

SPS 烧结温度对 Ti-45Al-8Nb 合金组织及力学性能的影响

董 多^{1,2}, 苏勇君³, 朱冬冬¹, 周兆忠¹, 倪成员¹, 贺 庆¹

(1. 衢州学院 浙江省空气动力装备技术重点实验室, 浙江 衢州 324000)

(2. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

(3. 丽水学院, 浙江 丽水 323000)

摘 要: 以雾化法制备的 Ti-45Al-8Nb (at%) 预合金粉末为原料, 采用放电等离子烧结工艺技术 (SPS) 制备了 Ti-45Al-8Nb 合金, 研究了不同烧结温度对合金显微组织及力学性能的影响规律。结果表明, 在烧结温度范围内 (1250、1275、1300 °C), 合金均为全片层组织, 并具有高抗压强度和压缩率。随着烧结温度的提高, 合金中 γ 相含量升高, α_2 相含量下降。1250 °C 放电等离子烧结时, 合金中并未出现 B2 相, 随着烧结温度的升高, 合金中的 B2 相主要由晶界析出, 并呈增多的趋势。分析表明, 主要是由于放电等离子烧结过程中使得粉末间产生局部高温形成液相, 其后的快速凝固导致高温 β 相来不及转变而形成的 B2 相残留。合金总体表现出随着烧结温度的升高, 合金的强度和塑性性能下降的趋势。SPS 烧结温度为 1250 °C 时, 抗压强度和压缩率最佳, 分别为 2084.20 MPa 和 33.10%。合金 SPS 烧结温度为 1250 和 1275 °C 时, 断裂模式主要为沿片层断裂和穿片层断裂混合方式。SPS 烧结温度为 1300 °C 时, 断裂则主要以沿片层断裂为主。

关键词: 放电等离子烧结; Ti-45Al-8Nb; 预合金粉末; 组织

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)12-4101-05

高 Nb-TiAl 合金由于其比常规 TiAl 合金使用温度高、强度性能好, 以及更加优异的高温抗氧化性、抗蠕变能力等成为高温 TiAl 合金发展的重要研究方向^[1-3]。高 Nb 元素的添加 (5%~10%, 原子分数) 除由于 Nb 自身的高熔点特性对 TiAl 合金的高温性能有提高外, 另一方面是高 Nb 元素的添加扩大了 β /B2 相区, 相转变线向高铝区移动, 使得 TiAl 合金的凝固路径发生改变, 即由 $L+\beta\rightarrow\alpha$ 的包晶转变为 $L\rightarrow\beta\rightarrow\alpha$ 的 β 凝固。凝固路径的改变可以有效避免发生包晶转变形成的组织织构, 达到细化铸态组织, 降低织构, 消除各向异性的目的^[4]。但同时由于高含量、高熔点 Nb 元素的加入, 采用传统的 VAR、ISM 熔炼技术制备铸锭过程中容易产生偏析, 造成组织的不均匀, 形成较大的残余内应力, 从而导致合金性能的急剧降低^[5-7]。加之 TiAl 合金的本征脆性, 造成这类材料的机加工性能较差, 限制了这类合金的应用^[8]。

SPS 烧结技术是一种少或无切削加工成型的方法^[9], 可以有效避免 TiAl 合金室温延性差, 难以切削加工的问题^[10-12]; 同时 SPS 技术具有真空快速制造的

特点, 可以有效避免 Ti 及其合金粉末氧化, 控制并细化晶粒, 实现对材料组织的控制与优化, 提高材料的力学性能^[13-15], 因此采用 SPS 烧结技术在制备高 Nb-TiAl 合金方面具有很大的发展潜力, 是制备高 Nb-TiAl 合金的首选方法。在 SPS 法制备 TiAl 合金组织及性能方面目前已开展了很多相关研究。Huang^[16]等人采用 SPS 方法对成分为 Ti-46.15Al-1.87Cr-2.1Nb-(B, Si, Y) (at%) 的合金在温度为 1050 和 1150 °C 进行了烧结, 研究结果表明 SPS 烧结后合金的压缩性能均高于同一成分下铸态的压缩性能, 这主要是由于 SPS 可以细化晶粒。同时, 研究结果表明, 烧结温度为 1050 °C 时, 粉末颗粒间界面仍清晰可见, 烧结温度由 1050 °C 上升到 1150 °C 时, 组织由近 γ 组织转变为近片层组织。Wang^[17]等人分别以雾化法和球磨后成分为 Ti-45Al-7Nb-0.3W (at%) 的合金粉末为原料在不同温度下进行 SPS 烧结实验, 研究表明烧结温度对烧结后块体的显微组织及致密度有较大影响, 其中以雾化粉末颗粒进行 SPS 烧结时, 烧结温度低于 1200 °C 时, 组织中存在明显孔隙, 烧结温度由 1100 °C 提高到

