

元素粉末法制备 TiAl 金属间化合物的研究进展

王雪, 梁永锋, 林均品

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 元素粉末冶金因具有成本低、制备的合金组织均匀细小等优点而受到广泛关注。简要介绍了元素粉末法制备 TiAl 合金的研究进展, 主要从反应机理、致密化行为和力学性能等方面进行综述。研究表明, Ti 与 Al 元素的反应由扩散控制, 借助 TiAl_3 和 TiAl_2 等中间相最终得到 Ti_3Al 和 TiAl 相共存的反应产物。在高 Nb-TiAl 合金的 Ti-Al-Nb 三元系中, Nb 元素主要通过形成中间产物——Nb-Al 化合物最终均匀分布在基体相中。从原料和工艺两个角度总结了元素粉末法制备 TiAl 合金过程中影响致密化的因素, 介绍了提高元素粉末法制备 TiAl 合金的热加工和力学性能的方法, 总结了近年来元素粉末法制备 TiAl 合金的力学性能研究成果。目前来看, 元素粉末法制备的 TiAl 合金力学性能已达到变形合金的水平。

关键词: 元素粉末法; TiAl 合金; 反应机理; 致密化; 力学性能

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2022.11.011

中图分类号: TF12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2022)11-0111-08

Research Progress of TiAl Intermetallic Alloy Fabricated by Elemental Powder Metallurgy Method

WANG Xue, LIANG Yong-feng, LIN Jun-pin

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083 China)

ABSTRACT: Elemental powder metallurgy method has attracted extensive attention because of its low cost and the uniform and fine microstructure of the prepared alloy. This paper briefly introduces the progress of preparation of TiAl alloy by elemental powder metallurgy method, mainly focus on the reaction mechanism, densification behavior and mechanical properties. Studies have shown that the reaction between Ti and Al is a diffusion-controlled process in which the intermediate phases such as TiAl_3 and TiAl_2 are obtained, while the final reaction products are the co-existed Ti_3Al and TiAl. In the Ti-Al-Nb ternary system for high Nb-TiAl alloy, the Nb element is mainly transformed into intermediate product of Nb-Al compounds, and then distributed uniformly in the matrix phase. The factors affecting the densification of TiAl alloy are summarized from the perspective of raw materials and sintering process, as well as the methods to improve the thermal workability and mechanical properties. The recent research results on mechanical properties of the TiAl alloy prepared by elemental powder metallurgy method are provided. At present, its mechanical properties can reach the level of forged TiAl alloys.

KEY WORDS: elemental powder metallurgy (EPM); TiAl alloy; reaction mechanism; densification; mechanical properties

作为最具应用前景的新型轻质高温结构材料, TiAl 合金因其高熔点、低密度、高比强度/比刚度的

特点及优异的抗氧化性而受到航空航天和汽车等领域的广泛关注。然而, TiAl 合金具有长程有序结构,

收稿日期: 2022-08-03

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (FRF-MP-20-44); 新金属材料国家重点实验室自主课题 (2022Z-03)

作者简介: 王雪 (1997—), 女, 硕士生, 主要研究方向为 TiAl 合金粉末冶金技术。

通讯作者: 林均品 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为结构-功能金属间化合物。

可开动的独立滑移系有限,超点阵位错柏氏矢量大,导致 TiAl 合金的室温塑性和可加工性差,严重阻碍了其制备和应用^[1-2]。目前, TiAl 合金的制备工艺主要有精密铸造、铸锭冶金和粉末冶金 3 种^[3]。与精密铸造和铸锭冶金相比,采用粉末冶金工艺制备 TiAl 合金不仅可以克服疏松、缩孔等铸造缺陷,且无需在成形之后进行塑性加工^[4-5]。同时,粉末冶金工艺易于添加合金元素进而制备复合材料,并且可实现复杂零件的近净成形,近年来成为优化制备 TiAl 合金的研究热点。

粉末冶金工艺从原料上分为元素粉末法和预合金粉末法(Pre-Alloyed Powder Metallurgy, PAPM)^[6]。与预合金粉末法相比,元素粉末法制备出的 TiAl 合金杂质含量高、烧结性能较差,但元素粉末法具有成本低、易于添加各种合金元素且成形性好的优点。因此,通过控制反应过程和优化工艺来提高元素粉末冶

金工艺制备的 TiAl 合金的性能具有很高的经济价值和研究意义。

目前关于元素粉末法制备 TiAl 合金的文献报道相对较少,文中主要从反应机理、致密化行为和性能等方面对元素粉末法制备 TiAl 合金的研究情况进行介绍。

1 元素粉末 Ti 与 Al 的反应机制

1.1 Ti-Al 二元体系中元素粉末的反应机理

目前对于 Ti 和 Al 粉末反应机理的研究已经取得了深入进展,被广泛认可的为 Ti 与 Al 的扩散偶机制。整个反应过程可分为低温扩散(Ti/Al)和高温扩散(Ti/TiAl₃)两个阶段,根据不同反应阶段的组织特征,众多研究者采用球壳模型来描述 Ti-Al 二元体系的扩散反应过程,如图 1 所示^[7-8]。

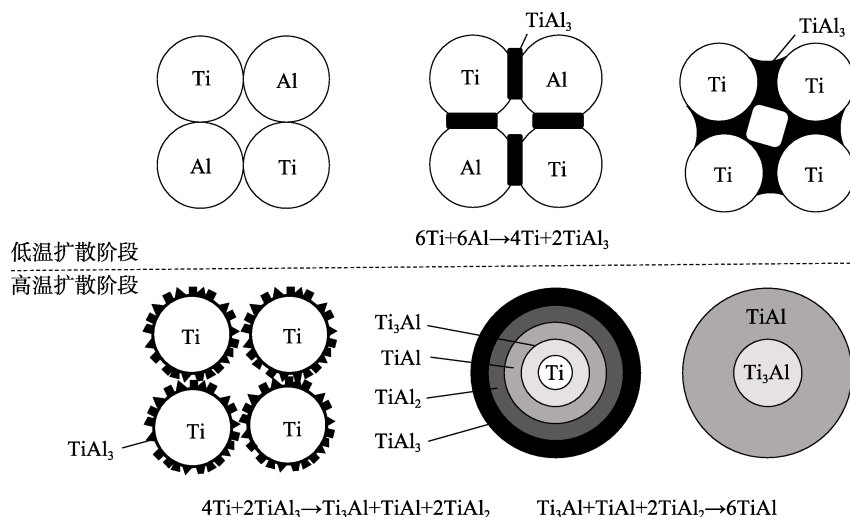


图 1 Ti-Al 二元体系反应过程的球壳模型^[7-8]

