

烧结温度对 Micro-FAST 制备 TiAl 合金组织和性能的影响

秦媛, 杨刚, 杨屹, 吴明霞

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘要: 为解决 TiAl 合金成形困难的问题, 以 Ti、Al 元素粉末为原料, 采用 Micro-FAST 制备 Ti-47Al 合金, 研究不同温度 (700~1050 °C) 对 TiAl 合金组织和性能的影响, 并且探究了烧结过程中颗粒的迁移机制。结果表明, 700 °C 烧结时不能形成典型组织, 主要相为 TiAl₃; 800 °C 及以上烧结时为岛状组织, 主要相为大量的 TiAl 和少量的 Ti₃Al; 在 1050 °C 烧结时具有最佳的综合力学性能。烧结过程由多种扩散机制共同控制, 随着烧结的进行, 依次为蒸发-凝聚、体积扩散、晶界扩散和表面扩散。

关键词: Ti-47Al; 烧结温度; Micro-FAST

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0337-06

TiAl 合金由于其优良的高温性能和较低的密度, 被看作最具有研究价值的轻量化高温材料之一^[1]。用 TiAl 合金替代航空发动机上的镍基或铁基高温合金, 可大大减小发动机重量, 提高飞行效率。采用传统的铸造成形制备 TiAl 合金会由于包晶转变而产生宏观柱状晶和微观偏析, 影响合金力学性能, 需要通过热等静压加工和均匀化处理消除铸造缺陷^[2], 工艺复杂, 加工余量大, 材料利用率低。而采用粉末冶金方法可以有效避免铸造缺陷, 净成形制备出晶粒细小的材料, 可最大限度减少后处理。

粉末冶金制备 TiAl 合金的工艺方法较多, 若根据烧结成形方法分类, 可分为真空烧结、热压烧结、放电等离子烧结^[3]等。多物理场耦合烧结 (Micro-FAST) 是一种采用大电流、小电压的粉末成形方法, 具有低温高效、节能环保等特点^[4], 较上述方法在制备 NiTi 合金^[5]、硬质合金^[6]方面具有显著的优越性; 若根据原料粉末颗粒分类, 可分为预合金粉末和元素粉末, 目前, 研究人员多采用预合金粉末烧结制备 TiAl 合金^[7,8], 但是制备预合金粉末的工艺复杂, 价格昂贵。为了简便工艺, 降低成本, 本实验使用 Ti、Al 元素粉末烧结。TiAl 合金通常的烧结温度为 1100~1300 °C^[9-11], 而 1100 °C 以下进行烧结及其烧结机理目前尚无研究报道。

本实验创新性采用 Micro-FAST 烧结元素粉末制备 Ti-47Al 合金, 主要研究 1100 °C 以下烧结时烧结温度对合金组织和性能的影响, 并确定烧结的最佳工

艺参数; 同时, 通过动力学计算烧结过程中的颗粒迁移机制, 并借助 TiAl 合金的特殊相变过程, 对 Micro-FAST 的烧结机理开展研究。

1 实验

采用如图 1 的 Ti 粉 (纯度 99.9% 以上, 名义粒度 3 μm) 和 Al 粉 (纯度 99.9% 以上, 名义粒度 1 μm), 按合金名义成分原子比配制 Ti-47Al, 然后使用湿磨法进行球磨混粉, 研磨介质为无水乙醇, 转速为 300 r/min, 球磨时间为 2 h。将混合后的粉末装入石墨模具, 使用 Gleeble-1500D 热模拟机以 25 °C/s 的升温速度从室温分别加热至 700, 800, 950, 1050 °C, 并保温 3 min, 然后以 20 °C/s 的速度降至室温。

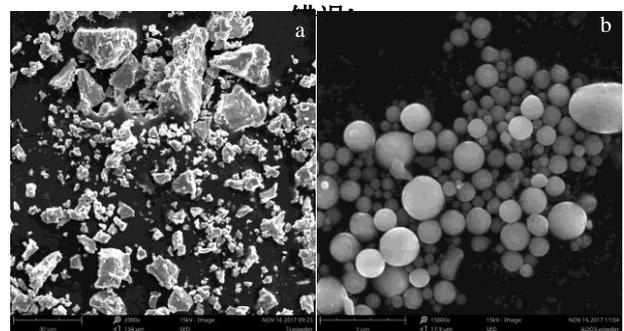


图1 原料粉末的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of raw material powder: (a) Ti and (b) Al

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51675357)

