

# TiH<sub>2</sub> 粉末制备钛合金的烧结脱氢规律及工艺

张家敏<sup>1</sup>, 易健宏<sup>1</sup>, 雷霆<sup>2</sup>, 房志刚<sup>3</sup>, 甘国友<sup>1</sup>, 严继康<sup>1</sup>, 杜景红<sup>1</sup>, 方树铭<sup>4</sup>, 王洪涛<sup>3</sup>

1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093
2. 昆明冶金高等专科学校, 昆明 650033
3. 犹他大学冶金工程系, 美国盐湖城 UT 84112
4. 云南冶金集团股份有限公司技术中心, 昆明 650031

**摘要** 以 TiH<sub>2</sub> 粉末为原料, 通过压制成型和烧结工艺制备粉末钛合金, 不同于传统钛粉末冶金方法。通过热分析和热膨胀技术研究不同球磨粒度 TiH<sub>2</sub> 粉末的脱氢和收缩规律, 以此入手研究了 TiH<sub>2</sub> 粉末压坯和 TiH<sub>2</sub>-Al-V 粉末压坯的烧结致密特性, 以及影响烧结过程的主要工艺因素, 包括烧结温度、烧结时间、升温速率、压坯密度、压坯成型方式、合金体系, 并对烧结组织进行了分析。结果表明, TiH<sub>2</sub> 粉末球磨后脱氢温度降低, 粉末越细, 开始温度越低。TiH<sub>2</sub> 粉末压坯在烧结过程中脱氢后获得新鲜钛, 其易发生黏接并引起  $\alpha$ -Ti 的强烈收缩, 这时烧结体很容易致密, 并获得相对密度大于 99% 坯体; 相比之下, TiH<sub>2</sub>-Al-V 粉末压坯烧结时因为合金元素的溶解, 不如纯 TiH<sub>2</sub> 粉末压坯的烧结容易致密。TiH<sub>2</sub>-Al-V 粉末经过成型、烧结脱氢可获得典型的层片状  $\alpha+\beta$  钛合金组织, 合金元素分布均匀。

**关键词** 钛粉末冶金; TiH<sub>2</sub> 粉末; 脱氢; 烧结; 工艺; 显微组织

**中图分类号** TG146.2\*3

**文献标识码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.01.012

## Dehydrogenation and Sintering Process of Titanium Hydride for Manufacture Titanium and Titanium Alloy

ZHANG Jiamin<sup>1</sup>, YI Jianhong<sup>1</sup>, LEI Ting<sup>2</sup>, FANG Zhigang<sup>3</sup>, GAN Guoyou<sup>1</sup>, YAN Jikang<sup>1</sup>, DU Jinghong<sup>1</sup>, FANG Shuming<sup>4</sup>, WANG Hongtao<sup>3</sup>

1. College of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China
2. Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China
3. Department of Thermal Engineering, University of Utah, Salt Lake City UT 84112, USA
4. Technical Center of Yunnan Metallurgical Group Co Ltd, Kunming 650031, China

**Abstract** Using the titanium hydride powder directly as the starting material to manufacture the titanium and titanium alloy is a method that goes beyond the traditional powder metallurgy technology. Dehydrogenation and shrinkage of TiH<sub>2</sub> powders with different particle sizes are studied using thermogravimetric and dilatometric techniques. The process factors such as the sintering temperature, the sintering time, the heating rate, the compaction density, the compaction methods, and the alloy system, would affect the sintering densification of TiH<sub>2</sub> powders and TiH<sub>2</sub>-Al-V alloy powder. It is shown that the dehydrogenation temperature of the starting and ending of the ball milling TiH<sub>2</sub> is lower than that of the coarse TiH<sub>2</sub> powders, the finer the TiH<sub>2</sub> powder, the lower the temperature. The densification of TiH<sub>2</sub> powders is easy because of the combination of dehydrogenation and shrinkage of  $\alpha$ -Ti in one process, which creates the fresh dehydrided titanium uniform during sintering, thus leads to rapid densification and very high sintering relative density, higher than 99%. In contrast, it is difficult to achieve a full densification of TiH<sub>2</sub>-Al-V alloy powder during sintering, which requires dissolution of alloy elements during sintering above its beta transformation temperature. The sintered microstructure of Ti-6Al-4V shows the typical lamellar shaped  $\alpha+\beta$  characteristics, with a uniform alloy element distribution.

