

Fe 含量对 Ti-xFe-B 合金铸态组织演变及力学性能的影响

张 尧, 常 辉, 李广州, 董月成, 崔予文, 周 廉

(南京工业大学 先进金属材料研究院, 江苏 南京 210009)

摘 要: 利用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)仪、维氏硬度仪和电子拉伸试验机等分析测试方法,系统地研究了 Fe 元素含量变化对 Ti-xFe-B(x=1%~5%, 质量分数)合金铸态组织演变及力学性能的影响。结果表明:在 Fe 含量 1%~3%时,合金组织由片层状 α 相和少量 β 相组成,当 Fe 含量增加至 4%~5%时,合金组织的组成中 β 相增加显著,同时随着 Fe 含量从 1%增至 5%,析出化合物中 Fe 元素含量上升, α 相晶粒尺寸下降了 56.5%;随着 Fe 含量增加,合金力学性能改变显著,维氏硬度增加了 45.7%,抗拉强度由 502 MPa 增加至 834 MPa,且合金塑性下降明显,断面收缩率从 30.4%下降至 9.5%,断裂伸长率由 19.4%下降到 7.9%。结果显示,当 Fe 含量在 3%~4%时,合金可以达到强度和塑性的最佳匹配,具有更大的开发潜力。

关键词: Fe 含量; 钛合金; 低成本; 铸态组织演变; 力学性能

中图分类号: TG146.2³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)S1-180-05

钛及其合金因其具有密度小、比强度高、耐腐蚀性好、无磁性以及耐高温等良好的综合性能,被广泛应用于各种工业领域以及军事民用领域^[1-3]。然而,相比于传统的材料,因其成本居高不下,钛及其合金的使用率仍然是有限的。商业钛合金的总成本中真空熔炼的成本和相关加工成本占 60% 比重,而原材料成本占据剩下的 40%。因此,从合金中添加元素考虑,使用廉价的合金强化元素(Fe, Cr, Mn 等)代替昂贵的合金元素(V, Zr, Nb, Mo 等)是一种降低成本的有效方法^[4]。例如,由美国研制的使用 Fe 作为强化元素^[5]的钛合金 Timetal 62S (Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si) 和 Timetal LCB(Ti-4.5Al-6.8Mo-1.5 Fe)。日本也研制出了一系列低成本钛合金,如 TIX (Ti-Fe-O-N)、SP700 (Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe)、TFCA (Ti-4.3Fe-7.1Cr-3.0Al) 以及 TFC (Ti-4.3Fe-7.1Cr)^[6,7]。Fe 作为单独的合金元素添加到 Ti 中的研究比较少见,一般都是在二元或者多元钛合金的基础上添加 Fe。Esteban^[8]等人对 Ti-Fe 二元合金进行粉末冶金研究发现,使用羰基铁粉进行粉末冶金实验,Fe 质量分数为 7%时,强度可以达到 1000 MPa;Ho^[9]等研究了 Ti-5Cr 合金加入不同含量的 Fe 对材料的机械性能和变形行为的影响。研究结果表明 Fe 含量为 3%和 5%时的抗弯曲强度分别比纯 Ti 高

出 2.5、2.2 倍。

另一方面,在很多情况下,复杂结构的工件需要采用精密铸造的方式来加工,如在航空航天用的大型复杂薄壁的钛铸件。而且,在钛合金加工过程中也存在着一些问题,如加工性较差,费时费力,而其综合利用率不高。精密铸造技术具有铸件的表面粗糙度好、尺寸精度高等优点,可以显著提高原材料的利用率(可达 75%~90%),降低机械加工成本^[10]。因此,对于钛合金铸态组织的研究可以指导铸件的性能。

本研究通过设计 Ti-xFe-B 合金系列,研究不同 Fe 含量(1%~5%)下合金铸态的微观组织结构及力学性能研究,探索 Fe 含量对 Ti-xFe-B 系合金组织及力学性能的影响规律,获得组织及其性能最佳匹配的 Fe 含量范围;同时也可含有元素 Fe 和 B 的低成本钛合金进一步发展提供理论支持。

