

# 真空脱气对粉末冶金 $Ti_2AlNb$ 合金力学性能的影响

吴杰<sup>1</sup>, 姚利盼<sup>2</sup>, 卢正冠<sup>1</sup>, 李一平<sup>1</sup>, 崔潇潇<sup>1</sup>, 徐磊<sup>1</sup>

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国航发四川燃气涡轮研究院, 四川 成都 610500)

**摘要:** 采用无坩埚感应熔炼超声气体雾化法制备了成分为  $Ti-22Al-24Nb-0.5Mo$  (原子分数,  $x/\%$ ) 的预合金粉末, 并对预合金粉末的化学成分、表面状态及流动性等进行了表征。通过包套热等静压工艺制备了粉末冶金  $Ti_2AlNb$  合金, 研究了真空脱气对粉末冶金  $Ti_2AlNb$  合金力学性能的影响。结果表明, 超声气体雾化法制备的  $Ti_2AlNb$  合金粉末化学成分批次稳定性好; 从粉末填充的工艺性能方面考虑, 热等静压成形应选取粒度小于  $250\ \mu m$  以下的全粒度分布预合金粉末; 真空脱气处理可减少粉末冶金  $Ti_2AlNb$  合金的孔隙缺陷, 提升合金拉伸性能的稳定性和高温持久寿命。

**关键词:** 真空脱气; 热等静压; 粉末冶金  $Ti_2AlNb$  合金; 孔隙

中图分类号: TF124; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2020)03-020-05

## Effect of Vacuum Degassing on Mechanical Properties of Powder Metallurgy $Ti_2AlNb$ Alloy

Wu Jie<sup>1</sup>, Yao Lipan<sup>2</sup>, Lu Zhengguan<sup>1</sup>, Li Yiping<sup>1</sup>, Cui Xiaoxiao<sup>1</sup>, Xu Lei<sup>1</sup>

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. AECC Sichuan Gas Turbine Research Institute, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** In this work, a  $Ti_2AlNb$  based intermetallic alloy with the composition of  $Ti-22Al-24Nb-0.5Mo$  (atomic fraction,  $x/\%$ ) pre-alloyed powder was produced by electrode induction melting gas atomization, and its chemical composition, surface state and fluidity were characterized. The powder metallurgy (PM)  $Ti_2AlNb$  alloy was fabricated by hot isostatic pressing. The effect of vacuum degassing on mechanical properties of PM  $Ti_2AlNb$  alloy was studied. The results show that the batch stability of chemical composition of  $Ti_2AlNb$  alloy powder is good. Considering the process performance of powder filling, the principle of powder size selection is to select full size distribution pre-alloyed powder with particle size less than  $250\ \mu m$ . Vacuum degassing can reduce the pore defects of PM  $Ti_2AlNb$  alloy. Vacuum degassing can improve the stability of tensile properties and rupture lifetime of PM  $Ti_2AlNb$  alloy at elevated temperature.

**Key words:** vacuum degassing; hot isostatic pressing; powder metallurgy  $Ti_2AlNb$  alloy; porosity

近年来,随着航空工业的发展,轻质高强  $Ti_2AlNb$  合金成为国内外先进航空发动机复杂构件的优选材料之一<sup>[1-3]</sup>。航空发动机复杂构件通常采用精密铸造或锻造+机加工工艺成形。 $Ti_2AlNb$  合金的合金化程度高(高熔点 Nb 元素质量分数超过 40%), 化学活性强, 几乎能与所有坩埚材料发生反应, 精密铸

造难度极大, 而且冶金缺陷会随机出现, 对模壳的制备、稳定性控制、料浆寿命、导热性控制提出了巨大挑战。若利用分体锻造—数控加工—焊接工艺制造  $Ti_2AlNb$  合金复杂构件, 一方面, 内部型腔的焊瘤无法彻底去除, 会影响气动效率; 另一方面, 由于焊缝与母材的显微组织和综合力学性能存在差异, 会造成组件安全系数降低<sup>[4-6]</sup>。粉末冶金近净成形又称“粉末铸造”, 在欧美等地被称为“精密铸造”的升级版, 能够彻底解决精密铸造存在的缩孔、疏松、成分偏析等技术难题以及锻件焊接困难等诸