作者简介: 秦媛, 女, 1996 年生, 硕士, 四川大学机械工程学院, 四川 成都 610065, E-mail: 2018223020065@stu.scu.edu.cn

烧结完成后，用 origin 软件处理实验过程中采集的数据，用阿基米德排水法测定试样的实际密度，用扫描电子显微镜 (SEM) 观察其显微组织，用 X 射线衍射仪结合 Jade 软件进行物相分析，最后用显微硬度计和拉伸试验机进行性能测试。

2 结果及分析

2.1 烧结致密化过程

为了解 TiAl 合金的快速烧结致密化过程，首先对其收缩过程和收缩行为进行分析。图 2 为不同烧结温度时 Micro-FAST 烧结过程的温度-时间-收缩曲线。如图所示，可将烧结过程分为 3 个阶段。

阶段 I -快速升温阶段：从图中可以看出，该阶段为致密化的主要阶段。从快速升温开始，其轴向收缩量就急剧增加，其主要原因是外力作用下，粉末松装时颗粒间搭架的“拱桥”被破坏，颗粒重排。在升温中期 (25~700 °C)，烧结坯体的轴向收缩量随温度的上升而迅速增加，主要是由于快速升温时颗粒间强大的“电热聚焦”效应，使得温度快速上升，降低了粉末颗粒的屈服强度，在外加压力的作用下颗粒发生塑性变形，使颗粒之间的间隙被填充，从而使粉末烧结体收缩，致密度上升。在升温末期 (700 °C 以后)，

未反应的 Al 颗粒变成液相，体积膨胀，轴向位移略有上升，并且由于 Al 液无法参与塑性变形，轴向收缩变缓，此时坯体已经实现了主要的致密化过程。

阶段 II -保温阶段：从图中可以看出，在力场、电场和温度场的共同作用下，其轴向收缩量并没有剧烈的变化，说明该阶段是通过原子扩散促使晶粒长大从而实现致密的，同时该阶段孔隙的形状开始趋于球形并不断缩小，因此烧结体仍然可以缓慢收缩。此外，从图中可以看出，随着烧结温度的增加，轴向收缩量越大，因此原子扩散越充分，越有利于致密化的进行。

阶段 III -冷却阶段：该阶段是从烧结温度以 20 °C/s 的速度冷却至室温，由于 TiAl 合金的线膨胀系数为 $1.2 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，因此由于热胀冷缩的作用试样会有一定的收缩。

综上可见，快速升温阶段是烧结体实现致密化过程的非常重要的阶段，这与传统烧结方法的升温过程明显不同。在烧结保温阶段，根据扩散系数通式 $D_v = D_0 \exp[-Q/kT]$ ，温度越高，原子扩散速度越快，扩散越充分，对致密化的贡献越大，因此，在更高温度烧结时，TiAl 合金的密度会越高。本实验的 TiAl 合金在不同温度烧结后的相对密度如图 3 所示。

