

# 高温钛合金的热稳定性研究进展

朱培亮<sup>1</sup>, 辛社伟<sup>1,2</sup>, 毛小南<sup>1,2</sup>, 张思远<sup>2</sup>, 刘卓萌<sup>1</sup>, 党博豪<sup>3</sup>

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 高温钛合金主要用于制作航空发动机压气机叶盘、叶片、机匣等耐高温部件, 在应用环境中其热稳定性是最重要的特性指标之一。介绍了近些年来高温钛合金在使用过程中热稳定性的研究进展, 并从合金元素的选择与添加原则、热加工及热处理3个方面对高温钛合金组织稳定性和力学性能的影响进行论述, 最后对高温钛合金的研究方向进行了展望。

**关键词:** 高温钛合金; 热稳定性; 成分控制; 热处理; 热加工

中图分类号: TG146. 23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2023)01-042-07

## Research Progress on Thermal Stability of High Temperature Titanium Alloys

Zhu Peiliang<sup>1</sup>, Xin Shewei<sup>1,2</sup>, Mao Xiaonan<sup>1,2</sup>, Zhang Siyuan<sup>2</sup>, Liu Zhuomeng<sup>1</sup>, Dang Bohao<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

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

(3. College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** High temperature titanium alloy is mainly used to make high temperature resistant components such as aeroengine compressor blade disc, blade and casing, and its thermal stability is one of the most important characteristic indexes in the application environment. In this paper, the research progress of thermal stability of high temperature titanium alloy during its application in recent years is introduced. The influence of alloying elements selection and addition principle, hot working and heat treatment on the microstructure stability and mechanical properties of high temperature titanium alloy is discussed. Finally, the research direction of high temperature titanium alloy is prospected.

**Key words:** high temperature titanium alloy; thermal stability; component control; heat treatment; hot working

钛合金具有低密度、高比强度、耐蚀耐热等诸多优点, 在航空航天工业得到广泛应用。然而, 航空发动机工况复杂, 工作时温度可达 600 °C 以上<sup>[1-3]</sup>, 在这种高温、长时工作的苛刻要求下, 发动机工作的可靠性尤为重要。

钛合金的使用温度取决于其热强性和热稳定性, 热强保证其在高温使用条件下不至于因强度失效而导致事故, 热稳定保证其在高温条件下保持自身组

织稳定, 不至于因组织变化或析出第二相而使构件失效<sup>[4]</sup>。其中, 热稳定性是指合金在高温暴露下能保持自身性能稳定的能力, 通常用室温拉伸性能和断裂韧性来表征<sup>[6]</sup>, 是衡量发动机工作可靠性的主要指标之一, 与热强性共同决定钛合金的使用温度。热稳定性又包含组织稳定性和表面稳定性 2 方面。组织稳定性是指在使用过程中组织和结构不发生变化的倾向, 一旦过饱和的  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\alpha'$  等亚稳定相发生等温分解, 对热稳定性的影响是不可预估的, 故对高温钛合金热稳定性的研究实际上是对其组织的研究。从现有研究来看, 通过添加合金元素可以保证

收稿日期: 2022-07-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(52071275)

通信作者: 辛社伟(1978—), 男, 教授级高工。

热强性, 但合金元素含量过多会增加第二相的析出趋势, 给热稳定性带来损害<sup>[5]</sup>。

为此, 从合金元素和加工工艺 2 方面综述了近年来关于钛合金组织热稳定性的研究, 以期制备具有优良热稳定性、热强性和更高使用温度的高温钛合金提供参考。

## 1 合金元素对热稳定性的影响

纯钛具有优异的热稳定性, 但抗拉强度低是其固有短板, 为了满足实际生产中的各项要求, 需要定量加入一些合金元素。依据对  $\beta$  相转变温度的影响, 可将合金元素分为 3 类:  $\alpha$  相稳定元素 Al、B、C、O、N 等, 中性元素 Sn、Zr 等,  $\beta$  相稳定元素 Mo、V、Nb、Fe、Cr、Si 等<sup>[7]</sup>。依据元素自身特性以及对合金性能的影响, 目前已形成了近  $\alpha$  型 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si 高温钛合金体系<sup>[8]</sup>。多元元素在协同改善钛合金机械性能, 使合金保持良好热强性的同时, 还可避免合金在长时间热暴露下因析出物增多而引起的组织改变, 即合金在满足热强性要求的同时还能够保持一定的热稳定性<sup>[9]</sup>。

