

粉末冶金钛合金的研究和发展

北京粉末冶金研究所 唐 华 生

国外早在四十年代末和五十年代初钛的冶炼发展初期,就同时重视钛的粉末冶金工艺的研究。美国1952年报导过有关钛粉热锻、冷压烧结、等静压、粉浆浇注、热压等工艺的试验,但由于技术难度较大,进展缓慢。直到1970年美国三家航空公司取得重要的技术突破,在1971年的国际粉末冶金会议上被赞誉为粉末冶金工业发展的里程碑。据苏联报导^[1]:美国1980年飞机制造业中用传统工艺生产钛合金零件的材料利用率仅5%,而粉末冶金方法的材料利用率为33%。

钛合金的机加工性差,加工费用高(约为不锈钢的2倍,为铝合金的5~10倍)。而粉末冶金方法可以制成加工余量少的半成品。图1是用不同方法生产的钛龙骨联接肋。

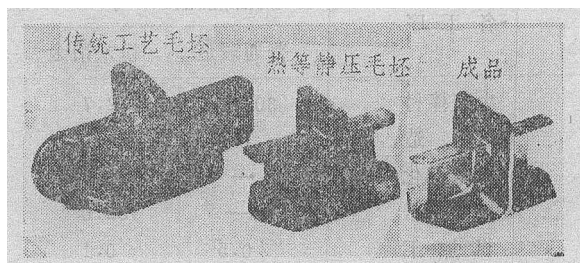


图 1 用不同方法生产的钛龙骨联接肋

一、粉末冶金钛合金制品的特点

粉末冶金钛合金的发展速度远远超过铸、锻材料,主要原因是机加工费用低、材料利用率高、工序简单、能耗较小等^[2]。

表1是美国一些飞机零件用不同生产方法的原材料耗用量的对比以及用锻造方法的成品利用率^[3]。由表可见用粉末冶金热等静压方法生产的制品,材料利用率要比用普通锻造方法高1~4倍。

表 1 粉末冶金与普通锻造方法的材料耗用对比

| 公司名称 | 零 件 名 称 | 合金成分 | 零件重量比较, 1b | | | | 成品 利用率 % |
|------------------|--------------------------|-----------------------|------------|-----|--------------|------|----------------|
| | | | 锻造方法 | | 粉末冶金 热等静压 | 成品 | |
| | | | 锭坯 | 锻造后 | | | |
| Boeing | 摆动梁支座 | Ti-6Al-4V | 55 | 50 | 30 | 21 | 38 |
| GD/Fort Worth | 水平稳定面枢轴 (F-16) | Ti-6Al-4V (EL1) | 148 | 120 | 65 | 32 | 21.6 |
| GE/AEG | 压气机转子 3-8 (TF-34 飞机) | Ti-6Al-4V (标准) | 147 | 101 | 70 | 15 | 12 |
| MCAIR | 下降连杆 (F-15) 龙骨 | Ti-6Al-4V (标准) | 115 | 94 | 54 | 13.8 | 12 |
| Northrop | 制动钩支座接头 (F-18) | Ti-6Al-4V | — | 175 | 60 | 28.4 | |
| P & WA | 3 级 圆 盘 (F-100 发动机) | Ti-6Al-2Zn- 4Mn-6V | 120 | 94 | 70 | 27 | 22.5 |
| Williams 研究所 | 离心式压气机转子 (F-107 燃气涡轮) | Ti-6Al-4V (标准) | 32 | 30 | 5.5 | 3.6 | 11.2 |

此外，用普通锻造方法生产制品时，除熔炼工艺复杂以外，锻造须经过多次工序与用多套模具，而用新的粉末冶金固结方法工序比较简单，同时可以减少机加工量，这样就可大大减少能耗，以钛合金龙骨联接肋为例，普通锻造的能耗为粉末冶金热等静压的2.4倍。

