文章编号:1004-0609(2010)S1-s0299-04

粉末冶金 TA7 ELI 合金的制备及其界面反应层

邬 军,徐 磊,雷家峰,刘羽寅

(中国科学院 金属研究所 钛合金研究部, 沈阳 110016)

摘 要:采用 Ti-5Al-2.5Sn ELI (TA7 ELI)洁净预合金粉末通过热等静压(HIP)致密化工艺制备 TA7 ELI 合金。利用 粒度仪和扫描电镜等对粉末的粒径分布、形貌和化学成分进行表征。利用金相显微镜分析热等静压后 TA7 ELI 合 金的显微组织,利用电子探针分析包套和粉末反应层的元素分布。结果表明:粉末的平均粒度约为 80 μm,形貌 呈球形;经1000 、130 MPa、3 h 热等静压后,材料的相对密度达到理论密度的 99.5%,获得平均晶粒直径约 为 40 μm 的细小等轴晶组织;包套与 TA7 ELI 粉末界面反应层厚度为 3~8 μm,反应层富集 Al 和 Sn 元素,Fe 元素沿 TA7 ELI 晶界快速扩散,在界面附近呈网状分布。

关键词:TA7 ELI 粉末;热等静压;显微组织;反应层 中图分类号:TG 146.2 文献标志码:A

Preparation of powder metallurgy TA7 ELI alloy and its interface reaction layer

WU Jun, XU Lei, LEI Jia-feng, LIU Yu-yin

(Titanium Alloy Department, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The TA7 ELI alloy was prepared by hot isostatic pressing (HIP) of high purity pre-alloyed powders using powder metallurgy Ti-5Al-2.5Sn ELI alloy. The grain size distribution, morphology and chemical component of the powders were investigated by particle analyzer and scanning electron microscopy (SEM). The microstructures of TA7 ELI sample after HIP were observed by optical microscopy (OP), and the diffusion layer between container and powders was analyzed by electron probe micro-analyzer (EPMA). The results indicate that the medium diameter of powder is about 80 µm, and the powders are nearly spherical. The relative density of powder material is over 99.5% after HIP at 1 000 and 130 MPa for 3 h. The fine equiaxed grain microstructure is obtained with average grain size of 40 µm. The diffusion layer with thickness of 3–8 µm enriches Al and Sn atoms. Due to the high diffusion rate of Fe element along titanium alloy grain boundaries, Fe element distributes in a network structure near the interface layer.

Key words: TA7 ELI powder; hot isostatic pressing; microstructure; diffusion layer

热等静压(HIP)是在高温下以惰性气体为介质,对 粉末包套体施以等静压力,使颗粒之间通过位移、塑 性流动、扩散的方式结合,将粉末冶金工艺中成形和 烧结两个过程结合在一起同时进行,得到完全致密的 工件^[1-3]。铸造和锻造加工是两种传统的钛合金成形工 艺。铸造合金晶粒粗大,存在的成分偏析,铸造过程 中容易出现疏松、缩孔等铸造缺陷,引起材料性能降 低。锻造可以提高材料的性能,但是钛合金热加工窗 口窄,而且难以制造形状复杂的工件。近年来,迅速 发展的粉末冶金热等静压(HIP)近净成型工艺,制备的 材料晶粒细小,无宏观偏析,完全致密,材料性能接 近锻件,通过合理设计包套和模具可以制备形状复杂、 尺寸精度高、常规加工方法难以加工的构件^[4-6]。

Ti-5Al-2.5Sn 合金(TA7)是α型单相合金, 退火状

通信作者: 雷家峰; 电话: 024-23971958; E-mail: jflei@imr.ac.cn

态下使用,室温和高温下都具有良好的断裂韧性,低 间隙的 TA7 ELI 合金适合低温使用^[7]。采用 HIP 技术 制备的粉末冶金 TA7 ELI 合金具有广阔的应用前景。 本文作者采用 TA7 ELI 预合金粉末,通过 HIP 实验制 备该合金的致密材料,观察其显微组织,测试其室温 力学性能,并分析粉末体与包套的界面反应。

1 实验

采用无坩埚感应熔炼超声气体雾化法(EIGA^[8])制 备 Ti-5Al-2.5Sn ELI 预合金粉末;选择低碳钢作为包 套材料。采用 SA-CP3 型岛津离心沉降式粒度分布仪 测定装置测试粉末的粒度分布,采用岛津 SSX-550 扫 描电镜观测粉末的形貌。粉末封装的振实密度达 68%, 除气真空度大于 10⁻² Pa。热等静压实验使用 QIH-21 型设备,制度为 1 000 ,130 MPa,3 h。采用氮氧测 定仪和定氢仪测定粉末热等静压前后的气体含量;采 用 Axiovert200 MAT 型光学显微镜、EPMA-1610 电子 探针对 HIP 后的样品进行显微组织、界面处反应产物 分析。对热等静压后的材料进行室温拉伸性能的 测试。

