

粉末冶金钛合金的制备与力学性能

肖代红, 袁铁锤, 贺跃辉, 王守仁

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用元素混合法制备粉末冶金 Ti-Al-Mo-V-Ag 合金。通过 X 射线衍射、金相观察、扫描电镜及力学性能测试等方法, 研究 Ag 的添加及烧结温度对基体合金的显微组织与力学性能影响, 并对其作用机制进行探讨。结果表明: 添加 5%~10% Ag(质量分数)可提高基体合金的压坯成型性, 最终使烧结合金的致密度与力学性能得到提高; Ti-5Al-4Mo-4V-5Ag 合金经过 1 250 °C 真空烧结 4 h 后, 抗压强度及相对密度分别达到 1 656 MPa 及 96.3%。

关键词: 钛合金; 烧结; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG 146.23

文献标志码: A

Synthesis and mechanical properties of powder metallurgy titanium alloy

XIAO Dai-hong, YUAN Tie-chui, HE Yue-hui, WANG Shou-ren

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The Ti-Al-Mo-V-Ag alloys were prepared by powder metallurgy using the blended elemental (BE) technique. The effects of Ag additions and sintering temperature on microstructure and properties of the based alloys were investigated using X-ray diffractometry, optical microscopy, scanning electron microscopy and mechanical properties tests. The results show that adding Ag element increases the relative density and improve the mechanical properties of powder metallurgy (P/M) Ti-5Al-4Mo-4V alloy. After sintering at 1 250 °C for 4 h, the relative density and compression strength of P/M Ti-5Al-4Mo-4V-5Ag alloy are 96.3% and 1 656 MPa, respectively.

Key words: titanium alloys; sintering; microstructure; properties

钛合金具有密度低、比强度高、屈强比高、塑韧性和耐腐蚀性好等优点, 在军工、民用等领域具有广阔的应用前景^[1-2]。扩大钛合金市场的瓶颈是钛的提取、熔炼、机加工很难, 从而导致生产成本高^[3-4]。粉末冶金技术由于在零部件近净形具有优势, 能大大提高材料利用率, 降低加工成本, 并能获得均匀细小的显微组织, 因此成为降低钛合金成本的重要技术^[3-6]。粉末冶金钛合金的研究主要集中在混合元素法(BE)、预合金法(PA)、快速凝固法(RS)等 3 种方法上, 其中混合元素法无论是经济效益、成分选择及微观组织设计上, 都比其它两种方法优越^[7-8]。BE 法钛合金产品

的主要应用是工业钛过滤器、叶轮或整体叶盘等形状复杂的零件, 如俄罗斯的伊尔 114 飞机发动机高压压气离心机叶轮和发动机轴支撑件。

由于铝具有密度低、在钛中的固溶大(质量分数超过 6%)等特点, 使得其成为钛合金中的主要合金化元素之一。目前已研制的低铝含量(2%~6%)的粉末冶金钛合金因具有较高强度、良好的耐热抗蠕变性能, 而受到广泛的关注^[9-12]。由于合金化元素对粉末冶金钛合金具有重要影响^[13], 为此, 本文作者拟采用元素混合法制备 Ti-5Al-4Mo-4V 基合金, 通过真空烧结, 研究 Ag 元素及烧结温度对基体合金组织与性能影响,

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(50825102); 湖南省科技计划博士后专项基金资助项目(2009RS3025); 粉末冶金国家重点实验室创新基金资助项目(PM2010)