收稿日期: 2019-12-18

基金项目: 辽宁省博士科研启动基金计划项目(2019-BS-252)

通信作者: 吴杰(1988—), 男, 博士, 助理研究员。

多问题<sup>[7-9]</sup>。

目前,对粉末冶金工艺制备 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的研究主要集中在热等静压工艺参数(时间、温度、压力)、后续热处理制度对材料性能的影响等方面,而针对粉体材料本身特性对粉末合金性能影响的研究较少,比如材料表面状态、粉体本身质量等<sup>[10,11]</sup>。Ti<sub>2</sub>AlNb 粉末既可以用于有缺陷铸件的补焊,也可以采用先进的材料制备技术如机械合金化、粉末热等静压、放电离子烧结、自蔓延高温合成、增材制造等方法将其制备成块体材料。粉末的化学成分、几何形态特性、粒度分布、流动性、表面性能等基本特性会显著影响块体材料的服役性能。粉末冶金近净成形过程中,粉末在制备、转运、存储、填充和封装时不可避免的会接触氧气、氮气和水汽,从而造成预合金粉末间隙元素(如 O、N 和 H)含量增加,而粉末冶金钛合金综合力学性能受这些间隙元素影响显著。为此,采用真空脱气及不脱气这 2 种工艺制备了粉末冶金 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金,分析了真空脱气对粉末冶金 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金拉伸性能及持久寿命的影响,研究结果对于适当控制粉末预处理制度,保证热等静压构件组织和性能的一致性具有重要的工程应用参考价值。

## 1 实验

采用无坩埚感应熔炼超声气体雾化法(electrode induction melting gas atomization, EIGA)制备 Ti-22Al-24Nb-0.5Mo(原子分数,  $x/\%$ )预合金粉末。在大气环境中将 Ti<sub>2</sub>AlNb 预合金粉末装入 2 组圆柱形低碳钢包套内,一组经过填充、振实、真空脱气和封焊等过程得到热等静压坯料,另外一组经过填充、振实和封焊等过程得到热等静压坯料<sup>[7-8]</sup>。真空加热脱气制度为:室温/2 h→150 °C/2 h→400 °C/3 h,脱气全过程真空度优于 10<sup>-2</sup> Pa。脱气设备为自制专用脱气平台,使用复合真空计检测真空度。热等静压致密化成形在 RD(Z)-1-850 型热等静压设备中进行。

采用 ICP 光谱仪对 Ti<sub>2</sub>AlNb 预合金粉末进行化学成分分析。采用 TCH600 系列氧氮氢联合测定仪对预合金粉末中的 H、O、N 气体元素含量进行分析。采用 Shimadzu AG-X 型拉伸试验机进行室温及 650 °C 拉伸性能测试。采用 SANS-GWT105 型高温蠕变持久试验机进行高温持久寿命测试,实验条件为 650 °C/

650 MPa。采用数理统计的方法进行粉末冶金 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金力学性能稳定性研究,拉伸性能测试的每种合金样本数均为 60 只(脱气和不脱气);持久样品数量为 10 只。采用 ESCALAB 250 型 X 光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectrometer, XPS)分析 Ti<sub>2</sub>AlNb 预合金粉末的表面成分,实验中采用 Al 元素的 K<sub>α</sub>射线(1 486.6 eV)作为射线源,并对 Ti<sub>2</sub>AlNb 预合金表面进行溅射处理,其中溅射速率约为 0.1 nm/s(相对于标准的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>样品),溅射时间为 30~800 s,加速电压为 3 kV,Ar<sup>+</sup>电流为 2 μA。所获得的 XPS 谱用 C1s 的标准峰(284.6 eV)进行校正。采用 VersaXRM-500 型显微 CT(X-ray micro computed tomography, Micro-CT)对粉末合金中的孔隙缺陷(如孔的尺寸、三维形貌及连通性等参数)进行定量分析<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预合金粉末性能

