

真空烧结和氢致相变烧结制备 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金的组织演变过程和性能研究

闫志巧^{1,2}, 陈峰^{1,2,3}, 许荣君^{1,3}, 刘咏³, 刘彬³

(1. 广东省科学院 广东省材料与加工研究所, 广东 广州 510650)

(2. 国家钛及稀有金属粉末冶金工程技术研究中心, 广东 广州 510650)

(3. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘要: 以 HDH-Ti 粉和羰基 Fe 粉为原料, 经冷等静压成形后, 分别采用真空烧结和氢致相变烧结(HSPT)制备 Ti-xFe (x=1%、5%、10%和 15%, 质量分数)合金, 对比研究了 2 种烧结工艺中合金的密度、物相、组织演变过程和显微硬度等性能。结果表明: HSPT 合金含有较多的孔隙, 密度明显低于真空烧结合金的密度。2 种方法制备合金中的 β 相含量均随 Fe 含量的增加而增加, 且在 HSPT 制备的 Ti-15Fe 合金出现了 TiFe 中间相。HSPT 合金制备过程中, H 对 Fe 元素的扩散产生了显著的抑制作用。当 Fe 含量 $\geq 5\%$ 时, 脱氢后在合金的 β 相内部析出短棒状或针状的次生 α 相, 使得 β 相组织细小; 当 Fe 含量 $\geq 10\%$ 时, Fe 出现了明显的富集。同时 H 元素导致 β 相向粗大化的方向发展, 而且随 Fe 含量的增加, β 相粗化越明显。HSPT 合金的显微硬度高于真空烧结合金, 尤其是 α 相的显微硬度随 Fe 含量的增加而线性增大。

关键词: Ti-Fe 合金; 氢致相变烧结(HSPT); 真空烧结; 组织演变; 显微硬度

中图分类号: TF12; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)03-1031-07

粉末冶金是制备低成本钛合金的一种有效途径。常用的粉末冶金钛合金的制备方法主要有 2 种: 混合元素法 (blended elemental, BE) 和预合金法 (pre-alloying, PA), 其中 BE 法以混合元素粉末为原料, 通过压制和烧结制备钛合金; PA 法以气雾化或等离子旋转电极技术制备的合金粉末为原料, 通过压力辅助烧结 (如热等静压) 实现固结^[1,2]。与 PA 法相比, BE 法具有优越的性价比优势, 而且在合金成分选择和显微组织设计上具有更高的自由度, 因此成为制备低成本钛合金最有潜力的工艺之一。但 BE 法制备的合金存在致密度低、氧含量高和组织粗大等问题, 限制了其力学性能, 尤其是疲劳性能^[3]。为了消除孔隙、细化晶粒和提高力学性能, 通常需要烧结后再进行冷/热加工或热等静压处理, 这些会额外增加 BE 法的生产成本^[4-6]。因此, 开发先进的烧结致密化工艺是 BE 法制备高性能钛合金的关键。

氢致相变烧结 (hydrogen induced phase transformation sintering, HSPT) 是 2012 年美国犹他大学的 Fang^[7-9] 教授等提出的一种通过控制氢气烧结过程中钛的相变制备高致密度、细晶 CP-Ti 和 Ti-6Al-4V 的新

工艺, 有望以较低的成本制得高性能的粉末冶金钛制品。HSPT 工艺主要包括 β -Ti(H) 高温烧结、相转变和脱氢等 3 个阶段, 其中高温烧结在含 H₂ 的气氛下进行, 通过 H 元素的 β 相稳定作用使整个烧结过程维持在富 H 的相区进行, 固溶的 H 会促进烧结致密化, 然后在含氢的气氛中降温至共析温度以下, 在 β -Ti(H) 晶粒内形成 α -Ti(H) 和 δ -TiH₂, 通过相转变使晶粒发生细化, 最后真空处理去除残余的 H, 并通过脱氢过程中的相变进一步细化晶粒。采用该工艺制得的 CP-Ti 和 Ti-6Al-4V 的抗拉强度、屈服强度、延伸率、截面收缩率分别为 687 MPa、568 MPa、24%、35% 和 1036 MPa、943 MPa、15%、27%, 优于 ASTM 的相关标准及真空烧结同类材料的性能, 且 H 含量满足 ASTM 标准要求 (150 $\mu\text{g/g}$)。HSPT 工艺一经报道即引起了广泛的关注。有专家指出^[10], 将低成本的 Ti 粉制备工艺与 HSPT 联合使用, 有望开发出规模化生产高性价比粉末冶金钛制品的新技术。