Fig.1 Spherical shell model of reaction process in Ti-Al binary system^[7-8]

在低温扩散阶段,扩散反应以 Al 的熔点为界,分成固体扩散和固液扩散两部分。由于 TiAl₃ 是 Ti-Al 二元体系中反应生成能最低的金属间化合物^[9],因此低温扩散阶段的反应产物为 TiAl₃。在 Al 熔化前(温度低于 660 ℃),Ti 和 Al 粉末生成 TiAl₃ 的扩散反应就已开始。当温度超过 Al 的熔点,未参与固体扩散反应的 Al 熔化,在毛细管力的作用下迅速铺展,包围 Ti 颗粒并在其表面形成 TiAl₃,此过程中液态 Al 在毛细管力的作用下渗入到 TiAl₃ 晶界,使较大的 TiAl₃ 破碎,导致 TiAl₃ 呈现出类似于蜂巢的形态^[10]。Al 是低温扩散阶段唯一的扩散组分,以晶界扩散的机制进行质量传输。

在高温扩散阶段, TiAl₃ 中的 Al 继续向 Ti 扩散,在界面处形成 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂^[11],如图 1、图 2 所示^[12]。此时, Ti 及 Ti-Al 的金属间化合物将会发生竞争性扩散。TiAl₂ 相将会以超过 TiAl 相 1.4 倍的扩

散速率扩散并长大, TiAl₃ 和 Ti 因分别富 Al 和富 Ti 而首先被消耗完毕,最终得到 TiAl 和未参与扩散反应

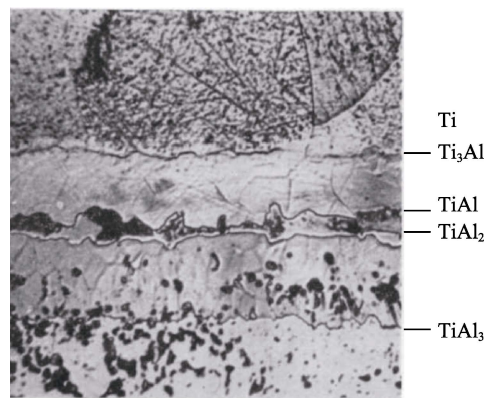


图 2 高温扩散阶段 Ti-Al 二元体系的界面组织图^[12]

Fig.2 Interfacial microstructure diagram of Ti-Al binary system at high temperature diffusion stage^[12]

的 Ti_3Al 两相共存反应产物。 TiAl 和 Ti_3Al 两相将完全受到晶粒内部 Al 元素扩散和均匀化速度的控制^[13], 因合金成分和工艺的不同展现出不同的两相比例。

1.2 高 Nb-TiAl 合金中元素粉末的反应机理

在 Ti-Al-Nb 三元体系中, 3 种元素的扩散迁移率受到温度影响, 低温下的扩散迁移率排序为 $\text{Al} > \text{Ti} > \text{Nb}$; 但在高温下, Ti 的扩散迁移最快, Al 的迁移率与 Ti 接近, Nb 的迁移率最低^[14]。整个反应过程可分为 Ti-Al 反应、Al-Nb 反应及 Nb 的固溶 3 部分, 其中, Ti-Al 反应与前文 1.1 所述相同。

当温度低于 Al 熔点时, Nb 由于扩散迁移率低, 不与 Al 发生反应^[15-16]。当温度升至 Al 熔点附近, 未与 Ti 反应的固相 Al 将会熔化成 Al 液, 此时 Al 液活性大, 除了 Ti-Al 二元系的反应外, Nb 也与 Al 发生了反应, 生成 Nb-Al 化合物 NbAl_3 ^[17], 此过程可由式 (1) 表示。



随着温度进一步升高, TiAl_3 -Ti 反应和 NbAl_3 -Nb 反应加剧, 分别消耗未反应完全的单相 Ti 与 Nb。Ti 和 TiAl_3 发生高温扩散反应, 而未反应的 Nb 将与 NbAl_3 继续反应生成 Nb_2Al ^[18], 如式 (2) 所示。



当温度升至更高时, NbAl_3 和 Nb_2Al 中的元素扩散能力增强, 且 Nb-Al 相在压力作用下发生破碎, 使得 Al 继续与 Ti 结合形成 Ti-Al 化合物, 而 Nb 固溶到 Ti-Al 基体中, 最终组织为含 Nb 的 Ti-Al 相。

2 元素粉末法制备 TiAl 合金的致密化行为

组织中孔隙的存在不仅会导致粉末冶金材料性能的下降, 还会加大粉末精密成形的难度。因此, 高致密化一直是粉末冶金的重要发展方向和研究重点。就目前的研究进展而言, 影响粉末冶金材料致密化的因素较多, 从粉末原料来看, 主要有粉末纯度和粉末颗粒尺寸等; 从后续烧结过程来看, 主要有压坯密度、