表 2 用不同方法生产钛合金
龙骨联接肋的比较

| 各 工 序 | 所需能耗, kW/h | |
|-------|------------|-------|
| | 普通锻造 | 粉末冶金 |
| 生产棒材 | 301.7 | 72.7 |
| 锻 造 | 1.8 | — |
| 粉末雾化 | — | 0.7 |
| 热等静压 | — | 52.0 |
| 机 加 工 | 0.5 | 0.1 |
| 合 计 | 304.0 | 125.5 |

二、粉末钛合金的制造工艺

1. 制钛粉方法

制粉工序对粉末冶金钛合金的性能和经济价值关系很大。一般钛粉制法的分类及其特点见表3。

表 3 一般钛粉制法及其特点

| 制法分类 | 工 序 简 述 | 粉末特性 |
|--------|--------------------------|------------------|
| 氯化物还原 | 用Na或Mg还原 $TiCl_4$ ，浸滤 | 质软，多孔， 含少量氯化物 |
| 电 解 | $TiCl_4$ 等进行溶盐 电解 | 纯度高 |
| 机械破碎 | 用机械法粉碎海绵 钛或切屑 | 混入夹杂较多 |
| 氢化-脱氢法 | 将海绵钛或切屑氢 化后，粉碎，然后脱氢 | 纯度高，生产 合金粉，价昂 |
| 氧化物还原 | 用Ca等还原氧化 物 | 含氧量大 |
| 雾 化 法 | 用惰性气体将熔化的 钛进行喷射雾化 | 能生产合金粉 |

表中前两种方法粉末过细，不易制成锭坯。但因为是利用废料，故价格较低（每公斤约3.3~11美元）。氢化脱氢法（HDH）可利用切屑制成廉价的合金粉，例如利用价格约为每公斤0.8美元的切屑可制得价格为每公斤3~5美元的高质量Ti-6Al-4V锭坯。美国核金属公司研究成功的旋转电极法（REP）是目前生产钛合金粉的主要方法。它是属于离心雾化法的一种，即通过高速旋转的自耗电极表面所产生的液滴，在惰性气氛保护下飞溅而凝固成粉末。价格约为每公斤10~30美元。

目前各国在制粉方面主要研究不同雾化法。西德Leybold-Heraeus公司的电子束旋转圆盘法（EBRD）是用电子束将转速为每分钟10~50转的自耗电极向下进料，当其终端熔化，由下部旋转圆盘（转速为4000~14000rev/min）将其击碎成粉末。法国原子能部研究成功真空雾化法（PSV法）。美国Crucible公司研究的C-T法是用氢化钛作自耗电极，用电子束熔化。另外，有的采用使液滴离心分散的PD法以及用大功率激光光束使转速为每分钟35000转自耗合金棒端部熔化并通过氮气使液滴冷却，以生产冷速达 $10^5^{\circ}K/s$ 的快速凝固粉末。美国核金属公司用氩等离子熔化电极以生产高纯钛合金粉的离子旋转电极法（PREP）。

2. 粉末钛合金零件的制造工艺

钛合金零件按所用原料粉末的不同而采用不同工序，如图2所示。

（1）元素粉末法 此类方法亦称冷等静压法，以Ti-6Al-4V合金为例，先将廉价的海绵钛粉90%与10% Al-V（由60% Al和40% V组成）中间合金粉混合，然后成形，可在金属模具中将粉末压制成相对密度为80~90%的压坯，或用软塑料模或橡胶模进行冷等静压。压坯在1200℃以上的真空中烧结。例如Ti-6Al-4V在1260℃下烧结4小时，其收缩率为3%。

