

Ti₂AlNb基合金的研究进展

司玉锋¹ 孟丽华² 陈玉勇¹

(1 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

(2 营口职业技术学院机电工程系, 营口 115000)

文 摘 着重介绍了 Ti₂AlNb基合金的成分、显微组织及性能, 综述了合金元素及热处理工艺对 Ti₂AlNb基合金组织性能的影响, 介绍了 Ti₂AlNb基合金熔炼凝固特性, 并展望 Ti₂AlNb基合金的未来。

关键词 Ti₂AlNb基合金, 显微组织, 性能, 影响因素

Research Development of Ti₂AlNb-Based Alloy

Si Yufeng¹ Meng Lihua² Chen Yuyong¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(2 Department of Electromechanical Engineering, Yingkou Vocational Technology College, Yingkou 115000)

Abstract In this paper the components, microstructures and properties of Ti₂AlNb-based alloy is introduced emphatically. The effect of alloy elements and heat treatment process on microstructure of Ti₂AlNb alloy is discussed. The melt-solidification characteristics of Ti₂AlNb-based alloy are introduced, and the future development of Ti₂AlNb-based alloy can be expected.

Key words Ti₂AlNb-Based alloy, Microstructure, Property, Affecting factor

1 前言

轻质的 Ti₃Al基合金由于具有突出的高温比强度和高弹性模量而引起人们的广泛关注^[1], 成为制造航空航天发动机的首选材料之一, 然而室温时由于缺乏足够的形变方式和超点阵位错低的可动性等特点, 显示出了室温性脆和韧性低的缺点^[2]。

1988年 Banerjee等人^[3]在 Ti-25Al-15Nb合金相区淬火后回火时首先发现了 O相, 他们认为 O相是一种畸变的 β_2 相 (Cmcm空间群), 其成分为 Ti₂AlNb。以 O相为主要相组成的 Ti₂AlNb基合金具有较高的比强度、室温塑性、断裂韧性和蠕变抗力, 且具有较好的抗氧化性、无磁性等优点^[4~8]。O相 Ti₂AlNb基合金是目前 Ti₃Al基合金研究中的热点^[9]。

2 Ti₂AlNb基合金成分、显微组织及性能

2.1 合金成分

Ti₂AlNb基合金的成分通常在 Ti-(18% ~

30%)Al-(12.5% ~ 30%)Nb(原子分数, 下同), 由于 Nb含量不同, Ti₂AlNb基合金各相区的温度范围不同, 在此基础上热处理得到的 Ti₂AlNb基合金显微组织及性能也不同。一般认为当 Nb < 25%时, 在 $\beta_2 + O + \alpha_2$ 三相区热处理得到三相合金, 称为第一代 O相合金, 名义合金成分主要有 Ti-25Al-17Nb, Ti-21Al-22Nb以及 Ti-22Al-23Nb, 其相组成为 $\alpha_2 + \beta_2 + O$ 。当 Nb ≥ 25%时, 在 $\beta_2 + O$ 两相区热处理得到的 $\beta_2 + O$ 相合金称为第二代 O相合金^[9], 其名义合金成分主要有 Ti-22Al-25Nb, Ti-22Al-27Nb。该合金的特点为高 Nb低 Al, 其相组成为 $\beta_2 + O$ 相。研究表明, O相的强化作用比 α_2 相大, 经过热处理, 得到 β_2 相基体上分布着 O相板条的合金具有最佳的综合性能, 特别是合金具有良好的蠕变性能和抗氧化性能。因此目前各国研究的重点在第二代 O相合金上。

收稿日期: 2005-04-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50274035)

