

# 置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结组织性能研究

田亚强<sup>1</sup> 侯红亮<sup>2</sup> 任学平<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 北京航空制造工程研究所, 北京 100024)

**摘要:** 采用置氢 TC21 钛合金粉末模压成形+保护气氛烧结工艺, 研究置氢 TC21 钛合金粉末模压成形-烧结合金的组织性能的变化规律。结果表明: 置氢量 0.22%(质量分数, 下同)和 0.39%的 TC21 粉末烧结体组织较细, 致密化程度也较高, 置氢量 0.39%的 TC21 粉末烧结体退火后的抗压强度和屈服强度最高。随着置氢量的增加, 置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体片层组织尺寸变薄、针状的组织变细, 晶粒尺寸变小; 置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体退火后组织较退火前发生了明显的均匀化和细化; 烧结体真空退火后氢含量达到安全状态, 其中, 置氢量 0.39%的 TC21 钛合金粉末烧结体致密效果较好、综合力学性能较高。

**关键词:** 置氢量; 置氢 TC21 钛合金粉末; 模压成形; 烧结体; 组织性能

中图分类号: TG 146.2<sup>+</sup>3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-1924-05

作为一种近净成形技术, 粉末冶金 (P/M)是生产钛合金的一种适用可行的方法。钛及其合金具有密度低、比强度高、耐腐蚀性好以及良好的生物相容性等, 广泛应用于石化、航空航天、生物工程等领域<sup>[1]</sup>。钛合金室温塑性低, 冷加工非常困难, 但热变形温度高, 流动应力大, 应变速率低, 大大限制了钛合金的变形工艺和应用<sup>[2]</sup>; 研究表明, 钛合金中引入临时合金元素氢, 可以使 $(\alpha+\beta)/\beta$ 转变温度降低, 增加 $\beta$ 相, 从而降低热加工流变应力<sup>[3,4]</sup>, 可以明显改善钛合金的组织结构和力学及加工性能<sup>[5,6]</sup>。近年来, 作为航空的关键结构材料, 钛合金研究逐渐向高损伤容限型方向发展, 其中 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Cr-Nb (-Ni-Si) 系的两相 TC21 合金<sup>[7]</sup>, 是西北有色金属研究院新研制出的高强高韧损伤容限钛合金<sup>[8]</sup>。

影响氢从钛合金中脱除的主要因素是温度和真空度, 化学反应  $TiH_2(s) \rightleftharpoons Ti(s) + H_2(g)$  从左往右进行的条件是反应的吉布斯自由能变化  $\Delta_r G_m$  小于零, 根据等温方程式  $\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^0 + RT \ln J_p^0$  可以得出  $\Delta_r G_m$ 、温度及氢分压三者的关系, 从而可知: 当温度为 300 °C 时, 氢分压小于  $10^{-2}$  Pa, 氢从氢化钛脱除反应便可进行; 随着温度的升高, 氢分压大于  $10^{-2}$  Pa 反应亦可进行<sup>[9]</sup>, 因此, 若置氢钛合金粉末压坯在烧结过程中保持较高的真空度, 氢在真空状态下升温过程中势必将脱除, 进而影响氢在置氢钛合金粉末烧结保温过程中

的增效、改性的作用。

考虑到钛对气氛中 C、N、O 等元素都很敏感, 本研究将采用置氢钛合金粉末原料→室温模压成形→常压保护气氛下烧结→真空退火除氢→钛合金制件的置氢 TC21 钛合金粉末制备合金加工路线, 以此来保证置氢钛合金粉末模压固结过程中临时合金元素氢所起到的固结增效的作用, 同时也防止其它元素污染情况的出现, 从而达到置氢增效、固结加工改性的目的。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验材料

实验采用氢化-脱氢 TC21 粉末; 以及由 TC21 钛合金棒材置氢(氢含量为 0.10%、0.22%、0.39%)后经车削、机械研磨得到的置氢粉末。置氢 TC21 钛合金粉末的特性如表 1 所示, 粒度频度分布曲线如图 1。表 1 中符号定义如下:  $D_v$  为粉末体积平均尺寸,  $\mu m$ ;  $\sigma$  为粒度分布标准偏差;  $S_w$  为粉末质量比表面( $m^2 \cdot g^{-1}$ );  $f_a$  为松装密度( $g \cdot cm^{-3}$ );  $f_t$  为振实密度( $g \cdot cm^{-3}$ );  $U_f$  为均匀度;  $M_f$  为卡尔流动性指数;  $A_r$  为粉末颗粒纵横比。

