DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.2267

电子束增材制造用 TiAl 预合金粉末表征

范紫钊1,李金山1,陈 玮2,杨 洋2,高文强1,唐 斌1

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072; 2. 中国航空制造技术研究院,北京 100024)

摘 要:本文采用无坩埚电极感应气雾化法(EIGA)制备了 Ti-48Al-2Cr-2Nb 与 Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W 预合金粉末, 并对粉末的特性进行了对比研究。结果表明,两种 TiAl 预合金粉末具有良好的球形度,且粒度分布符合正态分布;粉末 的气体含量较低,其中氧元素的含量保持一致,Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W 预合金粉末中氮元素、氢元素含量较高;粉末的显 微组织形貌表现为树枝晶状,XRD 分析结果表明 Ti-48Al-2Cr-2Nb 预合金粉末的主要相为γ相,而 Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W 预合金粉末的主要相为 α₂ 相。

关键词:TiAl;EIGA法;电子束选区熔化技术;预合金粉末;形貌

中图分类号: TG14 文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2022)11-0970-05

Characterization of TiAl Prealloyed Powders for Electron Beam Additive Manufacturing

FAN Zizhao¹, LI Jinshan¹, CHEN Wei², YANG Yang², GAO Wenqiang¹, TANG Bin¹

State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;
 AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

Abstract: Ti-48Al-2Cr-2Nb and Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W prealloyed powders were prepared by crucible-free electrode induction gas atomization (EIGA), and the characteristics of the powders were compared. The results show that the two kinds of TiAl prealloyed powders have good sphericity and the particle size distribution conforms to a normal distribution. The gas content of both powders is low, of which the content of oxygen is consistent, while the contents of nitrogen and hydrogen in Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W prealloyed powder are high. The microstructure morphology of the powders shows dendritic crystallines, and the XRD analysis shows that the main phase of the Ti-48Al-2Cr-2Nb prealloyed powder is the γ phase, while the main phase of the Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W prealloyed powder is the α_2 phase.

Key words: TiAl; electrode induction gas atomization method; selective electron beam melting technology; prealloyed powders; morphology

TiAl 合金是一种新型的轻质高温结构材料,具 有高熔点、低密度、高弹性模量、低扩散密度、良好 的结构稳定性、优良的抗氧化性和抗腐蚀性,以及 较高的阻燃性等优点,兼有金属材料和陶瓷材料的 性质,在当代民用、军用工业及航空航天领域具有 广泛的应用前景,是高温领域替代较重的镍基高温 结构材料的理想备选材料之一^[14]。然而,TiAl 合金 较差的室温塑性和较高的脆性导致其机械加工难

- 基金项目:凝固技术国家重点实验室自主研究课题(2022-TS-06); 国家重点研发计划(2021YFB3702603);国防基础科研 计划资助(JCKY2017205A002)
- 作者简介:范紫钊(1997—),硕士生.研究方向:TiAl 合金电子束 增材制造.电话:15059152860,

Email: nwpu-fzz@mail.nwpu.edu.cn

通讯作者:唐 斌(1984—),博士,教授.研究方向:航空航天用先进 金属结构材料及其特种制造技术. Email:toby@nwpu.edu.cn 度大,限制了 TiAl 合金的工业化应用。

目前,TiAl合金的成型方法主要有铸造(金属型 铸造与熔模精密铸造)、铸锭冶金(铸锭挤压、板材轧 制、等温锻造及包套锻造等)和粉末冶金(热等静压、 机械合金化、自蔓延高温合成、放电等离子烧结、反 应烧结等)^[58]。铸造法工艺简单、成本低、可直接成 型,但成型 TiAl 合金的铸造性能较差,易出现组织 粗大,成分偏析等缺陷;铸锭冶金法主要用于 TiAl 合金板材制备,但工艺成本高、难度大,存在比较严 重的成分偏析等问题;粉末冶金法可有效避免铸造 缺陷,精确控制合金成分,但粉末流动性较差,难以 制备复杂形结构件,无法彻底消除孔隙,同时其力学 性能低于铸态合金。上述的传统成型方法难以满足 TiAl 合金工程化应用的需求,为此迫切需要探索新 型高效的 TiAl 成型技术。

