

粉末冶金 Ti-Al 系金属间化合物的研究

郎泽保 王亮 贾文军 史金靛 谢飞

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 由于可以制备出组织细小、均匀的 Ti-Al 系金属间化合物材料,粉末冶金技术在 Ti-Al 系金属间化合物材料的应用研究方面具有很强的优势。本文以 Ti-23Al-17Nb(at%) 和 Ti-45Al-2Cr-2Nb-(B, W)(at%) 为例,介绍了粉末冶金技术在 Ti-Al 系金属间化合物材料制备及成形方面的制备工艺、性能和部分样件,展示了 Ti-Al 系金属间化合物材料在航天及武器型号方面良好的应用前景。

关键词 Ti-Al 系金属间化合物,粉末冶金技术,应用研究

Research on Powder Metallurgy Ti-Al Based Intermetallics

Lang Zebao Wang Liang Jia Wenjun Shi Jinliang Xie Fei

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

Abstract Because of capability of preparation for Ti-Al based intermetallics with fine and uniformity microstructures, powder metallurgy processing method has an unique application in preparing Ti-Al based intermetallics. Using the examples of Ti-23Al-17Nb (at%) and Ti-45Al-2Cr-2Nb-(B, W) (at%) alloy, the paper introduces the fabrication, shaping and properties of Ti-Al based intermetallic prepared by powder metallurgy processing, and shows a good prospect of applications in the aerospace areas.

Key words Ti-Al based intermetallics, Powder metallurgy processing, Research of application

0 引言

Ti-Al 系金属间化合物具有相对较低的密度和优良的高温力学性能,是航空航天领域轻质高温结构材料的备选材料之一。目前, Ti-Al 系金属间化合物的研究主要集中在 α_2 -Ti₃Al 和 γ -TiAl 基合金上。一般而言, Ti₃Al 基合金具备比 TiAl 基合金更好的塑性,但服役温度比 TiAl 基合金低 200℃ 左右。然而, TiAl 基合金却拥有 Ti₃Al 基合金无法比拟的优势。它不仅密度小,服役温度高,而且拥有更好的高温抗氧化性能^[1]。此外, TiAl 基合金具有与镍基合金相当的抗蠕变性能和抗氧化性能。这些特点使 TiAl 基合金在航空航天和军事领域具有良好的应用前景。但是, TiAl 基合金是一种有序的 L10 面晶体结构,晶格呈正方点阵,滑移面比较少,从而决定了它存在着比 Ti₃Al 基合金更严重的室温脆性^[2]。

由于粉末冶金工艺可以通过热等静压处理球形预合金粉末得到组织细小、均匀,并且完全致密的部件,因此越来越受到材料研究人员的重视^[3-5]。此

外,采用热等静压工艺,还可以制备用于后续再加工的毛坯, Plansee AG 公司已经通过轧制热等静压后的粉末冶金毛坯制备了厚度为 0.17 mm 的箔材^[6]。本文介绍了 Ti-Al 系金属间化合物的粉末冶金制备工艺、常用性能及其在航天领域方面的应用研究。

1 粉末冶金 Ti-Al 系金属间化合物的制备及性能

1.1 粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 合金

粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 合金材料是利用热等静压技术烧结 Ti-23Al-17Nb 预合金球形粉末的工艺方法得到致密的压坯,然后通过热处理调整压坯的微观组织,确保压坯具备优良的综合性能。在热等静压工艺中,原材料粉末的性能及后期的热处理工艺对粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 的性能具有很大的影响。

1.1.1 Ti-23Al-17Nb 预合金粉末的性能

试验中使用的 Ti-23Al-17Nb 预合金粉末是采用气体雾化法制备的,其化学成分如表 1 所示。粉末的化学成分接近材料的名义成分, O、N 等杂质元素的含量控制得较好。

收稿日期: 2011-11-21

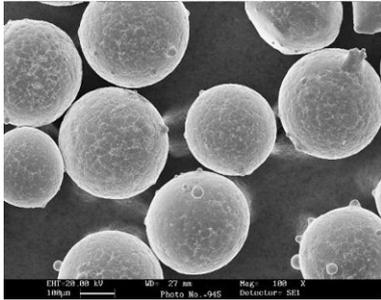
作者简介:郎泽保,1975 年出生,硕士,主要研究粉末钛合金、Ti₃Al 合金及 TiAl 系金属间化合物的制备及成形技术。E-mail: lzb0413@sina.com

