

铌元素对铸造纯钛显微组织和性能的影响

刘时兵, 娄延春, 谢华生, 赵 军, 刘宏宇

(沈阳铸造研究所, 沈阳 110022)

摘 要: 通过熔配 5 种成分($w(\text{Nb})=15\%, 20\%, 25\%, 30\%, 35\%$)的钛铌合金, 采用石墨铸型浇注成棒状试样, 并进行固溶处理, 研究铌元素对铸造纯钛组织和性能的影响。结果表明: 铌可以显著降低铸造纯钛的硬度、弹性模量和线膨胀系数, 并提高强度。在铌含量为 15%~35% 范围内, Ti-20%Nb 合金具有最低的硬度(HRC=5)和最低的弹性模量($E=56 \text{ GPa}$); 当铌含量约为 25% 时合金具有最小的平均线膨胀系数($\bar{\alpha}=6.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (20~100 $^{\circ}\text{C}$))。固溶后合金抗拉强度为 520~660 MPa, 伸长率为 19%~32%。TN 系列合金固溶组织由基体相 β 和针状析出相 α'' 、 α' 和 α 相组成, α'' 和 β 相是造成铸造纯钛硬度、弹性模量和线膨胀系数降低的主要原因。

关键词: 铌元素; 钛合金; 硬度; 弹性模量; 线膨胀系数

中图分类号: TG146.23; TG294

文献标志码: A

Effect of element Nb on microstructure and properties of cast pure titanium

LIU Shi-bing, LOU Yan-chun, XIE Hua-sheng, ZHAO Jun, LIU Hong-yu

(Shenyang Research Institute of Foundry, Shenyang 110022, China)

Abstract: Five kinds of Ti-Nb alloys ($w(\text{Nb})=15\%, 20\%, 25\%, 30\%, 35\%$) were prepared, melted into rod with graphite mould, and solution-treated to investigate the effect of single Nb addition on the microstructure and properties of cast pure titanium. The results shows that Nb element can significantly decrease the hardness, elastic modulus and linear expansion coefficient, and increase the strength of cast pure titanium. In the Nb mass fraction range of 15%~35% the Ti-20% Nb alloy has the lowest Rockwell hardness (HRC=5) and the lowest elastic modulus ($E=56 \text{ GPa}$); and the Ti-25% Nb alloy has the lowest linear expansion coefficient ($\bar{\alpha}=6.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 20~100 $^{\circ}\text{C}$). The tensile strength and elongation of the Ti-Nb alloys are in the ranges of 520~660 MPa and 19%~32%, respectively. The microstructures of the solution-treated Ti-Nb alloys all are composed of matrix β -phase and acicular precipitated phases α' and α'' and phase α . Phase α'' and β -phase are the main reasons of low Rockwell hardness, low elastic modulus and low linear expansion coefficient for the Ti-Nb alloys.

Key words: element Nb; titanium alloy; hardness; elastic modulus; linear expansion coefficient

钛合金是现代装备制造业的重要结构材料。钛及其合金从其发现到现在成为大多数领域不可或缺的重要应用材料仅仅经历了 60 多年, 与钢、铝等传统结构材料相比, 钛完全是一颗“新星”, 但其优异的物理、化学、力学性能使其在关系国家经济民生、安全发展领域发挥了不可替代的重要作用。随着航空、航天、

舰船及现代化工、医疗技术的快速发展, 近年来钛合金材料发展也趋向于功能化、高性能化, 特种新钛合金材料不断得到开发和应用^[1-3], 如高温领域应用的耐高温钛合金^[4]、低温领域应用的超低温钛合金^[5]、高强度钛合金^[6]和高损伤容限钛合金等。上述新材料中, 一个十分突出的特征是都含有金属元素 Nb。Nb 元素

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51375318)

收稿日期: 2013-07-28; **修订日期:** 2013-10-10

通信作者: 刘时兵, 高级工程师; 电话: 024-89354095; E-mail: ls-b@163.com

在改善钛合金组织, 提高性能方面发挥了重要作用。但对于 Nb 元素对纯钛的单一影响方面, 相关研究报道较少。为此, 本文作者开展单一 Nb 元素对铸造纯钛组织和性能的影响研究。