1 实 验

实验样品为采用真空冷坩埚悬浮熔炼的 Ti-xFe-B 系低成本钛合金,原材料选用海绵钛、纯铁, B 元素以 Fe-B 中间合金形式加入。熔炼前将海绵钛、纯铁、Fe-B 中间合金混合均匀,抽真空后充氩气开始熔炼,待坩埚中金属全部熔化后,继续搅拌 5 min 后冷却。

收稿日期: 2016-12-14

作者简介: 张 尧,男,1990 年生,硕士生,南京工业大学先进金属材料研究院,材料科学与工程学院,江苏 南京 210009, E-mail: ch2006@njtech.edu.cn

为保证合金铸锭成分和组织的均匀性, 每个合金锭熔炼 3 遍, 每次熔炼后, 铸锭都要翻转。

从铸锭上线切割 $\phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 试样, 用于金相组织分析; 线切割 $\phi 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 试样, 用于 XRD 分析、SEM 扫描和能谱分析, 拉伸试样按照 GB/T 228.1-2010《金属材料 拉伸试验 第 1 部分: 室温试验方法》进行。金相组织分析设备为 AxioObserver.A1m 金相显微镜, 浸蚀剂体积比为 $\text{HF:HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:2:7$, 试样 X 线衍射 (XRD) 分析在 DX-1000 (Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线) 上进行, 需要 SEM 观察的试样在 VEGA II-XMH 型扫描电镜上进行, 分别采用电子拉伸试验机、维氏硬度计进行拉伸性能、维氏硬度测试; 力学性能数据均为 3 个或 3 个以上数据的平均值。

2 结果与讨论

2.1 微观组织分析

Ti-xFe-B 合金系列的 XRD 测试结果如图 1 所示。在 Fe 含量为 1% 到 3% 时, 合金的微观组织相组成主要为 α 相及少量 β 相, 在 Fe 含量为 4%~5% 时, 合金的微观组织中保留了显著量的 β 相, 相的组成主要为 α 和 β 相。合金中 β 相特征峰较标准卡片发生了一定的偏移, 这由于合金铸锭添加了一定的 Fe 元素造成晶格产生了一定的畸变。Fe 元素的加入对合金的相组成的影响是显著的, 当 Ti-xFe-B 合金系列中 Fe 含量达到 4% 时, 微观组织中具有体心立方晶体结构的 β 相含量得到显著保留。长期以来 Fe 元素被认为是一种很强的 β 稳定元素, 在二元铸钛铁合金的研究中 Lin^[11] 等人发现, 当铁含量在 5% 以上时, β 相含量得到了更大程度上的保留。正如预期的一样, 由于在合金中 Fe 和 B 元素含量较低, TiB 及 TiFe 合金化合物在 X 射线衍射谱中没有被表征出来。

不同 Fe 含量对 Ti-xFe-B 合金系列的晶粒尺寸影响如图 2 所示, 不同 Fe 含量对 Ti-xFe-B 合金系列的

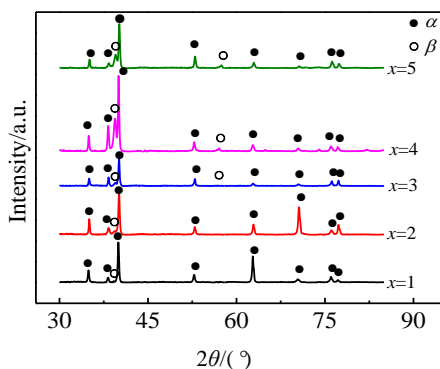


图 1 铸态 Ti-xFe-B 合金的 X 射线衍射谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of as-cast Ti-xFe-0.1B alloy

