

烧结温度对 TiAl 合金块体材料组织和性能的影响

Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Properties of TiAl Bulk Materials

陈玉勇¹, 杨 非^{1,2}, 孔凡涛¹, 肖树龙¹

(1 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;

2 广州有色金属研究院 粉末冶金研究所, 广州 510651)

CHEN Yuryong¹, YANG Fei^{1,2}, KONG Fanta¹, XIAO Shulong¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of

Technology, Harbin 150001, China; 2 Department of Powder Metallurgy,

Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metal, Guangzhou 510651, China)

摘要: 采用机械合金化和等离子烧结工艺成功制备细晶 TiAl 合金, 研究不同烧结温度(750~1050℃)对所得块体材料的显微组织和力学性能的影响。XRD 研究发现: 完全固结的块体材料主要由 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 相组成。采用 SEM 和 TEM 观察块体材料的显微组织。当烧结温度为 950℃ 时, 所得的块体材料致密度高, 接近完全致密化, 其压缩屈服强度为 2106MPa。当烧结温度大于 950℃ 时, 致密度未发生明显变化, 块体材料的屈服强度有所下降。

关键词: TiAl 合金; 机械合金化; 等离子烧结; 组织和性能

中图分类号: TF125.2+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)04-0001-04

Abstract: The effect of the sintering temperature (750~1050℃) on microstructure and properties of bulk materials prepared by mechanical alloying (MA) and spark plasma sintering (SPS) was investigated. XRD patterns showed that the bulk material which is consolidated densely was mainly composed of γ -TiAl and α_2 -Ti₃Al. SEM and TEM observed the microstructures. When the sintering temperature was 950℃, the as-milled powders were densely consolidated into bulk material with a nearly 100% density, and the yield strength can reach 2106MPa. The density of bulk material changed a little and the yield strength decreased when the sintering temperature was above 950℃.

Key words: TiAl alloy; mechanical alloying; spark plasma sintering; microstructure and property

TiAl 基合金由于具有低密度、高弹性模量、高的比强度、高的高温强度、良好的抗氧化能力和抗蠕变能力以及优异的防腐蚀性能, 被认为是非常具有应用前景的轻质耐高温、耐腐蚀材料, 其可应用于航空航天、海洋船舶、医疗卫生等领域^[1-6]。然而, 由于 TiAl 合金室温塑性低, 高温变形能力不足, 热加工困难, 成型性差, 限制了其广泛应用^[7,8]。

研究发现, 通过细化 TiAl 合金的晶粒尺寸不仅可以提高 TiAl 合金的室温塑性, 还可以改善其高温变形能力^[7,9]。粉末冶金法是一种非常重要的制备细晶材料的加工方法, 到目前为止, 多种成分的 TiAl 合金通过该工艺已被成功制备。如, O. N. Senkov 等^[10]通过非晶晶化制备了细晶 TiAl 合金; 德国 GKSS 研究中心采用雾化喷粉(PIGA)技术+ 后续的热等静压烧结制备了 γ -TAB(Ti-47Al-4(Cr, Mn, Nb, Si, B)), γ -Met(Ti-46.5Al-4(Cr, Nb, Ta, B)), γ -TNB^[11,12] 以

及 Ti-45Al-5Nb(0, 0.5)C 合金^[13], 这些合金具有非常细小的晶粒尺寸(约 2~8μm)和优良的力学性能。

本工作采用机械合金化和等离子烧结工艺制备了细晶 TiAl 合金, 并研究了烧结温度对所制得的合金的显微组织和力学性能的影响。

1 实验过程及方法

1.1 粉末的制备

把名义成分为 Ti-47Al (原子分数/%) 的元素粉末 Ti 粉(纯度为 99.9%, 平均颗粒尺寸为 500 目)和 Al 粉(纯度为 99.9%, 平均颗粒尺寸为 325 目)装入不锈钢球磨罐中, 用行星式球磨机进行机械合金化, 其球磨条件如表 1 所示。

