



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103572082 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201310582389. 0

(22) 申请日 2013. 11. 18

(73) 专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

(72) 发明人 林均品 张志勇 张来启 梁永峰
郝国建

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理
有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

C22C 1/03(2006. 01)

C22C 30/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102011195 A, 2011. 04. 13,

US 5089225 A, 1992. 02. 18,

CN 1352315 A, 2002. 06. 05,

CN 1352318 A, 2002. 06. 05,

审查员 张健苹

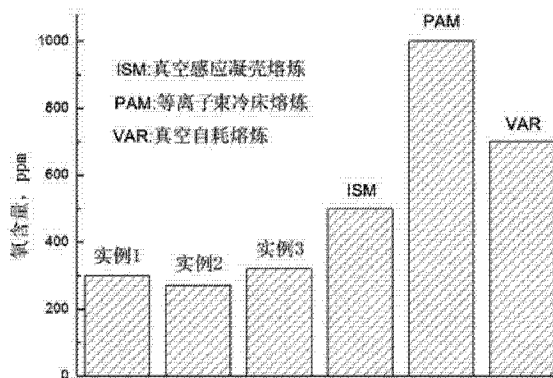
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种高 Nb-TiAl 合金及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高 Nb-TiAl 合金及其制备方法,属于有色金属熔炼领域,此合金的制备方法为两次真空磁悬浮熔炼,并且两次熔炼中采取不同的工艺制度充入高纯 Ar 气。所述第一次,先将物料置于坩埚中抽真空,再进行在 15-40kw 在较低功率的预热熔炼后充入高纯 Ar 气,然后将功率调至 35-45kw 使 Al 块料完全熔化后,调至 85-110kw 熔炼后,停止加热使合金随水冷铜坩埚冷却;第二次,抽真空,先低功率烘料后,将功率至 85-110kw,待物料熔化后,充入高纯 Ar 气,将功率提高到 110-125kw 熔炼后降低至 85-110kw 浇注。通过上述熔炼工艺的合理设计,可以将高 Nb-TiAl 合金中的含氧量降低到 300ppm,相比现有熔炼工艺,含氧量降低 40%-70%。成分控制准确的同时并且组织的均匀性得到显著提高,合金中不存在裂纹以及非金属夹杂缺陷,使其加工性能得到提高。



1. 一种高 Nb-TiAl 合金的制备方法,其特征在于,此制备方法为两次真空磁悬浮熔炼,第一次,先将物料置于坩埚中抽真空,在低功率的预热后充入高纯 Ar 气,然后将功率调至 35-45kw 使 Al 块完全熔化后,将功率调至 85-110kw,熔炼 15-25 分钟后,停止加热使合金随水冷铜坩埚冷却;第二次,抽真空,先低功率 35-45kw 烘料后,将功率提升至 85-110kw,待物料熔化形成驼峰后,充入高纯 Ar 气,后将功率提高到 110-125kw 熔炼 8-15 分钟,后将功率降低至 85-110kw 浇注。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高 Nb-TiAl 合金的制备方法,其特征在于,所述第一次熔炼的工艺为,在水冷铜坩埚内放置海绵钛、高纯 Al 块,将 AlNb74(wt. %) 中间合金放于布料斗中,当真空度达到 5.5×10^{-3} Pa 后,进行功率为 15-25kw、3-5 分钟的预热后充入高纯 Ar 气使熔炼室达 450Pa 以上,再将功率加至 35-45kw,使 Al 块完全熔化物气体完全释放后,将功率加到 85-110kw 熔炼 15-25 分钟,熔体驼峰形成后加入布料斗中的 AlNb74(wt. %) 中间合金,最后停止功率使合金熔体随水冷铜坩埚冷却;第二次熔炼的工艺为,抽真空至 5.5×10^{-3} Pa 后,进行功率为 35-45kw、5-15 分钟的预热后,将功率升至 85-110kw 熔炼,待坩埚中物料熔化形成驼峰后,封闭炉体并充入高纯 Ar 气,使熔炼室达 360-400Pa,将熔炼功率加到 115-125kw 熔炼 8-15 分钟,后将功率降至 85-110kw 浇注,得到本发明的高 Nb-TiAl 合金。

