

Fe 代替 V 制备低成本钛合金的组织与性能

王 亮 颜 卉 姜博涛 陈 云 骆良顺 苏彦庆 郭景杰

(哈尔滨工业大学金属精密热加工国家级重点实验室)

摘 要 设计了 4 种成分的低成本 Ti-Al-V-Fe 合金,通过真空非自耗电弧熔炼及热处理得到成分较为均匀的($\alpha+\beta$)钛合金铸锭,并利用扫描电镜、拉伸试验机、数显硬度计等手段研究了不同 Fe 和 V 含量的低成本钛合金的微观组织与力学性能。结果表明,不同成分钛合金的组织差异不明显,多为粗大柱状晶,显微组织为魏氏组织和网篮状组织;随着 Fe 和 V 含量增加,其屈服强度和抗拉强度随之增大,其中 Fe 比 V 的强化效果更明显;当 Fe 含量升高时,钛合金伸长率降低程度明显严重,Fe 含量过高会使晶格畸变过大引起相的脆化;V 对钛合金组织细化作用明显,当 V 含量增加时钛合金伸长率略有提高。

关键词 低成本钛合金;Ti-Al-V-Fe;微观组织;力学性能

中图分类号 TG146.23;TF823

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.05.002

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Microstructure and Mechanical Properties of the Low Cost Titanium Alloy with Substitute of Fe for V

Wang Liang, Yan Hui, Jiang Botao, Chen Yun, Luo Liangshun, Su Yanqing, Guo Jingjie

(National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology)

Abstract: Several low-cost Ti-Al-V-Fe alloys with different composition were designed, and uniform ($\alpha+\beta$) titanium alloy ingots were obtained by thenon-consumable vacuum arc melting and heat treatment. The microstructure and mechanical properties of low-cost titanium alloys with different Fe and V contents were investigated by means of scanning electron microscope, test machine and digital micro-hardness tester. The results indicate that absence of difference between the microstructure of titanium alloy with different composition can be observed, which are coarse columnar crystals composed of Widmannstatten and basket-net structure. With the increase of Fe and V, the yield strength and tensile strength of the alloy are also increased, where the strengthening effect of Fe is more significant than V. As Fe content increases, the reduction of elongation is increased obviously, and the higher Fe content leads to the larger lattice distortion, resulting in phase embrittlement. V can refine the microstructure of the titanium alloy, and the elongation of the titanium alloy is increased slightly as V content increases.

Key Words: Low-cost Titanium Alloys, Ti-Al-V-Fe, Microstructure, Mechanical Properties

收稿日期:2021-11-09;**修改稿收到日期:**2021-12-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51871075)

第一作者简介:王亮,男,1981 年出生,教授,哈尔滨(150001),E-mail:wliang1227@163.com

引用格式:王亮,颜卉,姜博涛,等. Fe 代替 V 制备低成本钛合金的组织与性能[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(5):535-539.

WANG L, YAN H, JIANG B T, et al. Microstructure and mechanical properties of the low cost titanium alloy with substitute of Fe for V [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(5):535-539.

- [19] 魏剑辉,蒋梦麒.基于 ProCAST 的 K423 衬板熔模铸造工艺优化设计[J].特种铸造及有色合金,2020,40(11):1259-1261.
- [20] 肖良红,艾自祯,陆东,等.基于 ProCAST 的 ZL107 合金进气管铸造工艺优化[J].特种铸造及有色合金,2021,41(10):1306-1312.
- [21] BAZHENOV V E, KOLTYGINA V, FADEEVA V. The use of the ProCast software to simulate the process of investment casting of alloy based on titanium aluminide TNM-B1 into ceramic molds [J]. Russian Journal of Non-ferrous Metals, 2014, 55(1): 15-19.
- [22] 刘铁军. 钛合金叶轮离心铸造数值模拟研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [23] 隋艳伟. 钛合金立式离心铸造缺陷形成与演化规律[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2009.