2 结果与讨论

- 2.1 粉末表征
- 2.1.1 雾化粉末的形貌

图 1 所法为 TA7 ELI 粉末的表面形貌。从图 1 可 以看出,粉末形貌以球形或近球形为主,大球表面吸 附了少量的卫星球;多数粉末是实心的,少数大球存 在空腔;粉末内部的孔洞是由于雾化法喷粉时,卷入 了氩气,空心粉末的含量少,有利于热等静压致密化。 2.1.2 粉末的粒度分布

图 2所示为 TA7 ELI 预合金粉末的累积质量分 布。由图 2 可以看出 粉末的平均粒径(d₅₀)约为 80 µm, 累积质量分数为 90%(d₉₀)的粉末粒度约为 160 µm。粒 度分布在 50~150 µm 粉末约占 60%。粉末颗粒总体 上来说比较细小。这种具有一定粒度分布区间的粉末 在填充时,小颗粒能进入大颗粒的间隙中,这样可以 提高松装密度和振实密度。振实密度的提高,有利于 粉末最终的致密化收缩和成形。

2.1.3 粉末的化学成分

TA7 ELI 对合金元素杂质,特别是间隙元素 O 含



图 1 TA7 ELI 粉末表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of TA7 ELI powders



图 2 TA7 ELI 粉末的粒度分布

Fig.2 Mass distribution rate of TA7 ELI powders

量的要求严格,表1所列为采用的预合金粉末化学成 分。

2.2 热等静压后的气体分析和显微组织

预合金粉末和热等静压后的 TA7 ELI 合金的气体分析结果如表 2 所列。由表 2 可看出, HIP 实验过程中材料引入的 N、H、O 量较少,将 TA7 ELI 合金的间隙杂质元素含量控制在允许范围内(w(N) 3.5%,

第20卷专辑1

表1 TA7 ELI 预合金粉末的化学成分

Table 1Chemical composition of TA7 ELI pre-alloyedpowders (mass fraction, %)

| Al | Sn | С | Н | 0 | Ν | Si | Fe | Ti |
|-----|-----|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 5.3 | 2.5 | 0.017 | 0.001 | 0.092 | 0.010 | 0.03 | 0.06 | Bal. |

表 2 间隙元素含量

 Table 2
 Interstitial elements contents

| Element | Mass fraction/% | | | | |
|---------|-----------------|-------------|--|--|--|
| Element | Powder | After HIPed | | | |
| N | 1 | 1.2 | | | |
| Н | 0.1 | 0.41 | | | |
| О | 9.2 | 10 | | | |

w(H) 1.25%, w(O) 12%).

图 3 所示为 TA7 ELI 合金的显微组织。由图 3 可 看出, TA7 ELI 预合金粉末在 HIP 成形后,得到了致 密无孔隙的组织,相对密度达到 99.5%以上(见图 3(a));其铸态组织中原始β晶粒粗大,在其内部形成典 型的α片层组织(见图 3(b))。经 HIP 后,组织为细小的 等轴晶,平均粒径约为 40 μm,且等轴晶具有双套组 织的特点,即由尺寸一大一小两种等轴α构成。在 HIP 过程中,粉末体除了以颗粒位移重排来收缩,



图 3 TA7 ELI 合金的显微组织

Fig.3 Microstructures of TA7 ELI alloy: (a) As-HIP; (b) As-cast

还通过塑性变形等方式致密化,粉末晶格畸变严重, 容易发生动态回复和动态再结晶,首先促使形成烧结 颈,并出现晶粒的长大^[9]。但是,粉末中的孔隙会阻 碍再结晶的过程,晶粒长大现象不明显。在原始粉末 间的接触面是 HIP 后的等轴组织晶界的原型。所以, 粉末冶金在制备晶粒细小的 TA7 ELI 合金方面具有 的显著优势。

表 3 所列为粉末 HIP 和锻造两种热加工后的 TA7 ELI 经 800 、1 h、AC 退火后的室温拉伸性能对比。 由表 3 可看出,粉末 HIP 成形获得 TA7 ELI 的室温拉 伸性能优良,断裂强度与锻造的接近,屈服强度比锻 造的提高 8%,塑性 δ_5 比锻造的提高 3%,断面收缩率 (ψ)比锻造的提高 33%。

表 **3** TA7 ELI 合金经 800 , AC, 1 h 退火后的室温拉伸 性能

Table 3Room temperature tensile properties of TA7 ELIalloy after annealing at 800, AC for 1 h

| State | $\sigma_{\rm b}/{ m MPa}$ | $\sigma_{0.2}/\mathrm{MPa}$ | $\delta_5/\%$ | ψ /% |
|-------|---------------------------|-----------------------------|---------------|-----------|
| HIP | 841 | 773 | 18.5 | 38.0 |
| Forge | 865 | 715 | 14.0 | 28.5 |