通信作者: 肖代红, 副教授, 博士; 电话: 0731-88877880; E-mail: xdh0615@163.com

为实际工业生产提供可行性参考。

1 实验

试验用钛合金的名义成分如表 1 所列, 原料为氢化钛粉、钼粉、铝粉、银粉、铝-钒中间合金粉, 平均晶粒尺寸分别为 48、1.5、2.6、0.7 及 74 μm 。按照配比称取粉末质量后, 在行星式球磨机中通过氩气保护进行湿磨 48 h 后, 在真空干燥箱干燥处理。干燥后的粉末采用钢模压制成型, 压力为 300 MPa。压坯在钼片式真空烧结炉进行烧结 4 h, 烧结温度分别为 1 150、1 250 及 1 350 $^{\circ}\text{C}$, 烧结后随炉冷却至室温。烧结样品的密度采用阿基米德排水法测量。试样抛光后采用 Kroll 试剂腐蚀后, 进行金相观察。压缩性能测试在 INSTRON 3356 型全数字电液伺服力学性能试验机进行, 样品尺寸采用 $d\ 6\ \text{mm}\times 7\ \text{mm}$, 加载速率为 1 mm/min。压缩测试后的合金断口在 FEI-Nano230 型场发射扫描电镜上分析。合金的物相分析在 D/max2550 全自动转靶 X 射线衍射仪上进行。

表 1 试验合金的名义成分

Alloy No.	Mass fraction/%				
	Al	Mo	V	Ag	Ti
1	5	4	4	0	Bal.
2	5	4	4	2	Bal.
3	5	4	4	5	Bal.
4	5	4	4	10	Bal.

2 结果与分析

2.1 物相分析

对 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的样品进行 X 射线衍射分析(见图 1), 结果显示 4 种合金中均含有 α 相与 β 相的衍射峰, 其中 β 相的衍射峰的强度随着 Ag 的增加而提高, 表明 β 相增加。从图 1 中也看到, α 相的衍射峰向高角度方向移动, 显示出 Ag 的添加改变其晶格参数。另外合金 4 中, 除了 α 相与 β 相的衍射峰外, 还出现了 TiAg 峰, 这是由 Ag 的含量较高, 部分 Ag 与 Ti 发生了反应, 生成了 TiAg 化合物。

2.2 相对密度及压缩性能

烧结样品的性能测试结果如图 2 所示。由图 2 可

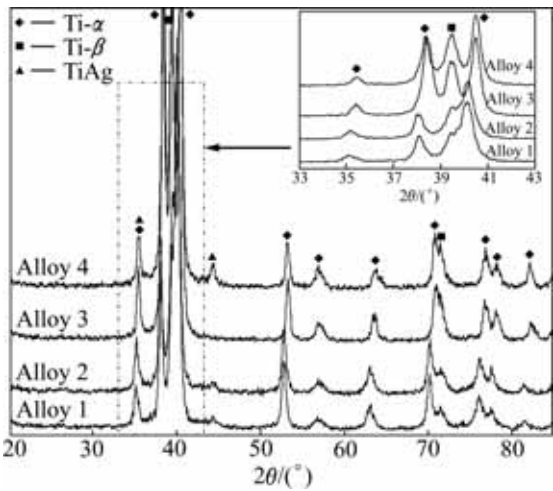


图 1 合金在 1250 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of alloys after being sintered at 1 250 $^{\circ}\text{C}$

看出, 经 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后, 合金的相对密度随着 Ag 含量的增加而提高, 从 82.5%(合金 1) 提高到 93.6%(合金 4)。压缩性能测试显示, 无 Ag 合金 1 的抗压缩强度为 1 002 MPa, 压缩率只有 2.1%; 当添加 2% Ag 后, 合金 2 的抗压缩强度提高到 1 244 MPa, 压缩率提高到 6.2%; 当 Ag 含量增加到 5% 时, 合金 3 的抗压缩强度相对合金 1 提高 578 MPa, 而压缩率也达到 25%; 进一步增加 Ag 到 10% 时, 抗压缩强度与压缩率相对合金 3 略有降低, 但也分别达到 1 476 MPa 与 21%, 大大超过合金 1 的。

4 种合金在 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后, 相对 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 烧结时, 试样的相对密度均有所提高, 分别为 85.9%、88%、95% 和 96%。同时, Ag 含量的增加对基体合金的相对密度的影响趋势与 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 相类似。压缩性能测试表明, 随着 Ag 含量的增加, 基体合金的抗压缩强度明显提高, 从 1 134 MPa 提高到 1 568 MPa; 压缩率从 1.5% 提高 19.2%。另外与 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 的比较也表明, 提高烧结温度时, 抗压缩强度也提高, 而压缩率略有降低。

