

# Al 含量对空心阴极等离子烧结 Ti/Ni 等原子比 TiNiAl 合金组织和力学性能的影响

刘伯路, 刘子利\*, 刘希琴, 王怀涛, 王文静

南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016

**摘要:** 采用空心阴极等离子烧结工艺制备了 Ti/Ni 等原子比的  $Ti_{50-x/2}Ni_{50-x/2}Al_x$  ( $x=0, 3, 6, 9$ ) 合金, 研究了 Al 含量对合金微观组织以及力学性能的影响。结果表明: 未添加铝的合金微观组织主要由 NiTi 基体、强化相  $Ti_2Ni$ 、 $Ni_3Ti$  及孔隙组成; 随着 Al 含量的提高, 合金中  $Ti_2Ni(Al)$  数量不断增多, 孔隙数量和孔径不断增加,  $Ni_3Ti(Al)$  数量不断减少, 在  $Ti_{45.5}Ni_{45.5}Al_9$  中还生成了少量  $Ni_2TiAl$  相; 合金的抗弯强度随 Al 含量的提高而增加, 并在 Al 含量为 6% 时达到最大值 296.3 MPa; 合金的硬度随铝含量的提高而增加,  $Ti_{45.5}Ni_{45.5}Al_9$  的硬度值为 295.6 HV。

**关键词:** TiNiAl 合金; Al 含量; 空心阴极等离子烧结; 微观组织; 力学性能

中图分类号: V252 文献标识码: A 文章编号: 1000-6893(2013)03-0711-08

近等原子比 TiNi 合金具有良好的形状记忆效应、较好的室温塑性、较高的熔点和抗拉强度, 近年来研究发现, 添加适量的 Al 替代近等原子比 TiNi 合金中的 Ti 或者 Ni 可大幅提高其室温及高温强度, 该 TiNiAl 合金具有良好的抗氧化性和较低的密度(约  $6 \text{ g/cm}^3$ ), 在未来航空航天领域可作为新型金属间化合物结构材料替代镍基超合金<sup>[1-4]</sup>。在近等原子比 TiNi 合金中加入适量 Al 替代 Ti(富镍型), 合金由单一的 NiTi(B2 结构)转变为由 NiTi 和  $Ni_2TiAl$  构成的复相结构, 室温和高温强度得到大幅度提高, 室温压缩强度超过镍基高温合金 Rene95,  $1\ 000^\circ\text{C}$  左右时屈服强度和高温区间使用的高温合金相当<sup>[1]</sup>。添加 Al 替代近等原子比 TiNi 合金中的 Ni(富钛型)也同样发现合金的室温和高温力学性能大幅提高, 但此时合金转变为 NiTi 和  $Ti_2Ni(Al)$  的复相

结构。对近等原子比 TiNi 合金添加 Al 同时替代 Ti 和 Ni 时, 发现  $Ti_{49}Ni_{49}Al_2$  可获得超过 6% 的形状记忆效应, 是一种很有实用价值的低温形状记忆合金<sup>[5]</sup>。

TiNiAl 合金主要采用真空熔炼铸造, 设备要求熔化温度高(超过  $2\ 000^\circ\text{C}$ ), 因此造成制备成本较高; Al 含量较高时易产生偏析, 在很大程度上影响组织性能的稳定性; 同时由于 TiNiAl 金属间化合物硬度较高, 机械加工比较困难; 粉末冶金作为一种近净成形的加工技术能大大减少后续的机械加工, 可在较低的烧结温度下制备出晶粒细小且组织均匀的材料<sup>[6]</sup>。空心阴极等离子烧结是近年来新出现的一种烧结工艺, 它利用空心阴极效应对工件进行加热, 不仅具有温度控制方便、加热温度高、升温速度快和省电节能等优点, 而且具有真空烧结的特点<sup>[7-9]</sup>。因此本文采用空心阴极

收稿日期: 2012-03-29; 退修日期: 2012-05-03; 录用日期: 2012-06-11; 网络出版时间: 2012-06-21 15:16

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1929.V.20120621.1516.006.html

基金项目: 常熟市科技发展计划项目(CC200913)

\* 通讯作者. Tel.: 025-52112626 E-mail: liuzili@nuaa.edu.cn

**引用格式:** Liu B L, Liu Z L, Liu X Q, et al. Effect of Al content on microstructure and mechanical properties of hollow cathode plasma sintering TiNiAl alloys with equal Ti/Ni atom ratio. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2013, 34(3): 711-718. 刘伯路, 刘子利, 刘希琴, 等. Al 含量对空心阴极等离子烧结 Ti/Ni 等原子比 TiNiAl 合金组织和力学性能的影响. 航空学报, 2013, 34(3): 711-718.