加热速度、烧结温度、反应时间、压力等^[19-20]。

2.1 原料粉末的影响

在原料粉末方面, 粉末中杂质的存在易在其表面形成化合物或在晶界处形成析出物, 导致元素 Ti、Al 的扩散受到阻碍, 因此, 粉末纯度越高, 越有利于 TiAl 合金的致密化过程。除此之外, 原料粉末颗粒尺寸越细小, 颗粒间接触面积越大、扩散距离越短, 越有利于 Ti 与 Al 粉末合成过程中的致密化。Shao 等^[21]采用 TiH_2 粉末和纯 Al 粉末制备了 TiAl 合金粉。与纯 Ti 相比, TiH_2 会在一定的温度 (500 °C 左右) 和时间下脱氢 (脱氢反应为 $\text{TiH}_2 \rightarrow \text{Ti} + \text{H}_2$), 从而带走粉末中残留的一部分氧杂质, 起到降低杂质含量的作用; 其次, TiH_2 粉的脆性比 Ti 粉大, 容易粉碎成更小的颗粒。从优化致密度和降低成本的角度来看, 采用 TiH_2 粉代替 Ti 粉制备 TiAl 合金是可行并具有优势的。郭志猛等^[22-23]也对此进行了研究, 以 TiH_2 和 Al 混合粉末为原料, 通过将混合粉末高温反应后进行粉碎制备了非球形 TiAl 预合金粉末, 并采用冷等静压结合真空无压烧结的方式对预合金粉末进行了致密化。经热等静压, 材料致密度达到了 99.8%。但样品中的氧含量为 1 710 mg/L, 导致抗拉强度和屈服强度分别为 350、233 MPa。因此, 此种工艺路线虽然可行, 但仍需进一步调整优化以控制氧含量。

混合粉末制备过程中的混合条件和脱气条件也会影响最终制备的 TiAl 合金的组织 and 孔隙率, 为了保证所制备 TiAl 合金的高致密度, 在混粉的过程中需采用合适的工艺参数。Gong 等^[24]研究了球磨速度对 Ti-Al 合金组织和性能的影响。研究表明, 在球磨过程中, 粉末的能量由高速运转的磨球提供, 然后在磨球的冲击和摩擦作用下发生强烈的塑性变形。随着球磨速度的提高, 粉末的晶粒尺寸细化, 但复合粉末的团聚度和冷焊程度也随之增加, 如图 3a 所示。大粒度粉末接触面积小、扩散距离长, 不利于热压烧结反应的进行。混合均匀的细小复合粉末的制备应在低球磨速度下进行, 其效果如图 3b 所示。真空脱气处理的目的是去除通过物理和化学吸附存在于粉末颗

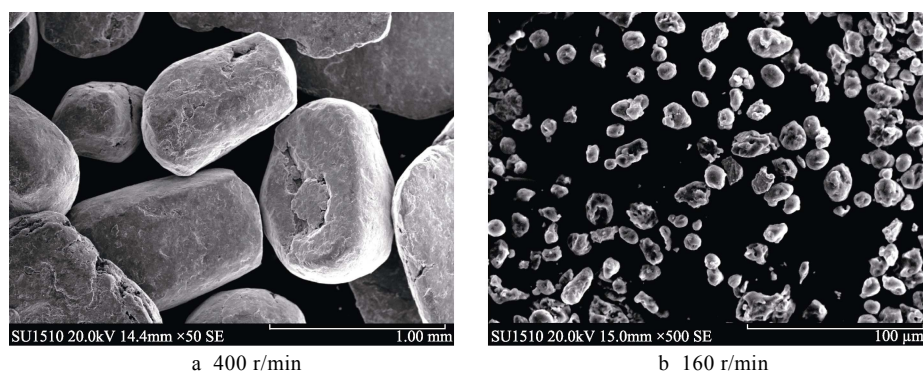


图 3 不同球磨速度下 Ti-Al 复合粉末的形貌演变^[24]

Fig.3 Morphology evolution of Ti-Al composite powder at different ball milling speeds^[24]

粒表面的气体。Wu 等^[25]在混合元素粉末脱气过程中发现,多步脱气是降低最终材料孔隙率的关键步骤。根据温度的不同,所提取气体的成分也不同。在 25~200 °C 范围内,水蒸气是主要的气体成分;在 200~450 °C 范围内,水蒸气释放量随着温度的升高逐渐减少;但在 450 °C 以上时,水蒸气的释放量又随着温度的升高而增加。氢气的释放主要发生在 200~400 °C 温度范围内,而 CO₂ 气体的释放在 100 °C 达到峰值。由于氧气在脱气处理过程中难以去除并导致 Al 粉氧化,因此,为保证 EMP 工艺制备 TiAl 合金的高致密度,在混合粉末制备过程中要着重控制氧含量。

2.2 烧结参数的影响

增大冷压坯密度在一定程度上会提高 TiAl 合金的致密度,促进致密化。Wang 等^[26-28]研究发现,冷压会使存在于粉末表面并阻碍扩散反应进行的氧化物破碎,使 Ti 和 Al 之间的接触面积增加,同时产生高的位错密度,有利于扩散反应的进行。当冷挤压比增加至 350 时(挤压比定义为挤压前后试样横截面的面积比,350 为将一次挤压后的多个杆件捆绑之后进行二次挤压后的总挤压比),采用反应烧结结合热等静压(Hot Isothermal Pressing, HIP)得到的试样孔隙率低至 0.7%。Paransky 等^[29]采用自蔓延高温合成法(Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS)合成了 TiAl 合金。在低温挤压和高温爆炸反应的双重作用下,最终组织的孔隙率低于 1%,组织接近完全致密。

