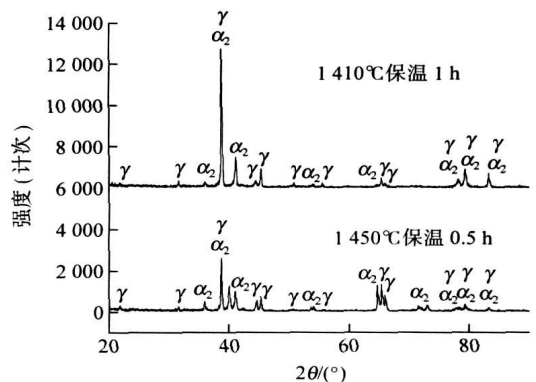


图 7 钛铝烧结体的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of TiAl-V-Cr specimens

样品和全片层组织的样品之间的力学性能差异不明显,因此在 1410~1450℃ 烧结的试样的抗压强度和压缩率变化很小. 由于试样在 1410~1450℃ 之间烧结,可有效提高试样致密度,减少孔隙度. 气孔在材料内部通常被认为等同于裂纹且容易产生应力集中会使材料强度降低,所以在 1450℃ 烧结的试样密度最高,其压缩性能也最好,接近铸态力学性能. 在 1400℃ 烧结的试样,由于其相对密度仅有 85% 左右,所以力学性能较差.

表 2 烧结体的室温压缩性能

Table 2 Compressive properties of samples sintered at room temperature

烧结温度/℃	烧结时间/h	抗压强度/MPa	压缩率/%	屈服强度/MPa
1400	6	811.49	14.5	390.00
1410	1	2104.09	29.8	586.32
1450	0.5	2105.66	30.9	590.50
铸态	—	2252.14	29.2	591.16

### 3 结论

(1) TiAl-V-Cr 脱脂坯在真空气氛中,烧结温度 1450℃ 保温 0.5 h,抗压强度达到 2105 MPa,压缩率为 30.9%,接近铸态合金的压缩力学性能.

(2) 在脱脂温度 600℃、保温时间 1h 和真空脱脂气氛条件下脱除坯体中剩余粘结剂,坯体中残余碳氧含量(质量分数)分别为 0.059%和 0.12%.

(3) TiAl-V-Cr 烧结体在超固相液相区烧结得到的密度最高. 在 1450℃ 保温 30min 烧结体的相对密度达到 95%.

(4) TiAl-V-Cr 烧结体在超固相液相区,随着烧结温度提高,γ 相逐渐减少,组织由近片层组织转变为全片层组织.

### 参 考 文 献

[1] Kim Y W. Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide. *JOM*, 1989, 41: 24

[2] Kim Y W, Dimiduk D M. Progress in the understanding of gamma titanium aluminides. *JOM*, 1991, 43: 40

[3] Brossmann U, Oehring M, Appel F. Microstructure and chemical homogeneity of high Nb gamma based TiAl alloys in different conditions of processing // *Proceedings of the third Symposium on Structural Intermetallics*. Warrendale, 2001: 191

[4] Imaev R M, Imaev V M, Khismatullin T G. Refining of the microstructure of cast intermetallic alloy Ti-43% Al-X (Nb, Mo, B) with the help of heat treatment. *Met Sci Heat Treat*, 2006, 48: 81

[5] Lee T K, Mosunov E I, Hwang S K. Consolidation of a gamma TiAl-Mn-Mo alloy by elemental powder metallurgy. *Mater Sci Eng*, 1997(4): 128

[6] Kiyotaka K, Akihiro M. Tensile properties at high temperature of sintered TiAl compacts by injection molding. *J Jpn Soc Powder Powder Metall*, 1997, 44: 1029

[7] Syuntaro T, Tsuneo T. Development of TiAl-type intermetallic compounds by metal powder injection molding process. *J Jpn Soc Powder Powder Metall*, 2000, 47: 1283

[8] Kim Y C, Kim N J. Densification behavior of PIMed TiAl parts. *J Jpn Soc Powder Powder Metall*, 1999, 46: 882

[9] Miura H, Uemura M, Kubota Y. High-temperature properties of injection molded Ti-Al intermetallic compounds // *2004 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*. Chicago, 2004: 13

[10] Zhang G, Blenkinsop P A, Wise M L H. Phase transformations in HIPped Ti-48Al-2Mn-2Nb powder during heat treatments. *Intermetallics*, 1996(4): 447