

TiAl金属间化合物粉末冶金制备技术研究

张绪虎 郎泽保

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 用气体雾化制粉技术成功制备了 Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W 球形预合金粉末,粉末中的氧和氢的质量分数分别为 0.059%和 0.001%,粉末的粒度呈正态分布,粒度主要分布在 50~190 μm。采用热等静压技术将该预合金粉末制备成了致密的 TiAl系金属间化合物,组织比较细小、均匀,热处理后材料的延伸率达到了 2.5%。

关键词 TiAl系金属间化合物,预合金粉末,热等静压技术

Study of TiAl Intermetallic Powder Metallurgy

Zhang Xuhu Lang Zebao

(Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W pre-alloyed sphere powder is fabricated by gas atomization. The oxygen and hydrogen content of the powder is 0.059wt% and 0.001wt% respectively and the grain size of the powder has a Gaussian distribution, ranging from 50 to 190 μm. Then the pre-alloyed Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W powder is consolidated into bulk TiAl alloy with fine and homogeneous microstructure by hot isostatic pressing. The elongation of as-heated bulk TiAl is 2.5%.

Key words TiAl intermetallic, Pre-Alloyed powder, Hot isostatic pressing

1 前言

TiAl基合金具有密度小、高温强度与抗蠕变性能优异等特点,可在 900 左右长期使用,作为新型的高温结构材料,在超声速及高超声速飞行器中具有很好的应用前景。然而,TiAl基合金属于极难塑性加工材料,通常在 700 以下温度范围内,它的塑性很差,其伸长率一般仅有 2%~3%,无法进行塑性加工,在大于 1100 高温下,虽然它的塑性有所改善,但变形抗力仍然很大,其流动应力高达 200 MPa,且要求变形时保持相当低的应变率(10^{-3} /s),因而对其进行塑性加工成形的难度非常大^[1~2]。室温塑性低、热塑性变形能力差和在 850 以上抗氧化能力不足这三大缺陷是阻碍 TiAl基合金实用化的主要障碍。近年来,粉末冶金法制备 TiAl基合金已引起了人们极大关注,该方法以单质或合金粉末为原料,采用一般塑性加工方法对粉末进行固结成形后,再经烧结成形或采用常规热等静压技术直接获得所需形状的 TiAl基合金制件,实现制件的近净成型,从而避免对 TiAl基合金的后续塑性加工或机械加工。与铸造 TiAl基

金相比,粉末冶金法制备的 TiAl基合金组织更加均匀而细小^[3~5],采用热等静压工艺还可实现组织的完全致密化,从而解决铸造的相关质量问题。国外已经成功地运用粉末冶金工艺研制出 TiAl系金属间化合物球形粉末,并采用热等静压工艺开展了一系列应用研究工作。目前,TiAl系金属间化合物极有希望作为先进发动机结构材料、弹体及舱体结构材料和超声速飞行器的热防护系统材料(TPS)得到应用。另外,TiAl系金属间化合物还可用于卫星、空间动能拦截器的姿控、轨控发动机等耐热结构部件。我国对应用元素粉末制备 TiAl系金属间化合物的冶金工艺有所研究^[6~7],但对 TiAl系金属间化合物预合金球形粉末冶金制备技术的研究较少。本文着重介绍了航天材料及工艺研究所与中国科学院金属研究所合作研制出的 TiAl系金属间化合物预合金球形粉的特性及其在热等静压成型工艺方面的一些研究情况。

2 TiAl系金属间化合物预合金粉的制备及性能

2.1 合金成分设计

国外对 TiAl基金属间化合物的成分、显微组织

收稿日期:2007-06-07;修回日期:2007-07-26

作者简介:张绪虎,1966年出生,高级工程师,主要从事金属基复合材料及工艺的研究工作

宇航材料工艺 2007年 第5期

— 53 —

结构、力学性能、成形工艺和高温抗氧化性等进行了多年研究,合金化是改善 TiAl基金属间化合物塑性、强度、蠕变性能、高温性能、断裂韧性及抗氧化能力的重要途径。TiAl基合金的成分可表示为: Ti - (44 ~ 51) Al - (1 ~ 10) M - (0 ~ 1) N, 其中 M代表 Nb, Cr, Mn, V, Ni, W, Ta, Mo, Zr等副族元素, N代表 Si, C, B, O, N等主族元素。元素在合金中的作用见表 1。元素合金的加入呈现“少量多元”的趋势,这样可提高 TiAl基合金的综合性能。

表 1 主要合金元素在 TiAl中的作用^[8]

