

1200 MPa 级新型高强韧钛合金

赵永庆¹, 马朝利², 常辉³, 辛社伟¹, 周廉^{1,2,3}

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 北京航空航天大学, 北京 100191)

(3. 南京工业大学, 江苏 南京 211800)



赵永庆

摘要: 随着飞机结构件用钛量的大幅度增加, 对钛合金的性能要求也随飞机设计概念的改变而改变, 在追求钛合金高强度的同时, 也要求合金具有高的韧性。为设计一种强度高于 1200 MPa、断裂韧性大于 $65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的新型高强高韧钛合金, 在计算合金 Mo 当量的基础上, 合金设计时综合考虑了合金元素对 α 相、 β 相的强化和韧化的影响, 以及微观组织对强韧性的影响, 设计获得一种新型高强高韧富 β 型的钛合金 Ti-5321。实验室条件下 30 kg 铸锭和中试条件下 500 kg 铸锭试制的棒材在较理想的显微组织下, 新设计的合金室温抗拉强度大于 1200 MPa、延伸率大于 8%、断裂韧性大于 $65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 相比于现有高强高韧钛合金, 显示出明显优势。

关键词: 高强韧钛合金; 成分设计; 组织; 力学性能

中图分类号: TG146.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)12-0914-05

New High Strength and High Toughness Titanium Alloy with 1200 MPa

ZHAO Yongqing¹, MA Chaoli², CHANG Hui³, XIN Shewei¹, ZHOU Lian^{1,2,3}

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Beihang University, Beijing 100191, China)

(3. Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

Abstract: Ti usage in airplane is obviously increasing, the requirements for Ti-alloys are changing to high strength and high toughness with the changing of airplane design concept. In order to design a new Ti-alloy with tensile strength over 1200 MPa and fracture toughness over $65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, the following factors should be paid attention to: Mo equivalent, effects of alloying elements and microstructures on strength and toughness of α phase and β phase. A new Ti alloy named as Ti-5321 was designed, which is a rich- β alloy. Bars were forged from 30 kg and 500 kg ingots. With the ideal microstructure, the bars of the new alloy have a good match between strength and toughness, that is, tensile strength over 1200 MPa, elongation over 8% and fracture toughness over $65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Compared with the TC21, Ti-5553 and Ti-55531 alloy, the new alloy possesses obvious advantages.

Key words: titanium alloy with high strength and high toughness; alloy design; microstructure; mechanical properties

1 前言

钛及钛合金因比强度高、耐高温、耐蚀、可焊、无磁等优良性能, 在国防武器装备和国民经济中有着广泛的用途, 其研究和应用领域正不断扩大。钛合金在飞机和发动机中的使用量和应用水平已成为衡量其先进性的重要指标之一。如以苏-27 和 F-15 为标志的第三代战机

收稿日期: 2016-10-18

基金项目: 国家国际科技合作专项项目(2015DFA51430)

第一作者: 赵永庆, 男, 1966 年生, 教授, 博士生导师,

E-mail: trc@c-nin.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.12.05

用钛量分别达到了 15% 和 27%, 美国的第四代战斗机 F-22 的用钛量高达 39%。我国航空用钛量与国外有较大差距, 进一步提高航空飞行器用钛量和应用技术水平是目前我国钛合金研究的主要目标之一。随着飞机结构件用钛量的大幅度增加, 对钛合金的性能要求也随飞机设计者设计概念的改变而改变。

新型高强钛合金的开发给材料工作者带来了新的课题, 即研制具有更高强度韧性匹配的结构钛合金材料。在损伤容限设计思想的指导下, 我国西北有色金属研究院已研制出具有自主知识产权的、综合性能优异的高强高韧损伤容限钛合金 TC21 (强度级别为 1100 MPa)^[1-2] 和中强高韧损伤容限钛合金 TC4-DT (强度级别为 850 MPa)^[3], 在一定程度上满足了目前我国航空用损伤容限钛合金的要求。然而, 随着新一代飞机对合金性能的要求不断提高, 开发 1200 MPa 级损伤容限型钛合金、1300 MPa 级高强高韧钛合金将是结构用钛合金的重要发展方向, 具有重要应用前景^[4]。本文针对我国新型飞行器对高强韧钛合金的应用需求, 设计和开发了一种 1200 MPa 级的新型高强韧钛合金, 并研究了该合金在实验室和中试规模下合金组织和性能。该合金在优化的热处理工艺下强度水平超过 1200 MPa, 断裂韧性(K_{IC})超过 $65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 相对于目前现有的高强韧钛合金, 在强韧性匹配上有一定的优势^[5]。

