

钒钛材料与应用

耐 600 °C 及以上高温钛合金研究进展

王 冰, 相志磊, 周宗熠, 申高亮, 黄景存, 韩竞俞, 王安东, 陈子勇*

(北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124)

摘 要:概述了国内外耐 600 °C 及以上高温钛合金的研究现状,在总结英国 IMI834、美国 Ti-1100、俄罗斯 BT36、中国 Ti60、TG6、Ti600、Ti65、Ti750 等合金组成及性能的基础上,指出了制约高温钛合金发展的主要瓶颈,并针对目前的研究现状,提出了一些可供借鉴的解决办法。从提高高温钛合金的热稳定性、热强性和高温蠕变强度的角度对制备 Ti 基复合材料、优化合金成分、优化热加工工艺调控组织、控制 α_2 相的尺寸、数量、体积分数和形态等方面进行了未来展望,为高性能高温钛合金的研制提供了理论基础和参考作用。

关键词:高温钛合金;热稳定性;热强性;蠕变强度;涂层

中图分类号:TF823,TG146.23 文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2024)02-0042-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.02.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Research status and prospect of titanium alloys resistant to high temperature of 600 °C and above

Wang Bing, Xiang Zhilei, Zhou Zongyi, Shen Gaoliang, Huang Jingcun, Han Jingyu,
Wang Andong, Chen Ziyong*

(Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: This paper reviews the development status of high-temperature titanium alloys resistant to 600 °C and above in domestic and foreign situations, and summarizes the composition and properties of IMI834 from UK, Ti-1100 from USA, BT36 from Russia and Ti60, TG6, Ti600, Ti65 and Ti750 from China. The main bottlenecks limiting the development of high-temperature titanium alloys are figured out, and some possible solutions are proposed for reference based on the current research status. In view of improving the thermal stability, thermal strength and high-temperature creeping strength of high-temperature titanium alloys, the future perspectives of preparing Ti-based composites, optimizing the alloy compositions and the thermal processing processes, controlling the size, number, volume fraction and morphology of the α_2 phase and protecting the high-temperature oxide coating are prospected. This paper provides a theoretical basis and reference for the development of high performance high temperature titanium alloys.

Key words: high-temperature titanium alloy, thermal stability, thermal strength, creep strength, coating

收稿日期:2023-03-02

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51871006)。

作者简介:王 冰, 2000 年出生, 男, 河南泌阳人, 硕士研究生, 研究方向: 高温钛合金强韧化以及织构演变分析, E-mail: wangbing@emails.bjut.edu.cn; * 通讯作者: 陈子勇, 1966 年出生, 黑龙江哈尔滨人, 博士, 教授, 研究方向: 轻质耐高温难变形结构材料, 超高强韧铝合金及其复合材料制备, E-mail: czy@bjut.edu.cn。

0 引言

钛合金具有强度重量比高、耐腐蚀性好、抗蠕变性能强、断裂韧性好等特点,被广泛地应用于航空航天、机械、能源等领域^[1-4]。其中,由于钛合金具有较好的热稳定性和热强性,比镍基超合金、高强度钢、铝镁等轻合金具有更显著的优势。在满足相同要求的条件下,使用高温钛合金可以减轻约 70% 的重量,且工作状态良好,因此常被用于制造航空发动机的耐高温部件,如叶片、盘件^[5-6]等。随着航空工业的进一步发展,对发动机用新型高温钛合金的服役温度要求提高,传统的 $\alpha+\beta$ 型高温钛合金使用温度很难突破 600 ℃,并且高温下热稳定性较差,而近 α 型钛合金不仅有 α 型的高蠕变强度、断裂韧性和 $\alpha+\beta$ 型钛合金的高静强度,并且使用温度高达 600 ℃。目前,国际先进的高温钛合金主要有美国研制的 Ti-1100,英国的 IMI834,俄罗斯研制的 BT36,以及我国研制的 Ti60、Ti600、TG6、Ti65、Ti750 等。随着对发动机高温性能要求的不断提高,

研发使用温度在 600 ℃ 甚至更高温度的钛合金成为我国钛合金领域最具有挑战性的课题之一^[7-9]。

笔者在总结美、英、俄、中四国高温钛合金成分及其性能的基础上,指出了制约高温钛合金发展的主要瓶颈,并提出了若干解决方案供参考,以期为研究开发和应用更高温、强度和蠕变抗性的高温钛合金提供理论基础和参考作用。

1 高温钛合金概述

高温钛合金因其优异的热稳定性和热强性被用来制作航空发动机的关键结构性材料,自研发之初便备受关注。从 20 世纪 50 年代至今,经各国科学家的不懈努力,高温钛合金的长时间服役温度已经从 350 ℃ 提升到 600 ℃,抗拉强度从 400 MPa 提升到 1 100 MPa 左右,从最初的 $\alpha+\beta$ 系列逐渐发展到了 α 系列(近 α 钛合金具有较高的高温强度和高温稳定性)^[3]。国内外几种典型高温钛合金的服役温度及合金成分均在表 1 中列出,性能特点及力学性能在表 2、3 中均已给出。

表 1 国内外部分典型高温钛合金化学成分和使用温度

Table 1 Chemical compositions and operating temperatures of some typical high temperature titanium alloys at home and abroad

国家	时间	合金牌号	服役温度/℃	合金成分
美国	1954	TC4	300~350	Ti-6Al-4V
	1988	Ti-1100	600	Ti-6Al-2.7Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si
英国	1984	IMI834	600	Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.35Si-0.06C
俄罗斯	1992	BT36	600	Ti-6.2Al-2Sn-3.6Zr-0.7Mo-0.1Y-0.15Si-5W
	1994	Ti60	600	Ti-5.8Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.85Nd
	1994	Ti600	600	Ti-6Al-2.8Sn-4Zr-0.5Mo-0.4Si-0.1Y
中国	2000	TG6	600	Ti-5.8Al-4.0Sn-4.0Zr-0.4Si-0.7Nb-1.5Ta-0.06C
	2007	Ti65	650	Ti-5.9Al-4Sn-3.5Zr-0.3Mo-0.3Nb-2.0Ta-0.4Si-1W-0.05C
	2009	Ti750	750	Ti-6Al-9Zr-1.21Nb-1.6W-0.3Si

