氢化钛粉末冶金制备的近 α 型 Ti-1100 合金的高温压缩性能

朴荣勋*,朱文进,吕顺顺

(安徽理工大学,安徽淮南 232001)

摘 要:以氢化钛粉为原料,采用粉末冶金法-热等静压法制备高温钛合金 Ti-1100,并进行了等温压缩试验,通过压缩样品应力应变曲线进行压缩变形行为分析,再结合 Arrhenius 双曲正弦本构模型建立热压缩本构方程。通过应力应变曲线分析,发现应变速率在 0.01 s^{-1} 时,所有样品在加工硬化后均表现出稳态流变行为;而应变速率为 1 s^{-1} 、温度在 $900 \, ^{\circ}$ 或 $1 \, 000 \, ^{\circ}$ 时,流变应力随着变形达到稳态流变状态后,呈增加趋势。应变速率为 $0.01 \, ^{\circ}$ 时的热压缩变形激活能分别为 $96 \, ^{\circ}$ 165、232 kJ/mol。硬度测试结果表明显微硬度随温度和应变速率增加稍有降低趋势,当温度为 $950 \, ^{\circ}$,应变速率为 $0.1 \, ^{\circ}$ 时,合金的硬度普遍较小,热加工性能最佳。

关键词:高温钛合金;粉末冶金;氢化钛;等温压缩;激活能;硬度

中图分类号:TF124,TG146.2 文献标志码:A 文章编号:1004-7638(2021)06-0072-06



听语音 聊科研

High temperature compression properties of near α type Ti-1100 alloy prepared by titanium hydride based powder metallurgy

Piao Rongxun*, Zhu Wenjin, Lv Shunshun

(Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China)

Abstract: The isothermal compression experiments were carried out on high temperature titanium alloy Ti-1100 prepared by powder metallurgy using titanium hydride powder as raw material. The compression deformation behavior was analyzed through the obtained stress-strain curve of compressed samples, and then the thermal compression constitutive equation was established by using Arrhenius hyperbolic sinusoidal constitutive model. Through the analysis of the stress-strain curve, it is found out that when the strain rate is $0.01 \, \text{s}^{-1}$, all samples show steady-state rheological behavior. When the strain rate is $1 \, \text{s}^{-1}$ and the temperature is 900 °C or 1 000 °C, the flow stress increases with deformation after steady-state rheological state. The activation energy of thermal compression deformation for strain rate at 0.01, $0.1 \, \text{s}^{-1}$ and $1 \, \text{s}^{-1}$ are 96, 165 kJ/mol and 232 kJ/mol, respectively. The hardness test results show that microhardness decreases slightly with increase of temperature and strain rate. When the temperature is 950 °C and the strain rate is $0.1 \, \text{s}^{-1}$, the hardness of the alloy is generally small and the best hot workability can be achieved.

Key words: high temperature titanium alloy, powder metallurgy, titanium hydride, isothermal compression, activation energy, hardness

收稿日期:2021-11-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.51804007); 安徽理工大学引进人才科研启动基金项 (No.13200456)。

0 引言

Ti-1100 合金是美国 TIMET 公司在 20 世纪 80 年代研制的一种近 α 型高温钛合金,应用于飞机 发动机压缩机盘件和机匣等。由于该合金可在极限 温度 600 ℃ 下长期使用,而且在高温下仍具有良好的蠕变性能和抗疲劳裂纹扩展的能力,因此一直是国内外研究的热点[1-4]。混合元素粉末冶金 (PM) 是低成本制备钛合金部件最有效的方法之一,已成功用于制备 Ti-6Al-4V(TC4) 等 α+β 型钛合金[5-6]。但对近 α 型钛合金,特别是粉末冶金制备 Ti-1100 合金的研究报道很少。Hagiwara 和 Emura^[7] 以超低氯氢化物-脱氢化物(HDH) 钛粉和金属粉为原料,采用混合元素(BE-PM)法,并结合热处理方法制备出具有细晶粒的针状组织,致密度为 95%,抗拉强度和高周疲劳强度均较高的 Ti-1100 合金。