3. 根据权利要求 1 所述的一种高 Nb-TiAl 合金的制备方法,其特征在于,所述第一次熔炼的工艺为,在水冷铜坩埚内依次放置海绵钛、高纯 Al 块,将 AlNb74(wt. %) 中间合金放于布料斗中,当真空度达到 5.5×10^{-3} Pa 后,进行功率为 20kw、4 分钟的预热后充入高纯 Ar 气使熔炼室达 500Pa,再将功率加至 40kw,使 Al 块完全熔化物气体完全释放后,迅速将功率加到 100kw 熔炼 20 分钟,熔体驼峰形成后加入布料斗中的 AlNb74(wt. %) 中间合金,后停止功率使合金熔体随水冷铜坩埚冷却;第二次熔炼的工艺为,抽真空至 5.5×10^{-3} Pa 后,进行功率为 40kw、10 分钟的烘料后,迅速将功率升至 100kw 熔炼,待坩埚中物料熔化形成驼峰后,封闭炉体并充入高纯 Ar 气,使熔炼室达 400Pa,将熔炼功率加到 120kw 熔炼 10 分钟后,将功率降至 100kw 浇注,得到本发明的高 Nb-TiAl 合金。

4. 根据权利要求 1 所述的一种高 Nb-TiAl 合金的制备方法,其特征在于,所述物料在熔炼前进行预处理,其处理工艺为,将物料用纯度大于 99.7% 的无水乙醇清洗,并将其平铺在室温下风干 2 小时以上。

5. 根据权利要求 1 所述的一种高 Nb-TiAl 合金的制备方法,其特征在于,所述物料分别为纯度高于 99.99% 的高纯 Al 块、工业用零级海绵钛、AlNb74(wt. %) 中间合金为颗粒状。

6. 根据权利要求 1 所述的一种高 Nb-TiAl 合金的制备方法,其特征在于,所述物料包括微量合金原料 Cr、V、W、Mo、Mn、Si、B、Y,在熔炼前,将上述微量合金与 AlNb74(wt. %) 中间合金一起加入布料斗。

7. 根据权利要求 1 所述的一种高 Nb-TiAl 合金的制备方法,其特征在于,所述物料的放置次序为,在水冷铜坩埚内由底向上依次放的物料为海绵钛、高纯 Al 块。

8. 根据权利要求 1 所述的一种高 Nb-TiAl 合金的制备方法,其特征在于,所述第二次熔炼前,将第一次熔炼后的铸锭上下面翻转后放入水冷坩埚内,再进行第二次熔炼。

9. 如权 1 所述制备方法制得的高 Nb-TiAl 合金,其特征在于,所述合金的主要成分为 Ti (45-48)at. % Al (7-10)at. % Nb,合金中的含氧量低于 300ppm。

一种高 Nb-TiAl 合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有色金属熔炼领域,尤其涉及一种高 Nb-TiAl 合金及其真空磁悬浮熔炼工艺。

背景技术

[0002] TiAl 基金属间化合物合金具有轻质,高温强度高,高温抗氧化性好的特点,对于飞机发动机减重,提高发动机的推重比,降低能耗具有重要意义,高 Nb 含量的加入使 TiAl 合金的液相线温度提高了约 100℃,高温强度提高了 300~500MPa,并且研究表明 Nb 的添加显著的提高了高温抗氧化性,因此在航空发动机 700~900℃的工作温度内具有很大的应用潜力。

[0003] 高 Nb-TiAl 合金的力学性能主要由组织所决定,合金中的偏析,夹杂,间隙杂质元素均会引起组织以及力学性能的不均匀,并会进一步影响挤压,锻造和轧制过程。高 Nb-TiAl 合金的组织受 Al 含量的影响较大,Al 含量的不同会引起合金不同的凝固方式,产生不同固态转变产物,并且 Al 元素相比于 Ti 和 Nb 具有优先挥发性,因此在高 Nb-TiAl 合金制备过程中 Al 含量的控制需引起足够的重视。具有高熔点的 Ti 在熔融下具有很强的吸气性,因此高 Nb-TiAl 合金的含氧量相比钢铁材料高一个数量级。根据采取的制备工艺不同,其氧含量通常在 500~1000wtppm,氧在 TiAl 合金中以间隙固溶和氧化物的形式存在,较高的氧含量不仅会恶化材料的力学性能,而且对 TiAl 合金凝固后的固态转变也有较大影响,因此航空航天用材对 TiAl 合金的氧含量也有着严格的要求。

