

Ti-5.8Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.70Nd 合金中富钕稀土相研究

王晓轩

(中航工业沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司, 辽宁 沈阳 110043)

摘要: 针对 Ti-5.8 Al-4.8 Sn-2 Zr-1 Mo-0.35 Si-0.70 Nd 粉末冶金高温钛合金中富钕稀土相的形成、尺寸、分布、形态、长大及结构特征进行了系统研究。结果表明: 快速凝固态高温钛合金粉末中稀土相为液态析出相, 其尺寸大部分在 50~250 nm 之间, 弥散分布在基体中; 晶内稀土相多为球状, 晶界稀土相多为椭球状, 其长轴平行于晶界; TEM 观察到的稀土相的尺寸和分布与理论计算相符合; 快速凝固高温钛合金粉末经过 700~1000 °C/110 MPa/0.5 h 热等静压成形后, 快速凝固过程中已析出的稀土相尺寸变化不大; 同时细小的稀土相从过饱和的基体中大量固相析出; 经过 1200 °C/140 MPa/3 h 热等静压成形后, 稀土相颗粒尺寸大部分在 150~500 nm 之间, 有明显长大; 稀土相的高分辨图像及同心衍射环花样表明, 快速凝固高温钛合金粉末中的稀土相由 5~10 nm 的纳米晶组成, 经过 1200 °C 热等静压成形处理后的稀土相仍由纳米晶组成, 而且纳米晶的尺寸没有明显变化; 但是稀土相的“基体”上明显出现富 Sn 元素的“第二相”颗粒, 结构变得复杂。

关键词: 快速凝固; 粉末冶金; 高温钛合金; 稀土相; 弥散分布; 纳米晶

中图分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)01-0243-04

国内外的高温钛合金文献中, 有些合金如 Ti-1100 和 Ti-60 等均添加了少量的稀土元素^[1], 这一措施对降低基体中的氧含量、提高材料热稳定性有比较明显的作用。但由于稀土相形核率低、形核位置不均匀(倾向于在粗大的 β 晶界形核), 而且颗粒长大迅速, 其尺寸和分布无法控制, 阻碍晶粒长大效果也不明显。快速凝固粉末冶金工艺有望解决上述问题^[2-5]。细小、稳定、弥散分布的析出相是保证合金高温性能的关键, 所以本研究借助透射电镜、高分辨电镜及能谱分析等手段, 结合相关理论分析, 对一种粉末冶金高温钛合金中稀土相的形成、尺寸、分布、形态、长大及结构特征进行了系统分析, 为制定合理的成形及后续热处理工艺, 发展粉末冶金高温钛合金提供科学依据。

1 实验

本实验制粉用高温钛合金的名义成分(质量分数, %)为 Ti-5.8Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.70Nd, 合金中加入了 0.7% 的稀土 Nd。铸锭采用两次真空自耗电弧熔炼, 经锻造和机械加工成电极棒。采用感应熔炼气体雾化法(electrode induction melting gas

atomization, EIGA) 将合金电极棒雾化后制备出高温钛合金粉末。选用快速凝固粉末制备过程中附加产生的厚度小于 100 μm 的快速凝固态的薄片来观察粉末中的稀土相形貌。将该薄片用 2000#砂纸手工磨至 30 μm 以下, 然后用美国 Gatan 656A 型精密微凹研磨仪凹至 8 μm 以下, 最后在美国 Gatan 691 型精密离子减薄仪上进行减薄。稀土相观察是在荷兰 FEI 公司 Tecnai G2 F30 型场发射透射电镜(该透射电镜配有 STEM-HAADF Detector, 可以应用扫描模式对稀土相进行样品表面形貌分析, 同时配有 EDAX EDX Detector 可以对纳米尺度稀土相进行成分分析)和 Tecnai G2 20 分析透射电镜上进行。将快速凝固制备的高温钛合金粉末(小于 300 μm)进行 HIP 成形, 观察热等静压后的稀土相形貌。工艺参数分别为 600 °C/110 MPa/0.5 h, 700 °C/110 MPa/0.5 h, 900 °C/110 MPa/0.5 h, 和 1200 °C/140 MPa/3 h。