与铸锭冶金(IM)钛合金相比,粉末冶金面临的挑战仍然是高氧污染和相对密度不足的问题,当氧含量超过 0.35% 时,塑性急剧下降^[8],采用 TiH₂ 粉代替 HDH 钛粉,不仅可以有效地解决氧污染和高孔隙率两个问题,也可以得到更好的显微结构和良好的化学均匀性^[9-11]。Azevedo^[10]等人最近提出了一种新的基于 TiH₂ 的粉末冶金方法来生产高质量的低氧污染 α+β 钛合金,得到了强度-韧性综合性能较好的合金。Zhang 等人^[9]利用 TiH₂ 基粉末冶金,通过冷压烧结-热挤压工艺,再加上真空退火和普通退火工艺,制备出抗拉强度-韧性综合性能优越的近 α型 Ti-3Al-2Zr-2Mo 合金。对于采用 TiH₂ 粉末冶金法制备 Ti-1 100 合金的研究目前鲜有报道。

由于高温钛合金在成为最终产品之前,通常需要在β单相区或α+β两相区进行热加工^[12],而热加工参数的选择对钛合金的加工性能产生重要影响,因此研究钛合金在高温下的变形行为是非常有必要的。笔者以氢化钛粉为主要原料,对混合元素粉末法制备的近α型 Ti-1100 钛合金进行了高温压缩试验,研究合金在不同条件下的压缩变形行为,基于压缩试验得出的数据建立本构模型,通过硬度测试研究高温压缩合金的硬度变化,为粉末冶金 Ti-1100合金的热加工提供可靠的理论与试验依据。

1 试验

将粒径为 45 μm 的氢化钛粉 (95.4%), 与粒度 为 75 μm 的 Ti 粉, Al 粉, Sn 粉, Si 粉, 纯度为 99.9%、

粒度为 48 μm 的 Zr 粉, Mo 粉, 按 Ti-1 100 合金名义 化学成分 Ti-6.5Al-2.7Sn-4Zr-0.4Mo-0.4Si(质量分数,%) 比例混匀后, 在成型压力为 200 MPa, 保压时间 180 s 条件下进行冷等静压成型。利用真空烧结炉, 在真空度为 5×10^{-3} Pa, 温度为 1150 °C 进行加热, 在 80 ~ 120 Pa 氩气气氛下, 烧结 4 h, 随炉冷却得到合金^[13]。最后, 样品在温度为 950 °C, 压力为 200 MPa 下进行热等静压 180 min, 得出最终块状合金材料。将材料加工为Ø12 mm×8 mm 的圆柱形试样。

在 Thermecmaster-Z 热模拟试验机上进行恒温恒应变速率压缩试验,试验温度分别为 900、950、1 000 $^{\circ}$ C,应变速率分别为 10° 2、 10° 1 1 s° 1,应变量为 0.6。为了减小压缩试验过程中压头与试样之间的摩擦,在试样和模具之间的两端分别使用 0.1 mm 厚的云母片。为了使试件内外温度相同,在温度升到预定试验温度后保温 3 min 再进行压缩。真实的应力-应变曲线由装有计算机的监测仪自动获得。热压缩试验最后用氩气快速冷却至室温,达到 773 K 时的冷却速率约为 $20 \, ^{\circ}$ C/s。

2 结果与讨论

2.1 宏观形貌分析

图 1 为典型 Ti-1100 合金的二次电子微观形貌, 主要由不规则形状 α 相和 α 相边界处的 β 相组成。

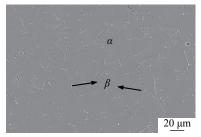


图 1 Ti-1100 合金的二次电子微观形貌

Fig. 1 SecondaryelectronmicromorphologyofTi-1100 alloy

图 2 是高温压缩后样品的宏观形貌,由图 2 可以看出,在温度为 900 ℃,应变速率为 1 s⁻¹ 的条件下,等温压缩以后样品中心部位有裂开的痕迹,说明在该条件下样品可能不适合进行热加工。其他条件下样品无明显缺陷,热加工效果较好。

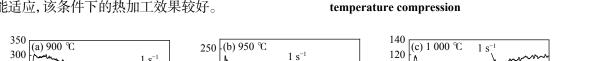
2.2 高温压缩变形行为

图 3 为流变应力曲线。在变形初期由于加工硬化的作用下流变应力一直升高,到达峰值后出现稳态流变特征。随着实际应变量的增加,流变应力呈现不同的变化规律:①当应变速率为 0.01 s⁻¹ 时,所