1 实验

共设计了 5 种不同铌含量的钛铌合金, 铌的质量分数分别为 15%、20%、25%、30%和 35%。为保证合金成分纯净, 试验用金属材料选用 0 级海绵钛, Nb1 铌片(长 260 mm、宽 10 mm、厚 2 mm)。先将铌片用丙酮溶液清洗, 去除表面杂质和油污、晾干, 经真空加热干燥后备用。按设计成分比例配制合金, 并放入自制金属模具中采用液压机制成约 $\phi 80$ mm 圆形铸锭, 与钛电极头焊接成自耗电极, 然后采用真空自耗凝壳炉熔化, 经切割成块, 清洗干燥后组焊成电极, 再次重熔 2~3 次, 以促进成分均匀, 最后采用刷涂料的石墨铸型重力浇注成分析试样。随后在 850 °C 行固溶处理 1 h 并水淬获得最终试样。分别取样进行成分分析和性能测试, 化学分析采用等离子体发射直读光谱仪和 N、H、O 联合分析仪, 拉伸性能测试采用 CSS-1120 电子万能试验机, 硬度测试采用 TH301 洛氏硬度计, 热膨胀系数测试采用

Wetzlar 光学线膨胀仪。金相试样采用线切割取样, 进行表面抛光处理后, 用腐蚀剂($m(\text{HF}):m(\text{HNO}_3):m(\text{H}_2\text{O})=10:5:85$)进行腐蚀, 采用光学显微镜 ZEISS AXIOWordert.AE 进行显微组织观察, 采用 X 射线衍射仪 D/max 2500pc 进行相组成分析。

2 结果与讨论

2.1 合金的化学成分

表 1 所列为熔配合金最终浇注成环形试样的化学分析结果。从表 1 中可看出, 杂质元素含量较低, 达到了国标 GB/T 3620.1—2007 规定的 ELI 级水平, 且波动范围较小; 而主合金化元素 Nb 的波动范围则较大, 且与设计值(名义值)有不同程度的偏差。从分析数据来看, Nb 元素含量越高, 偏差趋势越大。经分析, 这种偏差是由 Nb 元素与 Ti 元素的密度偏析以及配料方式引起的。总体来看, 各合金成分能够代表设计值, 符合实验要求。

2.2 合金的热物理性能及力学性能

通过对合金的热物理性能参数和室温力学性能进行测试, 得到如表 2 所列结果。

表 1 Ti-Nb 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of Ti-Nb alloys

Alloy	Mass fraction/%							
	Nb	N	H	O	C	Fe	Si	Ti
TN15	15.4	0.012	0.001 2	0.046	0.025	0.035	0.01	Bal.
TN20	19.7	0.015	0.001 5	0.035	0.013	0.022	0.021	Bal.
TN25	25.2	0.010	0.000 9	0.039	0.018	0.025	0.016	Bal.
TN30	29.5	0.014	0.001 1	0.027	0.022	0.028	0.022	Bal.
TN35	35.8	0.011	0.001 4	0.038	0.024	0.031	0.018	Bal.

表 2 Ti-Nb 合金的主要性能参数

Table 2 Main property parameters of Ti-Nb alloys

Alloy	Linear expansion coefficient, $\bar{\alpha} / 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	Hardness, HRC	Elastic modulus, E/GPa	Tensile strength, R_m/MPa	Elongation, $A/\%$
TN15	7.3	18.9	65.9	650	25
TN20	7.4	5.0	56.0	520	32
TN25	6.6	14.6	75.9	620	31
TN30	8.04	19.5	76.8	610	24
TN35	8.1	17.9	63.4	660	19
CP Ti ¹⁾	8.5	32	105	450	38

1) CP Ti is commercially pure Ti.