等离子烧结技术制备  $\text{Ti}_{50-x/2}\text{Ni}_{50-x/2}\text{Al}_x$  合金 ( $x=0, 3, 6, 9$ ), 研究 Al 添加量对合金微观组织和力学性能的影响。

## 1 实验步骤

实验采用 Ti 粉 (纯度  $>99\%$ ,  $48\ \mu\text{m}$ )、Ni 粉 (纯度  $>99.9\%$ ,  $3\sim7\ \mu\text{m}$ ) 和 Al 粉 (纯度  $>99\%$ ,  $74\ \mu\text{m}$ ) 制备  $\text{Ti}_{50-x/2}\text{Ni}_{50-x/2}\text{Al}_x$  ( $x=0, 3, 6, 9$ ) 合金, 球磨参数包括: 球料比为 5:1, 球磨转速为 200 r/min, 球磨时间为 1 h。采用普通双向压制冷压成形, 压制压力为 350 MPa, 试样模具尺寸为  $6\ \text{mm}\times 12\ \text{mm}\times 30\ \text{mm}$ 。压坯置于双辉等离子渗金属炉中进行烧结, 采用自制的阴极装置<sup>[10]</sup>, 工作气压为 30 MPa, 极间距  $d=10\ \text{mm}$ 。采用两步烧结法: ①在  $900^\circ\text{C}$  下烧结 2 h; ②在  $1050^\circ\text{C}$  下烧结 2 h。第 1 步烧结可减少甚至消除 Ti-Ni 在  $942^\circ\text{C}$  生成的共晶液相及其引发的 Ti-Ni 间热爆反应, 有助于致密度的提升, 第 2 步烧结可进一步促进均匀化<sup>[11]</sup>。

烧结试样抛光后采用  $14\%\ \text{HNO}_3 + 4\%\ \text{HF} +$  蒸馏水腐蚀, 在金相显微镜 (OM) 下观察其微观组织形貌。孔隙形貌的观察采用未腐蚀试样, 孔隙率的测定采用显微分析法<sup>[12]</sup>。在 HXS-1000A 型显微维氏硬度计上进行硬度测试, 设定载荷为 500 N, 加载时间为 15 s。抗弯性能测试在 CSS-2202 型电子万能试验机下进行, 跨距为 14.8 mm, 压头加载速率为 0.1 mm/s。采用 BrukerD8 Advance X-射线衍射仪 (Cu 靶,  $\text{K}\alpha$  谱线) 进行相分析, 采用 FEI Quanta 200 扫描电镜观察试样形貌。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 粉末冶金 TiNiAl 显微组织分析

图 1 为空心阴极等离子烧结样品  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ 、 $\text{Ti}_{47}\text{Ni}_{47}\text{Al}_6$  和  $\text{Ti}_{45.5}\text{Ni}_{45.5}\text{Al}_9$  的 X 射线衍射 (XRD) 图谱, 从图中可以看出: 在合金的衍射图谱上并未发现明显的 Ti、Ni、Al 单质衍射峰, 表明烧结后试样发生了完全合金化。烧结  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$  合金由基体相 NiTi、强化相  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  及  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  组成, NiTi 基体相存在两种不同的结构, 除了 B2 结构的奥氏体相外, 还出现了少量 B19' 结构的马氏体

相。随着 Al 含量的增加,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  相逐渐消失, 在  $\text{Ti}_{47}\text{Ni}_{47}\text{Al}_6$  中, 室温下 B19' 结构的马氏体相消失, NiTi 基体相完全由 B2 结构的奥氏体相组成, Al 主要固溶于合金中, 没有发现 Al 的第二相。在  $\text{Ti}_{45.5}\text{Ni}_{45.5}\text{Al}_9$  中还生成了  $\text{Ni}_2\text{TiAl}$  相, 该相可作为 NiAl 基合金的强化相<sup>[13]</sup>。

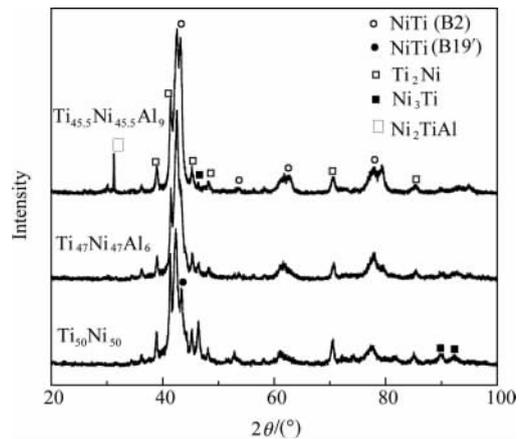
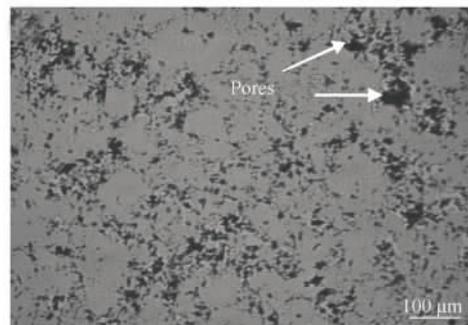


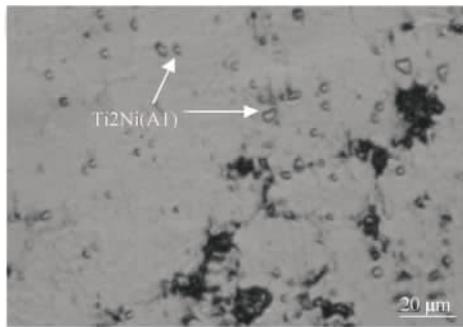
图 1 烧结  $\text{Ti}_{50-x/2}\text{Ni}_{50-x/2}\text{Al}_x$  ( $x=0, 6, 9$ ) 合金的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of sintered  $\text{Ti}_{50-x/2}\text{Ni}_{50-x/2}\text{Al}_x$  ( $x=0, 6, 9$ ) alloys