### 1.1 $\alpha$ 相稳定元素

在高温钛合金中, Al 是不可或缺的合金元素, 其作用有以下几点: ① 提高钛合金的室温和高温强度; ② 提高钛合金的高温抗氧化性能; ③ 降低钛合金的密度<sup>[7]</sup>。Al 在钛合金中的存在方式有 2 种, 一种是以固溶方式存在, 起到固溶强化的作用; 另一种以析出物的形式存在, 即  $\alpha_2$  有序相,  $\alpha_2$  相虽然能够起到强化作用, 但其尺寸、存在位置、分布情况会严重影响合金的热稳定性<sup>[10]</sup>。

为表征合金中  $\alpha_2$  相的析出倾向, Rosenberg 等<sup>[4]</sup>提出了铝当量计算公式, 具体如下:

$$[\text{Al}]_{\text{当}} = [\text{Al}] + [\text{Sn}]/3 + [\text{Zr}]/6 + [\text{O} + 2\text{N} + \text{C}] \times 10$$

$$\text{或} \quad [\text{Al}]_{\text{当}} = [\text{Al}] + [\text{Sn}]/3 + [\text{Zr}]/6 + [\text{Si}] \times 4$$

显而易见, 铝当量越低,  $\alpha_2$  相析出倾向越低, 合金的热稳定性越好。一般控制  $[\text{Al}]_{\text{当}} \leq 8\%$ , 使得合金中不会析出  $\alpha_2$  相, 以保证热稳定性满足使用要求。

李东等<sup>[11-13]</sup>采用  $\sum N_i f_i^\alpha$  表征各合金元素和热稳定性的关系, 其中  $N_i$  代表第  $i$  个元素的价电子数,  $f_i^\alpha$  代表第  $i$  个元素在  $\alpha$  相中的原子数分数。元素的电子浓度和  $\text{Ti}_3\text{X}$  相界之间存在着一定的关系, 在进行合金设计时, 根据电子浓度、热暴露时间、使用

温度确定平均电子浓度值  $N_p$ , 使  $\sum N_i f_i^\alpha \leq N_p$ , 便可以使合金在充分合金化保证强度的前提下, 确保不析出  $\text{Ti}_3\text{X}$  相以满足热稳定性的要求。

$\alpha_2$  相通常在长期时效或热暴露过程中析出<sup>[14]</sup>, 其析出形式主要为共格析出, 与基体存在一定的取向关系, 目前发现的有  $(0001)_{\alpha_2} // (0001)_{\alpha} < \bar{1}1\bar{2}0 >_{\alpha_2} // (\bar{1}1\bar{2}0)_{\alpha}$  等<sup>[15]</sup>。Zhang 等<sup>[16]</sup>在研究 Ti-6-22-22 合金热稳定性时发现, 经过三重热处理后形成的细小  $\alpha_2$  相不会影响合金的力学性能, 而粗大的  $\alpha_2$  相会造成力学性能严重下降。崔文芳等<sup>[17]</sup>在研究 IMI834 钛合金的热稳定性时发现, 经过 600 °C/100 h 热暴露后, 基体析出均匀弥散分布的  $\alpha_2$  相, 平均尺寸约为 8.8 nm; 当热暴露温度升高至 750 °C 时,  $\alpha_2$  相尺寸大幅增加, 合金伸长率由 10.9% 剧烈下降至 6.7%, 热稳定性明显降低。Li 等<sup>[18]</sup>在研究 Al 对 TA29 钛合金热稳定性的影响时发现, 热暴露 8 h 后, 能够观察到大量直径 < 0.5 nm 的球形  $\alpha_2$  相, 这些  $\alpha_2$  相以共格方式从基体中析出; 随着热暴露时间的延长,  $\alpha_2$  相发生粗化, 100 h 后  $\alpha_2$  相长大至 8 nm, 500 h 后形状过渡为纺锤状, 此时合金虽然保持了一定的塑性, 但断裂韧性显著降低。

$\alpha_2$  相的析出行为也受到其他元素的协同影响。Xu 等<sup>[19]</sup>在研究 W 元素对 Ti-6.5Al-2Sn-4Hf-2Nb 合金影响时发现, 热暴露过程中 W 会影响  $\alpha$  相与  $\beta$  相中元素的再分配。随着热暴露时间的延长, W 在  $\beta$  相中富集, 同时使 Nb 在  $\alpha$  相中富集,  $\alpha$  相中 Nb 元素的增多使得晶格畸变程度增加, 抑制了  $\alpha_2$  相的析出, 减缓了有序化进程。另外, W 还能细化  $\alpha_2$  沉淀相, 添加 4% 的 W 可使  $\alpha_2$  沉淀相长轴方向由 33 nm 降低至 21 nm, 短轴方向由 20 nm 降低至 14 nm, 从而减小  $\alpha_2$  相对合金塑性的影响, 使合金的热稳定性提升。张尚洲等<sup>[20]</sup>研究发现, 高温钛合金中加入 C 元素时会形成树枝状的  $\text{Ti}_3\text{AlC}$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}$  或有序  $\text{Ti}_2\text{C}$  碳化物, 碳化物的存在减缓了热暴露过程中  $\alpha_2$  相的形成, 提高了钛合金的热稳定性。另外, C 元素的加入扩大了两相区温度范围<sup>[21]</sup>, 使得合金在  $\alpha + \beta$  两相区热处理时 Al 元素的偏析行为发生变化, 促使 Al 在初生  $\alpha$  相和  $\beta$  相分布得更加均匀, 降低了  $\alpha_2$  相的析出量, 从而提高了合金的热稳定性。