2 结果与讨论

2.1 稀土相的形成及分布

图 1 为快速凝固高温钛合金粉末中的稀土相扫描

收稿日期: 2014-01-27

作者简介: 王晓轩, 男, 1963 年生, 高级工程师, 中航工业沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司, 辽宁 沈阳 110043, 电话: 024-24384336, E-mail: 24637523@qq.com

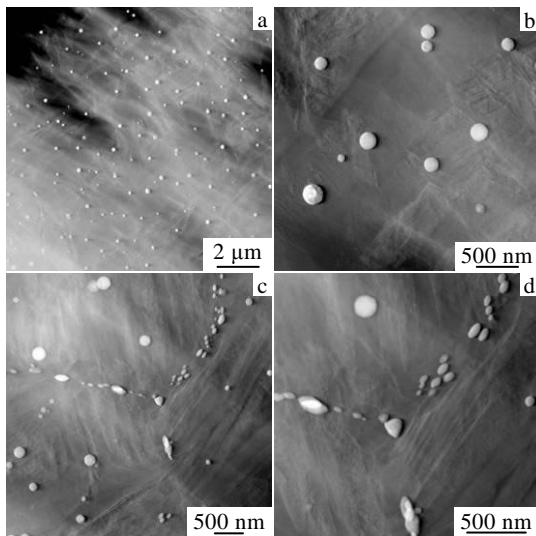


图 1 快凝态高温钛合金粉末中的富钕稀土相扫描透射电镜照片
Fig.1 STEM images of Nd-rich RE phase particles in the rapid solidified high temperature titanium alloy powder: (a) uniform distribution of the Nd-rich RE phase particles, (b) magnified image of Fig.1a, (c) Nd-rich RE phase particles near the grain boundary, and (d) magnified image of Fig.1c

透射电镜 (STEM) 照片。图中弥散分布的白色颗粒为富钕稀土相, 可见稀土相颗粒尺寸大部分在 50~250 nm 之间, 晶内稀土相 (图 1a、1b) 大部分呈球形; 晶界稀土相 (图 1c、1d) 大部分为椭球形, 大部分稀土相的长轴方向平行于晶界。晶界稀土相尺寸普遍小于晶内, 同时部分区域的稀土相存在聚集情况。整体观察可知, 高温钛合金经过快速凝固雾化处理后, 得到了弥散分布的、纳米级的富钕稀土相。

本研究高温钛合金中 Nd 的加入量在 0.70% 左右, 对该合金的稀土相尺寸进行理论估算。利用 Elmer 等人提出的第二相颗粒尺寸公式^[6]:

$$d = 2 \left(\frac{D_L}{V_n} \right) \left[\frac{3}{\pi} (X_L^* - X_L^\infty) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

式中, d 为所求的第二相颗粒直径; D_L 为液态扩散系数, 对于高温钛合金是未知数, 借用 Al-Be 合金体系的参数值 $D_L = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; V_n 为形核时的界面凝固速度, 估算为 50 mm/s; X_L^* 为界面前沿液相溶质浓度, 约为 60 at%; X_L^∞ 为无限远处溶质浓度, 约为 0.4 at%。

利用以上参数, 计算结果为 $d \approx 100 \text{ nm}$, 该值与图 1 中快速凝固高温钛合金粉末中观察到的稀土相实际尺寸范围相符 (50~250 nm), 因此这种大颗粒的稀土相应是液态析出相。因为在快速凝固过程中, 由于冷速极快 ($10^3 \sim 10^5 \text{ K/s}$), 合金固态颗粒在较高温度

下保温时间极短 ($\Delta t \ll 10^{-2} \text{ s}$), 在这么短时间内固态析出的稀土相不可能通过固态传质长大到如此尺寸。另外, 由文献报道可知^[7-9], 在高温钛合金的诸多元素中, Nd 与 Ti 的形成热焓为正, 因而 Nd 在 Ti 中是不混溶的, 容易从钛合金基体中析出新相。高温钛合金熔滴在凝固的过程中, 固/液界面向前推移, 稀土元素 Nd 与其亲和力较强的 Sn 和 O 元素作为溶质, 因溶质再分配被排斥到固/液界面前沿的液相中。随着固/液界面向前推移, 界面前沿液相中的溶质浓度不断提高, 当达到稀土相形核的临界浓度后, 稀土相开始析出。稀土相随着固/液界面的前移不断长大, 当长大到一定程度, 被固/液界面捕获, 并陷留在合金基体中。Uhlman 等人认为第二相颗粒与凝固界面相遇时, 将发生交互作用, 在颗粒形状、尺寸、凝固界面速度等影响下, 第二相颗粒是被固/液界面推移, 还是被捕获, 存在一个临界速率 v_c , 如果实际界面凝固速率小于临界速率, 第二相颗粒将被固/液界面推移, 如果大于这个临界速率, 第二相颗粒将被捕获, 临界速率表达式如下^[10]:

$$v_c = \frac{1}{2} (n+1) (\Delta H_F a_0 V_a D_L) / \left[kT \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right] \quad (2)$$