对 1 350 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的试样进行密度测试显示, 4 种合金的相对密度均超过 92%, 表明烧结温度的提高有助于合金致密度的改善。随着 Ag 含量的增加, 基体合金的相对密度分别提高到 93.6%(合金 2)、95.3%(合金 3) 及 97.1%(合金 4)。而压缩性能测试显示, 合金 1 的压缩强度为 1 231 MPa, 比 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后略有提高; 而添加 Ag 含量其他 3 种合金的压缩强度尽管均高于合金 1 的, 且合金 4 的强度超过合金 3 的。但相对 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后的样品, 同一成分合金的抗压缩强度及压缩率却有所降低, 表明过高的烧结温度对粉末冶金钛合金的压缩性能不利。

2.3 显微组织

对不同烧结温度下的试样进行金相观察(见图 3~

5), 并结合 XRD 结果可知, 4 种合金均为典型的 $\alpha+\beta$ 型双相组织, 其中还含有细小片状的 α 组织及 α 晶团。

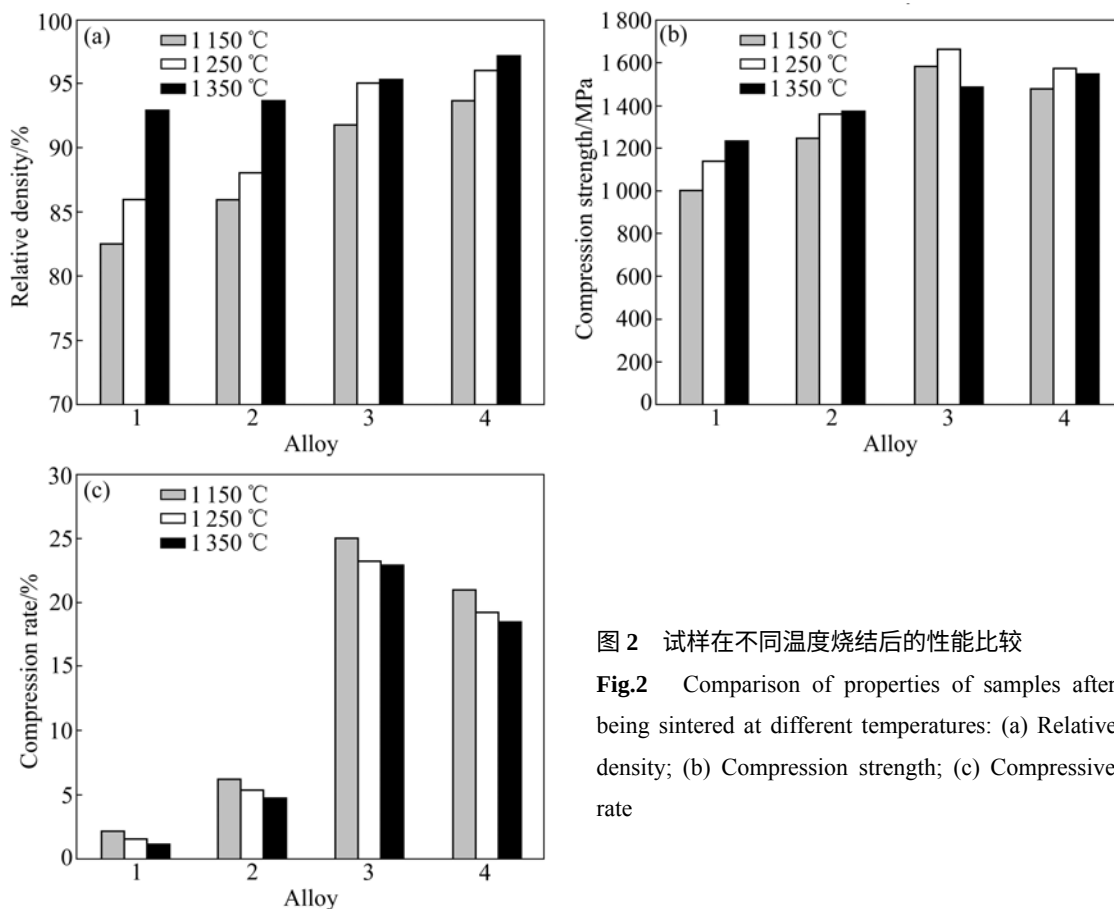


图 2 试样在不同温度烧结后的性能比较

Fig.2 Comparison of properties of samples after being sintered at different temperatures: (a) Relative density; (b) Compression strength; (c) Compressive rate