1.2 粉末固结

将球磨 50h 后的合金粉末在室温条件下冷压成块

表 1 球磨工艺参数
Table 1 Milling conditions

Milling vial	Grinding medium	Starting powder	Milling speed/ ($r \cdot \min^{-1}$)	Milling time/h	Ball to powder mass ratio	Process control agent	Atmosphere
Stainless steel	Stainless steel, 9.5mm in diameter	Ti(99.9% pure, 500 mesh), Al(99.9% pure, 325 mesh)	400	10~50	20:1	Acetone (1.5%, mass fraction)	Ar

体(压力约为 200MPa), 采用等离子烧结设备进行高温烧结(烧结温度为 750~1050℃), 烧结前反复抽充高纯氩气 3 次来降低烧结室中的氧含量。烧结压力为 60MPa, 烧结时间为 15min, 真空度为 6Pa。烧结后块体材料的表面形貌如图 1 所示。

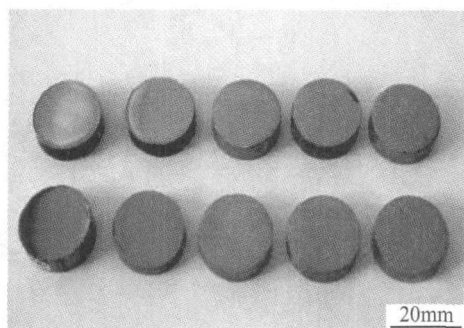


图 1 烧结后块体材料的宏观形貌

Fig. 1 Images of as-sintered bulk materials

1.3 检测方法

对等离子烧结后的块体材料采用扫描电子显微镜(SEM)、X-ray 衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)、TEM(FEI CM200) 进行组织结构分析测试; DTA 分析采用 DTA 7 分析仪; 采用阿基米德排水法测量烧结后块体材料的密度; 压缩性能测试在 Instron 万能试验机上进行。

2 结果与讨论

球磨不同时间后球磨粉末的 XRD 衍射图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 球磨 10h 后, 所有的衍射峰都发生宽化, Ti 峰和 Al 峰同时向高角度方向移动, 衍射图谱中出现 TiAl , TiAl_3 , Ti_3Al 峰, 说明元素粉末 Ti 粉和 Al 粉发生机械合金化作用, 生成了金属间化合物相。当球磨时间延长至 30h, Al 峰从 XRD 衍射图谱中消失, Ti, TiAl_3 , TiAl , Ti_3Al 衍射峰仍然存在, 且 Ti_3Al 的衍射峰数量多于 Ti, TiAl 和 TiAl_3 , 说明球磨粉末中 Al 的含量非常少或消失, 而 Ti_3Al 相的含量较多。球磨 50h 后, 在 XRD 衍射图谱中仅有一个十分宽化的大的漫散射衍射峰存在, 表明球磨粉末的晶体结构已经非常细化, 达到了纳米级别, 这对后续粉

末固结制备细晶 TiAl 合金是非常有益的。

对球磨 50h 后粉末进行 DTA 分析表明(见图 3), 粉末在 446~521℃ 出现一个吸热峰, 分别在 552~602℃ 和 656~735℃ 出现两个放热峰。之所以在低温区域出现一个吸热峰, 是由于在球磨粉末中存在少量残余的 Al 且其晶体结构已经非常细化的缘故。根据原先的研究结果^[14], 两个放热峰对应球磨粉末中各相之间的反应, 而没有新相的生成。

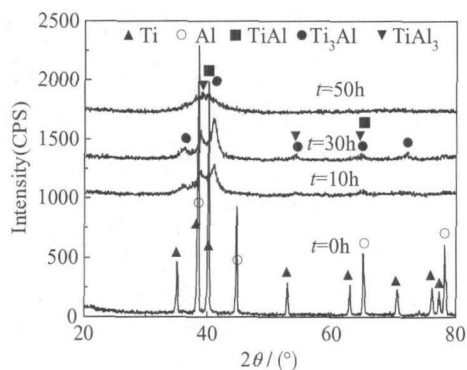


图 2 不同球磨时间的球磨粉末 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of as-milled powders at different time

