

# 内燃机用粉末烧结 Ti-21.5Nb 合金组织与力学性能研究

邓 璘<sup>1)✉</sup>, 蒋丽华<sup>2)</sup>

1) 重庆电子工程职业学院智能制造与汽车学院, 重庆 401331    2) 重庆城市管理职业学院通识教育学院, 重庆 401331

✉通信作者, E-mail: 715355329@qq.com

**摘 要** 采用放电等离子烧结技术制备内燃机用 Ti-21.5Nb-2Zr-1.2Mo-0.1Y 钛合金材料 (Ti-21.5Nb), 并对其进行固溶和时效处理, 通过扫描电子显微镜、金相显微镜、X 射线衍射仪、万能拉伸测试仪等设备分析试样的微观形貌、组织结构、物相组成以及力学性能。结果表明: 采用等离子旋转电极法制备的预合金球形粉末相对密度较高, 并且未形成孔洞; 烧结试样和固溶试样都是由β相与α相组成, 放电等离子烧结 Ti-21.5Nb 合金和常规铸锭合金具有相同的相结构变化规律; 合金烧结组织由β等轴晶和一些小尺寸α相构成, 其中β等轴晶的粒径介于 30 ~ 80 μm; 在 800 °C 下对烧结试样进行固溶时效处理, 得到的固溶组织主要是由β相构成, 同时在β相中还生成了椭圆形α弥散组织; 在 500 °C 下对 Ti-21.5Nb 固溶试样进行时效处理, 在合金基体中析出ω相, 而原先的α相全部消失; 在 380 °C 时效处理时, 组织中只存在α相, ω相完全消失; 在 800 °C 对 Ti-21.5Nb 合金进行固溶时效处理可以获得力学性能更优的钛合金材料。

**关键词** 钛合金; 放电等离子烧结; 组织结构; 力学性能

**分类号** TG146.2

## Microstructure and mechanical properties of Ti-21.5Nb alloy prepared by powder sintering used for internal combustion engine

DENG Lin<sup>1)✉</sup>, JIANG Li-hua<sup>2)</sup>

1) Intelligent Manufacturing and Automobile School, Chongqing College of Electronic Engineering, Chongqing 401331, China

2) School of General Education, Chongqing City Management College, Chongqing 401331, China

✉Corresponding author, E-mail: 715355329@qq.com

**ABSTRACT** The spark plasma sintering (SPS) technology was selected to prepare the Ti-21.5Nb-2Zr-1.2Mo-0.1Y titanium alloy materials (Ti-21.5Nb) used in internal combustion engine, and then the solid solution and aging treatments were operated. The microstructure, phase composition, and mechanical properties of the samples were investigated by scanning electron microscope, metallographic microscope, X-ray diffractometer, and universal tensile tester. The results show that the pre-alloyed spherical powders with high relative density are obtained by plasma rotating electrode method, and no holes are formed. The microstructures of both the sintered and the solid solution samples are composed of β phase and α phase. The Ti-21.5Nb alloys prepared by SPS and the

收稿日期: 2019-02-13

基金项目: 重庆市 2017 科学技术研究课题资助项目 (KJ1729412)

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2020.03.006; <http://journals.ustb.edu.cn>

conventional ingot alloys have the same change rule of phase structure. The sintered samples are composed of  $\beta$  isometric grain and  $\alpha$  phase in a smaller size, and the particle size of  $\beta$  isometric grain is between 30  $\mu\text{m}$  and 80  $\mu\text{m}$ . After the solid solution treatment on the sintered samples at 800  $^{\circ}\text{C}$ , the samples mainly consist of  $\beta$  phase, and the dispersive  $\alpha$  phase in ellipsoid is also present in the  $\beta$  phase. After the solid solution treatment on the Ti-21.5Nb at 500  $^{\circ}\text{C}$ , and the  $\omega$  phase is precipitated in the alloys, while all the original  $\alpha$  phase disappear. The solid solution treatment at 380  $^{\circ}\text{C}$ , only  $\alpha$  phase exist in the alloys,  $\omega$  phase completely disappear. The Ti-21.5Nb alloys with the better mechanical properties can be obtained by solid solution treatment at 800  $^{\circ}\text{C}$ .