$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{46}\text{Al}_4$  的马氏体相变点  $M_s$  为  $-118^\circ\text{C}$ , 由于 Ni 和 Al 元素均是显著降低马氏体相变点的元素<sup>[14-15]</sup>, 因而  $\text{Ti}_{47}\text{Ni}_{47}\text{Al}_6$  的  $M_s$  会更低, 事实上  $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{48}\text{Al}_4$  的相转变点已经低于液氮温度<sup>[5]</sup>, 这样就避免了因发生马氏体转变而产生形状记忆效应造成的组织及性能不稳定<sup>[3]</sup>。

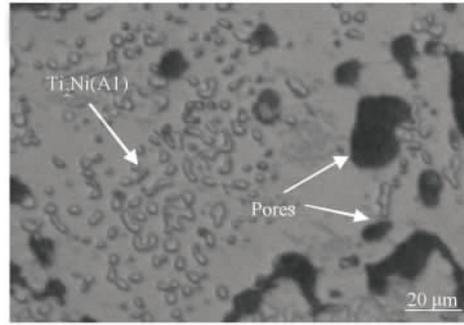
图 2 是空心阴极等离子烧结  $\text{Ti}_{50-x/2}\text{Ni}_{50-x/2}\text{Al}_x$  ( $x=0, 6, 9$ ) 合金的金相组织。结合 XRD 的分析结果可知, 未添加 Al 的  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$  合金微观组织为在 NiTi 基体及孔隙周围中弥散分布着粒状或短棒状的  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  或  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  相, 孔隙一般比较细



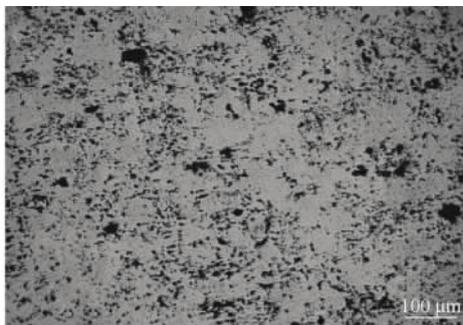
(a)  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$  without erosion



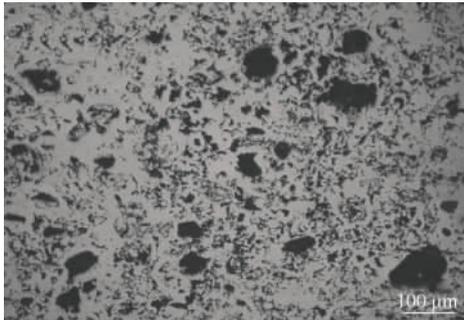
(b) High magnification of  $Ti_{30}Ni_{50}$  after erosion



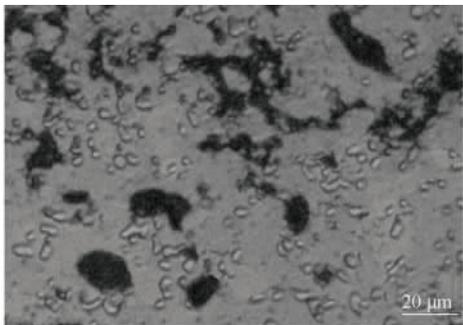
(f) High magnification of  $Ti_{47}Ni_{47}Al_6$  after erosion



(c)  $Ti_{48.5}Ni_{48.5}Al_3$  without erosion



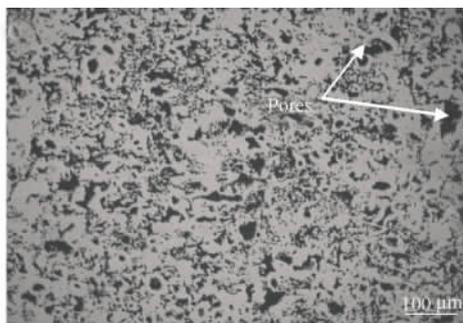
(g)  $Ti_{45.5}Ni_{45.5}Al_9$  without erosion



(d) High magnification of  $Ti_{48.5}Ni_{48.5}Al_3$  after erosion



(h) High magnification of  $Ti_{45.5}Ni_{45.5}Al_9$  after erosion



(e)  $Ti_{47}Ni_{47}Al_6$  without erosion

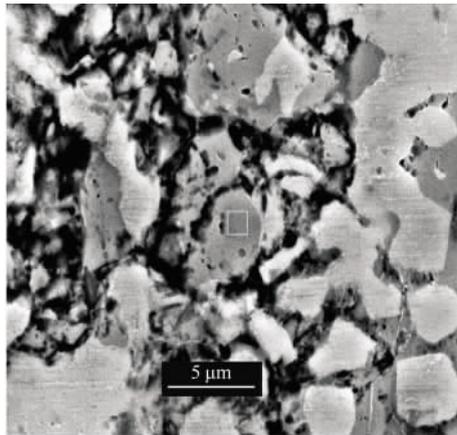
图 2 烧结  $Ti_{50-x/2}Ni_{50-x/2}Al_x$  ( $x=0, 3, 6, 9$ ) 合金的显微组织

Fig 2 Microstructure of sintered  $Ti_{50-x/2}Ni_{50-x/2}Al_x$  ( $x=0, 3, 6, 9$ ) alloys