本研究中的高温钛合金为 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si-Nd 多元合金体系, 需作简化处理, 假设为 Ti-Nd 二元体系, 各参数使用值如下: v_c : 临界速率; n : 正常数, 一般取 5; ΔH_F : 单位体积潜热, 等于 $1.72 \times 10^9 \text{ J/m}^3$; a_0 : 原子间距, 等于 $3.32 \times 10^{-10} \text{ m}$ (β -Ti); V_a : 原子体积, 等于 $1.94 \times 10^{-29} \text{ m}^3$; D_L : 液态扩散系数, 取 $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; k : 玻尔兹曼常数, 等于 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; T : 温度, 1960 K; d : 第二相颗粒直径, 取 100 nm。计算结果为: $d = 100 \text{ nm}$, $v_c = 9.84 \times 10^{-4} \text{ m/s} = 0.984 \text{ mm/s}$, 远小于实际固/液界面的凝固速率 50 mm/s, 所以稀土相颗粒将被移动的凝固界面捕获 (以纳米级尺寸), 弥散分布在基体中。但是, 由于实际样品的微观不均匀性, 同时部分参数需要借鉴其它合金体系等诸多原因, 通过此公式计算出来的定量结果, 只能作为定性的结论进行参考。另外, 常规熔炼凝固区的界面速度约为 0.33 mm/s, 与 v_c 为同一个数量级, 所以稀土相将继续被固/液界面向前推移, 进一步验证了常规冶金工艺不能获得纳米级稀土相的结论。

2.2 稀土相的长大

将快速凝固雾化粉末经过热等静压成形后, 对经不同温度热等静压成形样品中的稀土相的长大过程进行研究, 用来分析其稳定性。图 2 为快速凝固高温钛合金粉末经过不同工艺参数热等静压成形后的 TEM 明场像照片。

为了阐述方便, 定义 600 °C 热等静压处理为“低

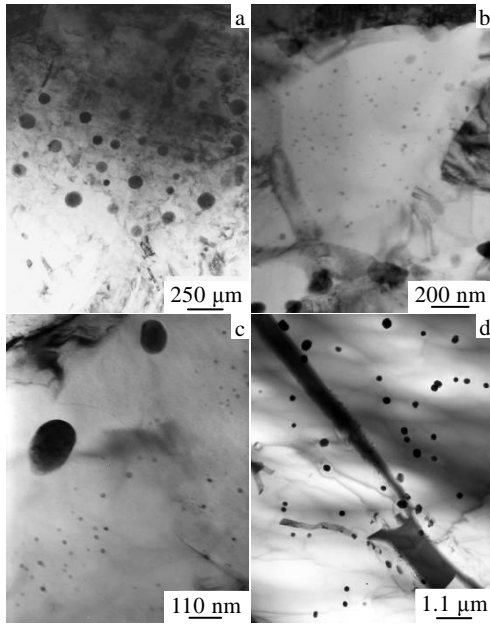


图 2 热等静压态高温钛合金中富钕稀土相的透射电镜明场像照片

Fig.2 TEM bright field images of Nd-rich phase particles in the high temperature titanium alloy HIPed at different temperatures: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 900 °C, and (d) 1200 °C

温”处理, 1200 °C热等静压处理为“高温”处理, 两者之间的称为“中温”处理。由图 2 可知, 快速凝固粉末经过“低温”处理后, 稀土相的尺寸主要在 50~250 nm 之间; 经过“高温”处理后, 稀土相颗粒明显长大, 尺寸主要在 150~500 nm 之间。图 3 为“中温”处理后的扫描透射电镜照片。可以看出, 经过“中温”处理后, 基体中的稀土相明显呈现所谓的“双模分布”: 一部分为较大颗粒, 为快速凝固过程液相析出的稀土相; 另一部分为颗粒细小的(直径小于 50 nm)稀土相,

