

钨对 TiH_2 粉末冶金高温钛合金 高温塑性的影响

马 兰, 杨绍利, 李俊翰, 朱钰玲

(攀枝花学院钒钛学院, 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 采用氢化钛为原料粉末冶金法制备高温钛合金, 探究在变形温度为 $750 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 、变形量为 50%、应变速率为 0.1 s^{-1} 和 1 s^{-1} 的压缩条件下, 不同钨含量对高温钛合金高温塑性的影响。结果表明, 合金在高温压缩后整体组织类似于网篮组织, α 相片层间距明显减少, 晶粒有所细化, 应变速率较低时 (0.1 s^{-1}), 钨可提高合金的流变应力。当钨含量为 0.5% 时, 合金最大流变应力为 423.1 MPa; 当应变速率较高时 (1 s^{-1}), 随着钨含量的增加, 其流变应力先增加后减少, 当钨含量为 0.5% 时, 合金流变应力最大为 505 MPa。

关键词: 高温钛合金; TiH_2 ; 粉末冶金; 钨; 热压缩性能

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)04-0041-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.04.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of Tungsten on High Temperature Plasticity of High Temperature Titanium Alloy by TiH_2 Powder Metallurgy

Ma Lan, Yang Shaoli, Li Junhan, Zhu Yuling

(College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Sichuan Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: In this paper, titanium hydride (TiH_2) was used as raw material to prepare high-temperature titanium alloys by powder metallurgy. The effect of tungsten content on high temperature plasticity of the prepared Ti alloy was explored at deformation temperature of $750 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$, deformation amount of 50%, and strain rate of 0.1 s^{-1} and 1 s^{-1} . The results show that the overall structure of the alloy after high-temperature compression is similar to the mesh basket structure with the layer spacing of α phase significantly reduced, and the grain is refined. When the strain rate is low (0.1 s^{-1}), tungsten can increase the flow stress of the alloy. At the tungsten content of 0.5%, the maximum flow stress of the alloy is 423.1 MPa. When the strain rate is higher (1 s^{-1}), the flow stress increases first and then decreases as the tungsten content increases. At the tungsten content of 0.5%, the maximum alloy flow stress is 505 MPa.

Key words: high temperature titanium alloy, TiH_2 , powder metallurgy, tungsten, hot compression properties

0 引言

钛及钛合金是重要的金属材料, 攀枝花具有丰

富的钛资源, 利用钛资源生产钛合金、钛材及钛产品已经成为当前经济社会发展的必然方向^[1-3]。高温钛合金具有密度低、强度高、高温抗氧化性能好等优

收稿日期: 2020-07-03

基金项目: 四川省科技计划资助(2018FZ0090); 绿色催化四川省高校重点实验室开放基金资助(LYJ1909)。

作者简介: 马 兰(1972—), 女, 四川资阳人, 教授, 主要从事钒钛资源综合利用及钒钛新材料新技术研究, E-mail: 463306103@qq.com。

点,被广泛用于航空领域的发动机、压气机盘等零部件^[1]。高温钛合金常用制备方法为熔炼法,该方法能耗较大,且容易产生偏析。目前采用粉末冶金法制备高温钛合金是国内外研究热点。美国 GE 公司采用快速凝固粉末冶金法制备高温钛合金,在 700 ℃ 下,该合金的抗氧化性要高于传统的高温钛合金,在热稳定性方面缺少数据^[2]。丁超^[3]等人采用钛粉制备 Ti600 高温钛合金,该合金氧含量较高,缺少高温性能数据。

钨元素作为合金的添加剂,可促进片层结构的形成,提高合金的强度,改善热强性^[4],但钨的熔点较高,在烧结过程中很难充分熔化,容易产生钨的夹杂和偏析。目前关于钨对高温钛合金高温性能的研究较少,故笔者采用氢化钛为原料,粉末冶金法制备高温钛合金,探究钨元素对合金高温塑性的影响,以期后续高温钛合金的研究提供参考。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验所制合金成分为 Ti-6.5Al-2.7Sn-4Zr-0.4Mo-0.4Si,钨含量分别为 0%、0.5%、1%。所用氢化钛粉粒径为 45 μm,购自湖南某材料公司,其化学成分见表 1。其它元素粉末购自河北某材料公司,表 2 为其它合金粉末的纯度及粒径。