- [24] MUKUNDA P G, SHAILESH R A, RAO S S. Influence of rotational speed of centrifugal casting process on appearance, microstructure, and sliding wear behaviour of Al-2Si cast alloy [J]. Metals and Materials International, 2010, 16(1): 137-143.
- [25] SHEN X, YIN Y J, XIAO G, et al. Physical simulation of fluid frontal motion morphology in filling process of titanium alloy vertical centrifugal casting [J]. Procedia Manufacturing, 2019, 37: 51-58.
- [26] KEERTHIPRASAD K S, MURALI M S, MUKUNDA P G, et al. Numerical simulation and cold modeling experiments on centrifugal casting [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2011, B42(1): 144-155.

(编辑:彭瑾)

钛合金具有密度小、比强度高、耐腐蚀、无磁性等特点,在航空航天飞行器、舰船上的应用越来越多^[1,2],近年来在生物医疗、海洋工程、石油化工等领域也得到了广泛关注^[3~5]。但是钛合金的使用成本较高,特别是在民用领域,钛合金价格往往是钢铁的十几倍到几十倍,这限制了其广泛应用。目前,钛合金主要生产国如美国、日本、俄罗斯、中国等都开展了低成本钛合金及其制备技术的研究,并取得了较好的进展^[6~8]。美国研发的 Ti-METAL LCB(Ti-1.5Al-6.8Mo-4.5Fe)合金替代了成本较高的 Ti-1023(Ti-10V-2Fe-3Al)钛合金,开启了以 Fe 等廉价金属元素取代 V 元素而降低成本的研究方向^[9]。日本研制的具有超塑性的 Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe 钛合金,成功应用在了摩托零件的生产中^[10]。国内采用廉价 Fe-Mo 中间合金设计出近 α 型的 Ti8LC 和近 β 型的 Ti12LC 低成本钛合金^[11]。

V 为同晶型 β 稳定元素,其晶格类型与 β -Ti 相同。虽然 V 在 α -Ti 中溶解度最高,为 3.5%,但却能以置换的方式无限固溶于 β -Ti 中,并且晶格畸变较小。V 的加入使得平衡组织中 can 存在一定量的 β 相,不但可使钛合金通过热处理获得较高的强度,还能改善其工艺塑性。另外,随着 V 含量升高,该合金的热稳定性和蠕变性能均明显提高。然而我国 V 资源较为缺乏,导致 V 的价格过高。本课题以综合力学性能较好的 Ti-6Al-4V 合金为研究对象,使用 Fe 部分替代 V,设计低成本钛合金,研究 Fe、V 含量对其组织和性能的影响,并对该类型的低成本钛合金进行探索,旨在为其应用提供参考。

1 试验材料与方法

试验原料为海绵钛(>99.9%,质量分数,下同)和高纯 Fe、V、Al 颗粒(>99.99%)。在真空非自耗电弧炉的水冷铜坩埚中熔炼合金锭,然后对铸锭进行均匀化退火处理(780~800 °C,保温 1.5 h),在铸锭中心部位切取试样。合金的名义成分见表 1。

金相腐蚀液为 3% 的 HF+5% 的 HNO₃+92% 的

表 1 钛合金的名义成分

Tab.1 Nominal compositions of Ti-Al-V-Fe alloys

编号	合金	$w(V)/w(Fe)$	$w_B/\%$			
			Al	V	Fe	Ti
1	Ti-6Al-3V-1Fe	3 : 1	6	3	1	余量
2	Ti-6Al-2V-1Fe	2 : 1	6	2	1	余量
3	Ti-6Al-3V-2Fe	3 : 2	6	3	2	余量
4	Ti-6Al-2V-2Fe	1 : 1	6	2	2	余量
5	Ti-6Al-4V	—	6	4	0	余量

H₂O(体积分数),腐蚀 15 s。采用 HITCHI S-3400 型扫描电镜在背散射模式下观察试样表面形貌并分析其相形貌,使用扫描电镜配备的能谱仪对钛合金 α 相和 β 相进行元素分析。

根据 GB/T228.1^[12]在 Instron-5569 型电子万能测试仪上进行拉伸试验,拉伸试样尺寸见图 1,夹头移动速度为 0.75 mm/min,并使用引伸计。测试后选择 3 组中最具代表性的曲线。采用 HVS-1000A 型数显硬度仪测量钛合金的显微硬度,取 10 个点的平均值。