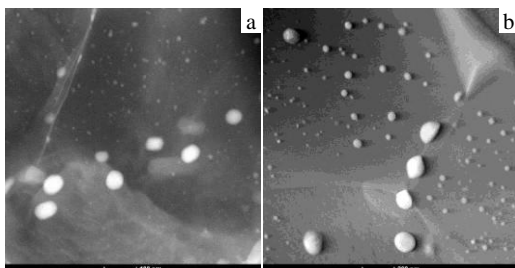


图 3 “中温”处理后高温钛合金中富钕稀土相扫描透射电镜形貌

Fig.3 STEM images of the Nd-rich phase particles in the high temperature titanium alloy HIPed at “middle temperature”: (a) 700 °C and (b) 900 °C

应该为热等静压过程中由过饱和基体中析出的稀土相, 为固态转变的产物。

2.3 稀土相的结构演变

图 4 为不同状态下稀土相的透射电镜形貌照片。其中图 4a 和图 4b 是快速凝固粉末中大颗粒稀土相的形貌, 而图 4c 和图 4d 是快速凝固粉末经过 1200 °C/140 MPa/3 h 热等静压成形后的大颗粒稀土相的形貌。图中所示稀土相是由衬度或明或暗的“基体”及弥散分布在“基体”中的黑色斑点组成, 可见稀土相颗粒是一个复杂的复合结构; 但以上 2 种条件下稀土相的形貌有明显差异, 表现在快速凝固粉末中稀土相“基体”中的细小的黑色斑点状物经过“高温”处理后发生明显长大, 衬度差异更加明显。借助 Tecnai G2 F30 场发射透射电镜配备的 EDS, 对经过热等静压处理后的稀土相“基体”及“黑色斑点”进行精确的成分分析, 每项均测量 10 点取平均值, 具体能谱结果如表 1 所示。可以看出, 热等静压处理后, 稀土相主要为 Nd、Sn 和 O 元素组成的混合物, “黑色斑点”中富含 Sn 元素, 而“基体”中富含 Nd 元素。

由于 TEM 选区光阑 (SDA) 的大小在 150 nm 左右, 具体研究快速凝固粉末及热等静压处理后的稀土相的晶体结构差异比较难, 因此只对稀土相整体进行了选区电子衍射分析。衍射花样呈环状, 见图 5 所示。高分辨像显示稀土相是由纳米晶构成的, 晶粒尺寸在

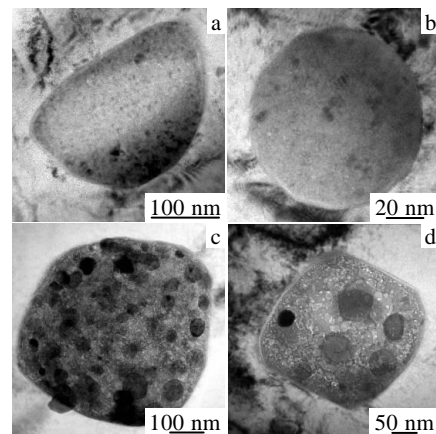


图 4 不同状态下单个稀土相的透射电镜整体形貌像

Fig.4 TEM images of single rare earth phase at different conditions: (a, b) rapid solidified state; (c, d) as-HIPed at 1200 °C/140 MP/3 h

表 1 富钕稀土相成分分析

Table 1 Chemical compositions of the Nd-rich rare earth phase (ω/%)

Position	O	Sn	Nd
Black particle	4.44±0.32	75.33±3.2	20.23±1.1
Basal body	15.85±0.76	13.55±0.88	70.58±3.5

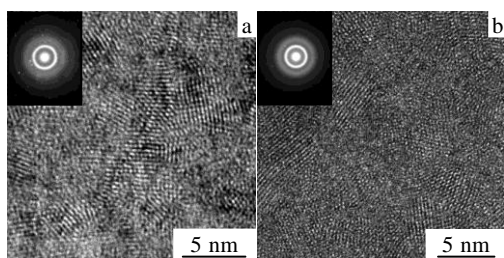


图 5 不同状态下稀土相“基体”的高分辨像和选区电子衍射花样
Fig.5 HRTEM images and the SAED patterns of the “matrix” in single rare earth phase at different conditions: (a) rapid solidified state and (b) as-HIPed at 1200 °C/140 MPa/3 h