为了提高制品的机械性能或尺寸精度等，有时还需要在烧结后进行补充加工，例如热等静压，锻造（性能见表4）、整形或精整等。

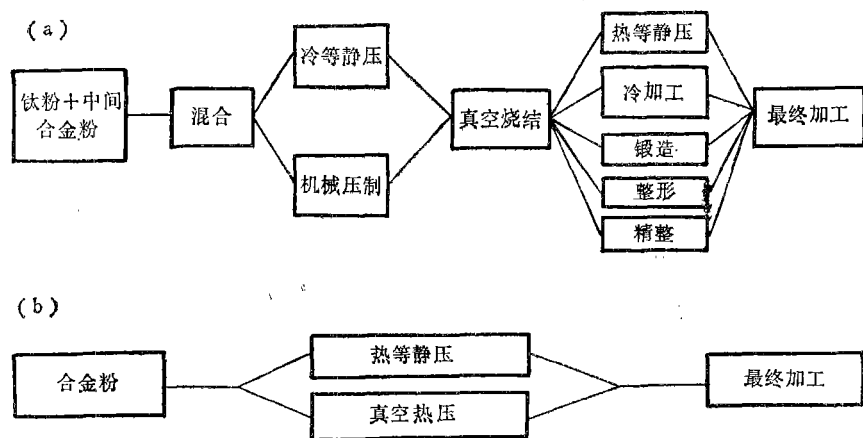


图 2 用元素粉末混合料 (a) 与用合金粉 (b) 的不同工序

表 4 烧结后锻造对性能的影响

| 项 目 | 纯 钛 (含氧量 0.12%) | | Ti-6Al-4V (含氧量 0.12%) | |
|--------------------------|--------------------|------|--------------------------|------|
| | 烧结后 | 锻造后 | 烧结后 | 锻造后 |
| 相对密度, % | 94 | 100 | 94 | 100 |
| 抗拉强度, kg/mm ² | 43.4 | 46.2 | 84.0 | 93.4 |
| 屈服强度, kg/mm ² | 34.3 | 37.1 | 74.9 | 85.4 |
| 延伸率, % | 15 | 23 | 5.0 | 11.0 |
| 面缩率, % | 23 | 30 | 8.0 | 24.7 |

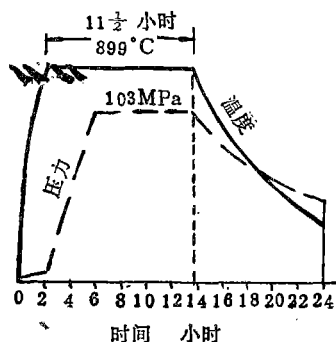


图 3 钛合金热等静压条件举例

(2) 合金粉末方法 此法亦称热等静压法。热等静压适合生产大型制品。图 3 表示热等静压处理条件的举例, 处理温度一般在 $(\alpha + \beta)$ 区。

真空热压法在大批量生产情况下, 用钼合金或超合金模具。在小批量生产情况下, 从经济上考虑, 宜用石墨模具。

此外还可热轧法、热挤压法以及纤维强化法等。

三、粉末钛合金的性能

不同方法生产的合金性能的比较见表 5。由表可知, 元素粉末混合料冷压并烧结的性能较差, 真空热压材料与普通锻造材料的性能大

体相等, 而热等静压材料的强度和延伸率较高。

图 4 是 Ti-3Al-4V 合金光滑疲劳试验结果。由图可知使用元素粉末混合料的平均值比铸造材料优异, 但不及锻造材料。合金粉热等静压材料的性能在各种粉末冶金材料中最优异, 但比优质锻造材料稍差, 粉末冶金疲劳强度差的主要原因是由于混入了夹杂。今后应研究在制粉和混料过程中采取清洗、喷射分级、静电分离等方法, 以减少夹杂含量。近来研究的用 PREP 法生产的 CORONA-5 合金 (Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr) 比 Ti-6Al-4V 合金受夹杂的影响要小得多。

粉末冶金高性能钛合金的发展动向之一是弥散强化合金以及纤维强化合金 (例如用硼包覆 SiC-Ti 及 Be-Ti 合金) 等, 早期曾报导过用 Mo、Ti、Zr 短纤维强化 Ti-6Al-4V 粉末冶金