表 1 氢化钛化学成分

Table 1 Chemical composition of titanium hydride %

Ti	H	O	C	N	Fe
95.4	4.4	0.12	0.027	0.027	0.026

表 2 合金粉末纯度及粒径

Table 2 Purity and particle size of alloy powder

名称	纯度/%	粒径/μm
Al	99.9	75
Sn	99.9	75
Zr	99.9	48
Mo	99.9	48
Si	99.9	75
W	99.9	48

1.2 试验方法

将试验原料混匀后采用冷等静压机成型,成型压力为 240 MPa,时间为 180 s。采用真空气氛烧结炉进行烧结,在真空度为 5×10^{-3} Pa 时开始加热,烧结温度为 1 150 ℃,烧结时间为 4 h,随后随炉冷却至室温,得到合金。采用 THERMECMASTOR-100KN 热模拟试验机对合金进行高温压缩测试,试

样尺寸为 $\varnothing 8 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$,变形温度为 750、800、850、900 ℃,应变速率为 0.1、1 s^{-1} ,变形量为 50%。测试采用真空感应加热,先抽真空至 5 Pa,升温速率为 10 ℃/s,达到变形温度后,保温 30 s 开始进行压缩,压缩结束后充入氩气快速冷却至室温以保留高温组织,压缩结束后,采用 1% HF+4% HNO₃ 对合金腐蚀,进行显微组织观察。

2 试验结果与分析

2.1 压缩前 W 含量对合金显微组织的影响

图 1 为压缩前不同 W 含量合金的显微组织,由图 1 可以看出,随着 W 含量的增加,组织中条状的 α 相逐渐减少,这是因为 W 是较强的 β 相稳定元素,W 含量的增加会显著提高 β 相的稳定性,抑制 β 相向 α 相转变^[5],故 W 含量越高,析出的 α 相越少。对比图 1(a)、(b)、(c) 可以看出,随着 W 含量的增加,组织中孔隙也逐渐增加,这是由于 W 作为高熔点物相,扩散速率较慢,在烧结过程中容易产生 W 的金属夹杂,阻碍其他原子的扩散,阻碍孔隙闭合,从而使组织中孔隙较多。

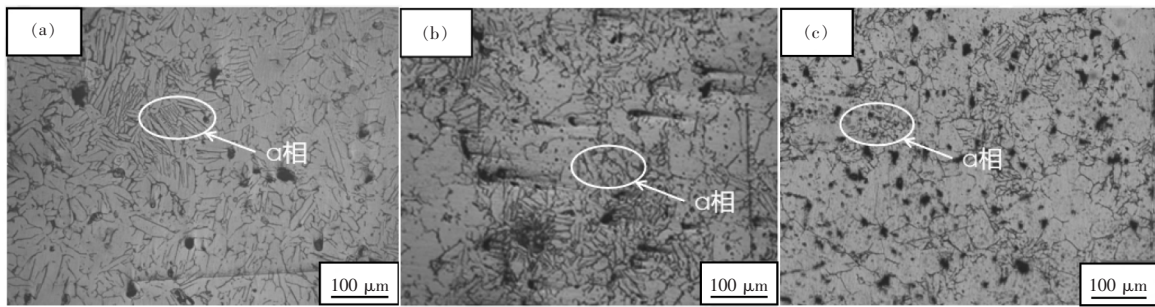
2.2 应变速率为 0.1 s^{-1} 时 W 元素对合金高温塑性的影响

图 2 为应变速率 0.1 s^{-1} 时不同 W 含量合金在不同变形温度的流变应力—应变曲线。

由图 2 可以看出,在高温压缩的过程中,流变应力—应变曲线可分为弹性变形阶段和塑性变形阶段,随着应变的增加,流变应力迅速增加至屈服点,达到最高值,这一阶段为弹性变形阶段,流变应力迅速增加的原因是在这一阶段产生了加工硬化的现象^[6];随后随着应变的增加,进入塑性变形阶段,在塑性变形阶段,流变应力随着应变的逐渐增加趋于稳定。趋于稳定的主要原因是在这一阶段材料被压缩,组织中被破碎的晶粒发生动态再结晶,使性能有所下降,下降的部分与加工硬化相互抵消,达到平衡状态。

