

一种新型低成本阻燃钛合金的微观组织与力学性能

孙欢迎¹, 赵 军¹, 刘翊安¹, 张 泉¹, 曹京霞², 黄 旭²

(1. 北华航天工业学院, 河北 廊坊 065000)

(2. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘 要: 研究了一种名义成分为 Ti-25V-15Cr-5Mo-0.25Si-0.08C 的新型低成本阻燃钛合金 TF-X。通过三次真空自耗熔炼制备了 $\Phi 120$ mm 铸锭, 经包套挤压得到 $\Phi 25$ mm 棒材, 观察了铸锭和挤压棒材的微观组织, 测试并分析了挤压棒材的室温和高温拉伸性能、热稳定性能、高温抗蠕变性能。结果表明: TF-X 合金具有与 TF550 合金大致相同的微观组织; TF-X 合金室温及高温抗拉强度高于 TF550 合金, 并且具有很好的塑性; 本实验条件下, TF-X 合金的热稳定性能低于 TF550 合金, 熔炼过程中应该严格控制氧含量; TF-X 合金在 540 °C/250 MPa/100 h 条件下抗蠕变性能与 TF550 合金相当, 显著高于 Ti40 合金。

关键词: 阻燃钛合金; 低成本; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-1892-05

钛合金由于其轻质耐高温的优点在航空发动机上得到了大量应用, 但是, 普通钛合金对持续燃烧敏感, 在高温、高压及高速气流条件下容易起火燃烧, 严重危害飞行安全。为了解决“钛火”问题, 20 世纪 90 年代初, 美国普惠公司和 Teledyne Wah Chang Albany(TWC)联合研制出 Alloy C 阻燃钛合金, 名义成分为 Ti-35V-15Cr^[1-5]。由于合金中的 V 元素价格昂贵, 为了降低原材料成本, 中国开发出了 Ti40 (名义成分 Ti-25V-15Cr-0.2Si) 阻燃钛合金。近年来, Ti-V-Cr 系阻燃钛合金的研究多集中在阻燃性能评价、热变形机制、组织与性能的关系等方面^[6-15], 对其成分探索则少有报道。Ti40 合金 510 °C 以上蠕变抗力急剧降低, 故长期使用温度为 500 °C。北京航空材料研究院以 Alloy C⁺合金为基础, 调整 Si、C 含量研发出 TF550 合金 (名义成分 Ti-35V-15Cr-xSi-yC), 550 °C 下仍具有很好的抗蠕变和持久性能, 使用温度比 Ti40 合金提高 50 °C, 但由于价格昂贵的 V 元素含量比 Ti40 合金高 10%, 导致 TF550 合金成本显著高于 Ti40 合金。本实验在保持 Ti40 合金 V 含量 25% 的成本优势基础上, 通过添加 Mo 元素提高合金高温抗蠕变性能, 目的是得到一种新型 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金, 使其使用温度与 TF550 合金相近, 而成本显著降低到接近 Ti40 合金。实验观察了新合金铸锭与挤压棒材的微观组织, 测

试了主要力学性能, 并与 TF550 合金进行了对比研究。

Ti40 合金 500 °C 以上抗蠕变性能显著低于 Alloy C 合金, 作者推测与其钼当量降低有关, 本实验所设计的合金在 Ti-25V-15Cr 的 Ti40 基本成分基础上添加 5% 钼元素, 使合金钼当量与 Alloy C 合金的 47.5 相当, 并参照 TF550 合金的 Si、C 元素含量添加 Si、C, 最终确定合金成分为 Ti-25V-15Cr-5Mo-0.25Si-0.08C, 简称 TF-X 合金。

1 实 验

选用原材料为零级海绵钛、高纯钒、高纯铬、Ti32Mo 中间合金、Ti50Si 中间合金、碳粉。共投料 8 kg, 经三次真空自耗熔炼, 得到 $\Phi 120$ mm 铸锭。从铸锭上沿轴向线切割取料, 经机械加工得到挤压坯料。钛合金坯料外设置 45#钢包套, 钛合金坯料与钢包套之间间隔保温材料。设定挤压温度为 1150 °C, 保温时间为 60 min, 挤压比为 4, 进行挤压成形。去包套后得到 TF-X 合金 $\Phi 25$ mm 挤压棒材。从四次真空自耗熔炼得到的 TF550 合金吨级铸锭上取料, 进行与上述工艺相同的热挤压, 得到 $\Phi 25$ mm 挤压棒材, 与上述 TF-X 合金进行对比研究。