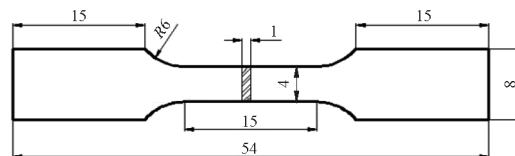


图 1 拉伸试样的形状和尺寸

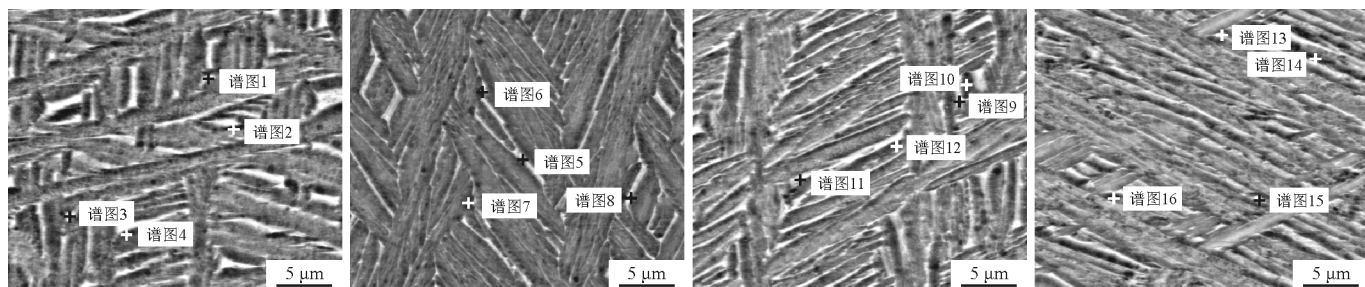
Fig.1 Configuration and dimension of tensile specimens

2 试验结果与分析

2.1 钛合金组织中元素的分布

图 2 和表 2 分别为 4 种合金的 SEM 形貌和 EDS 元素组成。可以看出,其组织均由大量暗色、板条状的平直片层相和片层之间残余的亮白色相组成,其中,暗色相的占比远高于亮色相。

由表 2 和图 2 可以看出,暗色相中的 Al 含量比亮色相中的含量略高,暗色相中的 V 和 Fe 含量比亮色相中的含量低很多,V 和 Fe 主要富集于亮色相中。由于 Al 是 α 稳定元素,V 和 Fe 是 β 稳定元素,因此可以判断 Al 富集的相(即暗色相)为 α 相,而 V 和 Fe 富集的



(a) Ti-6Al-3V-1Fe

(b) Ti-6Al-2V-1Fe

(c) Ti-6Al-2V-2Fe

(d) Ti-6Al-4V

图 2 4 种钛合金的 SEM 形貌

Fig.2 SEM microstructure of the alloys

表 2 钛合金上不同区域的元素含量

Tab.2 Chemical compositions of point 1~16 in Fig.2

编号	点	$w_B/\%$				颜色	相
		Ti	Al	V	Fe		
1	1	87.75	6.18	3.37	2.70	亮	β
	2	90.96	6.60	1.83	0.61	暗	α
	3	86.26	6.42	4.19	3.13	亮	β
	4	91.38	6.67	1.44	0.50	暗	α
2	5	88.62	5.36	2.25	3.77	亮	β
	6	91.70	6.66	1.02	0.61	暗	α
	7	87.71	5.66	2.85	3.78	亮	β
	8	91.94	6.34	1.15	0.57	暗	α
3	9	87.31	5.62	2.14	4.94	亮	β
	10	90.43	6.82	1.23	1.22	暗	α
	11	87.54	5.44	2.36	4.76	亮	β
	12	90.73	6.89	1.11	1.17	暗	α
4	13	88.39	6.38	5.23	—	亮	β
	14	90.85	6.84	2.31	—	暗	α
	15	88.22	6.31	5.47	—	亮	β
	16	90.72	6.93	2.35	—	暗	α

相(即亮色相)为 β 相。 α 相和 β 相的体积分数见表 3。可以发现,当其他合金元素含量不变时,随着 Fe 含量增加, β 相的体积分数增加, α 相的体积分数减少;当其他合金元素含量相同时,V 含量增加, β 相的体积分数