[0004] 基于以上特点,高 Nb-TiAl 合金的制备广泛采用真空冶炼以及水冷铜坩埚技术,常见的制备方式有真空自耗电弧熔炼法(VAR),等离子束冷床熔炼法(PAM),真空感应熔炼法(ISM)。高 Nb-TiAl 合金的质量与制备方法有关,同时还与制备工艺有关,但上述方法均存在合金的含氧量高、Al 含量和成分的均匀性难以保证的问题,从而导致锻造及轧制性能不理想。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是,现有技术中,高 Nb-TiAl 合金的成分不均匀、Al 的挥发损失和含氧量高,从而影响其加工性能及高温的力学性能。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用如下的技术方案。

[0007] 一种高 Nb-TiAl 合金的制备方法,此制备方法为两次真空磁悬浮熔炼,并且在两次熔炼中采取不同的工艺制度。

[0008] 上述制备方法的优选方案为,所述熔炼分为两次,第一次,先将物料置于坩埚中抽真空,在低功率的预热后充入高纯 Ar 气,然后将功率调至 35-45kw 使 Al 块完全熔化后,将功率调至 85-110kw,熔炼 15-25 分钟后,停止加热使合金随水冷铜坩埚冷却;第二次,抽真空,先低功率 35-45kw 烘料后,将功率提升至 85-110kw,待物料熔化形成驼峰后,充入高纯 Ar 气,后将功率提高到 110-125kw 熔炼 8-15 分钟,后将功率降低至 85-110kw 浇注。

[0009] 上述制备方法的优选方案为,所述第一次熔炼的工艺为,在水冷铜坩埚内放置海绵钛、高纯 Al 块,将 AlNb74 (wt. %)中间合金放于布料斗中,当真空度达到 5.5×10^{-3} pa 后,进行功率为 15-25kw、3-5 分钟的预热后充入高纯 Ar 气使熔炼室达 450Pa 以上,再将功率加至 35-45kw,使 Al 块完全熔化物料气体完全释放后,将功率加到 85-110kw 熔炼 15-25 分钟,熔体驼峰形成后加入布料斗中的 AlNb74(wt. %) 中间合金,最后停止功率使合金熔体随水冷铜坩埚冷却;第二次熔炼的工艺为,抽真空至 5.5×10^{-3} pa 后,进行功率为 35-45kw、5-15 分钟的预热后,将功率升至 85-110kw 熔炼,待坩埚中物料熔化形成驼峰后,封闭炉体并充入高纯 Ar 气,使熔炼室达 360-400Pa,将熔炼功率加到 115-125Kw 熔炼 8-15 分钟,后将功率降至 85-110kw 浇注,得到本发明的高 Nb-TiAl 合金。

[0010] 上述制备方法的优选方案为,所述第一次熔炼的工艺为,在水冷铜坩埚内依次放置海绵钛、高纯 Al 块,将 AlNb74(wt. %)中间合金放于布料斗中,当真空度达到 5.5×10^{-3} pa 后,进行功率为 20kw、4 分钟的预热后充入高纯 Ar 气使熔炼室达 500Pa,再将功率加至 40kw,使 Al 块完全熔化物料气体完全释放后,迅速将功率加到 100kw 熔炼 20 分钟,熔体驼峰形成后加入布料斗中的 AlNb74(wt. %) 中间合金,后停止功率使合金熔体随水冷铜坩埚冷却;第二次熔炼的工艺为,抽真空至 5.5×10^{-3} pa 后,进行功率为 40kw、10 分钟的烘料后,迅速将功率升至 100kw 熔炼,待坩埚中物料熔化形成驼峰后,封闭炉体并充入高纯 Ar 气,使熔炼室达 400Pa,将熔炼功率加到 120kw 熔炼 10 分钟后,将功率降至 100kw 浇注,得到本发明的高 Nb-TiAl 合金。