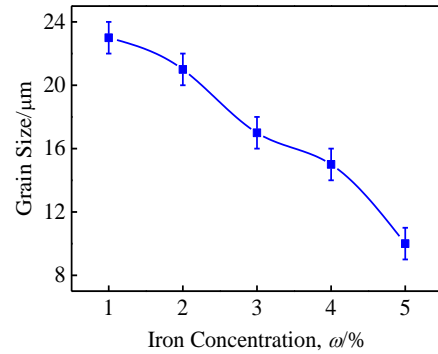


图 2 Fe 含量对合金 α 晶粒尺寸的影响

Fig.2 Influence of Fe addition on the grain size of as-cast Ti-xFe-0.1B alloy

显微组织影响如图 3 所示。

Ti-xFe-B 合金系列中由于 Fe 元素含量的增加, α 相的晶粒尺寸显著减小。Ti-1Fe-B 合金 α 相晶粒平均尺寸 23 μm , 晶粒内部析出粒状化合物; Ti-2Fe-B 合金 α 相晶粒平均尺寸细化到 21 μm , 粒状化合物分布在晶粒内部; Ti-3Fe-B 合金 α 相晶粒平均尺寸降到 17 μm , 晶粒内部和晶界处析出化合物; Ti-4Fe-B 合金 α 相晶粒平均尺寸细化到 15 μm , 粒状及长条状化合物分布在晶粒内部和晶界处; Ti-5Fe-B 合金 α 相晶粒平均尺寸 10 μm , 化合物主要分布在晶界处, 且析出量增加很多。Fe 含量增加影响晶粒尺寸变化可能由于 Fe 与晶界相互作用, 减缓了晶粒边界的生长^[12]。

合金组织具有粗大的原始 β 晶粒, 在原始晶界上清晰的分布有晶界 α 相, 原来 β 晶粒内为片状的 α 束域。在 Fe 含量为 1% 或更多时, 微观组织的相组成为片层 α 、晶界 β 及少量析出化合物(图 3a, 3b), α 相形

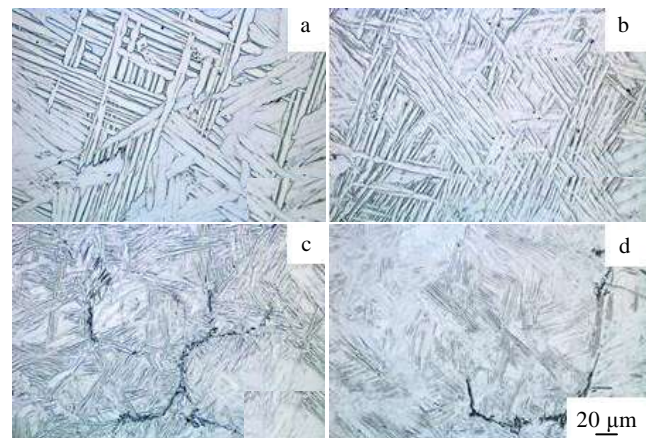


图 3 铸态 Ti-xFe-B 合金的显微组织

Fig.3 Cast Ti-xFe-B alloy microstructures: (a) $x=1$, (b) $x=2$, (c) $x=4$, and (d) $x=5$

态为长而粗大的板条状, Fe 含量为 3% 时, 微观组织形貌与 2% Fe 含量时的一样, 只是 α 片层更薄; 在 Fe 含量为 4%, 微观组织的相组成为片层 α 、晶界 β 及析出化合物(图 3c), α 相形态为长条状; 在 Fe 含量为 5% 时, 微观组织的相组成为薄片层 α 、 β 相及析出化合物, α 相形态细化为短而细的条状, β 相含量增加明显(图 3e)。钛合金的力学性能主要取决于合金的微观组织状态, 因此, 要想改善一个钛合金的力学性能, 那么改善钛合金的微观组织是一种重要的手段。