表 1 Ti-23Al-17Nb 预合金粉末的化学成分

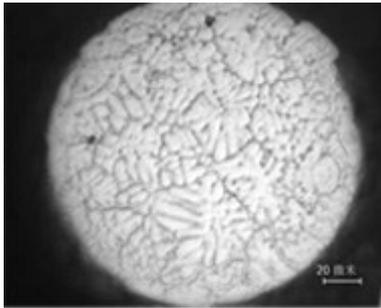
Tab.1 Chemical composite of Ti-23Al-17Nb

pre-alloyed powders						at%
Nb	Al	Fe	C	O	N	Ti
16.82	24.5	0.03	0.005	0.23	0.02	58.55

粉末的形貌决定了粉末的松装密度和振实密度,进而影响合金材料在致密烧结过程中的变形量,因此粉末形态是粉末冶金工艺中重点控制的参数之一,国内外都曾对如何控制粉末形态做了大量的研究^[7~8]。利用扫描电镜对 Ti-23Al-17Nb 预合金粉末的形态和表面状态进行观测,结果如图 1 所示。



(a) 粉末的外观形貌



(b) 粉末表面的微观组织

图 1 气体雾化法制备的 Ti-23Al-17Nb 预合金粉末的形貌及微观组织

Fig.1 Shape and microstructures of as-atomized Ti-23Al-17Nb pre-alloyed powder

从图 1 可以看出, Ti-23Al-17Nb 合金的预合金粉末的形状为球形,有些表面带有微小的行星球。这种粉末的流动性较好,其松装密度和振实密度较高,适于直接进行热等静压致密化成型。

1.1.2 Ti-23Al-17Nb 预合金粉末的热等静压成型

Ti-23Al-17Nb 预合金粉末热等静压用包套材料为不锈钢。在包套内装 Ti-23Al-17Nb 预合金粉末,振动,然后在一定温度条件下除气。最后将除气后的包套进行热等静压处理。Ti-23Al-17Nb 预合金粉末的热等静压工艺为:保温温度为 900 ~ 1 100℃,压力大于 100 MPa,保温时间为 3 ~ 5 h。表 2 是热等静压后 Ti-23Al-17Nb 合金的性能。

表 2 热等静压后 P/M Ti-23Al-17Nb 压坯的拉伸性能

Tab.2 Tensile properties of P/M Ti-23Al-17Nb

alloy prepared by HIP				
热等静压工艺	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta/\%$	E/GPa
HIP1 [#]	735	815	2.0	114
HIP2 [#]	745	815	1.6	121

对热等静压态的 P/M Ti-23Al-17Nb 观测其微观组织,发现其组织比较细小, O 相在 α_2 相周围析出,呈网状分布(图 2)。

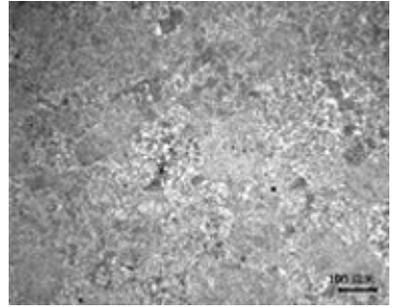


图 2 热等静压后 P/M Ti-23Al-17Nb 的微观组织

Fig.2 Microstructure of P/M Ti-23Al-17Nb alloy prepared by HIP

1.1.3 粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 合金的热处理工艺及性能

作为一种金属间化合物, Ti_3Al 基合金在不同的热处理条件下可以得到不同的组织,进而得到不同的性能^[9~10]。P/M Ti-23Al-17Nb 在热等静压后的强度和伸长率相对较低,需要在 $\alpha_2 + \beta/\text{B} + \text{O}$ 的两相区进行固熔+时效处理。表 3 是经过热处理后的粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 的性能^[11]。

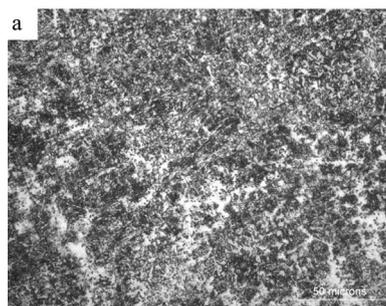
表 3 不同热处理工艺获得的粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 的室温拉伸性能