图 2 为原料粉末的 SEM 显微组织。图中颗粒显微组织呈片状、 $\alpha/\beta$  集束状和网篮状组织, 由亮相  $\alpha$  和  $\alpha$  相之间暗相  $\beta$  相组成。随着置氢量的增加,  $\alpha$  相逐渐减少,  $\beta$  相逐渐增多, 在 TC21 钛合金粉末置氢

收稿日期: 2008-12-20

基金项目: 国家军工“973”项目(11AZ6305)

作者简介: 田亚强, 男, 1980 年生, 博士研究生, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, 电话: 010-82376475, tyqwylfive@163.com

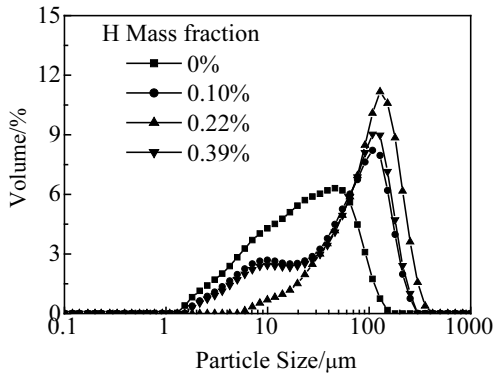


图 1 置氢 TC21 钛合金粉末粒度频度分布曲线

Fig.1 Grain size distribution of hydrogenated TC21 alloy powder

表 1 置氢 TC21 钛合金粉末特性

Table1 Powder characteristics of hydrogenated TC21 alloy

H, ω/%	$D_v/\mu\text{m}$	$\sigma$	$S_w/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$f_a/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$f_l/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$U_r$	$M_i$	$A_r$
0	24.9	2.69	0.494	1.84	2.68	6.58	56.16	1.55
0.10	63.79	3.44	1.054	1.99	2.75	12.06	57.46	1.58
0.22	112.82	2.33	1.663	2.05	2.66	4.22	65.75	1.71
0.39	73.29	3.47	0.927	2.13	2.80	12.00	58.86	1.35

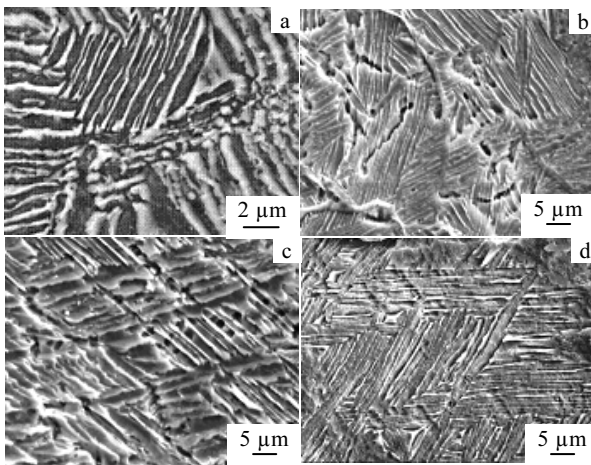


图 2 不同置氢 TC21 钛合金粉末颗粒的 SEM 显微组织

Fig.2 SEM particle microstructure of hydrogenated TC21 alloy powder: (a) 0%, (b) 0.10%, (c) 0.22%, and (d) 0.39%

量达到 0.22% 时, 有少量  $\alpha''$  相生成, 且  $\alpha''$  相随置氢量的增加而逐渐增多。

### 1.2 试验方法

由于置氢对 TC21 钛合金粉末的粒度分布、粒度组成、松装密度、振实密度、粉末粒度等特性以及压制性能的影响没有呈现明显规律性变化<sup>[10]</sup>, 为保证置氢 TC21 钛合金粉末烧结体组织和性能与置氢量直

接相关, 本研究将置氢 TC21 钛合金粉末在不同压制压力下, 压制过程控制上模冲的行进距离, 制成相对密度为 0.8 的压坯, 样品质量 5 g, 压坯尺寸  $\Phi 12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 。

将压坯置于真空碳管炉中, 先抽真空至  $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , 然后通入流动氩气保护,  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  烧结保温 3 h, 随炉冷却。按照 GB/T 5163—1985《可渗透烧结金属材料—密度的测定》的方法测量置氢 TC21 合金粉末模压成形烧结体密度。烧结制件在真空碳管炉中退火除氢, 工艺制度为  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , 7 h, 加热速率控制在  $25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 真空度始终保持低于  $10^{-3} \text{ Pa}$ , 最后将试样炉冷至室温。利用德国艾尔特 HO900 氢氧测定仪, 采用化学分析方法检测真空退火除氢试样的氢含量。

