

文章编号: 1004 - 0609(2004)02 - 0244 - 06

## 添加稀土元素对粉末冶金 Ti 合金显微组织和力学性能的影响<sup>①</sup>

汤慧萍<sup>1, 2</sup>, 刘咏<sup>1</sup>, 韦伟峰<sup>1</sup>, 陈丽芳<sup>1</sup>

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 西北有色金属研究院, 西安 710016)

**摘要:** 利用光学显微镜、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)等手段研究了在粉末 Ti 合金中添加稀土元素对烧结坯的显微组织和力学性能的影响。结果表明, 添加稀土元素可以有效提高烧结坯的致密度、室温抗拉强度和延伸率, 其中含 1.0% Nd(质量分数)的材料致密度达 99%, 抗拉强度 1 080 MPa, 延伸率 6%, 接近锻造 Ti-6Al-4V 合金的性能水平, 而且制备成本明显降低。稀土元素对致密度的贡献主要归因于在烧结过程中产生瞬时液相, 同时稀土元素能够夺取粉末颗粒表面的氧, 净化原始颗粒界面, 提高粉末颗粒的烧结活性。致密度的提高, Ti 合金基体氧含量的降低以及第二相 Nd 氧化物的存在都有助于材料力学性能的提高。然而含 Nd 合金的烧结温度应控制在一个合适的范围内, 过高的烧结温度将导致瞬时富 Nd 液相的聚集和元素的偏扩散, 以及由于扩散条件改善后的晶粒过度长大, 反而不利于材料力学性能的提高。

**关键词:** 粉末冶金; Ti 合金; 稀土; 力学性能

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

## Effect of rare earth element on microstructure and mechanical properties of powder metallurgy Ti alloy

TANG Huiping<sup>1, 2</sup>, LIU Yong<sup>1</sup>, WEI Weifeng<sup>1</sup>, CHEN Lirang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Northwestern Research Institute for Nonferrous Metals, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** The microstructure and mechanical properties of powder metallurgy(PM) Ti alloy doped with rare earth element Nd were investigated by using optical microscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The results show that addition of rare earth element can improve the density, tensile strength and elongation of PM Ti alloy. The alloy containing 1.0% Nd(mass fraction) has a relative density of 99%, tensile strength of 1080 MPa and elongation of 6%. The above mechanical properties are almost the same as those of Ti-6Al-4V. The contribution of rare earth element to the density lies in that transient liquid phase occurs during sintering, and the rare earth element can scavenge oxygen from the powder surface, purify the particle interface and activate the sintering process. The increase of density, the decrease of the oxygen content of Ti substrate along with the existence of Nd oxides improve the mechanical properties of PM Ti alloy. However, the sintering temperature for Nd-containing alloy should be controlled properly. An excessively high sintering temperature can lead to agglomeration of Nd-rich liquids and coarsening of grains, hence deteriorates the mechanical properties of PM Ti alloy.

**Key words:** powder metallurgy; Ti alloy; rare earth element; mechanical property

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2001AA332010)

收稿日期: 2003-06-17; 修订日期: 2003-09-07

作者简介: 汤慧萍, (1966-), 女, 教授, 博士研究生。

通讯作者: 汤慧萍, 教授; 电话: 029-6231095; E-mail: tanghuiping1@sina.com

钛及其合金由于具有高强度、低密度及优良的抗腐蚀性能等特性, 因此在航空航天、医疗器械及化工上具有广泛的用途。目前汽车工业的发展非常迅猛, 特别是在中国, 家用汽车拥有量每年以两位数的速度增长, 大大刺激了与汽车相关的材料制造业的发展。采用 Ti 合金零部件可以有效减轻汽车质量, 提高燃油效率和性能<sup>[1]</sup>。钛合金在新型高性能汽车上的应用主要在发动机系统及底盘上<sup>[2, 3]</sup>, 如在发动机系统中用 Ti 合金替代合金钢和不锈钢制成阀门、阀簧和连杆等零部件; 在底盘上主要用作弹簧、半轴和各种紧固件等。然而影响 Ti 合金在汽车上应用的根本原因在于其高的成本。目前, 汽车工业所能承受的 Ti 合金零部件价格远远低于目前市场上钛材的价格<sup>[4]</sup>, 而分析钛材原料的成本构成可以发现, 加工成本占总成本的 2/3 以上<sup>[5]</sup>, 因此开发短流程、高效率的成型与加工工艺是降低 Ti 合金成本的必要手段。