在烧结过程中,孔隙起源于 TiAl₃ 相的形成过程,由于 Al 在 TiAl₃ 中的扩散速率比 Ti 高一个数量级,将导致 Kirkendall 孔隙的产生^[30]。Lee 等^[31-32]研究发现,低温烧结时的高加热速率有利于致密化,在低于 Al 熔点的温度下,Ti 与 Al 固体粉末的反应程度取决于加热速率,若缓慢加热,将会为固态反应提供更多的反应时间,从而产生更多的 TiAl₃。其次,随着温度的升高,除了元素粉末之间的反应外,TiAl₃ 与 Ti 之间的反应也会同时发生。当发生该反应时,Al 的扩散途径是通过过渡相 TiAl₃ 向纯 Ti 中扩散,由于 Ti 是 TiAl₃ 中的次要元素,扩散速率低于 Al,也会导致 Kirkendall 孔隙的产生,如图 4 所示^[32]。因此,提高低温烧结时的加热速率能够减少 TiAl₃ 相的生成数量,进而提高 EMP 工艺制备 TiAl 合金的致密度。

在烧结过程中,烧结温度越高,越利于致密化。但烧结温度过高易导致晶粒粗化,阻碍致密化进行。Liu 等^[33]研究发现,在 800~1 300 °C 范围内,随着温度的升高,Ti 和 Al 的反应趋于完全,合金致密度呈上升趋势;温度继续升高至 1 400 °C 时,合金中形成粗大的 γ 晶粒和粗片层组织,致密度下降。

增大施加的压力会在一定程度上促进反应、提高

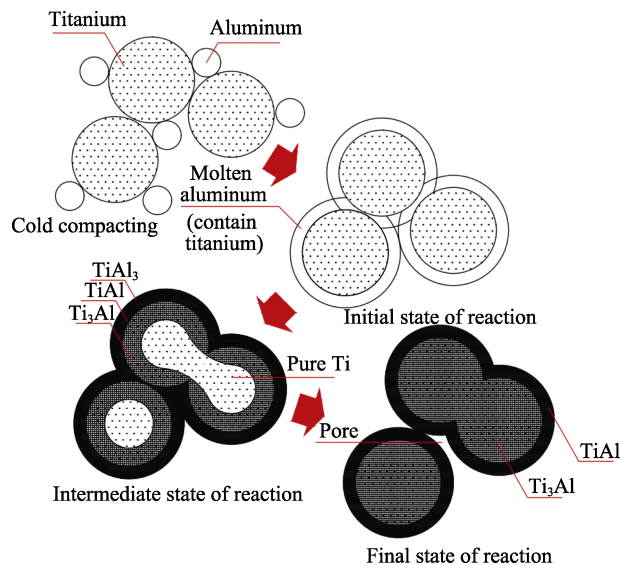


图 4 元素粉末颗粒反应过程中 TiAl₃ 相形成孔隙的示意模型^[32]

Fig.4 Schematic model of pore formation in TiAl₃ phase during elemental powder particle reaction^[32]

致密化,但不是所施加的压力越大对致密化越有利。Lagos 等^[34]以元素粉末为原料,采用放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)合成了 Ti-48Al-2Cr-2Nb 并使其致密化。研究发现,在 15 MPa 的小载荷作用下,材料的致密度随温度的升高而稳步增加;但在 50 MPa 的大载荷作用下,材料的致密度在 650 °C 左右就已经达到最优值,如图 5 所示。在如此低的温度下,元素因扩散不充分无法获得完全的 TiAl 组织。若此时升高温度,Al 粉会发生熔化并在大载荷作用下从模具中挤出,造成 Al 损失的同时也会污染模具。因此,为了提高温度并保证元素之间的充足扩散,烧结过程中所施加的载荷不能过大。

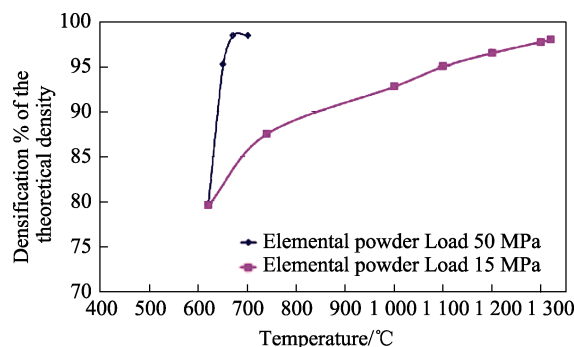


图 5 2 种不同载荷的密度曲线^[31]

Fig.5 Density curves for two different loads^[31]

3 元素粉末法制备 TiAl 合金的性能

3.1 热加工性能

TiAl 合金虽具有优越的蠕变和抗氧化性能,但热

加工窗口窄、高温变形能力差, 导致其工程应用受到严重限制。目前改善 EPM 工艺制备 TiAl 合金热加工性能的方法主要为引入高温塑性相。

Clemens^[35]指出, 由于 β - γ TiAl 合金的热加工性能优于传统 TiAl 合金, 引入高温 β 塑性相是设计具有优异热加工性能的 TiAl 合金的主要途径。Wang 等^[36]为了利用 β 相的高温塑性来提高 TiAl 合金的热加工性能, 通过控制 EPM 工艺参数对 Ti-46Al-4Nb-0.1B 进行了组织调控, 使扩散能力差的 β 稳定元素 Nb 扩散不足, 形成 β 稳定元素富集区, 在富集区形成 β 相,

如图 6 所示^[36], β 相的存在有利于协调 α_2/γ 片层晶粒的变形, 提高 TiAl 合金的热变形能力。后续测得经真空热压烧结后的 Ti-46Al-4Nb-0.1B 合金热变形激活能为 $410 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表现出了良好的热加工性能。由于 TiAl 合金平衡微观结构中不包含 $\beta/\text{B2}$ 相, 可以通过后热处理完全消除, 解决了室温下由于 B2 相的存在导致材料脆性高的问题。除了引入高温 β 塑性相之外, 姚勋等^[15]提出了利用元素粉末的不完全烧结反应保留一定量塑性优良的 α -Ti 相, 进而提高材料热加工性能, 但此方法的可行性还有待进一步探究和验证。

