

粉末冶金 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金组织演变及其力学行为

魏文庆, 曹光明, 刘炳强, 崔大伟, 王 宏, 张 鹏

(潍坊学院, 山东 潍坊 261061)

摘 要: 采用粉末冶金法对不同球磨时间的 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金机械合金化粉末塑变行为、热压烧结材料的微观组织结构和力学行为进行了研究。研究表明: 塑性良好的 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 粉末随着球磨时间增加首先变形为大尺寸的片状, 后经持续的加工硬化破碎成絮状; 热压烧结能够制备微观组织可控晶粒细化的 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金, 合金由单一的 Nb_{ss} 相构成, Ti、Al、Cr、V 元素固溶引起 Nb 晶格尺寸减小 0.006 85 nm; 随着球磨时间增加合金晶粒明显细化进而显著提高了合金的维氏硬度和室温压缩强度, 其变化符合材料硬度和强度的 Hall-Petch 规律。粉末冶金制备 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金的各项力学性能明显优于熔铸法制备合金。

关键词: Nb-Ti-Al 合金; 粉末冶金; 力学性能

中图分类号: TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)12-4106-07

航空航天技术的快速发展要求不断开发新型高温材料以提高燃气轮机热端部件的极限工作温度。近 20 年来, 以镍合金、铁镍合金和钴合金为代表的高温合金的开发和应用使得喷气发动机的推力增加 60%, 燃油消耗降低 15%~20%^[1]。目前, 镍基单晶高压涡轮叶片的工作温度已经达到 1100 ℃ 左右, 该温度为镍合金熔点 ($T_m \approx 1280$ ℃) 的 85%^[2], 通过成分优化和制备方法改进继续提高镍合金的使用温度变得非常困难^[3,4]。同镍相比, 铌的熔点 (2467 ℃) 远高于镍 (1453 ℃), 其密度 (8.57 g/cm³) 比镍 (8.9 g/cm³) 更低。此外, 以铌为基的合金体系在熔点、密度和综合力学性能等方面表现出诱人的性能, 使其成为工作于复杂极苛高温环境下最有前途的新材料之一^[5-7]。近年来, 国内外研究人员采用电弧熔炼、粉末冶金以及定向凝固等技术制备 Ti、Al、Cr 等小原子序数活性元素固溶强化的 Nb-Ti-Si-(Cr)、Nb-NbCr₂、Nb-Ti-Al-C-(B) 等多元多相材料^[8-12], 在铌合金优化设计、显微结构控制和组织性能表征、高温氧化行为和抗氧化保护共渗层等方面进行了诸多研究工作。

到目前为止, Ti、Al、Cr、V 等元素固溶强化铌合金的制备方法主要集中于电弧熔炼法^[13,14], 其复杂的凝固过程使得 Nb_{ss} 晶粒容易长大成粗大的枝晶形态, 且铸锭内容易卷入气体形成细小密闭的缩松和气孔, 影响

材料的力学性能。与电弧熔炼法相比, 粉末冶金技术可制备组织结构可控的晶粒细小的铌合金, 通过细化晶粒提高其力学性能^[15,16]。因此, 本工作深入研究了粉末冶金法制备 Ti、Al、Cr、V 等活性元素固溶强化的铌合金, 分析机械合金化和热压烧结工艺对合金微观组织结构和力学行为的影响规律, 探索提高铌合金综合力学性能的相关科学问题。

1 实 验

原材料选用高纯 Nb、Ti、Al、Cr、V 元素粉末, 机械合金化是在 QM-BP 行星式球磨机上进行, 按照名义成分 Nb-35 at%Ti-6 at%Al-5 at%Cr-8 at%V (Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V) 在为防止粉末氧化而充满氩气保护的手套箱内称取相应质量, 元素粉末总质量 100 g。不锈钢球磨罐容积 250 mL, 磨球为 GCr15 轴承钢球 (直径 6 mm 和 2 mm 钢球质量比 3:1), 对装有粉末的球磨罐抽真空—充氩气 3~5 次以降低球磨过程中混合粉末的氧化污染, 球磨转速 200 r/min。

热压烧结在 ZRY55 多功能真空热压烧结炉进行, 烧结真空度小于 10^{-2} Pa, 烧结模具为内径 50 mm 的圆柱坯料。烧结过程中在炉内真空室温条件下预加 10 MPa 的预压力, 升温过程先以 20 ℃/min 升温至 1100 ℃, 再以 15 ℃/min 升温至烧结温度 1500 ℃, 温度恒

