

放电等离子烧结制备 TiAl 合金组织和性能

康福伟¹, 魏士杰¹, 汪恩浩¹, 孙剑飞², 张国庆³, 刘 娜³

(1. 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040;

2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;

3. 北京航空材料研究院 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095)

摘 要: 以气雾化工艺制备的 Ti_{43.5}Al₅Nb₁V₁Y (at. %) 预合金粉末为原料, 采用放电等离子烧结工艺成功制备细晶 TiAl 合金, 研究不同烧结温度(1 200 ~ 1 300℃) 对组织和力学性能的影响。通过采用 OM, XRD, SEM 等方法对烧结试样进行微结构表征, 在力学试验机进行室温压缩试验。研究发现, 烧结后试样主要有 γ -TiAl、 α_2 -Ti₃Al 和少量的 YAl₂ 相构成。烧结温度为 1 200℃ 时致密度高, 其压缩断裂强度为 2 098.5 MPa; 温度高于 1 200℃ 时, 致密度未发生明显的变化, 断裂强度和塑性变形量有所增加; 烧结温度为 1 250℃ 时, 细小的双态组织显示出较好的力学性能。

关键词: TiAl 合金; 气雾化粉末; 放电等离子烧结; 组织; 性能

DOI: 10.15938/j.jhust.2021.01.015

中图分类号: TF125 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2021)01-0109-06

Microstructure and Mechanical Properties of TiAl Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering

KANG Fu-wei¹, WEI Shi-jie¹, WANG En-hao¹, SUN Jian-fei², ZHANG Guo-qing³, LIU Na³

(1. School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China;

2. School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

3. Key Laboratory of Advanced High Temperature Structural Materials, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The Ti_{43.5}Al₅Nb₁V₁Y (at. %) prealloyed powder prepared by the gas atomization process was used as the raw material, and the fine grained TiAl alloy was successfully prepared by the spark plasma sintering process. The effects of different sintering temperatures (1,200 ~ 1,300℃) on the microstructure and mechanical properties were investigated. The microstructure of the sintered sample was characterized by OM, XRD, SEM, etc. , and the room temperature compression test was carried out in a mechanical testing machine. It is found that the sintered samples are mainly composed of γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al and a small amount of YAl₂ phase. When the sintering temperature is 1,200℃, the density is high, and the compressive breaking strength is 2,098.5 MPa. When the temperature is higher than 1,200℃, the density does not change significantly, and the breaking strength and plastic deformation amount increase. When the sintering temperature is 1,250℃, the fine two-state structure

收稿日期: 2019-07-08

基金项目: 国家自然科学基金(51434007, 51901058); 国家自然科学基金联合基金(U1435203).

作者简介: 魏士杰(1995—), 男, 硕士研究生;

汪恩浩(1988—), 男, 讲师.

通信作者: 康福伟(1970—), 男, 教授, 硕士研究生导师, E-mail: fuwei_kang@163.com.

shows better mechanical properties.

Keywords: TiAl alloy; aerosolized powder; spark plasma sintering; microstructure; properties

0 引言

TiAl 基合金具有密度低、弹性模量高、比强度高、良好的抗蠕变性、良好的抗氧化能力以及优异的防腐蚀性,是一种非常具有应用潜力的高温结构材料,因此在航空航天和汽车工业等领域具有十分广阔的应用前景^[1-4]。然而,TiAl 合金的室温塑性和成形性能较差,通过设计科学合理的制备和成形工艺来制备出组织均匀,力学性能优异的 TiAl 合金,进而促进其进一步的发展和应用^[5-8]。

近年来,制备 TiAl 合金的方法主要有传统铸造、铸锭冶金、喷射沉积和粉末冶金方法,可实现工件的近净成形^[9-13],采用铸造工艺时 TiAl 合金各成分之间的扩散会造成严重的偏析和铸造缺陷,而粉末冶金(PM)可以消除宏观偏析和降低杂质元素含量,获得晶粒细小均匀的组织,实现复杂制件的近净成形^[14-17]。近年来,采用粉末冶金方法制备 TiAl 合金,如真空热压烧结,热等静压及放电等离子烧结(SPS)等致密化工艺。然而传统粉末冶金方法制备合金时,具有费时,成本高,间隙元素成分难以控制等不足之处,这些极大地限制了其广泛地应用。SPS 作为一种先进的粉末冶金技术,它利用脉冲电流对粉末进行感应加热,具有升降温速度快,烧结制备出的块体组织具有致密度高,组织成分均匀等优点^[18-20]。