**KEY WORDS** titanium alloys; spark plasma sintering; microstructure; mechanical properties

Ti-21.5Nb 合金属于我国自主研发的一类用于新型内燃机气门的近 $\beta$ 钛合金材料,具有多种形式的组织相,包括 $\omega$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 相等,因此可以在很大范围内对 Ti-21.5Nb 合金的组织力学性能进行调节<sup>[1-3]</sup>,满足不同应用的需求,表现出优异的超弹性与可调性特征<sup>[4-5]</sup>。一直以来,内燃机钛合金都是通过传统的铸锭冶金法制得,在加工阶段存在生产成本低、污染严重等问题<sup>[6-8]</sup>。采用粉末冶金法制备机械工件属于一类不需要切削加工过程的近净成形加工方法,可显著降低机加工余量,减少金属损耗,并达到更高的生产效率,最终有效控制生产成本。利用预合金粉末冶金法来制备内燃机用钛合金,选择钛或钛合金粉末作为原料,对不同组元成分进行分散、混合,使合金粉末达到原子层面的分散状态,由此获得多组元均匀混合物,确保了合金产物形成均匀合金化的颗粒,并最终制备得到了高合金化的烧结体,显著降低了成分偏析,所制备的钛合金材料具有均匀的组织结构和优异的综合力学性能<sup>[9]</sup>,晶粒尺寸得到显著降低,热加工性能得到明显改善<sup>[10-11]</sup>。由此可知,粉末冶金法成为了制备内燃机用钛合金以及其他领域钛合金的重要手段。

放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 是一种通过放电等离子体来完成烧结过程的工艺,该方法无需使用坩埚与陶瓷喷嘴,不会对粉末的制备造成二次污染。在模具对金属粉末实施烧结处理的过程中,金属粉末受到脉冲电流的影响,粉末间隙将形成放电等离子体,从而对金属粉末氧化层与杂质造成击穿现象<sup>[10-11]</sup>。放电等离子烧结工艺可以实现对快速升温与降温的控制,并且不需要达到很高的烧结温度,烧结时间短,制得的试样相对密度高<sup>[12-13]</sup>。王伟等<sup>[14]</sup>采用放电等离子烧结法制备了 Ti-22Al-25Nb 合金,通过控制烧结温度得到了所需试样,结果显示,可以利用湿法球磨使 Al、Ti、Nb 单质粉末形成均匀混合状态,同时各合金元素间也不会发生化学反应,在 1000 ~ 1300  $^{\circ}\text{C}$  温度范围内进

行烧结时,当烧结温度升高后,合金材料可以得到更加均匀致密的结构。麻西群等<sup>[15]</sup>选择放电等离子烧结法制备了 Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2S 药用 $\beta$ 型钛合金,结果显示,以放电等离子烧结工艺得到的钛合金烧结态与固溶态组织都是由 $\beta$ 等轴相与部分球形 $\alpha$ 马氏体相组成,表现出优异的力学性能。

本文选择放电等离子烧结工艺制备  $\beta$  型 Ti-21.5Nb 钛合金试样,并对合金的力学性能及合金固溶时效组织的结构特征与力学特性进行了表征。

## 1 实验材料及方法

采用放电等离子烧结法制备内燃机用 Ti-21.5Nb-2Zr-1.2Mo-0.1Y 钛合金 (Ti-21.5Nb),通过电极棒的快速旋转制备合金粉末,在离子弧作用下合金端面先被熔融,之后端面的熔融液滴受离心作用飞出,进入外部冷却介质,凝固为许多小粒径的颗粒。筛选粒径小于 150  $\mu\text{m}$  的颗粒作为 Ti-21.5Nb 预合金粉末,对其进行元素质量分数含量测试,结果显示预合金粉末组成为 Ti-24.5Nb-3.10Zr-2.96Mo-2.12Sn-0.095O。