表 2 国内外 600 ℃ 及以上高温钛合金的基本特点

Table 2 Basic characteristics of 600 ℃ and above high temperature titanium alloys at home and abroad

合金牌号	密度/(g·m ⁻³)	β 相转变温度/℃	合金类型
Ti-1100	4.50	1 015	近 α 型
IMI834	4.59	1 005~1 025	近 α 型
BT36	4.55	1 035~1 055	近 α 型
Ti60	4.50	1 025	近 α 型
Ti600	4.50	1 010	近 α 型
TG6		1 050	近 α 型
Ti65		1 050±15	近 α 型
Ti750		1 000	近 α 型

表 3 国内外 600 ℃ 及以上高温钛合金的力学性能

Table 3 Mechanical properties of 600 ℃ and above high temperature titanium alloys at home and abroad

合金 牌号	室温拉伸性能				600 ℃ 拉伸性能				600 ℃ 蠕变性能	
	R_m MPa	$R_{p0.2}$ MPa	A %	Z %	R_m MPa	$R_{p0.2}$ MPa	A %	Z %	ε /%	τ /%
Ti-1100	860	960	11	18	530	630	14	30	0.1	300
IMI834	960	1 070	14	20	550	680	15	50	0.1	340
BT36		1 080	10	15		640			0.2	335
Ti60	1 030	1 100	11	18	580	700	14	27	0.1	350
Ti600	1 050	1 068	11	13	615	745	16	31	0.06~0.1	350
TG6	940	1 036	12.3	24.6	528	658	18.8	39.5	0.18	
Ti65	1 000	1 094	12.5	12.8	545	655	23.0	46.5	0.14	

通过表3可以看出,国内研制的Ti60和Ti600合金在室温和600℃高温的测试下,合金的屈服和抗拉强度均高于国外的高温钛合金,同时又有优异的塑性和蠕变抵抗性能。经过不断深入研究,国内高温钛合金的性能已经取得了长足的提高,但想要满足愈加苛刻的服役环境还需要进一步的发展。

2 国内外600℃及以上高温钛合金发展概况

2.1 美国高温钛合金发展概况

19世纪50年代,美国率先研究出一种两相($\alpha+\beta$)高温钛合金TC4,其服役温度可达350℃,名义成分为Ti-6Al-4V,具有6%的 α 稳定元素Al和4%的 β 稳定元素V。该合金综合性能良好,在航空航天领域中获得了最广泛的应用^[10]。但是由于耐热性不足、制备工艺复杂且冷加工性能差,难以在航空航天领域展开应用。于是1988年,美国科学家在Ti-6542S合金的基础上,通过调整Al、Sn、Mo和Si元素的含量后,研制出了近 α 型高温钛合金Ti-1100,其工作温度在600℃左右,名义成分为Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si。合金中较低的O、Fe元素可以改善蠕变强度和热稳定性,因此对其杂质元素O和Fe含量有严格的控制要求,其中O在合金中的质量分数低于0.07%,Fe在合金中的质量分数低于0.02%。因此,Ti-1100合金与其它高温钛合金相比,具有更好的断裂韧性和抗疲劳裂纹扩展率^[8],在航空领域的适用性非常强。据报道,莱康明公司已使用Ti-1100合金来为T552-712航空发动机制造高压压气机轮盘和低压涡轮叶片等零件^[11]。

近期美国麦道公司采用先进的粉末冶金工艺制备出在760℃下使用的高致密性高温钛合金,名义成分为Ti-21Nb-14Al,具有在760℃下不弱于室温的强度,目前已初步应用在航空发动机的高压压气机闸等部件^[12]。美国的GE公司^[13]在Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si体系上加入Hf、Nb、Ta和稀土元素研制出了9组元的650℃高温高强抗氧化钛合金,Hf和Ta元素的加入提高了基体的高温抗拉强度、蠕变抗性和抗氧化能力。

2.2 英国高温钛合金发展概况

20世纪80年代,英国IMT公司和Rolls-Royce公司联合研制出一种近 α 钛合金IMI834,长时最高工作温度可达600℃,名义成分为Ti-5.8Al-4Sn-

3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.35Si-0.06C。该合金中加入0.5% Mo和0.7% Nb元素,增强了合金的热稳定性,同时提高了热强度^[13],加入0.06%的C元素扩大了 α 相区和 β 相区的加工窗口^[14]。合金的蠕变抗性和抗氧化能力在对组织进行宏观和微观的细化后有了很大程度的提高。合金的组织经过两相区的固溶和时效热处理后,转变为针状的 β 组织和少量的初生 α 相,疲劳强度和高温蠕变强度得到提高^[15]。经热处理后的组织一般为双态组织,热强性和热稳定性匹配度好,是高温钛合金用于这种特殊用途的最佳微观组织。据报道,Rolls-Royce公司正在使用IMI834钛合金为美国的波音757制造RB-211-535E4发动机^[16]。

2.3 俄罗斯高温钛合金发展概况

俄罗斯在高温钛合金领域的研究开展较早,已经有了一套比较成熟的体系^[17]。20世纪90年代,俄罗斯学者以BT18Y为基础,用W元素代替Nb元素研发出名义成分为Ti-6.2Al-2Sn-3.6Zr-0.7Mo-0.15Si-5W的BT36合金,采用高熔点的W元素降低 β 转变温度,并提高合金的热强性,同时加入稀土元素Y来细化原始晶粒,提高合金的加工成型性和热稳定性^[6,18]。据了解,BT36合金采用 β 锻造技术制造发动机盘件,由在 β 相区以上变形后得到网篮组织,组织中为针状交织排列的初生 α 相组成,含量约为40%;在两相区轧制棒材生产叶片,叶片中为极细小的等轴组织^[17]。

