文章编号: 1004-0609(2011)06-1285-07

放电等离子烧结合成晶化相增强的块状 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5}细晶复合材料

陈维平1,伍雪梅1,杨超1,吕瑛2,屈盛官1,陈敏丹1

(1. 华南理工大学 国家金属材料近净成形工程技术研究中心,广州 510640;2. 内蒙古第一机械制造(集团)有限公司 车辆工程研究院,包头 014030)

摘要:基于改进的非晶形成合金体系,选取 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 合金为研究对象,通过放电等离子烧结机械合 金化制备的非晶合金粉末,结合非晶晶化法,合成以高 Nb 含量的晶化 β-Ti(Nb)延性相为基体的块状细晶复合材 料。利用 X 射线衍射(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和万能材料 试验机等手段对合成的非晶合金粉末和细晶复合材料进行表征分析。结果表明:球磨 60 h 后,初始混合粉末绝大 部分转变成了非晶相,其玻璃转变温度、晶化温度、晶化峰值温度和熔化温度分别为 750 K、830 K、847 K 和 1422 K,表明 Nb 含量的增加显著提高合金体系的热稳定性。另外,合成的块状钛基细晶复合材料的显微结构为 β-Ti 延性相包围(Cu, Ni)-Ti₂相,其相区尺寸均大于 1 μm。当升温速率为 167 K/min、烧结温度为 1 373 K 时,合成的 复合材料密度、屈服强度、断裂强度和断裂应变分别为 5.64 g/cm³、1 705.8 MPa、2 126.4 MPa 和 5.4%。 关键词:非晶复合材料;机械合金化;放电等离子烧结;晶化 中图分类号:TB331 文献标志码:A

Bulk Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} fine grain composites reinforced by crystallized phases fabricated by spark plasma sintering

CHEN Wei-ping¹, WU Xue-mei¹, YANG Chao¹, LÜ Ying², QU Sheng-guan¹, CHEN Min-dan¹

(1. National Engineering Research Center of Near-net-shape Forming for Metallic Materials,

South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Automobile Engineering Academy, Inner Mongolia First Machinery Group Corporation, Baotou 014030, China)

Abstract: Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} alloy system was selected as the study object based on modified amorphous alloy system. The bulk Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} fine grained composites with matrix of crystallized β -Ti(Nb) ductile phase were fabricated by spark plasma sintering of mechanical alloyed amorphous alloy powders coupled with the method of crystallization of amorphous phase. X-ray diffractometer (XRD), differential scanning calorimeter (DSC), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and universal materials tester were employed to investigate the alloyed amorphous powders and the fabricated composites. The results show that the initial mixed powders are predominately alloyed into amorphous structure after milling for 60 h. The crystallization temperature (T_x), crystallization peak temperature (T_p) and melting point (T_m) of the alloyed amorphous powders are 750 K, 830 K, 847 K and 1 422 K, respectively. This indicates that the increased Nb content enhances significantly the thermal stability of alloyed powders. In addition, the fabricated composites has a microstructure of (Cu, Ni)-Ti₂ phase surrounded by ductile β -Ti phase. The scale of the two phase regions is above 1 µm. Under a heating rate of 167 K/min and a sintering temperature of 1 373 K, the fabricated composite has a density of 5.64 g/cm³, a yield stress of 1 705.8 MPa, a fracture stress of 2 126.4 MPa and a fracture strain of 5.4%.