2 实验材料和方法

在现有的高强韧钛合金的基础上, 通过多轮筛选, 获得所确定的合金成分。先通过 30 kg 级的铸锭进行实验室规模研究, 具体过程为: 原料准备→电极制备→真空自耗电弧炉三次熔炼→30 kg 铸锭→ β 区锻造→ $\alpha+\beta$ 区成品棒材 ($\square 70 \text{ mm}$) 锻造→取样→热处理→显微组织观察、力学性能测试。之后通过 500 kg 级铸锭进行中试试验, 工艺过程和 30 kg 铸锭相同, 最后测试的样品也来自锻造的 $\square 70 \text{ mm}$ 的棒材。所有热处理试样、拉伸试样和断裂韧性试样都取自该 $\square 70 \text{ mm}$ 的棒料。本文铸锭的锻造都是在快锻机上进行, 金相组织、SEM 组织和力学性能测试分别是在 Zeiss Axio Vert A1 光学显微镜、JSM-6460 扫描电镜和 Instron 598X 系列材料试验机上进行。

3 结果和分析

3.1 合金设计

(1) 合金设计背景

提到高强韧钛合金, 以美国开发的 Ti-1023、Ti-15-3、 β -21S、Ti-6222s 以及前苏联开发的 BT22 等为代表的高强钛合金应用最为广泛, 作为航空锻件应用时,

这些合金一般用于 1000 ~ 1200 MPa 的强度水平, 断裂韧性大多在 $45 \sim 60 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 之间, 进一步提高其强度将会使这些合金的塑性、韧性等性能明显恶化。最近几年, 国外对具有更高强度水平的可用于航空大型结构件的高强钛合金的研究非常重视。其代表性的合金是在 BT22 合金的基础上改进设计的 Ti-5553 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr) 及 Ti-55531 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr) 合金。AIRBUS 公司为了满足 A-380 飞机一些需要高强度和高断裂韧性结合的特殊应用场合, 比较了 VST-55531、Ti-5553、Ti-1023 及 Ti-62222S 等几种高强钛合金的性能, 并最终选用了 Ti-55531 合金作为发动机吊架的销接结构。BOEING 公司联合 HOWMET 及 TIMET 公司对 Ti-5553 合金进行了研究, 并且将其性能同 Ti-1023 和 BT22 合金进行了比较。结果表明 Ti-5553 合金硬化效应更高, 并且空气冷却就可获得高的淬透深度, 适于飞机高强大规格构件的应用^[6]。除了上述传统的高强钛合金, 近年来, 一些通过新合金设计及制备方法获得超高强度的钛合金研究引起关注。例如, 日本丰田中央研究所开发了 GUM 钛合金, 丝材的强度可达到 2000 MPa^[7]。另外, 通过引入大量的共析元素如 Cr, Ni, Co 或者添加 W 元素来强化合金, 虽然可以获得较高的强度, 但是应用传统加工方法无法避免合金的脆性^[8-10], 所以报道的合金和所谓的合金设计方法都没有引起工程应用的重视。