表 1 给出了 EIGA 法制备的 5 批次 Ti<sub>2</sub>AlNb 预合金粉末的化学成分。从表 1 可以看出,主要合金元素含量波动较小,均在 GB/T 3620.2—2007 标准要求的误差范围内。Ti<sub>2</sub>AlNb 预合金粉末中气体杂质含量(尤其是 O)保持在比较低的水平。这是通过严格控制海绵钛、中间合金等原材料的杂质气体含量和制粉工艺流程(如母合金熔炼、锻造及雾化制粉等)的氧增量来实现的。

表 1 Ti<sub>2</sub>AlNb 预合金粉末的化学成分( $w/\%$ )

Specimen	Al	Nb	Mo	O	N	H	Ti
1 <sup>#</sup>	10.7	41.7	0.93	0.055	0.013	0.002	2 Bal.
2 <sup>#</sup>	10.7	41.6	0.94	0.055	0.010	0.001	0 Bal.
3 <sup>#</sup>	10.6	41.6	0.93	0.057	0.010	0.000	7 Bal.
4 <sup>#</sup>	10.7	41.9	0.93	0.071	0.018	0.001	4 Bal.
5 <sup>#</sup>	10.2	42.3	0.85	0.060	0.018	0.000	6 Bal.

粉末冶金构件的表面粗糙度与内部致密度不仅与包套、模具尺寸相关,还与粉末的流动性等工艺性能密切相关。粉末粒度分布会显著影响粉末流动性。测试了粒度分别≤75 μm、75~106 μm、106~180 μm、180~250 μm 的 Ti<sub>2</sub>AlNb 预合金粉末在注粉漏斗直径分别为 6、8、10 mm 条件下的流动性,结果如图 1 所示。由图 1 可知,注粉漏斗直径一定时,

粒度越小, 粉末流动性越差; 粉末粒度一定时, 注粉漏斗直径越小, 粉末流动性越差。粉末粒度 $\leq 75 \mu\text{m}$ 时, 即使在 $\phi 10 \text{ mm}$ 的漏斗中依然流动性很差。在

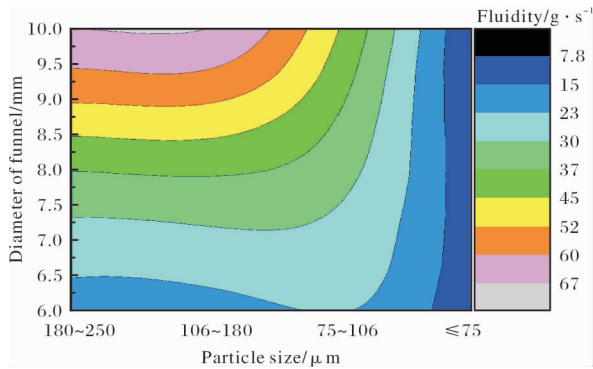


图1 不同粒度 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 预合金粉末的流动性云图

Fig. 1 Contour map of fluidity of  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  pre-alloyed powder in different particle size

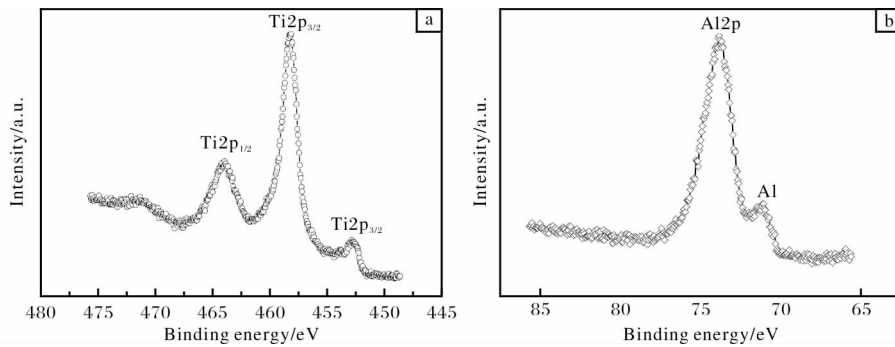


图2  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 预合金粉末表面Ti、Al原子的XPS图谱

Fig. 2 XPS spectra of the surface of  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  pre-alloyed powder: (a) Ti atom; (b) Al atom