收稿日期: 2019-03-21

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2015PE007); 山东省高等学校科研计划项目 (J11LD56)

作者简介: 魏文庆, 男, 1982 年生, 博士, 副教授, 潍坊学院, 山东 潍坊 261061, 电话: 0536-8785507, E-mail: hitweiwenqing@126.com

定后加压至烧结压力 30 MPa, 保温时间 60 min, 保温结束后随炉冷却。采用阿基米德排水法测量烧结材料的致密度, 分析球磨和烧结工艺对合金烧结致密化的影响。

合金的相组成通过 X'Pert-Pro 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 以 Cu 靶 $K\alpha$ 射线作为辐射源, 波长 1.54 nm, 测试电压 40 kV, 测试范围 $20^\circ \sim 100^\circ$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。利用 JSM-6460 型扫描电镜和 Axio Scope A1 材料显微镜对试样的微观组织形貌进行观察和分析, 金相分析试样腐蚀采用 $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2=25:9:8:8$ 的腐蚀剂。应用 Axio Scope A1 材料显微镜金属金相智能分析系统 (Pro Imaging) 的晶粒度测量模块采用截距法计算平均晶粒尺寸, 测量网格样式采用水平直线, 网格线长度 420 μm , 宽度 45 μm , 网格线数量 9 条, 金相照片二值化后调节图像灰度值提取晶界, 通过颗粒筛选建立网格线与晶界的截点, 计算得出平均晶粒尺寸。维氏硬度在 HV-5 型维氏硬度计上进行测定, 最终硬度值取 5 个点以上的平均值。室温压缩试验在 Instron-5500R 万能试验机上进行, 压缩试样为圆柱形, 尺寸为 $\Phi 6 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$, 压缩速率为 $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 元素粉末初始形貌及其机械合金化过程中形貌变化

球磨元素粉末 Nb 粉末 ($\leq 45 \mu\text{m}$, 99.8%)、Ti 粉末 ($\leq 106 \mu\text{m}$, 99.9%)、Al 粉末 ($\leq 45 \mu\text{m}$, 99.9%)、

Cr 粉末 ($\leq 45 \mu\text{m}$, 99.9%)、V 粉末 ($\leq 106 \mu\text{m}$, 99.9%) 的初始形貌如图 1 所示。

球磨 3、6、9 h 后 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 粉末形貌如图 2 所示, 随着球磨时间的增加没有发现颗粒团聚的现象, 表现为颗粒逐步细化的过程。图中可以看出, 经过 3 h 球磨后各种元素粉末混合均匀 (图 2a), 只是各元素粉末仍然具有明显棱角且未发生明显的塑性变形 (图 2b)。经过 6 h 球磨后部分元素粉末呈现出薄的片状形貌, 并且部分粉末具有较大的尺寸约为 100 μm (图 2c), 表明粉末颗粒在球磨过程中表面钝化层破坏并且发生了塑性变形。经过 9 h 球磨后, 粉末尺寸分布不均匀, 存在大块的片状粉末 (图 2e), 但是絮状粉末明显增多, 表明球磨过程中韧性好的块状金属元素颗粒在磨球与磨球及磨球与罐壁的碰撞下发生塑性变形, 首先形成大尺寸的片状形貌, 然后在持续加工硬化作用下片状颗粒被破碎成絮状粉末; 球形的 Ti 元素粉末仍表现为球形 (图 2d), 但其尺寸明显变小 (图 2f, 尺寸 60 μm 左右), 表明球形 Ti 元素粉末与磨球和罐壁发生持续碰撞后表层因反复发生塑性变形而逐层脱落, 导致尺寸变小细化。

2.2 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金的相组成

球磨粉末 1500 $^\circ\text{C}$ 、压力 30 MPa、保温 60 min 条件下烧结制备合金的 XRD 图谱如图 3 所示。与多种添加元素粉末物相不同, 烧结材料 XRD 图谱中仅存在 Nb_{ss} 单相衍射峰, 表明小晶格尺寸的 Ti、Al、Cr、V 元素均固溶进入 Nb 晶格形成铌基固溶体, 从而引起 Nb_{ss}