Ti-xFe-B 合金系列中由于加入了 Fe 与 B 元素, 合金微观组织中可能会析出 TiB 相和 TiFe 相。图 4 为 Ti-xFe-B 合金系列的扫描电镜照片。由图可以看出, 析出化合物有长条状和颗粒状的 2 种形态。析出的化合物在晶界上和晶粒内部均有分布, 在晶界上多为长条状, 而在晶粒内部颗粒状和条状 2 种都有分布。

从 SEM 照片上可以看出: 几种合金的微观组织结构是相似的, 均是 α 片层结构, 且均有析出黑色化合物。当 Fe 含量为 1%~3% 时, 析出物在合金中分布均匀, 且析出量越来越多; 当 Fe 含量为 4% 时, 析出物在晶界上成聚集状析出, 5% Fe 含量时也具有此规律。利用能谱分析对黑色化合物的成分分析数据如表 1 所示。由于 Fe 是 β 共析元素, 且在 β -Ti 中不是无限而是有限互溶, 在钛合金中易发生偏析现象^[13], 且 Fe 元素含量越高, 偏析程度越严重。Ti-xFe-B 合金系列由于 Fe 元素加入量的增加, 析出化合物中 Fe 元素比重也上升, 且在组织中分布范围更广。正是由于 β 稳定元素 Fe 含量的增加, 稳定 β 相能力增强; 同时由于 Fe 与晶界相互作用, 减缓了晶粒边界的生长; 所以合金晶粒得到了进一步的细化。

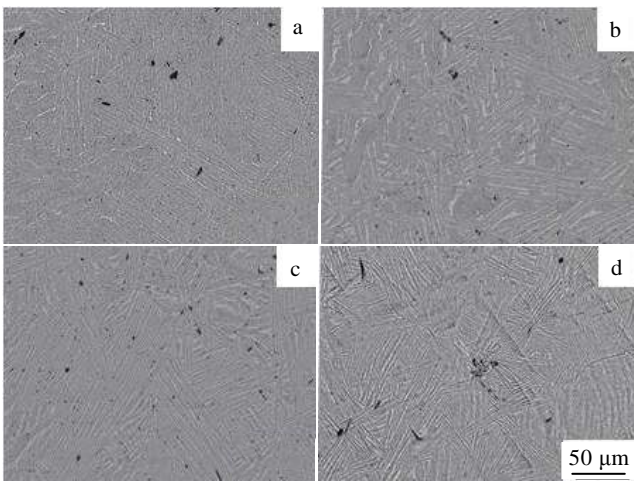


图 4 铸态 Ti-xFe-B 合金的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of cast alloy Ti-xFe-B: (a) $x=1$, (b) $x=2$, (c) $x=3$, and (d) $x=4$

表 1 Ti-xFe-B 合金析出化合物的化学成分

Table 2 Chemical composition of precipitated compound of Ti-xFe-B alloy

x	$\omega/\%$			at%		
	Ti	Fe	B	Ti	Fe	B
1	85.74	0.41	13.85	58.14	0.24	41.62
2	84.77	0.51	14.72	56.36	0.29	43.35
3	83.32	0.73	15.95	53.89	0.4	45.71
4	83.83	0.83	15.34	54.97	0.46	44.57
5	94.05	1.28	4.67	81.20	0.95	17.85

2.2 力学性能分析

图 5 为 Fe 含量对 Ti-xFe-B 合金系列的维氏硬度影响。从图中可以看出, Fe 含量为 1% 的合金维氏硬度约为 2080 MPa, 而随着合金中 Fe 含量的增加, 合金硬度变化趋势呈逐步上升, Fe 含量为 5% 的合金维氏硬度约为 3030 MPa。在 β 稳定元素中, Fe 是在钛合金中以间隙元素固溶于 hcp 结构的 α -Ti 晶格中, 对 α 相具有固溶强化效果^[14]。合金中添加元素起强化作用的主要因素是添加的合金元素与主元素 Ti 间存在着原子直径、弹性模量及原子价等方面的差异, 这些差异之和即是因合金元素的加入引起的总弹性能量的变化, 而引起总弹性能量的变化越大, 则对合金强化效果越明显^[15]。吴欢^[16]等人研究也发现, 在钛中加入 Fe 元素, 合金硬度随着 Fe 含量的增加而增加。