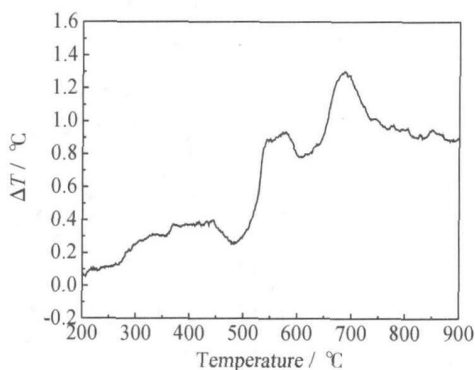


图 3 球磨 50h 粉末 DTA 图谱

Fig. 3 DTA spectrum of as-milled powders after milling 50h

图 4 是球磨粉未经不同烧结温度烧结 15min 后所得块体材料的扫描电镜照片。由图 4 可知, 当烧结温度为 750℃(见图 4(a)) 时, 烧结后块体材料的致密度很差, 仅达到 85.62%, 显微组织中存在大量的孔洞, 且从显微组织照片中可以看到许多类似于未发生固结的粉末颗粒。这是因为合金粉末的固结主要是一个热

扩散结合的过程,而在 750℃下,扩散运动进行缓慢,再加上烧结时间短,扩散运动不能进行完全,从而导致该条件下进行固结得到的块体材料的致密度差。升高烧结温度至 850℃(见图 4(b))时,粉末的致密度明显有所提高(达到 93.35%),但是显微组织中大颗粒间仍存在未致密部分。当烧结温度达到 950℃时,烧结后得到的块体材料的致密度很高(达到 99.25%),接近完全致密化(见图 4(c)),在显微组织照片中,没有

观察到明显的孔洞,这是因为在该烧结条件下,球磨后细小的粉末颗粒内部结构可以进行较为充分的扩散运动,从而促使烧结后块体材料的致密度迅速提高。TEM 分析可知,在该烧结温度下获得的块体材料的晶粒尺寸非常细小,约为 300~500nm(见图 5(a))。当烧结温度大于 950℃时,块体材料的致密度变化不大(达到 99.37%),但其晶粒尺寸有所长大(见图 5(b))。