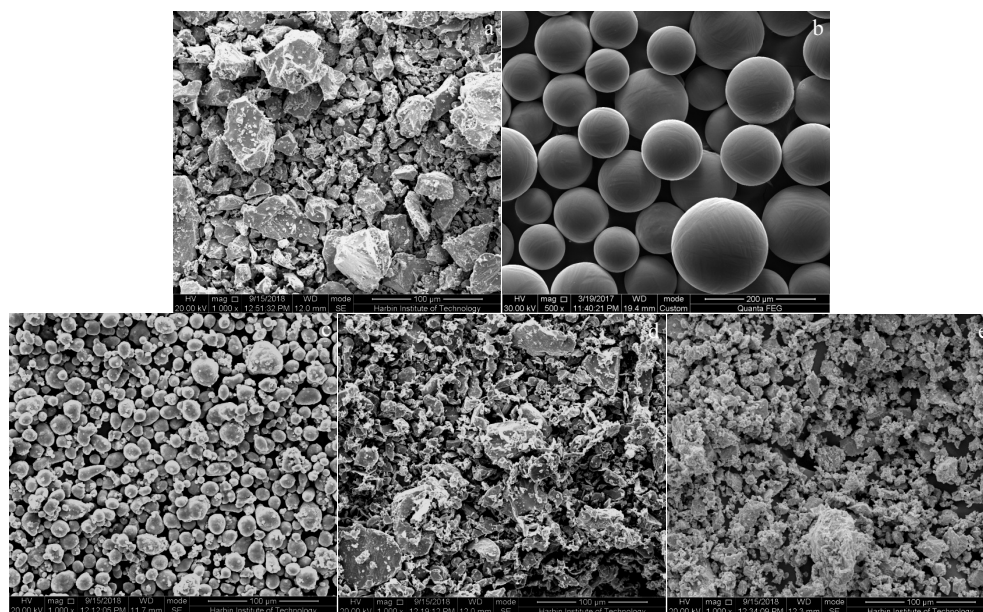


图 1 元素粉末初始形貌

Fig.1 Initial morphologies of element powders: (a) Nb, (b) Ti, (c) Al, (d) Cr, and (e) V

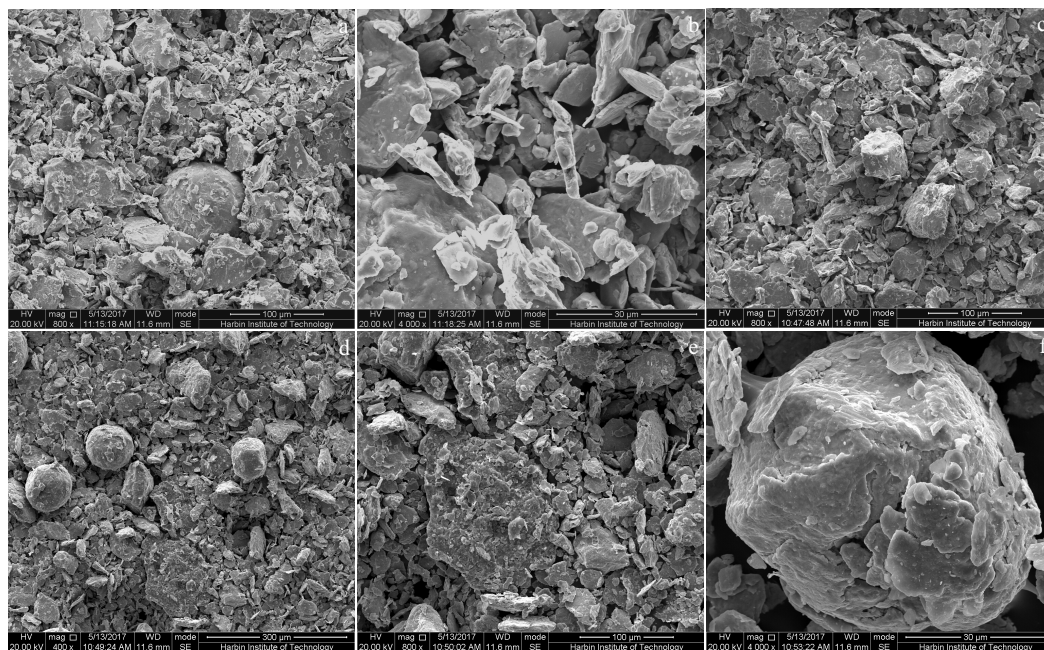


图 2 球磨不同时间的 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 粉末形貌

Fig.2 Morphologies of Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V powders after ball milling for different time: (a, b) 3 h, (c) 6 h, and (d~f) 9 h