**Keywords** titanium powder metallurgy; titanium hydride; dehydrogenation; sintering; process factors; microstructures

收稿日期: 2011-09-10; 修回日期: 2011-12-13

作者简介: 张家敏, 高级工程师, 研究方向为粉末钛合金, 电子信箱: zjmyjy@tom.com; 易健宏 (通信作者), 教授, 研究方向为特种粉末冶金材料, 电子信箱: yijianhong2004@yahoo.com.cn

## 0 引言

金属钛及其合金具有低密度、高强度、良好的高温强度、卓越的耐腐蚀性以及出色的生物相容性等,广泛用于航空航天、汽车、生物工程、化工、电力、手表、环保等领域。但是由于目前钛材的生产成本很高,大大限制了其应用范围,尤其是在民用消费市场。因此,当前钛行业的研究焦点是开发新工艺、新技术,降低钛材的生产成本。

烧结  $\text{TiH}_2$  及其合金粉末的新工艺可以直接烧结获得相对密度大于 99% 的高致密钛产品,烧结过程中放出的  $\text{H}_2$  又可以清洁粉末表面,有效降低产品中的氧含量,改善材料性能。测试结果表明,利用该工艺无论是直接烧结出的钛产品还是经过压力加工制造的钛产品,其性能都与传统熔铸机加工的产品性能相当,甚至更高,但成本却远低于传统方法<sup>[1-3]</sup>。

目前美国一些公司已经利用这种新工艺生产出各种钛材,并在市场上得到应用<sup>[3-5]</sup>。但使用该方法制造钛或钛合金的相关报道很少,究其原因,一方面可能是技术保密,另一方面是还缺乏相关内容的系统研究。

本文以  $\text{TiH}_2$  粉末、Al-V 合金粉末为原料,采用粉末冶金工艺制备粉末钛合金,研究钛的脱氢规律、烧结过程粉末压坯致密化特性及影响因素,并对合金的组织形貌进行观察。

## 1 试验方法

试验用  $\text{TiH}_2$  粉末、Al-V 合金粉末外购。 $\text{TiH}_2$  粉末各元素质量分数如下: H 为 3.79%, Al 为 0.08%, Si 为 0.007%, O 为 0.46%, C 为 0.012%, N 为 0.016%, Fe 为 0.14%, 其余为 Ti。Al-V 合金粉末各元素质量分数如下: B 为 0.003%, C 为 0.01%, Cr 为 0.20%, Cu 为 0.10%, Fe 为 0.50%, Mg 为 0.05%, Mn 为 0.05%, Mo 为 0.30%, Ni 为 0.05%, P 为 0.02%, Al 为 54%—60%, V 为 40%—45%。粉末粒度均为  $40\mu\text{m}$ 。分别将  $\text{TiH}_2$  粉末、 $\text{TiH}_2$  粉末和  $\text{TiH}_2$ -Al-V (按 Ti-6Al-4V 比例) 粉末球磨(混合)后,压制不同密度的压坯备用。测定  $\text{TiH}_2$  粉末的热重分析(TGA)曲线并分析其脱氢特性。制定基本烧结工艺制度,将不同密度粉末压坯在不同烧结温度、时间、升温速率等工艺条件下进行烧结试验。在烧结过程中用热膨胀仪动态跟踪测量粉末坯体的烧结收缩,用排水法测定压坯和烧结坯密度,并用扫描电镜(SEM)观察烧结坯的组织形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{TiH}_2$ 粉末的脱氢规律与烧结收缩特性

图 1 为  $\text{TiH}_2$  粉末的 TGA 曲线。曲线编号为 2008-12(11)- $\text{TiH}_2$ -Z, Z 表示粉末球磨时间。Z=0 代表原始  $\text{TiH}_2$  粉末,未经过球磨; Z=2 代表球磨 2min, Z=5 表示球磨 5min, 以此类推。从图 1 可以看出,在加热过程中,  $\text{TiH}_2$  粉末温度达到  $400^\circ\text{C}$  左右开始脱氢。经过球磨的粉末的脱氢曲线与原始粉末的脱氢曲线相比有所改变; 随球磨时间的变化,  $\text{TiH}_2$  粉末的起始放氢温度、放氢结束温度和放氢量都有所变化。随着球磨时间的延长,放氢曲线有左移的趋势。球磨时间越长的粉末,其放