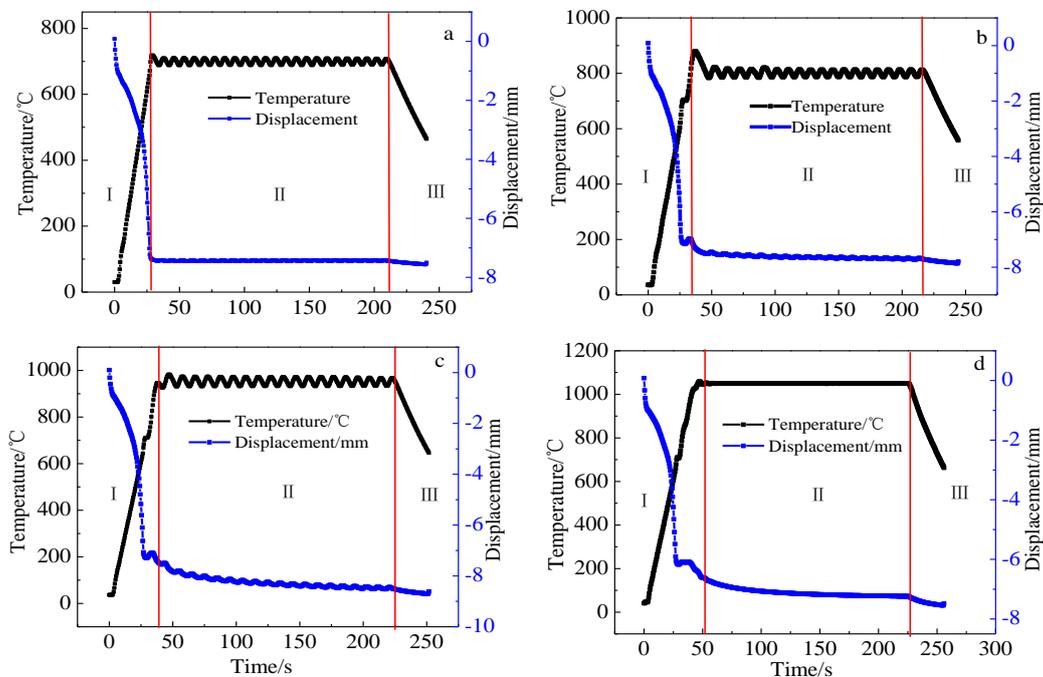


图 2 TiAl 合金的温度-时间-轴向收缩曲线

Fig.2 Curves of temperature-time and axial shrinkage-time of TiAl alloy at different sintering temperatures: (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 950 °C, and (d) 1050 °C

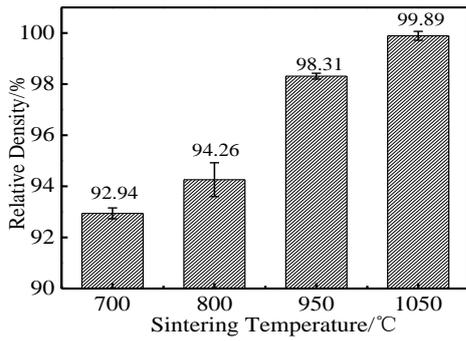


图 3 不同烧结温度下的相对密度

Fig.3 Relative densities at different sintering temperatures

2.2 显微组织

图 4 是不同烧结温度下烧结 3 min 的 TiAl 合金的显微组织。700 °C 烧结后, 颗粒之间界限分明, 并未形成典型组织。800 及 950 °C 烧结时, 试样的显微组织由细小晶粒的分散相包围着大晶粒的基体相的岛状组织, 并且岛状的大晶粒在 800 °C 烧结时的大小为 10~15 μm 之间, 随着烧结温度的增加, 晶粒不断长大。1050 °C 烧结时, 晶粒尺寸在 20~30 μm 之间, 这是由于温度提高, 晶粒长大的驱动力升高, 晶粒的生长速度更快。与传统的真空热压烧结相比, 例如元素粉末制备 Ti-Al-Cr-Nb 合金经过真空 1300 °C 热压烧结 1 h, 以及 1280 °C、150 MPa、4 h 的热等静压烧结后, 得到的组织晶粒尺寸在 100 μm 以上^[12]。可见, 采用 Micro-FAST 制备的 TiAl 合金, 其晶粒细小, 组织均匀, 显示了 Micro-FAST 方法的优越性。

值得注意的是, 图 4 中未观察到明显的微观结构变化, 例如因局部过热导致的层片晶粒 (层状晶粒非常稳定^[13], 即使在颈部局部过热的情况下, 它们也会

一直保持在微观结构中, 并且在冷却后被检测到), 说明了 Micro-FAST 烧结 TiAl 合金时并没有产生场致发射效应, 至少局部过热的温度不足以激发 $\gamma+\alpha_2\rightarrow\alpha$ 在 1335 °C 的转变, 主要原因如下。

通过烧结体的电流密度公式^[14]:

$$\frac{I}{A} = \sqrt{\frac{\rho C}{\sigma} \cdot \frac{dT}{dt}} \quad (1)$$

式中, I 为通过试样的电流, ρ 、 C 、 σ 为试样的密度 (g/cm^3)、比热容 ($\text{J g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$)、电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$), A 为试样横截面积 (cm^2), dT/dt 为试样的预设升温速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)。将混合粉末的 ρ 、 C 、 σ 和 $dT/dt=25$ $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 代入式 (1) 得到 Micro-FAST 烧结 Ti-47Al 合金时, 试样单位面积的电流密度为 1.43×10^3 A/cm^2 。该电流密度只有百万安培的 0.1%, 而只有当电流强度大于每平方厘米上百万安培的 9% 时^[15], 才有可能产生场致发射现象, 因此, 试样中的电流强度不足以激发出场致发射效应。

2.3 物相分析

图 5 为不同烧结温度下 TiAl 合金的 XRD 图谱。可见, 在 700 °C 烧结时, 主要相为 TiAl_3 ; 在 800 °C 及以上烧结时, 主要相为 $\gamma\text{-TiAl}$ 和 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$, 通过衍射峰的面积半定量计算 $\gamma\text{-TiAl}$ 和 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 的相对含量, 如表 1 所示。