随之增加, α 相的体积分数随之减少。这与 Fe、V 是钛合金 β 稳定元素一致。

表 3 合金中两相的体积分数

Tab.3 The volume fraction of two phases in the alloys %

编号	φ_B	
	α 相	β 相
1	80.6	19.4
2	86.5	13.5
3	75.3	24.7
4	78.6	21.4
5	87.4	12.6

2.2 Fe、V 对钛合金微观组织的影响

图 3 和图 4 分别为 4 种钛合金的低倍和高倍金相组织。由图 3 可以看出,钛合金晶粒较为粗大,主要为柱状晶,成分变化导致的差异不明显。晶界较为清晰,在晶界上没有杂质、沉淀物质、化合物等。由于晶粒较为粗大,且大小不均匀,合金元素含量的变化,对合金的晶粒尺寸影响并不明显,影响晶粒尺寸的主要因素是凝固条件。其显微组织主要有两种形态,一种是由平直的片状的相按照一定方向排列成羽毛状的魏氏组织;另一种则是由较短的片状组织相互交错形成的网篮组织。

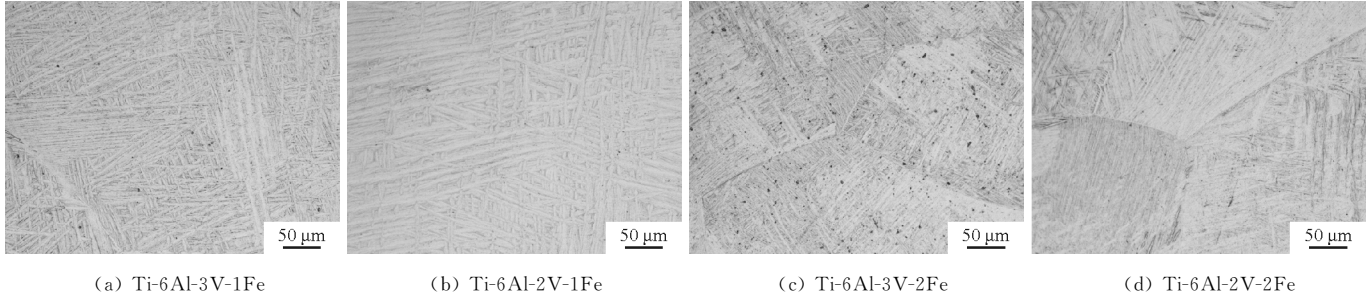


图 3 4 种钛合金的低倍金相组织

Fig.3 Optical images of microstructure in the titanium alloys in low magnification

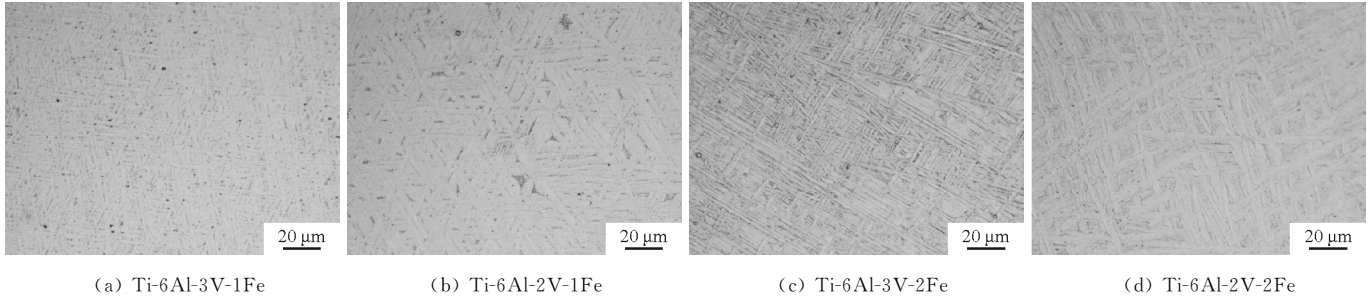


图 4 4 种钛合金的高倍金相组织

Fig.4 Optical images of microstructure in the titanium alloys in high magnification