Tab 1 Effect of elements in TiAl in metallic

合金元素	合金元素对 TiAl合金的基本行为影响
Al	因改变合金的组织而强烈影响合金的塑性,塑性较佳的 Al 原子分数为 46% ~ 50%, 在该范围内,增加 Al含量将降低韧性
Cr	1% ~ 3% (原子分数)的添加量将提高双态合金的韧性; > 2% (原子分数)可改善热加工能力及超塑性; > 8% (原子分数)将极大地改善抗氧化能力
Mn	1% ~ 3% (原子分数)可提高双态合金的塑性
V	1% ~ 3% (原子分数)可提高双态合金的塑性,降低抗氧化性
Nb	极大地改善合金的抗氧化性,提高合金的高温强度及抗蠕变性
W	明显改善合金的抗氧化性及抗蠕变性能
Mo	可提高细晶合金的塑性和强度,改善合金抗氧化性
Ta	改善合金的抗氧化及抗蠕变性能,但增加合金的热裂敏感性
Si	0.5% ~ 1% (原子分数)改善抗蠕变能力及抗氧化性
B	> 0.5% (原子分数)可细化晶粒,提高强度及热加工性, B 合金化极大地改善铸造性能
C	明显改善抗蠕变性能,但对塑性不利
O	原子分数从 0.08% 提高到 0.11% 时提高蠕变强度而不损害塑性
Ni	增加流动性
P	降低氧化速率

为提高合金的高温强度及抗蠕变性能,改善热加工能力和抗氧化性,实现 TiAl基金属间化合物的工程实用化,结合航天实际应用需求,参考国外 TiAl基金属间化合物合金体系及微合金化作用研究成果,试验设计的合金成分为: Ti - 46Al - 2Cr - 2Nb - 0.2B - 0.1W。

2.2 试验仪器设备

德国 ALD 公司气雾化制粉机;瑞典 ASEA 公司 QH - 32 热等静压机;MTS 万能材料试验机。

2.3 预合金粉的制备及性能

制取 TiAl基金属间化合物粉末的一般方法有:旋转电极技术、气体雾化制粉技术、自蔓延合成、反应合成和机械合金化等。试验用预合金粉的制备采用

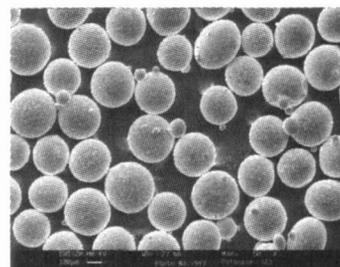
了气体雾化制粉工艺。母合金采用一次自耗后再用冷壁铜坩埚感应重熔的方法冶炼,然后应用无坩埚熔炼氩气雾化钛粉设备加工成球形粉末。粉末的化学成分见表 2。经分析,杂质元素 C、H、O 的含量相对于母材略有增加。因此,控制母合金的 C、H、O 等杂质元素的含量对预合金粉末的质量至关重要。

表 2 预合金粉末的化学成分

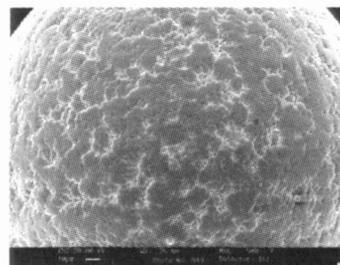
Tab 2 Chemical content of prealloyed powder

% (质量分数)									
Ti	Al	Cr	Nb	B	W	H	C	O	
58.5569	33.28	2.88	4.63	0.096	0.48	0.0011	0.0084	0.059	

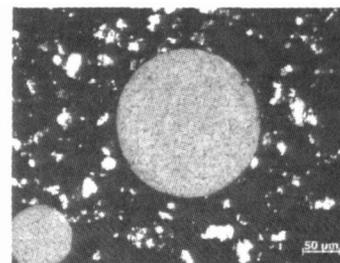
气体雾化制备的 Ti - 46Al - 2Cr - 2Nb - 0.2B - 0.1W 粉末的形状大部分为球形,其中有些粉末带有行星颗粒,有很好的流动性,合金雾化粉末形貌见图 1。从图 1(b)可以看出预合金粉末在制备过程中的冷却速度很快,带有快速凝固的特点。图 1(c)表明粉末内部的晶粒细小,并具有枝晶状组织。对雾化粉末的截面金相观察未发现空心粉末颗粒。