Tab.3 Tensile properties at room temperature of P/M Ti-23Al-17Nb prepared by different methods of heat treatment

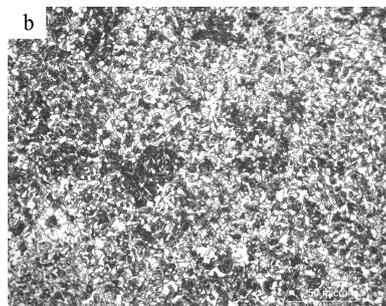
热处理制度	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta/\%$
HT 1 [#]	962	1026	5.8
HT 2 [#]	891	972	3.2
HT 3 [#]	757	866	1.8
HT 4 [#]	736	820	1.3

从表 3 可以看出,随着淬火温度的提高,合金的抗拉强度逐渐提高,由 820 提高到 1 026 MPa,而屈服强度也由 736 提高到 962 MPa。合金的伸长率也随着淬火温度的提高而增加。当固熔温度达到 1 020℃时,材料的伸长率达到了 5.8%。此时,材料的强度和伸长率达到了较好的匹配。图 3 是经过不同热处

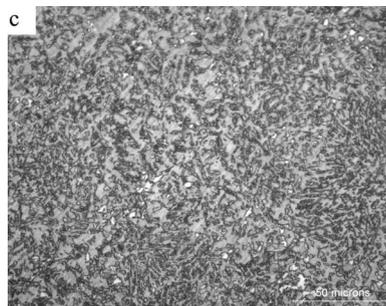
理后粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 的微观组织。



(a) HT1#处理



(b) HT2#处理



(c) HT3#处理



(d) HT4#处理

图3 粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 在不同热处理后的显微组织

Fig. 3 Microstructures of P/M Ti-23Al-17Nb prepared by different heat treatments

对粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 的高温性能进行了测试,结果如表 4 所示,可以看出,在 650℃ 以下,粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 的抗拉强度随着测试温度的提高变化不大,而伸长率和面缩率逐渐增加,但仍没有达到其超塑性温度范围。

表 4 粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 的高温拉伸性能

Tab. 4 Tensile properties of P/M Ti-23Al-17Nb at high temperature

温度/℃	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	δ /%	ψ /%
500	408	496	4.7	3.9
	413	510	3.6	2.4
550	404	466	3.8	2.8
	410	472	5.0	4.3
600	520	585	5.0	9.5
	515	645	8.5	8.5
650	480	575	6.0	12.5
	475	555	4.5	8.5

1.2 粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B,W) 的制备工艺

粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B,W) 的制备也是通过热等静压 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B,W) 预合金球形粉末的方法来制备的。

1.2.1 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B,W) 预合金粉末的性能

TiAl 基合金预合金粉末常用的制备工艺有等离子感应熔炼气体雾化法(PIGA)和电极自耗熔炼气体雾化法(EIGA)。目前,已通过 PIGA 法制备出了用于试验的 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B,W) 球形预合金粉末,粉末的化学成分见表 5^[12]。经分析,粉末中杂质元素 C、H、O 的含量相对于母材略有增加。

TiAl 基合金粉末的形状决定了粉末的松装密度和振实密度,从而对坯料在致密化过程中尺寸变化有很大的影响。因此,很多研究着重研究了如何控制预合金粉末形状^[13]。

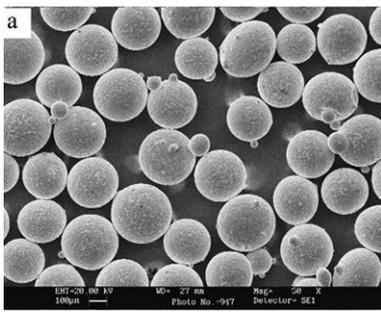
表 5 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B,W) 预合金粉末的化学成分

Tab. 5 Chemical composition of pre-alloyed Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B,W) powders

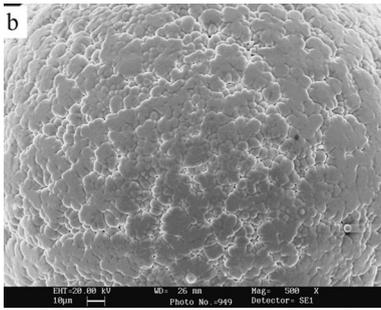
Ti	Al	Cr	Nb	B	W	C	H	N	O
49.2	46.7	1.52	2.05	0.16	0.095	0.012	0.038	0.026	0.129