从图 4 可以看出,钛合金中片层结构的片层间距随着 V 含量的减少、Fe 含量的增加而变宽。Ti-6Al-3V-1Fe 合金片层间距为 1.2 μm ,Ti-6Al-2V-1Fe 合金的片层间距为 1.5 μm 。而 Ti-6Al-3V-2Fe 合金的片层间距为 1.3 μm ,Ti-6Al-2V-2Fe 合金片层间距为 1.7 μm 。这表明 V 可细化钛合金组织。

2.3 Fe、V 含量对钛合金力学性能的影响

2.3.1 Fe、V 含量对钛合金力学性能的影响

图 5 和表 4 分别为 5 种钛合金的拉伸曲线及力学性能。从图 5 可以看出,3 号和 4 号合金的抗拉强度和屈服强度明显高于其他 3 组,是因为 3 号和 4 号合金中的 Fe 含量高于其他合金中的 Fe 含量。Fe 对钛合金的

强度提高作用十分明显。比较 3 号和 4 号合金可以发现,曲线中 3 号合金的抗拉强度比 4 号合金增加了约 71 MPa,屈服强度也比 4 号合金有所增加,这是由于 3 号合金中的 $w(\text{V})/w(\text{Fe})$ 大于 4 号合金。相似地,1 号合金的抗拉强度比 2 号合金高约 102 MPa,这也是 V 元素对合金强度的强化效果所致。V 和 Fe 都可以强化钛合金,但 Fe 的强化效果要高于 V 元素。

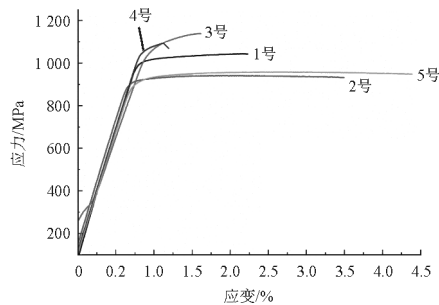


图 5 5 种钛合金的拉伸应力-应变曲线

Fig.5 Tensile stress-strain curves of five kinds of titanium alloys

表 4 5 种钛合金的力学性能

编号	屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	伸长率/ %	显微硬度 (HV)
1	1 015.67	1 043.69	2.23	412.3
2	922.21	941.69	2.81	389.6
3	1 094.97	1 163.65	1.58	428.2
4	1 063.97	1 092.89	1.19	422.1
5	926.42	957.92	4.38	374.1

表 5 为 Ti-Al-V-Fe 合金中各元素的物理参数。合金元素之所以对钛合金起到强化作用,是因为这些元素与基体 Ti 之间在原子直径、弹性模量以及原子价等物理参数方面的差异,这些参数差别作用的总和,引起了钛合金总弹性能量的显著变化。合金的总弹性能量变化越大,则起到的强化效果就越明显。对比 Fe 和 V, Fe 原子价与 Ti 原子价的差值为 3,大于 V 原子价与 Ti 原子价的差值(1);Fe 弹性模量和 Ti 弹性模量差值为 98 GPa,也大于 V 与 Ti 的弹性模量差值(56.7 GPa);Fe 与 Ti 的原子直径变化比率 $(R_{\text{Fe}} - R_{\text{Ti}})/R_{\text{Ti}} = 5.66\%$ 也略大于 V 的与 Ti 的原子直径变化比率 $(R_{\text{V}} - R_{\text{Ti}})/R_{\text{Ti}} = 4.6\%$ 。因此,Fe 和 V 都对钛合金有强化作用,而 Fe 的强化效果高于 V^[13],这也与试验结果相符合。

表 5 各元素的基本物理量

元素	原子价	弹性模量/GPa	原子直径/nm
Ti	4	105	0.290
Fe	8	203	0.254
V	5	161.7	0.270
Al	3	—	0.268

图 6 为不同 β 相体积分数时合金的力学性能。可

以看出,随着 β 相体积分数增加,合金的屈服强度和抗拉强度均提高。比较 $w(\text{Fe} + \text{V})$ 含量为 4% 的合金 1、合金 4 以及合金 5,可知 Fe 含量最高的合金 4(Fe 含量为 2%)的屈服强度和抗拉强度最高。表明了 Fe 可大幅提高钛合金的强度,其强化效果要好于 V 元素。