挤压材料比无纤维强化的同种材料在540~650℃下的强度高1.5倍。

表 5 用不同方法生产的Ti-6Al-4V合金性能比较

| 性能项目 | 普通锻造 | 元素粉冷压并烧结 | 元素粉高温热压 | 合金粉热等静压 |
|--------------------------------|------|--------------|------------|---------|
| 相对密度, % | 100 | 95.5 (最小) | 99 (最小) | 100 |
| 弹性模量, 10^3kg/mm^2 | 11.5 | 11.9 | 11.8 | 11.9 |
| 面缩率, % | 20 | 14 | 15~40 | 43.2 |
| 抗拉强度, kg/mm^2 | 91 | 88.9 | 95.2 | 96.2 |
| 屈服强度, kg/mm^2 | 89 | 79.8 | 87.5 | 88.1 |
| 延伸率, % | 10 | 8 | 12~18 | 18.8 |

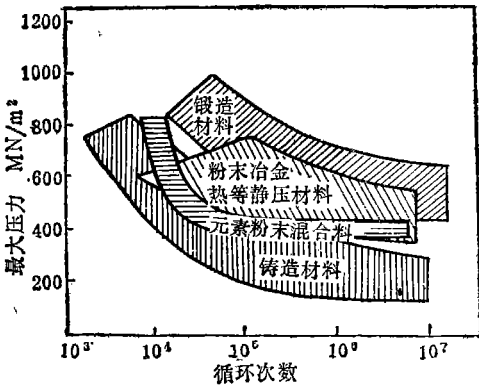


图 4 用不同工艺制造的 Ti-6Al-4V 合金的疲劳性能

四、粉末冶金钛合金的应用

钛合金由于具有较高的比强度（比重约为钢材的40%）、高温强度以及耐腐蚀性，因此广泛用于航空、海洋、化工、医疗等许多领域。

目前粉末冶金钛合金主要用于航空工业。典型制品有图 5 所示美国 AF-100 发动机中的联结杆，它是用 Ti-6Al-4V 成分的元素粉末混

合料冷成形后烧结制成，性能符合使用要求。

图 6 是飞机压气机叶片，用元素粉末混合料（Ti-6Al-4V）冷等静压成形后烧结，再进行锻造而成。用粉末冶金方法比普通锻造方法降低生产费用70%。又如F-18A飞机的主体部件过去用自由锻造方法生产时，原料与制品重量比为15:1，用模锻方法的重量比为9:1，而用粉末冶金方法低于2:1，而且性能优异。

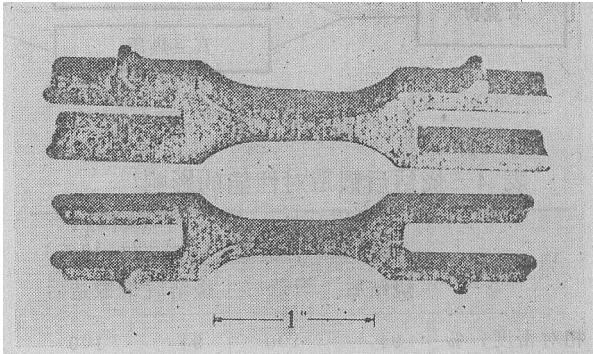


图 5 AF-100发动机联结杆

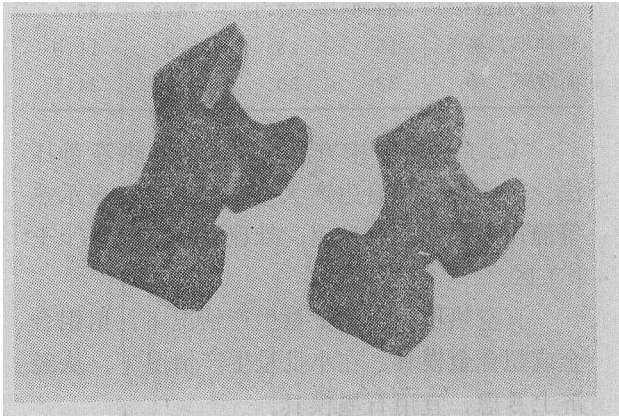


图 6 飞机压气机中的叶片

另外运输机液压系统中用Ti-6Al-4V粉末钛合金螺母，韧性比锻件稍低，抗拉强度和屈服强度相当于退火后的锻件，而重量比铝合金和不锈钢都轻，如一六角螺母钢制品重99克，铝合金重35克，粉末钛合金重33克。另外钛合金还更耐腐蚀^[4]。