[0011] 上述制备方法的优选方案为,所述物料在熔炼前进行预处理,其处理工艺为,将物料用纯度大于 99.7% 的无水乙醇清洗,并将其平铺在室温下风干 2 小时以上。

[0012] 上述制备方法的优选方案为,所述物料分别为纯度高于 99.99% 的高纯 Al 块、工业用零级海绵钛、AlNb74(wt. %) 中间合金为颗粒状。

[0013] 上述制备方法的优选方案为,所述物料包括微量合金原料 Cr、V、W、Mo、Mn、Si、B、Y,在熔炼前,将上述微量合金与 AlNb74(wt. %) 中间合金一起加入布料斗。

[0014] 上述制备方法的优选方案为,所述物料的放置次序为,在水冷铜坩埚内由底向上依次放的物料为海绵钛、高纯 Al 块。

[0015] 上述制备方法的优选方案为,所述第二次熔炼前,将第一次熔炼后的铸锭上下面翻转后放入水冷坩埚内,再进行第二次熔炼。

[0016] 本发明还涉及上述制备方法制得的高 Nb-TiAl 合金,所述合金的主要成分为 Ti (45-48)at. %Al (7-10)at. %Nb,合金中的含氧量低于 300ppm。

[0017] 在第一次熔炼中,首先在 15-25kw 的熔炼功率下进行预热,以去除原料表面以物理吸附存在的气体和水蒸气;然后反充高纯 Ar 至 500Pa,一是防止稍后高功率下海绵钛熔化中因溶解气体迅速释放而造成“热爆”损失,二是降低 Al 块熔化过程中的挥发速率。将功率提升至 35-45kw,先使 Al 块完全熔化,然后在 85-115kw 的高功率下利用其强烈的磁搅拌作用熔炼 15-25 分钟,增强熔体成分的均匀性,但是由于坩埚水冷的作用,一次熔炼铸锭底部仍然存在少量未熔的海绵钛,因此在二次熔炼中将一次熔炼铸锭翻转放入坩埚,并在 35-45kw 的熔炼功率下对一次熔炼铸锭进行预热,然后迅速提升功率至 85-110 达到合金熔化的温度,此时与一次熔炼不同的是,熔炼室仍然处于较高的真空度下(约 10^{-2} Pa),因此在合金的熔化中,由于熔炼室较低的氧分压,促进了熔体脱氧的进行。但是较高的真空度会加

剧 Al 元素的挥发,因此在熔体驼峰形成后立刻将熔炼室封闭并反充高纯 Ar 至 400Pa 以上控制 Al 元素的挥发,由于真空磁悬浮熔炼法物料在较短的时间内即可熔化,因此这样的工艺选择即可以促进熔体脱氧又可以抑制 Al 元素的挥发损失。此后将功率提升至 110-125kw 增加熔体的过热度,并利用其磁搅拌作用熔炼 8-15 分钟保证成分的均匀性。

[0018] 本发明相对于现有技术的有益效果是,通过上述熔炼工艺的合理设计,可以将高 Nb-TiAl 合金中的含氧量降低到 300ppm,相比现有熔炼工艺,含氧量降低 40%-70%。成分控制准确的同时组织的均匀性得到显著提高,低倍组织观察表明合金中不存在裂纹以及非金属夹杂缺陷,使其加工性能得到提高,室温力学性能测试结果表明,在相同成分下,相比于现有制备方法,使用本发明的制备方法使室温塑性由 0.2% 提高到 0.42%,断裂强度由 590MPa 提高到 640MPa。

附图说明

- [0019] 图 1 是实施例 1-3 制备的高 Nb-TiAl 合金铸锭横截面低倍照片;
[0020] 图 2 是实施例 2 制备的高 Nb-TiAl 合金显微组织 SEM 组织;
[0021] 图 3 是实施例 3 制备的高 Nb-TiAl 合金不同位置的成分分布曲线;
[0022] 图 4 是实施例 1-3 制备的高 Nb-TiAl 合金含氧量与现有技术的对比图;
[0023] 图 5 是实施例 1 制备的高 Nb-TiAl 合金抗拉强度-温度关系曲线;
[0024] 图 6 是实施例 1 制备的高 Nb-TiAl 合金延伸率-温度关系曲线。