2.4 我国高温钛合金发展概况

我国开展高温钛合金研究较晚,前期主要是仿制其他国家钛合金牌号,后期逐步摸索出一套以添加稀土元素为特征的近 α 高温钛合金体系,但是随着稀土元素的一些负面作用被发现,如某些情况下稀土相粗大、分布不均匀、容易形成团簇现象等。最终从在高温钛合金中添加稀土元素向优化合金化设计、优化制造工艺、控制析出相等方向转变。其中,我国近几年研发的耐600℃的高温钛合金有Ti60、Ti600、TG6,耐600℃以上短时应用的有Ti65、Ti750。

Ti60合金名义成分为Ti-5.8Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.85Nd,Sn、Si等元素含量有所增加,由中科院沈阳金属所和宝鸡钛业公司设计开发。合金中加入稀土元素Nd,与O、Sn等元素通过内部氧化的方式形成分散的富Nd二相粒子,使合金中的含氧量减少,净化基体,对Ti₃X相沉淀起抑制作用,提高合

金热稳定性^[14, 19];同时,热处理后析出的稀土氧化物粒子会造成晶格畸变,阻碍位错运动,从而进一步提高合金强度。据报道,鞍钢集团首次研制出重达3 t的Ti60合金工业级铸锭^[20],这为国内Ti60高温钛合金的发展和应用拓宽了空间。

Ti600是在美国Ti-1100合金的基础上加入约0.1%的稀土元素Y而研制出的高温钛合金,名义成分为Ti-6Al-2.8Sn-4Zr-0.5Mo-0.4Si-0.1Y,如表3所示,它的室温和高温力学性能与其他高温钛合金相当,但在600~650℃的服役条件下具有良好的蠕变性能和力学性能^[21]。稀土元素Y的加入细化了合金组织,减小了初晶 α 相的片层厚度和晶界 α 相的尺寸,抑制脆性相 α_2 在热暴露过程中的析出和长大^[22],同时使Ti₃Si₃颗粒在基体中分布均匀,阻碍位错的滑移和攀移,提高了Ti600合金的高温蠕变强度和力学性能^[21]。

TG6是由北京航空材料研究院研制出的一种长时使用温度可达600℃的高温钛合金,名义成分为Ti-5.8Al-4.0Sn-4.0Zr-0.4Si-0.7Sn-1.5Ta-0.06C。该合金相对于其他系列来说,Mo元素含量为0,Si元素含量略有增加^[23],有利于提高合金的高温蠕变强度,同时又加入弱 β 稳定元素Ta和Nb,进一步提高了合金的蠕变强度和热稳定性,并改善了加工性能^[24-26]。

Ti65合金是在Ti60合金基础上加入W、Ta元素,并少量降低Sn、Mo元素含量而研制出的一种长时工作温度达650℃的10组元高温钛合金,名义成分为Ti-5.9Al-4.0Sn-3.5Zr-0.3Mo-0.4Si-0.3Nb-2.0Ta-1.0W-0.05C。Ti65合金中提高了弱 β 稳定元素Ta的含量,加入了1.0%的高熔点W元素,提高了合金的抗蠕变性能;加入C元素拓宽了两相区的加工窗口。经两相区热加工与热处理后得到的组织为双态组织,其中包含约5%~25%的初生 α 相、在基体中弥散析出的 α_2 相以及在 α/β 相界析出的硅化物,该合金在强度和塑性、热蠕变持久度以及高温稳定性等方面达到了最佳匹配,综合性能良好^[27]。

Ti750名义成分为Ti-6Al-4Sn-9Zr-1.21Nb-1.6W-0.3Si,是目前国内研发的使用温度最高,短时使用温度可达750℃的高温钛合金。W元素的加入提高了合金的熔点和热强性,Si元素的加入提高了高温蠕变强度,但Al元素含量较高,经长时间热暴露会析出一些有序相Ti₃X(X=Al、Sn等),Ti₃X是一种脆性相,对高温钛合金的力学性能影响显著,当大量

析出时会严重降低高温钛合金的塑性和韧性^[28-29]。

3 高温钛合金发展中遇到的瓶颈及改进方法

如何平衡热强度和热稳定性是目前高温钛合金发展的最主要问题。其中热稳定性是指在高温下钛合金的组织稳定性和性能稳定性,是衡量钛合金在高温环境中长时间使用后的屈服强度、抗拉强度、塑性、韧性等性能和组织变化的标准。主要影响因素如下:

1) 高温下钛合金的抗氧化性下降迅速,化学性质变得活泼,会在表面形成富氧层,使部件表面区域脆化,导致热稳定性和疲劳性能降低。

2) 高温钛合金为了获得更高的强度,通常会在其中增大掺入的合金元素种类和含量,而长时间的高温环境服役增大了其析出脆性相Ti₃X(X=Al, Sn, Ga)的可能,导致高温钛合金的脆性增大,难以保证最基本的热稳定性要求^[30]。

针对上述问题,笔者提出了几种可能的解决方案。

3.1 制备高温Ti基复合材料

为了获得优良性能的高温钛合金,制备Ti基复合材料是一个值得研究的方向。Wang等人^[31]在TC4基体中加入TiBw晶须,制备了一种具有网状结构的新型钛基复合材料TiBw/TC4,复合材料的蠕变抗性相对于原始TC4合金有所增强。这归功于TiBw晶须的网状增强结构,以及TiBw在网状区域的局部体积分数增加使得复合材料的稳态扩散速率降低。同时,TiBw严重阻碍了位错和晶界的滑移运动,并使应力转移,复合材料的活化能显著高于TC4,显示其抗蠕变能力更高。赵鹏飞等人^[32]通过放电等离子体烧结工艺制备了SiC颗粒增强钛基复合材料(SiCp/TC11)。在原始TC111合金中加入碳化硅颗粒后,钛基复合材料的晶粒尺寸细化,维氏硬度升高。当添加的碳化硅颗粒达到5%时,SiCp-0.5TC11复合材料的室温屈服强度增加了257 MPa,抗拉强度增加了137 MPa,500℃高温抗拉强度提高了63 MPa,这归功于细晶强化、固溶强化以及变形过程中的载荷传递。张瑞刚^[33]等人采用球磨法和等离子活化烧结技术研制了碳化硅纳米线(SiCnw)增强Ti60复合材料。结果表明,在Ti60合金中加入SiCnw颗粒能够减小晶粒尺寸,细化原始 β 相,并且高温性能有所提升,在600、700℃时抗拉强度分别提升了6.7%、2.2%。西北有色金属院设计出了颗粒增强钛基复合材料TP-650,设计温度