粉末冶金由于具有近型成形、材料利用率高的优点, 因而是降低 Ti 合金零部件制造成本的主要技术之一<sup>[6-8]</sup>。粉末 Ti 合金在烧结过程中通常不出现液相, 烧结活化能高, 是一种难烧结材料。目前应用的粉末 Ti 合金零部件大都经过热等静压处理, 以达到全致密化, 但因此也提高了制造成本。通过添加合金组元可以改善粉末 Ti 合金的烧结性能, 如日本学者在粉末 Ti 合金中添加 Fe、Co、Ni 和 Mn 等元素<sup>[9, 10]</sup>, 但是在实际应用中并没有报道某一种元素具有特别显著的效果, 也没有关于各元素添加后对烧结过程的作用机理的论述。作者主要是在一种新开发出来的低成本 Ti 合金的成分基础上, 添加稀土元素, 研究稀土元素对烧结 Ti 合金显微组织和力学性能的影响。

## 1 实验

实验所用的原料粉末状态如表 1 所示。其中, Nd+Al 中间合金是在干燥 Ar 气氛下由高纯 Nd (> 99.9%) 和高纯 Al (> 99.99%) 进行电弧熔炼而成, 其名义成分为 Nd<sub>40</sub>Al<sub>60</sub> (摩尔分数, %)。Nd+Al 合金锭在干燥的 Ar 气氛下进行破碎, 获得平均粒度为 3.6 μm 的 Nd+Al 合金粉末。

基体合金的成分是 Ti-6.8Mo-4.5Al-1.5Fe (质量分数, %), 其中分别添加 0, 0.75%, 1.0% Nd。原料粉末按上述比例配置好后, 装入充干燥 Ar 气的混料罐里, 并在 V 型混料机上混合 60 min。对混合后的粉末进行单向压制, 获得相对密度约为 86%

表 1 实验用原料粉末的特性

Table 1 Characteristics of raw powders

Raw powder	Mean particle size/ μm	w (O) / %	Powder shape
Ti	25.10	0.41	Irregular
Mo	4.96	0.52	Irregular
Al	20.50	0.36	Global
Fe	4.15	0.63	Global
Nd+Al	3.60	0.51	Irregular

的粉末压坯。压坯在真空度为  $5 \times 10^{-3}$  Pa 的条件下烧结 3 h, 烧结温度分别为 1 280 °C、1 350 °C 和 1 430 °C, 随炉冷却。

烧结态试样的致密度采用排水法进行测定。在 CSS-2212 型万能力学试验机上测定烧结态钛合金的抗拉强度及延伸率, 试样尺寸按 GB/T 7963—1987 要求, 外形尺寸为 88.3 mm × 6.0 mm × 8.7 mm。显微组织分析分别使用了光学显微镜, 扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM), SEM 显微分析在带有电子探针 (EPMA) 的 JSM-5600LV 型扫描电镜进行, TEM 分析是在带有 LIN-Inca EDAX 附件的 JEM-2010 型透射电子显微镜上进行, 其操作电压为 200 keV。TEM 分析用薄膜样品的制备采用了离子减薄技术。

## 2 实验结果

### 2.1 显微组织

图 1 所示是在 1 350 °C 烧结后 Ti 合金的光学显微组织。从图 1 发现, 添加 Nd 后孔隙含量明显减少, 孔径比基体合金的略微粗化, 而且随着 Nd 含量的增加, 粗化程度加大, 大孔的数量也增加。添加 0.75% Nd 时最大晶粒度约 200 μm, 而添加 1.0% Nd 时最大晶粒度达 300 μm。图 2 所示是在 1 350 °C 烧结后钛合金背散射电子像。由于 Nd 的相对原子质量比合金中其它元素的都大, 因而图中的亮点为富 Nd 颗粒, 图 2(d) 的能谱分析也证实了这一点。可以发现, 在晶界和晶粒内部都有富 Nd 颗粒存在。此外还发现烧结温度为 1350 °C 时, 随着 Nd 含量的增加, 富 Nd 相粒子发生聚集长大, 其平均尺寸由 0.75% Nd 时的 3.57 μm 长大为 1.0% Nd 时的 9.20 μm。