Ti-21.5Nb 预合金粉末的烧结过程在 FCT-HPD25/4 放电等离子烧结炉内完成。先把预合金粉末加入模具并放入烧结炉中,设定上下模的压力,将烧结炉内的真空度控制在  $1 \times 10^{-3}$  Pa 以内,以 100  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  速率进行升温,在 1000  $^{\circ}\text{C}$  下进行放电等离子烧结,到达设定温度后保持 10 min。未经热处理的烧结合金试样 (简称 WT) 尺寸为  $\phi 52 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$ ,采用三种不同工艺对上述烧结试样进行热处理:(1)在 800  $^{\circ}\text{C}$  固溶 10 min,水冷,得到固溶试样 (简称 ST);(2)在 380  $^{\circ}\text{C}$  对固溶试样进行时效处理 4 h,空冷,得到固溶时效处理试样 1 (简称 SAT1);(3)在 500  $^{\circ}\text{C}$  对固溶试样进行时效处理 6 h,空冷,得到固溶时效处理试样 2 (简称 SAT2)。

采用 JSM-6700 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 表征预合金粉末和烧结试样的微观形貌,利用 OLYMPUS 金相显微镜观察

预合金粉末和烧结试样的金相组织, 通过 SmartLab 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 分析试样的物相组成, 使用 AG-Xplus100 kN 万能拉伸测试仪测量试样的力学性能, 控制拉伸速率为  $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 并按照图 1 尺寸制备拉伸试样。

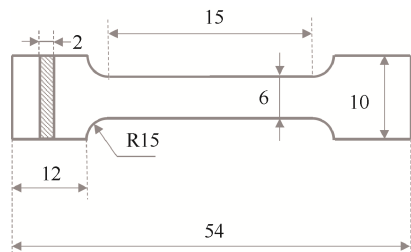


图 1 材料室温拉伸试样尺寸 (单位: mm)

Fig.1 Schematic drawing of the sample for tensile test (unit: mm)

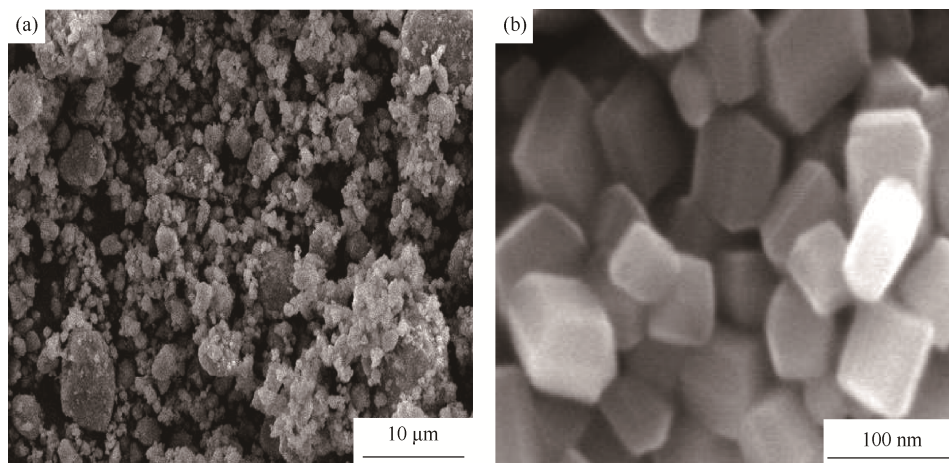


图 2 Ti-21.5Nb 预合金粉末显微形貌: (a) 低倍; (b) 高倍

Fig.2 SEM images of Ti-21.5Nb pre-alloyed powders: (a) low magnification; (b) high magnification