为 650 ℃。材料的最大抗拉强度达 1 350 MPa, 600 ~ 750 ℃ 的高温力学性能较 IMI834 和 Ti-1100 提高了 50 ~ 100 MPa^[34]。

3.2 优化合金成分研制多元强化型合金

在高温钛合金的研制过程中向 Ti 基体中添加不同的元素种类和含量都会对其性能造成巨大影响。如今, 高温钛合金正朝着多元化的方向发展, 合金化程度逐渐提高。由于近 α 钛合金高温强度和塑性都比较好, 因此在高温钛合金中一直占据主导地位。在近 α 钛合金中, 主要的发展路径为 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si 系为主导, 其中, Al 是一种 α 稳定元素, 会在 α 钛中大量溶解并扩大 α 相稳定温度。Zr 和 Sn 都是中性元素, 在 α 钛中大量固溶, 使析出的硅化物分布均匀, 尺寸细小^[29]。Mo 是钛合金中的 β 同构元素, 可以无限溶解在 β 相中, 使钛合金的热强性和热稳定性得到很大提高^[15]。Si 是一种 β 间隙稳定元素, 加入少量 Si 可以使钛合金的高温蠕变性能和抗氧化能力大大提高, 但含量一般限制在 0.5% 以下^[35]。C 的加入会使基体中元素均匀扩散, 并拓宽了两相区的加工窗口。Fe 和 Ni 含量的增加会使蠕变强度降低^[36]。同时, Hf 和 Ta 的加入可以增加合金的高温抗拉和蠕变强度, 提高抗氧化性^[37-38]。高熔点 W 元素的加入可以提高热强性。稀土元素 Y 的加入使晶粒细化, 初生 α 相的片层间距减少, 热稳定性提高^[19]。Nd 的加入净化基体, 促进基体中的 O、Sn 转移到稀土氧化物中, 形成了半共格的富 Nd 稀土相, 从而使合金基体中的 Al 含量降低, 抑制 α_2 相析出, 使合金的热强性和热稳定性得到提高^[39-40]。Er 的加入可使晶粒细化, 合金的强度和塑性提高^[41]。

合金元素在低温下会阻碍位错的滑移, 在高温下阻碍位错的交滑移和攀移, 其中主要的阻碍机制包括固溶强化、硅化物析出、细晶强化等。合金元素的固溶强化机制主要包括位错之间的交互作用、柯氏气团 (Cottrell)、析出相相互作用、层错能变化等^[15]。一般来说, 加入的合金元素熔点越高, 其原子半径与基体的相差越大, 对材料的高温蠕变性能提升越显著。此外, 在合金中加入稀土元素能提高晶界的激活能, 阻止晶界滑移, 显著提高材料高温性能^[42]。

本课题组在多元强化型合金的研究中, 根据 Al 当量、电子浓度设计准则以及第一性原理设计了两种典型的耐 650 ℃ 高温钛合金, 名义成分为 Ti-6.5Al-2.5Sn-9Zr-0.5Mo-1Nb-1W-0.25Si-0.1Re 和 Ti-6.5Al-2.5Sn-9Zr-0.5Mo-1Nb-1W-0.25Si-0.1Er^[6]。经

980 ℃ 多向锻造后, 含 Er 和含 Re 高温钛合金的组织为典型的双态组织, 但含 Er 合金中的等轴 α 相含量比含 Re 略多, 晶粒更细。经室温拉伸后, 性能变化不大; 经 650 ℃ 拉伸后, 含 Re 合金相较于含 Er 合金的高温强度提高, 延伸率略微降低。这是因为经锻后含 Re 合金中等轴 α 相含量相对较少, 加之硅化物对位错的钉扎作用, 合金塑性略微下降, 强度显著增加。总的来说, 两种合金具有优异的室温和高温强度、塑性。

因此, 在现有合金体系中, 重视发挥稀土元素的作用, 选择添加元素的种类、数量和含量, 使合金成分设计从少元到多元, 以此来获得具有优异性能的高温钛合金, 仍然是一个可行的思路。但是要注意各个元素之间的相互反应, 不能单一考虑元素的作用, 应从整体上进行把控。