目前, 采用 HSPT 工艺制备钛合金的研究仍主要集中在 α -Ti(CP-Ti) 和 $(\alpha+\beta)$ -Ti(Ti-6Al-4V) 这两类钛合金上, 研究重点集中于脱氢后的组织和性能^[11], 对 HSPT 脱氢前后

收稿日期: 2019-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51404077); 广东省自然科学基金 (2015A030313775); 广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项 (2019GDASYL-0402006, 2018GDASCX-0117); 广东省公益研究与能力建设项目 (2017A070701029); 广东省重点领域研发计划项目 (2018B090904004); 广州市科技计划项目 (ZWY201704003, 201508030032)

作者简介: 闫志巧, 女, 1980 年生, 博士, 高级工程师, 广东省科学院 广东省材料与加工研究所, 广东 广州 510650, 电话: 020-61086127, E-mail: zhiqiaoyan@163.com

组织的演变过程研究较少,而且国内关于 HSPT 制备钛合金的研究报道还非常少。考虑到 Fe 是一种典型的 β -Ti 稳定元素,由于价格低廉,在钛合金设计中被越来越多的使用^[12-14],本研究以低成本、应用广泛的 Ti-Fe 合金为研究对象,分别采用真空烧结和 HSPT 烧结制备 Ti-xFe 合金,对比研究了 2 种烧结工艺中合金的密度、物相、组织演变过程和显微硬度等,揭示 β -Ti 合金在 HSPT 工艺中的烧结致密化机理和物相与组织演变规律,探索采用 HSPT 工艺制备低成本粉末冶金 β 钛合金的可行性。

1 实验

以平均粒径为 70 μm 的 HDH-Ti 粉 (O 质量分数为 0.2%) 和 7 μm 的羰基 Fe 粉为原料,按 Ti-xFe 合金

中 Fe 含量分别为 $x=1\%$ 、5%、10% 和 15% (质量分数,下同)称取粉末,混合均匀后装入橡胶模具中,在 180 MPa 压力下采用冷等静压进行成形,然后将所得坯体分别进行真空烧结和 HSPT 烧结制备 Ti-xFe($x=1\%$, 5%, 10%, 15%)合金。其中真空烧结在高真空烧结炉中进行,烧结温度为 1200 $^{\circ}\text{C}$,烧结时间为 4 h,整个烧结过程中保持真空度 $\leq 1 \times 10^{-3}$ Pa; HSPT 烧结分为 2 段,第 1 段为含氢的气氛烧结阶段,在气氛烧结炉内进行,烧结气氛为 H_2 体积含量为 10% 的 H_2 -Ar 混合气,烧结温度为 1200 $^{\circ}\text{C}$,烧结时间为 4 h,随后以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率缓慢降温至 300 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 3 h; 第 2 段为真空脱氢阶段,在高真空烧结炉内进行,烧结温度为 750 $^{\circ}\text{C}$,保温 8 h。具体的烧结工艺见图 1 所示。

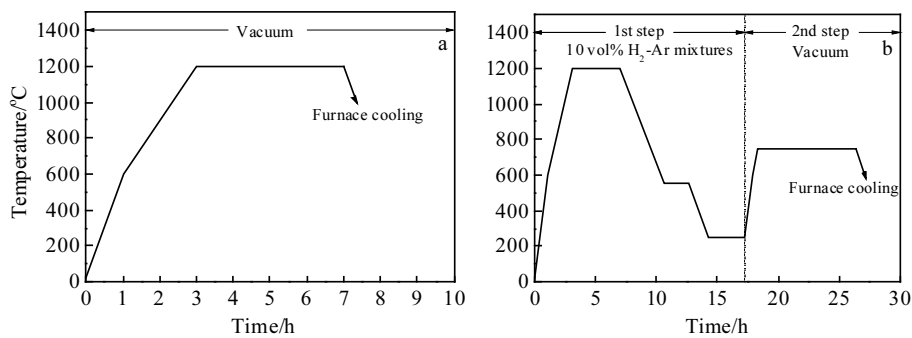


图 1 烧结工艺曲线

Fig.1 Processing curves of vacuum sintering (a) and HSPT (b)

采用阿基米德排水法测试合密度。通过化学分析测试合金中的 H、O、N 等元素含量。采用 X 射线衍射 (XRD) 仪进行物相分析。通过扫描电镜 (SEM) 观察合金的微观组织,并通过能谱 (EDS) 分析确定物相的成分组成。借助显微硬度计测试不同物相的显微硬度。

