

烧结温度对 TiAl 基复合材料组织与性能的影响

王玉鹏¹, 马腾飞², 刘跃², 刘承泽³, 霍望图², 张于胜^{1,3}, 周廉^{1,2,3}

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

摘要: 采用放电等离子烧结炉在 1200~1350 °C 下对 Ti-48Al-2Nb-2Cr 预合金粉末和多层氧化石墨烯组成的混合粉末进行烧结, 研究了烧结温度对石墨烯增强的 TiAl 基复合材料组织演变及压缩性能的影响。结果表明, 随着烧结温度的升高, 复合材料组织由近 γ 等轴晶组织逐渐向全片层组织转变, 在室温下复合材料组织对其抗压强度和断裂应变的影响较小, 而在 850 °C/0.001 s⁻¹ 压缩条件下, 不同组织的复合材料抗压强度和断裂应变发生显著变化, 其中 1300 °C 下烧结获得的细小全片层组织具有最高的高温抗压强度和断裂应变。烧结温度对 TiAl 基复合材料的组织与性能具有重要影响。

关键词: TiAl 基复合材料; 烧结温度; 微观组织; 高温压缩

中图分类号: TB333.1⁺2; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2021)03-017-06

Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Properties of TiAl Composites

Wang Yupeng¹, Ma Tengfei², Liu Yue², Liu Chengze³, Huo Wangtu², Zhang Yusheng^{1,3}, Zhou Lian^{1,2,3}

(1. School of Material Science and Engineering, Northeast University, Shenyang 110819, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Xi'an Rare Metal Materials Institute Co., Ltd., Xi'an 710016, China)

Abstract: The mixed powder of Ti-48Al-2Nb-2Cr alloy and multilayer graphene oxide was sintered by spark plasma sintering (SPS) at the temperature range of 1200~1350 °C, and the effect of sintering temperature on microstructure evolution and compressive properties of graphene-enhanced TiAl composites was studied. The results show that the microstructure of composites gradually transform from near γ equiaxed crystal to full-lamellae with the increase of sintering temperature. The microstructure has little effect on compressive strength and fracture strain at room temperature, while the compressive strength and fracture strain change significantly at 850 °C/0.001 s⁻¹ with different microstructures. And the full-lamellae microstructure obtained by sintering at 1300 °C exhibits the highest high-temperature compressive strength and fracture strain. The sintering temperature has an important influence on the microstructure and properties of TiAl composites.

Key words: TiAl composites; sintering temperature; microstructure; high temperature compression

TiAl 基合金作为一种新型的高温材料, 具有密度低、比强度高、耐高温等优异性能。与钛合金和镍基合金相比, TiAl 基合金拥有更大的优越性, 它可以很好地满足航空工业的快速发展需求, 受到国

内外科研工作者越来越多的关注^[1]。然而, TiAl 基合金固有的室温塑性差、800 °C 以上高温强度不足等缺点, 严重限制了其在工程上的应用。为此, 国内外学者进行了大量的研究, 主要利用复合技术制备出了各种第二相增强的 TiAl 基复合材料, 在保持 TiAl 基合金诸多优良性能的同时, 又保留了增强相的某些优点^[2]。

收稿日期: 2020-11-25

基金项目: 陕西省自然科学基金研发计划项目(2020JQ-925)

通信作者: 马腾飞(1987—), 男, 博士, 高级工程师。

通过复合材料技术,利用连续纤维增强或者非连续的短纤维、晶须及颗粒来增强 TiAl 基合金,获得综合性能优异的 TiAl 基复合材料,已经成为 TiAl 基合金发展的主要趋势^[3-5]。在 TiAl 基合金中引入增强相,增强相会在大角度晶界处产生钉扎,阻碍晶界扩散,细化显微组织。除此之外,在变形过程中,增强相也会承担一定的载荷,从而提高 TiAl 基合金的强度。叶校瑛等^[6]成功制备了连续 SiC 纤维增强的 TiAl 基复合材料,该材料室温抗拉强度为 627 MPa。Li 等^[7]在温度 1150 °C、压力 120 MPa、保温时间 3 h 条件下制得了纳米 WC 增强的 TiAl 基复合材料,通过晶粒细化和析出相剪切强化作用,在 WC 质量分数为 2% 时,合金抗拉强度达到 830 MPa 以上,同时延伸率可达 3.9%。Lu 等^[8]利用放电等离子烧结工艺成功制备了 Al₂O₃ 增强的 TiAl 基复合材料,该复合材料的抗压强度最高达到 1848 MPa。与单一的 TiAl 基合金相比, TiAl 基复合材料具有更加