作者简介: 司玉锋, 1969年出生, 博士研究生, 主要从事 Ti₃Al基合金的研究工作

2.2 显微组织及性能

Ti₂ANb合金一般由 α₂、O和 B₂中的两相或三相构成。其中 B₂/α₂相为体心立方结构, α₂相为无序 bcc结构, B₂相为有序 bcc结构; α₂相为密排六方结构的有序相; O相为有序正交结构, 空间群为 Cmcm, 其形成机制存在几种不同观点^[10]。一种观点认为, O相形成于亚稳的 B₂相; 另一种观点认为 O相形成于 α₂相。Bendersky等人^[11]通过空间群与子群的关系经过理论分析得出, O相的形成有两种方式: 一种是 O相形成于 α₂相; 另一种是 B₂相经过中间过渡相 B₁₉转变为 O相, 已经得到实验证实。α₂相与 B₂相遵从著名的 Burgers 位向关系: $[111]_{B_2} // [1120]_{\alpha_2}$; $(011)_{B_2} // (0001)_{\alpha_2}$ 。由于 O相与 α₂相具有图 1 所示的点阵关系, 其中大圆圈代表纸面上的原子, 小圆圈代表纸面外原子面上的原子, O相与 B₂相之间一般具有以下位向关系^[9]:

$$(001)_O // (110)_{B_2}, [\bar{1}10]_O // [111]_{B_2}$$

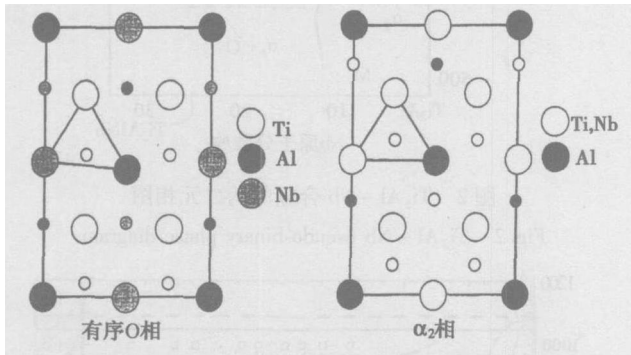


图 1 O相(001)面与 α₂相基面原子投影的比较^[9]

Fig 1 Projections of atoms of O-phase (001) and α₂-phase base face

Ti₂ANb合金在低于 650℃ 进行长时间时效处理时, 会在 B₂相基体上析出很细的次生 O相板条, 使基体 B₂相硬化, 降低了合金的室温塑性。合金显微组织中, 所含 α₂相和初生 O相的体积分数以及初生 O相和次生 O相的板条宽度等显微组织参数对合金

的力学性能具有决定性作用。α₂相(脆性相)体积分数的增加降低了合金延伸率和蠕变强度, 当 α₂体积分数低于 8%时合金的力学性能是最好的; 初生 O相越多以及 B₂相基体相对减少导致屈服强度降低、延伸率略微提高; 淬火处理时, B₂相基体上析出的次生 O相板条很低, 但实验研究表明, 初生 O相体积分数过大使材料变脆, 初生 O相体积分数在 63%左右时材料的屈服强度最大, 减小初生 O相板条尺寸提高了拉伸强度, 但是以降低蠕变强度为代价; 次生 O相板条含量越少蠕变强度越高^[12]。

在制备 Ti₂ANb合金时, 先形成 B₂相晶粒尺寸对合金的力学性能具有很大影响^[13]。细化 Ti-22Al-27Nb合金中先形成 B₂相晶粒尺寸是改善合金力学性能, 特别是合金拉伸性能和疲劳性能非常有效的方法。先形成 B₂相晶粒尺寸的减小, 提高了合金的拉伸强度、延伸率和高周疲劳性能; 在 700℃ 形成 B₂相晶粒尺寸的减小提高了拉伸强度, 但随着温度的继续升高, 形成 B₂相晶粒尺寸对拉伸强度的影响消失了, 在 800℃ B₂相晶粒尺寸的影响忽略不计, 但先形成 B₂相晶粒尺寸的减小提高了合金的延伸率。采用热机械处理方法可以细化先形成 B₂相晶粒尺寸。

Nb是 α₂的稳定元素, 由于 Ti₂ANb合金中 Nb含量比较高, α₂相稳定元素的存在, 为形成 O + B₂相显微组织提供了可能, 在以后的热处理过程中, B₂相能够保留下来; B₂相是塑性相, 但单一的 B₂相因其晶粒粗大塑性较差, 而经过热处理得到 α₂相和 O相的复合组织时, 经过 α₂相和 O相的强化作用, Ti₂ANb合金的强度和塑性都显著增加, 同时板条状 O相的存在, 提高了合金的蠕变性能, 研究表明, O相比 α₂相的强化作用大, O + B₂相的 Ti₂ANb合金具有最佳的综合力学性能。表 1 是 Ti₂ANb合金与几种合金性能的比较^[8-9, 14-18]。