近年来在国内, 高强韧钛合金的设计、加工和应用都取得了长足的发展, 不但将国外典型高强钛合金进行了国产化, 而且创新研制出多种高强钛合金。典型的如 Ti-1023、Ti-15-3、 β 21S 和 BT22 的国内对应牌号分别是 TB6、TB5、TB8 和 TC18, 这 4 种合金在国内航空领域都得到了应用, 并且积累了良好的技术基础。在此基础上, 通过对国外相关高强韧钛合金的引进、吸收和消化后, 国内相关科研单位自行研制了多种高强钛合金, 取得了一定的成绩。其中最为典型的是 TC21 合金, 这是我国拥有自主知识产权的新型高强损伤容限钛合金, 其在 1100 MPa 级强度水平下具有良好的塑性与韧性匹配, 已经在我国新型飞机上得到应用。此外相关单位还相继研制出强度水平在 1200 MPa 的 TB10、TB19^[11] 和强度水平在 1300 MPa 级的 Ti-1300 合金^[12], 这些合金在极限强度水平下都具有良好的强韧性匹配。

通过上面的论述, 可以看出目前现有高强钛合金可以细分为两类, 一类是追求更高强度的高强韧钛合金, 这类合金以 Ti-5553、Ti-55531 和 Ti-1300 合金为代表, 其强度可以达到 1300 MPa 级, 断裂韧性 (K_{IC}) 可以达到 $55 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。另一类是追求更高断裂韧性的高强韧损伤容限型钛合金, 这类合金以 TC21 合金为典型代表, 其强度可

以达到 1100 MPa 级, 断裂韧性(K_{IC})可以达到 $70 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。但在现有高强韧钛合金的基础上, 同时满足强度大于 1200 MPa, 断裂韧性大于 $65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的合金目前国内外尚无明确的报道, 现有的合金也都无法满足该指标要求。

(2) 新合金的设计

目前, 钛合金成分设计的有效方法包括 d-电子理论合金设计法、价电子理论法、电子浓度 e/a 法、“团簇+连接原子”和 Mo 当量法等多种, 其中 Mo 当量法在钛合金成分设计中应用最广, 也最具有实际指导作用。对于钛合金来说, 随着合金 Mo 当量的增加, 在固溶处理时能够保留的亚稳 β 相的量及其稳定性都增加。因此合金的淬透性随 Mo 当量的升高而升高。从强化机制方面来说, 由于亚稳 β 相分解析出的 α 相的尺寸及数量决定了合金时效后的强度, 所以存在一个 Mo 当量的临界值。在临界值之前淬火能够保留的亚稳 β 相的量随 Mo 当量的增加而增加, 因此时效强化效应随 Mo 当量的升高而升高; 在临界值之后, 淬火时能够以全 β 组织保留下来, 此时由于亚稳 β 相的稳定性越高, 时效时 α 相的最大析出量反而越少, 因此该条件下合金的时效强化效应随 Mo 当量的升高而降低。基于此考虑, 高强结构钛合金的 Mo 当量选择应该在临界值附近(约为 10)具有最高的强化效率。

在 Mo 当量的基础上, 合金设计也需综合考虑元素对 α 相、 β 相的强、韧化的影响。 β 同晶元素 Mo, V, Nb, Ta 在强化合金的同时, 可保持较高的塑性。其中 Mo 的 β 稳定化效应最大; V 的添加有益于提高合金的塑性。添加的共析型 β 稳定元素 Cr, Fe 可使合金有高的热处理强化效果, 但在高含量时容易析出化合物, 使塑性受到损失。因此合金元素的选择必须考虑元素的 β 稳定性及含量控制。对于合金的时效强化效应而言, 在 Mo 当量临界值之前时效强化效应随 Mo 当量的升高而升高; 在临界值之后, 合金的时效强化效应随 Mo 当量的升高反而会降低, 但合金的淬透性是随 Mo 当量的升高而升高。因此综合考虑合金的固溶强化和时效强化效果, 选定 Mo 当量的范围后, 应考虑共析型和同晶型 β 稳定元素的比例, 从而更好地优化固溶强化和时效强化效果, 在满足强度性能指标的同时, 满足延伸率指标要求。同时, 钛合金的组织形态对其力学性能会产生很大的影响, 组织结构的微小变化往往导致合金性能的巨大差异。如何通过熔炼、锻造和热处理使合金的组织最佳也是获得高强/高塑性匹配的技术关键。