### 1.2 中性元素

高温钛合金中添加的中性元素主要是 Sn 和 Zr, 与其他元素一起加入可以起到补充强化的作用。Zr

和 Si 之间有着很强的结合力, 故 Zr 影响着 Si 在基体中的分布。在高温钛合金中, 硅化物中一般会富集 Zr, 形成  $(\text{Ti}, \text{Zr})_5\text{Si}_3$  化合物, 且 Zr 在 Ti 中的扩散速率比 Si 小, 因此在长时间的热暴露过程中硅化物的形核长大速率取决于 Zr<sup>[22]</sup>。TC11 钛合金中含有 Zr 和 Si 元素, Zr 能够置换出  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  中的少量 Ti, 使析出物变为均匀分布且错配系数更小的  $(\text{Ti}, \text{Zr})_5\text{Si}_3$ , 大幅降低 Si 的不利影响, 使得合金具有良好的热稳定性<sup>[23]</sup>。Zr 对 Ti-1100 合金中硅化物的析出也有很大影响, 随着 Zr 含量的增加, Si 的溶解度降低, 硅化物析出倾向增加, 析出位置由  $\beta$  相逐渐转移到  $\alpha$  相<sup>[24]</sup>。目前鲜有关于 Sn 元素对高温钛合金热稳定性影响的报道。

### 1.3 $\beta$ 稳定元素

在高温钛合金中, 添加的  $\beta$  稳定元素有 Mo、Si 等。Mo 本身并不会形成析出物, 主要起固溶强化、细化晶粒和改善合金热加工性能的作用。高含量的 Mo 会促进  $\alpha_2$  相的析出, 改变合金的断裂方式, 当 Mo 含量达到 3% 时, 合金的热稳定性迅速降低, 断裂方式转变为脆断<sup>[25]</sup>。不同的合金有着不同的最佳 Mo 含量。Mo 含量一般控制在 1% 以下, 以避免因含量过高促进  $\alpha_2$  相析出, 导致蠕变性能与热稳定性失调。Ti-5.5Al-4.0Sn-3.4Zr-0.3Nb-1.0Ta-0.45Si-0.8W-xMo 合金的最佳 Mo 含量为 0.6%, 其在 650 °C/100 h 高温暴露后的伸长率为 5.5%, 比不含 Mo 时高出 2%<sup>[26]</sup>。

Si 在合金中有 2 种存在形式, 一种是固溶形式, 其在  $\alpha$  相中的固溶度仅为 0.45%, 而在  $\beta$  相中的固溶度达到 3%; 另一种是以析出物的形式存在, 主要为  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Ti}_6\text{Si}_3$  等<sup>[27-29]</sup>。大量研究<sup>[15,18,30]</sup>表明, 硅化物会优先在两相区边界或  $\alpha$  基体的位错密集处形核长大, 其与基体没有固定的位向关系, 形状多为球状、纺锤状。

曾立英等<sup>[30]</sup>在研究 Si 对 Ti-600 合金热稳定性的影响时发现, 尺寸微小且均匀分布的硅化物可以提高合金的力学性能, 尺寸较大且分布不均的硅化物则会降低合金的力学性能。TA29 钛合金中含有一定量的 Si, 在热暴露过程中硅化物首先会在  $\alpha$  片层内形核长大, 并逐渐由球形转变为椭球形<sup>[16]</sup>。热暴露初期形成的细小硅化物可以阻止片层间的滑动, 维持合金的热稳定性, 但随着热暴露时间的增加, 长大的硅化物导致位错缠结堆积加重, 并诱发产生微

裂纹, 极大降低合金的塑性和断裂韧性, 热稳定性急速下降。

高温钛合金中加入的 Nb、Mo、Tc 等元素均能吸附 Si 元素, 提高 Si 的固溶作用, 延缓基体硅化物的析出<sup>[31]</sup>。而 C 的加入能够增加 Si 在基体中的溶解度, 使硅化物的析出数量和尺寸减小, 在高温处理时, 还能使硅化物分布的更为均匀, 更有利于合金的热稳定性<sup>[20]</sup>。