2 结果与分析

2.1 Ti-xFe 合金的密度

真空烧结和 HSPT 烧结制备 Ti-xFe($x=1\%$, 5%, 10%, 15%)合金的密度见图 2。由图可见,采用真空烧结时,随 Fe 含量的增加,Ti-xFe 合金的密度增加。但当 Fe 含量达到 10% 以后,合金密度趋于稳定。这是由于 Fe 的密度高于 Ti 的密度,随 Fe 含量的增加,Ti-xFe 混合物的平均密度增加。因此,烧结后 Ti-xFe 合金的密度增加。但当 Fe 含量过高时,由于 Fe 烧结过程中会形成过多的富 Fe 液相,渗透至试样表面,使得合金密度增加十分缓慢。

值得注意的是,本研究中当 Fe 含量为 1%~15% 时,HSPT 烧结合金的密度范围为 3.96~4.30 g/cm^3 ,真

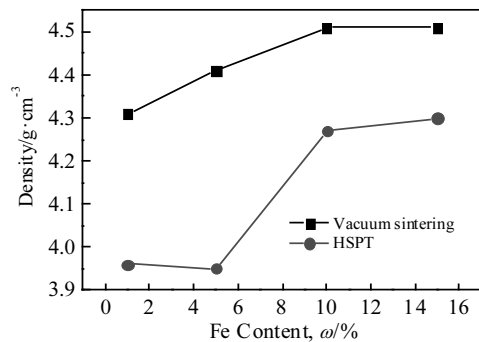


图 2 不同烧结方式下制备 Ti-xFe($x=1\%$, 5%, 10%, 15%)合金的密度

Fig.2 Density of Ti-xFe ($x=1\%$, 5%, 10%, 15%) alloys prepared by different sintering processing

空烧结合金的密度范围为 4.31~4.51 g/cm^3 ,即 Fe 含量相同时,HSPT 烧结合金的密度显著低于真空烧结合金的密度。H 作为 β -Ti 稳定元素,在 β -Ti 中的溶解度是其在 α -Ti 中的 200 倍以上,在高温烧结阶段 β 相中固溶有大量的 H。根据弱键理论^[15],固溶的 H 原子会降低 Ti 自扩散的激活能,提高 Ti 原子扩散系数,使

得晶界迁移速率加快。对于 HSPT 工艺而言，烧结气氛中含有稀释气体 Ar，晶界迁移速率加快，会导致 Ar 更容易被包裹进烧结形成的闭孔内。由于 Ar 的扩散系数较低，后续真空脱氢过程中，闭孔内的 Ar 很难通过扩散消除，因此会阻碍烧结致密化。Sun 等^[8]的研究结果也表明，即便是对于理论上可以通过 H 元素来促进烧结致密化的 CP-Ti，无论是以纯 Ti 粉还是 TiH₂ 粉为原料，采用 HSPT 获得 CP-Ti 的致密度均低于采用真空烧结获得的致密度。

表 1 列出了制备 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金中的间隙元素含量。可以看出，在含氢气氛中烧结后(HSPT-H)，每种 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金均固溶了一定含量的 H，其含量为 0.14%~0.17%(质量分数)。经脱氢处理后(HSPT-DH)，H 含量降低至 0.01%以下，H 含量和 N 含量均符合 ASTM 标准中的化学成分要求。此外，真空烧结和 HSPT-DH 合金的 O 含量均略高于原料粉末的氧含量，但不超过 0.3%。

2.2 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金的物相

图 3 是不同烧结方式下 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金的 XRD 图谱。从图 3a 可以看出，经真空烧结后，Ti-1Fe 合金全部由 α 相组成。随 Fe 含量的进一步增加，Ti-5Fe 合金中出现了显著的 β 相，合金由 α 和 β 两相组成。Ti-10%Fe 合金中 β 相含量进一步增加，α 相含量大幅减少。当 Fe 含量为 15%时，合金中主要由 β 相组成，仅含有少量 α 相。

对于 HSPT 未脱氢(HSPT-H)试样(图 3b)，在 Ti-1%Fe 合金中就检测到了 β 相，合金物相由 α 和 β 两相组成。随 Fe 含量的增加，β 相含量显著增加，α 相含量减少。在 Ti-10%Fe 合金中，开始检测到 TiH₂ 相。随 Fe 含量进一步增加到 15%，TiH₂ 相含量显著增加。此外，在 Ti-15%Fe 合金中还检测到了 TiFe 相。

表 1 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金中的间隙元素含量

Table 1 Interstitial element content in Ti-xFe (x=1%, 5%, 10%, 15%) alloys (ω/%)

Fe	Vacuum sintering	HSPT-H		HSPT-DH	
	O content	H content	H content	O content	N content
1	0.25	0.14	0.005	0.28	0.04
5	0.23	0.17	0.009	0.24	0.03
10	0.23	0.15	0.005	0.23	0.03
15	0.24	0.17	0.008	0.24	0.03