优异的综合性能,因此在国内外成为研究热点。本实验主要研究放电等离子烧结 (SPS) 温度对石墨烯增强的 TiAl 基复合材料组织演变及压缩性能的影响,进一步揭示烧结温度、显微组织和 TiAl 基复合材料力学性能之间的关系。

1 实验

将 Ti-48Al-2Nb-2Cr 预合金球形粉末和 0.5% (质量分数) 的多层氧化石墨烯粉末一起置于钛罐中,以 300 r/min 球磨混合 6 h。磨球采用氧化锆球,球料比为 3:1。球磨后将混合粉末置于直径为 60 mm 的石墨模具中进行 SPS 烧结,烧结温度分别为 1200、1250、1300 和 1350 °C,烧结过程中升温速率为 100 °C/min,保温时间为 5 min,烧结压力均保持在 45 MPa。烧结完成后得到 $\phi 60$ mm \times 15 mm 块状复合材料试样。图 1 所示为 SPS 烧结制备 TiAl 基复合材料的工艺流程图。

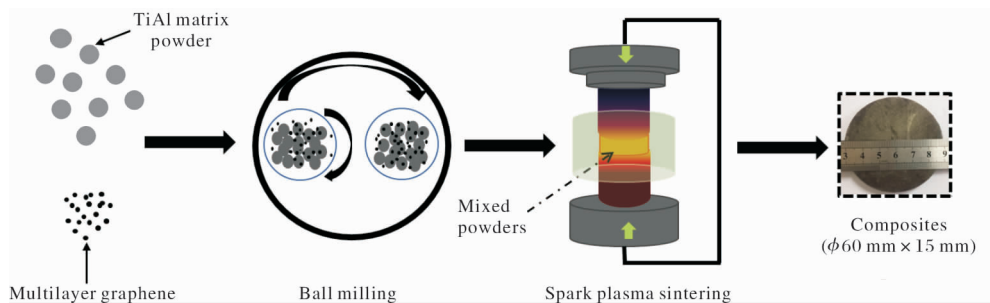


图 1 SPS 烧结制备 TiAl 基复合材料工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram of TiAl composites prepared by SPS

利用线切割从烧结的块状材料上切取 $\phi 8$ mm \times 12 mm 圆柱形试样进行室温压缩和高温压缩性能测试。室温压缩采用 Instron-5569 万能材料试验机,压缩速率为 0.5 mm/min,规定工程应变为 50%,试样开裂即停止实验。高温压缩采用 Gleeble-3800D 热模拟试验机,压缩温度和应变速率分别为 850 °C、0.001 s⁻¹,工程应变为 60%,若试样开裂即停止实验。在高温压缩过程中,采用 Pt-Rh 热电偶实时监测温度变化,升温速率保持在 5 °C/s,压缩结束后立即将试样取出进行淬火处理,以保留高温变形组织。

采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对 TiAl 基复合材料进行物相鉴定。实验中使用 Cu 靶, $\lambda = 0.154$ 157 nm,入射角 2θ 范围在 20°~90°,加速电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速度 5°/min。采用 Zeiss GeminiSEM500 型电子显微镜 (SEM) 对原始

合金粉末、混合粉末进行形貌观察。采用 Leica MPS 30 金相显微镜 (OM) 对 TiAl 基复合材料的烧结及变形组织进行表征。在组织观察前,试样需先用金相砂纸机械研磨至 2000#,然后采用 Cr₂O₃ 悬浮液进行抛光,抛光至样品表面无划痕后用 Kroll 试剂 (试剂配比为 5 vol% HF + 5 vol% HNO₃ + 90 vol% H₂O) 对其进行腐蚀,腐蚀时间为 6~10 s。