## 2.2 真空脱气预处理对力学性能的影响

为了研究真空脱气预处理对粉末冶金 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 合金综合力学性能的影响, 选用固溶态试样进行拉伸测试。对比分析2组各60只拉伸试样的拉伸测试结果。为了对数据统计分析, 引入标准差( $S$ )和离

实际粉末冶金钛合金构件制备过程中, 因模具形状复杂, 内外模具间隙甚至小于 $1 \text{ mm}$ , 这从客观上造成了粒径为 $0 \sim 75 \mu\text{m}$ 的预合金粉末难以注入模具中, 出现“欠铸”现象从而导致模具在热等静压致密化过程中焊缝的“撕裂”, 造成构件失效。因此, 从粉末填充的工艺性能方面考虑, 应选取粒度小于 $250 \mu\text{m}$ 的全粒度分布预合金粉末。

图2为 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 预合金粉末表面Ti、Al原子的XPS图谱。从图2a可见,  $\text{Ti}2\text{p}$ 的XPS图谱上有4个可见峰, 分别对应金属Ti(峰值对应 $454.1 \text{ eV}$ 和 $460.2 \text{ eV}$ )与 $\text{TiO}_2$ (峰值对应 $458.2 \text{ eV}$ 和 $464.1 \text{ eV}$ )。图2b中,  $\text{Al}2\text{p}$ 的XPS图谱上的峰值点为 $73.6 \text{ eV}$ , 所对应Al的氧化形式为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 会阻碍粉末颗粒间形成良好的冶金结合, 影响粉末体的致密化进程<sup>[13]</sup>。

散系数( $C_v$ )2个指标。标准差是一组数据平均值分散程度的一种度量。离散系数是标准差与平均值的比值, 主要反应数据的离散度和稳定性。表2为粉末冶金 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 合金拉伸性能统计分析结果。由表2可知, 经过预处理的粉末合金室温拉伸性能与未进

表2 粉末冶金 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 合金拉伸性能统计分析结果

Table 2 Statistical analysis results of PM  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloy tensile properties

Specimen	Items	Properties at 25 °C			Properties at 650 °C		
		$R_m/\text{MPa}$	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	$A/\%$	$R_m/\text{MPa}$	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	$A/\%$
Degassed PM $\text{Ti}_2\text{AlNb}$	Average value	1 063	1 018	14.0	900	700	7.7
	$S$	30.2	33.1	3.3	22.6	21.5	0.35
	$C_v$	0.028	0.033	0.236	0.025	0.031	0.045
Undegassed PM $\text{Ti}_2\text{AlNb}$	Average value	1 083	1 010	14.1	830	625	4.5
	$S$	29.6	34.2	3.7	54.2	47.0	1.8
	$C_v$	0.027	0.034	0.262	0.065	0.075	0.400

行预处理的样品无明显差别,而且强度稳定性较好, C<sub>v</sub> 值均在 0.027 附近。但 2 种样品的 650 °C 高温拉伸性能存在显著差别,经过脱气预处理的样品不仅强度平均值比未处理样品高 70 MPa 左右,平均高温塑性也提高了 50% 以上,且稳定性更好。数据统计分析表明,粉末真空加热脱气预处理工艺对提升 Ti<sub>2</sub>AlNb 粉末合金的高温性能及其稳定性效果显著。

韩国学者 Y. T. Lee 等人<sup>[14]</sup>在研究粉末真空脱气预处理对粉末冶金 Ti-6Al-4V 合金力学性能影响时发现,粉末颗粒表面吸附的 O 作为间隙元素能够固溶到 Ti-6Al-4V 基体中,采用加热进行真空脱气预处理对粉末冶金钛合金拉伸性能的影响不明显。本研究 2.1 节分析显示, Ti<sub>2</sub>AlNb 预合金粉末暴露在大气中容易发生氧化,而且氧化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>)通常附着在粉末颗粒表面,并不能完全固溶到基体中。为此对经过真空脱气和未经真空脱气的 2 种粉末制备的 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的持久性能进行测试,结果见表 3。从表 3 可以看出,经过真空脱气后,粉末冶金 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的 650 °C/650 MPa 持久性能明显优于未脱气的样品,持久寿命是未脱气样品的 2 倍多。因此,真空脱气预处理对粉末冶金 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的高温持久寿命影响显著。