Ti-xFe-B 合金系列的应力应变曲线及室温拉伸性能数据如图 6 及表 2 所示。在 Fe 含量为 1% 时, 铸造状态下合金的抗拉强度是 502 MPa, 屈服强度是 450 MPa; 随着 Fe 含量的增加, 抗拉强度变化呈上升趋势; Fe 含量为 5% 时, 铸造状态下的抗拉强度可达到 834 MPa, 同时屈服强度上升至 727 MPa。但随合金中 Fe 元素含量的上升, Ti-xFe-B 合金系列的断裂伸长率由 1% Fe 含量时的 19.4% 下降至 5% Fe 含量时的 7.9%; 而且 Ti-xFe-B 合金系列的断面收缩率由 1% Fe 时的

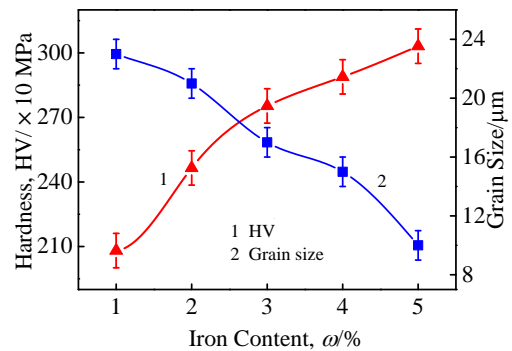


图 5 铸态 Ti-xFe-B 合金的维氏硬度曲线及 α 晶粒尺寸
Fig.5 Vickers hardness and α grain size curves of cast alloy Ti-xFe-B

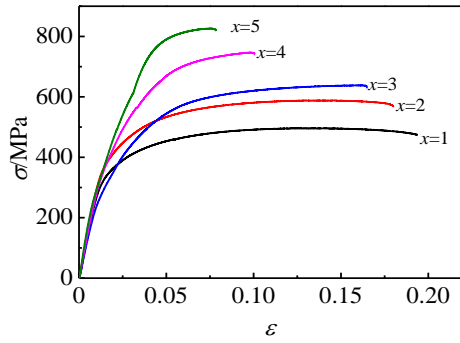


图 6 铸态 Ti-xFe-B 合金的应力应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of cast Ti-xFe-B alloy

表 2 铸态 Ti-xFe-B 合金的室温拉伸性能

Table 2 Room temperature tensile properties of cast Ti-xFe-B

x	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A/%	Z/%
1	502	450	19.4	30.4
2	591	534	18.0	20.9
3	662	593	16.5	15.2
4	746	673	10.1	12.4
5	834	727	7.9	9.5

30.4%下降至 5% Fe 时的 9.5%。随合金中 Fe 元素含量的增加,合金的强度上升明显,但塑性下降幅度也很大。

随 Fe 含量的上升,合金的 R_m 与 $R_{p0.2}$ 逐渐增加,这是由于晶粒尺寸下降,所以晶粒细化导致强度上升;Ti-xFe-B 合金系列的抗拉强度与塑性变化趋势相反,合金塑性越来越差,可能是由于 Fe 元素在钛合金中易发生偏析现象,导致 β 斑的形成引起塑性下降。造成塑性下降的原因主要是 β 晶界和晶界 α 膜,在 β 斑区内晶界 α 的存在导致长的软相区域,在拉伸变形时,软相 α 优先变形,但因时效 β 基体的强度高,导致大的塑性变形分布于相当小的体积之中,在时效 β 基体未达到屈服之前,晶界 α 已产生较大的变形。因此,长的滑移区域,高的应力集中和局部塑性应变均产生于 β 斑区内的晶界三角点上^[17,18]。空洞首先在 β 斑点内的晶界上形核,继而长大连接、沿晶界扩展,最后导致晶界断裂。