表 1 几种合金的性能比较

Tab 1 Properties of some alloys

合金种类	密度 /g·cm ⁻³	弹性模量 /GPa		延伸率 /%		拉伸强度 /MPa	屈服强度 /MPa
		室温	900	室温	高温		
Ti合金	4.3~4.6	96~110	70~80	5~20	15~50(550)	480~1200	380~1150
- TiAl合金	3.76~3.9	160~180	130~150	1~4	10~60(870)	450~800	400~630
α ₂ -Ti ₃ Al合金	4.1~4.7	110~145	90~110	2~10	10~20(660)	800~1140	700~900
Ti ₂ ANb合金	5.0~5.8	102~134	90~100	3.5~10	6~14(650)	1000~1500	650~1300
Nb合金	6.0~8.68	206~207	140~150	3~10	10~20(870)	1250~1450	800~1200

从表 1 可以看出, Ti_3AlNb 基合金具有比 Ti 基合金、 $TiAl$ 基合金、 Ti_2Al 基合金高的室温塑性, 且有较高的强度, 它虽然比其他几种钛合金密度大, 但比镍合金减轻将近 40%, 因此, Ti_3AlNb 基合金是代替当前广泛使用的重质镍基合金最具竞争力的一种新型轻质耐高温材料。

3 影响 Ti_3AlNb 基合金性能的因素

3.1 合金元素

研究者对 Ti_3AlNb 基合金组织性能的影响元素做了大量研究工作, Nb 是 β 相的稳定元素, 提高合金的塑性, 高 Nb 的 Ti_3AlNb 基合金具有良好的室温和高温塑性, 但等温氧化实验研究表明, 在 $Ti-Al-Nb$ 合金系中最佳抗氧化性能的 Nb 原子分数是 10% ~ 15% 左右, 过高和过低的 Nb 含量都会导致加速氧化^[19]; Si 具有较强的固溶强化作用, Si 提高 Ti_3AlNb 基合金在 650 ~ 700 °C 的抗氧化性能^[20]; W 提高 700 °C 以上的蠕变性能^[21]; 用 Ta 代替部分 Nb 有利于 Ti_3AlNb 基合金的组织优化, 提高其力学性能。李世琼等人^[22] 通过 $Nb+Ta$ 复合强化, 并采用复合热机械处理工艺, 研制出的 $Ti-22Al-20Nb-7Ta$ 合金综合拉伸性能为: 室温时, $\sigma_b = 1.32$ GPa, $\sigma_{0.2} = 1.20$ GPa, $\epsilon_s = 9.8\%$; 650 °C, $\sigma_b = 1.09$ GPa, $\sigma_{0.2} = 970$ MPa, $\epsilon_s = 14\%$, 与国外研制的 O 相为基的合金相比, 其屈服强度相当, 而延伸率却远远好于美国研制的 $Ti-22Al-27Nb$ 合金 ($\epsilon_s = 4\%$); Mo, V 为 β 相稳定元素, 具有促进 O 相形成的作用^[23]; Mo, Si, Zr 能够提高合金的蠕变性能^[12]。正确选择合金的化学成分特别是高的 Al/Nb 比, 抗氧化性能得到提高, 抗氧化性能可与 $TiAl$ 合金相比^[12]。由于稀土具有众多改善材料组织和性能的优点, 笔者研究了稀土 Y 对 Ti_3AlNb 基合金显微组织的影响^[24]。

3.2 热处理工艺

热处理工艺通过形成合金相组成来影响合金的力学性能。很多学者研究了热处理工艺对 Ti_3AlNb 基合金显微组织及性能的影响^[25-27]。图 2 示出了 Ti_3Al-Nb 合金的伪二元相图^[10]。

从伪二元相图中不同相区进行热处理可以得到不同的显微组织, 它是制定热处理工艺的根据。如从 β 相区固溶处理后可以得到单一的 B_2 相组织。

图 3 是 Kumpfert 和 Leyens 最近研究 $Ti-22Al-25Nb$ 合金的相变过程后得到的 TTT 曲线^[9]。高温 β 相在 1090 °C 经有序反应变为 β_0 (B_2 相), 在