具体实施方式

[0025] 实施例 1

[0026] 实验所用名义成分 Ti-45Al-8.5Nb-0.2W-0.2B-0.02Y(at. %),原料分别为工业零级海绵钛、高纯 Al 块(99.99%)、AlNb74(wt. %)中间合金、高纯度 W 粉、B 粉、Y 屑。原料分别使用无水乙醇浸泡清洗,后室温下自然烘干 2 小时。第一次熔炼工艺首先将坩埚内由底向上依次布置海绵钛和高纯 Al 块,AlNb74 中间合金和其他微合金元素放入布料斗,然后抽真空至 5.5×10^{-3} Pa。在 15kw 的功率下预热 3 分钟,后充入高纯 Ar 气使熔炼室达 450Pa,再将功率加至 35kw,使 Al 块完全熔化物料气体完全释放后,将功率加到 85kw 熔炼 15 分钟,熔体驼峰形成后加入布料斗中的原料,最后停止功率使合金熔体随水冷铜坩埚冷却;第二次熔炼的工艺为,抽真空至 5.5×10^{-3} Pa 后,进行功率为 35kw、5 分钟的预热后,将功率升至 85kw,待坩埚中物料熔化形成驼峰后,封闭炉体并充入高纯 Ar 气,使熔炼室真空度达 360Pa,将熔炼功率加到 115kw 熔炼 8 分钟,后将功率降至 85kw 浇注,得到本发明的高 Nb-TiAl 合金。

[0027] 实施例 2

[0028] 实验所用名义成分 Ti-46Al-7Nb-2.5V-1.0Cr(at. %),原料分别为工业零级海绵钛、高纯 Al 块(99.99%)、AlNb74(wt. %)中间合金、电解 V(99.92%)、AlCr20(wt. %)中间合金。原料分别使用无水乙醇浸泡清洗,后室温下自然烘干 2 小时。第一次熔炼工艺首先将坩埚内由底向上依次布置海绵钛和高纯 Al 块,布料斗内放入 AlNb74 中间合金、电解 V、AlCr20 中间合金,然后抽真空至 5.5×10^{-3} Pa。在 20kw 的功率下预热 4 分钟,后充入高纯 Ar 气使熔炼室达 500Pa,再将功率加至 40kw,使 Al 块完全熔化物料气体完全释放后,将功率加到 100kw 熔炼 20 分钟,熔体驼峰形成后加入布料斗中的原料,最后停止功率使合金熔体随

水冷铜坩埚冷却；第二次熔炼的工艺为，抽真空至 $5.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 后，进行功率为 40kw、10 分钟的预热后，将功率升至 100kw，待坩埚中物料熔化形成驼峰后，封闭炉体并充入高纯 Ar 气，使熔炼室真空度达 380Pa，将熔炼功率加到 120kw 熔炼 10 分钟，后将功率降至 100kw 浇注，得到本发明的高 Nb-TiAl 合金。

[0029] 实施例 3

[0030] 实验所用名义成分 Ti-48Al-10Nb，原料分别为工业零级海绵钛、高纯 Al 块 (99.99%)、AlNb74(wt.%) 中间合金。原料分别使用无水乙醇浸泡清洗，后室温下自然烘干 2 小时。第一次熔炼工艺首先将坩埚内由底向上依次布置海绵钛和高纯 Al 块，布料斗内放入 AlNb74 中间合金，然后抽真空至 $5.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 。在 25kw 的功率下预热 5 分钟，后充入高纯 Ar 气使熔炼室达 500Pa，再将功率加至 45kw，使 Al 块完全熔化物料气体完全释放后，将功率加到 110kw 熔炼 25 分钟，熔体驼峰形成后加入布料斗中的原料，最后停止功率使合金熔体随水冷铜坩埚冷却；所述第二次熔炼前，将第一次熔炼后的铸锭上下面翻转后放入水冷坩埚内，再进行第二次熔炼。第二次熔炼的工艺为，抽真空至 $5.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 后，进行功率为 45kw、15 分钟的预热后，将功率升至 110kw，待坩埚中物料熔化形成驼峰后，封闭炉体并充入高纯 Ar 气，使熔炼室真空度达 400Pa，将熔炼功率加到 125kw 熔炼 15 分钟，后将功率降至 110kw 浇注，得到本发明的高 Nb-TiAl 合金。