图 3 所示为富 Nd 颗粒的 TEM 形貌。颗粒近似为多边的椭球形, 分布在晶内的富 Nd 颗粒内部组织比较单一, 而分布在晶界上的富 Nd 颗粒出现分层现象, 外层为白色亮区, 心部为多边形的黑色

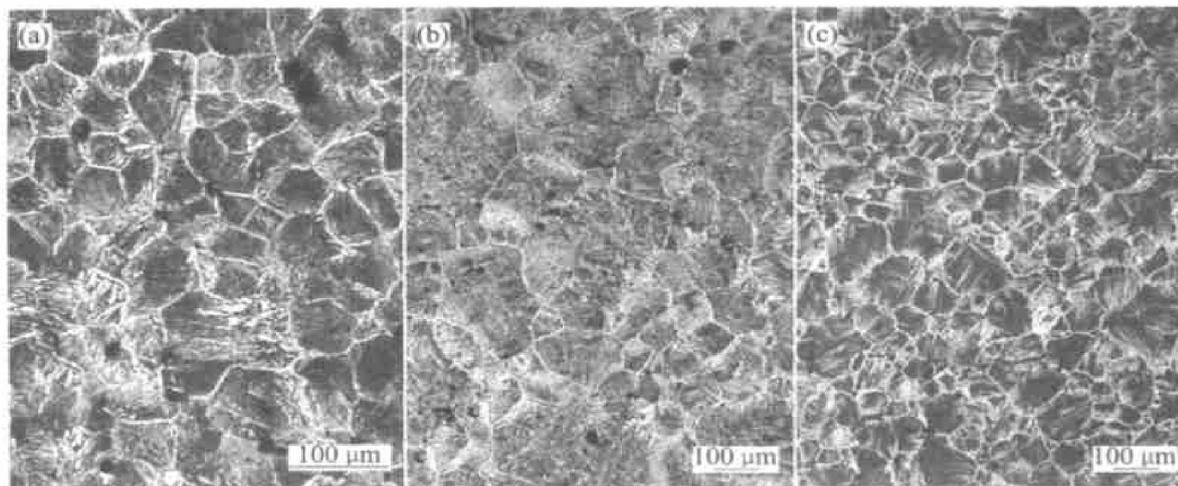


图 1 粉末钛合金 1 350 °C 的光学显微组织

Fig. 1 Optical micrographs of PM Ti alloys sintered at 1 350 °C

- (a) -Ti-6.8Mo-4.5Al-1.5Fe;
- (b) -Ti-6.8Mo-4.5Al-1.5Fe-0.75Nd;
- (c) -Ti-6.8Mo-4.5Al-1.5Fe-1.0Nd