Key words: amorphous alloy composite; mechanical alloying; spark plasma sintering; crystallization

收稿日期: 2010-06-28; 修订日期: 2010-10-18

基金项目: 国家重点基础计划前期研究专项资助项目(2010CB635104); 国家自然科学基金资助项目(50801028)

通信作者: 陈维平, 教授, 博士; 电话: 020-87113832; E-mail: cyang@scut.edu.cn

通常情况下,大块非晶合金在室温断裂时形成单 一的剪切带从而发生脆性断裂,这限制了其作为结构 材料这一巨大的潜在应用前景^[1-3]。为了改善其脆性断 裂模式,通常采用熔体凝固法制备具有较高塑性的大 块非晶复合材料^[1,4-6]。根据第二相的引入方式,高塑 性的大块非晶复合材料的制备方法可分为外加增强相 法和内生增强相法。外加增强相法是在非晶形成体系 中加入难熔的金属或陶瓷颗粒;内生增强相法是通过 原位反应获得延性增强相。第二相的引入将阻碍单一 剪切带的滑移,促使多重剪切带的产生和滑移,从而 使复合材料的塑性得到提高^[7-9]。

机械合金化和随后的粉末固结法,包括放电等离 子烧结(Spark plasma sintering, SPS)^[10-11]、挤压和热压 等方法^[12-13],是一种有效的制备非晶合金及其相关复 合材料的方法。这是因为机械合金化能在熔体凝固法 难以形成非晶的成分范围内合成非晶合金粉末,同时, 合成的非晶粉末在其较宽的过冷液相区内具有低粘滞 性。因此,利用粉末固结法可制备出较大尺寸的非晶 合金及其复合材料^[14-15]。

根据 Ti-Nb 二元相图, Nb 可以无限固溶于 Ti。因此,本文作者在前期合金成分^[16]的基础上增加组元 Nb 的含量,把合金成分设定为 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5},利用机械合金化和放电等离子烧结合成含晶化 β-Ti(Nb)相的块状钛基细晶合金材料,研究了球磨时 间对粉末的非晶形成的影响和升温速率对块状合金微 观结构和力学性能的影响规律。

1 实验

1.1 机械合金化的试验

初始粉末纯度为 99.9%(Al 纯度为 99.4%, 质量分数), 粒度分别为 50 μm 的 Ti、Cu、Ni 粉, 75 μm 的 Al 粉和 100 μm 的 Nb 粉。合金成分选为 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5}, 在室温的伪三元相图^[17]上主要 晶化相为 β-Ti(Nb)。行星球磨机型号为 QM-2SPSO, 罐体材料和球磨材料均为不锈钢。球料比为 9:1, 转速 为 3.8 r/s。球磨过程中, 球磨罐内充高纯氩气保护 (99.99%, 0.5 MPa)。球磨每隔 5 h, 将粉体冷却至室 温, 取出一定的粉末(大约 5 g)用于粉末的各种表征测 试。

机械合金化(MA)过程中,用 Philips x'Pert MPD Pro X 射线衍射仪(XRD, Cu K_a)对球磨的合金粉末进 行相转变分析。用 NETSCH STA449C 差示扫描量热

仪(DSC, Germany),充入高纯氩气保护,对球磨的合 金粉末进行热物性分析。实验前,用空的 Al₂O₃ 坩埚 建立基线,然后用相同的 Al₂O₃ 坩埚装上合金粉末在 相同的条件下进行热物性分析。用 S-520(Hitachi)扫描 电子显微镜分析粉末的形貌特征和颗粒尺寸。

1.2 放电等离子烧结的试验方法

粉末固结设备为 320MK II SPS 系统(Sumitomo coal mining Co, Tokyo, Japan)。先预压非晶合金粉末 到 50 MPa, 抽真空到 3 Pa, 充氩气保护, 5 min 后加 热到 100 ℃, 然后以不同的升温速率加热到终点烧结 温度(T_s)1 373 K 固结 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 非晶合金粉 末。烧结和冷却过程中的压力始终为 50 MPa。烧结的 试样为 d 10 mm×12 mm 的圆柱。

根据阿基米德定律,计算出合成的块状试样的测量密度 *m=m*₁/(*m*₂-*m*₃),其中 *m*₁、*m*₂和 *m*₃分别为测试样品封蜡前后的质量和封蜡后在水中的质量。