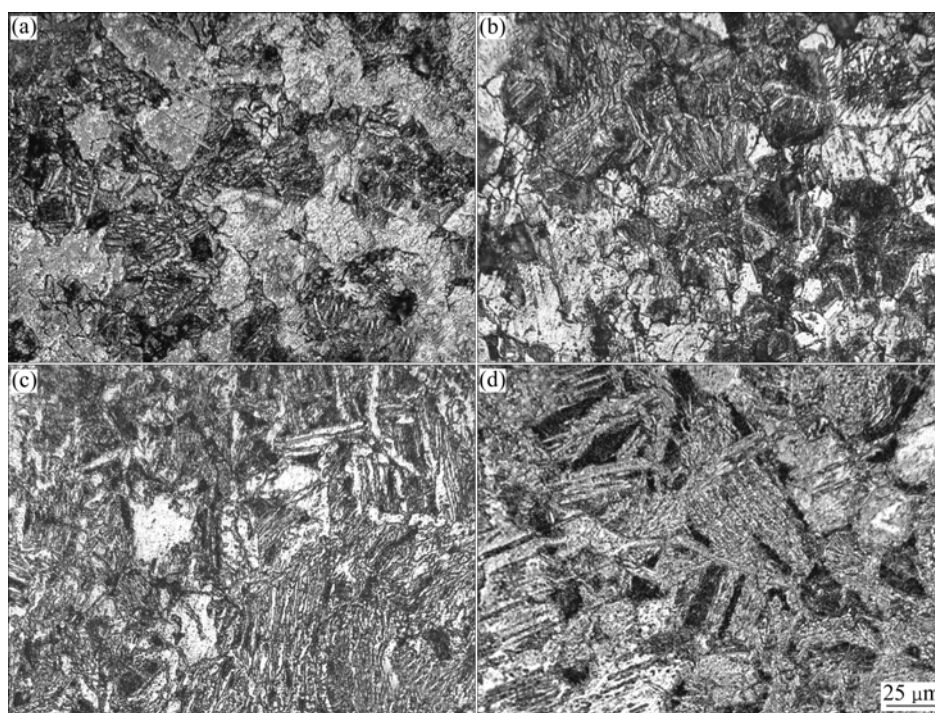


图 3 试样在 1150 °C 烧结后的金相组织

Fig.3 Optical microstructures of alloys after being sintered at 1150 °C: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3; (d) Alloy 4