Note: H: hydrogenation; DH: dehydrogenation

对于 HSPT 脱氢(HSPD-DH)试样(图 3c)，Ti-1%Fe、Ti-5%Fe 和 Ti-10%Fe 的 XRD 结果和真空烧结的高度相似，即合金物相均分别由单一 α 相、α+β 双相和大量的 β 相组成。不同的是，真空烧结所得的 Ti-15%Fe 合金由几乎单一的 β 相组成，而 HSPT-DH 的 Ti-15%Fe 合金中除了近似单一的 β 相，还检测到了少量的 TiFe 相。根据 Ti-Fe 系二元相图^[16]，产生 TiFe 相所需要的 Fe 含量应达到 17%，而 HSPT-H 和 HSPT-DH 的 Ti-15%Fe 合金中均检测到了 TiFe 相，这可能是由于 H 使得 Fe 在局部富集，因此生成了 TiFe 相。

2.3 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金的组织演变过程

图 4 给出了 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金经真空烧结、HSPT 未脱氢(HSPT-H)和脱氢后(HSPT-DH)的扫描电镜背散射(BSED)照片。总体而言，真空烧结所得 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金孔隙较少，密度较高，HSPT 所得 Ti-xFe (x=1%, 5%, 10%, 15%)合金存在较多孔隙，密度较低，这与密度测试结果一致。此外，与未脱氢试样相比，脱氢后 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金孔隙尺寸变小，意味着脱氢后合金密度有所提升。

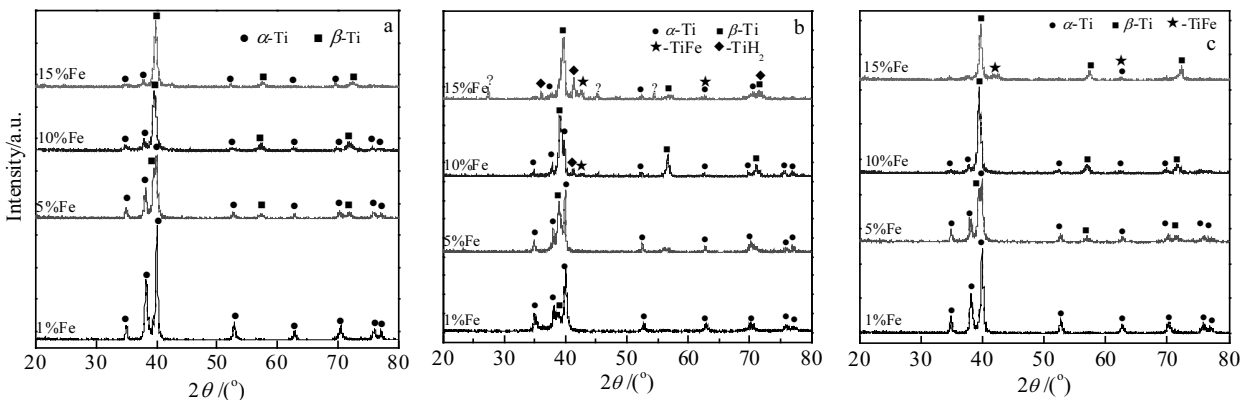


图 3 不同烧结方式下制备 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Ti-xFe (x=1%, 5%, 10%, 15%) alloys prepared by vacuum sintering (a), HSPT-H (b), and HSPT-DH (c)