本文以气雾化工艺 Ti43.5Al5Nb1V1Y(at.%) 预合金粉末为原料,采用 SPS 工艺制备 TiAl 合金,重点研究不同烧结温度对 TiAl 合金组织及性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

本实验所采用的 TiAl 预合金粉末为利用冷坩埚感应雾化装置成功制备。粉末的成分表如表 1 所示。合金名义化学成分为 Ti43.5Al5Nb1V1Y(at.%) ,它具有纯净度高、球形度好、流动性强和低氧等优点,粉末的颗粒粒度较小,易于后续的 SPS 烧结工艺制备细小均匀的组织^[21]。

表 1 TiAl 预合金粉末成分(原子分数%)

Tab. 1 TiAl prealloy powder composition(at. %)

元素	原子分数%
Ti	50.10
Al	43.20
Nb	4.70
V	0.94
Y	1.06

1.2 实验方法

采用的烧结设备为北京科技大学新金属材料国家重点实验室的 SPS-20T-40IV 型设备和石墨模具进行烧结制备,烧结温度分别为 1 200、1 250、1 300℃,升温速率为 100℃/min,压力为 45 MPa,保温 5 min,随炉冷却至室温得到烧结样尺寸为 Φ60 mm。温度测试采用顶部红外检测仪和热电偶测温计。利用阿基米德排水法检测试样的密度,测量多次求平均值,来验证试样的致密性,通过 Leica Model DMIL-LED 金相光学显微镜进行微观组织观察,利用 XRD 进行物相成分的分析,使用 HVS-1000A 显微维氏硬度计测试试样硬度,使用 COXEM EM-30AX Plus 扫描电镜扫描试样表面形貌并进行能谱分析,定性和定量的分析合金材料的成分分布情况。在电子万能试验机(型号为 Instron5569)进行室温压缩试验,压缩速率为 10⁻³/s。

2 实验结果及分析

2.1 显微组织和物相分析

图 1 是粉末扫描照片,可以看出通过气雾化法制备的粉末颗粒球形度好,粉末的粒径较小,粒径大致分布在 3.5~80 μm 的范围,有利于进行放电等离子烧结制备细小均匀的组织。

图 2 是 TiAl 合金烧结坯的低倍形貌。烧结坯表面形貌平整无孔洞,圆饼形状规则,合金成分均匀、无偏析,晶粒尺寸较小。

图 3 为 SPS 制备 TiAl 合金的 X 射线衍射图谱,通过对烧结试样 XRD 物相分析结果发现在 1 200、1 250℃ 以及 1 300℃ 烧结温度下的生成物相的种类是一致的,TiAl 预合金粉末在经过烧结之后,主要由

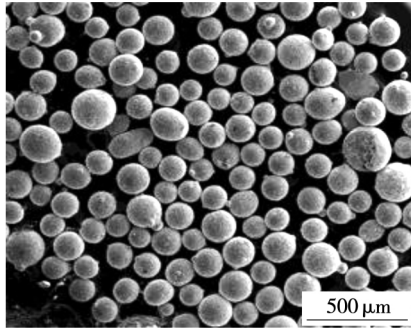


图 1 TiAl 预合金粉末形貌

Fig. 1 Morphology of TiAl pre-alloyed powder



图 2 TiAl 合金烧结坯低倍形貌

Fig. 2 Low magnification morphology of sintered samples of TiAl alloy

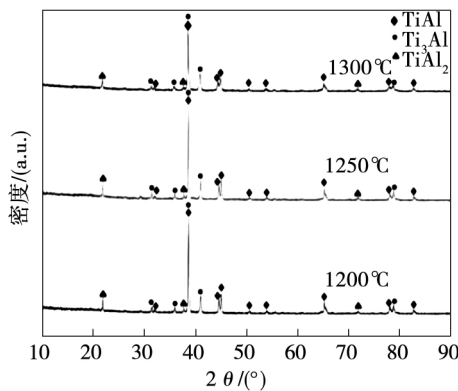


图 3 烧结试样组织的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of sintered sample microstructure