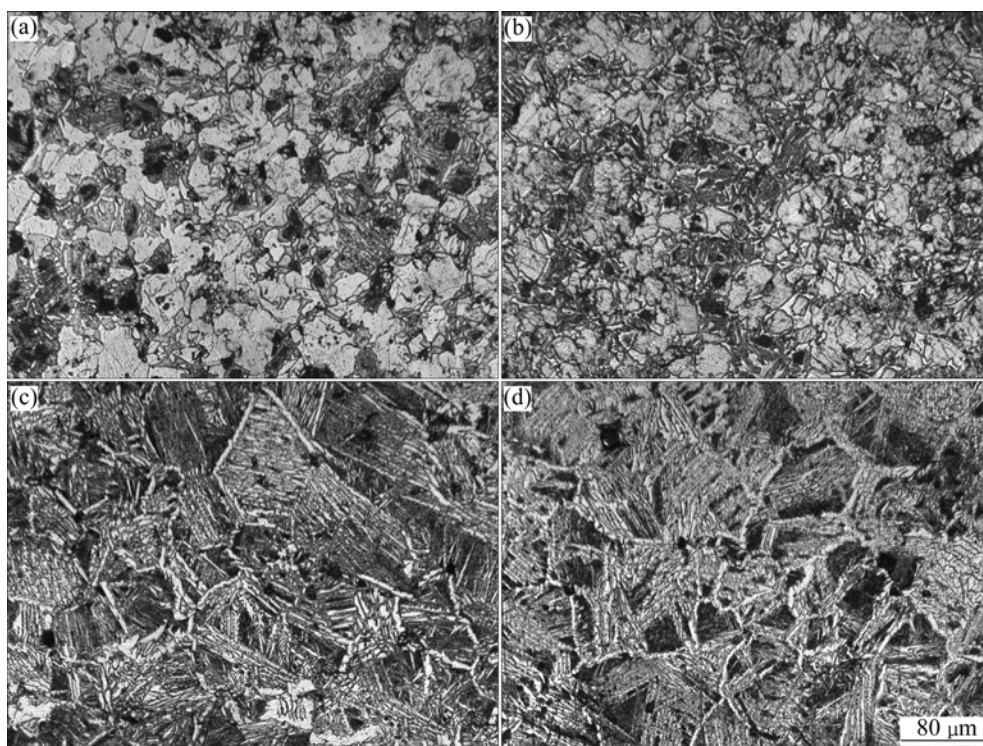


图 4 试样在 1250 °C 烧结后的金相组织

Fig.4 Optical microstructures of alloys after being sintered at 1250 °C: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3; (d) Alloy 4

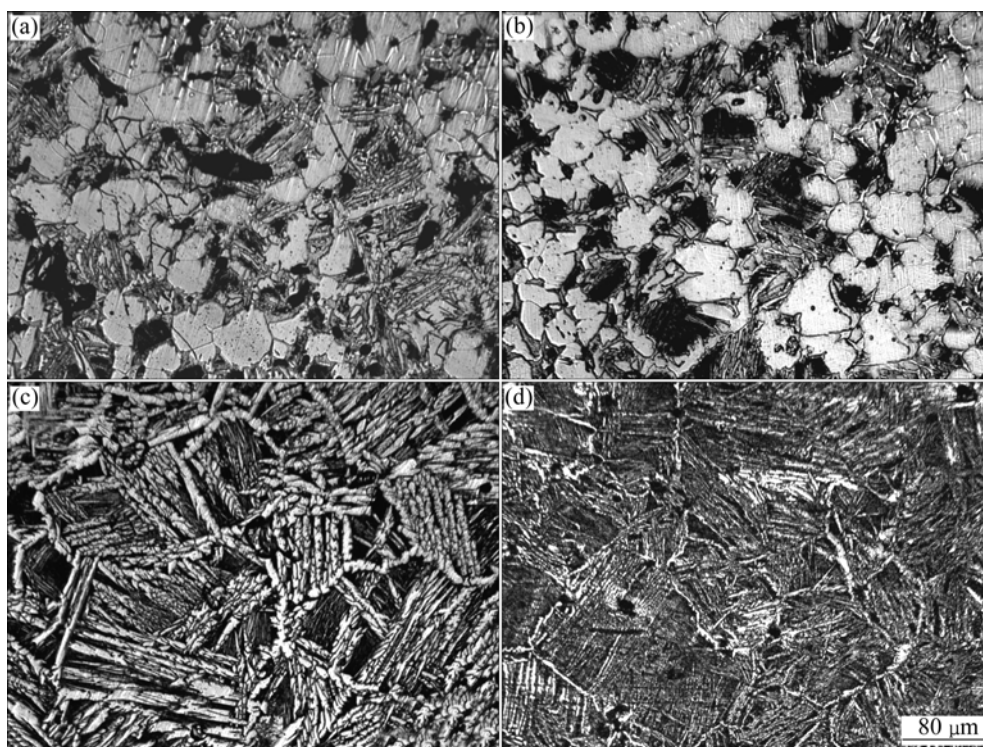


图 5 试样在 1350 °C 烧结后的金相组织

Fig.5 Optical microstructures of alloys after being sintered at 1350 °C: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3; (d) Alloy 4