转变温度 (1050 °C) 以下固溶处理得到 $\beta_2 + \beta_0$ 两相。从 β_0 相区淬火 (120 K/s 曲线) 可将 β_0 相保存到较低温度 (T_{OR}), 空冷 (9 K/s 曲线) 过程中则发生 B_2 相向 $B19$ 结构的过渡相 O 的转变。在 900 °C 以下时效, 合金按以下顺序发生系列相变: $\beta_{OR} \rightarrow \beta_{OR} + O$ 亚稳 $O \rightarrow O + \beta_0$ 。由过渡相 O 经原子短程扩散而形成的 O 相也是亚稳的, 它将进一步分解为 $O + \beta_0$ 。图 3 还绘出了对应于 30% 体积分数的 β_0 的曲线。同时, $O + \beta_0$ 两相组织并不稳定, 其中 β_0 相将通过分解反应 $\beta_0 \rightarrow O + \beta$, 变成无序的 β 相。这一无序转变温度一般在 875 °C 和 700 °C 之间。

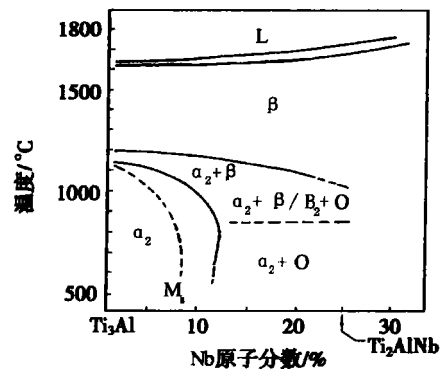


图 2 Ti_3Al-Nb 合金的伪二元相图

Fig 2 Ti_3Al-Nb pseudo-binary phase diagram

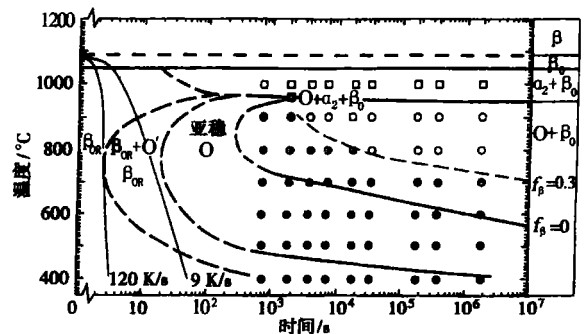


图 3 $Ti-22Al-25Nb$ 合金的时间—温度—转变曲线

Fig 3 TTT-curves of $Ti-22Al-25Nb$ alloy

总之, O 相的 Ti_3AlNb 基合金中的相变极为丰富复杂。充分掌握这些相变规律是制定合理的热处理工艺的重要手段。正确的热处理工艺是控制 O 相的 Ti_3AlNb 基合金显微组织, 改善 O 相的 Ti_3AlNb 基合金力学性能的重要因素。

4 Ti_3AlNb 基合金熔炼和凝固特性

Ti_3AlNb 基合金熔炼工艺的关键是如何保证合金成分准确、合金元素分布均匀以及合金具有高纯

净度,特别是低间隙元素 O、N、H含量的控制。 Ti_3AlNb 基合金各元素之间的熔点、密度和蒸汽压等相差很大。从以前 Ti_3Al 基合金如 TAC-1的熔炼实践看,采用真空自耗电弧多次重熔设备及工艺制备合金时,密度大,熔点高的 Nb元素偏析严重,而低密度、低熔点的 Al元素挥发烧损很大,很难保证合金成分准确性和均匀性。同时,在多次重熔过程中,会增加气体和其他杂质的含量^[28]。根据对 $Ti-22Al-25Nb$ 、 $Ti-23Al-25Nb$ 等合金的熔炼实验经验,采用水冷铜坩埚真空感应炉(ISM)熔炼有利于获得理想的 Ti_3AlNb 基合金,其中 Al的烧损在 28.94%~33.88%(质量分数)之间,Nb、Al等合金元素应以中间合金形式加入,如 Al-Nb中间合金^[29]。