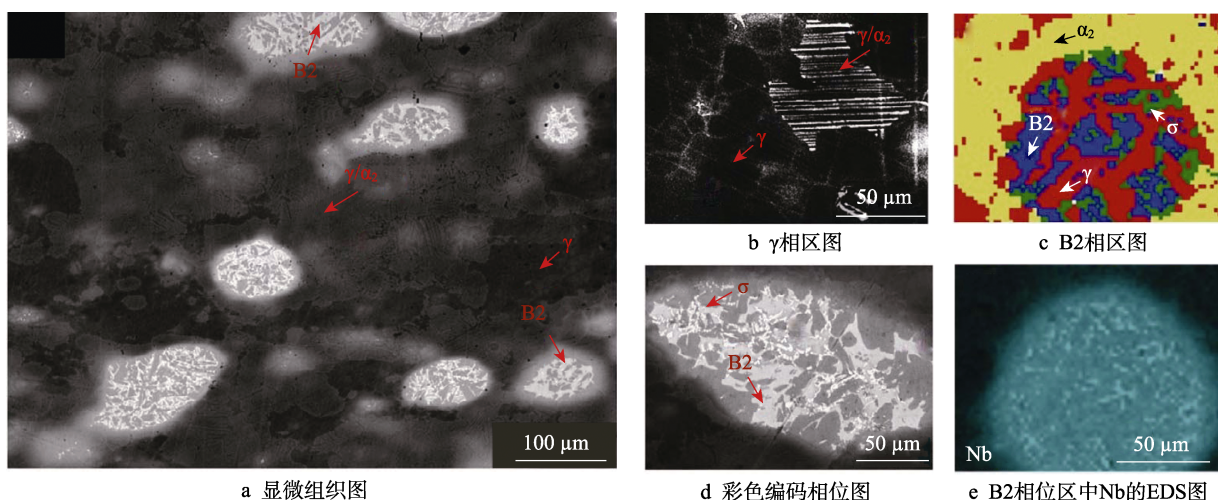


图 6 Ti-46Al-4Nb-0.1B 样品图^[36]
Fig.6 Sample diagram of Ti-46Al-4Nb-0.1B^[36]

3.2 力学性能

许多学者对于粉末冶金工艺制备 TiAl 合金的力学性能进行了研究。图 7 展示了近年来学者们采用不同的粉末冶金方法制备的 TiAl 合金在室温下的拉伸率和极限抗拉强度数据^[25,31,37-54] (圆形点对应 EPM 工艺制备合金, 方形点对应 PAPM 工艺制备合金)。从图 7 中可以看出, EPM 工艺制备 TiAl 合金的极限抗拉强度集中在 700 MPa 以下, 最高可达 706 MPa。Wu 等^[25]采用元素粉末结合热挤压的方法制备了 Ti-46.6Al-1.4Mn-2Mo-0.3C-0.33Y 合金, 得到了 3.1% 的室温拉伸率和 682 MPa 的极限抗拉强度, 综合力学性能已经达到了锻造 TiAl 合金的性能水平。但 PAPM 工艺制备的 TiAl 合金, 其室温极限抗拉强度已能达到 900 MPa 以上。Molénat 等^[45]采用预合金粉末结合放电等离子烧结制备了 Ti-44Al-2Nb-2Cr-1B 合金, 其室温拉伸率和极限抗拉强度分别达到了 1.95% 和 910 MPa, 拉伸性能优于 EPM 工艺制备的 TiAl 合金, 这主要是因为 EPM 工艺制备的 TiAl 合金内含有较高的杂质 (O、N、Cl 等) 含量及较多的微观缺陷 (如孔隙、夹杂物等)^[55]。因此, 要提高 EPM 工艺制备 TiAl 合金的力学性能, 需提高粉末混合物的纯净度和降低缺陷浓度。

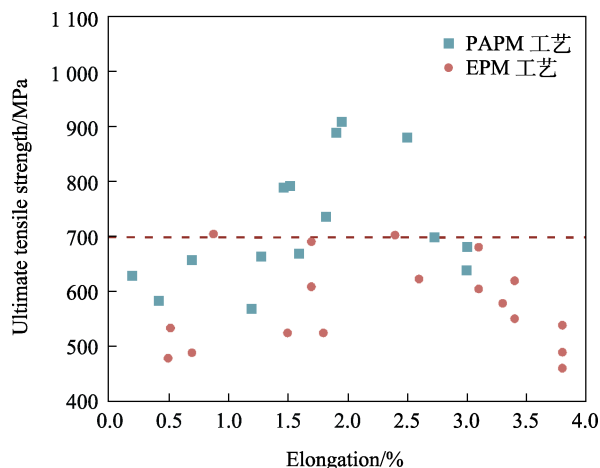


图 7 粉末冶金方法制备 TiAl 合金的室温拉伸力学性能
Fig.7 Room temperature tensile properties of TiAl alloy prepared by powder metallurgy

除此之外, 采用 EPM 工艺制备 TiAl 合金时, 还可以通过细化晶粒、向基体中添加陶瓷颗粒 (例如氧化物和碳化物) 等方法来改善力学性能。

细晶粒尺寸可以提高 TiAl 合金的屈服强度和室温塑性。在铸锭冶金过程中获得细晶粒尺寸的 TiAl 合金需要进行热机械加工, 将产生额外的加工成本。而 EPM 工艺能够一步成形, 获得晶粒细小的 TiAl 合

金。因此,相比于铸锭冶金工艺,EPM工艺具有巨大的优势。Lee等^[32]研究了不同晶粒尺寸的TiAl合金的力学性能,其室温伸长率在1%~3%范围内变化,屈服强度和抗拉强度分别在450~550 MPa和490~610 MPa范围内变化,具体数值取决于具体晶粒尺寸。由于TiAl合金中的脆性裂纹起源于层状聚集体的边界^[56],裂纹的应力集中随着晶粒尺寸的增大而增大,导致大晶粒微观结构的脆性大于细晶粒,因此,晶粒尺寸越小,TiAl合金塑性和力学性能越好。