图 3 为不同 W 含量合金在应变速率为 0.1 s^{-1} 时不同变形温度下的压缩样品,可见合金经过高温压缩,被压成圆盘状。

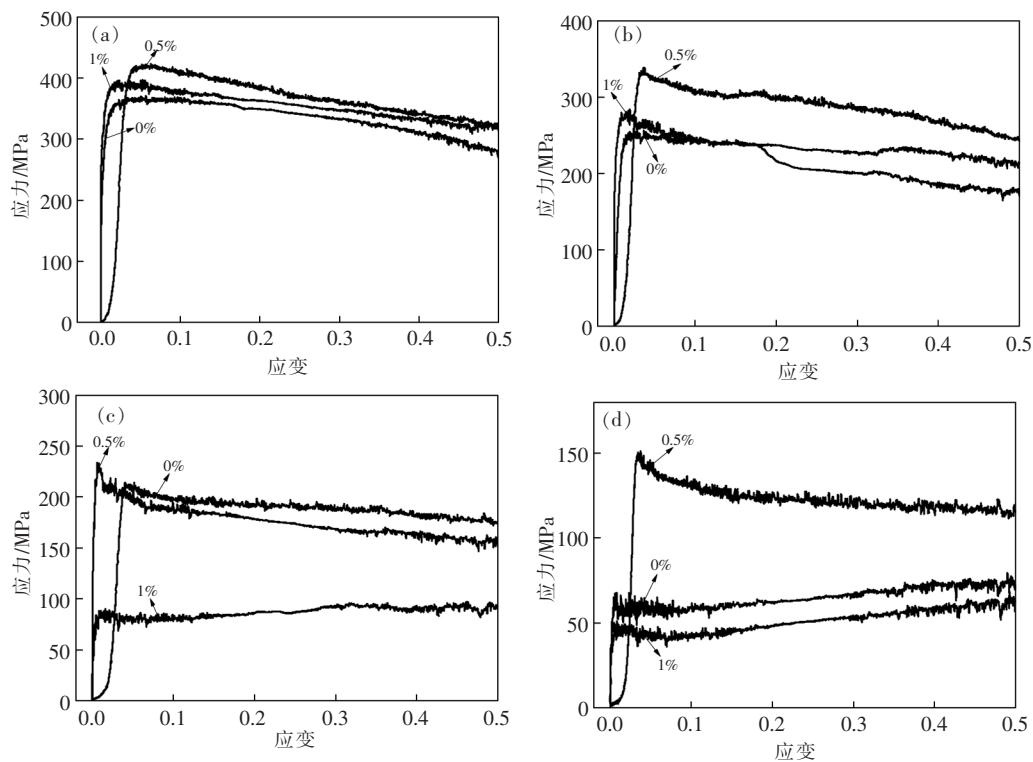
图 4 为应变速率 0.1 s^{-1} 时不同 W 含量合金在不同变形温度下的最大流变应力,由图 5 可以看出,随着变形温度的增加,不同 W 含量合金的流变应力均下降,这是由于变形温度的升高导致动态再结晶,使合金获得更多的能量,在压缩时滑移系快速增加,应力减小。



(a)0%W;(b)0.5%W;(c)1%W

图1 压缩前不同 W 含量合金的显微组织

Fig. 1 Microstructure of alloys with different W content before compression



(a)750 °C;(b)800 °C;(c)850 °C;(d)900 °C

图2 应变速率 0.1 s⁻¹ 时不同 W 含量合金在不同变形温度下的流变应力—应变曲线Fig. 2 Stress-strain curves of alloys with different W content at strain rate of 0.1 s⁻¹, at different deformation temperatures

由图4可以看出,在750 °C下,W含量为0.5%时,合金的流变应力最大为423.1 MPa,随着变形温度的增加,合金高温塑性较加W前均有提高,800 °C时,提高幅度最大为95.3 MPa。W含量为1%时,在750 °C下,流变应力最大为382.5 MPa,800 °C时,流变应力最大为267.2 MPa,说明W的加入能提高合金的高温塑性。但当变形温度提高到850 °C以上时,W的加入会降低合金的高温塑性。