3.3 优化热加工工艺调控组织提升蠕变性能和热稳定性

3.3.1 控制显微组织提升蠕变性能

高温钛合金的使用性能一般由组织决定。控制显微组织是钛合金获得高强度、优良的蠕变抗性和热稳定性的根本途径。经过研究发现, 锻造方法、热处理、锻后冷却方式、加工变形量等热加工工艺都会对组织产生影响, 进而影响高温钛合金的蠕变性能。田伟等人^[43]研究了 TC17 合金经不同温度锻造后, 不同的显微组织对力学性能的影响。研究表明, 在相同的热处理条件下, 经 $\alpha+\beta$ 锻造后组织呈等轴组织; β 锻造后呈网篮组织; 近 β 锻造后呈双态组织。在相同试验条件下, β 锻造相对于近 β 锻造和 $\alpha+\beta$ 锻造的 TC17 合金蠕变性能增加。主要原因是蠕变变形机制是位错滑移, 网篮组织中的片状 α 相、细小弥散的时效 α 相和残余 β 相极大地阻碍了位错运动, 增大了蠕变抗性。而等轴 α 相具有单相结构, 位错滑移受到的阻力更小, 滑移容易进行。因此, 等轴 α 相在组织中的体积分数越少, 材料的抗蠕变性能越好。Balasundar 等人^[44]研究了热处理 (固溶处理温度和冷却速率) 与 IMI834 显微组织和蠕变抗性之间的关系。结果表明, 在任何给定的冷却速率下, 随着固溶处理温度提高, 蠕变抗性随之增强。主要归因于非共格 $\alpha+\beta$ 界面体积分数的减少, 合金元素比例的降低和转变 β 晶粒尺寸的增大。Omprakash 等人^[45]研究了一种近 α 合金在 600 ℃ 的蠕变试验, 经不同温度热处理后得到的等轴初生 α 相含量在 5% ~ 24%。蠕变数据表明, 随着初生 α

相含量的增加,蠕变抗性减弱。周伟等人^[46]使用TXG高温钛合金板材在近 β 区进行固溶处理,保温后分别采用空冷、油冷和水冷三种冷却方式冷却。研究表明,合金经空冷后会产生 α 相和针状 β 转变组织;油冷后组织内部观察到轻微的针状马氏体浮凸;由于水冷速度过快来不及发生平衡相变,合金中的残余 β 相主要通过原子在集体中的扩散迁移得到 $\alpha'+\alpha''$ 马氏体相。随着冷却速度的提高,合金的强度提高而塑性下降。

不同的热处理条件和工艺可以获得不同的显微组织,进而影响高温钛合金的热稳定性和蠕变性能。钛合金中有四种典型的组织^[5,47]:①等轴组织:在 $\alpha+\beta$ 相区较低的温度下处理获得,由等轴 α 相和 β 转变基体组成,具有优异的塑性、最好的热稳定性、较高的高低周疲劳强度。②双态组织:在 $\alpha+\beta$ 相区较高的温度下处理获得,由等轴 α 相和片状 α 相组成。双态组织综合了等轴和片层组织的优点,具有优异的综合力学性能,如更高的蠕变强度、热稳定性和断裂韧性^[48]。③魏氏组织:在 β 相变点以上处理得到,晶粒粗大,由平行的 α 板条体和 β 板条体交替排列而成。魏氏组织具有良好的持久强度和蠕变强度,但是塑韧性较差,抗裂纹萌生能力也低于其他组织。④网篮组织:由 β 相区以上变形后得到的针状交织排列的 α 相组成,蠕变强度和持久强度高,具有较高的热稳定性和抗蠕变性^[49],但网篮组织中原有的 β 晶粒较粗大,容易形成“ β 脆性”,导致热稳定性较差。许多研究表明^[5,12,17,44],如果将双态组织中的初生等轴 α 相体积分数控制在15%~20%,在600℃时可以提供最佳的疲劳-蠕变强度-韧性-热强性的综合匹配。因而如何根据特定的使用条件,选择合适的热处理条件和工艺去调控组织来获得最好的热稳定性和热强度匹配度,是将来高温钛合金发展重点关注的方向。

3.3.2 控制 α_2 析出相的尺寸、数量、体积分数、形态提高合金的热稳定性

高温钛合金主要的强化机制除了来源于组织之外, α_2 相的尺寸、数量、体积分数、形貌也至关重要^[50]。为了提高高温钛合金的温度和蠕变强度,通常会加入过量的Al、Sn、Zr元素,当溶解度饱和时, α 相的Hcp结构会改变,析出一种有序相 $Ti_3X(Al, Sn, Zr)$,即 α_2 相^[29]。早期研究中认为 α_2 相是一种脆性相,它的析出会导致材料的塑韧性降低^[51],但后来的研究表明^[52],如果将 α_2 相的尺寸、数量、形态控制在

一定范围内,可以提高材料的热强性和组织稳定性。

在Gysler^[53]研究中指出,对于Ti-Al合金系列,可以通过控制 α_2 相的大小使位错-粒子的相互作用从切过机制变成绕过机制。位错通过局部交叉滑移绕过 Ti_3Al 粒子,在粒子周围形成位错环,增大位错运动阻力,从而有效改善合金延性。对于给定成分的合金, α_2 相的析出数量取决于高温钛合金的时效或长时间的热暴露;对于热处理制度确定的合金, α_2 相的析出数量取决于合金中的Al含量,Al含量越高, α_2 相的形核速率越快,析出越多;Al含量越少,析出不明显,呈细小弥散状分布^[54]。在基体中,弥散析出的 α_2 相能有效阻碍 α 片层内的位错滑移和攀移,降低位错攀移速率^[55-56],但大量析出会降低材料塑性和断裂韧性。因此,选择析出 α_2 相数量适当的热处理工艺可有效提高合金的热稳定性和蠕变抗力^[56]。

相关研究表明, α_2 相的析出形态和体积分数主要受时效工艺中的时效时间所决定^[54]。朱旭辉^[57]对Ti600合金进行长时间的时效处理,发现在650℃下随着时效时间的增加,基体内析出的共格 α_2 相逐渐长大,从球状转变为橄榄状,屈服强度和抗拉强度增高,塑性下降。Li等人^[58]研究了近 α TA29钛合金在650℃热暴露下的有序 α_2 相组织演变和力学性能变化。研究表明,在热暴露8h后, α 片层中析出大量呈球形的细小 α_2 相,随着热暴露时间的增加,有序 α_2 相沿三个晶向不对称生长,其中 $[0001]\alpha$ 晶向的生长速度小于 $[1\bar{1}01]\alpha$ 、 $[01\bar{1}0]\alpha$;在热暴露500h时,形貌从球状变成纺锤状;在1000h时,由于Ostwald熟化,小的 α_2 相逐渐溶解消失,大的逐渐变粗,导致体积分数降低,形貌由纺锤状变成橄榄状,这与前面的研究相符,形貌和性能变化如图1所示。