2 结果与分析

2.1 烧结温度对复合材料微观组织的影响

图 2 所示为球磨前 Ti-48Al-2Nb-2Cr 预合金粉末和球磨后混合粉末的 SEM 图片。从图 2 可以看到,球磨前后的粉末尺寸并无明显变化,并且粉末均具有良好的球形度,说明在此球磨工艺下并未对粉末产生破坏。除此之外,还可以看出经球磨后石墨烯

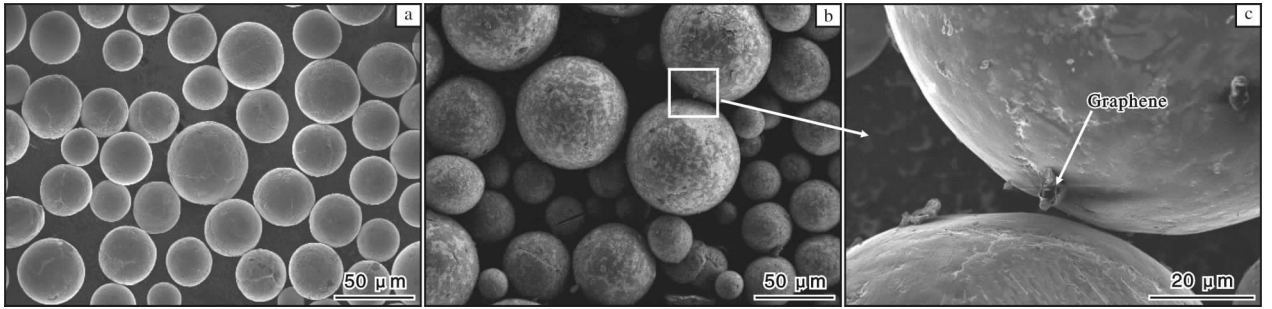


图2 TiAl 预合金粉末和混合粉末的 SEM 照片

Fig. 2 SEM morphologies of TiAl pre-alloyed powder (a) and mixed powder (b, c)

均匀地分布在 Ti-48Al-2Nb-2Cr 预合金粉末的表面，且石墨烯的结构并未遭到破坏，这说明可以使用具有适当参数的机械球磨法将预合金化的 Ti-48Al-2Nb-2Cr 粉末和石墨烯均匀混合。

烧结温度是影响 TiAl 基复合材料组织的重要因素。在不同温度下进行烧结，可以获得不同的显微

组织。图3为混合粉末分别在1200、1250、1300、1350℃下进行SPS烧结所获得的几种典型的TiAl基复合材料金相照片。从图3可以明显看出，随着烧结温度的升高，TiAl基复合材料烧结体组织依次为近 γ 等轴组织、双态组织、细小全片层组织和粗大的全片层组织。

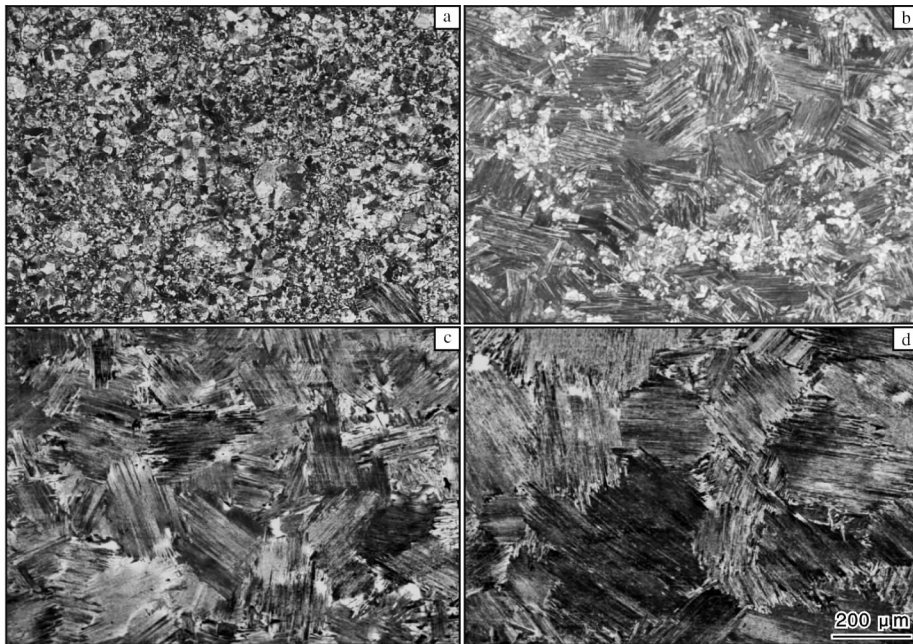


图3 不同烧结温度下 TiAl 基复合材料烧结体金相照片

Fig. 3 OM micrographs of TiAl composites sintered at different temperatures: (a) 1200 °C ; (b) 1250 °C ; (c) 1300 °C ; (d) 1350 °C