## 2.2 不同热处理条件下 Ti-21.5Nb 合金的物相组成和显微形貌

图 3 为经不同热处理后 Ti-21.5Nb 合金试样的 X 射线衍射图谱。如图 3 所示, 放电等离子烧结法制备的 Ti-21.5Nb 合金和常规铸锭合金具有相同的相组成变化规律, 烧结试样与固溶试样都是由  $\beta$  相与  $\alpha$  相构成, 其中, 烧结试样以  $\beta$  相为主, 同时还含有少量的  $\alpha$  相; 经过固溶时效处理的试样中含有初生  $\alpha$  相和  $\beta$  相。在 500 °C 下对 Ti-21.5Nb 固溶试样进行时效处理, 在合金基体中析出  $\omega$  相, 而原先的  $\alpha$  相全部消失。在 380 °C 时效处理时, 组织中只存在  $\alpha$  相,  $\omega$  相完全消失。

## 2 结果与分析

### 2.1 Ti-21.5Nb 预合金粉末微观形貌

图 2 为 Ti-21.5Nb 预合金粉末微观形貌, 如图所示, 采用等离子旋转电极法制得的预合金球形粉末具有很高的相对密度, 并且未形成孔洞, 球形颗粒也没有发生相互焊合的情况。如图 2 (a) 所示, 在部分球形颗粒表面出现了树枝晶结构和少量单晶组织, 其中, 树枝晶并未生长出发达的枝晶结构, 只形成了外径  $4 \mu\text{m}$  左右的细小枝晶, 并且部分球形颗粒表面出现了明显的胞状变化。图 2 (b) 所示为单晶粉末球截面形貌, 相对于雾化法得到的粉末, 采用放电等离子烧结法制得的粉末具有更高的相对密度, 并且球形度与流动性也获得了显著改善。

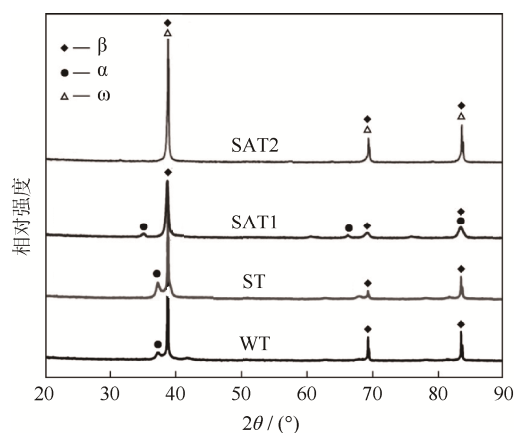


图 3 不同热处理 Ti-21.5Nb 合金试样的 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD patterns of Ti-21.5Nb alloy samples treated by different heat treatments

图 4 为经不同热处理后 Ti-21.5Nb 合金试样的扫描电子显微形貌。由图可知, 烧结试样组织由 $\beta$ 等轴晶和小尺寸 $\alpha$ 相构成, 其中 $\beta$ 等轴晶的粒径为  $30 \sim 80 \mu\text{m}$ , 具有明显的晶界结构, 而且没有孔洞生成, 颗粒直径小, 相对密度较高。800 °C 固溶试样的组织主要由 $\beta$ 相构成, 同时在 $\beta$ 相中还生成了椭圆形的 $\alpha$ 弥散组织, 这些 $\alpha$ 相主要分布在晶界区域, 尺寸较大, 形成了非常密集的分佈状态。这主要是因为晶界部位形核能更低, 晶粒在晶界处优先形核, 同时合金组织在晶界处的生长速率比晶粒内部高。

如图 4 (c) 所示, 经过 380 °C 时效处理, 合金组织内形成了明显的晶界结构, 同时晶粒中出现了许多弥散组织, 与常规铸锭合金的显微组织形貌相近。随着时效温度上升到 500 °C, 析出相转变为短针型结构的 $\alpha$ 相组织, 并呈现出相互交织的分佈形态, 针状 $\alpha$ 相长度基本介于  $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$  之间, 晶界处 $\alpha$ 相长度明显高于晶内 $\alpha$ 相长度 (超过了  $1 \mu\text{m}$ )。由于预合金粉末颗粒中存在许多细小枝晶, 经烧结和热处理可以得到比常规铸态组织尺寸更小的 $\alpha$ 相组织, 因此合金的相对密度较高。