经高温拉伸表明,随着热暴露时间的延长,合金的强度逐渐升高,到500h后下降;塑性先降低,后缓慢上升,到500h后下降,这归因于平面滑移和交叉滑移相互竞争所产生的塑性变形^[59],由 α_2 相的尺寸、体积分数、形态所决定。在热暴露500h时具有最高的强度和最佳的塑性匹配。上述研究表明, α_2 相对高温钛合金的性能具有显著的影响,而如何控制 α_2 相的大小、数量、形态等方面的关系,使高温钛合金的热强度与热稳定性达到平衡,是未来研究的重点之一。

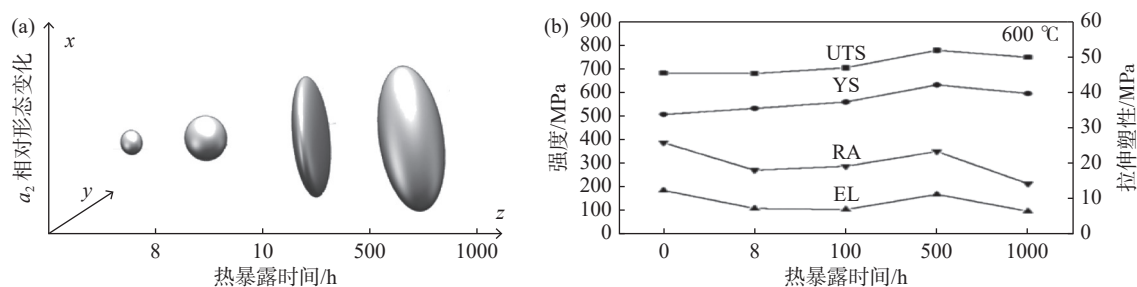


图1 TA29合金在不同的热暴露时间内的 α_2 相形态变化和性能变化示意

Fig. 1 The schematic diagram of the morphological and property changes of α_2 phase in the TA29 alloy under different TE time

4 结论

以近 α 型高温钛合金为例,介绍了国内外几种典型的耐600℃及以上高温钛合金的成分、组织和性能,指出了目前国内外高温钛合金发展遇到的难题,结合实际情况提出了几种解决办法。

1) 制备Ti基复合材料:通过添加TiB或SiC等可以有效地提升室温和高温强度,但是要控制添加量,在塑性允许损失的范围内尽可能地提升高温钛合金的室温与高温强度和服役温度。

2) 优化合金成分:高温钛合金的成分设计朝多元化方向发展,要合理添加合金元素,从整体把控,

注重协同效果,同时也要充分发挥稀土元素作用。

3) 改善热加工工艺,精确调控高温下合金的组织与性能,寻求最佳的蠕变强度-韧性-热强性的综合匹配,同时加强开发新的加工工艺。

4) 通过调节 α_2 析出相的数量、大小、形貌等,改变高温钛合金变形的微观作用机理,提高材料的热强性和组织稳定性。

随着研究的不断发展,高温钛合金面对的各类工程技术问题都会迎刃而解,其使用温度和性能也会有进一步的提升,高温钛合金的潜力将会得到更全面的发挥。

参考文献

- [1] Li Miaoquan, Li Hong, Luo Jiao. Titanium alloy precision forging [M]. Beijing: Science Press, 2016.
(李森泉, 李宏, 罗皎. 钛合金精密锻造 [M]. 北京: 科学出版社, 2016.)
- [2] He Danqi, Shi Hao. Discussion on application of titanium alloy in aerospace field[J]. China High-tech Enterprises, 2016(27): 50-51.
(何丹琪, 石颢. 钛合金在航空航天领域中的应用探讨 [J]. 中国高新技术企业, 2016(27): 50-51.)
- [3] Tian Yongwu, Zhu Lele, Li Weidong, et al. Application and development of high temperature titanium alloy[J]. Hot Working Technology, 2020, 49(8): 17-20.
(田永武, 朱乐乐, 李伟东, 等. 高温钛合金的应用及发展 [J]. 热加工工艺, 2020, 49(8): 17-20.)
- [4] Banerjee D, Williams J C. Perspectives on titanium science and technology[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 844-879.
- [5] Liu Yingying, Chen Ziyong, Jin Tounan, et al. Development status and prospect of 600 °C high temperature titanium alloy[J]. Materials Review, 2018, 32(11): 1863-1869.
(刘莹莹, 陈子勇, 金头男, 等. 600 °C 高温钛合金发展现状与展望 [J]. 材料导报, 2018, 32(11): 1863-1869.)
- [6] Chen Ziyong, Liu Yingying, Jin Yanfang, et al. Research status and progress of 650 °C resistant titanium alloy for aero-engine[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2019, 62(19): 22-30.
(陈子勇, 刘莹莹, 靳艳芳, 等. 航空发动机用耐 650 °C 高温钛合金研究现状与进展 [J]. 航空制造技术, 2019, 62(19): 22-30.)
- [7] Zheng Zhuangzhuang. Study on thermal deformation behavior and microstructure properties of high temperature titanium alloy enhanced by nano Y_2O_3 [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
(郑壮壮. 纳米 Y_2O_3 增强高温钛合金热变形行为及板材组织性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.)
- [8] He Chunyan, Zhang Lijun. Development and application of high temperature titanium alloys at home and abroad[J]. World Nonferrous Metals, 2016(1): 21-25.
(何春艳, 张利军. 国内外高温钛合金的发展与应用 [J]. 世界有色金属, 2016(1): 21-25.)
- [9] Huo Dongxing, Liang Jinglong, Li Hui, et al. Research and application progress of titanium alloy[J]. Casting Technology, 2016, 37(10): 2065-2066.
(霍东兴, 梁精龙, 李慧, 等. 钛合金研究及应用进展 [J]. 铸造技术, 2016, 37(10): 2065-2066.)
- [10] Lütjering G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys[J]. Materials