运用材料复合的方式向TiAl合金基体中添加陶瓷颗粒也可以提高TiAl合金的屈服强度和室温塑性。B在TiAl合金中的主要存在形式有TiB和TiB₂两种,硼化物类型主要与Al含量有关,当Al含量小于44at.%时,随着B含量的增加,初生硼化物由TiB相向TiB₂相过渡;当Al含量大于44at.%时,仅形成TiB₂相^[57]。而TiB₂相与TiAl基体的热膨胀系数相近,化学相容性好,是陶瓷颗粒增强相的首选材料之一^[58]。向TiAl基体中引入TiB₂能够显著改善TiAl合金的室温拉伸塑性,位于晶界处的TiB₂将会在较高的烧结温度下钉扎晶界,限制晶粒长大,位于晶粒内部的TiB₂将会在冷却过程中促进晶粒异质形核,TiB₂通过两种晶粒细化机制改善了TiAl合金的力学性能^[59-60]。引入C元素来改善TiAl合金力学性能本质上也是由于碳化物的存在使得TiAl合金的微观结构细化,细化机制源于增强的异质形核速率和抑制的片晶生长速率。Park等^[61]将C元素作为变量,分别测量了Ti-46.6Al-1.4Mn-2Mo和Ti-46.6Al-1.4Mn-2Mo-0.3C在相同工艺下得到的 γ/α_2 片层组织的厚度。研究发现,C在TiAl合金中以Ti₃AlC的形式存在于晶界和片层之间,使得 γ 片层平均厚度从141 nm降低到68 nm, α_2 片层平均厚度从53 nm降低到25 nm。Wu等^[62]采用元素粉末法结合电压烧结(Electro-Pressure Sintering, EPS),成功制备了含 γ -TiAl和 α_2 -Ti₃Al两相的接近全密度的Ti-46.6Al-1.4Mn-2Mo-0.3C合金。经1400℃/1h/AC固溶处理后,该合金在片层组织 γ 和 α_2 的晶界处析出了Ti₃AlC,Ti₃AlC通过沉淀强化和细化层状组织,使得抗拉强度达到了712 MPa。此外,除了向TiAl合金中引入碳化物和硼化物,添加微量的Si、Y等元素也能细化晶粒和减小片层间距,从而起到提高力学性能的效果^[63]。但是微量合金元素的加入会对TiAl合金多种性能起作用,因此,合金元素的种类和加入量应根据实际的应用和需求进行选择。

4 结语

EPM工艺在降低成本、简化工艺流程、使制备的组织均匀细小等方面具有显著优势,是一种极具发展潜力的TiAl合金制备工艺。但是,EPM工艺制备

TiAl合金仍应从以下几个方面进行研究。

1)严格控制混粉和烧结过程中的氧和杂质含量,避免Al粉氧化,制备高洁净度的全致密无缺陷TiAl合金,以提高TiAl合金的综合性能。

2)深入探索如何在元素粉末烧结过程中降低粉末的挥发量,以获得理想成分的TiAl合金。

3)系统研究烧结过程中孔隙的形成机理及TiAl合金的烧结致密化机理,制定烧结工艺,以获得高致密度的TiAl合金。

4)控制TiAl元素粉末的粉末冶金工艺过程,改进TiAl元素粉末的成形技术,以提高制备大尺寸TiAl合金精密零件的能力,使采用EPM工艺制备的TiAl合金尽快投入到实际应用中。

参考文献:

- [1] KIM Y W. Intermetallic Alloys Based on Gamma Titanium Aluminide[J]. JOM, 1989, 41(7): 24-30.
- [2] KIM Y W, DIMIDUK D M. Progress in the Understanding of Gamma Titanium Aluminides[J]. JOM, 1991, 43(8): 40-47.
- [3] 彭超群, 黄伯云, 贺跃辉. TiAl合金设计与成形方法[J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(5): 297-302.
PENG Chao-qun, HUANG Bai-yun, HE Yue-hui. Alloy Design and Forming Methods of TiAl-Based Intermetallics [J]. Powder Metallurgy Technology, 2001, 19(5): 297-302.
- [4] WANG Guang-xin, DAHMS M. Synthesizing Gamma-TiAl Alloys by Reactive Powder Processing[J]. JOM, 1993, 45(5): 52-56.
- [5] WANG G X, DAHMS M. Influence of Heat Treatment on Microstructure of Ti-35wt.%Al Prepared by Elemental Powder Metallurgy[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1992, 26(5): 717-722.
- [6] WANG Guang-xin, DAHMS M. TiAl-based Alloys Prepared by Elemental Powder Metallurgy[J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1992, 24(4): 219-225.
- [7] 吴兵华. Ti/Al扩散反应机理与动力学研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
WU Bing-hua. Research on Reaction Mechanism and Diffusion Reaction Kinetics of Ti/Al[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [8] HIBINO A. Numerical Analysis of Phase Control Conditions in TiAl Combustion Synthesis[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1997, 44(12): 1107-1114.
- [9] KATTNER U R, BOETTINGER W J. Thermodynamic Calculation of the Ternary Ti-Al-Nb System[J]. Materials Science and Engineering: A, 1992, 152(1/2): 9-17.
- [10] MARTIN R, KAMPE S L, MARTE J S, et al. Microstructure/Processing Relationships in Reaction-Synthesized Titanium Aluminide Intermetallic Matrix Composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33(8): 2747-2753.