收稿日期: 2018-12-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51501100, 51801112); 浙江省自然科学基金 (Y18E010014)

作者简介: 董 多, 女, 1983 年生, 博士生, 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083, E-mail: dongduohit@163.com

1200 °C 时, 致密度由 3.36 g/cm³ 提高到 4.22 g/cm³。在 SPS 烧结过程中, 烧结温度是最主要的影响因素, 合金的显微组织随烧结温度的变化发生规律性变化, 进而对合金的力学性能也产生巨大影响, 故本工作以 Ti-45Al-8Nb 为研究对象, 对雾化合成的 Ti-45Al-8Nb 预合金粉末采用放电 SPS 烧结技术在不同温度下进行烧结, 研究烧结温度对 Ti-45Al-8Nb 合金组织及力学性能的影响规律。

1 实 验

实验采用等离子旋转电极雾化(plasma rotating electrode process, PREP)法制备的 Ti-45Al-8Nb 预合金粉末。放电等离子烧结工艺主要为: 称取 Ti-45Al-8Nb 预合金粉末, 将其倒入高强石墨模具中, 上下石墨压头与合金粉末之间用石墨纸隔开; 将石墨模具放入 SPS 烧结炉内; 在石墨模具上加载一个初定预压力(5 MPa)后开始抽真空, 再加压至目标值, 然后开始启动加温程序开始升温, SPS 烧结过程采用红外测温, 升温速率控制在 80 °C/min, 升温 and 保温过程中压力值始终保持不变; 烧结完成后采用随炉冷却, 冷却时逐渐卸载模具上的压力。本实验中在其它工艺不变的情况下, 设计的烧结温度分别为 1250、1275、1300 °C, 研究烧结温度对 Ti-45Al-8Nb 合金组织及力学性能的影响规律。合金的显微组织分析及断口分析在 Hitachi SU8010 扫描电子显微镜上进行, 物相分析采用日本理学 D/max-RB X 射线衍射仪。采用线切割方法切取 $\Phi 4$ mm $\times$ 6 mm 的小圆柱体后, 在 Instron5569 型电子万能试验机上进行压缩实验。

2 结果与讨论

2.1 预合金粉末的相和形态

由于实验中采用的是雾化法制备的预合金粉末, 而雾化法的特点是粉末的相组成与粉末的粒度有关。因此, 实验前对预合金粉末的组成相及分布等进行一定的表征是必要的。图 1 所示为预合金粉末的 SEM 形貌。由图可见, 预合金粉末的粒度大多处在 75~150 μ m 之间, 粒度分布较为均匀, 大多数粉末呈现完美的球形。已有研究表明, 细粉末(<45 μ m) 主要是由 α_2 相组成, 中等粒度粉末(45~75 μ m) 及粗大粉末(75~500 μ m) 则主要是 γ 相^[18]。本实验中选用的粉末粒度处在粗大粉末区间内, 因此预合金粉末相组成以 γ 相为主。