有样品呈现出稳态流变行为,这是由于动态软化效应,如动态回复 (DRV) 或动态再结晶 (DRX) [14-15],流变应力随应变的增加而减小,合金最终达到硬化软化平衡效果;②当应变速率为 $0.1\,\mathrm{s}^{-1}$ 时,合金在 $900\,^{\circ}$ 元 和 $950\,^{\circ}$ 下显示稳态流变,而在 $1\,000\,^{\circ}$ 下呈现出流变应力增长趋势,说明在较高温度、高变形程度上,合金的流变行为由硬化-软化平衡机制转变为加工硬化为主导的机制;③当应变速率为 $1\,\mathrm{s}^{-1}$ 时,合金在 $900\,^{\circ}$ 元 和 $1\,000\,^{\circ}$ 下,随着应变的进一步增大呈现明显的加工硬化现象。而在 $950\,^{\circ}$ 下,合金仍保持着稳态流变特征,所有应变速率下的加工都能适应,该条件下的热加工效果较好。



图 2 高温压缩样品宏观形貌 Macroscopic morphology of the samples after high



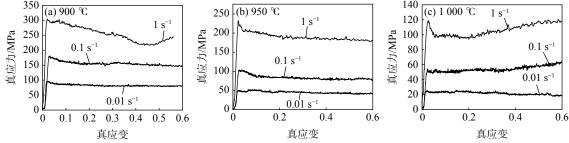


图 3 Ti-1 100 合金在 900、950、1 000 $^\circ$ 压缩变形的应力-应变曲线 Fig. 3 Flow stress-strain curves of Ti-1100 alloy under compression at 900, 950 and 1 000 $^\circ$

另外,应力随温度的升高而下降,且温度越高,应力下降越明显,其原因是 Ti-1100 合金的热激活作用随着温度的升高而增强,导致原子的平均动能增大,晶体滑移的临界分切应力和材料位错运动阻碍减小,易产生动态回复和再结晶,抵消了塑性变形造成的应变硬化,流变应力随之减小^[16]。

2.3 本构方程的建立

为了进一步分析 Ti-1100 合金的高温压缩变形行为,尝试采用 Arrhenius 本构方程来描述合金的应力、应变速率、温度和变形程度之间的关系。通常 Arrhenius 方程有 3 种表示方式,如式(1)、(2)和(3) 所示^[17]。

$$\dot{\varepsilon} = A_1 \cdot \sigma^{n_1} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) (\alpha\sigma > 0.8) \tag{1}$$

$$\dot{\varepsilon} = A_2 \cdot \exp(\beta \sigma) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) (\alpha \sigma > 1.2)$$
 (2)

$$\varepsilon = A_3 \cdot [\sinh(\alpha\sigma)]^n \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) (\text{MFf } \sigma)$$
(3)

式中, ϵ 为应变速率(s^{-1}); T为绝对温度(K); Q 为变形激活能 (kJ/mol); R 为气体常数(8.314 J/(mol· K)); $A_1, A_2, A_3, \alpha, \beta, n, n_1$ 均为材料常数, 其中 $\alpha = \beta/n_1$ 。

对式 (1~3) 取自然对数, 得到式 (4~6):

$$ln\dot{\varepsilon} = \ln A_1 + n_1 \ln \sigma - Q/RT \tag{4}$$

$$ln\dot{\varepsilon} = \ln A_2 + \beta \sigma - Q/RT \tag{5}$$

$$ln\acute{\varepsilon} = lnA_3 + n[lnsinh(\alpha\sigma)] - Q/RT$$
 (6)

从流变应力曲线图中取 ϵ =0.1 对应的流变应力作为原始数据,计算本构模型参数。利用公式(4)和公式(5),对 $\ln \sigma$ - $\ln \epsilon$ 之间的关系以及 σ - $\ln \epsilon$ 之间的关系进行线性回归,得出参数 n_1 和 β 的平均值。同样方法,利用公式(6),对 $\ln [\sinh(\alpha\sigma)]-\ln \epsilon$ 关系和 $\ln [\sinh(\alpha\sigma)]-1/T$ 关系进行线性回归得出参数 n 和 O 值。具体关系以及得出的参数,如图 4 和表 1 所示。