- [11] RAMAN A, SCHUBERT K. The Constitution of Some Alloy Series Related to TiAl_3 . I. Investigations in Some T4-Zn-Al, T4-Zn-Ga, and T4-Ga-Ge systems[J]. *Acta Metallurgica*, 1965, 56: 99-104.
- [12] VAN LOO F J J, RIECK G D. Diffusion in the Titanium-Aluminium System—II. Interdiffusion in the Composition Range between 25 and 100 at.% Ti[J]. *Acta Metallurgica*, 1973, 21(1): 73-84.
- [13] 汪琳, 熊翔, 黄伯云. Ti 与 Al 反应合成 TiAl 基金金的过程和机理[J]. *粉末冶金技术*, 1996, 14(4): 249-252.
WANG Lin, XIONG Xiang, HUANG Bai-yun. Process and Mechanism of TiAl Base Alloy Made by Reactive Synthesis Between Ti and Al[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 1996, 14(4): 249-252.
- [14] EBRAHIMI F, RUIZ-APARICIO J G L. Diffusivity in the Nb-Ti-Al Ternary Solid Solution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 245(1/2): 1-9.
- [15] 姚勋, 郑逸锋, 梁加森, 等. 用混合元素粉末冶金法制备高 Nb 含量 TiAl 金属间化合物过程中的反应机理[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(S1): 751-755.
YAO Xun, ZHENG Yi-feng, LIANG Jia-miao, et al. Reaction Mechanism in Fabrication of High Nb Containing TiAl Intermetallic by Blending Element Powder Metallurgy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(S1): 751-755.
- [16] WANG F, LIANG Y F, SHANG S L, et al. Nb-Al Diffusion Reaction in High Nb Containing TiAl Porous Alloys[J]. *Materials Science and Technology*, 2015, 31(11): 1388-1391.
- [17] 王衍行. 粉末冶金高 Nb-TiAl 合金的组织与性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2009.
WANG Yan-xing. Study on Microstructure and Properties of Powder Metallurgy High Nb-TiAl Alloy[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2009.
- [18] WANG Y H, LIN J P, HE Y H, et al. Effect of Nb on Pore Structure and Tensile Property of Ti-48Al Cellular Alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 456(1-2): 297-303.
- [19] CLEMENS H. Intermetallic γ -TiAl Based Alloy Sheet Materials—Processing and Mechanical Properties[J]. *International Journal of Materials Research*, 1995, 86(12): 814-822.
- [20] CLEMENS H, GLATZ W, EBERHARDT N, et al. Processing, Properties and Applications of Gamma Titanium Aluminide Sheet and Foil Materials[J]. *MRS Online Proceedings Library*, 1996, 460(1): 29-43.
- [21] SHAO Hui-ping, WANG Zhi, LIN Tao, et al. Preparation of TiAl Alloy Powder by High-Energy Ball Milling and Diffusion Reaction at Low Temperature[J]. *Rare Metals*, 2018, 37(1): 21-25.
- [22] 郭志猛, 张策, 王海英, 等. 基于氢化脱氢钛粉制备低成本高性能钛合金[J]. *钛工业进展*, 2019, 36(5): 41-46.
GUO Zhi-meng, ZHANG Ce, WANG Hai-ying, et al. Preparation of Low-Cost and High-Performance Titanium Alloys Based on HDH Titanium Powder[J]. *Titanium Industry Progress*, 2019, 36(5): 41-46.
- [23] YAN Meng-jie, YANG Fang, LU Bo-xin, et al. Microstructure and Mechanical Properties of High Relative Density γ -TiAl Alloy Using Irregular Pre-Alloyed Powder[J]. *Metals*, 2021, 11(4): 635.
- [24] GONG Si-heng, DONG Xian-juan, XIAO Xuan, et al. Effect of Ball Milling Speed and Sintering Temperature on Microstructure and Properties of TiAl Alloy Prepared by Powder Metallurgy[J]. *Procedia Manufacturing*, 2020, 50: 355-361.
- [25] WU Y, LI X W, ZHOU S X, et al. Indirect Extrusion of TiAl-Based Intermetallics from Elemental Powders Metallurgy[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2007, 14(5): 104-109.
- [26] WANG G X, DAHMS M. An Effective Method for Reducing Porosity in the Titanium Aluminide Alloy $\text{Ti}_{52}\text{Al}_{48}$ Prepared by Elemental Powder Metallurgy[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, 26(9): 1469-1474.
- [27] WANG G X, DAHMS M. Reaction Sintering of Cold-Extruded Elemental Powder Mixture Ti-48Al[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1993, 24(7): 1517-1526.
- [28] WANG Guang-xin, DAHMS M. Synthesizing Gamma-TiAl Alloys by Reactive Powder Processing[J]. *JOM*, 1993, 45(5): 52-56.
- [29] PARANSKY E, GUTMANAS E Y, GOTMAN I, et al. Pressure-Assisted Reactive Synthesis of Titanium Aluminides from Dense 50Al-50Ti Elemental Powder Blends[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, 27(8): 2130-2139.
- [30] KULKARNI K N, SUN Y, SACHDEV A K, et al. Field-Activated Sintering of Blended Elemental γ -TiAl Powder Compacts: Porosity Analysis and Growth Kinetics of Al_3Ti [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68(11): 841-844.
- [31] LEE T K, MOSUNOV E I, HWANG S K. Consolidation of a Gamma TiAl-Mn-Mo Alloy by Elemental Powder Metallurgy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1997, 239-240: 540-545.
- [32] LEE T K, KIM J H, HWANG S K. Direct Consolidation of Γ -TiAl-Mn-Mo from Elemental Powder Mixtures and Control of Porosity through a Basic Study of Powder Reactions[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1997, 28(12): 2723-2729.
- [33] LIU Yong, HUANG Bai-yun, HE Yue-hui, et al. Densification Abnormality in Reactive Hot Pressing of Ti and Al Elemental Powders[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2000, 10(4): 453-455.
- [34] LAGOS M A, AGOTE I. SPS Synthesis and Consolidation of TiAl Alloys from Elemental Powders: Microstructure Evolution[J]. *Intermetallics*, 2013, 36: 51-56.
- [35] CLEMENS H, MAYER S. Design, Processing, Microstructure, Properties, and Applications of Advanced Intermetallic TiAl Alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2013, 15(4): 191-215.
- [36] WANG Qi, CHEN Guo-qing, TANG Hua-ping, et al. Enhanced Hot Workability of Ti-46Al-4Nb-0.1B Alloy by Introducing Adjustable β Phase via Elemental Powder Metallurgy[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23(1): 2000762.