- Science & Engineering: A, 1998, 243(1/2): 32–45.
- [11] Rosenberger A H, Madsen A, Ghonem H. Aging effects on the creep behavior of the near-alpha titanium alloy Ti-1100[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1995, 4(2): 182–187.
- [12] Wang Kaiting. Development and application of high temperature titanium alloys[J]. World Nonferrous Metals, 2021(14): 21–22.
(王恺婷. 高温钛合金的发展与应用 [J]. 世界有色金属, 2021(14): 21–22.)
- [13] Wang Qingjiang, Liu Jianrong, Yang Rui. Current situation and prospect of high temperature titanium alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014, 34(4): 1–26.
(王清江, 刘建荣, 杨锐. 高温钛合金的现状与前景 [J]. 航空材料学报, 2014, 34(4): 1–26.)
- [14] Singh N, Singh V. Effect of temperature on tensile properties of near- α alloy Ti metal 834[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 485(1-2): 130–139.
- [15] Li S, Deng T, Zhang Y, *et al.* Review on the creep resistance of high-temperature titanium alloy[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2021, 74(2): 215–222.
- [16] Li Xin, Zhao Jun, Liu Shibing, *et al.* Research progress of high temperature titanium alloys for aviation [C]// Casting Branch of Chinese Mechanical Engineering Society Proceedings of China Foundry Week: Volume 2020. Hefei: Special Casting and Non-ferrous Alloys, 2020: 5-9.
(李欣, 赵军, 刘时兵, 等. 航空用高温钛合金的研究进展 [C]//中国机械工程学会铸造分会中国铸造活动周论文集: 2020年卷. 合肥: 特种铸造及有色合金, 2020: 5-9.)
- [17] Boyer R R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry[J]. Materials Science and Engineering: A, 1996, 213(1): 103–114.
- [18] Cai Jianming, Li Zhenxi, Ma Jimin, *et al.* Research and development of 600 °C high temperature titanium alloy for aeroengine[J]. Materials Review, 2005(1): 50–53.
(蔡建明, 李臻熙, 马济民, 等. 航空发动机用 600 °C 高温钛合金的研究与发展 [J]. 材料导报, 2005(1): 50–53.)
- [19] Cai Jianming, Hao Mengyi, Li Xueming, *et al.* Study on composition characteristics and microstructure of BT36 high temperature titanium alloy[J]. Materials Engineering, 2000(2): 10–12.
(蔡建明, 郝孟一, 李学明, 等. BT36 高温钛合金的成分特点及组织研究 [J]. 材料工程, 2000(2): 10–12.)
- [20] Gao Xiongxiang. Study on microstructure evolution of Ti60 titanium alloy during bimodal microstructure regulation [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2018.
(高雄雄. Ti60 钛合金双态组织调控过程中显微组织演变规律研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2018.)
- [21] Sun Meng. Ansteel group developed Ti60 high temperature titanium alloy[N]. China Metallurgical News, 2022-03-22.
(孙萌. 鞍钢集团研制出 Ti60 高温钛合金 [N]. 中国冶金报, 2022-03-22.)
- [22] Tang Haifang. Study on microstructure and high temperature properties of Ti600 alloy[D]. Shengyang: Northeastern University, 2010.
(汤海芳. Ti600 合金组织和高温性能的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2010.)
- [23] Tang Haifang, Hong Quan, Zhao Yongqing, *et al.* Effect of rare earth element Y on microstructure and properties of Ti600 alloy[J]. Hot Working Technology, 2010, 39(24): 11–14.
(汤海芳, 洪权, 赵永庆, 等. 稀土元素 Y 对 Ti600 合金组织和性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2010, 39(24): 11–14.)
- [24] Duan Rui, Zhang Hua, Cai Jianming, *et al.* Effect of microstructure on creep behavior of near- α TG6 titanium alloy at high temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): 11–15.
(段锐, 张华, 蔡建明, 等. 显微组织对近 α 型 TG6 钛合金高温蠕变变形行为的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): 11–15.)
- [25] Cai Jianming, Cao Chunxiao. Design and application prospect of a new generation of 600 °C high temperature titanium alloy materials[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014, 34(4): 27–36.
(蔡建明, 曹春晓. 新一代 600 °C 高温钛合金材料的合金设计及应用展望 [J]. 航空材料学报, 2014, 34(4): 27–36.)
- [26] Wu Xiyue, Chen Zhiyong, Cheng Chao, *et al.* Effect of heat treatment on microstructure, texture and tensile properties of Ti65 titanium alloy sheet[J]. Journal of Materials Research, 2019, 33(10): 785–793.
(吴汐玥, 陈志勇, 程超, 等. 热处理对 Ti65 钛合金板材的显微组织、织构及拉伸性能的影响 [J]. 材料研究学报, 2019, 33(10): 785–793.)
- [27] Yue Ke. Microstructure and key mechanical properties at high temperature of Ti65 alloy[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
(岳颢. Ti65 合金显微组织及关键高温力学性能 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.)
- [28] Liu Jingyuan. Study on superplastic forming properties and microstructure evolution of Ti750 high temperature titanium alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
(刘泾源. Ti750 高温钛合金超塑成形性能及组织演变研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.)
- [29] Yao Gang, Fu Mingjie. Analysis of phase microstructure change during thermal process of TNW700 high temperature titanium alloy[J]. Materials Review, 2018, 32(20): 3584–3589.
(姚罡, 付明杰. TNW700 高温钛合金热过程中的相组织变化分析 [J]. 材料导报, 2018, 32(20): 3584–3589.)
- [30] Zeng Liying, Zhao Yongqing, Hong Quan, *et al.* Research and development of 600 °C high temperature titanium alloy[J]. Progress in Titanium Industry, 2012, 29(5): 1–5.
(曾立英, 赵永庆, 洪权, 等. 600 °C 高温钛合金的研发 [J]. 钛工业进展, 2012, 29(5): 1–5.)