晶格常数减小, 对应于图 3 中球磨 3、6、9 h 烧结材料主衍射峰相对于纯 Nb 粉末衍射峰 (图 3 纯 Nb) 向右发生偏移, 主衍射峰平均偏移角度 2θ 为 1.23° 。根据图 3 XRD 图谱, 利用直线外推法计算得出热压烧结 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金 Nb_{ss} 的晶格常数为 $0.323\ 82\ nm$, 相比于原始 Nb 粉末晶格常数 $0.330\ 67\ nm$ (标准体心立方 Nb_{ss} 晶格常数为 $0.330\ 6\ nm$, PDF: 35-0789) 减小 $0.006\ 85\ nm$ 。

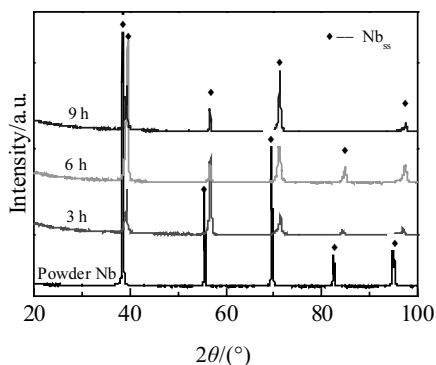


图 3 原始 Nb 粉及不同球磨时间 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 热压烧结合金 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of pure Nb powder and hot-press sintered Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V alloys after ball milling for different time

2.3 热压烧结 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金的微观组织结构

图 4 为不同球磨时间热压烧结 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金的背散射电子 (BE) 照片, 背散射电子成相反映的成分衬度是由原子序数或化学成分差异引起的, 平均原子序数较小的区域表现为暗区 (相对衬度大)。

图 4a 为球磨 3 h 后热压烧结合金的低倍 SEM-BE 照片, 图中表现为单一衬度, 与图 3 XRD 图谱分析结果相一致, 热压烧结 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金由单一的 Nb_{ss} 相构成。图 4b 为图 4a 的局部放大图, 放大区域为图 4a 中矩形框所示, 图 4b 中存在衬度较大的暗区条纹 (图中点线所示), 但是较大衬度的条带线表现不明显, 该条带线为热压烧结合金 Nb_{ss} 晶粒的晶界。图 4c 和图 4d 分别为球磨 6 和 9 h 后烧结合金的背散射电子图片, 与图 4b 结果相一致, 合金背散射电子形貌表现为单一衬度, 仅存在少量不明显的衬度较大的晶界线。

图 5 为对应图 4b 背散射电子形貌的元素面扫描和线扫描 (沿图 4b 中线 A) 分析, 可以看出图 5a 和 5b 在晶界处的元素分布衬度表现结果相反 (图中箭头所示), 对应于图 5f 中 Nb 和 Ti 元素线扫描峰值的变化规律 (图中箭头所示), 表现为晶界处 Nb 元素相对含量变低但 Ti 元素相对含量变高。图 5c~5e 中 Al、Cr、V 元素在晶粒和晶界处的表现衬度变化不大, 对应于图 5f 中元素分布线变化较为平稳。上述结果表明热压