(a) 预合金粉末的形貌



(b) 单个粉末表面的组织特征



(c) 粉末的内部组织

图 1 气体雾化法制备的预合金粉末的形貌及微观组织

Fig 1 Particle shape and microstructure of gas atomization of prealloyed powders

气体雾化制备的预合金粉末的粒度分布很广。

采用激光粒度测试仪测试粉末粒度分布(过 60 目筛)。结果表明:粉末的粒度分布呈正态分布,小于 190 μm 的粉末占粉体的 90%左右,粉末粒度主要分布在 50 ~ 190 μm 之间,小于 50 μm 的粉体颗粒占 20%左右。分析结果见图 2。

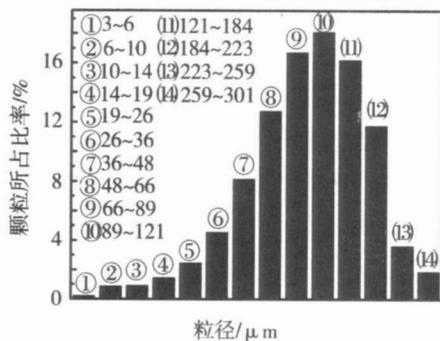


图 2 Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W 粉末过 60 目筛后的独立分布示意图

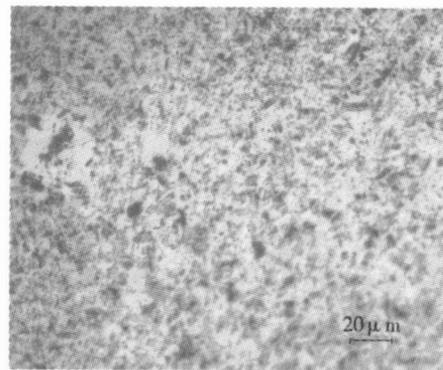
Fig 2 Individual distribution of Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W powder after 60 order screening

3 粉末热等静压成形技术

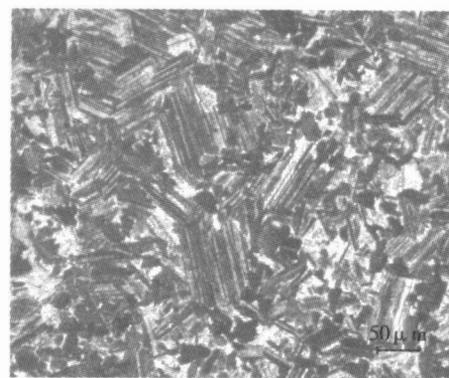
TiAl 系金属间化合物致密化成型常用的工艺有热等静压和挤压,而热等静压工艺的应用则更为广泛。在热等静压过程中,材料在高温下受到各个方向均衡的气体压力,从而使粉末达到完全致密化。本文在研究 Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W 致密化的过程中也应用了热等静压工艺。首先将球形预合金粉装入碳钢包套中,然后振动,在一定温度下抽真空除气,并保持一段时间后密闭包套。由于包套在热等静压过程中会收缩变形,因而在装粉过程中粉末的振实密度要达到 65% 以上,才可以使包套的收缩量不致于太大而引起包套的破裂。振实密度达到 65% 以上和合理的包套设计以及良好的密封是热等静压成形粉末金属间化合物的关键因素。

TiAl 系金属间化合物热等静压温度一般在 1 000 ~ 1 300 ,不同的热等静压温度可以得到不同类型的组织,而且对热等静压后材料的晶粒大小也有很大的影响^[7]。本文在研究 Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W 的致密化过程中,采用的热等静压工艺为: 1 200 ~ 1 240 /3 h,压力 140 MPa。热等静压后得到了晶粒细小、完全致密的 Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W 材料,压制后的材料已不存在粉末边界,不同部位的显微组织无明显的差异,见图 3(a)。此时的 TiAl 系金属间化合物为等轴晶组织,延伸率较低,需要进行热处理调控组织。一般来讲,具有双态组织或者全片层组织的 TiAl 系金属间化合物塑性较好^[9]。随后,对热等静压后的 Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W 采取了两步法热处理,热处理制宇航材料工艺 2007 年 第 5 期

度为: 1 250 /2 h,炉冷 + 900 /2 h,炉冷。经热处理后,得到了具有双态组织的 Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W 材料,见图 3(b)。



(a) 热等静压状态下的组织



(b) 热处理状态下的双态组织

图 3 Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W 的微观组织

Fig 3 Microstructure of Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W

经过热处理之后, Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W 的微观组织结构中有将近一半为片层状组织,而且晶粒比较细小,为 50 μm 左右。在塑性方面,热处理后的 Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W 较热等静压状态下有了很大的提高,见表 3。