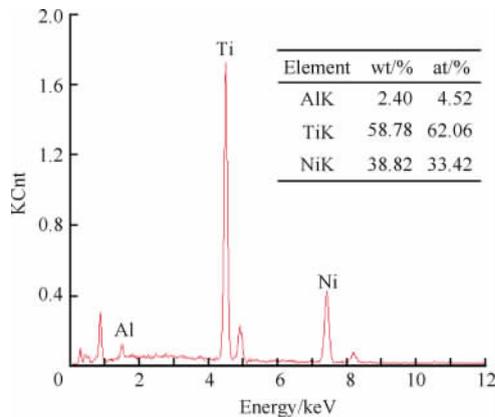
小且分散,局部存在一些大孔。随着 Al 含量的提高, $Ti_2Ni(Al)$  及  $Ni_2TiAl$  强化相数量显著增加,孔隙数量增大,大孔多为近圆形。

从图 3(a)和图 3(b)所示的  $Ti_{47}Ni_{47}Al_6$  孔隙周边的扫描式电子显微镜(SEM)形貌和微区能谱分析(EDS)结果可知,图中深灰色组织为固溶了 Al 元素的  $Ti_2Ni(Al)$  相。图 3(c)和图 3(d)为  $Ti_{45.5}Ni_{45.5}Al_9$  合金的 SEM 和 EDS 图。从图 3(c)可以看出,由于烧结过程中元素的不均匀扩散,

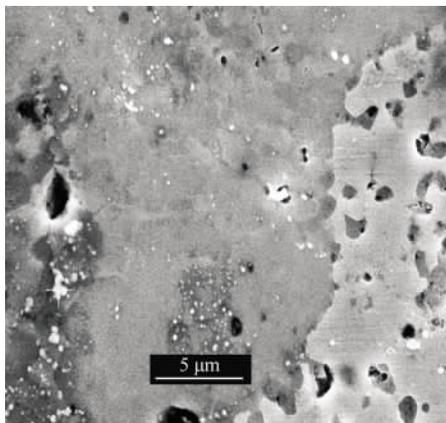
Ti<sub>45.5</sub>Ni<sub>45.5</sub>Al<sub>9</sub> 合金中 NiTi 基体的成分并不一致。图 3(b)中颜色较深的部分为富 Ti 的 NiTi(Al), 较浅的部分为富 Ni 的 NiTi(Al)<sup>[16]</sup>。在富 Ti 的 NiTi(Al) 基体及孔隙周围零星分布着一些白色颗粒, 能谱分析表明其 Al 含量达到 23.25%, 表明该颗粒成分为 Ni<sub>2</sub>TiAl。



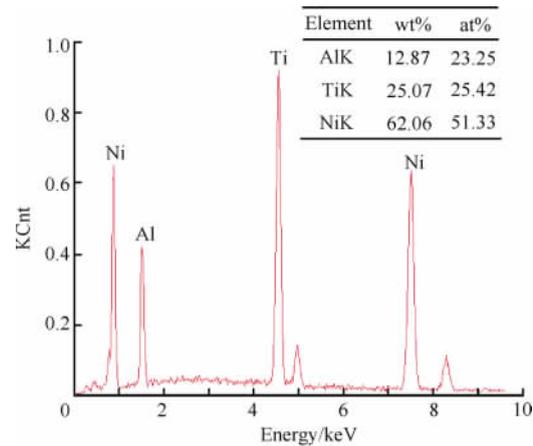
(a) SEM of Ti<sub>47</sub>Ni<sub>47</sub>Al<sub>6</sub> around pores



(b) Corresponding EDS analysis of Fig. 3(a)



(c) SEM of Ti<sub>45.5</sub>Ni<sub>45.5</sub>Al<sub>9</sub>



(d) Corresponding EDS analysis of Fig. 3(c)

图 3 烧结 TiNiAl 合金的 SEM 及 EDS 分析图

Fig. 3 SEM and EDS analysis plots of sintered TiNiAl alloys

根据 Ni-Ti 体系的相图, Ni-Ti 反应过程中所涉及的物相主要有 NiTi、NiTi<sub>2</sub> 和 Ni<sub>3</sub>Ti。在所考察的 600~1 200°C 温度范围内, 反应相的吉布斯自由能的关系为  $\Delta G_f(\text{Ti}_2\text{Ni}) > \Delta G_f(\text{NiTi}) > \Delta G_f(\text{Ni}_3\text{Ti})$ <sup>[17]</sup>。研究表明, 在温度低于 950°C 时, 合金的烧结是 Kirkendall 扩散控制的互扩散反应, 在高于 1 000°C 时出现液相。在低温烧结时其主相是 Ni<sub>3</sub>Ti, 在高于 850°C 的情况下主相为 NiTi<sup>[18]</sup>。因此, 未添加 Al 的 Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金在烧结温度下, 钛与镍颗粒经互扩散在接触的界面处以固-固方式优先反应形成 Ni<sub>3</sub>Ti, 此后钛与镍元素进一步向镍颗粒和钛颗粒内扩散, Ni<sub>3</sub>Ti 相长大并和扩散的钛原子发生反应形成 NiTi 相或 Ti<sub>2</sub>Ni 相, 942°C 时共晶反应  $\beta(\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni} \leftrightarrow \text{L}$  产生瞬时液相, 液体毛细管力作用将此液相引入压坯并同 Ni 颗粒接触发生热爆反应, 直接生成 NiTi 相。液相过多会导致热爆反应剧烈, 反应过程难以控制, 900°C 保温 2 h 可促进 Ti、Ni、Al 之间的扩散, 加速  $\beta(\text{Ti})$  的转变, 从而减少甚至消除共晶液相和其引发的热爆反应<sup>[11]</sup>。随着温度的升高, 984°C 处剩余的 Ti<sub>2</sub>Ni 发生包晶反应  $\text{Ti}_2\text{Ni} \leftrightarrow \text{NiTi} + \text{L}$  产生液相, 加速了烧结过程且有助于烧结致密化。由于烧结过程中元素扩散不充分所导致的合金元素不均匀性, 同时 NiTi 相或 Ti<sub>2</sub>Ni 相的形成过程受元素扩散控制, 因此在 Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 烧结合金中的组织为 NiTi 基体相和 Ti<sub>2</sub>Ni 相, 而镍颗粒的中心部位将转变为 Ni<sub>3</sub>Ti 相。