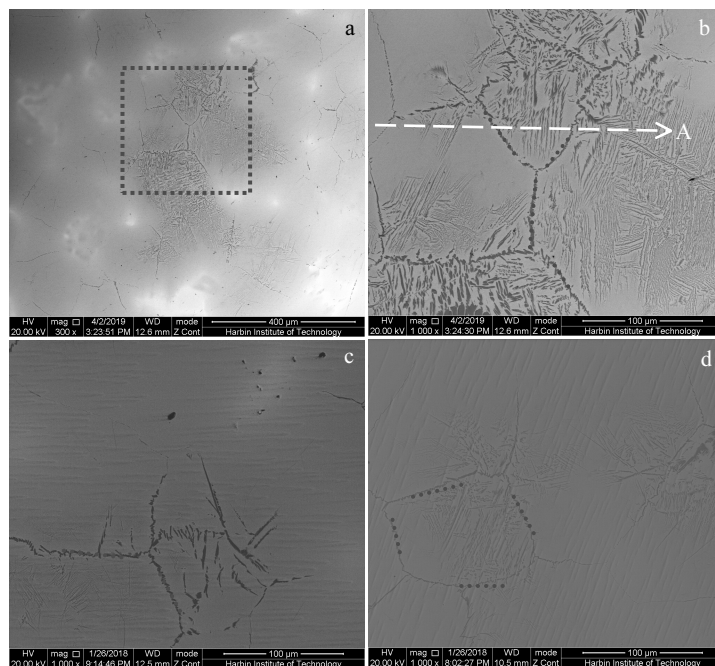


图 4 不同球磨时间 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金的 SEM-BE 照片

Fig.4 SEM-BE images of Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V alloy after ball milling for different time: (a, b) 3 h, (c) 6 h, and (d) 9 h

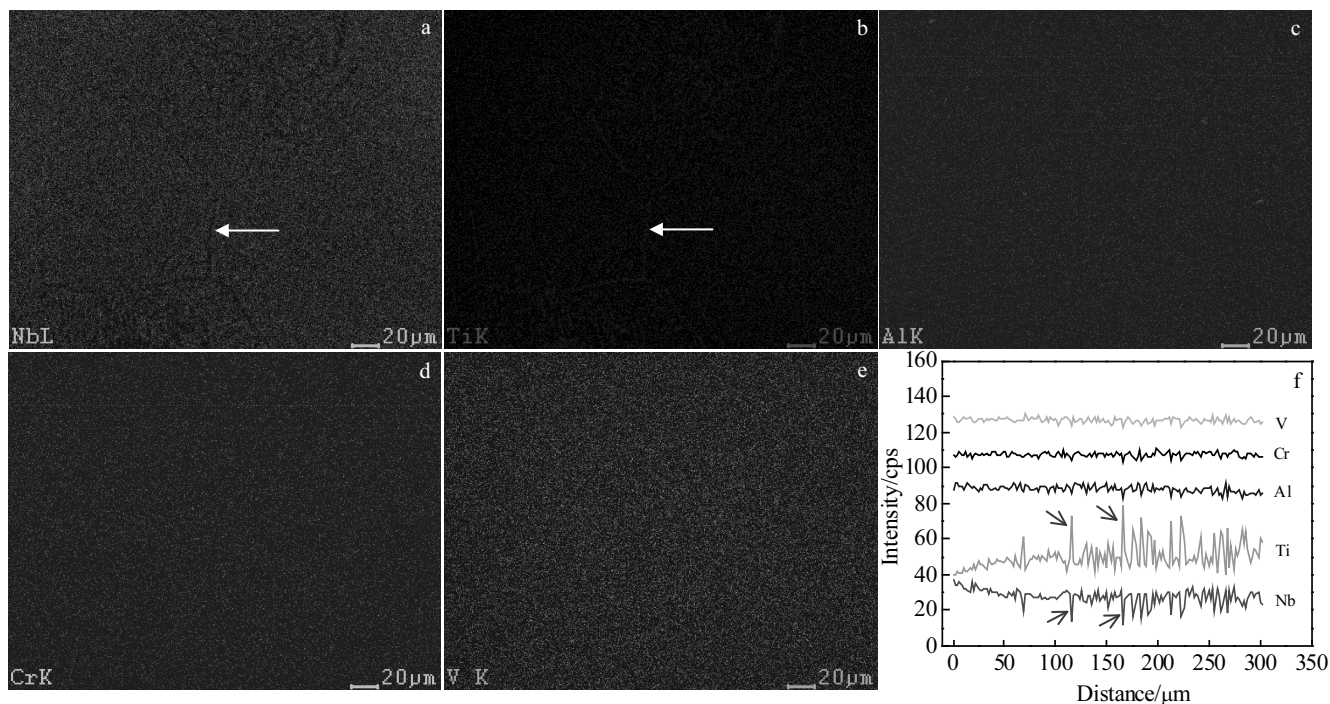


图 5 图 4b 中各元素的面分布及线分布

Fig.5 Maps of elements for Fig.4b: (a) Nb, (b) Ti, (c) Al, (d) Cr, and (e) V; (f) line scanning of elements along line A in Fig.4b