图 4 是运用 PIGA 法制备的典型的粉末的 SEM 照片。PIGA 法制备的预合金粉末的形状大部分为球形
宇航材料工艺 <http://www.yhelgy.com> 2012 年 第 1 期

形,其中有些粉末带有行星颗粒。测试结果表明这些粉末的振实密度达到了材料理想密度的 64%。



(a) 预合金粉末外形



(b) 预合金粉末表面

图4 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) 预合金粉末的 SEM 照片

Fig.4 SEM micrographs of gas atomized

Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) pre-alloyed powder

1.2.2 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) 预合金粉末的粉末冶金处理工艺

TiAl 基合金致密化成型常用的工艺有热等静压工艺和挤压工艺,而热等静压工艺的应用则更为广泛。因为在热等静压过程中,材料在高温下受到各个方向相同的压力,从而使粉末达到完全致密化;且可近净成型形状比较复杂的部件^[14~16]。在致密化之前,首先在振动的条件下将预合金粉末装入碳钢包套中,在 400 ~ 600 °C 抽真空,并保持一段时间后密闭包套。TiAl 基合金的热等静压温度范围一般在 1 000 ~ 1 300 °C,不同的热等静压温度可以得到不同类型的组织,并且对热等静压后材料的晶粒大小影响很大^[17]。

在研究 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) 的致密化过程中,采用的热等静压工艺为:1 200 °C, 3 h, 压力为 140 MPa。经过热等静压处理后, Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) 材料的组织为等轴晶组织,细小,均匀,但其伸长率很低。一般来讲,具有双态组织或者全片层状组织的 TiAl 基合金在室温下才具有良好的伸长率^[18],因此需要进行热处理改善组织。

在粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) 合金热处理工艺的研究中,分别利用不同的热处理制度制备了具有全片层组织及双态组织的合金,其拉伸性能如表 6 所示。

从表 6 可以看出,具备双态组织的 Ti-46Al-2Cr-

-2Nb-(B, W) 的抗拉强度和伸长率都优于具备全片层组织材料。

两种不同组织状态的粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) 的金相组织见图 5。从图 5 可知,粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) 形成的双态组织相对全片层组织来讲,其晶粒比较细小。细小的晶粒可缩短滑移带长度,减少滑移面位错运动长度和位错堆积,降低了滑移面交截面和晶界处的应力集中,阻止裂纹的产生。此外,等轴晶组织和片层组织之间的界面可以阻碍裂纹的扩展。因此,细小的双态组织表现出了较高的抗拉强度和伸长率。

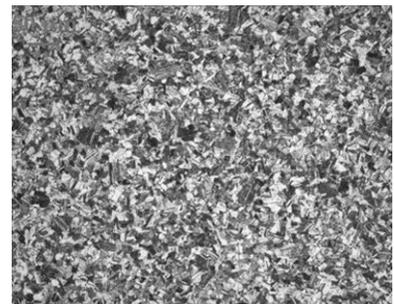
表 6 粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) 的室温拉伸性能

Tab.6 Tensile properties of P/M Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) at room temperature

组织类型	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta/\%$
全片层组织	425	555	1.3
	440	540	1.5
	440	565	1.7
双态组织	470	610	3.1
	475	624	2.9
	471	608	3.0



(a) 全片层组织



(b) 双态组织

图5 粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) 的金相组织

Fig.5 Optical metallographs of P/M

Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W)

1.2.3 高温拉伸性能

对粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) 的高温拉伸性能进行了测试,结果如图 6 所示。

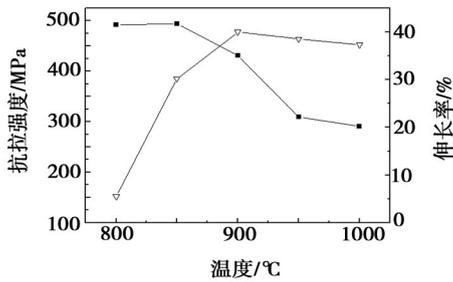


图6 粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) 在 800 ~ 1 000°C 的拉伸性能

Fig. 6 High temperature tensile properties of P/M Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) tested at 800 to 1 000°C