- [37] SUN Z M, KOBAYASHI T, FUKUMASU H, et al. Tensile Properties and Fracture Toughness of a Ti-45Al-1.6Mn Alloy at Loading Velocities of up to 12 m/s[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29(1): 263-277.
- [38] SU Yong-jun, ZHANG De-liang, KONG Fan-tao, et al. Microstructure and Mechanical Properties of TiAl Alloys Produced by Rapid Heating and Open Die Forging of Blended Elemental Powder Compacts[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 563: 46-52.
- [39] WU Y, HWANG S K. Microstructural Refinement and Improvement of Mechanical Properties and Oxidation Resistance in EPM TiAl-Based Intermetallics with Yttrium Addition[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(6): 1479-1493.
- [40] LIU Yong, HUANG Bai-yun, HE Yue-hui, et al. Processing TiAl-Based Alloy by Elemental Powder Metallurgy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2000, 16(6): 605-610.
- [41] LEE I S, HWANG S K, PARK W K, et al. Direct Consolidation of TiAl-X Alloy from Elemental Powder Mixture[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 31(1): 57-62.
- [42] SHIBUE K, FURUYAMA T, KIM M S, et al. Effect of Extrusion Ratio on Tensile Properties of TiAl (Mn) Produced by Reactive Sintering[J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1994, 41(2): 146-151.
- [43] LU Zheng-guan, WU Jie, XU Lei, et al. Preparation and Properties of Ti-47Al-2Cr-2Nb-0.15B Alloy by Powder Metallurgy Route[J]. *Materials Science Forum*, 2015, 817: 615-620.
- [44] XIAO Shu-long, TIAN Jing, XU Li-juan, et al. Microstructures and Mechanical Properties of TiAl Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(6): 1423-1427.
- [45] MOLÉNAT G, THOMAS M, GALY J, et al. Application of Spark Plasma Sintering to Titanium Aluminide Alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2007, 9(8): 667-669.
- [46] LIU Na, LI Zhou, ZHANG Guo-qing, et al. Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Property of TiAl Alloys Prepared by Gas Atomization Powders[J]. *Materials Science Forum*, 2013, 747-748: 497-501.
- [47] COURET A, MOLÉNAT G, GALY J, et al. Microstructures and Mechanical Properties of TiAl Alloys Consolidated by Spark Plasma Sintering[J]. *Intermetallics*, 2008, 16(9): 1134-1141.
- [48] ZHANG Dong-dong, LIU Na, CHEN Yu-yong, et al. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of PM-Ti₄₃Al₉V_{0.3}Y Alloy[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2020, 13(1): 198.
- [49] PYCZAK F, APPEL F, LIMBERG W, et al. Novel Processing Techniques for γ -TiAl Alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2011, 690: 145-148.
- [50] WEGMANN G, GERLING R, SCHIMANSKY F P, et al. Spray Forming and Subsequent Forging of γ -Titanium Aluminide Alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, 329-331: 99-105.
- [51] JABBAR H, MONCHOUX J P, THOMAS M, et al. Microstructures and Deformation Mechanisms of a G4 TiAl Alloy Produced by Spark Plasma Sintering[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(20): 7574-7585.
- [52] JABBAR H, MONCHOUX J P, HOUELLIER F, et al. Microstructure and Mechanical Properties of High Niobium Containing TiAl Alloys Elaborated by Spark Plasma Sintering[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(12): 2312-2321.
- [53] GERLING R, BARTELS A, CLEMENS H, et al. Structural Characterization and Tensile Properties of a High Niobium Containing Gamma TiAl Sheet Obtained by Powder Metallurgical Processing[J]. *Intermetallics*, 2004, 12(3): 275-280.
- [54] HABEL U, MCTIERNAN B J. HIP Temperature and Properties of a Gas-Atomized γ -Titanium Aluminide Alloy[J]. *Intermetallics*, 2004, 12(1): 63-68.
- [55] OGISHI H, MAKIMURA M, ONO H, et al. Effect of Chlorine Content on Tensile Properties of Titanium Aluminide[J]. *ISIJ International*, 1991, 31(10): 1168-1171.
- [56] KIM Y W, BOYER R R. Microstructure/Property Relationships in Titanium Aluminides & alloys[R]. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 1991, 130: 7-11.
- [57] 郑立静, 杨莉莉, 张虎. 微量元素 B 在 γ -TiAl 基合金的应用研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(10): 1875-1880.
ZHENG Li-jing, YANG Li-li, ZHANG Hu. Research Progress of Minor Boron Addition in γ -TiAl Based Alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(10): 1875-1880.
- [58] KAMPE S L, BRYANT J D, CHRISTODOULOU L. Creep Deformation of TiB₂-Reinforced Near- γ Titanium Aluminides[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1991, 22(2): 447-454.
- [59] 罗江山. 粉末冶金 TiAl 基合金的晶粒细化及其效应研究[D]. 北京: 中国工程物理研究院, 2014.
LUO Jiang-shan. Study on Grain Refinement and Its Effect of Powder Metallurgy TiAl-Based Alloy[D]. Beijing: China Academy of Engineering Physics, 2014.
- [60] HU D. Effect of Boron Addition on Tensile Ductility in Lamellar TiAl Alloys[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(9): 851-858.
- [61] PARK H S, PARK K L, HWANG S K. EPM Method of Synthesizing Intermetallics Based on Ti[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, 329-331: 50-56.
- [62] WU Y, HAN H Q, ZHOU S X, et al. Synthesis of TiAl-Based Intermetallic Compound by Electro-Pressure Sintering[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2007, 14(5): 110-115.
- [63] ZHOU Can-xu, LIU Bin, LIU Yong, et al. Effect of Carbon on Microstructures of Ti-45Al-3Fe-2Mo-xC Alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(6): 1730-1736.