表 3 Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W 在不同状态下的力学性能

Tab 3 Mechanical properties of Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W under different status

状态	屈服强度 MPa	拉伸强度 MPa	伸长率 /%	面缩率 /%	模量 /GPa
热等静压态	683	695	1.6	2.4	151
热处理态	550	650	2.5	2.0	174

4 结论

(1) 利用气体雾化法已经成功地研制出 Ti-46Al-2Cr-2Nb-0.2B-0.1W 球形预合金粉末,粉末的粒度呈正态分布,粉末粒度主要分布在 50 ~ 190 μm 之间。

(下转第 66 页)

定范围内裂纹驱动力与平行应力成反比关系。因此对于复合固体推进剂,平行拉应力对裂纹有闭合作用。当平行应力超过一定值以后,断裂韧性开始下降,这时因为平行应力太大,超过了损伤阈值,在推进剂中造成了损伤,从而断裂韧性下降。

4 结论

复合固体推进剂含型裂纹双轴拉伸实验表明,当双轴等拉时,中心区域的形状基本不变,试件中心区域应力均匀,与十字形试件应力分布的有限元计算结果一致。通过利用不同拉伸速率的实验方法,获得了双向拉伸极限特性主曲线和应力—应变破坏曲线。实验结果表明当平行应力小于屈服应力时裂纹驱动力与平行应力成反比关系。当平行应力超过一定值以后,断裂韧性开始下降,这时因为平行应力太大,超过了损伤阈值,在推进剂中造成了损伤,从而断裂韧性下降。

参考文献

- 1 包亦望, Steinbrech R W. 脆性材料在双向应力下的断裂实验与理论分析. 力学学报, 1998; 30(6): 682 ~ 689
- 2 任家陶, 李冈陵. 双向拉伸实验的进展与钛板双向拉伸的强化研究. 实验力学, 2001; 16(2): 196 ~ 206
- 3 Lu Y C, Kuo K K Modeling and numerical simulation of combustion process inside a solid-propellant crack. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1994; 19: 217 ~ 226
- 4 Shiratori E, Lkegami K A new biaxial tensile testing machine with flat specimen. Bul Tokyo Inst Technol, 1967; 82: 105 ~ 118
- 5 刘朝丰. 复合固体推进剂型裂纹研究. 第二炮兵工程学院硕士学位论文, 2004
- 6 屈文忠. 国产 HTPB 复合推进剂裂纹扩展特性的实验研究. 推进技术, 1994; (6): 88 ~ 92

(编辑 李洪泉)

(上接第 55 页)

(2)利用热等静压工艺制备的 Ti - 46Al - 2Cr - 2Nb - 0.2B - 0.1W 材料的组织细小、均匀,经热处理后材料的伸长率达到了 2.5%。

参考文献

- 1 Equo K, Yoshinao M. Phase stability of intermetallics in the Ti - Al system and their properties for structural materials. LightMetal, 1991; 44(11): 595 ~ 600
- 2 Keizo H. High temperature deformation behavior of TiAl. LightMetal, 1994; 44(11): 609 ~ 613
- 3 Yolton C F, Kim Y W, Ulrike. Powder metallurgy processing of gamma titanium aluminate. In: Gamma Titanium Aluminides 2003, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003: 233 ~ 240
- 4 Gerling R, Clemens H, Schimansky F P et al. PM-Process of an advanced γ -TiAl alloy: technologies, microstructures and mechanical properties. In: Structural Intermetallics 2001, The Minerals, Metals & Materials Society, 2001: 139 ~

148

- 5 Habel U, Yolton C F, Moll J H. Gas atomized γ -titanium aluminate based alloys-processing, microstructure and mechanical properties. In: Gamma Titanium Aluminides 1999, The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 301 ~ 306
- 6 Venskutonis A, Ribacher K. Gamma met-100 titanium aluminate sheet-production and component fabrication. From http://esapub.esrin.esa.it/pff/pffv10n2/pff35_full.pdf
- 7 刘咏, 黄伯云, 周科朝等. 粉末冶金 TiAl 基合金显微组织及力学性能的研究. 稀有金属材料与工程, 2000; 29(4): 251 ~ 254
- 8 张永刚等. 金属间化合物结构材料. 北京: 国防工业出版社, 2001: 759
- 9 KM YW. Gamma titanium aluminides: their status and future. JOM, 1995; 47(7): 39 ~ 41

(编辑 李洪泉)