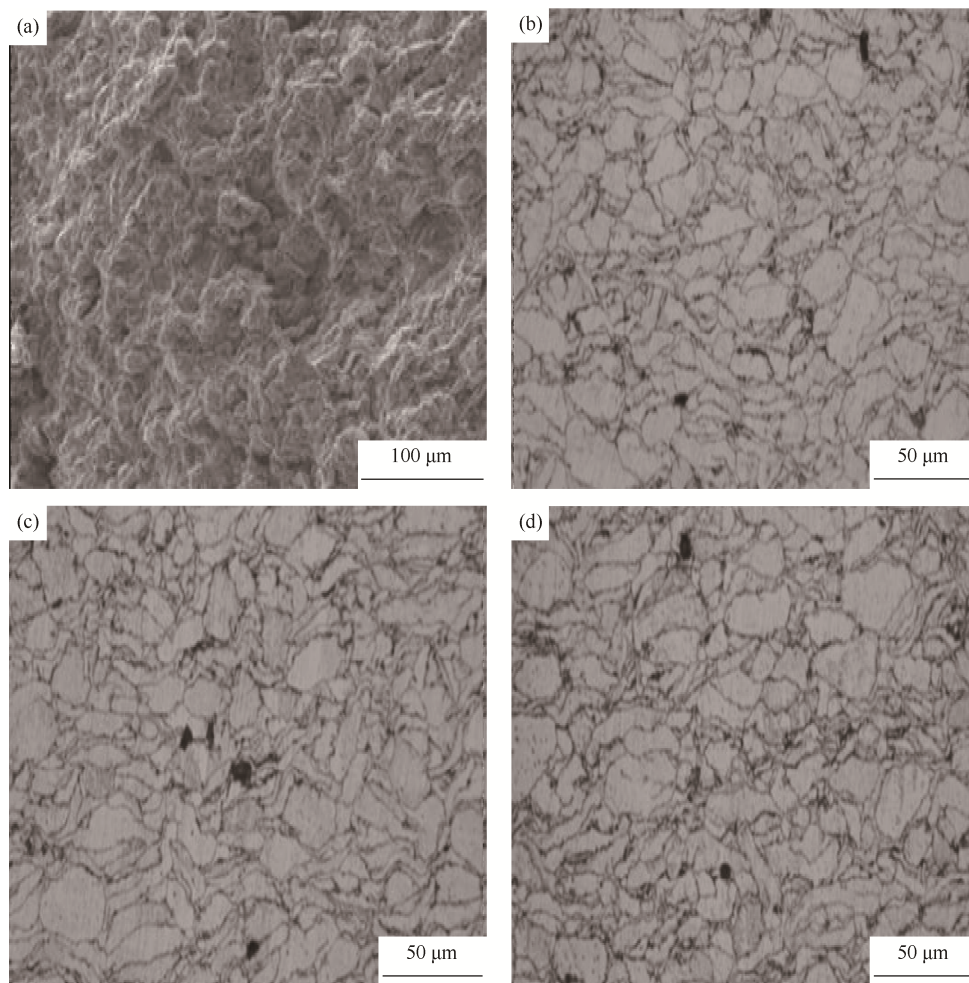


图 4 不同热处理 Ti-21.5Nb 合金试样显微组织形貌: (a) WT; (b) ST; (c) SAT1; (d) SAT2

Fig.4 Microstructures of Ti-21.5Nb alloy samples treated by different heat treatments: (a) WT; (b) ST; (c) SAT1; (d) SAT2

### 2.3 Ti-21.5Nb 钛合金的力学性能

图 5 为不同 Ti-21.5Nb 合金试样力学性能测试结果。由图可知, 800 °C 固溶时效处理可以使 Ti-21.5Nb 试样达到更优的力学性能。相较于常规制备方法, 放电等离子烧结法制得的试样除了可以具备高塑性与低弹性模量以外, 拉伸强度提高了 100 MPa 左右,