增材制造(additive manufacturing, AM)又称作 3D 打印,是基于数字三维模型,通过分层制造、逐层叠

收稿日期:2022-09-01

加成型的方式获得三维制件的近净成形技术。增材 制造技术突破了模具和尺寸的限制,可直接生产具 有复杂几何形状的零件,大幅缩短生产周期,提高产 品的设计灵活性,实现结构的拓扑优化并降低制造 成本。目前适用于金属材料的增材制造技术主要有 激光金属沉积(laser metal deposition, LMD)、选区激 光熔化(selective laser melting, SLM)和电子束选区 熔化(selective electron beam melting, SEBM)等^[9-14]。 其中,SEBM 技术具有真空环境无污染、能量密度 大、扫描速率快(10³ m/s)、成型效率高、残余应力小 等优点,同时 SEBM 技术可进行高达1000 ℃以上 的高温预热,非常适合室温塑性低、裂纹敏感性 大的 TiAl 合金复杂结构件的快速制造。目前.SEBM 技术制备的 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金已用于 GE9X 发 动机的低压涡轮叶片,使整个低压涡轮机的重量减 少20%。

针对增材制造用球形金属粉末的主要制备方法 有等离子雾化法(plasma atomization, PA)、等离子旋转 电极法(plasma rotating electrode-comminuting process, PREP)、无坩埚电极感应熔炼气雾化法(electrode induction melting gas atomization, EIGA)制造^[15-18]。其 中 EIGA 法是采用预合金棒料为电极,在无坩埚条 件下高频感应电流加热,形成熔滴后滴落在雾化 区,在高速惰性气体气流作用下雾化成细小颗粒 的技术。该技术可以避免活性金属熔化时易与坩埚 反应,造成粉末污染的问题,能够保证熔炼金 属的纯净度^[19-20]。相较于 PREP 与 PA 法,EIGA 法 制粉成本低,效率高,细粉收得率高,且无坩埚条 件避免了粉末污染,纯净度高,尤其适合 TiAl 合 金制粉。

本实验研究了 EIGA 技术制备的Ti-48Al-2Cr-2Nb 和实验室优化成分 Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W 粉末的物 理性能,并结合扫描电镜(SEM),X 射线衍射(XRD) 及氧氮氢分析仪(ONH)等技术分析了粉末的形貌、 相组成等性能,并对2种粉末进行了比较。

1 实验材料与方法

实验所用的 TiAl 合金的名义成分(原子分数,%, 下同)为 Ti-48Al-2Cr-2Nb 和 Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W, 采用 3 次真空熔炼技术制备母合金,以确保预合金 电极棒成分均匀,用母合金替代合金元素加入,能够 有效避免易挥发元素的挥发,还可减少成分偏析及 杂质元素的含量。采用真空感应无坩埚雾化炉制备 2 种预合金粉末,真空度在 10⁻³ Pa 以内,充入高纯氩 气进行保护与雾化,保证雾化过程中氧含量控制在 较低的水平,氧增量在 0.02%以内。实验选用了已封 装好的粒径为 150 μm(60 目)的预合金粉末进行实 验,采用 MIRA3 高分辨率肖特基场发射扫描电子 显微镜、ONH836 氧氮氢分析仪及岛津多晶 X 射线 衍射仪等技术分析了粉末的形貌、物相组成、杂质元 素含量及粒度分布等性能。

2 实验结果与讨论

2.1 预合金粉末粒度分析

图 1 所示为实验使用的 2 种 TiAl 合金预合金粉 末粒度的分析结果。如图 1(a)所示,Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金的粉末粒径较小,大部分分布在 10~100 µm 的 范围内,在 40~80 µm 之间呈正态分布。Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W 合金的粉末粒径较大,如图 1(b)所示, 多数分布在 60~140 µm 之间,在 50~90 µm 之间呈 正态分布。后者粉末粒径正态分布范围略大于前者, 这是由 Nb、W 等较重元素添加导致的。当制粉工艺 参数相同时,Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W 合金中较重元素 的添加使雾化过程中冲击破碎成小颗粒的能力下 降,不利于细粉的产生。2 种 TiAl 预合金粉末的粒 度分布均符合单峰正态分布,小粒径的粉末利于填 充在大粒径粉末间隙处,提高了电子束增材制造成 型 TiAl 合金的致密化程度。