从工程的角度来看,合金体系中 Fe 的均匀性分布是个很重要的问题。在任何过程引起的偏析发生,都会诱导材料发生脆性断裂的趋势。合金的研究是追求强度和塑性的良好匹配,所以 Fe 含量从 3% 至 4% 时的合金具有更大的开发潜力。

2.3 断口形貌分析

Ti-xFe-B 合金室温拉伸断口微观形貌如图 7 所示。从断口的宏观形貌上可以看到,断口表面平整,都无

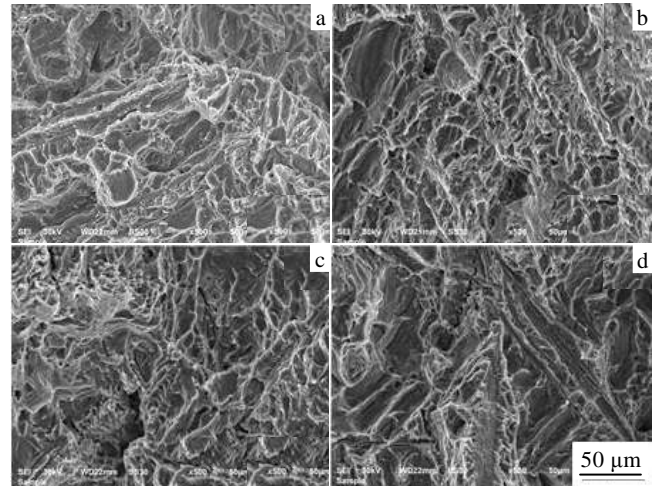


图 7 铸态 Ti-xFe-B 合金室温拉伸断口微观形貌

Fig.7 Tensile fracture morphologies of cast Ti-xFe-B alloy at room temperature: (a) x=1, (b) x=2, (c) x=3, and (d) x=4

明显颈缩现象,宏观断面上呈沿晶断裂,可见二次裂纹,断裂起源位置明显。从微观断口(图 7a~7c)上可以看出,断面上有大小不等的韧窝,且韧窝越来越浅,断面成沿晶断裂;微观断口(图 7d)的断面上有解理平面,还可以看到大量的长条状断裂平面,经对比分析,长条状断面是与合金显微组织中片层状 α 相对应,可见合金的断裂是沿片层状 α 相进行的。但图中也有大量的浅韧窝存在,为混合型断裂。

3 结 论

1) Ti-xFe-B 合金的相组成为 α 相和 β 相。随着 Fe 含量增加,晶粒尺寸成下降趋势,5%Fe 时可达 10 μm 。Fe 含量 1%~5% 时,合金组织主要由片层 α 和少量 β 相组成。析出化合物显示 Fe 偏析程度越来越严重。

2) Ti-xFe-B 合金系列随着 Fe 含量(1%~5%)的增加,合金的维氏硬度值从 2080 MPa 上升到 3030 MPa;合金的抗拉强度由 502 MPa 增加至 834 MPa;但塑性随之下降,断面收缩率从 32.1% 下降至 9.5%,断裂伸长率由 19.4% 下降到 7.9%。

3) 合金拉伸断口是塑性断裂,但韧窝深度越来越浅,大小越来越小,而且由于组织中片层状 α 相,出现了长条状断面。

4) Fe 含量从约 3% 至 4% 的合金具有更大的开发潜力。

参考文献 References

- [1] Shang G Q, Wang X N, Fei Y et al. *Materials Science Forum* [J], 2013, 747: 919