2.2.1 Nb 元素对铸造纯钛线膨胀系数的影响

从表 2 中数据可以看出, Nb 含量对铸造纯钛的平均线膨胀系数具有一定的影响。随 Nb 含量的逐渐增加, 合金的平均线膨胀系数 $\bar{\alpha}$ 呈先降低而后上升的趋势。在 Nb 含量达到约 25% 时, 该系列合金具有最小的平均线膨胀系数, 即 $6.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$; 在 Nb 含量达到约 35% 时, 平均线膨胀系数 $\bar{\alpha}$ 具有最大值, 并接近于单质纯钛的。

2.2.2 Nb 元素对铸造纯钛硬度的影响

从 3 次测量的平均洛氏硬度值来看, 添加 Nb 进行合金化并固溶处理后, 与纯钛相比, 硬度值出现明显降低, TN15~TN35 系列合金的硬度值均低于 20。且随 Nb 含量增加, 硬度值(HRC)先降低、后升高、再降低, 最高的是 TN30 合金, 为 19.5, 最低的是 TN20, 仅为 5。该变化趋势与其线膨胀系数变化趋势相似, 但不同的是硬度值最后再次随 Nb 含量增加出现降低, 且最低点从 TN25 合金迁移到 TN20 合金。在上述合金范围内, 硬度值最大降低幅度为 84.4%, 最小幅度为 39.1%。可以看出, Nb 对铸造纯钛具有强烈的软化效应。

2.2.3 Nb 元素对铸造纯钛弹性模量的影响

对于弹性模量, 从表 2 中数据来看, 与纯钛相比, TN 系列合金的弹性模量有了大幅度降低, 基本都处于 50~80 GPa 之间, 其中 1 个数据在 60 GPa 以下, 2 个数据在 60~70 GPa 之间。Nb 元素对铸造纯钛的弹性模量影响明显。弹性模量最低的是 TN20 合金, 为 56 GPa, 约为未合金化纯钛的 53%; 最高的是 TN30 合金, 为 76.8 GPa, 约为未合金化纯钛的 73%。随 Nb 含量增加, 合金的弹性模量同样呈先降低、后增加、再降低趋势, 与硬度值的变化趋势完全相同, 其最低点和趋势转变点均为 TN20 合金和 TN30 合金。

2.2.4 Nb 元素对铸造纯钛拉伸性能的影响

由表 2 可知, 铸造纯钛在未合金化时具有较低的室温拉伸强度, 其抗拉强度为 450 MPa, 但经 Nb 元素合金化后, 拉伸强度有了显著提高, 其抗拉强度提高到 520~660 MPa。其中, TN15、TN25、TN30 和 TN35 合金的抗拉强度在固溶状态下都处于 (635 ± 25) MPa 以内, 随 Nb 含量的变化波动较小, 基本处于同一水平。但 TN20 合金相对于其他合金, 抗拉强度较低, 这与该合金的硬度、弹性模量具有极小值一致。从塑性指标来看, 上述合金都有较好塑性, 伸长率很大, 为 19%~32%。

2.3 显微组织

如图 1(a)~(e)所示分别为 TN15~TN35 的显微组

织, 图 2(a)和(b)所示分别为 TN15 和 TN20 的 X 射线衍射分析结果。通过观察合金组织及衍射分析结果可知, TN 系列合金固溶后组织中有马氏体组织 α' 和 α'' 相生成。其中 TN15 合金组织由白色基体相 β 和大量黑色短针状 α' 相及少量 α'' 相组成, α' 和 α'' 相由淬火所得, α' 相针具有一定的位向排列, 各针相呈平行或斜交关系分布, 见图 1(a)。TN20 合金组织则由白色的析出相 α'' 、 α' 和残余相 β 组成, 其中 α'' 相呈粗针状正交析出, 且长度较短, α' 相则呈长针状分布, 其余为未转变的残余 β 相, 见图 1(b)。TN25 合金组织由大量呈正交析出的白色针状 α'' 相和残余 β 相组成。与 TN20 合金相比, α'' 相长度明显增加、宽度变窄, 并且 α' 相完全消失, 见图 1(c)。TN30 合金组织与 TN25 合金比较相近, 大部分由长针状析出的 α'' 相和残余 β 相组成, 但不同的是 TN30 合金平行析出的 α'' 相数量增多, 且 α'' 相针束宽度明显增加, 而正交析出的 α'' 相数量明显减少, 并有 α 相出现, 该 α 相由高温 β 相直接转变生成, 见图 1(d)。TN35 合金组织与上述合金组织明显不同, 大部分为白色的基体相 β , 在 β 相基体上杂乱的分布着大量黑色短棒状 α' 相, 并少量析出长条状 α 相。