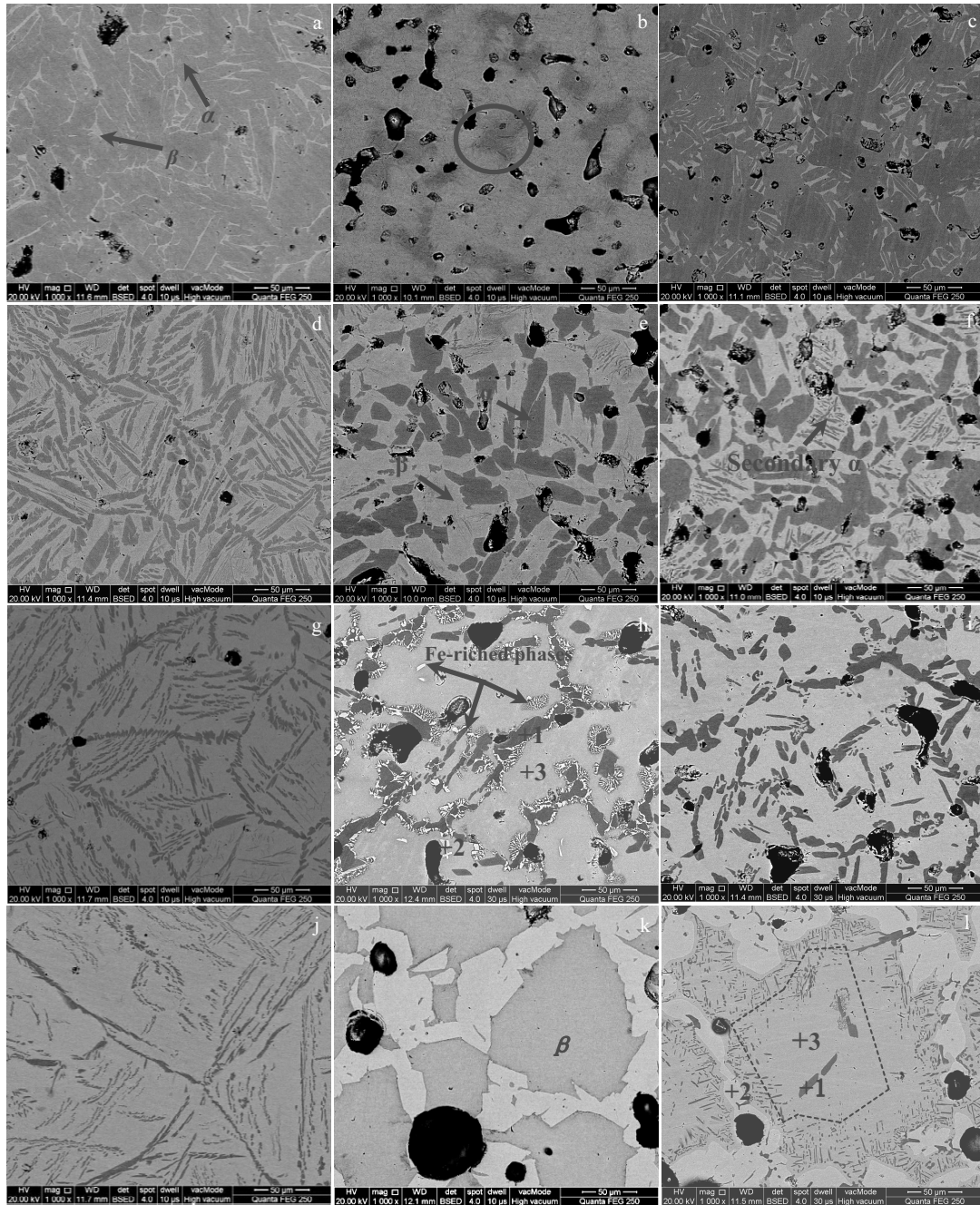


图 4 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金的 BSED 照片

Fig.4 BSED images of Ti-xFe (x=1%, 5%, 10%, 15%) alloys: (a, d, g, j) vacuum sintering; (b, e, h, k) HSPT-H; (c, f, i, l) HSPT-DH; (a~c) 1%Fe; (d~f) 5%Fe; (g~i) 10%Fe; (j~l) 15%Fe

对于真空烧结的 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金, 当 Fe 含量为 1%时, 合金中绝大部分为黑色的等轴状 α 相, 仅有少量白色的条状 β 相分布在 α 相的晶界处(图 4a)。通过 XRD 没能检测到这些 β 相(图 3a), 可能是因为含量太低。Ti-5%Fe、Ti-10%Fe 和 Ti-15%Fe 合金中的组织均为粗大的 β 相和层片状 α 相构成的魏氏组织(图 4d、4g 和 4j), 而且随 Fe 含量的增加, 合

金中 β 相的数量和尺寸都逐渐增加, α 相的数量则相应地减少, 片层厚度变薄。这是因为 Fe 作为 β -Ti 稳定元素, 可以降低($\alpha+\beta$)/ β 转变温度, 从而阻碍 α 相从 β 相中析出, 使更多的 β 相保留至室温, 因此随 Fe 含量的增加, α 相的含量逐渐降低, β 相含量逐渐升高。同时, Fe 在 β -Ti 中具有高的扩散速率, Fe 在 β -Ti 中的扩散系数比 β 相的自扩散系数要高 2 个数量级^[17,18]。