图5为应变速率0.1 s⁻¹时不同W含量合金在不

同变形温度下的显微组织,对比合金压缩前的显微组织可以看出,压缩后的组织类似于网篮组织,晶粒在纵向被压缩,在横向被拉长,α相片层间距明显减少,组织有所细化,片层相互交叉叠加,部分相片层趋于平行,部分相片层扭转,这是由于在压缩过程中,存在内部压力与剪切力,两者相互作用,使晶粒发生不同程度的移动和变形。同时组织中出现了细小的再结晶α晶粒,这是由于在高温环境下,材料强度降低,在加载过程中,片层组织更易破坏,容易发生再结晶现象。

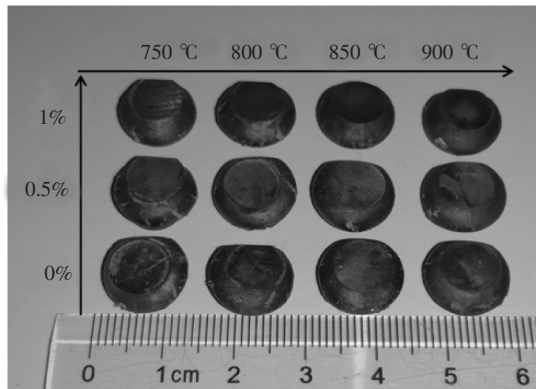


图3 应变速率为 0.1 s^{-1} 时不同W含量合金在不同变形温度下的压缩样品

Fig.3 Compression samples with a strain rate of 0.1 s^{-1} and different W content at different deformation temperatures

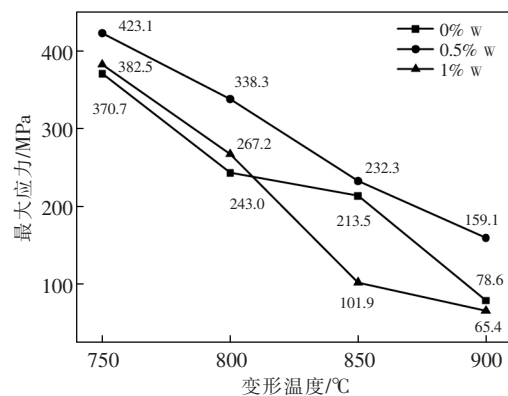


图4 应变速率 0.1 s^{-1} 时不同W含量合金在不同变形温度下的最大应力

Fig.4 Maximum stress of alloys with different W content at strain rate 0.1 s^{-1} , at different deformation temperatures