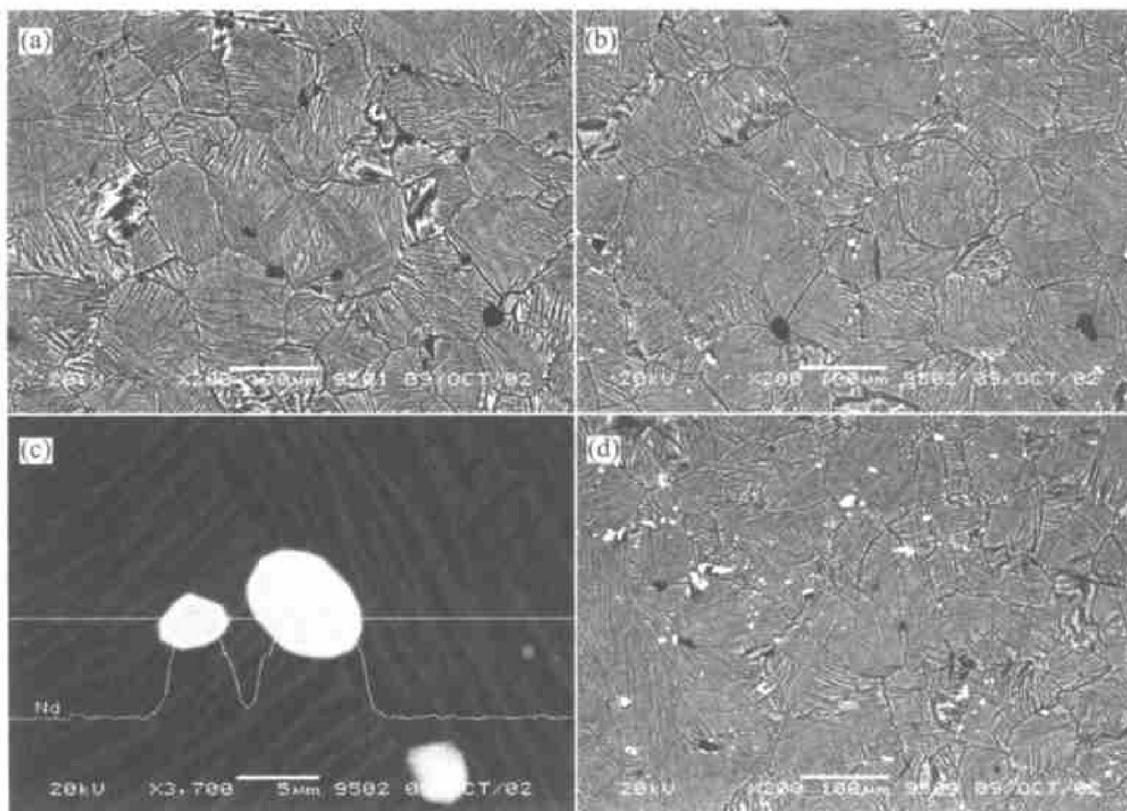


图 2 1 350 °C 烧结后钛合金的 SEM 显微组织

Fig. 2 SEM images of PM Ti alloys sintered at 1 350 °C

- (a) -Ti-6.8Mo-4.5Al-1.5Fe;
- (b) -Ti-6.8Mo-4.5Al-1.5Fe-0.75Nd;
- (c) -Nd-rich particles;
- (d) -Ti-6.8Mo-4.5Al-1.5Fe-1.0Nd

区域。能谱分析结果表明, Nd、Ti 和 O 在颗粒内部富集, Al 和 Mo 则很贫乏, 而 Fe 元素在颗粒里的含量与名义成分基本一致。分层颗粒的芯部 Ti 含量很高(37%, 摩尔分数), 而边缘氧含量高达 30% (摩尔分数), 如表 2 所示。

### 2.2 致密度

图 4 分别给出了不同烧结温度、不同 Nd 含量的钛合金烧结致密度的变化。当添加 0.75% Nd 时, 烧结态钛合金的致密度有较大的提高; Nd 含量继续增加, 合金的致密度变化不大。当烧结温度

表 2 富 Nd 第二相粒子在不同区域的平均成分分布

**Table 2** Average composition of different regions (mole fraction, %)

Element	Particles with nearly uniform structure	Particles with multiple layer structure		
		Dark zone	Bright zone	Grey zone
Ti	12.2	37.0	19.3	12.2
Mo	0	0	0	0
Al	0.5	0.62	0.7	0.5
Fe	1.8	2.0	1.9	1.8
Nd	32.0	56.2	45.2	32.0
O	53.5	4.13	32.9	53.5