γ -TiAl 相, α_2 -Ti₃Al 相, YAl₂ 3 种相组成。因此可以说明烧结温度的改变并没有使得 TiAl 合金生成相的种类发生变化,只是在相数目比例上有些变化。合金粉末在冷却至 t_e ($\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ 共析转变温度) 以下,从 α_2 相中析出 γ 相,但是快速冷却造成部分 γ 相来不及析出,最终 TiAl 合金组织为大量的 α_2 相和少量的 γ 相,处于亚稳的状态^[2]。经过烧结后导致

亚稳态合金中过饱和的 α_2 相克服相变阻力析出 γ 相,最终 TiAl 合金组织为 $\alpha_2 + \gamma + YAl_2$ 三相。

对不同烧结温度制备的试样进行金相组织观察,由图 4(a) 中可以看出烧结温度为 1 200℃ 的金相组织均匀且致密,等轴晶相对较多,枝晶在等轴晶之间少量分布。由图 4(b) 可以发现,当烧结温度为 1 250℃ 时金相组织相对更为致密,等轴晶之间排列的更为紧密。当烧结温度为 1 300℃ 时,在图 4(c) 中可以看出,等轴晶粒发生了明显的长大的现象,出现等轴晶转化为枝状晶体的现象。这在一定程度上可以解释,随着烧结温度的增高,烧结试样的致密度提高,但提高的不是很显著。

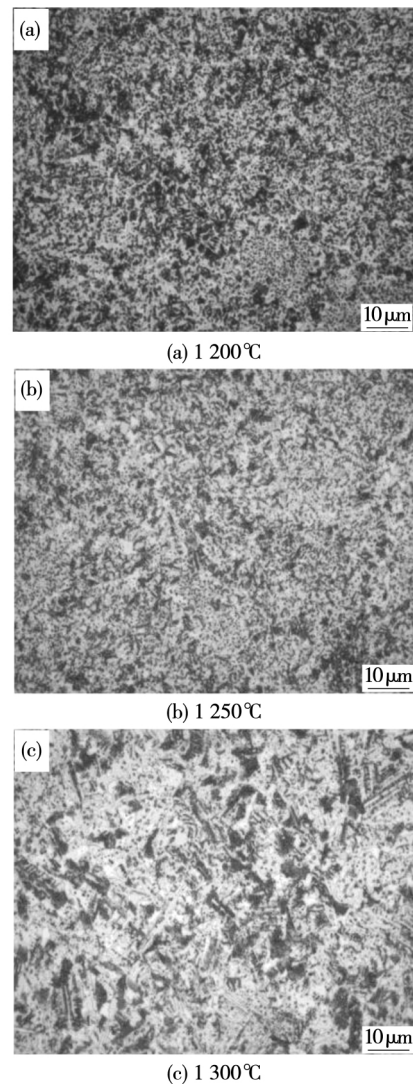


图 4 不同烧结温度试样组织的金相照片

Fig. 4 Metallographic photographs of sample structures at different sintering temperatures

图 5 所示分别为不同烧结温度的 TiAl 合金组织的背散射图像,通过 SPS 制备的 TiAl 合金的组织十分致密,1 200℃ 烧结温度的组织为近 γ 组织,在