根据式(6)和得出的 n 值,可得出 0.01、0.1、 $1 \, s^{-1}$ 应变速率下合金热压缩变形的激活能,其值分别为 96、165、232 kJ/mol。可以看出随着应变速率增加,变形激活能急剧上升,这表明原子跃迁过程中需要克服的能垒增大。应变速率为 0.01 s^{-1} 时的变形激活能低于 $\alpha(150 \, kJ/mol)$ 、 $\beta(153 \, kJ/mol)$ 相的自扩散能,说明热加工性能较好。应变速率为 0.1 s^{-1} 和 $1 \, s^{-1}$ 时的变形激活能接近或高于 α 、 β 相的自扩散能。有研究者认为,当变形激活能值接近自扩散激活能值时,位错爬移控制的 DRV 在变形过程中

占主导地位。当变形活化能远大于自扩散活化能时, 表明软化机制为非扩散恢复型^[18]。

根据式(3)得出不同温度下的 A₃ 值, 具体数值 见表 1。将参数代入, 整理, 得到式(7):

$$\sigma = \frac{1}{\alpha} \operatorname{arcsinh} \left\{ \exp \left[\frac{1}{n} \cdot A \cdot \ln \hat{\varepsilon} \right] \right\}$$
 (7)

由于本研究试验温度条件下,n值大小相差不

大,故 n 值取平均值,用温度的指数函数代替参数 α 和 A_3 ,可以得出简化后的本构模型方程式:

$$\sigma = \frac{1}{7E - 06\exp(0.007 \text{ 9T})} \times \\ \arcsin h \left\{ \exp \left[\frac{1}{0.298 \text{ 47}} \cdot (2E - 23\exp(0.040 \text{ 8T}) \cdot \ln \epsilon) \right] \right\}$$
(8)

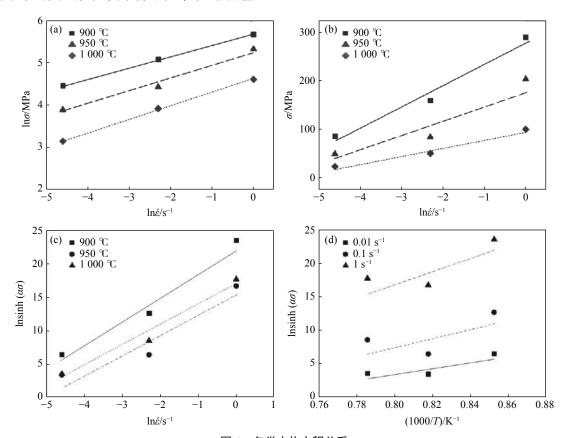


图 4 各类本构方程关系 Fig. 4 Relationships of constitutive equations

表 1 本构方程参数值 Table 1 The parameters of the constitutive equation obtained

T/K	β	n_1	α	n	A_3
1 173	0.022 04	3.796 4	0.083 68	0.263 41	0.012 74
1 223	0.027 06	3.167 18	0.085 72	0.315 74	0.103 24
1 273	0.058 29	3.161 84	0.184 3	0.316 27	0.752 23

2.4 显微硬度测试

为了进一步研究高温压缩对合金性能的影响, 采用华银 HVS-1000 型数显显微硬度仪对高温压缩 后的试样进行维氏硬度测试。测试部位设在压头方 向中心部位,每个试样测量 3 个点及以上,取平均值。 图 5 为硬度随温度、应变速率变化。由图 5 a 可见, 随着应变速率的增加,在 900 ℃ 和 1 000 ℃ 下硬度 呈现先减少后增加趋势,而在 950 ℃ 下硬度呈持续下降趋势; 在所有温度范围内,当应变速率在 0.1 s^{-1} 时,硬度值普遍较小。从图 5 b 可以看出,当 温度为 950 ℃ 时,硬度值普遍较小。因此,温度在 950 ℃,应变速率为 0.1 s^{-1} 时,热加工性能最佳,这 与流变应力分析结果一致。