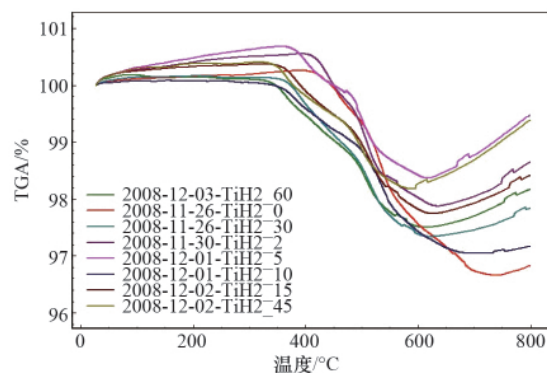


图 1 不同球磨时间的  $\text{TiH}_2$  粉末对应的 TGA 曲线  
Fig. 1 TGA weight loss curves as a function of temperature for  $\text{TiH}_2$  of different particle sizes

氢起始温度越低,放氢结束温度也越低。球磨 60min 的  $\text{TiH}_2$  粉末的放氢开始温度为  $350^\circ\text{C}$  左右,结束温度为  $600^\circ\text{C}$  左右;球磨 45min 的  $\text{TiH}_2$  粉末的放氢开始温度在  $350\text{—}400^\circ\text{C}$ ,结束温度为  $600^\circ\text{C}$  左右;球磨 30min 的  $\text{TiH}_2$  粉末放氢开始温度略高于球磨 45min 的  $\text{TiH}_2$  粉末,结束温度接近  $600^\circ\text{C}$ ;未经过球磨的  $\text{TiH}_2$  粉末脱氢开始温度略高于  $400^\circ\text{C}$ ,结束温度接近  $750^\circ\text{C}$ 。因此,与原始粉末相比,经过球磨的  $\text{TiH}_2$  粉末的放氢开始和结束温度都有所下降,且球磨时间越长放氢开始温度越低,放氢结束温度相差不大,但低于原始  $\text{TiH}_2$  粉末。在 SEM 下观察粉末粒度和形貌发现,球磨后  $\text{TiH}_2$  粉末变细,球磨时间越长,粉末粒度越细。球磨增加了粉末的储能,球磨时间越长,粉末内部储存的能量越高,主要是机械变形带来的能量增加和表面能的增加,由此增强了粉末的活性,使粉末脱氢温度降低。

图 2 为  $\text{TiH}_2$  细粉压坯与粗粉压坯在热膨胀仪中加热烧结时测定的粉末坯体长度方向尺寸随温度变化的曲线,即线收缩率随温度的变化曲线。图中细粉为球磨 30min 的  $\text{TiH}_2$  粉末,粗粉为原始  $\text{TiH}_2$  粉末,未经过球磨。从图 2 可以看出,细粉的烧结收缩提前于未经过球磨处理的  $\text{TiH}_2$  粗粉,相同温度下前者收缩的速率大于后者。这也进一步说明了球磨过的  $\text{TiH}_2$  粉末更易脱氢,和 TGA 分析结果吻合。烧结脱氢过程的线收缩率在几个温度点发生改变,球磨 30min 的粉末的转折温度点分别为  $224$ 、 $413.6$ 、 $546.6$ 、 $646.4^\circ\text{C}$ ,原始  $\text{TiH}_2$  粉末的转折温度点分别为  $275.8$ 、 $486.4$ 、 $768.1$ 、 $1028.4^\circ\text{C}$ 。对应图 1 中  $\text{TiH}_2$  粉末的 TGA 曲线,整个脱氢主要发生在  $350\text{—}750^\circ\text{C}$  之间;图 2 的分析也表明,  $\text{TiH}_2$  粉末坯体的线收缩率在这个温度范围最大,说明烧结收缩主要在该温度段发生。

一般情况下,  $\text{TiH}_2$  的吸氢和脱氢是可逆过程,  $\text{TiH}_2 = \text{Ti} + \text{H}_2$  是  $\text{TiH}_2$  的分解反应式。当钛与氢发生反应时,先形成间隙固溶体  $\text{Ti}_x\text{H}$ ,继续反应生成非计量假氢化物  $\text{TiH}_2$ ,该过程使金属钛的晶格发生严重畸变,体积比金属钛膨胀约 15%<sup>[6]</sup>。反之,当  $\text{TiH}_2$  发生脱氢反应时,随着氢的逸出,钛的晶格同样发生很大的变化,即体积收缩过程。脱氢过程一般受扩散控制,直接与物料的松散状态有关。脱氢的速率与氢气压力平方根