1 250℃ 烧结温度组织为双态组织,在1 300℃ 烧结温度时候的组织为近片层组织。

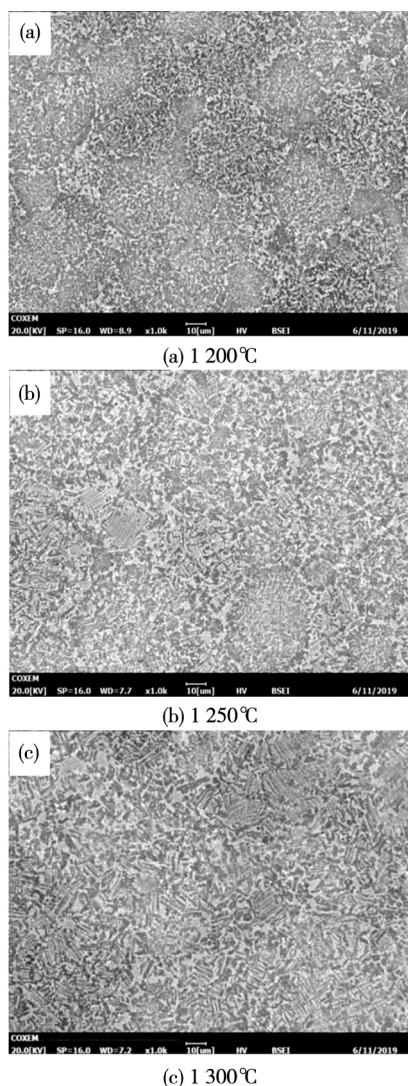


图5 不同烧结温度试样的 SEM 图像
Fig. 5 SEM image of different sintering temperature samples

图5(a)所示为1 200℃烧结的TiAl合金的背散射扫描图像,黑色衬度相为 γ 相等轴晶,晶粒尺寸约为5 μm 。少量白色衬度的细长的 α_2 相分布在 γ 相晶粒之间,快速冷却成为近 γ 相组织^[23]。图5(b)所示为1 250℃烧结的TiAl合金的背散射扫描图像。图中可见烧结态TiAl合金材料中存在约40%~50%的 α_2/γ 层片晶团,大小约为10 μm 其周围为 γ 等轴晶组织。图5(c)为1 300℃烧结后的组织扫描图像, γ 等轴晶的含量和 $\alpha_2 + \gamma$ 层片的含量比例基本相同。对比图5(a)和图5(b)发现,1 300℃烧结后的 γ 等轴晶尺寸基本不变,层片尺寸稍微增大。

对1 250℃烧结后组织表面形貌的元素含量进

行EDS分析,结果见表2。能谱分析结果表明,烧结试样各元素呈弥散分布,和表1元素成分表基本一致,元素分布均匀,无偏析的现象。

表2 1 250℃烧结试样面扫描EDS能谱分析结果

Tab. 2 EDS spectrum analysis results of 1 250℃ sintered sample surface scanning

元素	质量分数 /%	原子百分比 /%
Ti	56.92	49.51
Al	28.13	43.45
Nb	11.82	5.30
V	0.78	0.64
Y	2.35	1.10
总量	100.00	100.00

2.2 压缩性能和断口形貌

表3为3种烧结温度下的试样密度,密度在4.12~4.18 g/cm^3 之间,致密度均在96.21%以上,当烧结温度为1 300℃时,致密度达到98.56%。随着烧结温度的升高,烧结块体的密度有着轻微的增加,说明SPS高温烧结的试样致密度较好,试样中孔隙较少,粉末颗粒固结状态很好,烧结温度增加对提高致密度影响不大。

表3 不同烧结温度下的试样密度(g/cm^3)

Tab. 3 Sample density at different sintering temperatures

烧结温度/℃	密度/(g/cm^3)
1 200	4.12
1 250	4.16
1 300	4.18

根据图6所示测量结果,1 200℃硬度值为400.9 HV,1 250℃硬度为405.85 HV,1 300℃硬度为362.3 HV。由于SPS制备的晶粒度较小,组织细化,不同烧结温度块体的硬度相差不大。温度升高到1 300℃时,烧结后组织转变为近层片组织,硬度较高的 α_2 相含量降低导致硬度值有所下降。近片层组织的性能较差,与双态组织相差40~50 HV。双态组织相较于近 γ 组织来说,部分 γ 相变为 α_2 相。因而 α_2 相的存在让双态组织中 α_2/γ 的位错力等因素提升^[23],使得双态组织的硬度最高,近 γ 组织次之。而近片层组织多半是由于组织晶粒粗大,从而使硬度有所降低。

Ti43.5Al5Nb1V1Y合金的室温压缩应力应变曲线如图7所示。3种不同烧结温度的试样在压缩变形过程中,初始阶段发生弹性变形后,随着变形量的增加进入屈服状态,由于应变硬化的因素使得强度增加,最后试样断裂破碎。