表 3 粉末冶金 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的持久寿命

Table 3 Rupture life of powder metallurgy Ti<sub>2</sub>AlNb alloy

Specimen	Temperature/Stress	Rupture Life/h
Degassed PM Ti <sub>2</sub> AlNb	650 °C/650 MPa	1.39
Undegassed PM Ti <sub>2</sub> AlNb	650 °C/650 MPa	0.59

粉末冶金产品中不可避免的会出现孔隙缺陷,孔隙尺寸通常为微米级别, X 射线探伤、超声波探伤和荧光探伤等传统的金属材料探伤方法分辨率不够<sup>[12]</sup>,而金相显微镜、扫描电镜等表征技术难以提供完整的材料内孔隙缺陷信息。因此,采用显微 CT 分析了真空预处理对粉末冶金 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金压坯中孔隙分布规律的影响,研究结果见图 3。由图 3 可以看出,经过真空脱气预处理的粉末冶金 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金压坯,其内部孔洞数量相比未处理样品减少,这是由于粉末颗粒表面是一个气固两相界面,真空脱气预处理工艺可使吸附于颗粒表面的气体开始解吸,脱离粉末表面<sup>[15-16]</sup>。因此,为了延长粉末冶金 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金构件的服役寿命,有必要对粉末进行真空脱气预处理。

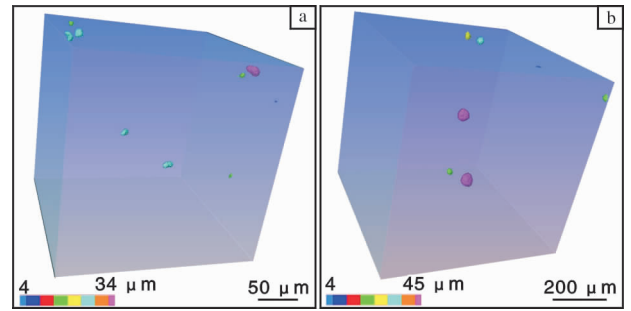


图 3 粉末冶金 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的显微 CT 图像

Fig. 3 Micro-CT images of powder metallurgy Ti<sub>2</sub>AlNb alloy:

(a) undegassed specimen; (b) degassed specimen

### 3 结论

(1) 采用氩气雾化法制备的多批次 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金粉末的气体杂质含量低,化学成分批次稳定性好。从热等静压近净成形工艺的粉末填充性能方面考虑,应选取粒度小于 250 μm 的全粒度分布预合金粉末。

(2) Ti<sub>2</sub>AlNb 预合金粉末暴露在大气中会吸附大气中的杂质气体。对预合金粉末进行真空脱气处理后,粉末冶金 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的孔隙数量少于未脱气样品,综合力学性能和稳定性优于未脱气样品。采用粉末冶金工艺能够获得性能优良的粉末冶金 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金。

### 参考文献

- [1] 杨锐. 钛铝金属间化合物的进展与挑战[J]. 金属学报, 2015, 51(2): 129-147.
- [2] 王清江, 刘建荣, 杨锐. 高温钛合金的现状与前景[J]. 航空材料学报, 2014, 34(4): 1-26.
- [3] 沈军, 冯艾寒. Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金微观组织调制及热成形研究进展[J]. 金属学报, 2013, 49(11): 1286-1294.
- [4] 张绪虎, 单群, 陈永来, 等. 钛合金在航天飞行器上的应用和发展[J]. 中国材料进展, 2011, 30(6): 28-32.
- [5] 张建伟, 李世琼, 梁晓波, 等. Ti<sub>3</sub>Al 和 Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金的研究与应用[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): 336-341.
- [6] 刘咏, 汤慧萍. 粉末冶金钛基结构材料[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2012.
- [7] 吴杰, 徐磊, 卢斌, 等. 粉末冶金 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的制备及持久寿命[J]. 材料研究学报, 2014, 28(5): 387-394.
- [8] 徐磊, 郭瑞鹏, 吴杰, 等. 钛合金粉末热等静压近净成形研究进展[J]. 金属学报, 2018, 54(11): 1537-1552.
- [9] 黄俊, 薛鹏举, 魏青松, 等. Ti6Al4V 合金整体零件的两步热等静压近净成形工艺探究[J]. 中国机械工程,

2015, 26(18): 2539 - 2544.