基于上述原则, 在前期高强韧钛合金设计试验的基础上, 以西北有色金属研究院自主开发的高强钛合金 Ti-1300、TC21 为原型基础合金, 通过选择合金元素的种类和权重, 结合结构设计、强度设计、材料研究之间的关

系, 设计了多种亚稳 β 系高强高韧钛合金, 通过多轮筛选, 最终获得一种新型高强韧钛合金 Ti-5321, 其主要合金元素有: Ti-Al-Mo-V-Cr-Zr-Nb-Fe。该合金 Mo 当量为 11.5, 属于富 β 型的双态合金。试验室条件下 30 kg 铸锭和中试条件下 500 kg 铸锭试制棒材的力学性能测试表明, 新型合金可以同时满足项目目标要求的强度和断裂韧性指标, 显示出一定的优势。

3.2 30 kg 铸锭试验

对 30 kg 铸锭进行锻造后获得 $\square 70 \text{ mm}$ 的方型棒材, 然后进行力学性能测试, 图 1 为合金经双态区锻造后方棒的金相组织。合金组织均匀细小, 特别是 α 相尺寸极为细小, 这是这类富 β 型高强韧钛合金的典型特征, 细小的组织使得合金具有较好的强度, 但往往难以获得较高的断裂韧性。

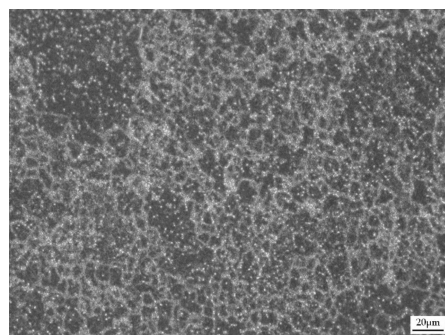


图 1 实验室规模 $\square 70 \text{ mm}$ 方型棒材锻态金相组织

Fig. 1 Metallograph of forged $\square 70 \text{ mm}$ blank for test sample

图 2 为合金经合适的双态区固溶+时效后的组织, 可以看到, 该组织遗传了锻态组织的特点, 初生 α 相呈等轴状, 均匀细小, 这种组织往往具备良好的强塑性匹配, 在该热处理条件下, 合金 σ_b : 1275 MPa, δ_5 : 14.5%, K_{IC} : $66 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 满足设计要求。

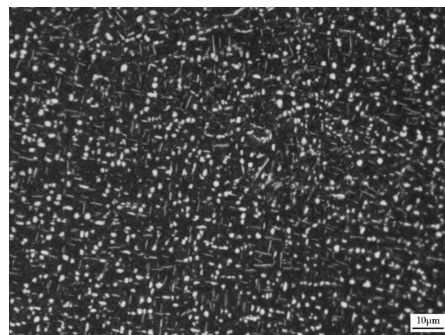


图 2 实验室规模 $\square 70 \text{ mm}$ 方型棒材热处理后的金相组织

Fig. 2 Metallograph of test sample after heat treatment

3.3 500 kg 铸锭的中试试验

对设计的 Ti-5321 合金进行中试试验, 应用真空自

耗电弧炉进行三次熔炼制备铸锭, 然后采用和 30 kg 铸锭相似的锻造工艺进行合金锻造, 制备成 $\square 70$ mm 的方型棒材进行显微组织观察和力学性能测试。图 3 为合金锻态组织, 和图 1 的组织相似, 初生 α 相呈细小等轴状, 组织整体均匀性好。

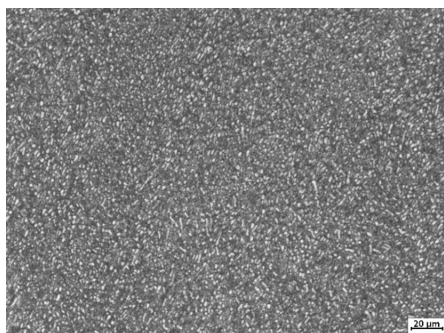


图 3 中试规模 $\square 70$ mm 方型棒材的锻态金相组织

Fig. 3 Metallograph of forged $\square 70$ mm blank for pilot-scale sample

图 4 为采用金相法测试的合金初生 α 相与固溶温度的关系。可以看到, 合金相变点为 860 °C。从初生 α 相含量与相变点可以看出该合金属于双相富 β 合金, 这类合金具有良好的加工性能与力学性能, 其和目前的 Ti-5553、Ti-55531 合金相似, 是同一类合金。