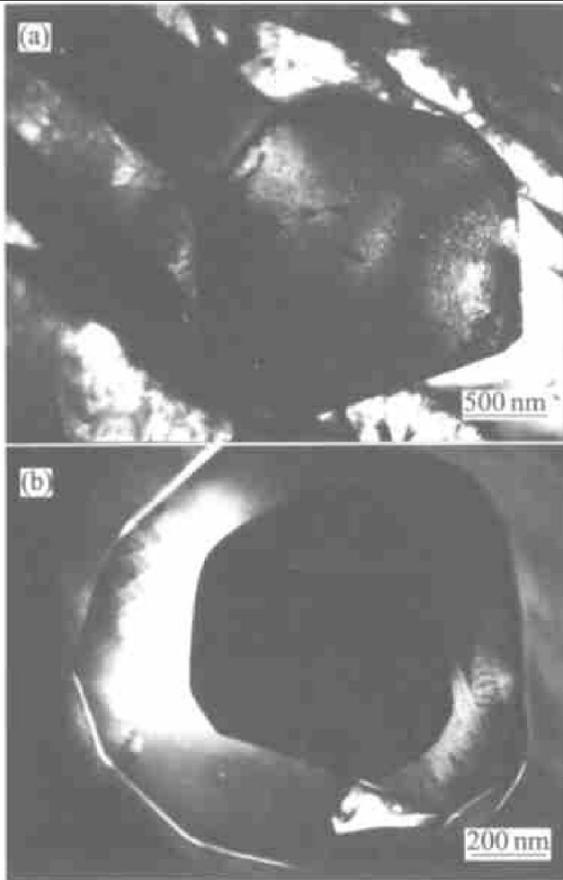


图 3 富 Nd 颗粒的 TEM 形貌

**Fig. 3** TEM images of Nd-rich particles (a) —Intergranular; (b) —At grain boundary

由 1 280 °C 提高到 1 350 °C 时, 烧结态钛合金的致密度有较大幅度的提高; 但是, 将烧结温度继续提高到 1 430 °C 时, 致密度反而有明显的降低, 甚至比 1 280 °C 烧结后的致密度还低。

### 2.3 力学性能

不同 Nd 含量的粉末 Ti 合金在不同温度烧结后的抗拉强度与延伸率如图 5 所示。结果表明, 在实验采用的 3 种烧结温度下, Nd 元素对粉末钛合金抗拉强度影响不大, 而室温延伸率得到明显改善。其中 1 350 °C 烧结的含 Nd 钛合金综合性能最好。