等原子比 TiNi 合金中添加 Al 后,在 Ni-Al 和 Ti-Al 体系中,  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{NiAl}_3$  的反应自由能最低而优先生成<sup>[19-20]</sup>。而 Ni 与 Al 之间的反应自由能要低于 Ti 与 Al 之间的反应自由能(以 800 K 为例)<sup>[21]</sup>,即



当加热温度低于 620℃ 时, Ni 与 Al 颗粒之间在扩散过程中发生以固-固方式进行的反应生成  $\text{NiAl}_3$ , 随后在接近共晶温度(640℃)下 Al 和  $\text{NiAl}_3$  产生共晶接触熔化而出现液相<sup>[19]</sup>, 该共晶液相可能会引发 Ni-Al 之间的热爆反应<sup>[22-23]</sup>。此外, 根据反应动力学原理, 液相的出现还加快了 Ni 与 Ti 的反应速度,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  相的数量迅速减少。粉末 Ti 与 Al 在低于 Al 熔点温度下会发生扩散反应, 在 Ti 与 Al 颗粒界面上形成  $\text{TiAl}_3$  相。在 Al 熔点时, Ti 在 Al 中的固溶度要远小于 Al 在 Ti 中的固溶度, 因而 Al 为主要扩散组元。在  $\text{TiAl}_3$  产物层中, Al 的扩散速率远远大于 Ti 的扩散速率, 因而其中的 Al 通过晶界进一步向 Ti 颗粒内扩散。在低于 Al 的熔点温度时,  $\text{TiAl}_3$  为唯一的中间相。在 Al 熔点以上时, 未反应完全的 Al 发生熔化。此时, 液态 Al 与固态 Ti 发生反应, 在 Ti 颗粒表面形成  $\text{TiAl}_3$ , 液态 Al 与 Ti 及  $\text{TiAl}_3$  颗粒之间有很高的润湿性, 在毛细管力的作用下, 液态 Al 渗入到  $\text{TiAl}_3$  晶界内反应迅速进行, 与钛颗粒接触的 Al 很快消耗完毕。随后  $\text{TiAl}_3$  中的 Al 继续向 Ti 颗粒扩散, 反应产物是  $\text{TiAl}$  和  $\text{Ti}_3\text{Al}$  相共存<sup>[20]</sup>。因此, 结合上面的分析以及 Ni-Al 和 Ti-Al 相图, Al 与镍和钛颗粒接触时的反应特性并不相同, 与镍颗粒时易促进液相生成, 而与钛颗粒接触处仍保持固态, 从而烧结的合金基体中出现富钛区和富镍区, 钛颗粒处易形成  $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{Al})$  相。随着含 Al 量的增加,  $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{Al})$  相也随之增加。  $\text{Ni}_2\text{TiAl}$  作为强化相会在富 Ni 的  $\text{TiNi}(\text{Al})$  合金中生成, 当铝含量达到 9% 时, 在富镍区域  $\text{NiAl}$  金属间化合物在烧结过程中会有一部分转化为该相<sup>[24]</sup>。

对于近等原子比 TiNi 合金而言, 烧结试样可能的孔隙来源主要有: ①原始粉末生成的孔隙, 体积分数一般占 20%~40%, 与压制的压力有关;

②Kirkendall 效应, 低温状态下影响均匀化的主要因素, 此时镍原子的扩散速度远大于钛原子的扩散速度, 质量传输的不平衡会造成镍迁移到钛原子边界, 而在原始镍粉中留下空洞; ③合金化效应, 这种效应会导致孔隙率的体积分数提高 5%, 这是建立在假设烧结后试样不收缩、烧结理论密度为 6.55 g/cm<sup>3</sup> 和全致密压坯密度为 6.19 g/cm<sup>3</sup> 之差的基础上; ④液体毛细管力作用, Ti 和 Ni 粉混合后, 在接近或高于共晶温度 942℃ 时发生共晶熔化  $\beta(\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni} \rightarrow \text{L}$ , 从而在钛颗粒边界处出现瞬时液相, 毛细管力作用将此液相引入压坯而产生较大孔隙, 该孔隙边缘比较圆滑<sup>[25]</sup>。图 2(a) 中较大的、边缘不规则的大孔隙, 多是压坯中的原始孔隙。由液体毛细管力作用产生的孔隙并不明显, 这与 900℃ 保温 2 h 有关, 保温促进了 Ti、Ni、Al 之间的扩散反应, 加速了  $\beta(\text{Ti})$  向 Ti-Ni 合金的转变, 从而大大减少了 942℃ 处产生的共晶液相和其产生的孔隙。