2.4 讨论

对于纯钛来说, Nb 属于 β 相稳定化元素, 其获得全 β 相的临界浓度值(w_k)为 36%^[7]。因此, 在钛中加入 Nb 元素将阻碍 β 相向 α 相的转变。在本研究中, Nb 的含量(质量分数)范围为 15%~35%, 因此, 在固溶后淬火过程中, 不可避免地要发生高温 β 相向 α 相的转变。随 Nb 含量的增加, Nb 元素的阻碍效应越来越明显。在图 1 中, 当 Nb 含量较低(15%)时, 阻碍效应较弱, 高温 β 相除保留至室温部分外, 大部分转变为马氏体 α' 组织。但随着 Nb 含量的逐步增加, 其稳定化效应越来越大, 高温 β 相逐渐不能直接生成 α' 相, 部分 β 相只能先转变成过渡相 α'' , 因此出现了 TN20 和 TN25 组织中的大量 α'' 相。Nb 含量进一步增加, 高温 β 相转变为 α'' 相的难度也进一步增加, 只有少量 β 相转变为 α'' 相, 部分高温 β 相于是直接转变为 α' 相或 α 相。为此, 出现了图 1 中的 TN30 和 TN35 合金组织。

一般来说, α 相的硬度比 α'' 相的硬度高, 但较 α' 相的硬度低^[8-10]。在本研究中, TN20 合金具有最低硬度值, 其组织由 $\beta + \alpha''$ 相组成, 与该结论一致, 即 Nb 元素添加导致马氏体相 α'' 的生成是铸造纯钛硬度软化的主要原因。从弹性模量来看, 其变化趋势与硬度完全一致, 因此, Nb 元素添加导致马氏体相 α'' 的生成也是弹性模量降低的主要原因。此外, β 相也是具有较低弹性模量的相, β 相和 α'' 相共同造成较低的