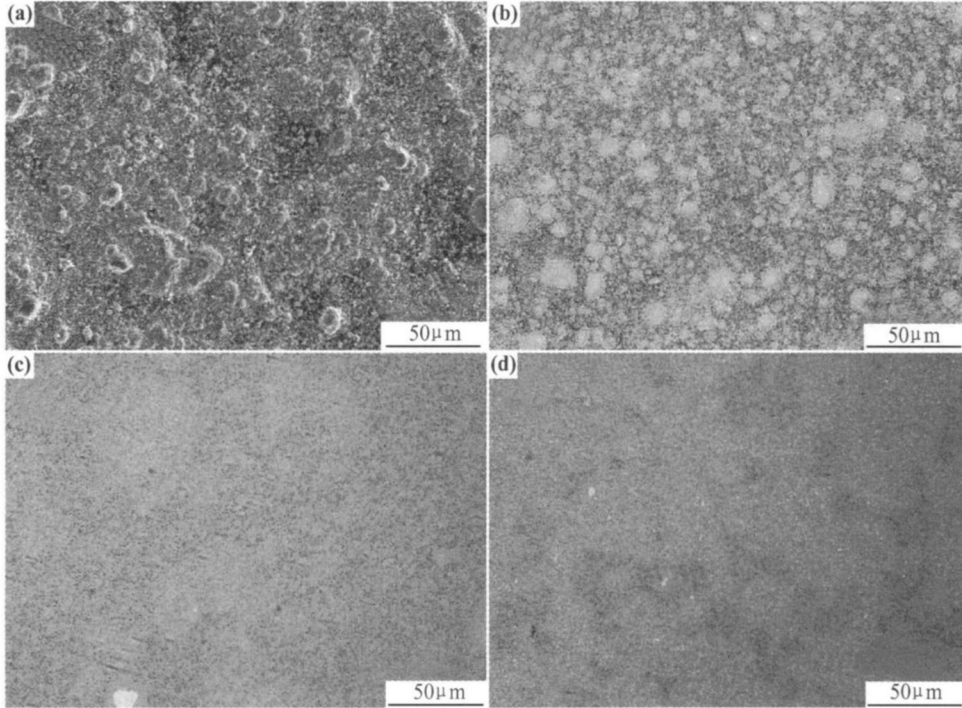


图 4 不同烧结温度烧结 15min 所得块体材料的 SEM 形貌 (a) 750℃; (b) 850℃; (c) 950℃; (d) 1050℃

Fig. 4 SEM of bulk materials sintered at different temperatures for 15min (a) 750℃; (b) 850℃; (c) 950℃; (d) 1050℃

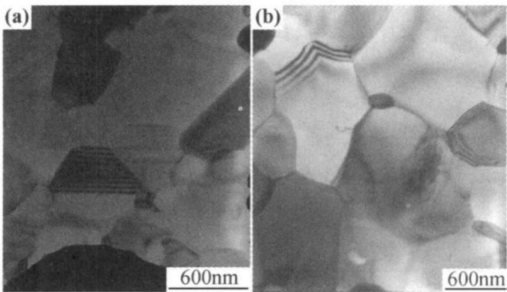


图 5 不同烧结温度所得块体材料的 TEM 照片

(a) 950℃; (b) 1050℃

Fig. 5 TEM of bulk materials sintered at different temperatures

(a) 950℃; (b) 1050℃

图 6 是球磨粉末经不同烧结温度所得块体材料的相分析。由图 6 可知,球磨粉末在各个烧结温度都获得了 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 双相组织。这说明球磨 50h 的粉末在温度高于 750℃烧结时,混合粉末全部转变成稳定的 γ 和 α_2 相,所得块体材料的相组成不会随着

烧结温度的升高而发生变化。

图 7 为烧结所得 TiAl 合金块体材料的压缩断裂强度 σ_r 和屈服强度 σ_s 与烧结温度的关系。可知,当烧结温度为 750℃时,所得块体材料的压缩断裂强度仅为 330MPa 左右,这主要是由于致密度非常低,且部分粉末颗粒未发生固结,粉末颗粒间的结合非常弱所造成的。当烧结温度升高到 850℃时,由于致密度明显得到提高以及粉末颗粒间的结合增强,所得到的块体材料的断裂强度增大,达到 1495MPa 左右,且合金块体出现屈服,其屈服强度达到 1322MPa;继续升高烧结温度至 950℃,合金块体的断裂强度和屈服强度均显著提高,分别达到 2257MPa 和 2106MPa 左右,这是球磨粉末在该条件下烧结能够达到完全致密化、粉末颗粒之间产生较强的结合以及合金的晶粒尺寸非常细小(约 300~500nm)综合所导致的结果。当烧结温度升高至 1050℃时,所得块体材料的断裂强度和屈服强

度略有所下降,分别为 1987MPa 和 1750MPa,其原因是随着烧结温度的升高,所得块体材料的晶粒尺寸有所长大。另外,由于加工硬化和由晶粒长大所致应变增加的补偿效果,使得所得块体材料随着烧结温度的升高(950~1050℃),其屈服强度的降低幅度明显高于相应断裂强度的下降幅度。

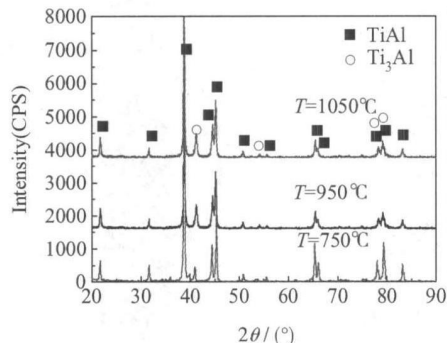


图 6 不同烧结温度所得块体材料的 XRD 衍射图
Fig. 6 XRD patterns of bulk materials sintered at different temperatures