置氢 TC21 钛合金粉末烧结制品的相分析采用 DMAX-RB12KW 旋转阳极 X 射线衍射仪, 衍射仪使用 Cu 靶, 选用步宽:  $0.02^\circ$ ; 功率 40 kV, 电流 150 mA, DS: 1; SS: 1。将除氢后的置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结制件线切割成尺寸为  $\Phi 3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  的压缩试样, 压缩试验在室温下 Instron 万能材料试验机上进行, 加载速率为  $0.4 \text{ mm}/\text{min}$ 。采用 HF、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ (体积比 1:2:5) 混合液进行腐蚀处理, 腐蚀时间为  $10\sim 20 \text{ s}$ <sup>[11]</sup>, 烧结体显微组织在 CAMBRIDGE(S-360) 型扫描电镜下观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结体孔隙形貌及密度

图 3 为置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体孔隙形貌, 图 4 为置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体密度与置氢量的关系。由图 3 中可知: 置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体孔隙多为封闭的球形孔隙, 随置氢量的增加, 孔隙度逐渐降低; 结合图 4 分析可知: 随置氢量的增加, 置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体的致密度呈增高趋势, 置氢量 0.22% 和 0.39% 的 TC21 合金粉末烧结体密度较高, 且明显高于其他置氢 TC21 钛合金粉末烧结体的密度。

### 2.2 置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体组织

图 5 为置氢 TC21 钛合金粉末烧结体金相组织。图 6 为置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体 SEM 显微组织。由图 5 可知: TC21 钛合金原始粉末模压成形烧结体的金相组织是典型的魏氏体组织, 置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体的金相组织多为片层状和针状组织, 烧结产生的晶粒尺寸较大, 晶界模糊不清。由图 6, 结合图 5 可看出: 不同烧结体显微组织有明显的差异, 随着置氢量的增加, 片层尺寸变薄、针状的组织变细, 晶粒尺寸变小, 晶界愈加变得

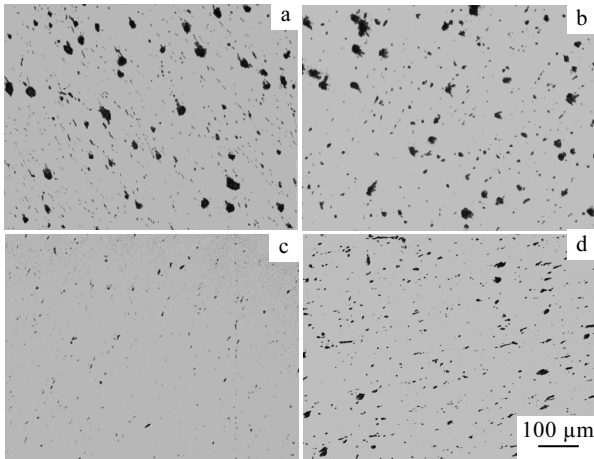


图 3 不同置氢量 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体孔隙形貌  
Fig.3 Pore morphology of TC21 alloy by die forming and sintering using hydrogenated powder: (a) 0%, (b) 0.10%, (c) 0.22%, and (d) 0.39%

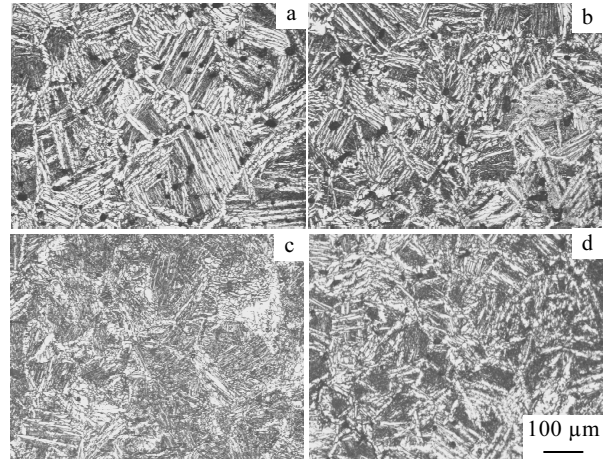


图 5 不同置氢量 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体金相组织  
Fig.5 Metallographs of TC21 alloy by die forming and sintering using hydrogenated powder: (a) 0%, (b) 0.10%, (c) 0.22%, and (d) 0.39%