最近国外报导研究一些新的制品, 具有极重要的技术、经济价值, 但尚处在试验中, 将可望投产^[5]。其中典型的有机身撑条 (fuselage brace), 制品重量为1.5lb, 用目前的锻造方法需要12lb (130美元) 重的锭坯。270美元的机加工费, 而用粉末冶金热等静压方法只需1.9lb (200美元) 重的原料粉末, 45美元的机加工费用, 按此计算, 这种零件每个可降低成本155美元。其材料成分为Ti-6Al-6V-2Sn, 经24000小时模拟飞行试验合格, 预计将进行大量生产。另外, 其中重量对比最鲜明的例子是飞机停机制动钩 (arrestor hook), 该零件重量为12.9kg, 用现行的锻造方法需要119kg原料, 相当于其重量的九倍, 而用粉末冶金热等静压方法只需25kg原料。因此, 以飞机零件的各种例子来比较, 用粉末冶金方法可以降低40~50%的成本。

除航空工业以外, 粉末冶金钛合金零件还用于其它领域, 例如耐腐蚀过滤器、螺母、电解槽中夹子等。

目前已经将旋转电极法生产的Ti-6Al-4V合金粉用热等静压制成锭坯后, 再轧制成板材, 组织均匀, 除了由于残留孔隙而使韧性较低以外, 其他性能良好。将来如果用此法将元素粉末混合料制成廉价的合金板, 对生产钛合金制品将会出现飞跃的发展。

参 考 文 献

- [1] Денисенко, Э. Т. ост, Порошковая Металлургия, 1981, No.1, 97~103.
- [2] 铃木寿等, 金属, 1982, No.3, 50~57.
- [3] Moll, John H., Iron Age, 224(1981), No.6.
- [4] Lene, F. V., P/W Principles and Applications, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1980, 352~355.
- [5] 西野良夫, チタニウム, 31 (1983), No.2, 10~17.

×

×

×

×

中国航空学会铸造高温合金学术交流会

中国航空学会材料专业委员会于1984年6月在歙县召开了“铸造高温合金学术交流会”。会议代表来自国内有关科研单位、高等院校、部属工厂和部队等23个单位共62人。会议收到论文48篇, 特邀报告6篇, 大会宣读15篇, 会议交流15篇。

本届会议是建国以来第一次从事铸造高温合金的学者、专家们的聚会, 会议总结和交流了近三十年铸造高温合金的研究、生产和应用方面的经验, 介绍了当前高温合金发展的新动向, 进一步明确了我国铸造高温合金的发展道路, 对研制高推重比发动机用材起了推动作用。

这次会议论文涉及到铸造高温合金的各个领域: 合金凝固理论, 定向凝固技术和定向凝固合金, 单晶工艺和单晶叶片材料, 高温合金的疲劳与断裂特征, 合金热处理与组织和性能的关系, 电子计算机在合金

成份选择、冶炼工艺参数控制中的应用研究、环境气氛对合金性能的影响, 以及冶金质量控制和合金工艺性能改进等。这些论文反映了我国近几年来高温合金研究所取得的新成果。

在会议讨论中, 代表们认为我国应及早开展陶瓷材料、细晶及超细晶材料和黑色金属压铸技术的研究, 希望上级领导机关拨给专门基金, 充实研究经费; 有关科研单位、高等院校、各工业部门应大力协同, 集中力量以求在近期内有所突破。

(曾纪德)