Fig.1 Particle size distribution of the prealloyed powders

2.2 杂质元素含量

采用 EIGA 法可以有效控制 TiAl 预合金粉末 中杂质元素的含量,避免合金性能劣化。如表 1 所示, Ti-48Al-2Cr-2Nb 预合金粉末与 Ti-47.5 Al-6.8Nb-0.2W 预合金粉末中的 O 元素含量相近,仅为 0.06%左右。 Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W 预合金粉末的 N、H 元素含量 仅为 0.015 24%和 0.000 874 2%,与Ti-48Al-2Cr-2Nb 预合金粉末中的 N、H 元素含量相比,其 N 元素含 量约为 Ti-48Al-2Cr-2Nb 预合金粉末中 N 元素含量 的 10 倍,而 H 元素含量约 50 倍。较高的 O、N 元素 含量会使 TiAl 合金的室温塑性恶化,而采用 EIGA 法制备的 2 种 TiAl 预合金粉末中 O、N 含量均保持 较低水平,满足 ISO9001、AS9100 等标准。针对 TiAl 合金粉末循环使用过程中氢含量的变化还鲜有报 道,缺乏系统研究。

表1 氧、氮、氢杂质元素分析 Tab.1 Elemental analysis of the oxygen, nitrogen and hydrogen impurities

合金类型	0%	N%	Н%
Ti-48Al-2Cr-2Nb	0.066 550 00	0.001 474 00	0.000 016 62
Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W	0.062 020 00	0.015 240 00	0.000 874 20

2.3 预合金粉末组织形貌分析

电子束增材制造是熔融金属不断堆积的过程,因此为了保证流动性和铺粉密度,需要使用球状的金属粉末。图2所示为2种TiAl预合金粉末的SEM组织形貌,Ti-48Al-2Cr-2Nb和Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W

预合金粉末呈现球状或近球状,具有较高的球形 度,可满足增材制造 TiAl 球形粉末需求。图3 所示 为Ti-48Al-2Cr-2Nb和Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W预合金 粉末的表面微观形貌。2种 TiAl 预合金粉末表面形 貌较为粗糙,呈现为树枝状,而枝晶间的界面不平直, 呈现等轴状分布,除此以外,Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W 预合金粉末颗粒表面晶界更为清晰。一般来说,颗粒 的表面形貌和显微组织与颗粒的尺寸差异有关,如 小尺寸颗粒的微观偏析程度较低。如图4所示, EIGA 法制备的 2 种 TiAl 预合金粉末均存在部分异 常的粉末,如空心粉、卫星粉及少量球形度较差的不 规则畸形粉末等。空心粉的形成与气雾化过程中粉 末包裹惰性气体有关,一般随粉末粒径的增大,空心 粉末的比例有所增加。卫星粉的形成受表面能影响, 在金属液滴破碎时,液滴之间会发生碰撞,并二次分 散为更加细小的颗粒,这些颗粒容易被吸附到较大 的颗粒表面,形成卫星粉。而当雾化凝固速度过快, 气化熔滴来不及完全收缩呈球状时,易形成椭球状 或不规则颗粒。空心粉在增材制造成型过程中易形 成气孔缺陷,卫星粉与不规则粉末颗粒则会对增材 制造过程中粉末流动性、黏附性及化学活性造成影 响,不利于后续的致密化过程,应尽可能避免。基于 减少颗粒-熔滴碰撞来源方式,EIGA 法制备预合金粉 末粒径分布相对较窄,可控制颗粒/液滴的尺寸差 异,减少颗粒/液滴的运动状态差异,进而降低颗粒/



图 2 预合金粉末组织形貌 Fig.2 Morphology of the prealloyed powders



图 3 粉末颗粒形貌 Fig.3 Morphology of the powder particles



图 4 异常粉末形貌 Fig.4 Morphology of the abnormal powders

液滴之间的碰撞频率,减少卫星粉的产生。

2.4 预合金粉末的相分析

2 种 TiAl 合金预合金粉末的 XRD 图谱如图 5 所示,结果表明,Ti-48Al-2Cr-2Nb 预合金粉末的主 要相为具有正方点阵 L1₀晶体结构的 γ 相,主要出 现在 40°、65°及 80°附近;而 Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W 预 合金粉末主要相为具有有序六方 D0₁₉ 晶体结构的 α_2 相,主要出现在 40°、55°及 70°附近。TiAl 合金凝 固行为受冷却速度和成分影响较大,通常 Al 含量在 45%~49%(原子分数)之间的 TiAl 合金发生包晶凝固 反应,整个凝固过程可以总结为:L→L+ β → α + β → α → α + γ → α_2 + γ 。相比于 Ti-48Al-2Cr-2Nb, Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W 中 Nb 元素含量的增加使得其凝固路径 向富 Ti 侧偏移,表现为 α_2 相含量增加。



图 5 预合金粉末 XRD 分析

Fig.5 XRD analysis of the prealloyed powders

[J]. Intermetallics, 2006, 14(10-11): 1114-1122.