[10] Guo R P, Xu L, Wu J, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of powder metallurgy Ti-6Al-4V alloy based on heat response[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 639: 327 - 334.

[11] Guo R P, Xu L, Chen Z Y, et al. Effect of powder surface state on microstructure and tensile properties of a novel near  $\alpha$ -Ti alloy using hot isostatic pressing[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 706: 57 - 63.

[12] 王绍钢, 王苏程, 张磊. 高分辨透射 X 射线三维成像在材料科学中的应用[J]. 金属学报, 2013, 49(8): 897 - 910.

[13] 王刚. 粉末冶金 TiAl 合金制备及高温变形行为研究

[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2011.

[14] Lee Y T, Schurmann H, Grundhoff K J, et al. Effect of degassing treatment on microstructure and mechanical properties of P/M Ti-6Al-4V[J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1990, 22: 11 - 16.

[15] Wu J, Xu L, Lu Z G, et al. Microstructure design and heat response of powder metallurgy  $Ti_2AlNb$  alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(12): 1251 - 1257.

[16] Jiang H, Zhang K, Garcia-Pastor F A, et al. Microstructure and properties of hot isostatically pressed powder and extruded Ti25V15Cr2Al0.2C[J]. Materials Science and Technology, 2011, 27(8): 1241 - 1248.

## 行业动态

### “钛合金型材快速脉冲锻打整形设备验证机”项目通过验收

4月28日,由宝鸡钛业股份有限公司(以下简称宝钛股份)与中国重型机械研究院股份公司合作完成的“钛合金型材快速脉冲锻打整形设备验证机”项目通过验收。这是我国企业首次自主开发钛合金型材整形加工装备及工艺,有利于满足我国航空航天对小截面钛合金薄壁型材的需求,打破国外技术封锁和产品垄断。

据了解,该项目于2016年年底实施,通过3年多的艰苦努力,项目组攻克了整机设计集成、主机头高频运动、自动连锁控制、快速均匀加热等关键技术与工艺方法;设备具有结构简单、击打频率高( $\geq 20$ 次/秒)、运行稳定可靠的特点,可满足小截面钛合金型材的高频脉冲锻打加工变形要求。

目前,宝钛股份与中国重型机械研究院股份公司正积极推进工业机的开发研制工作,力争尽快实现钛合金型材脉冲锻打整形的工业化生产。

来源: 陕西日报

### 航天科技四院 7414 厂近净成形钛合金壳体水压试验获得成功

近日,航天科技集团四院 7414 厂首台近净成形钛合金全尺寸壳体水压爆破试验获得成功,爆破强度较原厚管机加-组焊方案提高了 10% 以上,完全满足设计性能的提升要求。此次近净成形钛合金壳体水压试验取得成功,进一步拓展了金属壳体成形方案,也为提升产品性能和后续批量生产奠定了基础。

为实现发动机高质量比,近年来,薄壁钛合金壳体成为设计的重要选项。但该方案存在两大难题:一是原材料利用率低、机加效率低、加工周期长;二是产品安全裕度小,薄壁壳体外部件焊接难度大,焊接质量直接制约壳体承压能力。为此,7414 厂加强了对应用材料的基础性研究,采用近净成形技术,实现了原材料毛坯精化和外部件成形一体化,使薄壁钛合金壳体设计方案中存在的问题得到有效解决。

与原方案相比,该方案在总成本基本保持不变的要求下,可实现原材料毛坯质量减少 40%,毛坯车削工时减少 30%,极大提升了生产效率及生产效益。

来源: 中国航天报

### 嘉翔钛业医用及航空工业用钛毛细管生产线项目一期工程投产

6月19日上午,攀枝花市嘉翔钛业科技有限公司医用及航空工业用钛毛细管生产线项目一期工程正式启动生产。

该项目一期工程可实现年产钛毛细管  $10^5$  m。目前,嘉翔钛业正同步筹划二期工程建设,待全部建成投产后,可实现 0.8 ~ 8 mm 全系列口径钛管的量产,年产值预计超 1 亿元。

来源: 攀枝花日报