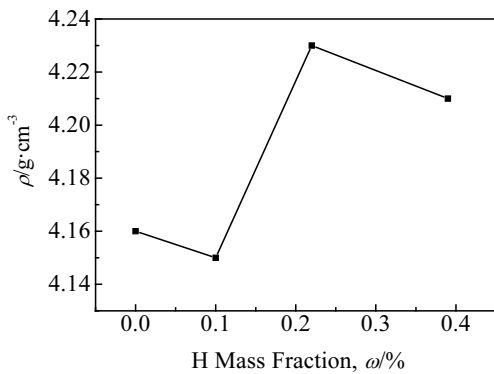


图 4 不同置氢量 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体密度  
Fig.4 Product density of TC21 alloy by die forming and sintering using hydrogenated powder

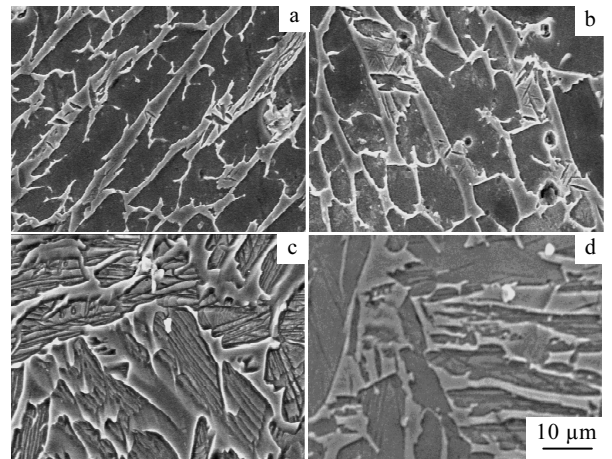


图 6 不同置氢量 TC21 合金粉末模压成形烧结 SEM 显微组织  
Fig.6 Microstructure SEM of TC21 alloy by die forming and sintering using hydrogenated powder: (a) 0%, (b) 0.10%, (c)0.22%, and (d) 0.39%

模糊不清，其中置氢量 0.22%和 0.39%的烧结体片层尺寸较薄、针状的组织较细，致密化程度也较高。

图 7 为置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体真空退火后的 SEM 显微组织。由图 7 可知：真空退火除氢后，烧结体的金相组织较之退火前发生了明显变化，随着置氢量的增加，除氢后原始组织形貌发生改变，显微组织呈网篮状，烧结体组织晶粒内部原始晶界变得模糊，原始组织中长条状的 α/β 集束得到破碎、细化，并且随着置氢量的增加，破碎和细化的效果越发明显<sup>[12]</sup>，其中置氢量 0.22%、0.39%的 TC21 钛合金粉末制件组织细化效果最好。

### 2.3 模压成形烧结体退火的力学性能

置氢 TC21 合金粉末模压成形烧结体退火的抗压

强度  $\sigma_c$ 、压缩屈服强度  $\sigma_{0.2c}$  和置氢量的关系(图 8)表明：随着置氢量的增加，烧结体退火的抗压强度和屈服强度呈逐渐增大趋势，其中置氢量 0.10%的 TC21 钛合金粉末烧结体退火后的抗压强度和屈服强度较差，置氢量 0.39%的烧结体退火的抗压强度和屈服强度最好，这与其致密化程度、组织形态及组织均匀化程度等密切相关。

### 2.4 模压成形烧结及退火体相分析

图 9 为置氢量 0.39%TC21 合金粉末模压成形烧

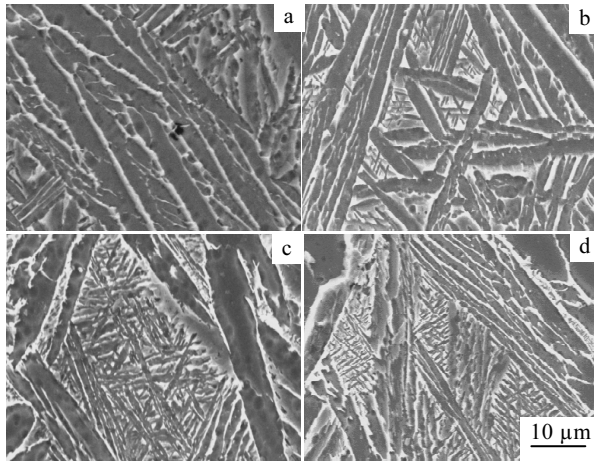


图 7 不同置氢量 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体退火 SEM 显微组织

Fig.7 SEM images of TC21 alloy by die forming, sintering and annealing using hydrogenated powder: (a) 0%, (b) 0.10%, (c) 0.22%, and (d) 0.39%