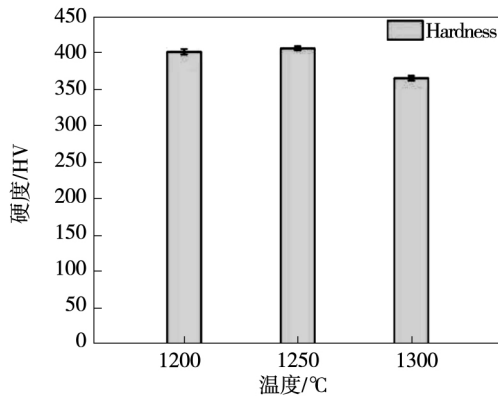


图 6 不同烧结温度试样的硬度

Fig. 6 Hardness of different sintering temperature samples

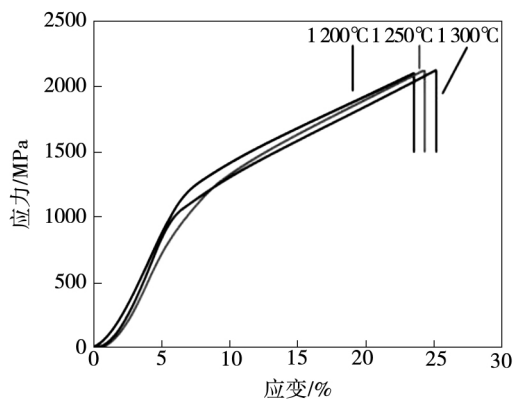


图 7 不同烧结温度试样的压缩应力应变曲线

Fig. 7 Compressive stress-strain curves of samples with different sintering temperatures

表 4 不同烧结温度下合金的压缩性能

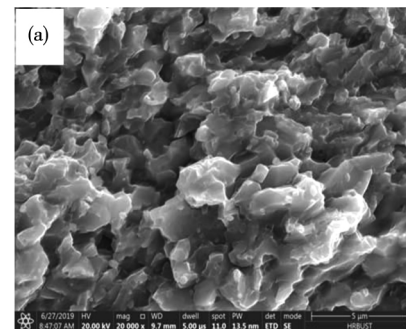
Tab. 4 Compressive properties of alloys at different sintering temperatures

烧结温度 /°C	屈服强度 /MPa	断裂强度 /MPa	最大真应力 /MPa	塑性变形量 /%
1 200	1 113.4	2 098.5	2 097.7	23.45
1 250	1 037.3	2 118.7	2 085.6	24.31
1 300	984.6	2 125.1	2 124.8	25.15

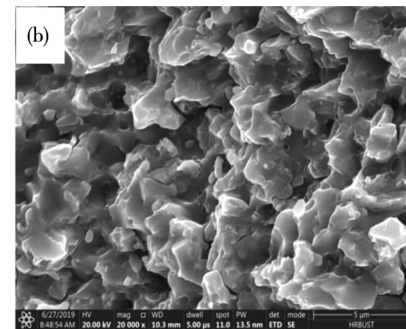
由表 4 分析得出,3 种不同烧结温度烧结试样的压缩性能不同,随着烧结温度的升高,压缩应变增加,同时压缩强度也微小增加,1 300°C 烧结试样压缩强度达到 2 125.1 MPa。3 种材料的变形量均达到 25.15% 以上。实验发现,由于 TiAl 合金的室温脆性作用,不同温度烧结的合金在室温下压缩最终均发生剧烈的破碎,含量高且尺寸细小的 α_2 相弥散分布对钛铝基体有明显的强化效果。综合表 2,3 和图 6,发现烧结温度为 1 250°C 时的综合性能最好,双态组织在室温时具有较好的力学性能,较高的致密

度和强度使其性能高于 1 200°C 和 1 300°C 烧结试样的性能。1 200°C 时的近 γ 组织,由于烧结温度稍低,组织没有特别致密,试样的性能相对较低,1 250°C 时的双态组织细晶能缩短滑移面,降低晶界应力集中,不利于裂纹形核。随着晶粒尺寸增加,晶粒的各向异性,使得变形受到限制,从而断裂强度增加。1 300°C 时由于晶粒变得粗大,强度稍微降低。