- [2] Li Zhen(李 珍), Sun Jianxin(孙建科). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S3): 973
- [3] Zhu K, Gui N, Jiang T *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2014, 45(4): 1761
- [4] Robertson I M, Schaffer G B. *Powder Metallurgy*[J], 2010, 53(2): 146
- [5] Hurlless B E, Froes F H. *Advanced Materials & Processes*[J], 2002, 160(12): 37
- [6] Zhao Yongqig(赵永庆), Li Yuelu(李月璐), Wu Huan(吴 欢), *et al. Chinese Journal of Rare Metal*(稀有金属)[J], 2004, 28(1): 66
- [7] Gunawarman B, Niinomi M, Akahori T *et al. Materials Science and Engineering: C*[J], 2005, 25(3): 304
- [8] Esteban P G, Ruiz-Navas E M, Gordo E. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(21): 5664
- [9] Ho W F, Pan C H, Wu S C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 472(1): 546
- [10] Xie Yongsheng(谢永盛), Xu Chunhui(徐纯辉). *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2014, 10: 093
- [11] Lin D J, Lin J H C, Ju C P. *Biomaterials*[J], 2002, 23(8): 1723
- [12] Lin D J, Lin J H C, Ju C P. *Materials Chemistry and Physics* [J], 2002, 76(2): 191
- [13] Zhou Yigang(周义刚), Yu Hanqing(俞汉清), Zhang Hengbi(张恒毕) *et al. Journal of Northwestern Polytechnical University*(西北工业大学学报)[J], 1990(3): 425
- [14] Fan Yajun(樊亚军), Cao Jimin(曹继敏), Yang Huabin(杨华斌) *et al. Hot Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2013, 38(3): 21
- [15] Khorev A I. *Metal Science and Heat Treatment*[J], 1975, 17(8): 701
- [16] Wu Huan(吴 欢), Zhao Yongqing(赵永庆), Ge Peng(葛 鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(S): 14
- [17] Yigang Z, Hanqing Y U, Weidong Z, *et al. Acta Metall Sin*[J], 28(12): 23
- [18] Terlinde G T, Duerig T W, Williams J C. *Metallurgical Transactions A*[J], 1983, 14(10): 2101

Effect of Fe Content on Microstructure Evolution and Mechanical Properties of as-cast Ti-xFe-B Alloy

Zhang Yao, Chang Hui, Li Guangzhou, Dong Yuecheng, Cui Yuwen, Zhou Lian

(Institute for Advanced Metallic Materials, Nanjing Technology University, Nanjing 210009, China)

Abstract: The effect of Fe content on microstructure evolution and mechanical properties of as-cast Ti-xFe-B ($x=1\sim 5$, wt%) alloy was investigated by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Vickers hardness tester and electronic tensile testing machine. The results show that when the Fe content is below 3 wt%, the structure of as-cast Ti-xFe-B alloy is mainly α lamellar. With the increase of Fe content, the β phase increases significantly. Meanwhile, with increasing Fe content from 1 wt% to 5 wt%, the precipitation of Fe in compound increases, grain size of α -phase decreases by 56.5%. It is found that mechanical properties of as-cast alloy are significantly improved by the addition of Fe into TiB alloy. With the increase of Fe content, Vickers hardness of as-cast alloy is increased by 45.7%, and the tensile strength increased from 502 MPa to 834 MPa. However, the ductility of Ti-xFe-B alloy decreases significantly, reduction rate decreases from 30.4% to 9.5%, and elongation at break long rate falls from 19.4% to 7.9%. The results show that when the Fe content is in the range of 3 wt%~4 wt%, the alloy can achieve the best match between strength and plasticity with greater potential for development.

Key words: Fe content; low cost; cast alloy microstructure evolution; mechanical properties

Corresponding author: Chang Hui, Ph. D., Professor, Institute for Advanced Metallic Materials, Nanjing Technology University, Nanjing 210009, P. R. China, E-mail: ch2006@njtech.edu.cn