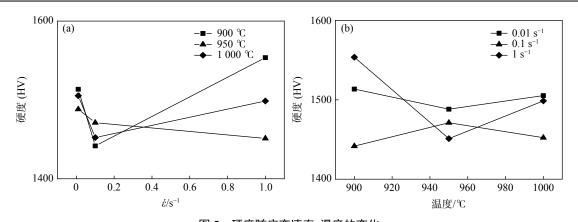


图 5 硬度随应变速率、温度的变化

Fig. 5 Changs of hardness with temperature and strain rate

3 结论

针对氢化钛粉末冶金制备的 Ti-1 100 合金进行 了高温压缩性能研究,得出结论如下:

- 1)从宏观形貌分析来看,除了温度为 900 ℃、应变速率为 1 s⁻¹下热压缩的样品出现失效裂纹外,其他条件均为良好。

持着稳态流变特征,说明该条件下的热加工效果 较好。

- 3)通过建立本构方程,得出应变速率为 0.01、 0.1、1 s^{-1} 时的热压缩变形激活能,分别为 96、165、 232 kJ/mol,其中 0.01 s^{-1} 时的变形激活能低于 α 、 β 相的自扩散能,而应变速率为 0.1 s^{-1} 和 1 s^{-1} 时的变形激活能接近或高于 α 、 β 相的自扩散能。
- 4)通过对压缩样品的常温显微硬度测试表明:随着应力的增加,合金不同程度上硬度略有下降,温度在 950 ℃,应变速率为 0.1 s⁻¹ 时,合金的硬度普遍较小,热加工性能最佳,与热压缩流变应力变化规律一致。

参考文献

- [1] Fu B G, Wang H W, Zou C M, et al. Microstructural characterization of in situ synthesized TiB in cast Ti-1100-0.10 B alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25: 2206.
- [2] Cui W F, Zhou L, Luo G Z, *et al.* Effect of yttrium on mechanical properties, thermal stability and creep resistance of high temperature titanium alloy Ti-1100[J]. Journal of Rare Earths, 1999, 17(1): 38-41.
- [3] Shams SAA, Mirdamadi S, Abbasi S M, *et al.* Mechanism of martensitic to equiaxed microstructure evolution during hot deformation of a near-alpha Ti alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, 48(6): 2979–2992.
- [4] Fu Binguo. Effects of alloying elements on microstructures and properties of CAST Ti-1100 alloys[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.

 (付彬国. 合金元素对铸造Ti-1100合金组织及性能影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.)
- [5] Fang Z Z, Paramore J D, Sun P, *et al.* Powder metallurgy of titanium past, present, and future[J]. International Materials Reviews, 2017, 63(7): 1–53.
- [6] Lütjering G, Williams J C. Titanium[M]. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [7] Hagiwara M, Emura S. Property enhancement of orthorhombic Ti2AlNb-based intermetallic alloys[J]. Materials Science Forum, 2003, 352(1): 85.
- [8] Fang Z Z, Sun P, Wang H T. Hydrogen sintering of titanium to produce high density fine grain titanium alloys[J]. Advced Engineering Material, 2012, 14: 383–387.
- [9] Zhang H R, Niu H Z, Zang M, *et al.* Microstructures and mechanical behavior of a near α titanium alloy prepared by TiH₂-based powder metallurgy[J]. Materials Science & Engineering A, 2020, 770: 138570.
- [10] Azevedo C R F, Rodrigues D, Neto F B. Ti–Al–V powder metallurgy (PM) via the hydrogenation–dehydrogenation (HDH)