因此, Fe 含量更高的合金中, 在相同的烧结温度下, 晶粒长大速度更快, 晶粒尺寸也更大。

HSPT 合金脱氢前后的组织形貌有较大差异。脱氢前 Ti-1Fe 合金整体颜色差异不明显(图 4b), 无法通过颜色差异有效区分 α 相和 β 相, 但在颜色较深的区域可以观察到大量的针状组织(图 4b 圆圈内区域)。脱氢后可以清楚地区分 α 相和 β 相, 其中 β 相主要以狗骨状分布在 α 相晶粒边界(图 4c)。与真空烧结相比(图 4a), 脱氢后 Ti-1Fe 中 β 相的厚度明显增加, 长度则变短。这种尺寸变化可能意味着在 HSPT 烧结过程中, Fe 元素在 β -Ti 中的扩散行为因 H 元素的存在而受到了一定的抑制。与真空烧结相似, 脱氢后 Ti-1Fe 合金中的 β 相同样未能通过 XRD 检测到。脱氢前 Ti-5Fe 合金中 α 相和 β 相均呈块状, 其中 β 相相互连通且尺寸更大, α 相尺寸较小(图 4e)。脱氢后在 β 相内析出大量的针状或条状的次生 α 相(图 4f)。当 Fe 含量增加到 10% 时, α 相显著减少, 主要分布在 β 相的边界, 而且 α 相与 β 相的交界处出现了大量的颗粒状或雪花状亮白色物相(图 4h)^[19], 也有少量颗粒状亮白色物相存在于 β 相内部。表 2 的能谱(EDS)结果显示这些亮白色物相(图 4h 中点 2 位置)为 Fe 含量为 34.47% 的富 Fe 相, 浅色 β 相(图 4h 中点 3 位置)中的 Fe 含量为 11.68%, 与设计 10% 比较接近。脱氢后亮白色的富 Fe 物相完全消失, 在 β 相内也析出了一定量的类似 Ti-5Fe 合金脱氢后出现的条状或短棒状次生 α 相, 但未观察到针状的次生 α 相(图 4i)。综合脱氢前后的 XRD(图 3b 和 3c)、BSED(图 4h 和 4i)结果, 推测这些亮白色物相可能是 TiH₂ 和 TiFe 的混合物。这也说明 H 对 Fe 的扩散有一定的抑制作用, 或者是 H 导致了 Fe 的富集。脱氢前的 Ti-15%Fe 合金(图 4k)中观察不到 α 相, 主要由灰白色的 β 相和围绕在 β 相周边的粗大的板条状浅白色富 Fe 相组成。脱氢后(图 4l)围绕在 β 相周边的浅白色富 Fe 相发生了明显分解, 但仍有部分富 Fe 相未分解完全。在发生分解的区域(图 4l 中未分解的富 Fe 相与红线之间), 析出了尺寸非常细小的短棒状或针状的次生 α 相; 同时在 β 相中心位置(红线内)析出了尺寸较大的棒状次生 α 相。脱氢后 Ti-15%Fe 合金的 EDS 结果(表 3)表明, 浅色富 Fe 相(图 4l 中点 2 位置)中 Fe 含量为 25.17%, β 相(图 4l 中点 3 位置)中 Fe 含量与设计值比较接近, 为 16.67%。

对比 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金真空烧结以及 HSPT 脱氢前后的组织变化可以看出, H 对 Fe 元素的分布状态有非常明显的影响。对于低 Fe 含量合金(Ti-1%Fe 和 Ti-5%Fe), H 并不会使 Fe 发生局部富集, 但使得 β 相发生明显的粗化, 其中 Ti-1%Fe 中的 β 相

由真空烧结时的长条状转变为短棒状, Ti-5%Fe 中的 β 相由粗大的板条状转变为等轴状。对于高 Fe 含量合金(Ti-10%Fe 和 Ti-15%Fe), H 则会使 Fe 发生明显富集。在 Ti-10%Fe 中, Fe 不仅在 β 相和 α 相的边界处以颗粒状和雪花状富集, 也在 β 相内部以颗粒状富集。在 Ti-15%Fe 中, Fe 则主要在 β 相的周围以粗大的板条状富集。总体而言, 与真空烧结相比, 脱氢前 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金中 β 相向着粗大化的方向发展, 而且随着 Fe 含量的增加, β 相粗化越明显。但氢作为钛的共析反应元素, 在共析温度以下长时间保温时, 在 $\beta_{(H)}$ 晶粒内部会发生 β -Ti_(H)→ α -Ti_(H)+ δ -TiH_x 共析转变^[20], 脱氢时在粗大 β 晶粒内部生成细小的次生 α 相, 使 β 晶粒也得到了细化。