从图6可以看出,粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W)的抗拉强度随温度的变化而发生剧烈变化:800 ~ 850°C,粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W)的强度变化不大;当超过 850°C时,抗拉强度下降明显,并在 1 000°C时,抗拉强度下降到 290 MPa 左右。粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W)的伸长率随着测试温度的升高而增加,尤其当温度由 800°C 上升到 900°C时,伸长率急剧增大,而当超过 900°C之后,伸长率变化不大。

1.2.4 高温持久强度

粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W)在 900°C、持续加载为 170 MPa 下的持久性能做了测试,测试时间为 10 h。试棒没有断裂,表现出了良好的高温持久性能。

1.2.5 抗氧化性

经热处理之后,粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W)也表现出了较好的抗氧化性能。在 900°C下,粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W)的抗氧化性能如图7所示。

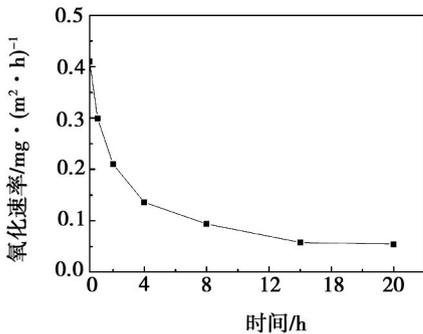


图7 900°C下粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W)的氧化速率与时间的关系曲线

Fig. 7 Diagram of relationship between oxidation rate and oxidation time for P/M Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) at 900°C

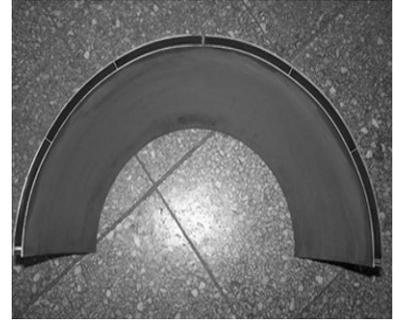
从图7可以看出,粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W)在氧化过程中,其氧化速率是逐渐降低,从开始的 0.41 减少到 0.0541 mg/(m² · h)。经分析,在氧化过程中,粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W)

的表面开始形成了致密的氧化膜,阻碍了氧化的剧烈发生。随着氧化时间的延长,氧化膜的厚度增加,粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W)的氧化速率也越来越慢。

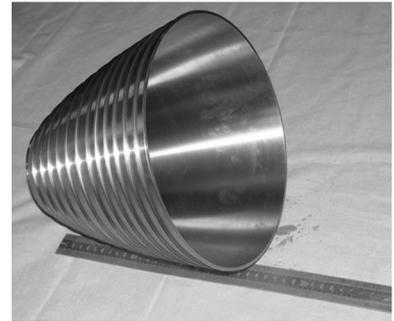
2 粉末冶金 Ti-Al 系金属间化合物

2.1 粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 合金

利用粉末冶金技术可以完成简单形状粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 部件的近净成型,从而可以减少材料消耗和研制周期。目前,已经利用粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 制备了一些典型结构的部件,如图8所示。部分粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 构件已经进行了试车。



(a) 前壳体



(b) 喷管延伸段

图8 粉末冶金 Ti-23Al-17Nb 合金部件

Fig. 8 Some Ti-23Al-17Nb parts made by powder metallurgy processing

2.2 粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W)

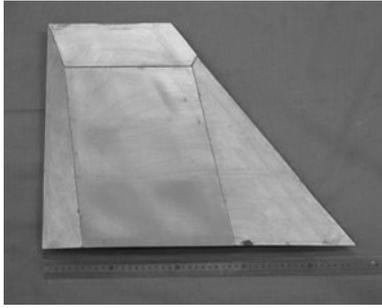
在航空航天领域,粉末冶金 γ -TiAl 系合金主要应用的部位有舱体、薄壁夹层结构和发动机等部位。根据粉末冶金 γ -TiAl 系合金的特点,利用热等静压技术和钎焊技术成功研制了粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W)壳体、薄壁筒形件、夹层结构等典型结构,如图9所示^[19]。



(a) 壳体



(b) 舱体



(c) 夹层结构

图9 粉末冶金 Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) 典型样件

Fig.9 Typical parts of Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W) made by powder metallurgy processing