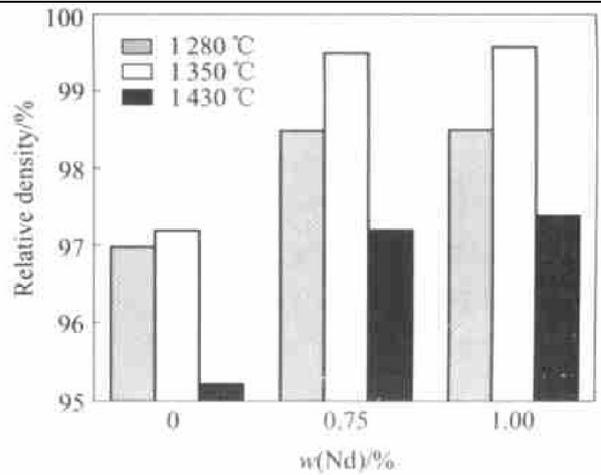


图 4 不同 Nd 含量的粉末 Ti 合金在不同温度烧结后的相对密度

**Fig. 4** Relative density of PM Ti alloy with different Nd addition sintered at different temperatures

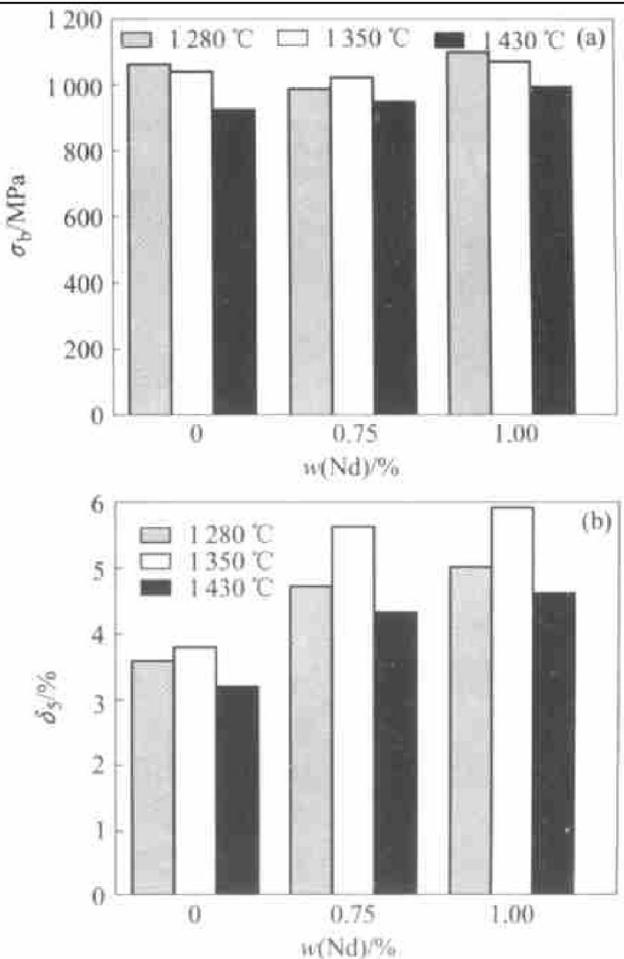


图 5 粉末冶金 Ti 合金的室温力学性能

**Fig. 5** Room temperature mechanical properties of PM Ti alloy

## 3 讨论

### 3.1 Nd 的添加对粉末 Ti 合金烧结行为的影响

实验所使用的 Nd+Al 中间合金的主要相组成是 NdAl<sub>2</sub> (体积分数达 81%)。根据 Nd+Al 系二元相图<sup>[11]</sup>, 该成分的合金在 1 235 °C 时开始出现液相。从 Ti-Nd 相图<sup>[11]</sup> 上可以发现, Ti 在 Nd 中的固溶度要大于 Nd 在 Ti 中的固溶度, 而且因为富 Nd 相为液相, 因此会有大量的 Ti 元素溶解于 Nd+Al 合金中。在烧结过程中, 富 Nd 液相同时也会向 Ti 粉末颗粒内部扩散, 随着 Nd 元素缓慢扩散进入 β-Ti 基体, 颗粒间的瞬时液相将会消失。由于稀土元素 Nd 与氧元素的结合能力很强, 甚至比 Al 和 Ti 还强, 一般认为 Nd 会夺取绝大多数原先与 Ti、Al、Mo 和 Fe 等元素粉末结合的氧, 然后形成一些氧化物弥散质点。从烧结后富 Nd 颗粒的成分分析上也发现了这一点。在烧结过程中, Nd 元素夺取了其它元素粉末中的氧, 粉末表面得以净化, 能够提高钛合金的烧结活性。添加 Nd 元素所形成的瞬时液相和对粉末颗粒表面的净化作用有助于促进合金致密化, 因而能够提高烧结坯的密度。但是, 随着烧结温度由 1 350 °C 提高到 1 430 °C, 烧结坯的致密度反而大幅降低, 其原因可能是由于烧结温度接近 Nd+Al 添加剂的熔点, 液相量增加, 导致液相团聚, 形成一些大孔隙, 从而降低了材料致密度。图 3 表明分布在晶内与晶界上两类富 Nd 第二相粒子的结构存在差异, 分析认为可能是因为这两类粒子的形成机制不同。分布在晶内的富 Nd 颗粒可能是在冷却过程中析出的, 因而成分均匀; 而分布在晶界上的颗粒是由残留的富 Nd 相冷却下来形成的, 由于在烧结过程中富 Nd 相中溶解了大量的 Ti、O 等元素, 在冷却时会发生元素的偏析, 形成两层结构。

### 3.2 Nd 的添加对粉末 Ti 合金力学性能的影响

Nd 元素的添加能改善烧结态钛合金的拉伸性能的最主要原因是提高了材料的致密度。孔隙是影响粉末冶金制品力学性能的重要因素, 孔隙的存在造成材料变形过程的应力集中, 从而降低材料的强度和塑性。添加 Nd 能够降低材料的孔隙率, 因而能够提高材料的力学性能。此外, 由于 Nd 能够夺取 Ti 合金中的氧, 使得材料的塑性变形能力增强, 因而延性明显提高。在 Ti 合金中均匀分布的第二相富 Nd 氧化物颗粒也能够有效阻碍裂纹扩展, 从而提高材料的强度。这种第二相颗粒对室温强度的贡献不会很大, 因为其颗粒尺寸已超过了弥散强化的范围, 但是对提高材料的高温强度和抗蠕变性能会有较大帮助, 这在高温 Ti 合金的研究中已得到验证<sup>[12]</sup>。