烧结 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金晶粒内部与晶界均为单一 Nb_{ss} 相, 只是成分略有差异, 晶界处小原子序数 Ti 元素含量较高。

为了更好地展示热压烧结合金的晶粒形貌, 进而分析球磨时间对热压烧结 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金晶粒尺寸的影响规律, 采用腐蚀剂对烧结合金试样进行腐

蚀,获得的光学显微组织结构如图 6 所示。通过图 6a~6c 形貌对比可以看出随着球磨时间增加热压烧结合金的晶粒尺寸明显变小、同时细小晶粒明显增多。其中,球磨 3 h 平均晶粒尺寸约为 165 μm , 球磨 6 h 平均晶粒尺寸约为 125 μm , 球磨 9 h 平均晶粒尺寸约为 105 μm 。与电弧熔铸法制备 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金(晶粒尺寸~350 μm , 表现为粗大的树枝晶形貌, 由于凝固过程复杂因此组织结构调控比较困难)^[17]相比粉末冶金法能够制备晶粒细小且组织结构可控的铌合金。

采用阿基米德排水法测量球磨 3、6、9 h 后热压烧结制备 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金的密度分别为 6.552、

6.543、6.575 g/cm^3 , 该结果与合金的理论计算密度(6.567 g/cm^3)基本相一致, 相对于熔铸法制备合金(6.612 g/cm^3)的相对致密度分别为 99.1%, 98.9%, 99.4%。图 6d 为图 6c 的局部放大图, 图中可以看出热压烧结合金晶界和晶粒均具有较高的致密度。

2.4 热压烧结 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金的力学行为

图 7 为不同球磨时间 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金维氏硬度变化曲线, 其多点测量的平均数值及其最大偏差值列于表 1 中。

由图 7 可以看出随着球磨时间的增加, 材料的硬度呈现明显的上升趋势, 其维氏硬度值由 4450 MPa 提高

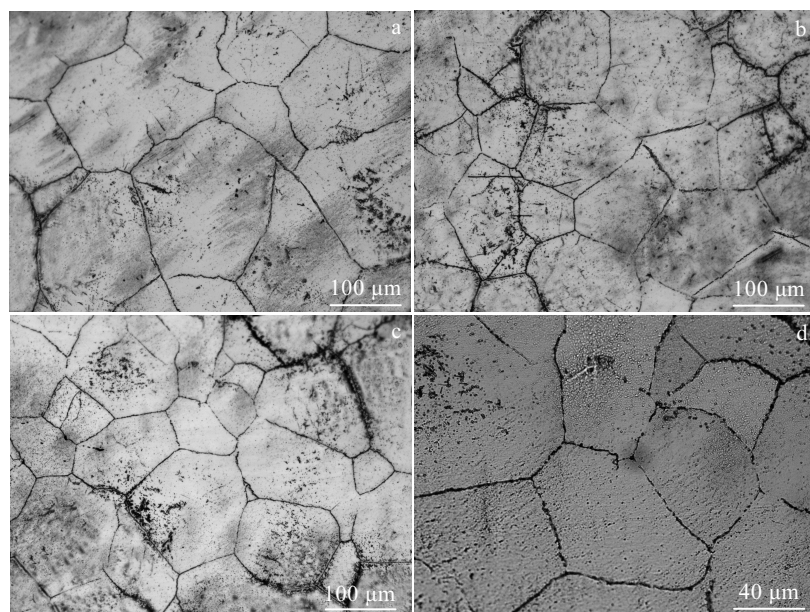


图 6 不同球磨时间 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金光学显微照片

Fig.6 Optical micrographs of Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V alloy after ball milling for different time: (a) 3 h, (b) 6 h, and (c, d) 9 h

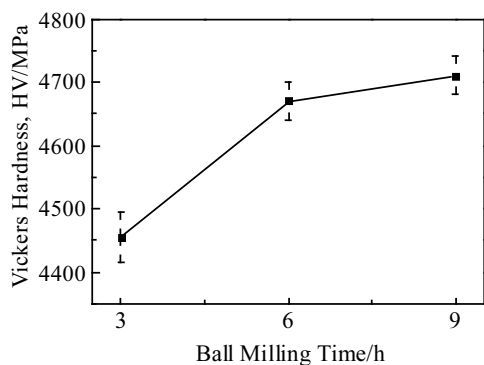


图 7 不同球磨时间 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金维氏硬度

Fig.7 Vickers hardness of Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V alloy after ball milling for different time