等原子比 TiNi 合金中添加 Al 后孔隙随 Al 含量的增加而增加, 其原因在于: ①与 Al 和 Ni、Ti 之间的偏扩散有关<sup>[26-27]</sup>, 在固态阶段即 Al 熔点以下, 由于扩散速率和溶解度差异, Al 作为主要扩散组元向 Ni 和 Ti 进行扩散, 产生 Kirkendall 效应, 于是在 Al 原始位置形成孔隙, 由于偏扩散的差异随温度升高而升高, 因此 Kirkendall 效应在略低于 Al 熔点时达到最高; ②当烧结温度高于 Al 熔点时, 若有 Al 剩余, 则剩余的 Al 熔化, 熔化的 Al 迅速与 Ti 反应并扩散, 与钛颗粒接触的 Al 很快消耗完毕, 从而在该处产生孔隙, 这些孔隙在随后的烧结过程中随着晶粒长大和晶界迁移而聚集、长大、贯通, 形成孔径不同的孔隙。本实验采用空心阴极烧结方式, 其升温速率比较快, 在很短的时间内就达到了第 1 步的烧结温度 900℃, 可能会因共晶液相 ( $\text{Al} + \text{NiAl}_3 \longleftrightarrow \text{L}$ , 640℃) 或熔化的 Al 引发 Ni-Al 之间的热爆反应, 并伴随着孔隙的生成。

## 2.2 机械性能

图 4(a) 为 Al 含量对  $\text{Ti}_{50-x/2}\text{Ni}_{50-x/2}\text{Al}_x$  ( $x=0, 3, 6, 9$ ) 合金孔隙率的影响, 图 4(b) 为 Al 含量对合金的抗弯强度和硬度的影响。从图中可以看出, 不添加 Al 时, 合金的孔隙率最小, 同时合金的抗弯强度和硬度最低, 分别为 185.7 MPa 和

130.5 Hv。随着 Al 含量的升高,合金的孔隙率提高,同时抗弯强度和硬度得到显著提升。合金的抗弯强度随 Al 含量的提高而增高,在  $x=6$  时达到最大值 296.3 MPa,相比于  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$  合金提高了 59.6%,进一步提高含铝量,合金的抗弯强度降低,但在 Al 含量为 9% 时,抗弯强度依然大于  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$  的强度。随着 Al 含量的增加,合金中 Al 的固溶强化作用增强,同时烧结合金中尺寸细小的强化相  $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{Al})$  数量不断增加(室温下  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  硬度约为 600 HV<sup>[28]</sup>),因而烧结合金的抗弯强度和硬度增大。但过高的 Al 含量大大提高了合金的孔隙率,容易产生应力集中而失效,从而降低合金的抗弯强度, $\text{Ni}_2\text{TiAl}$  硬质金属间化合物增多会使合金的硬度进一步提高。

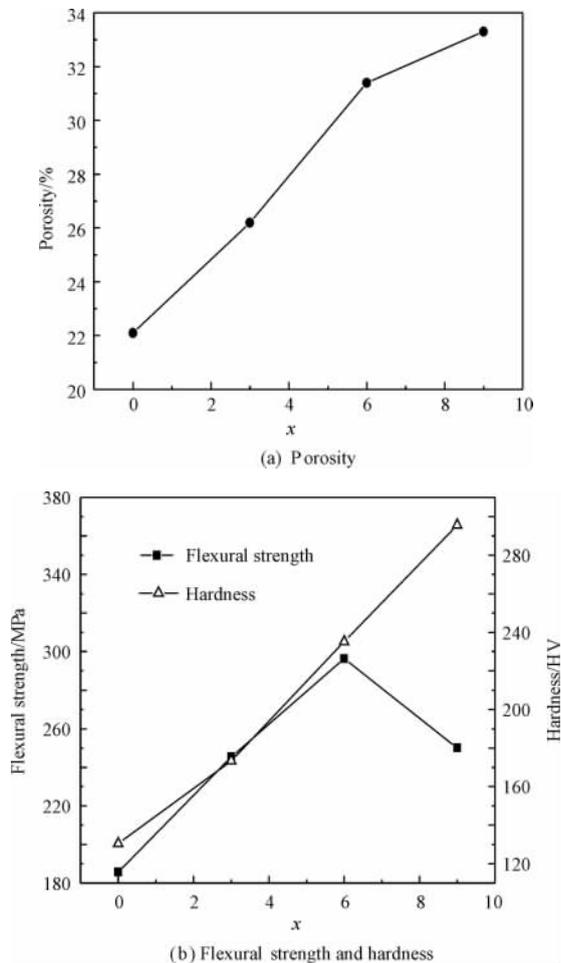


图 4 Al 含量对烧结  $\text{Ti}_{50-x/2}\text{Ni}_{50-x/2}\text{Al}_x$  ( $x=0, 3, 6, 9$ ) 合金孔隙率及力学性能的影响