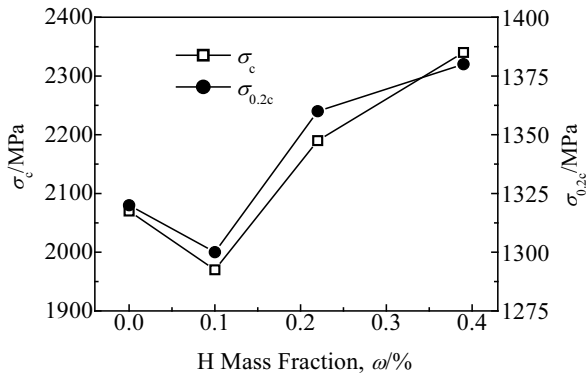


图 8 不同置氢量 TC21 合金粉末模压成形烧结体退火抗压强度  $\sigma_c$  和压缩屈服强度  $\sigma_{0.2c}$

Fig.8 Compression strength ( $\sigma_c$ ) and compressive yield strength ( $\sigma_{0.2c}$ ) of TC21 alloy by die forming, sintering and annealing using hydrogenated powder

结体及其退火后的 XRD 图谱。由图 9 可知: 置氢量 0.39%TC21 的合金粉末模压成形烧结体相组成与其原始粉末相组成基本相近, 而退火后的相组成则发生了明显改变, 主要由  $\alpha$  相和  $\beta$  相组成, 在原始粉末体和模压成形烧结体中存在的  $\alpha''$  相氢化物消失, 相组成与氢化-脱氢 TC21 钛合金粉末相组成相近<sup>[10]</sup>。

置氢量 0.39%TC21 合金粉末模压成形烧结体真空退火后试样, 经氢氧检测得到的氢含量为 0.011%, 符合钛合金安全使用标准<sup>[13]</sup>。图 9 结果分析和氢氧测定结果表明: 置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体中的氢含量与原始粉末的置氢量相近, 置氢 TC21 合金粉末模压成形烧

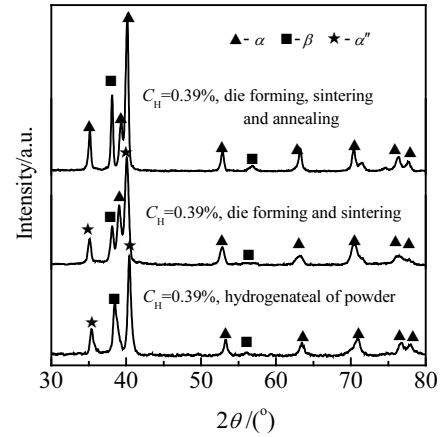


图 9 置氢量 0.39%TC21 合金粉末模压成形烧结及退火体的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of TC21 alloy by die forming, sintering and annealing using hydrogenated powder

结体经真空退火后, 其氢含量达到安全浓度。

### 2.5 改性机制分析

由以上分析可知: 随着置氢量的增加, 置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体密度及其真空退火的组织状态、力学性能在一定程度上都得到了改善和提高, 达到了置氢增效、改性的目的。

究其原因: 一方面, 置氢钛合金粉末压坏烧结, 相当于将钛合金热氢处理技术与钛合金粉末固结过程统一在一起一步实现, 固结过程中氢元素不会逸出, 而可逆合金化元素氢具有很高的吸附能力和扩散迁移能力, 氢在钛中的自扩散和溶质原子扩散能力较强, 尤其是在  $\beta$  相内的扩散能力更强, 加速了合金元素的扩散, 对组织结构的形成有着强烈地影响; 另一方面, 置氢钛合金粉末模压成形烧结过程, 氢原子在钛合金中的间隙固溶, 造成晶格间畸变能的增加, 使得钛中的空位浓度和位错增加, 从而降低原子间的结合能, 减小扩散激活能, 提高扩散协调变形能力, 增加钛原子的扩散速度, 并且使局部区域软化, 晶体中空位出现的形成能也将降低, 晶体中具有这种超额能量的原子数将增多, 显然, 置氢量越大, 这种脱位的原子就会越多, 空位就越多; 此外, 由于氢的扩散解析作用和间隙固溶而致钛中的空位浓度和位错增加, 增大了钛的表面活性, 降低了烧结过程的自由能<sup>[2]</sup>。