分别从 TF550 合金和 TF-X 合金铸锭和挤压棒材上切取试样, 经过砂纸粗磨、精磨、电解抛光及腐蚀

收稿日期: 2018-11-27

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究重点项目 (ZD2018239); 北华航天工业学院科研基金重点项目 (ZD-2016-03)

作者简介: 孙欢迎, 男, 1980 年生, 博士, 讲师, 北华航天工业学院材料工程学院, 河北 廊坊 065000, 电话: 0316-2085740, E-mail: huanying417@163.com

制备成金相试样，在 Leica DMI 3000B 光学显微镜上进行微观组织观察。TF550 和 TF-X 合金挤压棒材经 880 ℃/1.5 h/AC 固溶 + 580 ℃/4 h/AC 时效热处理后，沿轴向线切割取料，机械加工为标距尺寸 $\Phi 3\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ 的拉伸试样和标距尺寸 $\Phi 5\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ 的蠕变试样，分别进行室温拉伸、高温拉伸和蠕变性能试验，每项性能取 2 个试样测试，取平均值进行对比研究。拉伸试样断口在 Quanta 600 扫描电子显微镜上进行形貌观察。

2 结果与分析

2.1 微观组织分析

TF-X 合金小铸锭与 TF550 合金吨级铸锭微观组织如图 1 所示。可以看出，2 种合金的铸态组织及相组成一致，基体为钛合金 β 相，比较粗大的枝条状第二相为碳化物 (γ 所示)，而比较细小的麻点状第二相为钛合金 α 相 (α 所示)。这是因为阻燃钛合金中存在的 O、N 等杂质元素，都是 α 相钛合金稳定剂，将导致少量 α 相的析出，其中 O 元素的作用最为显著^[16]。

Ti-V-Cr 系阻燃钛合金由于合金化程度很高，铸锭塑性很差，Si、C 元素的添加进一步降低了热变形性能，很难采用常规的锻造开坯。而挤压加工的三向压应力状态可以使材料承受更大的塑性变形，不容易发生开裂，TF-X 合金和 TF550 合金经热挤压后得到棒材的微观组织如图 2 所示。可以看到，挤压变形后合金的晶界和枝条状碳化物附近，出现了大量再结晶小

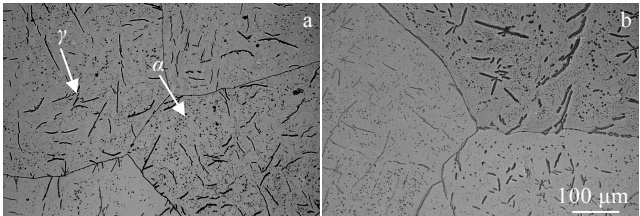


图 1 TF-X 小铸锭与 TF550 吨级铸锭的微观组织
Fig.1 Microstructures of ingots of TF-X (a) and TF550 (b) alloys

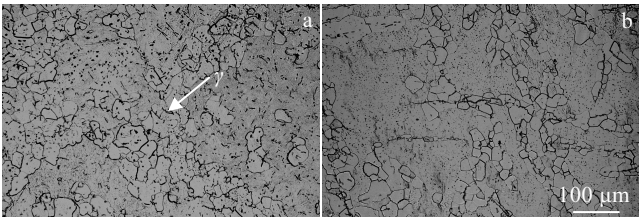


图 2 TF-X 与 TF550 合金挤压棒材的微观组织
Fig.2 Microstructures of extrusion bars of TF-X (a) and TF550 (b) alloys

晶粒。由于 TF-X 合金和 TF550 合金中碳化物的形态相似，故挤压棒材的再结晶组织也很接近。此外，2 种合金中的碳化物都发生了破碎细化，如图 2a 中 γ 所示，呈球状或短棒状均匀分布在合金基体上。