Ti_3AlNb 基合金固液两相共存的温度区间较宽,并且 Nb含量越高,凝固温区越大,与平衡凝固偏离幅度也越大; Ti_3AlNb 基合金的熔炼温度较高,浇注时所形成的温度梯度比较大,因此在凝固过程中合金容易形成较大的集中缩孔,同时,由于 Al的挥发,在凝固组织中还容易形成分散的气孔。根据 Ti_3AlNb 基合金的凝固特性,应该选择保温性能好的模具并预热模具,合理设计浇注系统,比如设置冒口等;对于合金铸锭可以采用热等静压、锻造以及热机械处理等手段来消除合金内部分散的气孔及小缩孔,从而得到组织致密的合金铸件。

5 结束语

Ti_3AlNb 基合金具有较高的室温塑性及良好的可加工性能、高的高温比强度,特别是较好的断裂韧性,是最具开发的有损伤容限性能的轻质高温材料。目前,世界上许多国家开展了 Ti_3AlNb 基合金的研究工作,如美国、欧洲、日本和印度等国家都形成了研究热点。我国北京钢铁研究总院、北京有色金属研究总院和哈尔滨工业大学等单位也开展了 Ti_3AlNb 基合金的研究。随着对 Ti_3AlNb 基合金的进一步研究,其性能有望进一步提高,作为轻质的高温材料将被广泛推广应用。

参考文献

- 1 杜娟等.一种 Ti_3Al 基合金高周疲劳特性的研究.航空材料学报,1994;14(1):27~34
- 2 艾素华等.显微组织对 Ti_3Al-Nb 系合金疲劳裂纹扩展行为的影响.金属学报,1995;31(4):183~189
- 3 Banerjee D et al A new ordered orthorhombic phase in a Ti_3Al-Nb alloy. Acta Metall, 1988; 36(4): 871~882
- 4 Gogia A K et al Microstructure and mechanical properties of orthorhombic alloys in the Ti-Al-Nb system. Intermetallics, 1998; 6(7~8): 741~748

- 5 Chu F et al Elastic properties of the O phase in Ti-Al-Nb alloys. Intermetallics, 1997; 5(2): 147~156
- 6 Yong Mao et al Microstructure and tensile properties of orthorhombic Ti-Al-Nb-Ta alloys. Intermetallics, 2000; 8(5~6): 659~662
- 7 Rowe R G Ti_3AlNb based alloys outperform conventional titanium aluminides. Advanced Materials and Processes, 1992; 3: 33~35
- 8 吴波. Ti_3AlNb 基合金的制备工艺、组织和力学性能研究.北京有色金属研究总院博士学位论文,2002:4
- 9 张永刚等.金属间化合物结构材料.北京:国防工业出版社,2001:789~797
- 10 武英. Ti_3Al-Nb 合金的显微组织与拉伸变形断裂行为.哈尔滨工业大学博士学位论文,1997:8
- 11 Bendersky L A et al Phase transformations in the $(Ti,Al)_3Nb$ section of the Ti-Al-Nb system - II, experimental TEM study of microstructures. Acta Metall Mater, 1994; 42(7): 2323~2335
- 12 Gemann D et al Microstructure-property relationships in newly developed multiphase Ti_3AlNb -based titanium aluminides. Ti-2003 science and technology. In: Proceedings of the 10th world conference on titanium, 2004: 2137~2144
- 13 Emura S et al B_2 Grain size refinement of $(O+B_2)$ Ti-22Al-27Nb alloy. Ti-2003 Science and Technology. In: Proceedings of the 10th world conference on titanium, 2004: 2153~2159
- 14 司玉锋等. Ti_3Al 基金属间化合物的研究进展.特种铸造及有色合金,2003;(4):33~35
- 15 陈振华等译.钛与钛合金.北京:化学工业出版社,2005:52~75
- 16 谢成本.钛及钛合金铸造.北京:机械工业出版社,2005:8~36
- 17 郭建停.有序金属间化合物镍铝合金.北京:科学出版社,2003:125~134
- 18 黄白云.钛铝金属间化合物.长沙:中南工业大学出版社,1998:3~5
- 19 Leyens C et al Long-term oxidation of orthorhombic alloy Ti-22Al-25Nb in air between 650 and 800. Scr Mater, 1999; 41: 901~906
- 20 卢斌等.合金元素 Nb和 Si对 O相合金抗氧化性能的影响.金属学报,2002;38(增刊):55~57
- 21 Yang S J et al The role of W in orthorhombic Ti_3AlNb based intermetallic alloy for the enhancement of creep properties above 700. Ti-2003 science and technology. In: Proceedings of the 10th world conference on titanium, 2004: 2161~2168
- 22 李世琼等. Ti_3AlNb 基金属间化合物研究.金属学报,1999;35(增刊):284~287
- 23 董林等. Ti_3Al 基合金显微结构及相变的研究.材料科学与工艺,1999;7(3):73~76