- process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 353(1-2): 217-227.
- [11] Ivasishin O M, Eylon D, Bondarchuk V I, *et al.* Diffusion during powder metallurgy synthesis of titanium alloys[J]. Defect and DiffusionForum, 2008, 277; 177-185.
- [12] Ma Lan, Yang Shaoli, Li Junhan, *et al.* Vanadium titanium materials[M]. Beijing: Matellurgy Industry Press, 2020. (马兰, 杨绍利, 李俊翰, 等. 钒钛材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2020.)
- [13] Zhu Yuling, Yang Shaoli, Ma Lan, *et al.* Effect of titanium hydride content on near-alpha multicomponent high temperature titanium alloy[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(5): 50–54. (朱钰玲, 杨绍利, 马兰, 等. 氢化钛含量对近α型多元高温钛合金的影响[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(5): 50–54.)
- [14] Yang J, Wang G, Jiao X, *et al.* High-temperature deformation behavior of the extruded Ti-22Al-25Nb alloy fabricated by powder metallurgy[J]. Materials Characterization, 2018, 137: 170–179.
- [15] Yang J, Wang G, Jiao X, *et al.* Hot deformation behavior and microstructural evolution of Ti-22Al-25Nb-1.0B alloy prepared by elemental powder metallurgy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 1038–1044.
- [16] Liang Houquan, Guo Hongzhen, Ning Yongquan, *et al.* Analysis on the constitutive relationship of TC18 titanium alloy based on the softening mechanism[J]. Acta Metallurgical Sinica, 2014, 50(7): 871-878. (梁后权, 郭鸿镇, 宁永权, 等. 基于软化机制的 TC18钛合金本构关系研究[J]. 金属学报, 2014, 50(7): 871-878.)
- [17] Jia B H, Song W D, Tang H P, et al. Hot deformation behavior and constitutive model of TC18 titanium alloy during compression[J]. Rare Metals, 2014, 33(4): 383-389.
- [18] Quan G Z, Wen H R, Jia P, *et al.* Construction of processing maps based on expanded data by BP-ANN and identification of optimal deforming parameters for Ti-6Al-4V alloy[J]. Int. J. Precis. Eng. Manuf., 2016, 17(2): 171–180.

编辑 杨冬梅

(上接第 42 页)

- [42] Lu Wei. Study on microstructure and properties of laser cladding titanium with CNTs[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.

 (陆伟. 钛表面激光熔覆纳米碳管组织与性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.)
- [43] Ji Shouchang, Li Jinglong, Li Zhengxian, *et al.* Research status surface treatment technology on TC21 titanium alloy [J/OL]. Hot Working Process, 2021 (4): 17-20, 24. [2021-03-01] https://doi.org/10.14158/j.cnki.1001-3814.20192423. (姬寿长, 李京龙, 李争显, 等. TC21钛合金表面处理技术的研究现状[J/OL]. 热加工工艺, 2021(4): 17-20, 24[2021-03-01]. https://doi.org/10.14158/j.cnki.1001-3814.20192423.)
- [44] Wang Qinghong, Wang Hongying. Wear resistance of surface layer of TC4 alloy after laser surface modification[J]. Casting Technology, 2015, (1): 8. (王庆红, 王红英. 激光表面改性后TC4钛合金的表面层耐磨性分析[J]. 铸造技术, 2015, (1): 8.)
- [45] Huang Xueli, Tan Junguo, Zhang Tengfei, *et al.* Deposition and anti-wear/corrosion properties of nano-multilayer TiN/CrN films on titanium alloy[J]. Materials Guide, 2021, 35(4): 4139–4143. (黄雪丽, 谭君国, 张腾飞, 等. 钛合金表面TiN/CrN纳米多层薄膜的制备及耐磨、耐腐蚀性能[J]. 材料导报, 2021, 35(4): 4139–4143.)
- [46] Liu Yuancai, Sun Qisheng, Liu Zhiyuan, *et al.* Effect of BN on micro arc oxidation film and wear resistance of TB8 titanium alloy[J]. Journal of Qingdao University of Technology, 2020, 41(6): 102–107. (刘元才, 孙启胜, 刘志远, 等. 氮化硼对TB8钛合金微弧氧化膜及其耐磨性的影响[J]. 青岛理工大学学报, 2020, 41(6): 102–107.)
- [47] Yang Yucheng, Pan Yu, Lu Xin, *et al.* Research progress on particle-reinforced titanium matrix composites prepared by powder metallurgy method[J]. Powder Metallurgy Technology, 2020, (2): 11. (杨宇承, 潘宇, 路新, 等. 粉末冶金法制备颗粒增强钛基复合材料的研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2020, (2): 11.)
- [48] Al-Sayed Ali S R, Hussein A H A, Nofal A A M S, *et al.* Laser powder cladding of Ti-6Al-4V α/β alloy[J]. Materials, 2017, 10(10): 1178.