2.2 室温和 550 ℃ 拉伸性能分析

表 1 为 TF-X 合金和 TF550 合金室温拉伸性能的比较。表 2 为 TF-X 合金和 TF550 合金 550 ℃ 拉伸性能的比较。从表中数据可以看出，2 种合金的室温拉伸和 550 ℃ 拉伸性能有相似的规律。与 TF550 合金相比，TF-X 合金的抗拉强度提高 100 MPa 以上，而且塑性也比较好。与室温拉伸相比，2 种合金 550 ℃ 拉伸塑性都有所下降。

图 3 为 TF-X 和 TF550 合金室温拉伸试样的断口形貌。图 4 为 2 种合金 550 ℃ 拉伸试样的断口形貌。可以看出，拉伸断口都呈现韧窝+韧性沿晶断裂的混合断裂特征。有研究表明，添加 C 元素的阻燃钛合金拉伸变形时，容易在碳化物与基体界面产生裂纹，而后扩展直至最终断裂^[17]。图 3 和图 4 显示，与室温拉伸相比，550 ℃ 拉伸断口上的碳化物痕迹更加明显（图 4b 中 γ 所示），说明碳化物与基体结合处更容易开裂，这可能是该合金高温拉伸时塑性反而下降的原因。

表 1 TF-X 与 TF550 合金的室温拉伸性能
Table 1 Tensile properties of TF-X and TF550 alloys at room temperature

Alloy	σ_b /MPa	δ_5 /%	ψ /%	$\sigma_{p0.2}$ /MPa
TF-X	1099	21.8	47.1	1060
TF550	997	17.9	33.4	954

表 2 TF-X 与 TF550 合金的 550 ℃ 拉伸性能
Table 2 Tensile properties of TF-X and TF550 alloys at 550 ℃

Alloy	σ_b /MPa	δ_5 /%	ψ /%	$\sigma_{p0.2}$ /MPa
TF-X	913	16.8	42.5	734
TF550	792	10.7	25	665

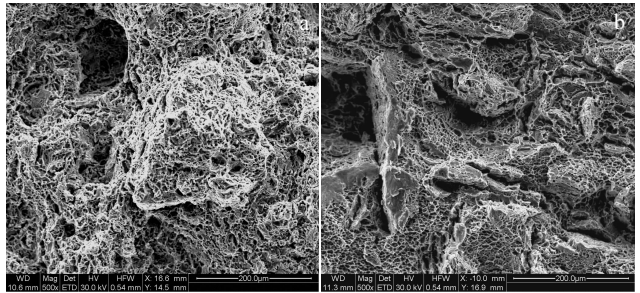


图 3 TF-X 与 TF550 合金室温拉伸断口形貌
Fig.3 SEM fractographs of room temperature tensile samples of TF-X (a) and TF550 (b) alloys

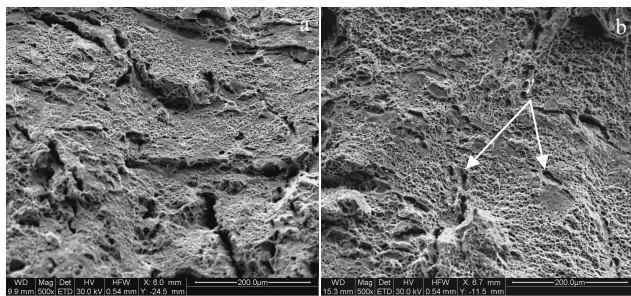


图 4 TF-X 与 TF550 合金 550 °C 拉伸断口形貌

Fig.4 SEM fractographs of 550 °C tensile samples of TF-X (a) and TF550 (b) alloys

切取室温拉伸试样的端部,制成金相试样并进行微观组织观察,2 种合金的微观组织如图 5 所示。可以看出,TF550 合金组织中枝条状碳化物较长,而且碳化物之间相隔比较远(图 5b 中 γ 所示),由于挤压过程中再结晶晶粒总是在碳化物周围产生,所以 TF550 合金中条状再结晶小晶粒间隔也比较远,经固溶处理后再结晶晶粒长大但没有布满全场,因此组织显得粗大而不均匀。相比之下,TF-X 合金中碳化物更加弥散,再结晶晶粒更加均匀细小,因此塑性比较好。