2.2 不同 SPS 温度下 Ti-45Al-8Nb 合金的微观组织

图 2 所示为 Ti-45Al-8Nb 合金在不同温度下烧结后所制备试样的 XRD 图谱。由图可以看出, 不同温

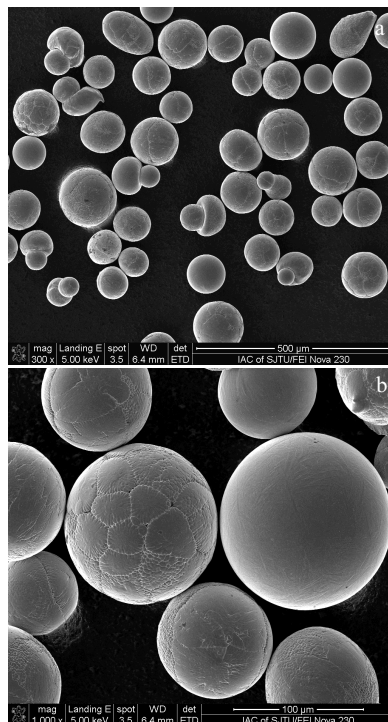


图 1 烧结前合金粉末 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of Ti-45Al-8Nb powder particles before SPS

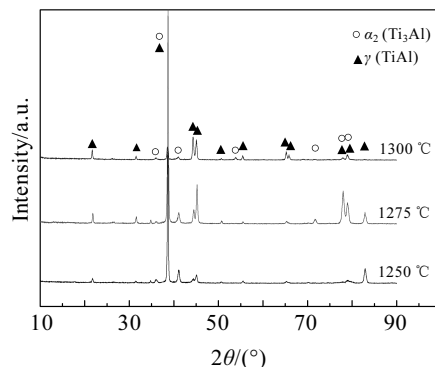


图 2 不同 SPS 烧结温度下试样的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Ti-45Al-8Nb alloy sintered at different temperatures

度下烧结的 Ti-45Al-8Nb 合金试样均由 α_2 和 γ 两相组成, 图中并未见 B2 相衍射峰, 由此可以看出不同烧结温度下 Ti-45Al-8Nb 合金中未见有 B2 相生成, 或者 B2 相含量低于 X 射线检测值。对比不同温度下各相的衍射峰值, 可以发现随着烧结温度的提高, α_2 相的衍射峰强度降低, γ 相的衍射峰强度升高, 即随着烧结温度的升高合金中 γ 相含量升高, α_2 相含量下降。

图 3 所示为 Ti-45Al-8Nb 预合金粉末在不同烧结

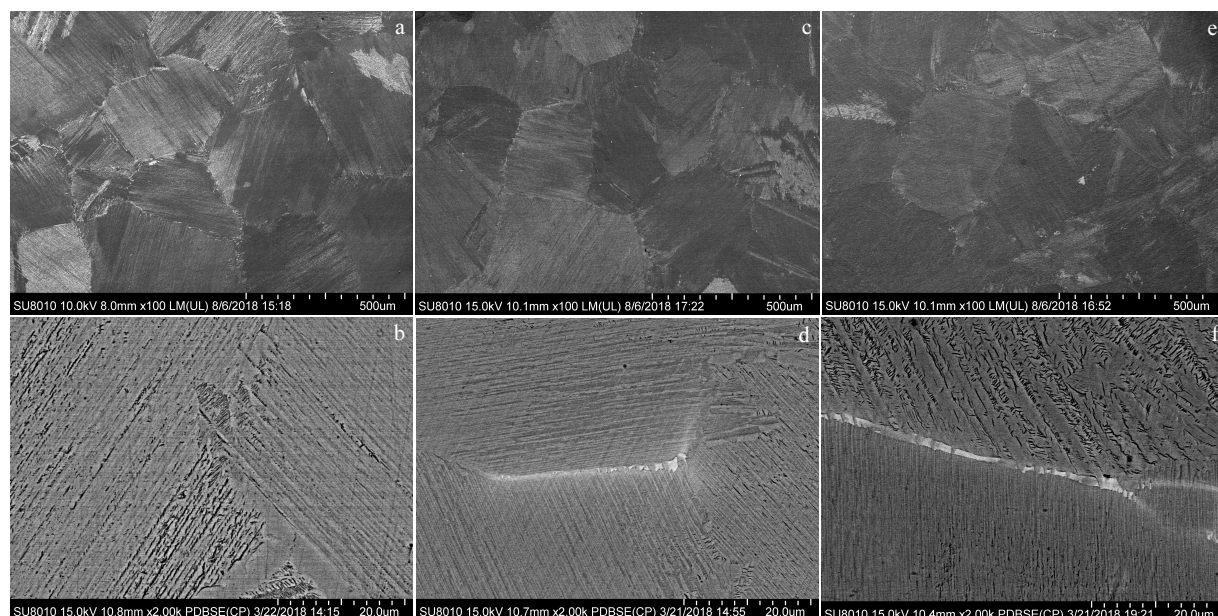


图 3 不同温度下烧结后 Ti-48Al-8Nb 合金的显微组织

Fig.3 SEM images of Ti-45Al-8Nb alloy sintered at different temperatures: (a, b) 1250 °C, (c, d) 1275 °C, and (e, f) 1300 °C