从表 1 中可以看出, 随着烧结温度的增加, $\gamma\text{-TiAl}$ 的含量增加, $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 的含量降低, 在 1050 °C 时 α_2 的相对含量只有 7.96%。同时, 从图 5 中可以看出, 在 1050 °C 时衍射峰的半高宽最窄, 说明此时结晶度最高, 烧结性能最好。由 Ti-Al 二元相图和 XRD 结果分析可知, Ti、Al 元素粉末烧结反应过程可分为以下 3 个步骤^[16]:

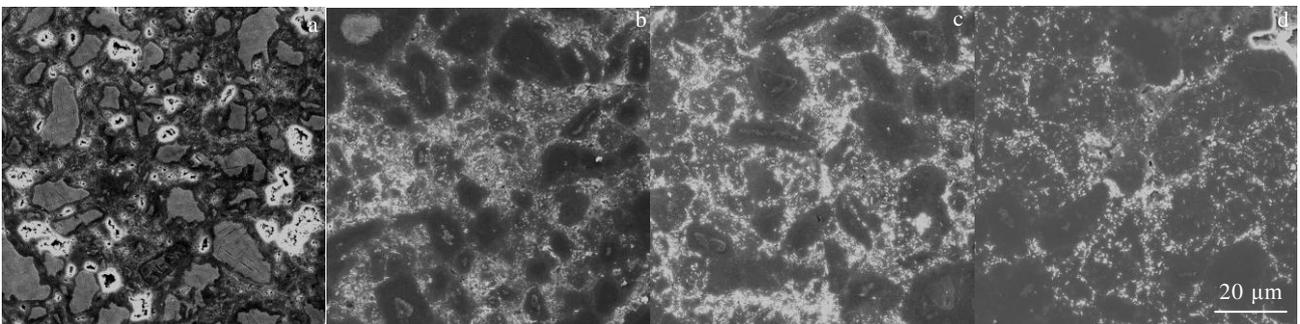
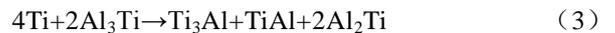


图 4 不同烧结温度下 TiAl 合金的显微组织

Fig.4 Microstructures of TiAl alloy at different sintering temperatures for 3 min: (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 950 °C, and (d) 1050 °C

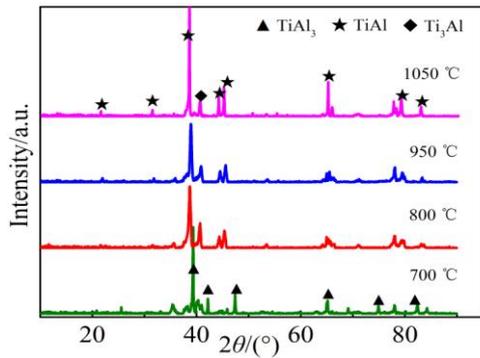


图 5 不同烧结温度下 TiAl 合金的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of TiAl alloys at different sintering temperatures

表 1 TiAl 合金中的各相含量

Table 1 Content of each phase in TiAl alloy

Sintering temperature/°C	$\varphi(\gamma\text{-TiAl})/\%$	$\varphi(\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al})/\%$
800	82.20	17.80
950	83.62	16.38
1050	92.04	7.96

根据 M. Sujata 等^[17]计算的 Ti-Al 二元系统中 Ti-Al 化合物的形成自由能发现, TiAl₃ 的形成自由能最低, 因此其为首要产物, 随后发生一系列与过渡相有关的反应, 最后生成形成自由能最高的 TiAl。随着温度的升高, 原子扩散速度越快, 反应 (4) 越充分, 导致 Ti₃Al 更多的反应转变为 TiAl, Ti₃Al 含量降低, TiAl 含量增加。

2.4 性能测试

图 6 为不同烧结温度下的硬度(HV)、抗压强度(σ)和压缩率(ϵ)曲线。从图中可以看出, 随着烧结温度的增加, 硬度、抗压强度和压缩率均增加。在 1050 °C 烧结时硬度达 4540.2 MPa, 压缩率为 22.91%, 抗压强度达 1510 MPa, 具有最佳的综合力学性能。