作者进行的大量试验表明,阻燃钛合金的晶粒大小会影响合金塑性,但对其抗拉强度影响不大^[18]。TF-X 合金无论室温拉伸还是高温拉伸,其抗拉强度都比 TF550 合金高 100 MPa 以上,这应该跟固溶强化有关。阻燃钛合金中的 Cr、V、Mo 元素都有固溶强化作用。相对于 TF550 合金,TF-X 合金中减少了 10% 的 V,而增加了 5% 的 Mo,强度提高 100 MPa 以上,说明 Mo 元素对阻燃钛合金的固溶强化作用很强。因为添加 Mo 元素会使钛合金密度增加,TF-X 合金的密度为 5.4 g/cm³ 左右,高于 TF550 合金的 5.33 g/cm³,但通过以上分析可知,添加适量 Mo 元素还是能够提高阻燃钛合金的比强度。

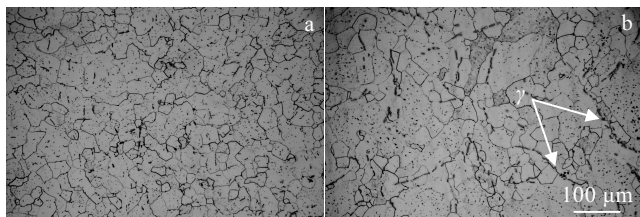


图 5 TF-X 与 TF550 合金室温拉伸试样微观组织

Fig.5 Microstructures of room temperature tensile samples of TF-X (a) and TF550 (b) alloys

2.3 热稳定性能分析

表 3 为 TF-X 和 TF550 合金在 550 °C/100 h 热暴露后的拉伸性能的比较。可以看出,经 550 °C/100 h 热暴露后强度变化不大,而塑性都有下降。TF550 合金延伸率下降 26%,TF-X 合金延伸率下降 64%。试验条件下 TF-X 合金的热稳定性能更差。图 6 为 2 种合金 550 °C/100 h 热暴露试样的拉伸断口形貌。可以看出,2 种合金都呈现韧窝+脆性沿晶断裂形貌。但相对来说,TF-X 合金脆性沿晶断裂所占比例更大,说明塑性较差。

有研究表明,阻燃钛合金热暴露后, α 相沿晶界析出,导致发生脆性沿晶断裂是其热稳定性能下降的主要原因^[16,19]。TF-X 合金和 TF550 合金钼当量相近,晶界析出 α 相的趋势应该不会有太大差异,但热稳定性能相差很大。作者认为跟合金中的杂质元素 O 含量有关。O 元素是较强的 α 相稳定剂,其含量直接影响合金热暴露后晶界析出 α 相的多少。本实验测试了 TF-X 合金和 TF550 合金铸锭的氧含量,在表 3 最后一列给出。可以看到,TF-X 小铸锭氧含量高达 0.11% (质量分数),而 TF550 吨级铸锭只有 0.06%,TF-X 合金较多的氧汇聚到晶界处造成 α 相大量析出,使其热稳定性能较差。2 种合金在 550 °C/100 h 热暴露后试样的微观组织如图 7 所示。仔细对比可以发现,TF-X 合金中部分晶界变粗变黑(图 7a 中 α 所示),即在晶界处大量析出的 α 相,而 TF550 合金晶界并不明显变

表 3 TF-X 与 TF550 合金在 550 °C/100 h 下热暴露后的位伸性能
Table 3 Tensile properties of TF-X and TG550 alloys exposed at 550 °C for 100 h

Alloy	σ_b /MPa	δ_5 /%	ψ /%	$\sigma_{p0.2}$ /MPa	O Content, ω /%
TF-X	1108	7.9	9.3	1054	0.11
TF550	1020	13.3	27.4	983	0.06

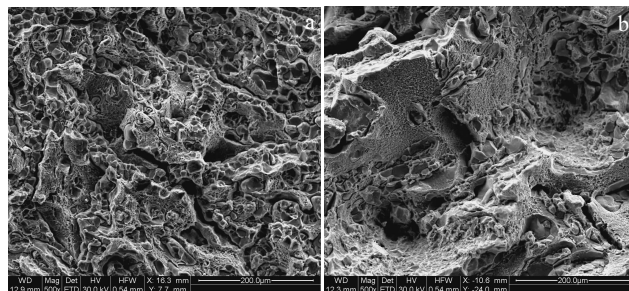


图 6 TF-X 与 TF550 合金在 550 °C/100 h 下热暴露后的位伸断口

Fig.6 SEM fractographs of tensile samples of TF-X (a) and TF550 (b) alloys exposed at 550 °C for 100 h