(下转第 25 页)

4.4 工艺性能

HT-1为乙烯基树脂,室温固化,与固化剂、促进剂配合使用,黏度较低,约为 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$; HT-2为改性双马来酰亚胺-环氧共混体系,黏度较高,但在50 s时黏度约为 $0.15\text{ Pa}\cdot\text{s}$,能够满足湿法缠绕要求,两种体系使用期均较长,与玻璃纤维的浸润性较好。

5 结论

(1)在室温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,对于复合材料发动机壳体采用纤维缠绕型隔热材料来进行短时间热防护是一种可行的方法,能实现材料的结构-隔热一体化。

(2)所研制的玻璃纤维/HT-1及玻璃纤维/HT-2隔热复合材料在室温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 具有良好的隔热性,在试验过程中,材料结构形态未发生破坏,二体系与碳纤维/环氧层间粘接强度均高于碳纤维/环氧本体的。

(3)所研制的隔热材料密度约为 1.7 g/cm^3 ,较低密度涂层材料(1.0 g/cm^3)增大很多,因此采用纤维型隔热复合材料应在强度、密度、隔热性能间寻找一个平衡点,充分发挥其高强度、高效隔热性及良好工艺性能的特点。

参考文献

1 黄志澄等. 航空空气动力学. 北京: 宇航出版社,

1994: 156~159

2 吕国鑫等. 飞航导弹气动设计. 北京: 宇航出版社, 1989: 130~132

3 刘梦威等. 高温树脂基复合材料在超声速导弹弹体上的应用. 宇航材料工艺, 2002; 32(5): 15~19

4 易法军. 耐热复合材料的烧蚀机理与模型. 固体火箭技术, 2000; 23(3): 48~56

5 赵英民. 高效耐热隔热涂层应用研究. 宇航材料工艺, 2001; 31(3): 42~44

6 张霞. 隔热材料性能的影响因素. 材料开发与应用, 1994; 9(2): 7~10

7 马淑雅. 室温固化 RT-1 耐热涂层及其应用. 航天制造技术, 2002; 23(4): 22~25

8 贾志刚. 树脂基复合材料隔热涂层的研究进展. 材料保护, 2002; 35(2): 7~8

9 Andrew Facciano. High-Temperature organic composite applications for supersonic missile airframes. SAMPE Journal 2000; 36(1): 56~60

10 姜贵庆. TYC-1涂层材料热防护性能预测. 宇航材料工艺, 2002; 32(1): 42~45

11 于翹等. 材料工艺. 北京: 宇航出版社, 1998: 1~5

12 焦剑等. 高聚物结构、性能与测试. 北京: 化学工业出版社, 2003: 120~122

(编辑 吴坚)

(上接第 13 页)

24 司玉锋等. 稀土 Y 对 Ti-23Al-25Nb 合金显微组织的影响. 航空材料学报, 2006; 26(1): 6~10

25 全旭等. 热处理工艺对 Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金环形件拉伸性能的影响. 金属学报, 1999; 35(增刊): 299~302

26 卢斌等. 热处理工艺对 Ti-24Al-17Nb-0.5Mo 合金显微组织和室温拉伸性能的影响. 金属学报, 2002; 38(增刊): 441~443

27 刘剑虹等. 热处理对 Ti-22Al-27Nb 合金热疲劳断裂行为的影响. 金属热处理, 2003; 28(5): 21~23

28 吴波等. Ti₂AlNb 基合金的 ISM 熔炼研究. 宇航材料工艺, 2002; 32: 47~50

29 司玉锋等. Ti-22Al-25Nb 合金 ISM 熔炼过程中的成分控制. 铸造技术, 2004; 11(25): 834~836

(编辑 李洪泉)