用 D/MAX-3A 型射线衍射仪(XRD, Cu K_a)对块体 材料进行相组成分析。金相抛光的样品用 10%的氢氟 酸腐蚀 4 s,用 Philips XL-30 FEG 扫描电子显微镜 (SEM)及其附带的能谱装置观察其显微结构和微区成 分含量。钛基试样压缩加载下的力学性能用 MTS TestSstar 810 来测试。测试过程中,用安装在上下 WC 压头之间的位移传感器来计量试样在压缩应力下的变 形量,样品尺寸为 d 3 mm×6 mm(长径比为 2:1),应 变速率为 5×10⁻⁴ s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 机械合金化制备钛基非晶合金粉末

图 1 所示为不同球磨时间后 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 合金粉末的 XRD 谱。由图 1 可看出,随着球磨时间 的增加,其衍射峰强度逐渐变弱,表明金属组元及其 化合物在球磨过程中的晶粒尺寸逐渐变小;同时,粉 末混合物的衍射峰逐渐变宽,表明晶体相的体积分数 逐渐减少,非晶相逐渐形成。球磨 25 h 后,在位于 2*θ*=39°开始出现漫散衍射峰(见图 1(e)),意味着合金粉 末开始形成非晶相;随着球磨时间的继续增加,合金 粉末的非晶相逐渐增加,球磨 60 h 后,粉末的衍射峰 变得非常圆滑(见图 1(g)),意味着粉末试样绝大部分 为非晶态。然而在合金粉末的 XRD 谱中,仍然可以 发现很弱的 *a*-Ti 相和 Nb 相的衍射峰,这是达到稳态 球磨后粉末试样的残留相。



图 1 球磨不同时间后 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 合金粉末的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of mechanically alloyed $Ti_{66}Nb_{18}Cu_{6.4}$ - $Ni_{6.1}Al_{3.5}$ powders after milling for different times: (a) 0; (b) 5 h; (c) 10 h; (d) 15 h; (e) 25 h; (f) 40 h; (g) 60 h

图 2 所示为加热速率 20 K/min 时球磨不同时间后 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 合金粉末的 DSC 曲线。再一次 证实了合金粉末从合金化到非晶化的转变过程。且随 着球磨时间的增加,表示非晶相形成的放热峰开始出 现(见图 2(e))。同时,其放热峰的面积随着球磨时间的 增加而逐渐增大,这预示着非晶相体积分数逐渐增大。 球磨 60 h 后,放热峰的强度达到最大值(见图 2(g)), 这进一步证实粉末试样绝大部分为非晶态。球磨 60 h 后非晶粉末的晶化焓Δh_x(其值为 DSC 曲线中晶化峰的 积分面积)为 1.24 kJ/mol,低于本课题组前期获得的非 晶粉末的晶化焓(Δh_x=3.0 kJ/mol)^[16]。这表明增加 Nb 含量以后明显地减小非晶合金粉末的Δh_x。



图 2 球磨不同时间后 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 合金粉末的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of mechanical alloyed $Ti_{66}Nb_{18}Cu_{6.4}$ -Ni_{6.1}Al_{3.5} powders after milling for different times: (a) 0; (b) 5 h; (c) 10 h; (d) 15 h; (e) 25 h; (f) 40 h; (g) 60 h 图 3 所示为从加热速率为 40 K/min 时的 DSC 曲 线。其中 T_g、T_x、T_p、T_m分别为 750、830、847 和 1 422 K。通过机械合金化获得的 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 非晶 粉末具有宽达 80 K 的过冷液相区,表明其具有很强的 玻璃形成能力。



图 3 球磨 60 h 的非晶粉末的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of amorphous powder after milling for 60 h