但 Ag 含量不同时,合金的显微组织有明显的差别。
经 1150 °C 烧结后(见图 3),随着 Ag 含量的增加,

合金中孔隙数量减少,晶粒尺寸略有增大。合金 2 与合金 1 的显微组织差别不是很明显,均为 $\alpha+\beta$ 型双态

组织, 其中等轴 α 相较多(见图 3(a)与(b)中白色部分), 表明添加 2%Ag 对合金的组织影响较小。当 Ag 含量达到 5%时, 合金 3(见图 3(c))的主要组织为魏德曼组织(Widmanstaetten structure), 这种组织由原始 β 晶粒、片状 α 相及 α 晶团组成, 等轴 α 相减少。进一步增加 Ag 的含量时; 合金 4 的组织为魏德曼组织, 该组织由原始 β 晶粒、 β 晶粒内的片状 α 相及 α 晶团组成。

经 1 250 °C 烧结后(见图 4), 合金 1 与 2 的组织与 1 150 °C 烧结后相类似, 均为 $\alpha+\beta$ 型双态组织, 其中等轴 α 相为主要相。相对 1 150 °C 烧结态, 合金 3 中等轴 α 相明显减少, 组织主要为魏德曼组织, 这种组织也由初始 β 晶粒、片状 α 相及 α 晶团组成。而合金 4 中并未出现等轴 α 相, 而是魏德曼组织, 组织中的片状 α 相的厚度相对合金 3 更小。

经 1 350 °C 烧结后(见图 5), 合金 1 与 2 的组织与 1 150 °C 及 1 250 °C 烧结后相类似, 均为 $\alpha+\beta$ 型双态组织, 其中等轴 α 相为主要相, 但晶粒尺寸却增大, 片状 α 相增多。而合金 3 为明显的魏德曼组织, 组织由原始 β 晶粒、片状 α 相及 α 晶团组成, 其中片状 α 相厚度较大。合金 4 的组织与 1 250 °C 烧结样品的相类似, 但原始 β 晶粒晶界上的 α 相厚度及 α 晶团尺寸减小。

同时, 对合金 3 在 1 250 °C 烧结后的压缩断口进行 SEM 观察, 显示出合金的断裂方式主要为穿晶断裂, 而对其中的 α 晶团进行高倍扫描电镜观察(见图 6), 表明 α 晶团由平均尺寸 120 nm 的层片状组成, 在层片之间有纳米级的球状 TiAg 化合物, 这些化合物可起到弥散强化的作用。

3 分析与讨论

粉末冶金钛合金的性能受合金成分、孔隙率及显

微组织影响。Ti-5Al-4Mo-4V 合金是一种含高合金元素含量的 $\alpha+\beta$ 型合金。其中 Al 元素为 α 相稳定元素, 而 Mo 和 V 为 β 相稳定元素, 这些元素溶解在 α 相和 β 相中, 均能起到固溶强化的作用, 同时也改变粉末冶金钛合金中相的比例。当在 Ti-5Al-4Mo-4V 中添加 Ag 元素时, 因 Ag 元素是一种 β 相共析型稳定元素, 其固溶到基体中时, 可起到固溶强化作用, 而当 Ag 的含量超过一定量时, 过量的银与钛会发生共析转变, 生成 TiAg 化合物相(见图 1), 强烈降低 $(\alpha+\beta)/\beta$ 相点, 使得合金中易生成片状组织^[14]。而图 3~6 的实验结果表明, 添加 5%~10%Ag 时, 合金中的主要组织是原始 β 晶粒、 β 晶粒中的片状 α 相及 α 晶团。