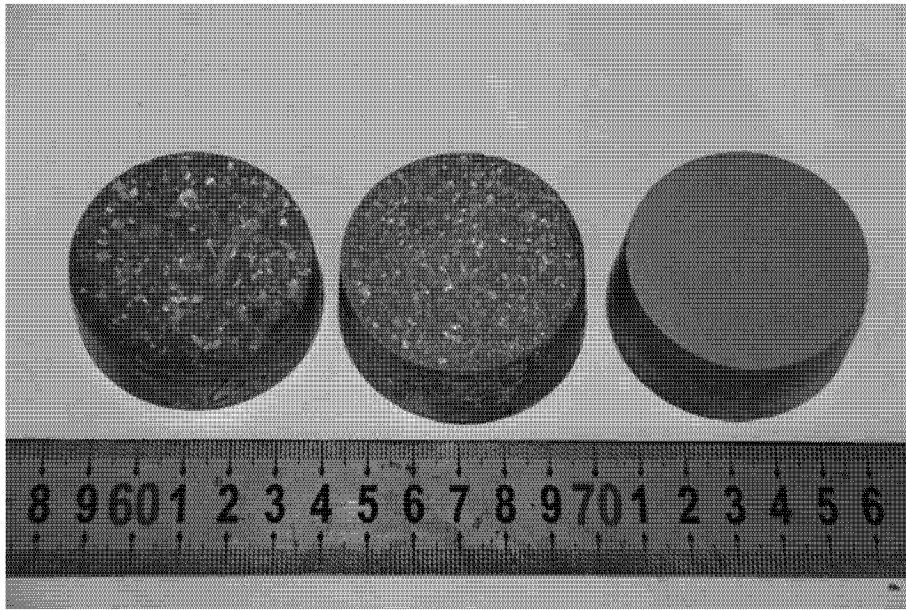


图 1

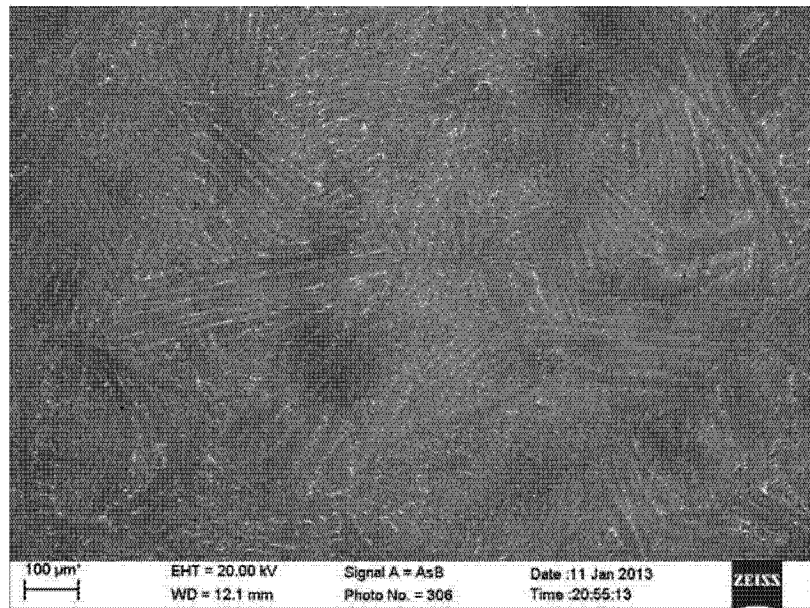


图 2

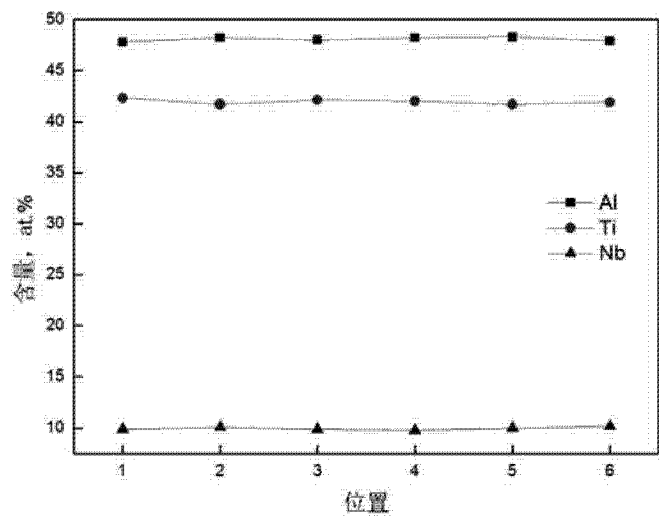


图 3