为了从能量上研究高 Nb 含量对非晶合金粉末的 影响,有必要比较非晶合金粉末的玻璃转变激活能 (E_g)、晶化激活能(E_x)以及晶化峰值激活能(E_p)。根据 加热速率为 10、20、30、40 和 50 K/min 下球磨 60 h 的 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 非晶粉末的 DSC 曲线,通过 Kissinger 关系式,通过各拟合曲线的斜率值,可以获 得其相应的各种激活能。Kissinger 关系式可表示为

$$\ln\left(\frac{T^2}{\phi}\right) = \frac{E}{RT} + C \tag{1}$$

式中: T是在加热速率为 ϕ (K·min⁻¹)时的特征温度; E为激活能; R为摩尔气体常数; C为常数。

图 4 所示为 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 非晶合金粉末的 Kissinger 拟合曲线。计算得到的 E_g 、 E_x 和 E_p 分别为 172.9、266.5 和 291.1 kJ/mol。本课题组前期制备的非 晶 Ti₆₆Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2} 合金粉末^[18]的 E_g 、 E_x 及 E_p 分 别为 169.5、343.1 和 281.5 kJ/mol。本研究获得的非晶 合金粉末的 E_g 和 E_p 均高于非晶 Ti₆₆Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2} 合金粉末的, 而 E_x 偏小。

图 5 所示为不同球磨时间后 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 合金粉末的 SEM 像。原始粉末形貌为形状、大小不 均一的混合物(见图 5(a))。随着球磨时间的增加,粉末 颗粒尺寸大致呈变小的趋势。由于粉末试样中含有较 高的 Nb 含量,在球磨过程中生成的脆性金属间化合 物,在剧烈碰撞中容易发生断裂,因此,在球磨初期, 粉末颗粒尺寸持续变小(见图 5(a)~(c));球磨 25 h 后,



图 4 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 非晶合金球磨 60 h 后的 Kissinger 曲线

Fig.4 Kissinger plots of mechanically alloyed amorphous Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} powders after milling for 60 h

部分粉末颗粒尺寸大于球磨 15 h 后的粉末颗粒尺寸 (见图 5(c)和(d)),这归因于球磨 25 h 后,合金粉末开 始形成非晶态,粘滞性的增加导致发生了团聚现象; 在球磨 25h 至 60h 期间,粉末颗粒尺寸出现增大的趋 势,主要原因是随着时间的增加,非晶态体积分数也 不断增加,导致粉末粘滞性的连续增加。当球磨达到 60h以后,粉末颗粒尺寸达到极大值,说明粘滞性最 大,这进一步证实球磨 60 h 后,粉末完全转变为非晶 态。非晶态粉末的颗粒尺寸约为 25 µm(见图 5(f)),远 小于本课题组前期制备的非晶 Ti₆₆Nb₁₃Cu₈Ni₆₈Al₆₂合 金粉末的颗粒尺寸(约为 60 µm^[16])。这是由于本研究 的合金成分比前期的合金成分多了一定的 Nb 含量, 元素 Nb在 MA 过程中容易生成脆性的金属间化合物, 在球磨过程中,发生激烈的碰撞,这较之前期的合金 成分,容易发生脆断,因此,在获得非晶粉末时,前 者的粉末颗粒尺寸小。



图 5 球磨不同时间后 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 合金粉末的 SEM 像

Fig.5 SEM images of mechanically alloyed $Ti_{66}Nb_{18}Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5}$ powders after milling for different times: (a) 0; (b) 5 h; (c) 15 h; (d) 25 h; (e) 40 h; (f) 60 h

图 6 所示为球磨 60 h 的 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 非 晶合金粉末的 TEM 像。其微观形貌为呈迷宫状的结 构,同时,其选区衍射图中表明非晶相衍射特征的光 晕明显凸现,进一步证实粉末的非晶态结构。

2.2 SPS 合成钛基块状合金

图 7 所示为不同的升温速率加热到 1 373 K 固结 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 非晶粉末后块状试样的 XRD 谱。 显然,经过 SPS 固结之后,块状试样的晶化相都是 β -Ti 和(Cu, Ni)-Ti₂。试样中 β -Ti 的晶格常数分别为 3.277 Å (见图 7(a))、3.245 Å(见图 7(b))和 3.258 Å(见图 7(c))。