2.3 包套/TA7 ELI 粉末的界面反应

图 4 所示为 TA7 ELI 和低碳钢的界面。图 4(a)所 示为 TA7 ELI 与低碳钢包套在界面处的背散射图像。 由图 4(a)可看出, 钛/低碳钢界面结合良好, 界面不平 直,是由低碳钢包套机加工粗糙表面造成的。图 4(a) 中箭头所示为界面反应层,厚度约为3~8 µm。在HIP 温度下,包套与钛合金的元素发生互扩散,由于向包 套铁基体扩散的钛基体合金元素可以用酸洗去除,而 铁元素从包套界面处向钛合金扩散是关注焦点。图 4(b) 所示为 Fe 元素在界面处的面扫描。由图 4(b)可看出, 在离界面 100 µm 的范围内,可以看到 Fe 呈网状分布, 箭头处的定量分析结果为 Al 1.4%, Fe 11.1%, Ti 85.9%, Sn 1.6%。说明 Fe 往钛合金基体中扩散较深, 而 Fe 的加入会给 TA7 ELI 合金带来冷脆性,影响工 件整体低温性能。室温下,铁在 α 钛中的溶解度很小; 铁是最强的β稳定剂之一,在高温下易于在具有体心立 方的β相中扩散,固溶度大。在1000 HIP 时,略 高于α/α+β相变点,等轴α晶粒在沿晶界处中会析出少 $\equiv \beta$,而且晶界又是快速扩散的通道,所以 Fe 原子沿 等轴晶界处β相中快速扩散。冷却时,铁元素将β相稳 定下来, α 晶界处形成富含铁的网状分布的 β 相, 如 图 4(a)中 TA7 ELI 基体中的白亮处即 β 相。反应层的 定量分析结果如图 5 所示。由图 5 可看出, Al

中国有色金属学报



图 4 TA7 ELI 和低碳钢的界面

Fig.4 Interface of TA7 ELI and low carbon steel: (a) BSE image; (b) X-ray area map of Fe



图 5 反应层元素浓度分布

Fig.5 Elements concentration distribution at interface

和 Sn 元素在界面均有富集, TA7 ELI 侧从基体到界面 处, Al 质量分数由 5.1%上升至 11.4%, Sn 的质量分 数由 2.1%上升至 4.1%, 原因可能是受 Fe 的影响, 化 学位升高,发生上坡扩散。总之,反应层的合金成分 与基体有较大差异,反应层的存在必定会给表面的质 量和材料整体性能带来有害影响。

3 结论

 1) 采用粒度呈正态分布、球形形貌的 TA7 ELI 预合金粉末 HIP 成形后,粉末冶金制品的相对密度达 99.5%,杂质含量只有极少量增加,显微组织为细小 的等轴晶,平均粒径约为 40 μm,室温拉伸性能强度 达到锻造水平,塑性高于锻造的。

2) 低碳钢包套与 TA7 ELI 粉末体反应层厚度为 3~8 μm, Al 和 Sn 发生上坡扩散,在界面处富集。Fe 沿α晶界扩散,并将在晶界的β相稳定至室温,在界面 附近并形成网状分布的β相。

REFERENCES

- ARZT E, ASHBY M F, EASTERLING K E. Practical applications of hot-isostatic pressing diagrams: Four case studies [J]. Metallurgical Transactions A, 1983, 14: 211–221.
- [2] DELO D P, PIEHLER H R. Early Stage Consolidation mechanisms during hot isostatic pressing of Ti-6Al-4V Powder compacts [J]. Acta Materialia, 1999, 47(9): 2841–2852.
- [3] ARZT E. The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powders [J]. Acta Metallurgica, 1982, 30: 1883–1890.
- [4] ATKINSON H V, DAVIES S. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: an overview [J]. Metallugical and Materials Transactions A, 2000, 31: 2981–3000.
- [5] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 2-3.

HUANG Pei-yun. Theory of powder metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 2–3.

- [6] LOH N L, SIA K Y. An overview of hot isostatic pressing [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1992, 30: 45–65.
- [7] 黄伯云,李成功,石力开,邱冠周,左铁镛.中国工程材料大 典(第四卷)[M].北京:化学工业出版社,2006:523-527.
 HUANG Bai-yun, LI Cheng-gong, SHI Li-kai, QIU Guan-zhou, ZUO Tie-yong. China engineering materials canon (Vol.4) [M].
 Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 523-527.
- [8] WEGMANN G, GERLING R, SCHIMANSKY F P. Temperature induced porosity in hot isostatically pressed gamma titanium aluminide alloy powders [J]. Acta Materialia, 2003, 51(3): 741–752.
- [9] BESSON J, ABOUAF M. Grain growth enhancement in alumina during hot isostatic pressing [J]. Acta Metallurgical Materialia, 1991, 39(10): 2225–2234.

(编辑 李艳红)