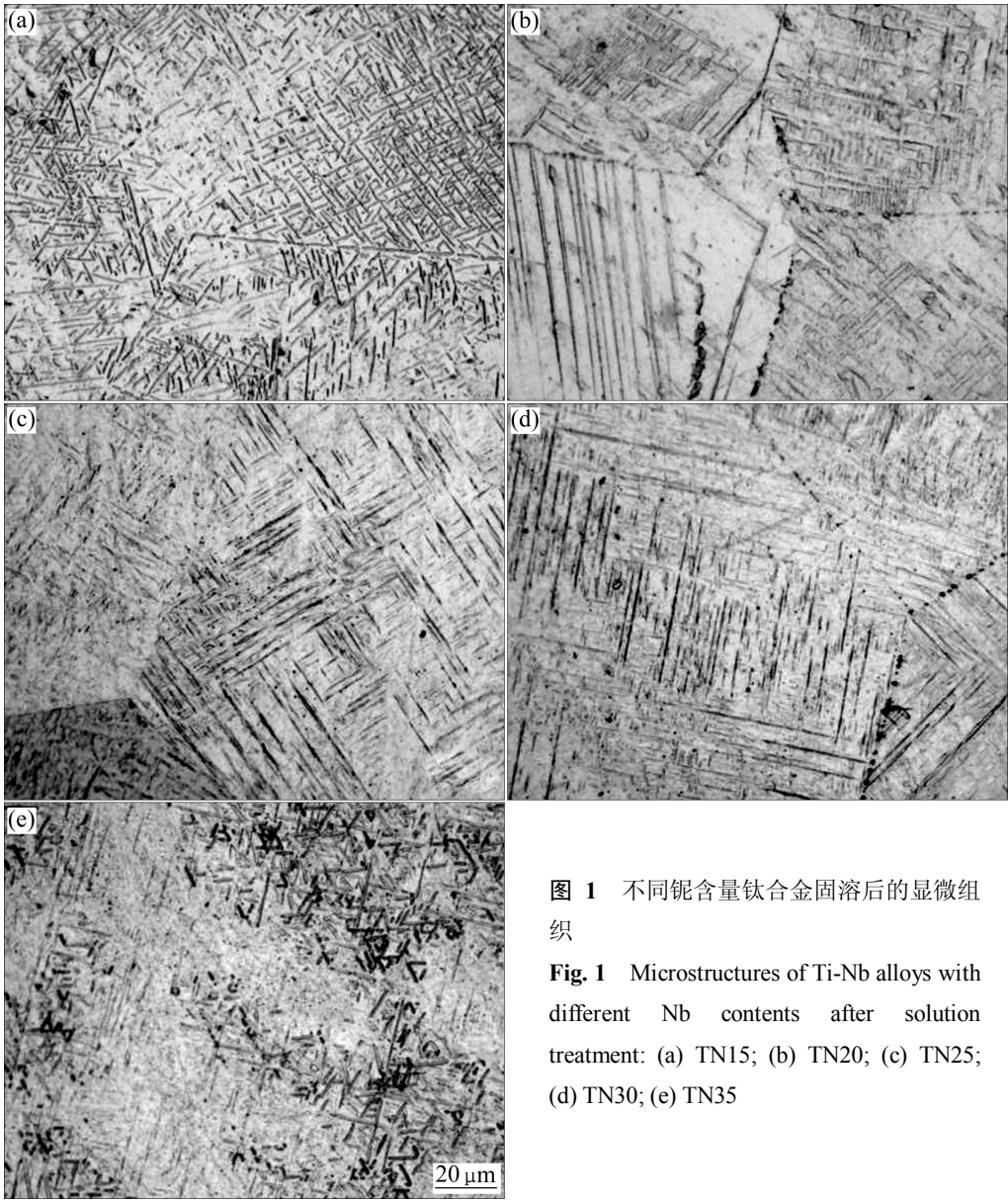


图 1 不同铌含量钛合金固溶后的显微组织

Fig. 1 Microstructures of Ti-Nb alloys with different Nb contents after solution treatment: (a) TN15; (b) TN20; (c) TN25; (d) TN30; (e) TN35

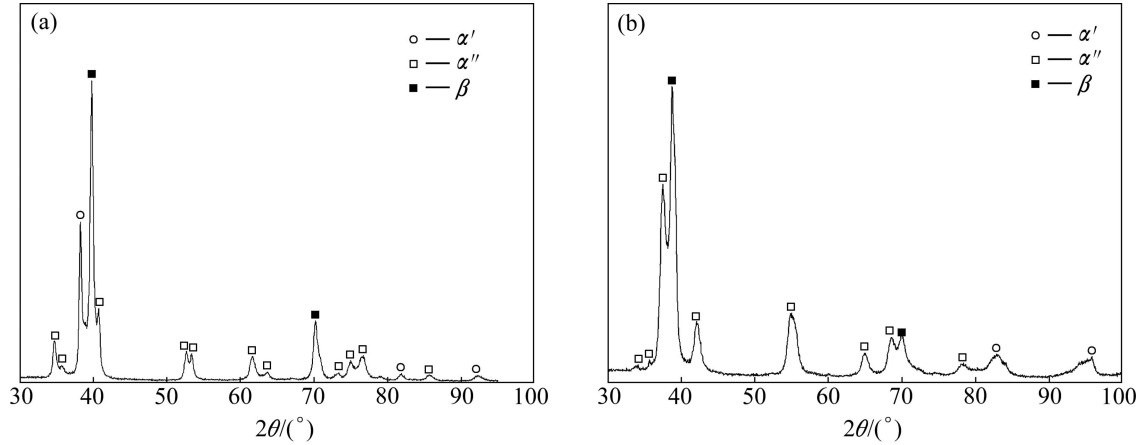


图 2 TN15 和 TN20 合金的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of TN15 (a) and TN20 (b) alloys

弹性模量。Nb 元素对铸造纯钛的硬度和弹性模量影响效果基本相同。对于平均线膨胀系数 $\bar{\alpha}$ ，不含 α 相的 TN15、TN20 和 TN25 合金比含 α 相的 TN30 和 TN35 合金有一定程度的降低，尤其是含 α'' 相比较多的 TN25 合金，平均线膨胀系数最低，因此可推出， α'' 相是导致合金低膨胀系数的主要原因。但对于 α'' 相导致铸造纯钛硬度、弹性模量，以及线膨胀系数降低的作用机理还有待进一步研究解决。