Fig. 4 Effect of Al content on the porosity and mechanical properties of sintered  $\text{Ti}_{50-x/2}\text{Ni}_{50-x/2}\text{Al}_x$  ( $x=0, 3, 6, 9$ ) alloys

### 3 结论

1) 采用空心阴极等离子烧结工艺制备了  $\text{Ti}_{50-x/2}\text{Ni}_{50-x/2}\text{Al}_x$  ( $x=0, 3, 6, 9$ ) 合金,未添加铝的合金微观组织主要由 NiTi 基体、强化相  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ 、 $\text{Ni}_3\text{Ti}$  及孔隙组成;随着 Al 含量的提高,合金中  $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{Al})$  数量不断增多,孔隙数量和孔径不断增加, $\text{Ni}_3\text{Ti}(\text{Al})$  数量不断减少,在  $\text{Ti}_{45.5}\text{Ni}_{45.5}\text{Al}_9$  中还生成了少量  $\text{Ni}_2\text{TiAl}$  强化相。

2) 合金的抗弯强度随 Al 含量的提高而增加,并在 Al 含量为 6% 时达到最大值 296.3 MPa;合金的硬度随 Al 含量的提高而增加, $\text{Ti}_{45.5}\text{Ni}_{45.5}\text{Al}_9$  的硬度值为 295.6 HV。

### 参 考 文 献

- [1] Koizumi Y, Ro Y, Nakazawa S, et al. NiTi-base intermetallic alloys strengthened by Al substitution. *Materials and Engineering: A*, 1997, 223(1-2): 36-41.
- [2] Meng L J, Li Y, Zhao X Q, et al. The mechanical properties of intermetallic  $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Al}_x$  alloys ( $x=6, 7, 8, 9$ ). *Intermetallics*, 2007, 15(5-6): 814-818.
- [3] Xu H B, Meng L J, Xu J, et al. Mechanical properties and oxidation characteristics of TiNiAl(Nb) intermetallics. *Intermetallics*, 2007, 15(5-6): 778-782.
- [4] Meng L J, Li Y, Zhao X Q, et al. Effect of Nb on strengthening mechanism of Ti-rich TiNiAl intermetallics. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2007, 28(5): 1206-1209. (in Chinese)  
孟令杰, 李岩, 赵新青, 等. Nb 对富钛 TiNiAl 金属间化合物强化机制的影响. *航空学报*, 2007, 28(5): 1206-1209.
- [5] Li Y, Liu Z M, Xiao L. Phase transformations and mechanical properties of NiTiAl shape memory alloys with equal Ni/Ti atom ratio. *International Journal of Modern Physics B*, 2010, 24(15-16): 2423-2428.
- [6] Guo W M, Song P S, Wu J T, et al. Development and prospect of powder metallurgy superalloys. *Powder Metallurgy Industry*, 1999, 9(2): 9-16. (in Chinese)  
国为民, 宋璞生, 吴剑涛, 等. 粉末高温合金的研制与展望. *粉末冶金工业*, 1999, 9(2): 9-16.
- [7] Duan C J, Wang Q, Wang C Z. Hollow cathode discharge plasma sintering of aluminium nitride. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, 19(5): 1011-1017. (in Chinese)  
段成军, 王群, 王从曾. 空心阴极等离子烧结 AlN 陶瓷. *无机材料学报*, 2004, 19(5): 1011-1017.
- [8] Brunatto S F, Kuhn I, Klein A N, et al. Sintering iron using a hollow cathode discharge. *Materials Science and*