硬度主要与材料的组织、成分、晶粒大小、相对密度等有关。正常情况下, 根据 Hall-petch 公式, 组织越细小, 硬度越高。本实验中, 随着烧结温度的增加, 组织越均匀, 致密度越好, 因此硬度越高。而 700 °C 到 800 °C 时硬度突升, 主要是因为相变, TiAl 的硬度高于 TiAl₃。抗压强度和压缩率也是如此, 随着温度升高, 一方面孔隙减少, 压缩过程中的应力集中现象降低, 另一方面组织更加均匀, 因此室温压缩性能增加。

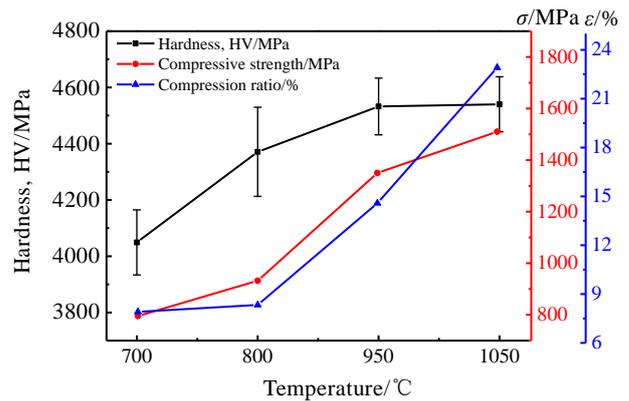


图 6 不同烧结温度 TiAl 合金的硬度、抗压强度和压缩率

Fig.6 Hardness, compressive strength and compressibility of TiAl alloys at different sintering temperatures

2.5 动力学机制探讨

根据文献[18,19]得知, 所有烧结过程的动力学机制都可以用以下动力学方程描述:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = A(T)t^{1/n} \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) = \ln A(T) + \frac{1}{n} \ln t \quad (6)$$

其中, ΔL 为保温过程中试样的收缩量; L_0 为保温开始前试样的原始长度; $A(T)$ 是温度的函数; t 为保温时间; n 为特征指数。每个特征指数都对应着一种烧结机制, 如表 2 所示。在保温阶段, $A(T)$ 为常数, 显然 $\ln(\Delta L/L_0)$ 与 $\ln t$ 呈线性关系, 且斜率为 $1/n$ 。根据图 2 的轴向收缩曲线可画出 1050 °C 烧结时的动力学关系曲线, 如图 7 所示。

由图 7 可见, Ti-47Al 合金在 1050 °C 烧结保温 3 min 的过程可分为 4 个阶段: 第 1 阶段 (0~7.5 s) 特征指数为 1.1, 即烧结机制涉及黏性流动和蒸发-凝聚, 而黏性流动主要适用于非晶体物质^[20], 因此由于蒸气压差导致的原子蒸发-凝聚是物质迁移的主要机制。第 2 阶段 (7.5~35 s) 特征指数为 2.1, 体积扩散是其主

表 2 特征指数与烧结机制对照表

Table 2 Sintering characteristic index and sintering mechanism

Sintering characteristic index	Sintering mechanism
1	Viscose flow
1.5	Evaporation condensation
2.5	Volume diffusion
3	Grain boundary diffusion
3.5	Surface diffusion

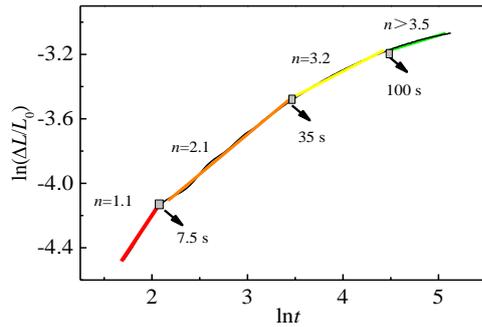


图 7 1050 °C 保温 3 min 的 $\ln(\Delta L/L_0)$ 和 $\ln t$ 的关系

Fig.7 Relationship between $\ln(\Delta L/L_0)$ and $\ln t$ of the compacts sintered at 1050 °C for 3 min

要的扩散机制, 空位浓度是物质迁移的主要驱动力, 当空位向颗粒表面扩散以及由小孔隙向大孔隙扩散时, 烧结体会发生收缩, 形成致密化。第 3 阶段(35~100 s) 特征指数为 3.2, 此时主要由晶界扩散控制, 晶界扩散的激活能只有体积扩散的一半, 而扩散系数大 1000 倍。当颗粒之间形成晶界后, 烧结颈边缘的过剩空位将向晶界扩散, 从而缩短颗粒间距, 造成收缩。第 4 阶段(100~180 s) 特征指数大于 3.5, 主要通过表面扩散来完成物质迁移, 表面扩散作用明显, 但不会造成坯体的收缩, 因此从图 2 也可以看出, 保温 100 s 后轴向收缩基本不变。