图 6 球磨 60 h 后 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 非晶合金粉末的 TEM 形貌和选区衍射谱

Fig.6 TEM images and corresponding SAD pattern of mechanically alloyed amorphous $Ti_{66}Nb_{18}Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5}$ powder after milling for 60 h



图 7 以不同的升温速率加热到 1 373 K 合成块状 Ti₆₆Nb₁₈-Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5}的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of bulk Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} alloys heated to 1 373 K at different heating rates: (a) 100 K/min; (b) 167 K/min; (c) 250 K/min

同时, β-Ti 衍射峰强度随升温速率的增大而没有明显 的变化,这可能是因为随着升温速率的增大,β-Ti 相 的体积分数含量变化不大的缘故。而脆性相(Cu, Ni)-Ti₂的衍射峰强度随着升温速率的增大呈现先增强 后减弱的变化趋势。

图 8 所示为 50 MPa 下,以不同的升温速率加热 到 1 373 K 固结的 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 块状合金的 SEM 像。由图 8 可看出,块状试样的主要晶化相为延 性相 β -Ti 和脆性相(Cu, Ni)-Ti₂。试样的微观结构均为 连续分布的脆性相(Cu, Ni)-Ti₂包围长条状或不规则圆 形的延性相 β -Ti 相B以及另一种基体延性相 β -Ti 相A, 同时,延性相 β -Ti 的相区尺寸随着升温速率的增大而 增大,尤其当升温速率为 250 K/min 时, β -Ti 相A 的 相区尺寸从约 5 μ m(见图 8(a))增大到约 10 μ m(见图 8(c))。而当升温速率为 167 K/min 时,脆性相的相区 尺寸达到最大值,约为 2 μ m,且其所占体积分数也达 到最大值(见图 8(b)),这与块状试样 XRD 结果中(Cu, Ni)-Ti₂的衍射峰强度的变化趋势相一致。



图 8 以不同的升温速率加热到 1 373 K 合成块状 Ti₆₆Nb₁₈-Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5}的 SEM 像

Fig.8 SEM images of bulk $Ti_{66}Nb_{18}Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5}$ alloys heated to 1373K at different heating rates: (a) 100 K/min; (b) 167 K/min; (c) 250 K/min

图 9 所示为 167 K/min 升温到 1 373 K 固结的块状 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 合金(见图 8(b))的 TEM 像。微观 结构由尺寸均大于 1 μ m 的延性 β -Ti 相和脆性(Cu, Ni)-Ti₂相区构成,进一步证实相区的晶粒尺寸均大于 1 μ m,因此,合成的块状合金为细晶合金。



图 9 以 167 K/min 升温到 1 373 K 合成块状 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}-Ni_{6.1}Al_{3.5} 合金的 TEM 像

Fig.9 TEM images of bulk $\rm Ti_{66}Nb_{18}Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5}$ alloys heated to 1 373 K at 167 K/min

表1所列为以不同的升温速率加热到1373K固结Ti₆₆Nb₁₈Cu₆₄Ni_{6.1}Al_{3.5}非晶粉末后块状试样的密度和显微硬度。由表1中的数据可知,当升温速率为167K/min时,块状试样的密度和显微硬度均达到最大,分别为5.64g/cm³和5.28GPa。这与该试样的脆性(Cu,Ni)-Ti₂相的衍射峰强度的变化趋势相一致,这进一步说明显微硬度与脆性相有关系。另外,密度随升温速率的变化而没有明显的变化,这可能是因为烧结温度较高,使试样都达到比较致密化的程度而造成的,同时,因为脆性(Cu,Ni)-Ti₂相呈连续分布,所以其显微硬度变化也不是很明显。

表 2 所列为以不同的升温速率加热到 1 373 K 固 结的 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 块状合金的室温力学性能。显然,由于脆性相(Cu, Ni)-Ti₂ 呈连续分布,所有试样