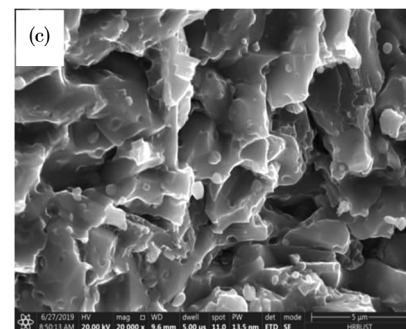
TiAl 基合金的断裂方式取决于显微组织,包括等轴 γ 晶或板条晶团的平均尺寸和体积分数^[24],由图 8 分析断口形貌,1 200°C 和 1 250°C 温度下的烧结试样断裂方式主要以沿晶断裂为主,并且断口有很多细小的晶粒存在。烧结温度为 1 300°C 的试样同时具有两种断裂方式,分别为沿晶断裂和穿片层断裂,穿晶断裂主要在组织中的片层结构中存在。与 1 200°C 和 1 250°C 相比,1 300°C 烧结试样断口组织明显粗大并且细小的晶粒脱落。



(a) 1 200°C



(b) 1 250°C



(c) 1 300°C

图 8 TiAl 合金烧结试样压缩断口形貌

Fig. 8 Compression fracture morphology of sintered samples of TiAl alloy

3 结 论

1) 通过 SPS 工艺制备 TiAl 合金, 3 种不同烧结温度生成的相主要为 γ -TiAl、 α_2 -Ti₃Al 及 YAl₂, 1 200℃ 的试样主要是由近 γ 组织构成, 1 250℃ 的试样主要是由双态组织构成, 1 300℃ 的试样是由近片层组织构成。

2) 1 250℃ 的组织均匀, 致密度较好。1 200℃ 下的致密性相对较低, 1 300℃ 下的晶粒变得粗大, 1 250℃ 烧结温度下的烧结试样断裂强度为 2 118.7 MPa, 塑性变形量为 24.31%, 兼具很高的致密度和硬度值, 是综合性能优异的烧结试样。

3) 1 200℃ 和 1 250℃ 烧结温度的试样的断裂方式主要为沿晶断裂, 烧结温度为 1 300℃ 的试样断裂方式为沿晶断裂和穿晶断裂。

参 考 文 献:

- [1] SCHWAIGHOFER E, CLEMENS H, MAYER S, et al. Microstructural Design and Mechanical Properties of a Cast and Heat-treated Intermetallic Multi-phase γ -TiAl Based Alloy [J]. Intermetallics, 2014, 44: 128.
- [2] Couret A, Voisin T, Thomas M, et al. Development of a TiAl alloy by spark plasma sintering [J]. JOM, 2017, 69(12): 2576.
- [3] 林均品, 陈国良. TiAl 基金属间化合物的发展 [J]. 中国材料进展, 2009(1): 31.
- [4] LIN Junpin, CHEN Guoliang. Development of TiAl Intermetallic Based Compound [J]. Materials Science, 2009, 28(1): 31.
- [5] SCHWAIGHOFER E, CLEMENS H, MAYER S, et al. Microstructural Design and Mechanical Properties of a Cast and Heat-treated Intermetallic Multi-phase γ -TiAl Based Alloy [J]. Intermetallics, 2014, 44: 128.
- [6] 胡连喜, 冯小云. 粉末冶金高温合金研究及发展现状 [J]. 粉末冶金工业, 2018, 28(4): 1.
- [7] HU Lianxi, FENG Xiaoyun. The Research and Development of Powder Metallurgy Superalloy [J]. Powder Metallurgy Industry, 2018, 28(4): 1.
- [8] 周海涛, 孔凡涛, 陈玉勇. TiAl 金属间化合物粉末冶金技术研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(9): 2466.
- [9] ZHOU Haitao, KONG Fantao, CHEN Yuyong. Research Progress of Powder Metallurgical Technology for Intermetallic Titanium Aluminide [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(9): 2466.
- [10] YANGFEI. Effect of Heat Treatment on Microstructure and properties of as-Forged TiAl Alloy with β Phase [J]. Rare metals and Engineering, 2011, 40(9): 1505.
- [11] DONG Y Y, ZHANG C S, ZHAO G Q, et al. Constitutive Equation and Processing Maps of an Al-Mg-Si Aluminum Alloy: Determination and Application in Simulating Extrusion Process of Complex Profile [J]. Mater. Des., 2016(92): 983.
- [12] 康福伟, 司红丽, 曹福洋, 等. 喷射沉积高硅铝合金的显微组织研究 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2009, 14(3): 107.
- [13] KANG Fuwei, SI Hongli, CAO Fuyang, et al. Research of Microstructure of Spray-deposited High Si-Al Alloy [J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2019, 14(3): 107.
- [14] BASSINI E, VOLA V, LORUSSOM, et al. Net Shape HIPping of Ni-superalloy: Study of the Interface between the Capsule and Thealloy [J]. Materials Science & Engineering: A, 2017, 695(5): 55.
- [15] 汤华平. 粉末冶金制备 TiAl 基金属及其高温变形研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [16] 康福伟, 王珊珊, 孙剑飞, 等. TiAl 预合金粉末表征及后续热压烧结组织特点 [J]. 粉末冶金工业, 2018, 28(1): 38.
- [17] KANG Fuwei, WANG Shanshan, SUN Jianfei, et al. Characterization of Pre-alloyed TiAl Powder and Its Microstructure Characteristics after Hot-pressing [J]. Powder Metallurgy Industry, 2018, 28(1): 38.
- [18] 谭黎明, 张义文, 贾建. 镍基粉末高温合金 FGH97 的强化设计 [J]. 材料热处理学报, 2016, 37(4): 5.
- [19] TAN Liming, ZHANG Yiwen, JIA Jian. Strengthening Design of Nickel Based Powder Metallurgy Superalloy FGH97 [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(4): 5.
- [20] 孙锐. 放电等离子烧结 TiAl 基金属的组织与力学性能 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- [21] 张义文. 增材制造用钛合金粉末和高温合金粉末的生产 [J]. 粉末冶金工业, 2016, 26(1): 76.
- [22] ZHANG Yiwen. Production of Titanium Alloy Powder and Superalloy Powder for Additive Manufacturing [J]. Powder Metallurgy Industry, 2016, 26(1): 76.
- [23] 袁皓. Ti-46.5 Al-2.15 Cr-1.90 Nb 合金放电等离子烧结致密化及组织性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [24] 姜越, 祖红梅, 张月. 放电等离子烧结制备 CoCrFeNiTi_x 高熵合金 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2017, 22(5): 121.
- [25] JIANG Yue, ZU Hongmei, ZHANG Yue. Research on CoCrFeNiTi_x High Entropy Alloys by Spark Plasma Sintering [J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2017, 22(5): 121.
- [26] 张驰, 王岩, 赵守鑫, 等. γ -TiAl 基金属球磨粉放电等离子烧结行为 [J]. 中国有色金属学报, 2016(8): 1624.
- [27] ZHANG Chi, WANG Yan, ZHAO Shouxin, et al. Spark Plasma Sintering Behavior of Ball-milled γ -TiAl Based Alloy Powders [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016(8): 1624.
- [28] 刘辛, 路接文, 谢焕文, 等. 惰性气体雾化法制备粉末的特性 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): 253.
- [29] LIU Xin, LUO Jiewen, XIE Huanwen, et al. Characteristics of TiAl₃ Powder Prepared by Inert Gas Atomization [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): 253.
- [30] 高正江, 张国庆, 李周, 等. 氩气雾化高温合金粉末的凝固组织特征 [J]. 粉末冶金技术, 2011, 29(2): 93.
- [31] GAO Zhengjiang, ZHANG Guoqing, LI Zhou, et al. Microstructure Characteristics of Superalloy Powders During Rapid Solidification Prepared by Argon Atomisation [J]. Powder Metallurgy Technology, 2011, 29(2): 93.
- [32] 胡文波, 贾成厂, 胡本美, 等. 氩气雾化法制备 FGH96 高温合金粉末颗粒的凝固组织 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(5): 671.
- [33] HU Wenbo, JIA Chengchang, HU Benfu, et al. Solidification Microstructure of FGH96 Superalloy Powder Prepared by Argon Gas Atomization [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2011, 16(5): 671.
- [34] 张弘飞. TiAl 基金属粉末冶金及组织性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [35] 杨冬野. 钛铝合金气雾化及其烧结成形的组织与相结构 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [36] 杨鑫, 奚正平, 刘咏, 汤慧萍, 贾文鹏. 等离子电火花烧结温度对 TiAl 合金微观组织和力学性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(6): 1065.
- [37] YANG Xin, XI Zhengping, LIU Yong, et al. Effect of SPS Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of TiAl Alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(6): 1065.

(编辑: 王 萍)