这是因为 $\alpha$ 马氏体组织析出后发挥了良好的强化效果。380 °C 时效处理 4 h 可以使 Ti 合金基体内形成众多细小弥散的 $\omega$ 组织, 使试样的拉伸强度增大至 1000 MPa, 并且伸长率达到 6%。根据以上分析可知, 固溶时效处理可以有效调节合金组织结构, 使合金获得更优的综合力学性能。



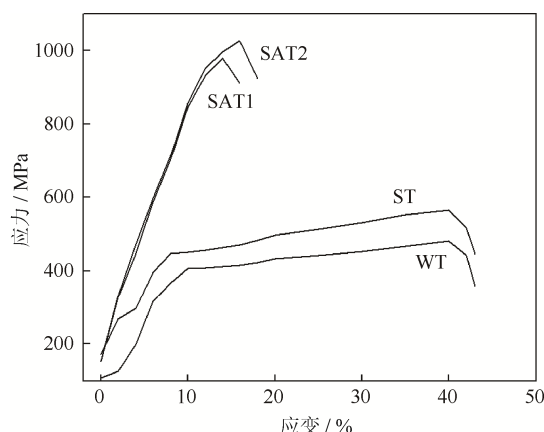


图 5 不同热处理 Ti-21.5Nb 合金试样的力学性能

Fig.5 Mechanical properties of Ti-21.5Nb alloy samples treated by different heat treatments

### 3 结论

(1) 采用等离子旋转电极法制备了具有很高相对密度的预合金球形 Ti-21.5Nb 粉末, 并且未形成孔洞, 球形颗粒也没有发生相互焊合的情况, 在部分球形颗粒的表面区域生成了树枝晶结构以及少量单晶组织。

(2) Ti-21.5Nb 烧结试样与固溶试样的组织都是由 $\beta$ 相与 $\alpha$ 相构成, 烧结组织由 $\beta$ 等轴晶和部分小尺寸 $\alpha$ 相构成, 其中 $\beta$ 等轴晶的粒径介于 30 ~ 80  $\mu\text{m}$ 。800 固溶组织主要由 $\beta$ 相构成, 同时在 $\beta$ 相中还生成了椭圆形 $\alpha$ 弥散组织。在 500 下对 Ti-21.5Nb 固溶试样进行时效处理, 在合金基体中析出 $\omega$ 相, 而原先的 $\alpha$ 相全部消失。在 380 时效处理时, 组织中只存在 $\alpha$ 相,  $\omega$ 相完全消失。

(3) 800 固溶时效处理可以使 Ti-21.5Nb 试样达到更优的力学性能, 拉伸强度提高了 100 MPa 左右。固溶时效处理可以有效调节合金组织结构, 使合金获得更优的综合力学性能。

### 参 考 文 献

- [1] Duan Y G, Ding Y Q, Zhang L, et al. Biocompatibility of  $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_3\text{Zr}_2\text{Ta}$ , a new beta-titanium alloy, as joint prosthesis material. *Chin J Tissue Eng Res*, 2015, 19(34): 5536 (段永刚, 丁英奇, 张龙, 等. 新型 $\beta$ 钛合金  $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_3\text{Zr}_2\text{Ta}$  在人工关节假体应用中的生物相容性. 中国组织工程研究, 2015, 19(34): 5536)
- [2] Breme H, Biehl V, Reger N, et al. *Chapter 1a Metallic Biomaterials: Introduction, Handbook of Biomaterial Properties*. Eds. by Murphy W, Black J, Hastings G. New York: Springer, 2016
- [3] Yu Z T, Zhang M H, Tian Y X, et al. Designation and development of biomedical Ti alloys with finer biomechanical compatibility in long-term surgical implants. *Front Mater Sci*, 2014, 8(3): 219
- [4] Ma X Q, Yu Z T, Niu J L, et al. Effect of heat treatment on