3 结 论

1) 以 Ti、Al 粉末为原料, 采用 Micro-FAST 成功制备出了组织细小均匀、性能优良的 TiAl 合金, 提供了一种新的 Ti-47Al 合金制备方法。在 1050 °C 烧结 3 min 时, 其硬度达 4540.2 MPa、压缩率为 22.91%、抗压强度达 1510 MPa, 具有最佳的综合力学性能。

2) Micro-FAST 制备 TiAl 合金时, 通过试样的电流只有百万安培的 0.1%, 不足以引起场致发射效应。其保温过程由多种烧结机制共同构成: 初期为蒸发-凝聚, 后期依次为体积扩散、晶界扩散和表面扩散。

参考文献 References

[1] Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*[M]. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003

[2] 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

[3] Zhang Chen(张琛), Yang Sen(杨森), Yan Yingbiao(颜银标).

Ordnance Material Science and Engineering(兵器材料科学与工程)[J], 2017, 40(4): 126

- [4] Huang Kunlan(黄坤兰), Yang Yi(杨屹), Yin Deqiang(尹德强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(2): 365
- [5] Gao Yi(高翌), Zhao Dan(赵旦), Liu Jian(刘剑) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(8): 2190
- [6] Zhou Yu(周宇), Jiang Wei(姜薇), Chen Yitong(陈依桐) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(2): 561
- [7] Trzaska Z, Bonnefont G, Fantozzi G *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 135: 1
- [8] J Guyon, A Hazotte, J P Monchoux *et al. Intermetallics*[J], 2013, 34(34): 94
- [9] 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
- [10] Li Daren(李达人), Xu Shunyou(徐顺有), Cai Yixiang(蔡一湘) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S2): 277
- [11] Liu H W, Bishop D P, Plucknett K P. *Journal of Materials Science*[J], 2017, 52(1): 613
- [12] Liu Yong(刘咏), Huang Boyun(黄伯云), Zhou Kezhao(周科朝) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(4): 251
- [13] F Appel, J D H Paul, M Oehring. *Gamma Titanium Aluminide Alloys*[M]. Weinheim, Germany: Wiley, 2011: 168
- [14] Chen Wayne. *Gleeble System and Application*[M]. New York, USA: Gleeble System School, 1998
- [15] Zhou Hongling(周虹伶), Feng Keqing(冯可芹), Li Ya(李娅) *et al. Advanced Engineering Sciences*(工程科学与技术)[J], 2017, 49(S2): 244
- [16] Wang Yanxing(王衍行), Lin Junpin(林均品), He Yuehui(贺跃辉) *et al. Materials Reviews*(材料导报)[J], 2007, 21(1): 83
- [17] Sujata M, Bhargava S, Sang L S. *Journal of Materials Science Letters*[J], 1996, 16: 1175
- [18] Ke S, Feng K, Zhou H *et al. Materials and Manufacturing Processes*[J], 2017, 32(12): 1398
- [19] Chen Xi(陈曦), Yang Gang(杨刚), Yang Yi(杨屹) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2014, 35(2): 24
- [20] Ruan Jianming(阮建明), Huang Peiyun(黄培云). *Principle of Powder Metallurgy*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2012

Effects of Sintering Temperature on Microstructures and Properties of TiAl Alloy by Micro-FAST

Qin Yuan, Yang Gang, Yang Yi, Wu Mingxia

(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In order to solve the problem of forming difficulty of TiAl alloy, Ti-47Al alloy was sintered by Micro-FAST using Ti and Al element powders as raw materials. The effects of temperatures (700~1050 °C) on the microstructures and properties of TiAl alloy were studied, and the migration mechanisms of particles during sintering were investigated. The results show that typical microstructures could not be formed during the sintering at 700 °C, and the main phase was TiAl₃. When sintering at 800 °C and above, the island structure was formed, and the Ti-47Al alloy was mainly composed of TiAl and a small amount of Ti₃Al. The alloy sintered at 1050 °C has the best comprehensive mechanical properties. The sintering process was controlled by several diffusion mechanisms. As the sintering proceeds, evaporation condensation, volume diffusion, grain boundary diffusion and surface diffusion occurred in sequence.

Key words: Ti-47Al; sintering temperature; Micro-FAST

Corresponding author: Yang Gang, Ph. D., Professor, School of Mechanical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85466576, E-mail: yanggang@scu.edu.cn