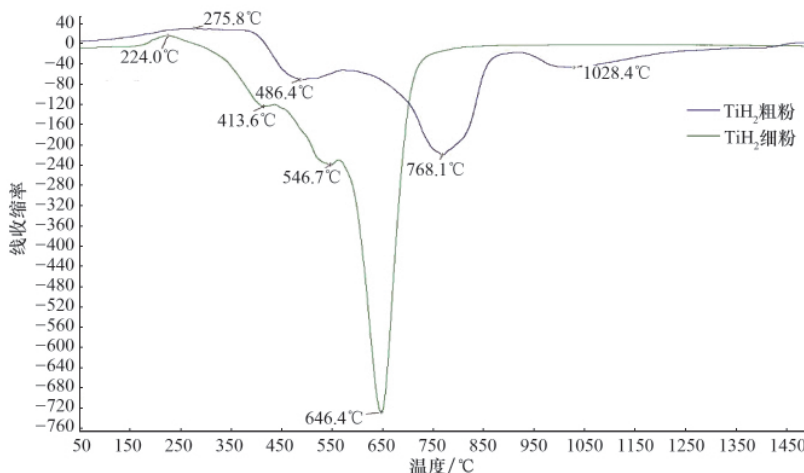


图 2 TiH<sub>2</sub> 细粉压坯与粗粉压坯烧结的线收缩率

Fig. 2 Rate of shrinkage of micron-TiH<sub>2</sub> and nano-TiH<sub>2</sub> as a function of temperature

呈反比,因此控制氢气压力很重要。试验过程中,采用的是真空烧结,并控制一定的真空度,有利于氢气的快速脱除。

### 2.2 TiH<sub>2</sub> 粉末压坯烧结致密的工艺因素

烧结是制备粉末冶金材料的第 3 道基本工序,是一个复杂的综合作用过程,对材料的性能起着决定性的作用。影响烧结过程的工艺参数主要有烧结温度、烧结保温时间、烧结升温速率、压坯密度等。烧结过程中,粉末颗粒之间发生黏接,烧结体的强度增加,密度提高,烧结条件控制得当,材料可达到所需的物理和机械性能。粉末冶金钛材的传统加工方法是以 TiH<sub>2</sub> 粉末还原得到的钛粉(或其他方法获得的钛粉)为原料,经过混合(球磨)后压制成型,继而烧结得到粉末钛或钛合金。本文直接以 TiH<sub>2</sub> 粉末为原料,经过混合(球磨)、压制成型、烧结而制得钛或钛合金,与传统钛粉末合金制备过程有很大区别,该过程必须保证 TiH<sub>2</sub> 粉末中氢的脱除并同时完成烧结。采用该工艺流程,烧结脱氢的同时可以获得新鲜、清洁、活性高的表面,有利于烧结的进行。

通过对 TiH<sub>2</sub> 粉末脱氢特性的研究,选择了烧结的基本流程和参数,并考查了升温速率、烧结温度对烧结密度的影响。

表 1 为烧结升温速率对密度的影响。可以看出,在升温速率为 10、20、30°C/min 的条件下烧结,粉末坯体都完全达到

表 1 不同升温速率对应的密度变化 (TiH<sub>2</sub>,30min, T=1500°C, t=0)

Table 1 Sintered densities of TiH<sub>2</sub> milled in 30min heating to 1500°C at 10, 20, 30, 40°C/min

升温速率/ (°C·min <sup>-1</sup> )	烧结前密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	烧结前相 对密度/%	烧结后密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	烧结后相 对密度/%
10	2.43	62.15	4.57	101.55
20	2.43	62.15	4.55	101.10
30	2.43	62.15	4.51	100.20
40	2.43	62.15	4.42	98.15

注:烧结坯相对密度大于 100%是试验误差所致。

Note: The relative sintered density greater than 100% is due to test error.