- [31] Wang S, Huang L J, Geng L, *et al.* Significantly enhanced creep resistance of low volume fraction in-situ TiBw/Ti6Al4V composites by architected network reinforcements[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 40823–40833.
- [32] Zhao Pengfei, Liu Yue, Tang Li, *et al.* Study on microstructure and mechanical properties of TC11 titanium matrix composites reinforced by sic particles[J]. Progress in Titanium Industry, 2021, 38(6): 31–36.
(赵鹏飞, 刘跃, 唐莉, 等. 碳化硅颗粒增强 TC11 钛基复合材料的组织与力学性能研究 [J]. 钛工业进展, 2021, 38(6): 31–36.)
- [33] Zhang Ruigang, Yang Qinghao, Liu Yue, *et al.* High temperature properties and microstructure of silicon carbide nanowires reinforced Ti60 composites[J]. Progress in Titanium Industry, 2021, 38(5): 14–18.
(张瑞刚, 杨庆浩, 刘跃, 等. 碳化硅纳米线增强 Ti60 复合材料高温性能及显微组织研究 [J]. 钛工业进展, 2021, 38(5): 14–18.)
- [34] Yu Lanlan, Mao Xiaonan, Zhao Yongqing, *et al.* New advances in particle-reinforced titanium matrix composites[J]. Rare Metals Express, 2006(4): 1–5.
(于兰兰, 毛小南, 赵永庆, 等. 颗粒增强钛基复合材料研究新进展 [J]. 稀有金属快报, 2006(4): 1–5.)
- [35] Zhao E, Sun S, Zhang Y. Recent advances in silicon containing high temperature titanium alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 14: 3029–3042.
- [36] Mishra H, Ghosal P, Nandy T K, *et al.* Influence of Fe and Ni on creep of near α -Ti alloy IMI834[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 399(1-2): 222–231.
- [37] Che Jinda, Jiang Beibei, Wang Qing, *et al.* Effect of trace elements (Hf/Ta/Nb) on oxidation resistance of near α -Ti alloy at high temperature[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(10): 2086–2092.
(车晋达, 姜贝贝, 王清, 等. 微量元素 (Hf/Ta/Nb) 添加对近 α -Ti 合金高温抗氧化性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(10): 2086–2092.)
- [38] Gigliotti F X, Rowe R G, Deceased G E W. High strength oxidation resistant alpha titanium alloy: USA,4906436[P]. 1990-03-06.
- [39] Gao Xiongxiang. Study on microstructure evolution of Ti60 titanium alloy during duplexmicrostructure regulation[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2018.
(高雄雄. Ti60 钛合金双态组织调控过程中显微组织演变规律研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2018.)
- [40] Ding Beibei, Li Bolong, Han Peng, *et al.* Effect of Nd on thermal stability of a near- α high temperature titanium alloy[J]. Hot Working Technology, 2011, 40(18): 4–7.
(丁蓓蓓, 李伯龙, 韩鹏, 等. Nd 对一种近 α 型高温钛合金热稳定性的影响 [J]. 热加工工艺, 2011, 40(18): 4–7.)
- [41] Wu Y, Guo Y, Xu G, *et al.* Effects of trace erbium addition on microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V-xEr alloys[J]. Metals, 2019, 9(6): 628.
- [42] Deng T, Li S, Liang Y, *et al.* Effects of scandium and silicon addition on the microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 5676–5688.
- [43] Tian Wei, Fu Yu, Zhong Yan, *et al.* Effect of forging process on microstructure and mechanical properties of TC17 titanium alloy[J]. Journal of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(9): 57–61.
(田伟, 伏宇, 钟燕, 等. 锻造工艺对 TC17 钛合金的显微组织和力学性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2016, 37(9): 57–61.)
- [44] Balasundar I, Raghu T, Kashyap B P. Correlation between microstructural features and creep strain in a near- α titanium alloy processed in the $\alpha+\beta$ regime[J]. Materials Science & Engineering A, 2014, 609: 241–249.
- [45] Omprakash C M, Satyanarayana D V V, Kumar V. Effect of microstructure on creep and creep crack growth behaviour of titanium alloy[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2010, 63: 457–459.
- [46] Zhou Wei, Xin Shewei, Hong Quan, *et al.* Effect of solution cooling rate on microstructure and mechanical properties of short-time high temperature titanium alloy[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2020, 48(4): 49–52.
(周伟, 辛社伟, 洪权, 等. 固溶冷却速度对短时高温钛合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2020, 48(4): 49–52.)
- [47] Liu Qitong. Study on low-cycle fatigue properties of TC4ELI alloy with duplexmicrostructure[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2020.
(刘栖桐. 双态组织 TC4ELI 合金低周疲劳性能研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2020.)
- [48] Liu Qinghua, Hui Songxiao, Ye Wenjun, *et al.* Study on dynamic mechanical properties of TC4 ELI titanium alloy with different aicrostructure[J]. Rare Metals, 2012, 36(4): 517–522.
(刘清华, 惠松晓, 叶文君, 等. 不同组织状态 TC4 ELI 钛合金动态力学性能研究 [J]. 稀有金属, 2012, 36(4): 517–522.)
- [49] Zhu Zhishou. Research and development of new high performance titanium alloy materials for aviation structures[J]. Aeronautical Science and Technology, 2012(1): 5–9.
(朱知寿. 航空结构用新型高性能钛合金材料技术研究与发展 [J]. 航空科学技术, 2012(1): 5–9.)
- [50] Xin Shewei, Hong Quan, Lu Yafeng, *et al.* Microstructure stability of high temperature Ti600 titanium alloy at 600 $^{\circ}\text{C}$ [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(11): 1918–1922.
(辛社伟, 洪权, 卢亚锋, 等. Ti600 高温钛合金 600 $^{\circ}\text{C}$ 下组织稳定性研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(11): 1918–1922.)

(下转第 71 页)