研究表明, 添加 Nd 后, 只有在一定的烧结温度下, 才会有效提高材料的致密度和力学性能。这主要是因为当烧结温度过高(1 430 °C) 时, 烧结过程中的瞬时液相量增加, 液相容易发生聚集长大。一方面由于 Al-Nd 液相中的 Al 大量扩散到 Ti 基体中, 而基体中的物质向液相中的迁移不足以弥补液相中的物质损失, 即发生偏扩散现象, 因而在烧结坯中会残余一些大孔隙, 在图 2 和图 3 所示。大孔隙的存在会严重削弱材料的强度和延伸率。另一方面, 钛合金中的氧被富 Nd 相夺取后, 粉末颗粒的活性增加, 合金基体的扩散速率将明显加快, 这一现象随着 Nd 含量的增加和烧结温度的提高不断加剧。在过高的烧结温度下, 粉末 Ti 中有可能存在因局部扩散速率太快而导致晶粒过度长大的现象, 即显微组织不均匀, 这种不均匀的显微组织显然也不利于材料的强度和延性的提高。综上所述, 添加 Nd 的粉末 Ti 合金只有在合适的烧结条件下, 才能够得到最佳的致密度和力学性能。

## 4 结论

1) 添加稀土元素可以有效提高烧结坯的致密度和延伸率, 但对室温抗拉强度影响不大。其中含 1.0% Nd 的材料致密度达 99%, 拉伸强度 1080 MPa, 延伸率 6%, 接近锻造 Ti-6Al-4V 合金的性能水平。

2) 稀土元素对致密度的贡献主要归因于在烧结过程中产生瞬时液相, 同时稀土元素能够夺取粉末颗粒表面的氧, 净化原始颗粒界面, 提高粉末颗粒的烧结活性。

3) 稀土元素以第二相富 Nd 氧化物的形式存在于晶内和晶界上, 且晶内和晶界上富 Nd 氧化物的成分分布不同。

4) 含 Nd 钛合金的烧结温度应控制在一个合适的范围内。过高的烧结温度将导致瞬时富 Nd 液相的聚集和元素的偏扩散, 以及由于扩散条件改善后的晶粒过度长大, 反而不利于材料力学性能的提高。

## REFERENCES

- [1] Faller K, Froes F H. The use of titanium in family automobiles: current trends[J]. JOM, 2001, 53(4): 27-28.
- [2] TANG Huiping, WU Yingjiang, ZHOU Lian. Re-

- search and application of titanium alloy for automobiles [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2001, 30 (12): 131 - 134.
- [3] Allison J E, Sherman A M, Bapna M R. Titanium in engine valve systems[J]. *JOM*, 1987, 39(3): 15 - 18.
- [4] Sherman A M, Sommer C J, Froes F H. Use of titanium in production automobiles: potential and challenges[J]. *JOM*, 1997, 49(5): 38 - 41.
- [5] Turner P C. Progress toward low-cost titanium[J]. *Advanced Materials and Processes*, 1993, 143(1): 42.
- [6] Froes F H. The titanium image: facing the realities of life[J]. *JOM*, 2000, 52 (5): 12 - 14.
- [7] Myers J R, Bomberger H B, Froes F H. Corrosion behavior and use of titanium and its alloys[J]. *JOM*, 1984, 36(10): 50 - 58.
- [8] Froes F H, Pickens J R. Powder metallurgy of light metal alloys for demanding applications[J]. *JOM*, 1984, 36 (1): 14 - 28.
- [9] Kazuhiko M, Yoshihito Y, Keiichiro S. Effect of eutectoid  $\beta$  stabilizing elements on the densification and tensile properties of titanium powder compacts[J]. *J Japan Soc Powder & Powder Metall*, 1987, 34(5): 205 - 210.
- [10] Fujita T, Ogawa A, Ouchi C, et al. Microstructure and properties of titanium alloy produced in newly developed blended powder metallurgy process[J]. *Materials Science & Engineering A*, 1996, 213: 148 - 153.
- [11] Murray J L. *Phase Diagrams of Binary Alloys*[M]. Ohio: Metals Park, 1987: 345.
- [12] LI Ge-ping, LI Dong, LIU Yu-yin, et al. Morphology characteristics of Nd-rich Phase particles in melt-quenched Ti-5Al-4Si-2Zr-1Mo-0.25Sr-1Nd alloy [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 1995, 11 (6): 460 - 462.

(编辑 杨 兵)