温度下获得的试样扫描电镜组织形貌,可以看出不同烧结温度下的试样组织较为致密,无明显的孔洞,试样组织为典型的全片层组织。随着烧结温度增加,片层晶粒逐渐增大;由图还可以看出,在 1250 °C 烧结时未见 B2 相,烧结温度提高到 1275 °C 后,在片层团内部及片层团边界处出现少量的 B2 相,烧结温度进一步提高至 1300 °C 时,片层组织边界处析出的 B2 相数量进一步增加,基本呈网状分布于片层团的边界。B2 相是由高温无序的 β 相转变而来,SPS 的烧结机理是利用脉冲直流电激活颗粒表面,使孔隙内残留空气形成电击穿,产生局部放电等离子体^[19],同时在颗粒之间产生局部瞬间高温,使得颗粒表面蒸发和熔化,此时颗粒间的温度远超出实验测试温度,故在 SPS 烧结的过程中粉末颗粒间很可能存在局部液相^[20]。根据 Nb 含量对 Ti-Al 二元合金的影响规律可知,加入了大量 β 相稳定 Nb 以后,其高温区域的凝固路径为 $L \rightarrow L + \beta \rightarrow \beta + \alpha$,在 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变的过程中,由于 α 相中 Nb 元素的固溶度极低,因此大量的 Nb 元素从 α 中扩散至晶界处,随着温度的进一步降低, α 相将发生 $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ 转变为片层组织,而晶界处的 β 相发生有序化形成 B2 相。随着烧结温度的提高,冷却速度增大,残留的高温 β 相增多,呈现出 B2 相随着 SPS 烧结温度升高,析出量增多的趋势。对不同烧结温度下的片层组织进行能谱分析发现(见表 1),随着温度的增加 Nb 含量均呈减小的趋势,该实验结果进一步佐证了本文的分析。

表 1 不同烧结温度时片层组织中各元素含量平均值

Table 1 EDS analysis of lamellar structure sintered at different temperatures (at%)

SPS temperature/°C	Ti	Al	Nb
1250	44.5	48.4	7.1
1275	44.8	49.1	6.1
1300	45.6	48.8	5.6

2.3 不同 SPS 温度下 Ti-45Al-8Nb 合金的压缩性能

图 4 为 Ti-45Al-8Nb 合金室温压缩应力应变曲线。从图中可以看出随着 SPS 温度的增加抗压强度和塑性均有所下降,SPS 烧结温度为 1250 °C 时具有最高的抗压强度和压缩率,分别为 2084.20 MPa 和 33.10%,具体数值见表 2。合金之所以在烧结温度为 1250 °C 时表现出较好的强度和塑性性能主要是因为烧结温度的进一步升高造成了晶粒的粗大,再者主要是由于室温脆性相 B2 相的作用。烧结温度为 1250 °C 时,如前所述片层团晶界处并无室温脆性相 B2 相析出,而在 1300 °C 时 B2 相沿晶界处析出,裂纹可优先在 B2 相处萌生,从而降低了合金的室温塑性。然而 B2 相作为硬质相析出所起的强化作用却不及基体晶粒粗化所带来的强度性能下降明显,因而总体表现出随着烧结温度的升高,合金的强度和塑性性能下降的趋势。考虑到除材料的成分、组织之外,相对密度的变化也会对 SPS 制备 Ti-45Al-8Nb 合金的力学性能产生重要影响。因此,本研究采用阿基米德排水法测量了在 1250、1275、1300 °C