Ti-5Al-4Mo-4V-(5-10)Ag 合金系中, 位于两相区的合金自 β 相区随炉冷却过程中, 由于产生的过冷度小, 晶核一方面在晶界上形成, 并且在晶界区长大为晶界 α , 而后许多在晶界区的晶核从晶界向晶内生长, 形成位向相同、相互平行的片状 α 相。另一方面, 在晶粒内部也可形核, 并长成 α 晶团。 α 晶团的大小与数量受许多因素影响, 加热温度越高, 保温时间越长, β 稳定元素越多, β 相变点越低, 冷却速度越慢, 则 α 晶团越大。试验合金 4 中的 α 晶团数量明显超过合金 3 与合金 2 的, 这主要是由于 β 稳定元素 Ag 的含量较高。由图 3~5 中可知, 合金 3 中的等轴 α 相减少, 而魏德曼组织增多, 这是因为随着烧结温度的提高, β 稳定元素 Mo、V 和 Ag 的扩散速率增大, 固溶更充分, 在随后的炉冷过程中, α 相会从 β 初晶里析出形成细小的魏德曼层片组织。

另外, 从图 2 中也看到, 所着烧结温度的提高, 烧结体的相对密度也提高, 最终能达到 97%。这是因为烧结温度越高, 粉末活性越高, β 稳定元素 Mo、V 和 Ag 的扩散速率越大, 烧结体收缩增大, 孔隙减少, 使烧结体合金的相对密度增大。同时添加 Ag 元素, 可

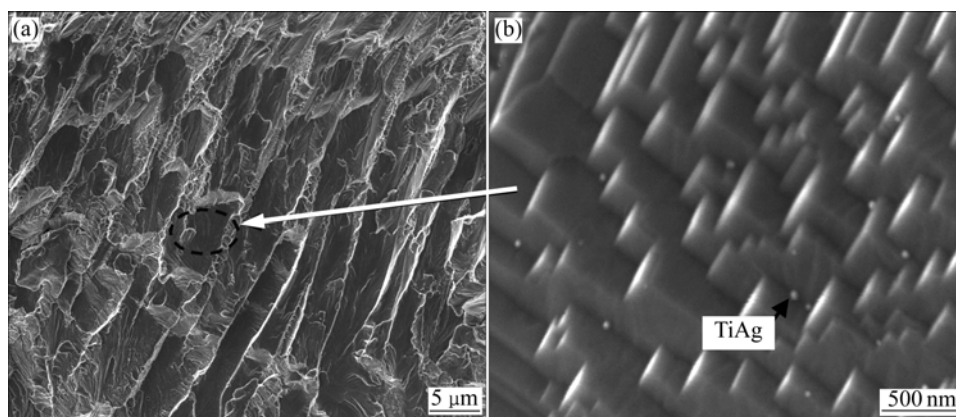


图 6 合金 3 经过 1 250 °C 烧结后压缩断口的 SEM 像

Fig.6 SEM images of fracture surface of alloy 3 after being sintered at 1 250 °C

降低 $(\alpha+\beta)/\beta$ 相转变点温度,从而可降低复合粉末的烧结温度,烧结过程中形成的纳米级 TiAg 化合物也可起到阻碍晶粒长大的作用,最终提高含 Ag 烧结体合金的相对密度。

从图 2 中也看到,不同 Ag 含量的烧结态合金的性能不一样。随着 Ag 含量的增加,相同烧结工艺下,合金的相对密度提高(见图 2),表明合金中孔隙减少。而抗压缩强度与塑性变形能力随着 Ag 含量的增加也提高,特别是含 5%~10%Ag 元素时,1 250~1 350 °C 烧结下的合金的抗压缩强度超过了 1 400 MPa,压缩率也达到 19%以上。合金的强度与致密度的关系可表示为^[15]

$$\sigma_m = \sigma_0 \exp(-bm) \quad (1)$$

式中: σ_m 是修正后的拉伸强度; σ_0 是具有一定孔隙率 m 的合金的真实拉伸强度; b 是常数,约为 4~7。由此可以看出,随着孔隙度 m 的减小,烧结钛合金的 σ_m 呈指数增大趋势。另外,从图 1 和 6 中也可看到,高含量 Ag 的添加,一方面提高烧结合金的致密度,另一方面改变基体合金的相组成,合金的显微组织由 $(\alpha+\beta)$ 双态组织转变为魏德曼组织,同时还生成纳米级的 TiAg 化合物,这种组织的变化促进了压缩强度的提高。