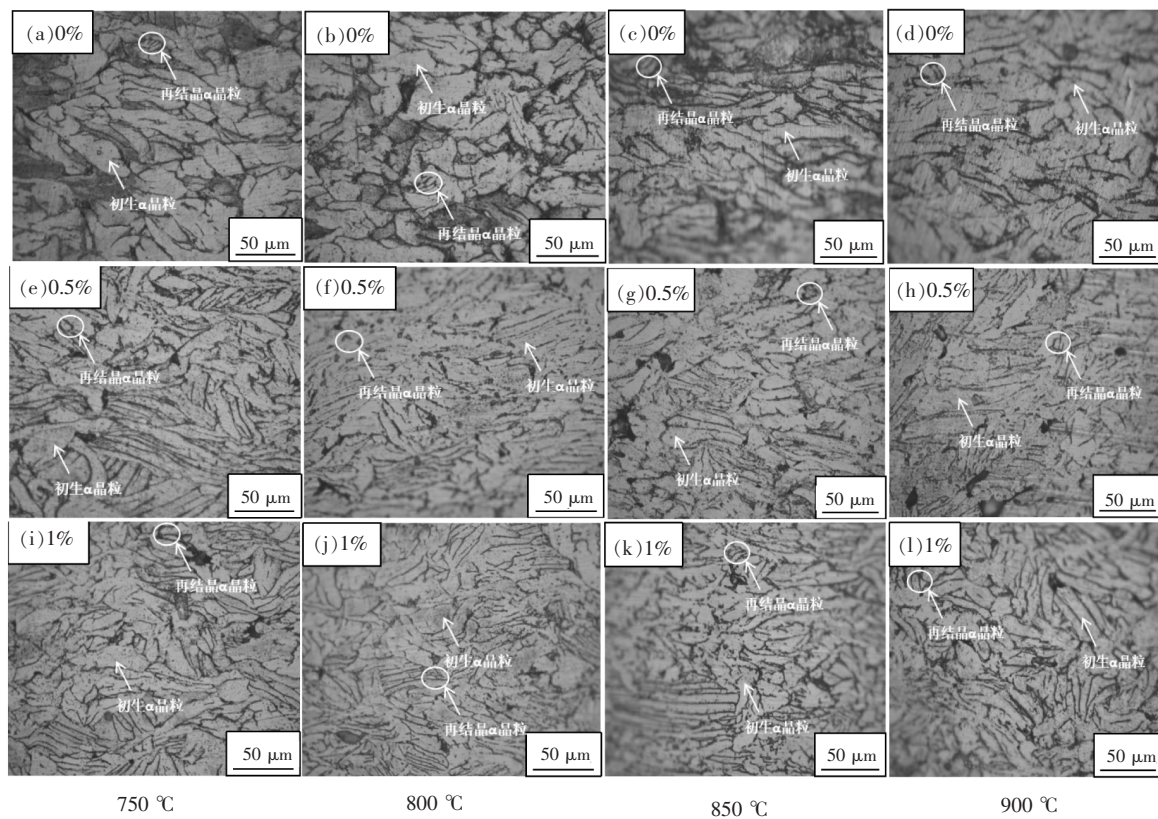


图5 应变速率 0.1 s^{-1} 时不同W含量的合金在不同变形温度下的显微组织

Fig.5 Microstructure of alloys with different W content and strain rate of 0.1 s^{-1} at different deformation temperatures

对比图5可以看出,在同一变形温度下,加W压缩后组织中晶粒纵向和横向变形程度增加, α 相片层间距减小较为明显。随着变形温度的增加,初生 α 相数量减少,晶粒有所细化,这是由于变形温度的增加,会促使原子扩散并跃迁进入新相^[9-10],使

初生 α 相溶解在 β 相中,初生 α 相所占比例及晶粒尺寸均减小。

2.3 应变速率为 1 s^{-1} 时W元素对合金高温塑性的影响

图6~8为不同W含量的合金在应变速率 1 s^{-1}

时不同变形温度下的流变应力—应变曲线、压缩样品和最大应力。由图 6 可以看出,应变速率较高时的应力—应变曲线变化趋势与在应变速率较低时的变化趋势大体一致,均存在弹性变形阶段和塑性变形阶段。在高的应变速率下(1 s^{-1}),合金的流变应力在不同变形温度下均有提高,这是因为应变速率

由 0.1 s^{-1} 增加至 1 s^{-1} ,其变形时间缩短较多,在压缩时相同时间内产生的位错急剧增加,由于位错的增加使晶粒在短时间内无法协调应力,使合金组织中应力集中,从而导致流变应力增大。导致合金内部出现应力集中现象屈服点上升,应变率硬化作用明显。