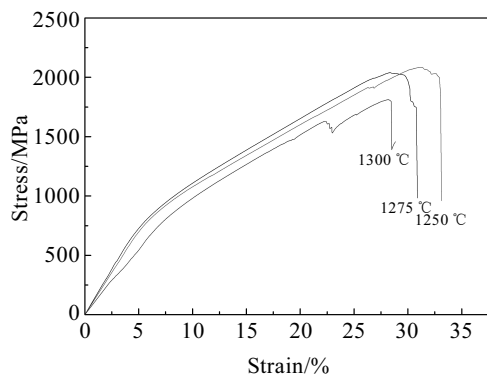


图 4 Ti-45Al-8Nb 合金室温压缩应力应变曲线

Fig.4 Compression stress-strain curves of Ti-45Al-8Nb alloy sintered at different temperatures

温度下 SPS 烧结试样的密度,其数值分别为 4.28、4.27、4.32 g/cm³。可以看出,不同温度下烧结得到的试样致密度均较高,不同烧结温度下实验块体的密度相差不

大,基本可以排除致密度对材料力学性能的影响。

图 5 所示为不同 SPS 温度烧结下 Ti-45Al-8Nb 合金室温压缩断口形貌。相较于 SPS 烧结温度为 1300 °C 的试样断口形貌,烧结温度为 1250 和 1275 °C 时,断口表面不平整,断裂主要以沿片层断裂和穿片层断裂混合的方式为主,如图 5a 和 5b 所示。而当 SPS 烧结温度为 1300 °C 时,断口表面多由小平面组成,断裂方式主要为沿片层断裂,见图 5c。同时,由断口形貌可以看出,不同压缩温度下的断口均有多条二次裂纹,有的二次裂纹贯穿片层,有的则沿片层扩展。

表 2 Ti-45Al-8Nb 合金室温压缩性能

Table 2 Compression properties of Ti-45Al-8Nb alloy sintered at different temperatures

SPS temperature/°C	Yield strength/MPa	Compressive strength/MPa	Compression ratio/%
1250	771.95	2084.20	33.10
1275	729.66	2040.26	30.85
1300	832.61	1817.12	28.35

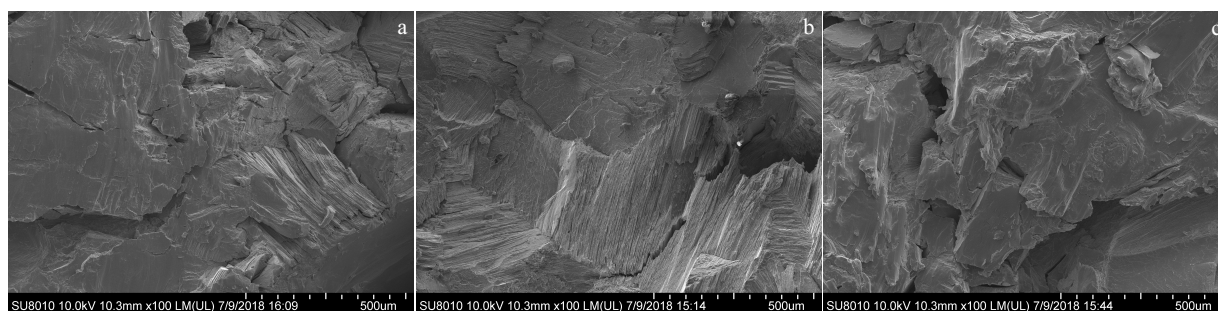


图 5 不同 SPS 烧结温度下 Ti-45Al-8Nb 合金压缩断口形貌

Fig.5 Fracture morphologies of compression test samples from Ti-45Al-8Nb alloy sintered at different temperatures: (a) 1250 °C, (b) 1275 °C, and (c) 1300 °C

3 结 论

1) 在不同烧结温度下制备的 Ti-45Al-8Nb 合金均为全片层组织。随着烧结温度的提高,合金中 γ 相含量升高, α_2 相含量下降。

2) 不同烧结温度下的试样组织较为致密,无明显的孔洞。随着烧结温度的提高,往晶界处扩散的 Nb 元素增加,晶界处形成的 B2 相增多。

3) 随着烧结温度的升高,合金的强度和塑性性能呈现下降的趋势。合金 SPS 烧结温度为 1250 °C 时,抗压强度和塑性性能最佳,分别为 2084.20 MPa 和 33.10%。