由图3统计获得了TiAl基复合材料片层团尺寸，见表1。由表1可以看出，随着烧结温度的升高，TiAl基复合材料的片层团尺寸发生了显著变化，当烧结温度由1250℃升高到1350℃，片层团尺寸大幅增加，由138.35 μm增加到372.36 μm。这是因为当烧结温度高于 T_0 转变温度(γ 相向 α 相转变)时，片层团会迅速长大，产生粗化现象，并最终导

致材料性能恶化。

烧结前的 Ti-48Al-2Nb-2Cr 预合金粉末主要由 α_2 -Ti₃Al相组成，这是由于在气雾化制备粉末过程中，粉末冷却速度过快导致 γ 相来不及从 α 相中析出，从而形成了非平衡的凝固组织^[9]。图4所示为混合粉末经不同温度SPS烧结后的XRD图谱。从图4可以看出，经不同温度烧结后，不同组织形态的TiAl

表 1 不同温度烧结 TiAl 基复合材料的片层团尺寸

Table 1 Lamellar colony size of TiAl composites sintered at different temperatures

Sample	Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Lamellar size/ μm	Microstructure
1	1200	—	Equiaxed
2	1250	138.35	Duplex
3	1300	182.95	Lamellar
4	1350	372.36	Lamellar

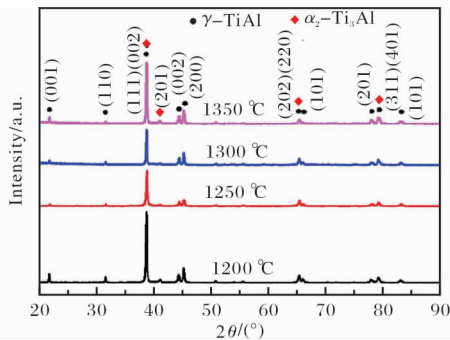


图 4 不同温度烧结 TiAl 基复合材料烧结体的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of TiAl composites sintered at different temperatures

基复合材料物相组成相同，均由 γ -TiAl 相和 α_2 -Ti₃Al 相组成，且 γ -TiAl 相成为主峰。这是由于烧结均在 $\alpha + \gamma$ 双相区进行，且在烧结结束后的随炉冷却过程中发生了 $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ 平衡共析反应。

2.2 烧结温度对复合材料压缩性能的影响

为了研究 TiAl 基复合材料的室温力学性能，对不同温度烧结的 TiAl 基复合材料进行了室温压缩性能测试。图 5 为不同温度烧结的 TiAl 基复合材料在 0.5 mm/min 应变速率下的室温压缩应力-应变曲线。从图 5 可以看出，烧结温度较低时，TiAl 基复合材料室温抗压强度和塑性差异不大，在 1200、1250 和 1300 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的复合材料室温抗压强度均达到 2500 MPa，且室温断裂应变均保持在 40%。然而，当烧结温度达到 1350 $^{\circ}\text{C}$ 时，TiAl 基复合材料室温抗压强度和断裂应变均显著下降，仅有 1995 MPa 和 34%，这是因为烧结温度过高导致片层团发生粗化，使复合材料性能下降。除此之外，不同组织的 TiAl 基复合材料在室温下进行压缩变形时均没有明显的屈服行为，整个压缩过程可以分为 2 个阶段，即屈服前第 1 阶段的弹性变形和屈服后第 2 阶段的塑性变形。从图 5 还可以看出，烧结温度对 TiAl 基复合材料的