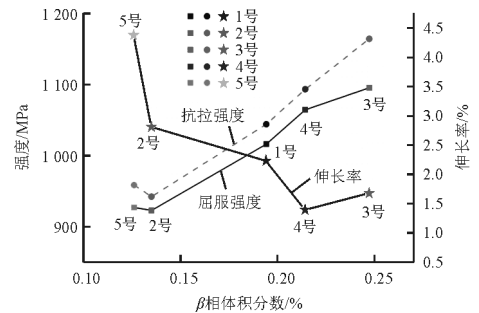


图 6 不同 β 相体积分数对合金力学性能的影响

Fig.6 Mechanical properties of the alloys with different volume fractions of β phase

由图 6 还可以发现,钛合金的伸长率随着 β 相体积分数增加而明显降低。这是由于 Fe 含量高会使对钛合金的晶格畸变过大、固溶作用过强,从而引起合金的脆化,因此当 Fe 含量升高时,合金伸长率会降低。对比 1 号和 2 号合金发现,当 V 含量增加时,合金的伸长率有小幅提高;然而对比 3 号合金和 4 号合金,发现伸长率却略有降低。这是由于 4 号合金的片层宽度比 3 号合金大,导致合金的塑性下降。V 原子尺寸和 Ti 原子相近,在合金中起固溶强化作用时引起的晶格畸变较小,且 V 有着细化组织的作用。然而,Fe 对合金伸长率的影响要大于 V 的,因此如果要使合金具有较好的塑性,合金内的 Fe 含量应不高于 1%。

2.3.2 Fe、V 含量对钛合金硬度的影响

图 7 为 5 种钛合金的显微硬度。比较合金 1 与合金 2 可以看出,其他元素不变时,当 V 含量增加时合金的硬度值会升高,合金 3 与合金 4 有类似规律。比较合金 1 和 3 可知,当其他合金元素含量不变时,增加 Fe 含量其硬度也有较大提升,合金 2 和 4 有类似规律。

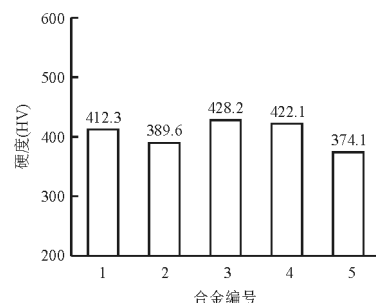


图 7 5 种钛合金的显微硬度

Fig.7 Micro-hardness of the five kinds of alloys

图 8 为不同 β 相体积分数合金的显微硬度。可以发现,显微硬度随 β 相体积分数单调递增。Fe 含量越

高,合金的硬度值也越大。此外,Fe 对合金硬度的强化作用比 V 更强。

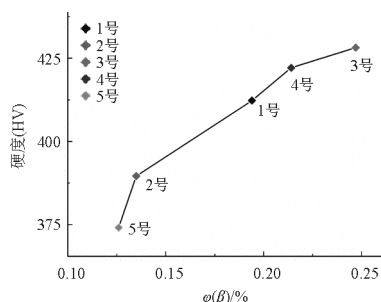


图 8 不同 β 相体积分数时合金的显微硬度

Fig.8 Microhardness of the alloys with different volume fractions of β phase

3 结 论

(1)试验条件下不同 Fe、V 含量的 Ti-6Al-V-Fe 钛合金微观组织的差异并不明显,多为粗大的柱状晶,显微组织为魏氏组织和网篮状组织。

(2)随着 Fe 和 V 含量增加,钛合金的屈服强度、抗拉强度和显微硬度也会随之增大,Fe 比 V 的强化效果更显著。

(3)随着 Fe 含量增加,钛合金伸长率下降,V 对钛合金伸长率的影响不明显;Fe 含量不高于 1% 时塑性较好。

参 考 文 献

[1] WILLIAMS J C, BOYER R R. Opportunities and issues in the application of titanium alloys for aerospace components[J]. Metals, 2020, 10(6): 705-710.

[2] 刘世锋,宋玺,薛彤,等.钛合金及钛基复合材料在航空航天的应用和发展[J].航空材料学报,2020,40(3): 77-94.