表1 以不同的升温速率加热到1373 K 固结 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}-Ni_{6.1}Al_{3.5} 非晶粉末后块状试样的密度和显微硬度

Table 1	Density	and	microhardness	of	bulk	$Ti_{66}Nb_{18}Cu_{6.4}$ -
NiciAlaci	allovs he	ated t	o 1 173 K at dif	fere	ent he	ating rates

0.1 5.5		0
Heating rate/ (K·min ⁻¹)	Density/ (g·cm ⁻³)	Microhardness/ GPa
100	5.62	5.18
167	5.64	5.28
250	5.59	5.20

的塑性都较低,随着升温速率的增加,样品 a、b 和 c 的断裂应变分别为 5.4%、4.7%和 4.5%。块状试样的 屈服强度随着升温速率的增大呈先增大后减小的变 化,这与其脆性相的衍射峰强度的变化趋势一致(见图 8),分别为 1 647.2、1 705.8 和 1 497.7 MPa。这表明, 试样屈服强度的变化趋势和脆性相的含量有关。此 外,随着升温速率的增大,其断裂强度分别为 2 038.1、 2 126.4 和 1 969.4 MPa。

图 10 所示为图 8 中固结的块状合金的断裂形貌。

表2 图7中固结的块状试样在室温时的力学性能

Table 2 Room-temperature mechanical properties of bulk Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} alloys in Fig.7

00 10	0.1 0.1 5.5 5	0	
Sample	Yield strength/ MPa	Fracture strength/ MPa	Fracture
	ivii u	ivii u	Strum/ 70
а	1647.2	2038.1	5.4
b	1705.8	2126.4	4.7
с	1497.7	1969.4	4.5



图 10 图 8 中固结的块状合金的断裂形貌 **Fig.10** Fracture micrographs of bulk Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} alloys in Fig.8: (a) 100 K/min; (b) 167 K/min; (c) 250 K/min

从图 10 中可以看到,块状试样的断口基本为脆性材料 的穿晶断裂和沿晶断裂,导致试样的塑性普遍较低, 这与相区的显微结构(见图 8)相符合,延性相 β-Ti 不 连续,而脆性相呈连续分布。同时,其形貌证实合金 的晶粒尺寸约为 4 μm,也进一步证明块状试样为细晶 合金。

3 结论

1) 合金粉末在球磨 60 h 以后达到非晶态,获得 绝大部分为非晶态和含有少量 α -Ti 和 Nb 残留相的 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 合金粉末。非晶态粉末的颗粒尺 寸约为 25 µm。当加热速率为 40 K/min 时, T_g , T_x , T_p 以及 T_m 分别为 750 K、830 K、847 K 和 1 422 K, ΔT_x 宽达 80 K。非晶态粉末的 E_g 、 E_x 和 E_p 分别为 172.9、 266.5、291.1 kJ/mol。

2) 在烧结压力为 50 MPa 时,以不同的升温速率 加热到 1 373 K 固结 Ti₆₆Nb₁₈Cu_{6.4}Ni_{6.1}Al_{3.5} 非晶粉 末,合成块状钛基细晶试样。当升温速率为 167 K/min 时,块状试样屈服强度和断裂强度分别为 1 705.8 MPa 和 2 126.4 MPa。当升温速率为 100 K/min 时,块状试 样的断裂应变为 5.4%。