至 4710 MPa。粉末冶金制备合金的维氏硬度明显高于熔铸法制备合金的硬度值(2940 MPa)^[17]。

材料维氏硬度变化可用 Hall-Petch 规律表示, 其式为:

$$H = H_0 + kd^{-1/2} \quad (1)$$

式中, H 为维氏硬度; H_0 为细化晶粒前的硬度; k 为与材料相关的常数; d 为晶粒尺寸。

由式(1)可知, 材料的硬度值与晶粒的细化程度有关, 球磨 3、6、9 h 粉末热压烧结材料的致密度基本相同, 根据图 6 中烧结材料的晶粒尺寸随着球磨时间增加明显细化, 所以随着球磨时间增加合金的维氏硬度值提高是符合 Hall-Petch 规律的。

图 8 为不同球磨时间 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金室温压缩真应力-应变曲线, 压缩变形量测试到 30%, 不

表 1 球磨不同时间 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金维氏硬度(HV)、室温压缩屈服强度($\sigma_{0.2}$)和极限强度($\sigma_{\max}$)

Table 1 Vickers hardness (HV), 0.2% offset yield stress ($\sigma_{0.2}$) and maximum stress ($\sigma_{\max}$) at room temperature for Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V alloy after ball milling for different time

Sample	Vickers hardness, HV/MPa	0.2% offset yield stress, $\sigma_{0.2}$ /MPa	Maximum stress, $\sigma_{\max}$ /MPa
3 h	4450±40	1058±1	1293±1
6 h	4670±30	1100±1	1317±1
9 h	4710±30	1173±1	1415±1

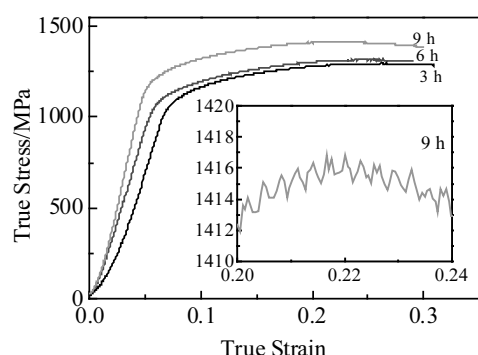


图 8 不同球磨时间 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金室温压缩真应力-应变曲线

Fig.8 Compressive true stress-strain curves of Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V alloy at room temperature after ball milling for different time

同球磨时间后热压烧结合金的屈服强度($\sigma_{0.2}$)和极限强度($\sigma_{\max}$)数值如表 1 所示。图 8 中室温压缩性能测试曲线数值波动较小, 强度曲线变化平稳, 数据波动在±1 MPa 左右(图 8 中插图为球磨 9 h 烧结合金极限强度数据波动)。

由图 8 可以看出, 3 种球磨时间合金在 5%弹性应变之前均表现出良好的变形强化能力, 之后表现为低线性的加工硬化阶段直至变形速率为 25%左右。3 种球磨时间烧结合金屈服强度($\sigma_{0.2}$)与极限强度($\sigma_{\max}$)均随着球磨时间的增加而增大, 其中球磨 9 h 合金的 $\sigma_{0.2}$ 和 $\sigma_{\max}$ 分别达到 1173 和 1415 MPa, 相比球磨 3 h 合金的对应指标分别提高 11%和 9.5%, 该结果更是明显地优于熔铸法制备合金的屈服强度($\sigma_{0.2} \approx 740$ MPa)^[17]。上述结果表明随着球磨时间增加烧结材料晶粒细化对材料力学性能提高具有良好的作用, 该表现与维氏硬度变化趋势相同, 其结果也是符合 Hall-Petch 规律的。

3 结 论

1) 球磨过程中 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 粉末颗粒尺寸

随着球磨时间的增加逐渐细化, 表现为塑性良好的块状粉末首先变形为大尺寸的片状粉末, 后经持续的加工硬化过程破碎成絮状粉末; 球形 Ti 元素粉末因反复的表面塑性变形引起表层脱落而细化。