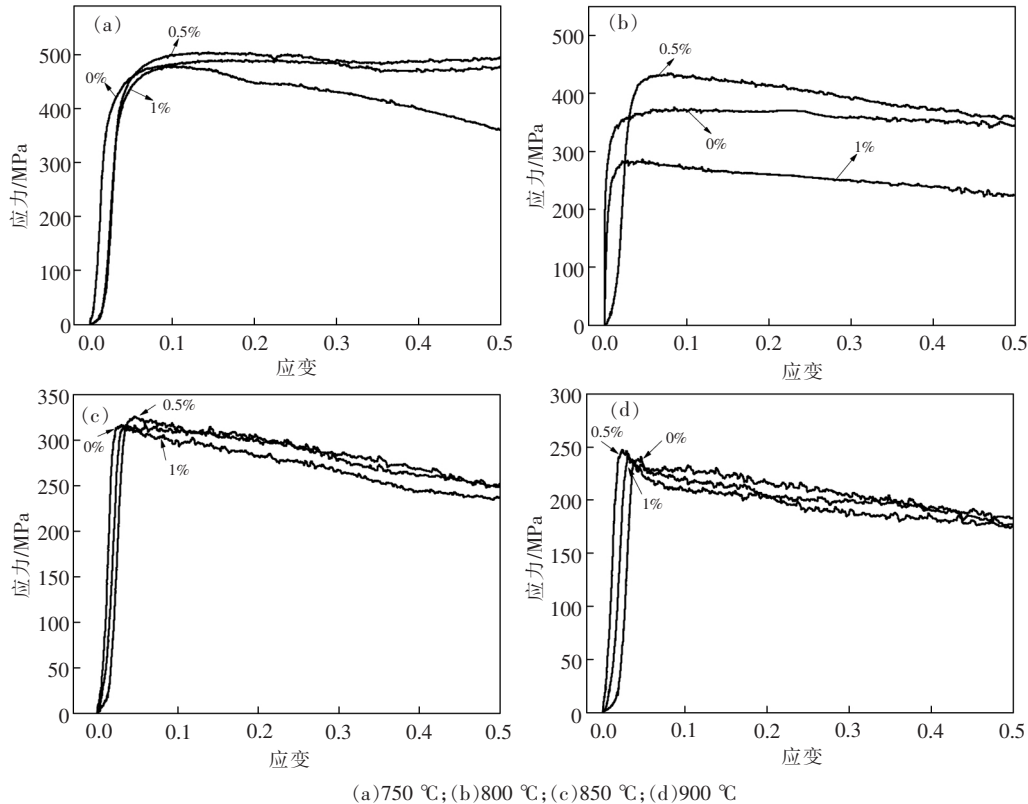


图 6 应变速率 1 s^{-1} 时不同 W 含量合金在不同变形温度下的应力—应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of strain rates of 1 s^{-1} for alloys with different W content at different deformation temperatures

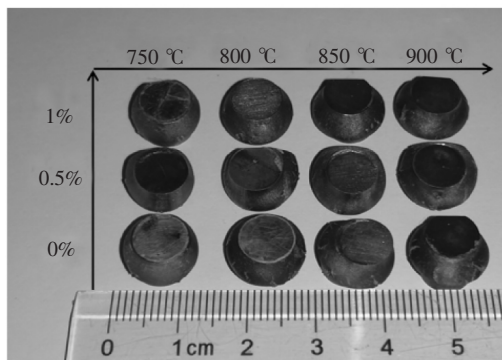


图 7 应变速率为 1 s^{-1} 时不同 W 含量合金在不同变形温度下的压缩样品

Fig. 7 Compression samples with a strain rate of 1 s^{-1} and different W content at different deformation temperatures

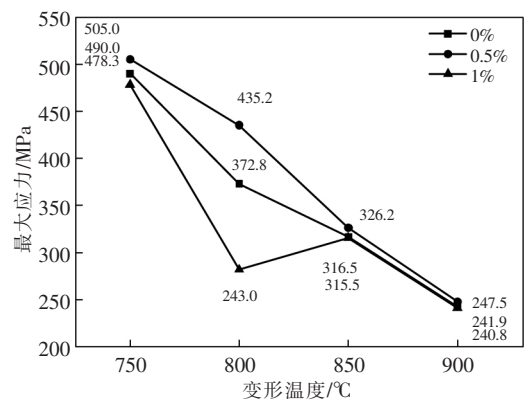


图 8 应变速率 1 s^{-1} 时不同 W 含量的合金在不同变形温度下的最大应力

Fig. 8 Maximum stress of alloys with different W content at a strain rate of 1 s^{-1} , at different deformation temperatures

图7为不同W含量合金在应变速率为 1 s^{-1} 时不同变形温度下的压缩样品,对比图3可以看出,压缩速率的提高对压缩合金样品宏观形貌影响不大,均为圆盘状。

图8为不同W含量的合金在应变速率 1 s^{-1} 时不同变形温度下的最大应力。由图8可以看出:在应变速率较高的情况下,W含量为0.5%时,在变形温度为 $750\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,均能提高合金的高温塑性,在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时流变应力最大,为 505 MPa ,但随着变形温度的提高,W对合金高温塑性影响逐渐变小。

徐雪峰^[1]等人对近 $\alpha\text{Ti-6321}$ 钛合金进行了压缩试验,在应变速率 1 s^{-1} 时,该合金在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,应力值约为 410 MPa , $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,应力值约为 240 MPa ,对比图9可以看出,W含量为0.5%的合金的高温性能略高于Ti-6321钛合金(410 MPa)。W含量为1%时,在变形温度为 $750\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时会降低高温塑

性,应力降低的主要原因是,W含量为1%时,组织中存在较多的孔隙,在快速压缩的过程中,合金抵抗变形能力下降,导致应力下降。

图9为应变速率 1 s^{-1} 时不同W含量合金在不同变形温度下的显微组织,可以看出,应变速率的增加对显微组织的影响较小,组织均由大量的初生 α 晶粒与少量的再结晶 α 晶粒组成。