REFERENCES

- INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. Acta Mater, 2000, 48: 279–306.
- [2] WANG W H, DONG C, SHEK C H. Bulk metallic glass[J]. Mater Sci Eng R, 2004, 44: 45–89.
- [3] SALIMON A I, ASHBY M F, BRECHET Y, GREER A L. Bulk metallic glasses: what are they good for[J]. Mater Sci Eng A, 2004: 375–377.
- [4] HE G, ECKERT J, LÖSER W, SCHULTZ L. Novel Ti-base nanostructure-dendrite composite with enhanced plasticity[J]. Nat Mater, 2003, 2(1): 33–37.
- [5] JÜRGEN E, UTA K, JAYANTA D, SERGIO S, NICOLLE R. Nanostrutured composite materials with improved deformation behavior[J]. Advanced Engineering Materials, 2005, 7(7): 587–596.
- [6] LEE M H, LEE J Y, BAE D H, KIM W T, SORDELET D J, KIM D H. A development of Ni-based alloys with enhanced plasticity[J]. Intermetallics, 2004, 12: 1133–1137.
- [7] GUO F Q, WANG H J, POON S J, SHIFLET G J. Ductile titanium based glassy alloy ingots[J]. Appl Phys Lett, 2005,

86(9): 091907-091907-3.

- [8] KIM Y C, KIM W T, KIM D H. A development of Ti-based bulk metallic glass[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 127: 375–377.
- [9] WEI Q, JIA D, RAMESH K T, MA E. Evolution and microstruture of shear bands in nanostrutured Fe[J]. Appl Phys Lett, 2002, 81(7): 1240–1243.
- [10] XIE G Q, LOUZGUINE-LUZGIN D V, KIMURA H, INOUE A, WAKAI F. Large-size ultrahigh strength Ni-based bulk metallic glassy matrix composites with enhanced ductility fabricated by spark plasma sintering[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(12): 121907-1–121907-3.
- [11] 李元元,杨 超,陈维平,李小强,屈盛官,夏 伟,邵 明, 张 文.一种高塑性钛基超细晶复合材料及其制备方法:中 国,200810219203.4[P].2009-07-29.

LI Yuan-yuan, YANG Chao, CHEN Wei-ping, LI Xiao-qiang, QU Sheng-guan, XIA Wei, SHAO Ming, ZHANG Wen. A method to prepare Ti-based ultrafine-grained composites with high plasticity: CN, 200810219203.4[P]. 2009–07–29.

- [12] BAE D H, LEE M H, KIM D H, SORDELET D J. Plasticity in Ni₅₉Zr₂₀Ti₁₆Si₂Sn₃ metallic glass matrix composites containing brass fibers synthesized by warm extrusion of powders[J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(12): 2312–2314.
- [13] ZHANG L C, XU J, MA E. Consolidation and properties of ball-milled Ti₅₀Cu₁₈Ni₂₂Al₄Sn₆ glassy alloy by equal channel angular extrusion[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 434(1/2): 280–288.
- [14] ECKERT J, REGER-LEONHARD A, WEIß B, HEILMAIER M, SCHULTZ L. Bulk nanostructured multicomponent alloys[J]. Adv Eng Mater, 2001, 3: 41–47.
- [15] LI Y Y, YANG C, QU S G, LI X Q, CHEN W P. Nucleation and growth mechanism of crystalline phase for fabrication of ultrafine-grained Ti₆₆Nb₁₃Cu₈Ni_{6.8}Al_{6.2} composites by spark plasma sintering and crystallization of amorphous phase[J]. Mater Sci Eng A, 2010, 528: 486–493.
- [16] LI Y Y, YANG C, CHEN W P, LI X Q. Effect of WC content on glass formation, thermal stability and phase evolution of a TiNbCuNiAl alloy synthesized by mechanical alloying[J]. Journal of Materials Research, 2008, 23(3): 745–754.
- [17] ECKERT J, KÜHN U, DAS J, SCUDINO S, RADTKE N. Nanostructured composite materials with improved deformation behavior[J]. Advanced Engineering Materials, 2005, 7(7): 587–596.
- [18] LI Y Y, YANG C, CHEN W P, LI X Q, QU S G. High plastic $Ti_{66}Nb_{13}Cu_8Ni_{6.8}Al_{6.2}$ composites with in-situ β -Ti phase synthesized by spark plasma sintering of mechanically alloyed glassy powders[J]. Materials Science Forum, 2010, 638/642: 1642–1647.

(编辑 李艳红)