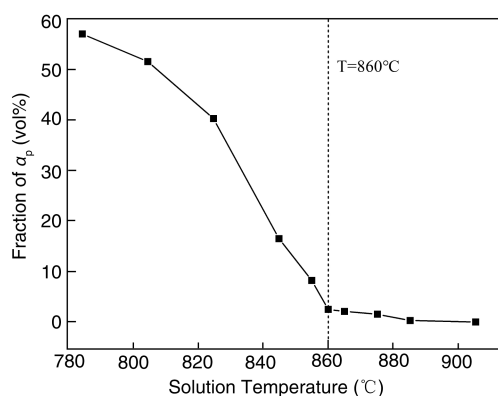


图 4 Ti-5321 合金初生 α 相含量与固溶温度的关系

Fig. 4 Fraction of primary α vs. solution temperature for Ti-5321 alloy

图 5 是中试规模铸锭锻造的方型棒材在双态区固溶+时效后的显微组织。可以看出, 和图 2 相似, 合金具有极为细小的初生 α 相, 这是这类富 β 合金的特点, 这类合金初生 α 相过于细小弥散, 导致转变 β 组织中的 α 片层细小(图 5b), 虽然具有较好的强度和延伸率匹配, 但合金断裂韧性往往偏低, 这是目前高强韧钛合金强度和断裂韧性往往无法共同兼顾的主要原因。因此, 为兼顾合金强度和断裂韧性, 目前国际上开发了 β 退火后缓冷

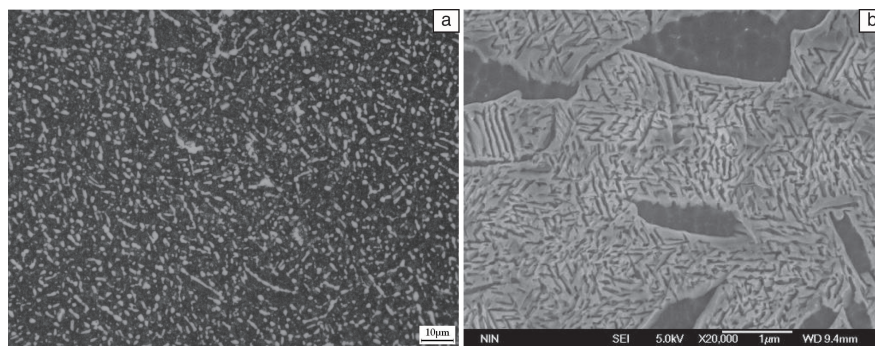


图 5 中试规模铸锭制备的棒材在双态区固溶+时效处理后的金相组织(a)和 SEM 照片(b)

Fig. 5 Metallograph(a) and SEM image(b) of Ti-5321 alloy for pilot-scale sample after heat treatment

时效(BASCA)的热处理工艺, 应用该热处理工艺, 可以获得一种 α 片层尺度可控的魏氏体组织(如图 6 所示), 这种组织具有较好的断裂韧性优势, 可以兼顾合金的强度、塑性和断裂韧性。应用该工艺热处理后, 合金强度超过 1250 MPa, 延伸率超过 8%, 断裂韧性超过 $65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 性能全面满足设计需求。