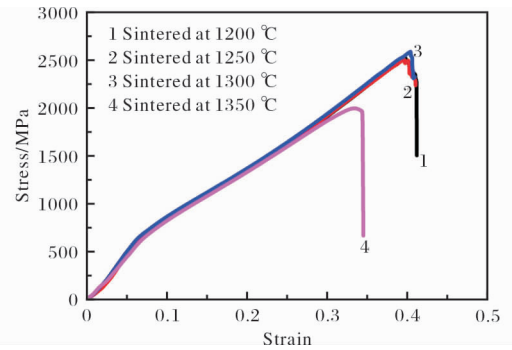


图 5 TiAl 基复合材料的室温压缩应力-应变曲线

Fig. 5 Compressive stress-strain curves of TiAl composites at room temperature

弹性应变影响不大，均在 5%~8%。

图 6 比较了几种不同的 TiAl 基复合材料室温抗压强度及断裂应变。从图 6 可以看出，相比 Chen 等^[10,11]制备的复合材料，本实验利用 SPS 制备的石墨烯增强 TiAl 基复合材料具有更高的室温抗压强度及断裂应变。Zhou 等^[10]研究了在 1250 $^{\circ}\text{C}$ 烧结时石墨烯增强 Ti-47Al-2Cr-4Nb-0.3W 合金的室温压缩性能，发现 TiAl 基复合材料的室温抗压强度和断裂应变主要与石墨烯含量有关，其室温抗压强度最高可达 2347 MPa，相应的断裂应变为 34.3%。Chen 等^[11]利用石墨增强单一的 Ti-Al 二元合金，研究发现 TiAl 基复合材料的室温压缩强度和断裂应变较低，且受 Al 含量影响较大，其室温抗压强度均在 2000 MPa 以下，断裂应变均不足 30%。

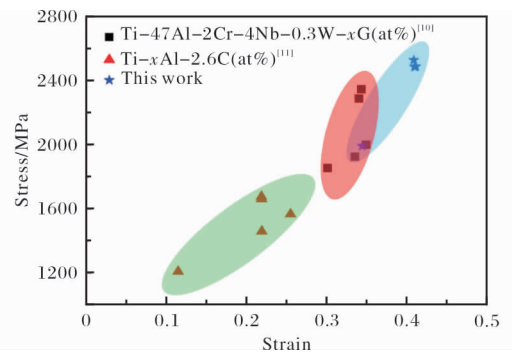
图 6 不同 TiAl 基复合材料室温抗压强度及断裂应变
Fig. 6 Compression strength and fracture strain of different TiAl composites at room temperature

图 7 所示为 TiAl 基复合材料在 850 $^{\circ}\text{C}$ /0.001 s^{-1} 条件下的高温压缩真应力-应变曲线。从图 7 可以看出，不同组织的 TiAl 基复合材料在高温下压缩变形时均没有明显的屈服现象，且在高温压缩前期 TiAl

基复合材料的真应力随着真应变的增加而急剧增加。在达到峰值应力值后，真应力均随着真应变的增加而逐渐减小，这是由于在变形前期合金内部位错迅速增殖和大量形变孪晶的产生导致加工硬化使应力急剧增加而达到峰值，之后随着变形的继续进行，位错不断被消耗且复合材料内部发生动态回复和少量的动态再结晶导致应力逐渐下降，并最终达到稳态。

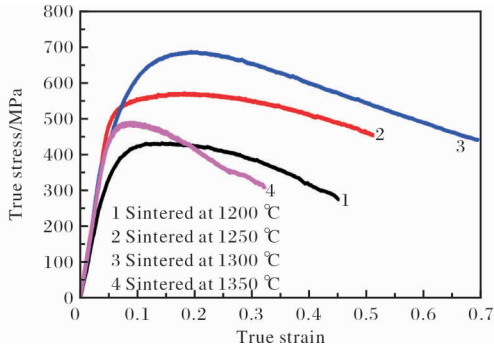


图7 不同温度烧结的 TiAl 基复合材料的高温压缩真应力-应变曲线

Fig. 7 True stress-strain curve under high temperature compression of TiAl composites sintered at different temperatures