致密;而升温速率为 40°C/min 时,烧结坯相对密度为 98.15%,没有完全致密。随烧结升温速率增大,烧结坯密度下降。

表 2 为烧结温度对烧结坯密度的影响情况。可以看出,当其他烧结条件相同时,随着烧结温度的升高,烧结坯密度增大,且烧结温度对烧结密度的影响较大。温度低于 1200°C 时,烧结坯都没有致密,800°C 烧结,相对密度仅达到 91.33%。

表 2 TiH<sub>2</sub> 粉末坯体在不同温度下烧结的密度变化 (TiH<sub>2</sub>,30min, t=0)

Table 2 Densities of TiH<sub>2</sub> milled 30min sintered at different temperatures

烧结温度/ °C	烧结前密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	烧结前相 对密度/%	烧结后密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	烧结后相 对密度/%
800	2.48	63.50	4.12	91.33
1000	2.48	63.50	4.41	97.76
1200	2.48	63.50	4.48	99.36
1500	2.48	63.50	4.51	100.00

表 3 为压坯在不同烧结条件下得到的试验结果。相比表 1 和表 2 的试验样品,表 3 中样品尺寸略大,并用管式烧结炉进行烧结。结果表明,在烧结过程中改变温度、时间、合金体系、模压方式、压坯密度等都会影响烧结密度,即影响烧结致密过程。比较 1 号和 6 号样品,6 号样品烧结过程中设置了多个保温台阶,结果其烧结密度略高于 1 号。7 号样品烧结时也设置了保温台阶,与 9 号样品对比,后者无保温台阶,但烧结温度为 1400°C,高于 7 号,最后两者烧结密度相同,表明设置烧结台阶和提高烧结温度可达到相同效果。比较 6 号、7 号样品结果可以看出,相同条件下,TiH<sub>2</sub> 粉末压坯比 TiH<sub>2</sub>-Al-V 混合粉末压坯容易烧结致密。对比 8 号、9 号样品发现,烧结温度和保温时间都会影响烧结密度,但一般烧结温度比烧结时间对烧结密度的影响更显著。

从表 1—表 3 可以看出,TiH<sub>2</sub> 粉末烧结时比较容易达到完全致密状态,即其相对密度可以很容易达到 99% 以上,获

得 CP 钛;而  $\text{TiH}_2\text{-Al-V}$  粉末压坯则相对不容易完全致密。这个结果也可以从对  $\text{TiH}_2\text{-Al-V}$  粉末压坯烧结后制得的 Ti-

6Al-4V 合金的组织形貌中观察到,如图 3 所示。 $\text{Ti-6Al-4V}$  合金中,Ti、Al、V 的分布比较均匀,如图 4 所示。

表 3 不同条件下烧结样品密度变化

Table 3 Sintering densities of  $\text{TiH}_2$  at different processing conditions

编号	粉末种类	成型方式	烧结条件 ( $^{\circ}\text{C}$ ,h)	烧结前密 度/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	烧结前相对 密度/%	烧结后 密度/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	烧结后相对 密度/%	烧结失 重率/%
1	$\text{TiH}_2$ 未球磨	CIP	1200,4	3.37	86.50	4.42	98.20	4.24
2	Ti-6Al-4V	CIP	1200,4	3.38	86.75	4.31	97.50	3.80
3	$\text{TiH}_2$ 球磨 30min	DP	1200,4	2.54	65.00	4.43	98.3	
4	$\text{TiH}_2$ 未球磨	DP	1200,4	3.14	80.10	4.46	98.9	
5	Ti-6Al-4V	DP	1200,4	3.45	88.55	4.24	95.94	
6	$\text{TiH}_2$ 未球磨	DP	1200,4	3.40	87.40	4.51	100.01	
7	Ti-6Al-4V	DP	1200,4	3.39	86.90	4.31	97.60	
8	Ti-6Al-4V	DP	1200,6	3.08	79.00	4.24	95.94	
9	Ti-6Al-4V	DP	1400,4	3.08	79.00	4.32	97.50	

注:编号 6 和 7 的样品烧结制度为: $T=400^{\circ}\text{C},t=0.5\text{h};T=500^{\circ}\text{C},t=0.5\text{h};T=650^{\circ}\text{C},t=1.0\text{h};T=1000^{\circ}\text{C},t=0.5\text{h};T=1200^{\circ}\text{C},t=4\text{h}$ ,CIP 为等静压,DP 为模压。

Notes: Sintering process of number 6.7 samples is:  $T=400^{\circ}\text{C},t=0.5\text{h};T=500^{\circ}\text{C},t=0.5\text{h};T=650^{\circ}\text{C},t=1.0\text{h};T=1000^{\circ}\text{C},t=0.5\text{h};T=1200^{\circ}\text{C},t=4\text{h}$ , CIP is iso-static processing, DP is molding.