- superelasticity of Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb Alloy. *Rare Met Mater Eng*, 2016, 45(6): 1588 (麻西群, 于振涛, 牛金龙, 等. 热处理对 Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 合金超弹性的影响. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(6): 1588)
- [5] Liu W L, Zhang Y Q, Jiang Y H, et al. Effect of solution temperature on microstructure and mechanical properties of Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy prepared by spark plasma sintering. *Heat Treat Met*, 2017, 42(4): 99 (刘万理, 张玉勤, 蒋业华, 等. 固溶温度对 SPS 烧结 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 合金组织和力学性能的影响. 金属热处理, 2017, 42(4): 99)
- [6] He Z Y, Zhang L, Shan W R, et al. Mechanical and corrosion properties of Ti-35Nb-7Zr-xHA composites fabricated by spark plasma sintering. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2017, 27(4): 848
- [7] Zhang Y S, Zhao Y H, Zhang W, et al. Core-shell structured titanium-nitrogen alloys with high strength, high thermal stability and good plasticity. *Sci Rep*, 2017, 7: 40039
- [8] Zhang Y S, Wang X, Zhang W, et al. Elevated tensile properties of Ti-O alloy with a novel core-shell structure. *Mater Sci Eng A*, 2017, 696: 360
- [9] Li Z, Qin F C, Xiao Y, et al. Effect of mechanical alloying on Ti-Zr-B sintering prepared  $\text{TiB}_2\text{-ZrB}_2$  Composite. *Hot Working Technol*, 2019, 48(2): 105 (李智, 覃富城, 肖瑶, 等. 机械合金化对 Ti-Zr-B 粉末烧结制备  $\text{TiB}_2\text{-ZrB}_2$  复合材料的影响. 热加工工艺, 2019, 48(2): 105)
- [10] Wang D J, Huang Y J, Wu L Z, et al. Mechanical behaviors of diamond reinforced Ti-based bulk metallic glassy composites prepared by spark plasma sintering. *Mater Sci Eng A*, 2013, 560: 841
- [11] Deng S S, Wang D J, Luo Q, et al. Spark plasma sintering of gas atomized AlNiYLaCo amorphous powders. *Adv Powder Technol*, 2015, 26(6): 1696
- [12] Ni F, Fu L H, Deng P, et al. Effects of  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  scaling powder on microstructures and properties of Cu-C-SnO<sub>2</sub> porous materials sintered by powders. *Powder Metall Technol*, 2018, 36(5): 335 (倪锋, 傅丽华, 邓攀, 等.  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  助焊剂对粉末烧结 Cu-C-SnO<sub>2</sub> 多孔材料组织与性能的影响. 粉末冶金技术, 2018, 36(5): 335)
- [13] Yan S W, Huang S W, Hu J H, et al. Development and application of numerical simulation in powder metallurgy manufacturing. *Powder Metall Technol*, 2017, 35(1): 57 (颜士伟, 黄尚宇, 胡建华, 等. 数值仿真技术在粉末冶金零件制造中的应用及研究进展. 粉末冶金技术, 2017, 35(1): 57)
- [14] Wang W, Zhou H X, Wang Q J, et al. Preparation of Ti-22Al-25Nb alloy by wet ball milling element powder discharge plasma sintering. *Ordin Mater Sci Eng*, 2019, 42(4): 40 (王伟, 周海雄, 王庆娟, 等. 湿法球磨元素粉放电等离子烧结制备 Ti-22Al-25Nb 合金. 兵器材料科学与工程, 2019, 42(4): 40)
- [15] Ma X Q, Yu Z T, Liu H Y, et al. Microstructure and properties of Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb alloy prepared by SPS method. *Chin J Nonferrous Met*, 2019, 29(1): 74 (麻西群, 于振涛, 刘汉源, 等. SPS 法制备 Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 合金的组织与性能. 中国有色金属学报, 2019, 29(1): 74)