4 结 论

在现有高强韧钛合金 Ti-5553、Ti-55531、TC21 和 Ti1300 合金的基础上, 通过选择合金元素的种类和权重,

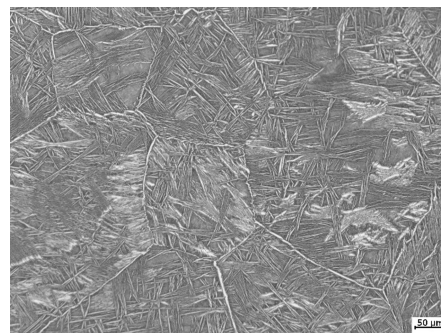


图 6 Ti-5321 合金经 BASCA 热处理后的金相组织

Fig. 6 Metallograph of Ti5321 alloy after BASCA heat-treatment

结合结构设计、强度设计,开发了一种富 β 相的两相钛合金 Ti-5321。合金 30 kg 实验室规格和 500 kg 中试规格铸锭加工的棒材,在较为理想的显微组织下,合金强度大于 1200 MPa、延伸率大于 8%、断裂韧性大于 $65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,相比于现有合金,显示出明显优势。

致谢 本文的试验过程,得到西北有色金属研究院钛合金研究所周伟高工、李倩高工及黄朝文博士研究生的大力帮助,在此一并表示感谢!

参考文献 References

- [1] Zhao Yongqing (赵永庆), Qu Henglei (曲恒磊), Feng Liang (冯亮), *et al. Titanium Industry Progress* (钛工业进展)[J], 2004, 21 (1): 22-24
- [2] Qu Henglei (曲恒磊), Zhao Yongqing (赵永庆), *et al. China, ZL03105965.1* [P]. 2003-9-10.
- [3] Qu Henglei (曲恒磊), Zhao Yongqing (赵永庆), *et al. China, 200510001210.3* [P]. 2005-10-22.
- [4] Banerjee D, Williams J C. *Acta Mater* [J], 2013, 61: 844-879.
- [5] Zhao Yongqing (赵永庆), Xin Shewei (辛社伟), Zhou Lian (周廉), *et al. China, 201610309062.X* [P]. 2016-5-11.
- [6] Huang Jun (黄俊). *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2011.
- [7] Saito T, Furuta T, Hwang J H, *et al. Science* [J], 2003, 300(5618): 464-467.
- [8] Sun F, Zhang J Y, Marteleur M, *et al. Scripta Materialia* [J], 2015, 94: 17-20.
- [9] Brozek C, Sun F, Vermaut P, *et al. Scripta Materialia* [J], 2016, 114: 60-64.
- [10] Okulov I V, Wendrock H, Volegov A S, *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 2015, 628: 297-302
- [11] Lin Yongxin (林永新), Chang Hui (常辉), *et al. China, ZL00114739.0* [P]. 2000-11-19.
- [12] Zhao Yongqing (赵永庆), Ge Peng (葛鹏), *et al. China, ZL200510000974.0* [P]. 2005-03-20.

(本文为本刊约稿,编辑 惠 琼)

国务院决定成立国家新材料产业发展领导小组

2016 年 12 月 23 日,为贯彻实施制造强国战略,加快推进新材料产业发展,国务院决定成立国家新材料产业发展领导小组(以下简称领导小组)。该小组的主要职责是审议推动新材料产业发展的总体部署、重要规划,统筹研究重大政策、重大工程和重要工作安排,协调解决重点难点问题,指导督促各地区、各部门扎实开展工作。

国务院副总理马凯担任组长,工业和信息化部苗圩部长、国资委肖亚庆主任、发展改革委林念修副主任、科技部阴和俊副部长、财政部刘昆副部长任副组长。领导小组办公室设在工业和信息化部,承担领导小组的日常工作。工业和信息化部徐乐江副部长兼任办公室主任,

领导小组成员单位有关司局负责同志担任办公室成员。领导小组聘请有关方面专家组成国家新材料产业发展专家咨询委员会,为领导小组提供决策咨询。

为了筹备国家新材料产业领导小组第一次会议,12 月 27 日,徐乐江主任主持召开办公室第一次会议。徐乐江主任指出,“一代材料、一代产业”,新材料已成为支撑我国产业升级的关键所在。要按照中国特色社会主义市场经济的总体要求,找到“市场在资源配置中起决定性作用”和“更好发挥政府作用”的平衡点,充分发挥企业的主体作用和政府的引导作用,着力解决制约新材料产业发展的瓶颈环节。

(摘编自中国政府网)