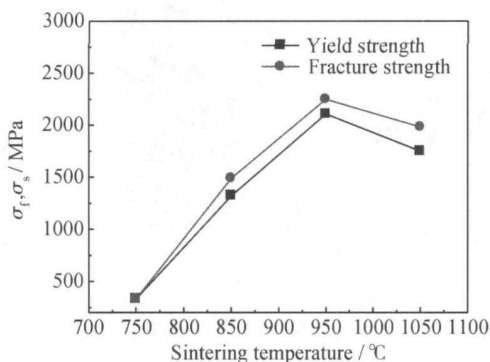


图 7 TiAl 块体材料的压缩断裂强度和屈服强度与烧结温度之间的关系

Fig. 7 Compressive fracture strength and yield strength of TiAl bulk materials as a function of the sintering temperature

3 结论

(1) 采用机械合金化和等离子烧结成功制备了晶粒细小的 TiAl 合金块体材料,其晶粒尺寸为 300~500nm(950℃)。

(2) 随着烧结温度的升高,所得块体材料的致密度逐渐增加,当烧结温度为 950℃,烧结时间为 15min 时,所得合金块体材料的致密度达到 99.25%,接近完全致密化。

(3) 烧结温度从 750℃升高到 950℃时, TiAl 合金块体的压缩屈服强度和断裂强度达到最大值,分别为 2106MPa 和 2257MPa,当烧结温度继续升高至

1050℃时,合金块体的压缩断裂强度和屈服强度均有所下降。

参考文献

- [1] KIM Y W, DIMIDUK D M. Progress in the understanding of Gamma titanium aluminides [J]. JOM, 1991, 8: 40–47.
- [2] TOSHIMITSU T. Development of a TiAl turbocharger for passenger vehicles [J]. Materials Science and Engineering, 2002, A329–331: 582–588.
- [3] EDWARD A L. Gamma titanium aluminides as prospective structural materials [J]. Intermetallics, 2000, 8: 1339–1345.
- [4] 陈玉勇, 孔凡涛. TiAl 基金新材料研究及精密成形 [J]. 金属学报, 2002, 38: 1141–1148.
- [5] CUI W F, LIU C M, BAURE V, et al. Thermomechanical fatigue behaviours of a third generation γ -TiAl based alloy [J]. Intermetallics, 2007, 15: 675–678.
- [6] CLEMENS H, KESTLER H. Processing and applications of intermetallic TiAl based alloys [J]. Advanced Engineering and Materials, 2000, 2: 551–560.
- [7] HU D. Effect of boron addition on tensile ductility in lamellar TiAl alloys [J]. Intermetallics, 2002, 10: 851–858.
- [8] SENKOV O N, UCHIC M D, MENON S. Crystallization kinetics of an amorphous TiAl sheet produced by PVD [J]. Scripta Materialia, 2002, 46: 187–192.
- [9] TETSUI T, SHINDO K, KAJI S, et al. Fabrication of TiAl components by means of hot forging and machining [J]. Intermetallics, 2005, 13: 971–978.
- [10] SENKOV O N, UCHIC M D. Microstructure evolution during annealing of an amorphous TiAl sheet [J]. Materials Science and Engineering, 2003, A340: 216–224.
- [11] 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, 3: 275–280.
- [12] CLEMENS H, APPEL F, BARTELS A, et al. Processing and application of engineering γ -TiAl based alloys [A]. LUTJERING G, ALBRECHT J. Ti 2003 Science and Technology [C]. Darmstadt, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 2123–2136.
- [13] GERLING R, SCHIMANSKY F P, STARK A, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti-45Al-5Nb+ (0.0.5C) sheets [J]. Intermetallics, 2008, 16: 689–697.
- [14] 陈玉勇, 于宏宝, 张德良, 等. 低温高能球磨 Ti/Al 复合粉显微组织演化 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, (2): 236–239.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50674037)

收稿日期: 2009-07-18; 修订日期: 2010-01-25

作者简介: 陈玉勇(1956—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事 Ti 基、TiAl 基金合金的精密热成型及纳米材料、生物材料的研究。

通讯作者: 杨非(1982—), 男, 博士研究生, 从事 TiAl 合金方面的研究, 联系地址: 哈尔滨工业大学 434 信箱(150001), E-mail: fyang0204@hotmail.com; fyang@hit.edu.cn