除此之外，不同组织的 TiAl 基复合材料在高温下的抗压强度和形变塑性有较大差异。随着烧结温度的升高，TiAl 基复合材料在高温下的抗压强度和相应的

真应变均呈先升高后降低的趋势，其中在 1300 °C 烧结获得的细小全片层组织 TiAl 基复合材料展现出最优异的高温性能，其在 850 °C/0.001 s⁻¹ 条件下的抗压强度和真应变分别为 687.2 MPa 和 69.8%，而在 1200 °C 下烧结的近 γ 等轴组织在同样条件下的抗压强度和真应变分别为 432.3 MPa 和 45.1%，仅为前者的 62.9% 和 64.6%。研究结果表明，细小全片层组织 TiAl 基复合材料在高温下的抗压强度和韧性最好，双态组织次之，等轴组织最差。

2.3 复合材料压缩变形后的微观组织

为了观察 TiAl 基复合材料经过 850 °C 高温压缩后的变形组织，利用线切割沿压缩方向将样品切开制备了金相试样，并对试样中心区域的微观组织进行观察，如图 8 所示。从图 8 可以看出，经过高温压缩后，TiAl 基复合材料组织垂直于压缩方向产生变形拉长。在 1200 °C 烧结的 TiAl 基复合材料变形组织中，等轴晶粒被明显拉长，如图 8a 所示。当烧结温度升高，复合材料组织中形成 $\gamma + \alpha_2$ 相组成的片层团，此时在高温压缩变形过程中，复合材料内部主要发生片层团的弯曲和拉长，并伴随着大量裂纹的产生，如图 8b~8d 所示。在高温下，片层团相比于等轴晶粒更难发生变形，所以能够承担更大的载荷，故在同样的变形条件下，片层团组织变形时表现出更高的抗压强度，但当片层团过于粗大时，又

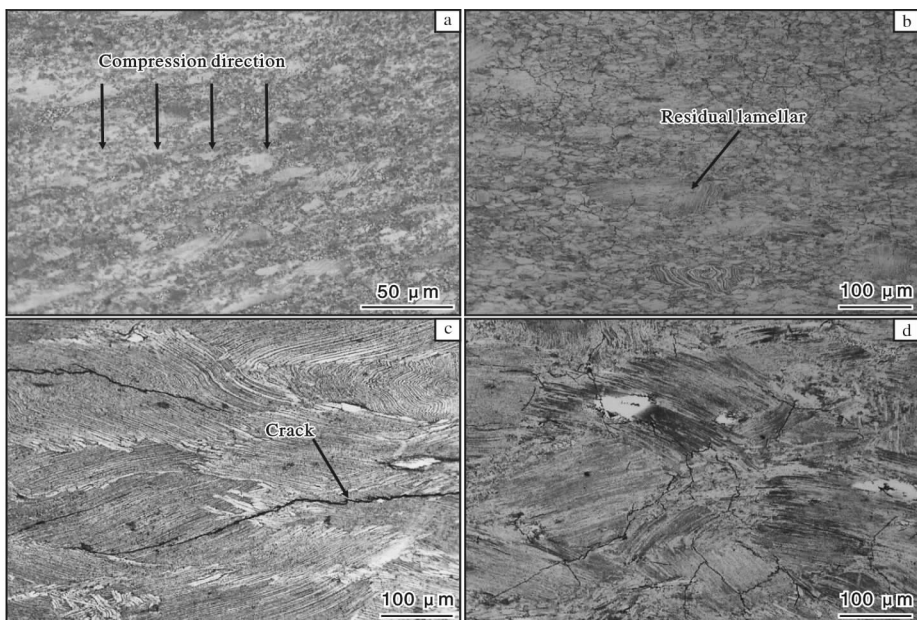


图8 不同温度烧结 TiAl 基复合材料在 850 °C/0.001 s⁻¹ 条件下压缩变形后的显微组织

Fig. 8 Microstructures of TiAl composite sintered at different temperatures after compression deformation at 850 °C/0.001 s⁻¹; (a) 1200 °C; (b) 1250 °C; (b) 1300 °C; (b) 1350 °C

会导致复合材料性能恶化,使其抗压强度和断裂应变急剧下降。

3 结 论

(1) 烧结温度对 TiAl 基复合材料组织演变有重要影响,提高烧结温度可使 TiAl 基复合材料组织由近 γ 等轴晶组织向全片层组织转变。

(2) 不同温度烧结的 TiAl 基复合材料组织不同,但其相组成均为 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 相,且主相均为 γ -TiAl 相,说明一定范围内烧结温度的改变不影响 TiAl 基复合材料的相组成。