3 结论

1) Nb 元素对铸造纯钛的平均线膨胀系数具有一定影响，随 Nb 含量增加，平均线膨胀系数 $\bar{\alpha}$ 先降低而后增加，具有最小平均线膨胀值的合金是 TN25 合金，其值约为 $6.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

2) Nb 元素对铸造纯钛具有明显的硬度软化作用，随 Nb 含量增加，洛氏硬度先降低、后增加、再降低，最低的为 TN20 合金，其硬度值 HRC 为 5。

3) Nb 元素对铸造纯钛的弹性模量影响较大，TN 系列合金具有较低的弹性模量，是铸造纯钛弹性模量的 56%~73%，随 Nb 含量的增加，铸造纯钛的弹性模量先降低、后增加、再降低，与硬度值变化趋势一致，TN20 合金的弹性模量最低，为 56 GPa。

4) Nb 元素对铸造纯钛拉伸性能影响明显，合金化后抗拉强度从 450 MPa 提高到 520~660 MPa，但在 Nb 含量为 15%~35% 的范围内，合金拉伸性能变化幅度不大；TN 系列合金具有较好的塑性，伸长率较大，为 19%~32%。

5) TN 系列合金固溶显微组织由基体相 β 和针状马氏体析出相 α'' 、 α' 相及 α 相组成， α'' 相和 β 相是造成合金硬度低、弹性模量低和低膨胀系数小的主要原因。

REFERENCES

- [1] 黄旭. 航空用钛合金发展概述[J]. 军民两用技术与产品, 2012(7):12-14.
HUANG Xu. Development of titanium alloys in aviation [J]. Dual Use Technologies & Products, 2012(7): 12-14.
- [2] 朱康平, 祝建雯, 曲恒磊. 国外生物医用钛合金的发展现状

[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(11): 2058-2063.

ZHU Kang-ping, ZHU Jian-wen, QU Heng-lei. Development and application of biomedical Ti alloys abroad [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(11): 2058-2063.

- [3] 张文毓. 钛合金技术发展现状及趋势[J]. 中国有色金属, 2010(1): 76-77.

ZHANG Wen-yu. Development and trend of titanium alloys technologies [J]. China Nonferrous Metals, 2010(1): 76-77.

- [4] ZHAO Er-tuan, KONG Fan-tao, CHEN Yu-yong, LI Bao-hui. Interfacial reaction between Ti-1100 alloy and ceramic mould during investment casting [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011(S2): s348-s352.

- [5] 刘清华, 惠松骁, 叶文君, 王国, 胡光山. 初生 α 相含量对 TC4 ELI 钛合金动态应力应变行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(10): 2749-2755.

LIU Qing-hua, HUI Song-xiao, YE Wen-jun, WANG Guo, HU Guang-shan. Effect of primary α phase content on dynamic stress-strain behavior of TC4 ELI titanium alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(10): 2749-2755.

- [6] 王鼎春. 高强钛合金的发展与应用[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s958-s963.

WANG Ding-chun. Development and application of high-strength titanium alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s958-s963.

- [7] 王金友, 葛志明, 周彦邦. 航空用钛合金[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 118-122.

WANG Jin-you, GE Zhi-min, ZHOU Yan-bang. Aeronautical titanium alloy [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Press, 1985: 118-122.

- [8] E A 鲍利索娃. 钛合金金相学[M]. 陈石卿, 译. 北京: 工业出版社, 1986: 35-141.

БОРИСОВА E A. Titanium alloys metallography [M]. CHEN Shi-qing, transl. Beijing: National Defence Industry Press, 1986: 135-141.

- [9] 邓安华. 钛合金的马氏体相变[J]. 上海有色金属, 1999(12): 193-199.

DENG An-hua. Martensitic transformation of titanium alloys [J]. Shanghai Nonferrous Metals, 1999(12): 193-199.

- [10] 毛彭龄. 两相钛合金的相变特征和热处理规范[J]. 上海钢研, 1995(3): 50-57.

MAO Peng-ling. The features of phase transformation and heat treatment in two-phase titanium alloys [J]. Shanghai Steel & Iron Research, 1995(3): 50-57.

(编辑 陈卫萍)