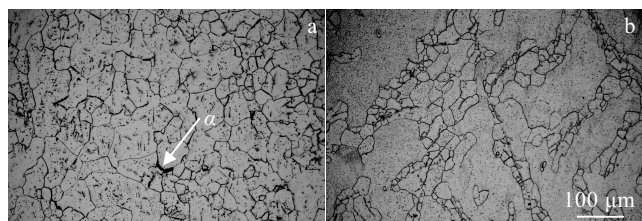


图7 2种合金在550 °C/100 h下热暴露后试样的微观组织
Fig.7 Microstructures of TF-X (a) and TF550 (b) alloys exposed at 550 °C for 100 h

表4 2种合金在540 °C/250 MPa/100 h下的抗蠕变性能
Table 4 Creep resistance of TF-X and TF550 alloys under 540 °C/250 MPa/100 h

Alloy	$\varepsilon_t/\%$	$\varepsilon_l/\%$	$\varepsilon_z/\%$	$\varepsilon_p/\%$
TF-X	0.235	0.411	0.235	0.176
TF550	0.168	0.340	0.168	0.172

粗。可见，通过严格控制合金的氧含量，阻燃钛合金TF-X热稳定性有望得到提高。

2.4 抗蠕变性能分析

表4为TF-X合金和TF550合金在540 °C/250 MPa/100 h条件下的蠕变性能对比情况。可以看出，2种合金残余应变(ε_p)都在0.2%以内，并且数值相当，都具有良好的高温抗蠕变性能。文献[1]显示，Ti40合金在520 °C/250 MPa/100 h蠕变条件下残余应变为0.628，高温抗蠕变性能显著低于TF-X合金。有研究显示，阻燃钛合金中的第二相与位错的交互作用是影响其蠕变性能的主要因素，其中，Si元素的作用尤其重要^[20]。但这不能解释TF-X合金抗蠕变性能显著高于Ti40合金的原因，因为2种合金中Si含量相差不多。作者认为抗蠕变性能的差异与合金的钼当量有关。

Ti-V-Cr系阻燃钛合金由于很高的钼当量，即使缓慢冷却也将获得 β 相基体，但 β 相处于不稳定状态，钼当量越低， β 相不稳定性就越高。当温度达到500 °C与 β 相转变温度之间时，由于原子活力升高，原子间的结合力降低， β 相的稳定程度可能会影响合金的蠕变性能。文献[21]显示，在Ti40合金成分基础上添加2%的 α 相稳定元素Al，可进一步降低合金的 β 相稳定性，540 °C/250 MPa/100 h蠕变条件下残余应变高达7.12%，其高温抗蠕变性能更低。Ti-V-Cr系阻燃钛合金 β 相稳定性影响其高温抗蠕变性能的机理有待进一步研究。

3 结论

1) 在Ti-25V-15Cr(Ti40)合金基本成分基础上，增

加5%的Mo元素，并参照TF550合金的Si、C元素含量添加Si、C，可得到一种新型阻燃钛合金TF-X，其成本接近Ti40合金，显著低于TF550合金，微观组织及相组成与TF550合金大致相同。