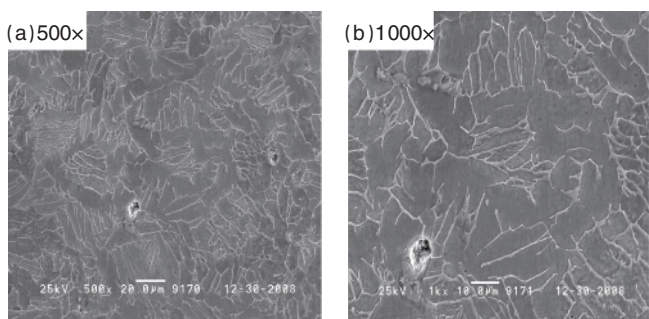


图 3 Ti-6Al-4V 合金组织形貌

Fig. 3 SEM microstructures of sintered Ti-6Al-4V

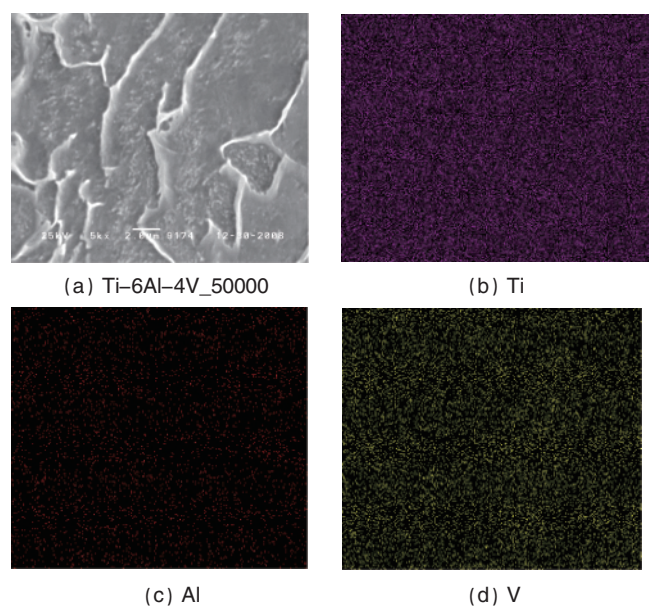


图 4 Ti-6Al-4V 合金元素分布

Fig. 4 Distributions of alloy elements of sintered Ti-6Al-4V

### 3 结论

(1)  $\text{TiH}_2$  粉末球磨后脱氢温度降低,球磨时间越长(粉末越细),开始温度越低。

(2)  $\text{TiH}_2$  粉末压坯在烧结过程很容易致密,并获得相对密度约 99% 的坯体,相比之下  $\text{TiH}_2\text{-Al-V}$  (Ti-6Al-4V) 粉末压坯烧结过程中没有纯  $\text{TiH}_2$  粉末压坯容易致密。

(3) 烧结工艺参数对烧结致密过程有较大影响,其中烧结温度、升温速率、粉末成分、压坯密度的影响较为显著。

(4) 以  $\text{TiH}_2$  粉末和  $\text{TiH}_2\text{-Al-V}$  粉末为原料,一定工艺条件下成型、烧结脱氢,可获得典型的 Ti-6Al-4V ( $\alpha+\beta$ ) 组织,合金元素分布均匀。

### 参考文献 (References)

- [1] Ivasishin O M, Shevchenko S V, Semiatin S L. Effect of crystallographic texture on the isothermal beta grain-growth kinetics of Ti-6Al-4V[J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, 332(1-2): 343-350.
- [2] Ivasishin O M, Markovsky P E, Semiatin S L, et al. Aging response of coarse- and fine-grained  $\beta$  titanium alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 2005, 405(25): 296-305.
- [3] Luo L S, Su Y Q, Guo J J, et al. Formation of titanium hydride in Ti-6Al-4V alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 425(30): 140-144.
- [4] Shan D B, Zong Y Y, Lu T F, et al. Microstructural evolution and formation mechanism of FCC titanium hydride in Ti-6Al-4V-xH alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 427(16): 229-234.
- [5] Wang Hongtao, Lefler M, Fang Z Z. Titanium and titanium alloy via sintering of  $\text{TiH}_2$ [J]. *Key Engineering Materials*, 2010, 436: 157-163.
- [6] 王桂生, 田荣璋. 钛的应用技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2007. Wang Guisheng, Tian Rongzhang. Application technology of titanium[M]. Changsha: Central South University Press, 2007.

(责任编辑 安莹, 刘志远)