3 结论

(1) 利用粉末冶金技术制备的 Ti_3Al 基合金 (Ti-23Al-17Nb) 具有良好的综合性能, 其抗拉强度在 500 ~ 650°C 变化不大。

(2) 对于粉末冶金 TiAl 基合金 [Ti-46Al-2Cr-2Nb-(B, W)] 来讲, 其双态组织在室温下的伸长率要优于全片层组织, 并且在 900°C 具备了良好的力学性能和出色的高温抗氧化性能。

(3) 利用粉末冶金技术, 制备了多种粉末冶金 Ti-Al 系金属间化合物的典型构件, 部分构件已经进行了热试车, 具备了在航空航天等型号中应用的条件。

参考文献

[1] Kim W Y. Microstructural evolution and mechanical properties of a forged gamma titanium aluminide alloy[J]. Acta Metall. Mater., 1992, 40(6): 1121-1134

[2] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 718-736

[3] Yolton C F, Kim Y M, et al. Powder metallurgy processing of gamma titanium aluminide [C]// Kim Y, Helmut Clemens, Rosenberger A H eds. Gamma Titanium Aluminide 2003, Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society, 2003: 233-240

[4] Rainer Gerling, Helmut Clemens, Frank-Peter, et al. PM-process of an advanced γ -TiAl alloy: technologies, microstructures and mechanical properties[C]// Hemker K J, Dimiduk D M, Clemens H, eds. Structural Intermetallics 2001. Wyoming:

The Minerals, Metals & Materials Society, 2001: 139-148

[5] Habel U, Yolton C F, Moll J H. Gas atomized γ -Titanium Aluminide based alloys processing, microstructure and mechanical properties[C]// Kim Y W, Dimiduk D M, Loretto M H ed. Gamma Titanium Aluminide 1999. Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society, 1999: 301-306

[6] Le-Holm R, Clemens C, Kestler H. Powder metallurgy (PM) gamma-based titanium aluminide structures for use in various high temperature aerospace applications [C]// Kim Y W, Dimiduk D M, Loretto M H ed. Gamma Titanium Aluminide 1999. Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society, 1999: 25-33

[7] 徐瑞, 崔玉友, 李东, 等. 气体雾化 Ti_3Al 基合金的颗粒特征与结晶形貌[J]. 材料研究学报, 1993, 9(3): 228

[8] 赵永蹇, 兰涛, 张宝惠, 等. 快速凝固 Ti_3Al 基合金粉末性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1992, 21(6): 40

[9] Gogia A K, Nandy T K, Muraleedharan K, et al. The effect of heat treatment and niobium content on the room temperature tensile properties and microstructure of Ti_3Al -Nb alloys[J]. Materials Science and Engineering, 1992, A159: 73

[10] 脱祥明. Ti_3Al 基合金热处理工艺与显微组织和性能之间的关系[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992: 132

[11] Lang Zebao, Zhang Xuhu, Wang Liang, et al. Effect of quenching temperature on microstructures and tensile properties of PM Ti-23Al-17Nb[J]. Advanced Materials Research, 2011, 279: 10-15

[12] 郎泽保, 崔玉友, 王亮, 等. TiAl 系金属间化合物球形预合金粉末制备及粉末冶金工艺研究[J]. 宇航材料工艺, 2007, 37(6): 70-73

[13] Gerling R, Schimansky F P, Clemens H. Powder production techniques and P/M processing routes for gamma titanium aluminides[C]// Kim Y W, Helmut Clemens, Rosenberger A H ed. Gamma Titanium Aluminide 2003. Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society, 2003: 233 ~ 240

[14] 周科朝. TiAl 基金属间化合物的成形技术研究[D]. 中南大学, 1998

[15] 刘咏, 黄伯云, 周科朝, 等. 粉末冶金 γ -TiAl 基合金的最新进展[J]. 航空材料学报, 2001, 21(4): 50-55

[16] 欧阳洪武, 刘咏, 贺跃辉, 等. 粉末冶金 TiAl 合金排气门的研制[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(2): 334-337

[17] Ulrike Habel, McTiernan B J. HIP temperature and properties of a gas-atomized γ -titanium Aluminide alloy[J]. Intermetallics, 2004, 12: 63-68

[18] Kim Y W. Gamma Titanium Aluminide: their status and future[J]. JOM, 1995, 47(7): 39-41

[19] 郎泽保, 于峰, 毕建勋, 等. 粉末冶金 γ -TiAl 系合金的性能及成形工艺[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(2): 83-86

(编辑 任涛)