(3) 在室温下, TiAl 基复合材料均表现出较高的抗压强度和断裂应变;在高温下, TiAl 基复合材料抗压强度和断裂应变随组织的不同发生显著变化,其中在 1300 °C 烧结获得的细小全片层组织的抗压强度和断裂应变最好。

参考文献 References

- [1] Liu Q, Nash P. The effect of ruthenium addition on the microstructure and mechanical properties of TiAl alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(9): 1282 - 1290.
- [2] 黄旭, 齐立春, 李臻熙. TiAl 基复合材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(11): 1845 - 1848.
- [3] 陈玉勇, 牛红志, 田竟, 等. 颗粒增强 TiAl 基复合材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(11): 2060 - 2064.
- [4] 方虹泽. 原位自生 Ti₂AlC 增强 TiAl 合金的组织演变与力学性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [5] Wang L, Zenk C, Stark A, et al. Morphology evolution of Ti₃AlC carbide precipitates in high Nb containing TiAl alloys[J]. Acta Materialia, 2017, 137: 36 - 44.
- [6] 叶校瑛, 毕胜, 张丹, 等. SiC 纤维增强 TiAl 基复合材料的制备工艺探索[J]. 轻合金加工技术, 2019, 47(9): 54 - 58, 69.
- [7] Li W, Li M, Liu J, et al. Microstructures and mechanical properties of nano-WC reinforced Ti-44.5Al-5Nb-0.5W-0.5C-0.2B alloy prepared by hot isostatic pressing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 45(9): 12113 - 12121.
- [8] Lu X F, Li J B, Chen X H, et al. Grinding mechanism and mechanical properties of the in-situ synthesized Al₂O₃/TiAl composites[J]. Ceramics International, 2019, 45(9): 12113 - 12121.
- [9] Guyon J, Hazotte A, Monchoux J P, et al. Effect of powder state on spark plasma sintering of TiAl alloys[J]. Intermetallics, 2013, 34: 94 - 100.
- [10] Zhou H T, Su Y Q, Liu N, et al. Modification of microstructure and properties of Ti-47Al-2Cr-4Nb-0.3W alloys fabricated by SPS with trace multilayer graphene addition[J]. Materials Characterization, 2018, 138: 1 - 10.
- [11] Chen R R, Fang H Z, Chen X Y, et al. Formation of TiC/Ti₂AlC and $\alpha_2 + \gamma$ in in-situ TiAl composites with different solidification paths[J]. Intermetallics, 2017, 81: 9 - 15.

行业动态

激光熔融沉积技术制备 Ti-Fe-B 合金

近日,南京工业大学钛合金材料基础研究团队提出一种新型激光熔融沉积技术制备 Ti-Fe-B 合金。激光熔融沉积原料为采用等离子旋转电极工艺(PREP)制备的 Ti-Fe-B 合金粉末。其中添加适量的 B 以实现增材制造钛合金组织的调控,促进等轴晶的形成,有效克服因钛合金增材制造凝固过程自发形核不足而产生柱状晶的问题。同时分别采用铸造、锻造的方式制备了该合金。对比发现,激光熔融沉积制得 Ti-Fe-B 合金具有更优的力学性能,其中抗拉强度达到 779 MPa,分别达到锻造合金抗拉强度的 1.5 倍,铸造合金抗拉强度的 1.7 倍。

该研究认为, Ti-Fe-B 合金在铸造凝固过程中生成 TiB 相,并在较低的冷却速率下,生长为宽大的针状组织;在锻造过程中,由于温度远低于 TiB 相熔点,针状组织仅在变形过程中发生机械破碎,生成相对较短的组织;而粉末制备过程中,制粉用 Ti-Fe-B 合金锻棒经历重熔以及高冷速下的再结晶过程,虽然锻棒中的针状 TiB 沉淀相分布不均匀,导致仅部分粉末颗粒上可以观察到 TiB 相,而富 B 颗粒则形成网状组织,但制得的粉末经后处理混匀并在激光熔融沉积时再次熔化, TiB 沉淀相得以在微熔池中重新分布,形成一个更加连续、精细的组织。

来源: 南京尚吉