另外, 置氢钛合金粉末烧结制件在真空退火除氢的过程中又会发生  $TiH_x \rightarrow \alpha + H_2$  等相变, 这些相变也都将有利于置氢钛合金粉末烧结体内晶粒破碎的发生, 从而使置氢钛合金粉末模压烧结制件具有较低的孔隙率、均匀细小的微观组织和较高的力学性能。

综上所述, 置氢钛合金粉末模压成形-烧结工艺是在室温模压和常压保护气氛烧结条件下, 利用氢原子的合金化作用改善钛合金粉末本身的物理特性和加工性能, 加快钛合金粉末原子颗粒的扩散速度, 实现其固结, 达到改善粉末固结成形工艺和制件组织性能的目的。

### 3 结 论

1) 随着置氢量的增加, 置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体致密度呈逐渐增高趋势; 烧结体片层组织尺寸变薄、针状的组织变细, 晶粒尺寸变小, 晶界愈加变得模糊不清, 其中置氢量 0.22% 和 0.39% 的 TC21 钛合金粉末烧结体片层尺寸较薄、针状的组织较细, 致密化程度也较高。

2) 随着置氢量的增加, 置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体退火后组织较退火前发生了明显的均匀化和细化, 烧结体组织原始晶界变得模糊, 原始组织中长条状的  $\alpha/\beta$  集束得到破碎、细化; 置氢量 0.39% 的 TC21 钛合金粉末烧结体退火后的抗压强度和屈服强度最好。

3) 置氢 TC21 钛合金粉末模压成形烧结体的氢含量及相组成与原始粉末基本相近, 且无其它元素污染的情况, 真空退火除氢后氢含量达到了安全使用水平, 其中置氢量 0.39% 的烧结体致密效果较好、综合力学性能较高。

#### 参考文献 References

[1] Wang G S, Xu G D. *Proceedings of XITC'S 98*[C], Beijing:

International Academic Publishers, 1999: 1093

[2] Hou Hongliang(侯红亮) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(3): 533

[3] Su Yanqing(苏彦庆) *et al. Materials Science and Technology* (材料科学与工艺)[J], 2005, 13(1): 103

[4] Kerr W R, Smith P R. *Titanium '80 Science and Technology*[C]. Kyoto: TPIC, 1980: 2477

[5] Eliezer D, Eliaz N, Senkov O *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2000, A280: 220

[6] Zhang S Q, Zhao L R. *J Alloy Compd*[J], 1995, 218(2): 233

[7] Cao Xingmin(曹兴民) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2005, 22(4): 16

[8] Zhao Yongqing(赵永庆) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2004, 21(1): 22

[9] Yu Lan(喻 岚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(10): 1622

[10] Tian Yaqiang(田亚强) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2008, 28(5): 32

[11] Ma Shaojun(马少俊) *et al. Journal of Aeronautical Materials* (航空材料学报)[J], 2006, 26(5): 22

[12] Cao Xingmin(曹兴民) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2005(1): 29

[13] Gong Pei(龚 沛). *Structure Evolution on Hydrogen Treatment Processing of TC4 Alloy*(TC4 钛合金氢处理过程中的组织演变)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2005: 11

## Microstructure and Properties of Die Forming and Sintering of Hydrogenated TC21 Alloy Powder

Tian Yaqiang<sup>1</sup>, Hou Hongliang<sup>2</sup>, Ren Xueping<sup>1</sup>

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China)

**Abstract:** The effect of hydrogenation on the microstructure and properties of TC21 alloy by die forming and sintering using hydrogenated powder to produce titanium alloy was researched by means of the room-temperature die forming and sintering in a protection atmosphere. The results show that the TC21 titanium sintered body using hydrogenated powder with hydrogen content of 0.39 wt% by die forming and sintering has a thinner microstructure and higher density, compression strength and compressive yield strength than the others. With hydrogen content increasing, the sheet microstructure gets thinner and finer and the grain size becomes smaller and homogeneous with safe hydrogen content. As a conclusion, the hydrogen content of 0.39wt% is the best for the TC21 titanium alloy sintered body according to the density and mechanical property.

**Key words:** hydrogen content; hydrogenated TC21 alloy powder; die forming; sintered body; microstructure and properties

Biography: Tian Yaqiang, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82376475, E-mail: tyqwylfive@163.com