[3] MAHMOODIAN R, ANNUAR N, FARAJI G, et al. Severe plastic deformation of commercial pure titanium(CP-Ti) for biomedical applications: A brief review[J].The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2019, 71(1): 256-263.

[4] SU B, WANG B, LUO L, et al. The corrosion behavior of Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo alloy: Effects of HCl concentration and temperature [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2020, 74: 143-154.

[5] 吕祥鸿,舒滢,赵国仙,等.钛合金石油管材的研究和应用进展[J].稀有金属材料与工程,2014,43(6): 1 518-1 524.

[6] 朱知寿,商国强,王新南,等.低成本高性能钛合金研究进展[J].钛工业进展,2012,29(6): 1-5.

[7] FROES F, FRIEDRICH H, KIESE J, et al. Titanium in the family automobile: The cost challenge[J]. the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 2004, 56(2): 40-44.

[8] ESTEBAN P, RUIZ-NAVAS E, BOLZONI L, et al. Low-cost titanium alloys? Iron may hold the answers[J]. Metal Powder Report, 2008, 63(4): 24-27.

[9] YOJI K, FALLER K. Advance of beta titanium alloy TIMETAL LCB in automotive spring applications[J]. Wire Journal International, 2006, 39(4): 87-93.

[10] FROES F, FRIEDRICH H, KIESE J, et al. Titanium in the family automobile: The cost challenge[J]. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2004, 56(2): 40-44.

[11] 赵永庆,李月璐,吴欢,等.低成本钛合金研究[J].稀有金属,2004,28(1): 66-69.

[12] GB/T 228.1-2010. 金属材料拉伸试验第 1 部分:室温试验方法[S].

[13] 张新平,于思荣,何镇明,等.义齿钛合金成分的 d -电子合金理论法设计[J].中国生物医学工程学报,2004,23(6): 567-572.

(编辑:刘晨辉)

镁稀土合金晶粒细化研究取得重要进展

近日,上海交通大学轻合金精密成型国家工程研究中心吴国华教授团队与澳大利亚昆士兰大学的 David H.StJohn 教授团队合作,在镁稀土合金晶粒细化方面的研究取得重要进展。

镁稀土合金密度低、比强度和比刚度高、耐热性能好、阻尼减振性优良,在航空航天和交通运输等领域具有广阔的应用前景。晶粒细化能够同时提高镁稀土合金的强度和塑性,还能改善其铸造工艺性能,对推广该合金在航空航天等关键领域的应用意义重大。目前,工程实践中主要采用 Mg-Zr 中间合金对镁稀土合金进行细化处理,然而,商用 Mg-Zr 中间合金中 Zr 粒子团聚严重,这些 Zr 团聚极易在镁熔体中发生沉降,不仅大幅降低了 Zr 收得率和晶粒细化效果,还会产生严重的细化衰退效应。因此,开展 Mg-Zr 中间合金组织调控研究,揭示该细化剂的显微组织特征对晶粒细化效果及其衰退效应的作用规律,对于高效镁稀土合金晶粒细化剂设计与开发具有重要的理论与实际应用价值。

在该研究中,吴国华教授团队创新地提出了一种 Mg-Zr 中间合金晶粒细化剂预处理方法,通过采用超高频脉冲重熔对 Zr 晶粒细化剂进行预处理,显著改善了 Zr 晶粒细化剂的组织均匀性及其细化效果。研究发现,该预处理方法不仅能够大幅提高 Mg-Zr 中间合金晶粒细化剂中溶质 Zr 的含量,还能促进大量纳米级(数 nm 到数百 nm)Zr 粒的过饱和析出,显著细化了细化剂中的 Zr 粒尺寸。基于 Mg-Zr 中间合金晶粒细化剂的组织遗传性,揭示了 Mg-Zr 中间合金在预处理过程中的组织演变机制,结合基体与形核核心的界面冶金反应的热力学条件,探明了 Mg-Zr 中间合金中纳米级 Zr 对晶体生长的抑制效应与异质形核的影响规律,为高效晶粒细化剂的设计和制备提出了新思路。细化试验表明,该研究所提出的预处理工艺大幅度提高了镁稀土合金的晶粒细化效果。

(摘自中国有色金属报)