由图9可以看出, α 相条状较多,且存在相互交错的现象,这是由于应变速率较高,热变形过程所用时间较短,单位时间内位错急剧增加,位错交滑移来不及快速完成,从而出现相互交错的现象。由图9也可以看出,加W的合金,在高温压缩后的组织较细小,横向被拉长现象更为显著,这是因为压缩过程中, α 相被不同程度地破碎,W作为活性元素可以降低比界面能^[12],从而可以降低形核功,提高形核率,促使 α 相向更多的方向结晶而降低其片层间距,细化晶粒组织。

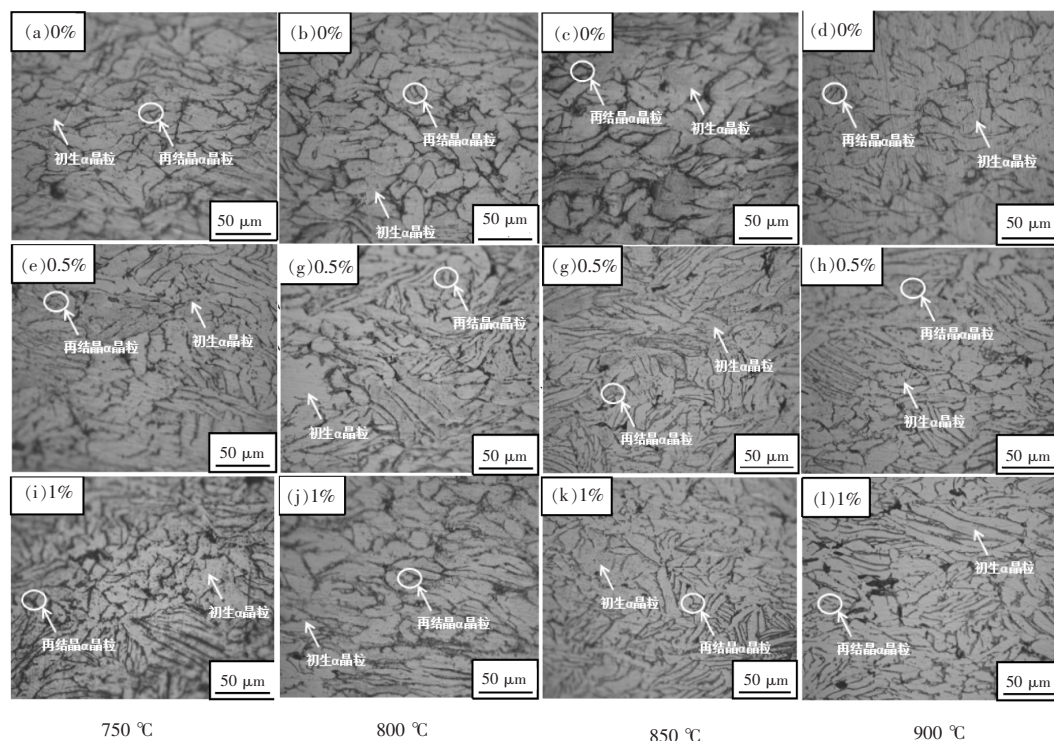


图9 应变速率 1 s^{-1} ,不同W含量合金在不同变形温度下的显微组织

Fig.9 Microstructures of alloys with different W content at a strain rate of 1 s^{-1} , at different deformation temperatures