2) 球磨粉末在 1500 °C、压力 30 MPa、保温 60 min 条件下热压烧结获得致密的 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金, 不同球磨时间合金均有单一的 Nb_{ss} 相构成, Ti、Al、Cr、V 元素固溶进入 Nb 晶格中导致 Nb 晶格尺寸减小 0.006 85 nm。随着球磨时间的增加热压烧结合金的晶粒尺寸细化效果明显, 球磨 9 h 合金的平均晶粒尺寸为 ~105 μm, 明显小于熔铸法制备合金的晶粒尺寸(~350 μm)。

3) 随着球磨时间增加热压烧结材料晶粒细化导致合金的维氏硬度和室温压缩强度 $\sigma_{0.2}$ 和 $\sigma_{\max}$ 均呈现较大增长, 符合材料硬度和强度的 Hall-Petch 规律。球磨 9 h 后烧结合金维氏硬度(HV)、室温压缩屈服强度($\sigma_{0.2}$)和极限强度($\sigma_{\max}$)分别达到 4710、1173 和 1415 MPa, 明显优于熔铸法制备 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金的力学性能指标。

参考文献 References

- [1] Mouritz A P. *Introduction to Aerospace Materials*[M]. Sawston: Woodhead Publishing, 2012: 56
- [2] Zhao J C, Westbrook J H. *MRS Bulletin*[J], 2003, 28(9): 622
- [3] Perepezko J H. *Science*[J], 2009, 326(5956): 1068
- [4] Padture N P. *Nature Materials*[J], 2016, 15: 804
- [5] Pollock T M. *Nature Materials*[J], 2016, 15(8): 809
- [6] Wei W Q, Wang H W, Zou C M. *Materials and Design*[J], 2013, 46(4): 1
- [7] Wei Wenqing(魏文庆), Liu Bingqiang(刘炳强), Jiang Junsheng(姜军生). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 777
- [8] Zhang S, Guo X P. *Intermetallics*[J], 2015, 57: 83
- [9] Guo H S, Guo X P. *Scripta Materialia*[J], 2011, 64: 637
- [10] Zhang S M, Zhou J R, Sha J B. *Intermetallics*[J], 2015, 57: 146
- [11] Zhang S M, Shi X R, Sha J B. *Intermetallics*[J], 2015, 56: 15
- [12] Shi Z W, Wei H, Zhang H Y et al. *Materials Characterization* [J], 2018, 139: 59
- [12] Zhang X J, Li Y B, He X D et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 646: 332
- [14] Wei Wenqing(魏文庆), Wei Zunjie(魏尊杰), Zhang Shuzhi(张淑芝) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(4): 901
- [15] Yu J L, Zhang K F. *Scripta Materialia*[J], 2008, 59(7): 714

[16] Wang X L, Wang G F, Zhang K F. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(13-14): 3253

[17] Ding R G, Jones I P, Jiao H S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 485(1-2): 92

Microstructure Evolution and Mechanical Behavior of Powder Metallurgy Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V Alloy

Wei Wenqing, Cao Guangming, Liu Bingqiang, Cui Dawei, Wang Hong, Zhang Peng
(Weifang University, Weifang 261061, China)

Abstract: The plastic deformation behavior of mechanical alloying powder with different ball milling time, microstructure and mechanical properties of hot press sintered Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V alloys were investigated using powder metallurgy method. The results show that the Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V powders with good plasticity are deformed into large-sized flakes powder firstly, and then broken into flocculent powder during continuous process hardening with the increasing of ball milling time. The Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V alloy with controllable microstructure and fine grain can be prepared using hot pressing sintering technology, and the sintered materials consist of single Nb_{ss} phase. The solid solution elements of Ti, Al, Cr and V dissolving into Nb crystal cause the reduction in lattice size of about 0.006 85 nm. The Vickers hardness and compression strength at room-temperature increase significantly for grain refinement caused by ball milling time increasing, and this trend is in accordance with the Hall-Petch law of hardness and strength for material. It can be firmed that multi-mechanical properties of Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V alloy prepared by powder metallurgy technology are obviously better than those prepared by fusion casting method.

Key words: Nb-Ti-Al alloy; powder metallurgy; mechanical behavior

Corresponding author: Zhang Peng, Master, Associate Professor, Weifang University, Weifang 261061, P. R. China, Tel: 0086-536-8785603, E-mail: wfxyp@163.com