此外, 与真空烧结合金相比, HSPT 合金中有更多的孔隙, 孔隙主要分布在颗粒边界处, 且随着 Fe 含量的增加, 孔隙数量减少, 孔径变大, 孔隙形状由不规则形状向球形转变(图 4b、4e、4h 和 4k)。2.1 节部分提到, 在 HSPT 高温烧结过程中, 作为 β 稳定元素的 H 会加快钛的晶界迁移, 使得稀释气体 Ar 更容易被包裹在孔隙内, 从而阻碍烧结致密化。由前面的分析可知, 对于 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金, 当 Fe 含量超过 10%, H 会使 Fe 产生明显的富集。根据 Ti-Fe 相图, 随 Fe 含量的增加, Ti-Fe 液相线温度不断降低, 最低液相点为 1085 °C。这意味着 Fe 的富集会 导致在较低烧结温度下就出现大量的液相, 过多液相的产生会使得 Ar 被包裹进闭孔内的概率进一步增加, 最终阻碍烧结致密化。孔径变大, 孔隙形状近球形都是烧结过程中产生了较多液相的典型特征。对于 Fe 含量大于 10% 的 Ti-xFe 合金, 与晶界迁移速度过快相比, 过多液相的生成应该是阻碍致密化的主要原因。

表 2 图 4h 中的 EDS 能谱分析结果

Table 2 EDS results in Fig.4h (wt%)

Point	Ti	Fe
1	100.00	-
2	65.53	34.47
3	88.32	11.68

表 3 图 4l 中的 EDS 能谱分析结果

Table 3 EDS results in Fig.4l (wt%)

Point	Ti	Fe
1	100.00	-
2	74.83	25.17
3	83.39	16.61

2.4 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金的显微硬度

由于 HSPT 合金中有较多的孔隙, 对该状态下的合金进行拉伸性能测试意义不大, 本研究主要测试了合金的显微硬度。表 4 给出了不同烧结方式制备 Ti-xFe 合金中 α 相和 β 相的显微硬度。由于真空烧结的 Ti-1%Fe、Ti-5%Fe 合金中 β 相以及 Ti-10%Fe、Ti-15%Fe 中 α 相尺寸太小, 因此这 4 种状态的显微硬度数据未能获得。

从表 4 可以看出, α 相和 β 相的硬度均随 Fe 含量的增加而增大。当 Fe 含量相同时, HSPT-DH 合金的硬度明显高于真空烧结合金的硬度。对于 Ti-1%Fe 和 Ti-5%Fe 合金, 真空烧结和 HSPT-DH 中 α 相的硬度分别为 2550、3500 和 4300、5020 MPa, HSPT-DH 的 α 相硬度较真空烧结的有大幅提高, 分别提高了 68.6% 和 43.4%。对于 Ti-10%Fe 和 Ti-15%Fe 合金, 真空烧结和 HSPT-DH 的 β 相硬度分别为 4060、4460 和 4620、4890 MPa, HSPT 脱氢后的 β 相硬度也较真空烧结有所提高, 分别提高了 13.8% 和 11.9%。HSPT-DH 合金中, α 相的硬度随 Fe 含量的增加呈线性增加, 而 β 相硬度则增加得比较平缓。随 Fe 含量的提高, Ti-1%Fe、Ti-5%Fe、Ti-10%Fe、Ti-15%Fe 4 种 HSPT-DH 合金的 α 相和 β 相的硬度依次提高了 16.7%、16.7%、17.4% 和 2.2%、25.5%、8.0%。与真空烧结相比, HSPT 烧结能显著提高合金的显微硬度, 并且对 α 相强度的提高程度显著大于 β 相, 这可能与析出的 TiFe 中间相有关。该部分的影响仍需进一步研究。

表 4 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金的显微硬度
Table 4 Microhardness of Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%) alloys (MPa)

x/%	Vacuum sintering		HSPT-DH	
	α	β	α	β
1	2550	-	4300	3600
5	3500	-	5020	3680
10	-	4060	5860	4620
15	-	4460	6880	4990

3 结 论

1) HSPT 制备 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金的过程中, 由于晶界迁移速度加快和较多液相生成, 非常容易将气体包裹进闭孔隙中, 导致合金密度低于真空烧结合金的密度。

2) 当 Fe 含量从 1% 增加至 15% 时, 真空烧结和 HSPT 烧结制备 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金的组

织均从单一的 α 相、 $\alpha+\beta$ 两相、大量的 β 相和几乎单一的 β 相发生转变。HSPT 制备的 Ti-15Fe 合金中还出现了 TiFe 相。

3) HSPT 合金制备过程中, H 对 Fe 元素的扩散产生了明显的抑制作用。当 Fe 含量 $\geq 5\%$ 时, 脱氢后在合金的 β 相内部析出短棒状或针状的次生 α 相, 使得 β 相组织细小。当 Fe 含量 $\geq 10\%$ 时, Fe 出现了明显的富集。同时 H 元素导致 Ti-xFe(x=1%, 5%, 10%, 15%)合金中 β 相向粗大化的方向发展, 而且随 Fe 含量的增加, β 相粗化越明显。