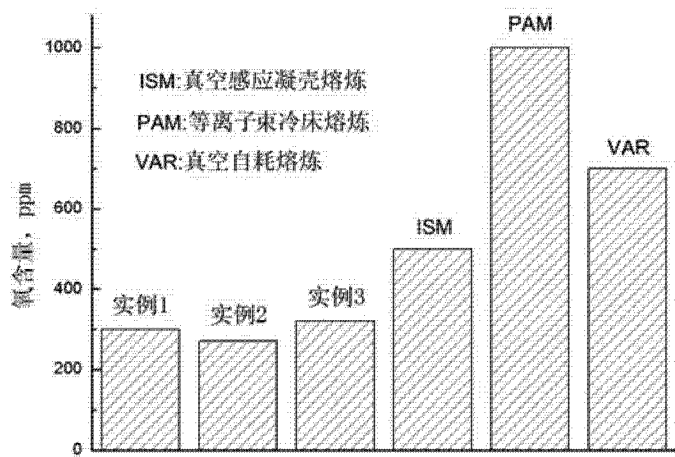


图 4

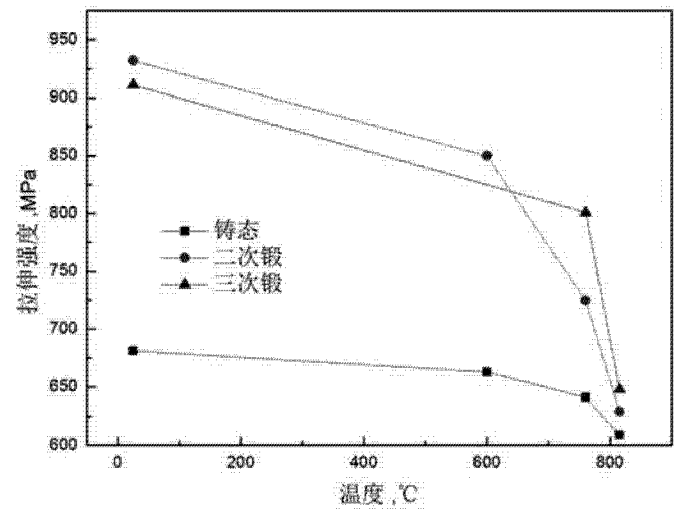


图 5

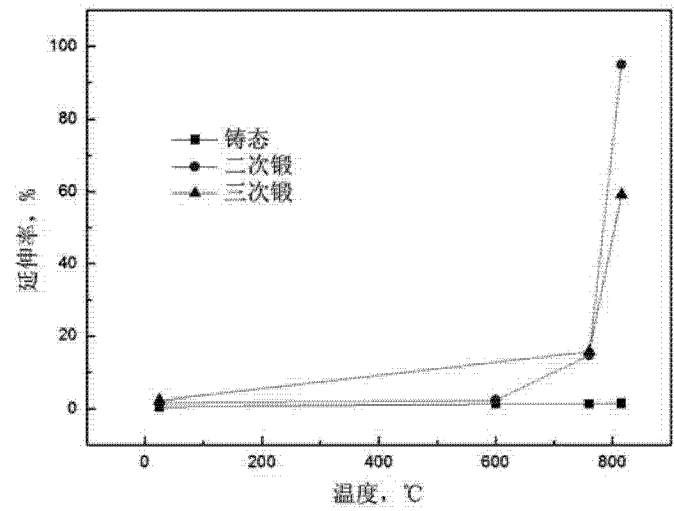


图 6