- Engineering: A, 2002, 343(1-2): 163-169.
- [9] Alves C, Hajek V, Jr, dos Santos C A. Thermal behavior of supersolidus bronze powder compacts during heating by hollow cathode discharge. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 348(1-2): 84-89.
- [10] Liu X. Study of hollow cathode plasma sintering process. Nanjing: School of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2004. (in Chinese)  
刘旭. 空心阴极等离子烧结工艺研究. 南京: 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 2004.
- [11] Cluff D, Corbin S F. The influence of Ni powder size, compact composition and sintering profile on the shape memory transformation and tensile behaviour of NiTi. *Intermetallics*, 2010, 18(8): 1480-1490.
- [12] Liu P S. Determining methods for porosity of porous materials. *Titanium Industry Progress*, 2005, 22(6): 35-37. (in Chinese)  
刘培生. 多孔材料孔率的测定方法. *钛工业进展*, 2005, 22(6): 35-37.
- [13] Zhang Y G, Han Y F, Chen G L, et al. Structural intermetallics. Beijing: National Defense Industrial Press, 2001: 945. (in Chinese)  
张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 等. 金属间化合物结构材料. 北京: 国防工业出版社, 2001: 945.
- [14] Hwang C M, Wayman C M. Compositional dependence of transformation temperature in ternary TiNiAl and TiNiFe alloys. *Scripta Metallurgical*, 1983, 17(3): 381-384.
- [15] Yang H J, Yang G J, Cao J M, et al. Exploratory of influence factors of phase change temperature in TiNi alloys. *Rare Metals Letters*, 2005, 24(4): 27-29. (in Chinese)  
杨宏进, 杨冠军, 曹继敏, 等. 影响 TiNi 合金相变温度因素的探讨. *稀有金属快报*, 2005, 24(4): 27-29.
- [16] Whitney M, Corbin S F, Gorbet R B. Investigation of the mechanisms of reactive sintering and combustion synthesis of NiTi using differential scanning calorimetry and microstructural analysis. *Acta Material*, 2008, 56(3): 559-570.
- [17] Chen X J, Zhang L, Xia D T, et al. Thermodynamics and kinetics analysis of NiTi by combustion synthesis. *Material & Heat Treatment*, 2007, 36(2): 10-12, 51. (in Chinese)  
陈秀娟, 张林, 夏天东, 等. 热爆反应生成 NiTi 的热力学与动力学分析. *材料热处理*, 2007, 36(2): 10-12, 51.
- [18] Li B Y, Rong L J, Li Y Y. The influence of addition of  $TiH_2$  in elemental powder sintering porous Ni-Ti alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, 281(1-2): 169-175.
- [19] Wang H B, Han J C, Zhang X H, et al. Reaction mechanism of continually heating Ni and Al particles. *Acta Metallurgical Sinica*, 1998, 34(9): 992-998. (in Chinese)  
王华彬, 韩杰才, 张幸红, 等. Ni-Al 粉连续加热过程中的反应机理. *金属学报*, 1998, 34(9): 992-998.
- [20] Wang Y H, Lin J P, He Y H, et al. Progress in reactive mechanism of Ti with Al elemental powders. *Materials Review*, 2007, 21(1): 83-85. (in Chinese)  
王衍行, 林均品, 贺跃辉, 等. 元素粉末 Ti 与 Al 反应机理的研究进展. *材料导报*, 2007, 21(1): 83-85.
- [21] Brain I. Thermochemical data of pure substances. Cheng N L, Niu S T, Xu G Y, translated. Beijing: Science Press, 2003. (in Chinese)  
伊赫桑·巴伦. 纯物质热化学数据手册. 程乃良, 牛四通, 徐桂英, 译. 北京: 科学出版社, 2003.
- [22] Morsi K. Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 299(1): 1-15.
- [23] Dong H X, Jiang Y, He Y H, et al. Formation of porous Ni-Al intermetallics through pressureless reaction synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 484(1): 907-913.
- [24] Hsiung L C, Sheu H H. A comparison of the phase evolution in Ni, Al, and Ti powder mixtures synthesized by SHS and MA processes. *Journal of Alloys and Compounds*, 479(1-2): 314-325.
- [25] Zhang N, Babayan Khosrovabadi P, Lindenhovius J H, et al. TiNi shape memory alloys prepared by normal sintering. *Materials Science and Engineering: A*, 1992, 150(2): 263-270.
- [26] Dong H X, He Y H, Jiang Y, et al. Effect of Al content on porous Ni-Al alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(13-14): 4849-4855.
- [27] Lee T K, Mosunov E I, Hwang S K. Consolidation of a gamma TiAl-Mn-Mo alloy by elemental powder metallurgy. *Materials Science and Engineering: A*, 1997, 239-240: 540-545.
- [28] Ye L L, Liu Z G, Raviprasad K, et al. Consolidation of MA amorphous NiTi powders by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A*, 1998, 241(1-2): 290-293.

#### 作者简介:

刘伯路 男, 硕士研究生. 主要研究方向: 钛合金粉末冶金技术。

Tel: 025-52112626

E-mail: blliu2011@hotmail.com

刘子利 男, 博士, 教授. 主要研究方向: 轻合金精密成形技术。

Tel: 025-52112626

E-mail: liuzili@nuaa.edu.cn

## Effect of Al Content on Microstructure and Mechanical Properties of Hollow Cathode Plasma Sintering TiNiAl Alloys with Equal Ti/Ni Atom Ratio

LIU Bolu, LIU Zili<sup>\*</sup>, LIU Xiqin, WANG Huaitao, WANG Wenjing

*College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China*

**Abstract:**  $Ti_{50-x/2}Ni_{50-x/2}Al_x$  ( $x = 0, 3, 6, 9$ ) intermetallic compounds with equal Ti/Ni atom ratio are fabricated through hollow cathode plasma sintering process, and the effect of Al content on the microstructure and mechanical properties of the alloys is investigated. The results show that the microstructure of an alloy without Al consists chiefly of the NiTi matrix, some strengthening phase  $Ti_2Ni$ ,  $Ni_3Ti$  and some pores; with the addition and increase of the Al content, the amount of  $Ti_2Ni$ (Al) increases while that of  $Ni_3Ti$ (Al) decreases and a small amount of  $Ni_2TiAl$  is formed in  $Ti_{45.5}Ni_{45.5}Al_9$ , while the amount of pores and their sizes increase. The flexural strength of the alloys increases with increasing Al content and reaches the maximum of 296.3 MPa when Al content is 6%, and then it starts to decrease as Al content further increases. The hardness of the alloys increases with increasing Al content and the hardness of  $Ti_{45.5}Ni_{45.5}Al_9$  reaches 295.6 HV.

**Key words:** TiNiAl alloy; Al content; hollow cathode plasma sintering; microstructure; mechanical properties

Received: 2012-03-29; Revised: 2012-05-03; Accepted: 2012-06-11; Published online: 2012-06-21 15:16

URL: [www.cnki.net/kcms/detail/11.1929.V.20120621.1516.006.html](http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1929.V.20120621.1516.006.html)

Foundation item: Changshu Science and Technology Development Planning Project (CC200913)

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: 025-52112626 E-mail: liuzili@nuaa.edu.cn