3~10 nm 之间。经过高温 HIP 处理后的试样其晶粒尺寸没有发生明显长大（如图 5b 所示）。说明稀土相的晶体结构是非常稳定的。

3 结 论

1) Ti-5.8 Al-4.8 Sn-2 Zr-1 Mo-0.35 Si-0.70 Nd 合金快速凝固粉末中的大部分稀土相尺寸在 50~250 nm 之间。晶内稀土相多为球状，晶界稀土相多为椭球状；主要呈弥散分布。部分呈条带式分布，稀土相的尺寸和分布与理论计算相符。

2) 快速凝固粉末经过 700~1000 °C 短时 HIP 成形后，过饱和的稀土相大量析出，呈弥散分布；随着温度

的升高，稀土相尺寸逐渐长大，尺寸向均一化方向发展。

3) 快速凝固粉末中稀土相的晶体结构为纳米晶，经过 HIP 成形处理后稀土相的晶体结构仍为纳米晶，只是稀土相的“基体”上明显分布着富 Sn 元素的“第二相”颗粒。

参考文献 References

- [1] Weast R C eds. *Handbook of Chemistry and Physics*[M]. Boca Raton: CRC Press Inc, 1989
- [2] Kampe S L, Koss D A. *Metall Trans A*[J], 1989, 20A: 875
- [3] Arzt E, Göhring E. *Scripta Metall Mat*[J], 1993, 28: 843
- [4] Naka S, Octor H, Bouchaud E *et al.* *Scripta Metall*[J], 1989, 23: 501
- [5] L öfvander J P A, Court S A, Fraser H L. *Scripta Metall*[J], 1989, 23: 461
- [6] Elmer J W, Aziz M J, Tanner L E. *Acta Metall Mater*[J], 1994, 42(4): 1065
- [7] Li Geping(李阁平). *Thesis for Doctor*(博士论文)[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1995
- [8] Sastry S M L, Meschter P J, O'neal J E. *Metall Trans A* [J], 1984, 15A: 1451
- [9] Suryanarayana C, Froes F H, Rowe R G. *Int Mater Rev*[J], 1991, 36(3): 85
- [10] Uhlman D R, Chalmers B. *J Appl Phys*[J], 1965, 35(10): 2986

Nd-rich Rare Earth Phases in Ti-5.8Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.70Nd Alloy

Wang Xiaoxuan

(AVIC Shenyang Liming Aero-Engine (Group) Corporation, LTD, Shenyang 110043, China)

Abstract: The formation, morphology, size, distribution, growth and structure of Nd-rich rare earth (RE) phases in powder metallurgy (PM) high temperature titanium alloy were investigated. The results show that the RE-rich phases in as-rapidly-solidified high temperature titanium alloy powder precipitate in the process of powder droplet solidification, and the particle size is 50~250 nm in diameter. The majority of the particles are uniformly distributed in the alloy matrix. The particles are nearly spherical within the grains and ellipsoidal along the grain boundary. The major axes of the ellipsoidal particles are lying nearly parallel to the grain boundary. The calculated size and distribution of the second phase particles are in agreement with the TEM experimental results. The diameters of RE-rich phases are largely smaller than 50 nm precipitated from the supersaturated matrix after hot isostatic pressing (HIP) between 700 and 1000 °C in a short time. The size variation of the original RE-rich phases is minimal. However, the particle size including the original and the precipitated is 150~500 nm in diameter after HIP at 1200 °C for 3 h. The HRTEM image and SAED pattern of the RE-rich phases indicate that they are composed of many nanocrystallines while they are still composed of nanocrystallines whose size grows up minutely after HIP at high temperature. Maybe the later nanocrystalline is different from the former one because the tin-rich phases appear on the RE-rich phases “matrix”, resulting in the complex microstructure of the RE-rich phases.

Key words: rapid solidification; powder metallurgy; high temperature titanium alloy; rare earth phase; uniform distribution; nanocrystalline

Corresponding author: Wang Xiaoxuan, Senior Engineer, AVIC Shenyang Liming Aero-Engine (Group) Corporation, LTD, Shenyang 110043, P. R. China, Tel: 0086-24-24384336, E-mail: 24637523@qq.com