- [2] CLEMENS H, MAYER S. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys [J]. Advanced Engineering Materials, 2013, 15(4): 191-215.
- [3] CLEMENS H, KESTLER H. Processing and applications of intermetallic γ-TiAl-based alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2000, 2(9): 551-570.
- [4] DJANARTHANY S, VIALA J C, BOUIX J. An overview of monolithic titanium aluminides based on Ti₃Al and TiAl[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 72(3): 301-319.
- [5] 杨劼人.β凝固 TiAl 合金 β/B2 相演变行为及控制研究进展[J].
 铸造技术,2022,43(4):237-244.
- [6] 任威,杨肖肖,李誉之,等. 亚稳组织转变细化 TiAl 合金显微组 织研究现状[J]. 铸造技术, 2022, 43(7): 484-490.
- [7] 张国庆,刘玉峰,刘娜,等. TiAl 金属间化合物粉末冶金工艺研究进展[J]. 航空制造技术,2019,62(22): 38-42.
- [8] 陈玉勇,苏勇君,孔凡涛. TiAl 金属间化合物制备技术的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程,2014,43(3): 757-762.
- [9] 王茂松,杜宇雷. 增材制造钛铝合金研究进展[J]. 航空学报,2021, 42(7): 8-31.
- [10] 车倩颖,李会霞,贺卫卫,等. TiAl 合金粉床电子束选区熔化成

3 结论

(1)采用 EIGA 工艺制备的 Ti-48Al-2Cr-2Nb 预 合金粉末尺寸在 40~80 μm 之间呈现正态分布, Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W 预合金粉末尺寸在 50~90 μm 之间呈现正态分布。

(2)通过 EIGA 法工艺制备的 2 种 TiAl 预合金粉 末均能有效控制杂质元素含量,Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W 预合金粉末中 N、H 元素含量相对较高。

(3)EIGA 法制备的 2 种 TiAl 预合金粉末表面 均呈现树枝晶形貌,Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W 预合金粉 末表面树枝晶晶界形貌更为清晰。

(4)Ti-48Al-2Cr-2Nb 预合金粉末的主要相为 γ
 相,而 Ti-47.5Al-6.8Nb-0.2W 预合金粉末的主要相为 α₂相。

参考文献:

[1] WU X H. Review of alloy and process development of TiAl alloys

形研究进展[J]. 航空制造技术, 2021, 64(3): 52-60, 67.

- [11] 秦仁耀,张国栋,李能,等. TiAl 基合金的增材制造技术研究进 展[J]. 机械工程学报,2021,57(8):115-132.
- [12] 王虎,彭云,赵琳,等. 选区熔化 3D 打印 TiAl 基合金的研究现 状及展望[J]. 表面技术,2021,50(1):173-186.
- [13] 田文琦,杨冬野,李九霄.高能束增材制造钛铝合金的研究进展[J].机械工程材料,2021,45(6):1-7.
- [14] 王林, 沈忱, 张弛, 等. 增材制造 TiAl 合金的研究现状及展望[J]. 电焊机, 2020, 50(4): 1-12.
- [15] 杨星波,朱纪磊,陈斌科,等.等离子旋转电极雾化技术及粉末 粒度控制研究现状[J].粉末冶金工业,2022,32(2):90-95.

- [16] 付超,叶义海,陶涛,等. EIGA 法制备 TA17 合金粉末的激光增 材适应性研究[J]. 材料科学与工艺,2021,29(5):91-96.
- [17] 吕威闫,杨番,韩国峰,等. VIGA 和 EIGA 气雾化法制备增材制 造用低合金钢粉末[J]. 中国表面工程,2021,33(5):115-122.
- [18] 陈岁元,董欢欢,刘常升,等. EIGA 法制备激光 3D 打印用 TC4 合金粉末[J]. 东北大学学报 (自然科学版),2017, 38(4): 497-501.
- [19] 杨启云,吴文恒,张亮,等. EIGA雾化法制备3D打印用Ti6Al4V 合金粉末[J]. 粉末冶金工业,2018,28(3): 8-12.