4) HSPT 合金的显微硬度高于真空烧结合金, 尤其是 α 相的显微硬度随 Fe 含量的增加而线性增大。

参考文献 References

[1] Froes F H, Eylon D. *International Materials Reviews*[J], 1990, 35: 162
 [2] Wei Weifeng(韦伟峰), Liu Yong(刘咏), Tang Huiping(汤慧萍) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(11): 1143
 [3] Wang H, Fang Z Z, Sun P. *International Journal of Powder Metallurgy*[J], 2010, 46: 45
 [4] Froes F H, Friedrich H, Kiese J et al. *JOM*[J], 2004: 56(2): 40
 [5] Sachdev A K, Kulkarni K, Fang Z Z et al. *JOM*[J] 2012: 64(5): 553
 [6] Fang Z Z, Sun P. *Key Engineering Materials*[J], 2012, 520: 15
 [7] Fang Z Z, Sun P, Wang H T. *Advanced Engineering Materials*[J], 2012, 14(6): 383
 [8] Sun P, Fang Z Z, Koopman M. *Advanced Engineering Materials* [J], 2013, 15(10): 1007
 [9] James D P, Fang Z Z, Sun P et al. *Scripta Materialia*[J], 2015, 107: 103
 [10] Sachdev A K, Kulkarni K, Fang Z Z et al. *Journal of the Minerals Metals and Materials Society*[J], 2012, 64(5): 553
 [11] Sun Lidong(孙东立), Han Xiao(韩潇), Wang Qing(王清) et al. *Aerospace Material technology*(宇航材料工艺)[J], 2005(3): 11
 [12] Liu Y, Chen L F, Tang H P et al. *Materials Science and Engineering A* [J], 2006, 418(1-2): 25
 [13] Kosaka Y, Fox S P, Faller K et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2005, 14(6): 792
 [14] Xu Wei(徐伟), Lu Xin(路新), Du Yanxia(杜艳霞) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(1): 38
 [15] Han X L, Wang Q, Sun D L et al. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56: 77
 [16] Murray J L. *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*[M].

- Ohio: Metals Park, 1987: 99
- [17] Nakajima H, Yusa K, Kondo Y. *Scripta Materialia*[J], 1996, 34(2): 249
- [18] Nakajima H, Ohshida S, Nonaka K *et al.* *Scripta Materialia*[J], 1996, 34(6): 949
- [19] Zheng Y, Huber D, Fraser H L. *Scripta Materialia*[J], 2018, 154: 220
- [20] Yuan G, Zheng Y B, Gong L Q *et al.* *Materials and Design* [J], 2016, 94: 330

Microstructure Evolution and Properties of Ti-xFe (x=1%, 5%, 10%, 15%) Alloys Prepared by Vacuum Sintering and Hydrogen Induced Phase Transformation Sintering

Yan Zhiqiao^{1,2}, Chen Feng^{1,2,3}, Xu Rongjun^{1,3}, Liu Yong³, Liu Bin³

(1. Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

(2. Engineering Research Center for Powder Metallurgy of Titanium & Rare Metals, Guangzhou 510650, China)

(3. Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: After cold isostatic pressing formation of HDH-Ti powder and carbonyl Fe powder as raw materials, Ti-xFe alloys (x=1%, 5%, 10%, 15%, mass fraction) were prepared by vacuum sintering and hydrogen induced phase transformation sintering (HSPT). The density, phase, microstructure evolution and microhardness of the alloys in the two sintering processes were compared. The results show that the HSPT alloy contains more pores and the density is significantly lower than that of the vacuum sintered alloy. The content of β phase in the two alloys increases with the increase of Fe content, and TiFe phase appears only in the Ti-15Fe alloy prepared by HSPT. During the preparation of HSPT alloy, H has a significant inhibitory effect on the diffusion of Fe. When Fe content is no less than 5%, short rod-like or needle-like secondary α phase is precipitated inside the β phase of the alloy after dehydrogenation, which makes the β phase structure fine. When Fe content reaches 10% or higher, significant enrichment of Fe appears. At the same time, H leads to coarsening of the β phase, and the β phase coarsening is more obvious with the increase of Fe content. The microhardness of HSPT alloy is higher than that of the vacuum sintered alloy, especially that of α phase increases linearly with the increase of Fe content.

Key words: Ti-Fe alloys; hydrogen induced phase transformation sintering (HSPT); vacuum sintering; microstructure evolution; microhardness

Corresponding author: Chen Feng, Senior Engineer, Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, P. R. China, Tel: 0086-20-61086127, E-mail: chenfengcsu@163.com