2) TF-X合金与TF550合金相比，室温及高温抗拉强度有了显著提高，并且具有很好的拉伸塑性。

3) 本实验条件下，TF-X合金的热稳定性能低于TF550合金，推测与熔炼的小铸锭氧含量偏高有关，通过严格控制氧含量，其热稳定性能有望提高。

4) TF-X合金具有良好的高温抗蠕变性能，在540 °C/250 MPa/100 h条件下其抗蠕变性能与TF550合金相当，显著高于Ti40合金。

参考文献 References

- [1] Cao Jingxia(曹京霞), Huang Xu(黄旭), Mi Guangbao(弥光宝) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2014, 34(4): 92
- [2] Lai Yunjin(赖运金), Zhang Pingxiang(张平祥), Xin Shewei(辛社伟) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(8): 2067
- [3] Hansen J O, Sound H, Novotnak D et al. *US Patent*, 5397404 [P], 1995
- [4] Seagle S R. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 213: 1
- [5] Boyer R R. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 213: 103
- [6] Mi Guangbao(弥光宝), Huang Xu(黄旭), Cao Jinxia(曹京霞) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(5): 575
- [7] Mi Guangbao(弥光宝), Huang Xu(黄旭), Cao Jinxia(曹京霞) et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2016, 65(5): 56 103
- [8] Zhang Xuemin(张学敏), Cao Yuxia(曹宇霞), Li Yue(李悦) et al. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2018, 35(5): 15
- [9] Sun Huanying(孙欢迎), Liu Yian(刘翊安), Zhao Jun(赵军) et al. *The Chinese Journal OF Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2017, 27(6): 1162
- [10] Sun Huanying(孙欢迎), Lu Chunyang(陆春杨), Chen Qian(陈前) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2017, 46(11): 166
- [11] Sun Huanying(孙欢迎), Cao Jingxia(曹京霞), Wang Bao(王宝) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2351
- [12] Lai Yunjin(赖运金), Zhang Pingxiang(张平祥), Wang Kai-xuan(王凯旋) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2016, 30(10): 57

- [13] Lai Yunjin(赖运金), Zhang Pingxiang(张平祥), Zhang Saifei(张赛飞) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2017, 37(5): 22
- [14] Zhu Yanchun(朱艳春), Zeng Weidong(曾卫东), Peng Wenwen(彭雯雯) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(10): 2088
- [15] Ma Fanjiao(马凡蛟), Lai Yunjin(赖运金), Xin Shewei(辛社伟) *et al. Forging & Stamping Technology*(锻压技术)[J], 2017, 42(5): 147
- [16] Lei Liming(雷力明). *Microstructure and Mechanical Properties of Non-burning Titanium Alloy with Lower Cost* (低成本阻燃钛合金微观组织和力学性能研究)[D]. Beijing: Beijing Institute of Aeronautical Materials, 2002
- [17] Lei Liming(雷力明), Huang Xu(黄旭), Wu Xueren(吴学仁) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2004, 28(1): 47
- [18] Sun Huanying(孙欢迎). *Hot Deformation Behavior of Burn Resistant Titanium Alloy with High Property*(高性能阻燃钛合金高温变形行为研究)[D]. Beijing: Beijing Institute of Aeronautical Materials, 2013
- [19] Zhao Yongqing(赵永庆), Zhu Kangying(朱康英), Qu Henglei(曲恒磊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(8): 610
- [20] Lei Liming(雷力明), Huang Xu(黄旭), Sun Fusheng(孙福生) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(5): 498
- [21] Xin Shewei(辛社伟), Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Weidong(曾卫东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(9): 1613

Microstructure and Mechanical Properties of a New Type Burn Resistant Titanium Alloy with Lower Cost

Sun Huanying¹, Zhao Jun¹, Liu Yian¹, Zhang Quan¹, Cao Jingxia², Huang Xu²

(1. North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000, China)

(2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The ingot with 120 mm in diameter of Ti-25V-15Cr-5Mo-0.25Si-0.08C (TF-X) alloy, which is a new type burn resistant titanium alloy with lower cost, was produced by vacuum arc remelting. This ingot was extruded into bars with 25 mm in diameter by sheathed extrusion. The microstructures of the ingot and extrusion bars of TF-X alloy were studied. The tensile and creep properties and thermal stability of extrusion bars of the alloy were tested under different conditions. The results show that microstructures of TF-X alloy are roughly the same as that of TF550 alloy. However, the TF-X alloy has higher strength than TF550 alloy at room and elevated temperatures and shows excellent ductility. Under the present experimental condition, TF-X alloy shows worse thermal stability than TF550 alloy, and thus the oxygen content should be controlled accurately during the process of remelting. In addition, the creep resistance of TF-X alloy is much better than that of Ti40 alloy but equivalent to that of TF550 alloy at 540 °C/250 MPa/100 h.

Key words: burn resistant titanium alloy; low cost; microstructure; mechanical property

Corresponding author: Sun Huanying, Ph. D., Lecturer, School of Materials Engineering, North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000, P. R. China, Tel: 0086-316-2085740, E-mail: huanying417@163.com