4 结论

1) 在粉末 Ti-5Al-4Mo-4V 复合粉中添加 5%~10% Ag,可改善烧结体合金的相对密度,提高其压缩性能。

2) 提高烧结温度,含 Ag 烧结体钛合金的相对密度能达到 96%,抗压缩强度超过 1 500 MPa,而压缩率可达到 19%以上。

3) 基体合金中添加 5%~10%Ag 时,烧结体合金的显微组织由 $(\alpha+\beta)$ 双态组织转变为魏德曼组织,同时在基体合金中生成纳米级的具有弥散强化作用的 TiAg 化合物。

REFERENCES

- [1] MOISEYEV V N. Titanium alloys Russian aircraft and aerospace applications [M]. Taylor & Francis Group, LLC, 2008: 147-153.
- [2] LEYENS C, PETERS M. Titanium and titanium alloys [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003: 351-368.
- [3] 汤慧萍, 刘咏, 韦伟峰, 陈丽芳. 添加稀土元素对粉末冶金 Ti 合金显微组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 244-249.

- TANG Hui-min, LIU Yong, WEI Wei-feng, CHEN Li-fang. Effect of rare-earth element addition on microstructure and mechanical properties of P/M titanium alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 244-249.
- [4] HANSON A D, RUNKLE J C, WIDMER R, HEBEISEN J C. Titanium near net shapes from elemental powder blends [J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1990, 26(2): 157-64.
- [5] ROBERTSON I M, SCHAFFER G B. Design of titanium alloy for efficient sintering to low porosity [J]. Powder Metallurgy, 2009, 52(4): 311-315.
- [6] 汤慧萍, 黄伯云, 刘咏, 欧阳洪武. 粉末冶金钛合金致密化研究的进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(9): 677-680.
- TANG Hui-ping, HUANG Bai-yun, LIU Yong, OUYANG Hong-wu. Progress in the densification of powder metallurgical titanium alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(9): 677-680.
- [7] TAKAHIRO F, OGAWA A, OUCHI C, TAJIMA H. Microstructure and properties of titanium alloy produced in the newly developed blended elemental powder metallurgy process [J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 213(1/2): 148-153.
- [8] SUN F S, YU K OSOURCE. Development of cost effective blended elemental powder metallurgy Ti alloys [C]// ORLANDO L. Innovations in Titanium Technology, TMS 2007 Annual Meeting & Exhibition. Warrendale (PA): TMS, 2007: 19-27.
- [9] 赵瑶, 贺跃辉, 江垚. 粉末冶金 Ti6Al4V 合金的研制进展 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2008, 13(2): 70-78.
- ZHAO Yao, HE Yue-hui, JIANG Yao. Progress of powder metallurgy Ti6Al4V alloy [J]. Powder Metallurgy Materials Science and Engineering, 2008, 13(2): 70-78.
- [10] TAMIRISAKANDALA S, BHAT R B, RAVI V A. Powder metallurgy Ti-6Al-4V-xB alloys: Processing, microstructure, and properties [J]. JOM, 2004, 56(5): 60-63.
- [11] AZEVEDO C R F, RODRIGUES D, NETO F B. Ti-Al-V powder metallurgy (PM) via the hydrogenation dehydrogenation (HDH) process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 353(1/2): 217-227.
- [12] IVASISHIN O M, SAVVAKIN DG, FROES F, MOKSON V C. Synthesis of alloy Ti-6Al-4V with low residual porosity by a powder metallurgy method [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2002, 41(7/8): 382-90.
- [13] LIU Yong, CHEN Li-fang, WEI Wei-feng, TANG Hui-ping. Improvement of ductility of powder metallurgy titanium alloys by addition of rare earth element [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2006, 22(4): 465-469.
- [14] 莫畏. 钛[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 252-257.
- MO Wei. Titanium [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 252-257.
- [15] DUCKWORTH W. Discussion of ryshkewitch paper [J]. J Amer Ceramic Soc, 1953, 36: 68-75.

(编辑 李艳红)