3 结论及建议

1) W元素的加入可细化晶粒,在烧结过程中阻碍晶界移动,使组织中的孔隙较多。

2) 0.5% W元素的加入可提高合金的高温塑

性,在同一压缩条件下,其高温性能略高于Ti-6321合金(410 MPa),最大流变应力可达 505 MPa 。

3) 本文压缩试验的变量较少,下一步可增加变形温度和应变速率,建立不同W含量 TiH_2 粉末冶金高温钛合金的本构方程。

参考文献

- [1] Li Junhan, Sun Ning, Ma Lan, *et al.* Study on the mineralogical characteristics of titanomagnetite of V-Ti magnetite ore in Panxi region [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(5): 98-105.
(李俊翰, 孙宁, 马兰, 等. 攀西某钒钛磁铁矿中钛磁铁矿的矿物特征研究 [J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(5): 98-105.)
- [2] Li Junhan, Sun Ning, Wu Mei. Research on strength properties of vanadium-titanium magnetite tailings pellets with carbon-containing [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(6): 90-95.
(李俊翰, 孙宁, 吴玫. 钒钛磁铁矿尾矿含碳球团强度性能研究 [J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(6): 90-95.)
- [3] Du Zhaoxin, Ma Yan, Liu Fei, *et al.* The influences of process annealing temperature on microstructure and mechanical properties of near β high strength titanium alloy sheet [J]. Materials (Basel, Switzerland), 2019, 12(9): 29-32.
- [4] Ivanov A, Orlov A, Golubovskii E. The influence of thermomechanical processing on the structure and mechanical properties of rods made of high-strength titanium alloys of different classes [J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 5: 39-60.
- [5] Ding Chao, Zou Liming, Liu Xin, *et al.* Effects of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of Ti600 alloy fabricated by powder metallurgy [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2019, 24(1): 8-14.
(丁超, 邹黎明, 刘辛, 等. 烧结温度对粉末冶金 Ti600 合金组织与力学性能的影响 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2019, 24(1): 8-14.)
- [6] Wu Yucheng, Wang Fengtao, Ren Rong, *et al.* Effect of W addition on microstructure and properties of TiAl alloy prepared by mechanical alloying [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2007(S1): 58-61, 75.
(吴玉程, 汪峰涛, 任榕, 等. 添加 W 对机械合金化 TiAl 合金显微组织和性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2007(S1): 58-61, 75.)
- [7] Zhang Wengjing. The study on microstructure and mechanical properties of Ti-Al-Sn-Mo-Nb-W-Si short-term using high temperature titanium alloy [D]. Shenyang: Northeastern University, 2016.
(张文婧. 短时高温用 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Nb-W-Si 系钛合金组织与性能研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2016.)
- [8] Yang Minghua. Composition optimization and microstructure properties of high temperature titanium alloy for short-term use at 650 ~ 700 °C [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
(杨明华. 650 ~ 700 °C 短时用高温钛合金成分优化及组织性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.)
- [9] Ramachandra C, Singh V. Effect of silicide precipitation on tensile properties and fracture of alloy Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si [J]. Metallurgical Transactions A, 1985, 16(2): 227-231.
- [10] Sansoz F, Ghonem H. Fatigue crack growth mechanisms in Ti6242 lamellar microstructures: influence of loading frequency and temperature [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34A: 2565-2577.
- [11] Xu Xuefeng, Wang Lin, Cheng Xingwang, *et al.* Research on high temperature mechanical properties and microstructure of Ti6321 titanium alloy [J]. Chinese Journal of Stereology and Image Analysis, 2019, 24(2): 118-125.
(徐雪峰, 王琳, 程兴旺, 等. Ti6321 钛合金高温力学性能和显微组织的研究 [J]. 中国体视学与图像分析, 2019, 24(2): 118-125.)
- [12] Zhang Zhimin, Ren Luying, Xue Yong, *et al.* Microstructure evolution of hot deformation Ti-6Al-4V titanium alloy during hot deformation [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(3): 820-826.
(张治民, 任璐英, 薛勇, 等. 热等静压 Ti-6Al-4V 钛合金热变形微观组织演变 [J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(3): 820-826.)

编辑 杨冬梅

河钢承钢钒铝合金制造技术获国家发明专利

(2020年7月31日消息)7月份,河钢承钢自主研发的钒铝合金的电铝热冶炼方法获国家发明专利授权,进一步巩固了公司在钒钛冶炼技术方面的领先地位。截至目前,公司获得专利授权988项,其中钒钛专利188项。

此发明通过控制引燃过程的工艺,能够保证完全引燃反应,防止内部有未反应生料。采用控制补热过程的工艺,可延长高温还原反应时间,保证还原反应完全。通过控制排气过程,实施电流分阶段梯度降低的送电制度,利用电流及电压的作用,使合金内的气体慢慢排出,防止内部氧化及气孔产生。此项技术能够通过不同电压、电流的作用,控制电铝热法冶炼钒铝合金的反应过程,使合金中产生的气体能够及时排出,有效解决了冶炼过程中产生的产品氧化及夹渣问题,提高了钒铝合金的产品质量。

(摘自 <http://www.cdsteel.cn/main/NewsView.asp?ID=4416&SortID=10>)