4) 合金 SPS 烧结温度为 1250 和 1275 °C 时,断

裂模式主要为沿片层断裂和穿片层断裂混合方式。

SPS 烧结温度为 1300 °C 时,断裂则主要以沿片层断裂为主。

参考文献 References

- [1] Yang J R, Wang X Y, Cao B *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2017, 48(10): 5095
- [2] Zhu D D, Dong D, Ni C Y *et al.* *Materials Characterization*[J], 2015, 99: 243
- [3] Cao B, Yang J R, Wang X Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 740: 1140
- [4] Ding J, Zhang M H, Ye T *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 145: 504

- [5] Schwaighofer E, Clemens H, Mayer S *et al. Intermetallics*[J], 2014, 44: 128
- [6] Chen Yuyong(陈玉勇), Su Yongjun(苏勇君), Kong Fantao(孔凡涛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(3): 757
- [7] Ma Tengfei(马腾飞), Chen Ruirun(陈瑞润), Guo Jingjie(郭景杰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(S1): 20
- [8] Sun Hongliang(孙红亮), Sun Cai(孙 才), Huang Zewen(黄泽文) *et al. Materials Science and Technology*(材料科学与工程)[J], 2012, 20(1): 53
- [9] Liao N, Jia D C, Zhou Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 710: 142
- [10] Zhang Chi(张 驰), Wang Yan(王 岩), Zhao Shouxin(赵守鑫) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2016, 26(8): 1624
- [11] Chen Yuqing(陈钰青), Wang Yan(王 岩), Luo Shibin(罗世彬) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(1): 61
- [12] Xiao S L, Xu L J, Yu H B *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(1): 23
- [13] Luo Yatao(罗亚涛), Liang Shuhua(梁淑华), Dai Weili(代卫丽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(9): 2310
- [14] Zhou H T, Su Y J, Liu N *et al. Materials Characterization*[J], 2018, 138: 1
- [15] Falodun O E, Obadele B A, Oke S R *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(1): 47
- [16] Huang Y J, Wang Y, Fan H B *et al. Intermetallics*[J], 2012, 31: 202
- [17] Wang Y, Zhang C, Liu Y *et al. Materials Characterization*[J], 2017, 128: 75
- [18] Gui W Y, Liang Y F, Hao G J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 744: 463
- [19] Xi Jian(席 键). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2012
- [20] Jones S A, Kaufman M J. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1993, 41(2): 387

Effect of SPS Temperatures on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-45Al-8Nb Alloy

Dong Duo^{1,2}, Su Yongjun³, Zhu Dongdong¹, Zhou Zhaozhong¹, Ni Chengyuan¹, He Qing¹

(1. Key Laboratory of Air-driven Equipment Technology of Zhejiang Province, Quzhou University, Quzhou 324000, China)

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

(3. Lishui University, Lishui 323000, China)

Abstract: TiAl alloys with nominal composition of Ti-45Al-8Nb (at%) were prepared by spark plasma sintering (SPS) process. The effect of sintering temperatures on microstructure and mechanical properties of Ti-45Al-8Nb alloy was studied. The results show that the microstructures of Ti-45Al-8Nb alloy sintered at different temperatures all exhibit full lamellae structure. With the increasing of sintering temperature, the amount of γ phase in the alloy increases and that of α_2 phase decreases. There is no B2 phase when sintered at 1250 °C. As the sintering temperature increases, the B2 phase precipitates at the grain boundary and the amount of B2 phase increases. The main reason is that the alloy may melt at local areas with the increasing of sintering temperature; the β phase would order into B2 phase at high cooling rates. The tensile strength and compression ratio decrease with the sintering temperature increasing from 1250 °C to 1300 °C. The maximum tensile strength and compression ratio reach 2084.20 MPa and 33.10% at 1250 °C, respectively.

Key words: spark plasma sintering (SPS); Ti-45Al-8Nb; pre-alloyed powder; microstructures

Corresponding author: Dong Duo, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, E-mail: dongduohit@163.com