造成合金热稳定性降低的主要因素是  $\alpha_2$  相还是硅化物, 目前尚无定论。蔡建明等<sup>[15]</sup>认为, 导致合金热稳定性下降的主要因素是  $\alpha_2$  相的析出。在一些过时效合金中, 当  $\alpha_2$  相重溶而硅化物仍然大量存在时, 合金的塑性会明显提升。辛社伟等<sup>[32]</sup>在研究 Ti600 合金在 600 °C 下的组织热稳定性时, 得出了和蔡建明相同的结论, 即在  $\alpha_2$  相与硅化物协同降低合金塑性的过程中,  $\alpha_2$  相的影响起主要作用。而另一种观点认为, 硅化物对合金塑性下降起主要作用, 在高温处理时硅化物发生溶解, 合金塑性提升<sup>[33]</sup>。

### 1.4 稀土元素

高温钛合金中添加的稀土元素主要有 Gd、Nd、Y、Er 等。邓炬等<sup>[34]</sup>在研究 IMI829 钛合金时发现, 添加 Gd 元素可以提高蠕变性能和热稳定性。Gd 原子与基体中的 O 结合, 形成稳定细小的氧化物弥散分布在基体中, 既可以阻止  $\alpha_2$  相的析出, 又能分散析出硅化物, 因此极大提高了合金的热稳定性。在高温钛合金中添加 Y 元素具有同样的作用<sup>[35]</sup>。丁蓓蓓等<sup>[36]</sup>在对新型 600 °C 高温钛合金 Ti-Al-Zr-Sn-Mo-Nb-Si-0.8Nd 进行研究时发现, Nd 元素的存在细化了合金晶粒, 使晶粒尺寸由 200  $\mu\text{m}$  减至 100  $\mu\text{m}$ 。Nb 元素还能与基体中的 O 和 Sn 原子结合, 降低合金的铝当量和平均电子浓度, 从而抑制  $\alpha_2$  相析出, 提高合金的热稳定性。Ti60 合金中 Nd 元素的作用亦是如此<sup>[37]</sup>。韩鹏等<sup>[38]</sup>研究发现, 在 Ti-6Al-2.5Sn-4Zr-0.3Mo-1Nb-0.35Si 合金中添加 Er 元素后虽然能够形成稀土氧化物, 但氧化物尺寸较大, 且分布不均匀, 并不能抑制  $\alpha_2$  相和硅化物的析出, 因而不能有效提高合金的热稳定性。

## 2 加工工艺对热稳定性的影响

高温钛合金的使用性能还取决于合金的显微组织形态, 而组织形态又取决于合金的热处理和热加

工过程<sup>[39]</sup>。高温钛合金在经过热处理或热加工后,可以得到等轴、网篮、双态和片层组织等典型组织<sup>[7]</sup>。研究表明,等轴和双态组织的热稳定性好,片层组织的热稳定性差。因此,研究高温钛合金在高温作用下的组织转化以及析出物特征对提高合金性能至关重要。

## 2.1 热处理

高温钛合金中所使用的热处理主要是固溶时效,也称为双重退火。根据文献[40],称为固溶时效更为准确。对于近 $\alpha$ 型钛合金来说,固溶温度越高,初生 $\alpha$ 相的含量越低,导致塑性变形能力越差,热稳定性下降,因此低的固溶温度有助于提高合金的热稳定性。段锐等<sup>[41]</sup>分别在1000、1020℃对近 $\alpha$ 型TG6钛合金进行2h固溶处理,在750℃进行2h时效处理,最后进行600℃/100h热暴露,发现较低温度固溶的样品在热暴露后塑性降低率更低,对应着更优良的热稳定性。对于 $\beta$ 型钛合金,应采用低的固溶温度,这是因为高的固溶温度使得合金中 $\alpha$ 相的析出量增多,甚至连接成网状,晶界的连续性被破坏,使得合金在热暴露中的热稳定性下降。赵红霞等<sup>[42]</sup>研究了固溶温度对 $\beta$ 型Ti-35V-15Cr-0.15Si-0.05C合金热稳定性的影响。结果表明,850℃/1.5h固溶处理后,合金再经540℃热暴露后塑性几乎没有损失,而经950℃/1.5h固溶处理后塑性降低约20%。对于两相钛合金,应在单相区固溶处理。储茂友等<sup>[43]</sup>研究发现,在单相区固溶处理的BT25y高温钛合金,经700℃/200h热暴露后析出的硅化物均匀细小,且随着固溶温度的提高,析出的硅化物尺寸越来越大。

时效温度和时间对高温钛合金的热稳定性也有影响。王旭等<sup>[44]</sup>分别在700℃和750℃对Ti65合金进行了5h的时效处理,随后进行650℃/100h的热暴露试验,研究了时效温度及时间对热稳定性的影响。结果表明,经热暴露后,750℃时效处理样品的伸长率较700℃时效处理样品降低约1%。在700℃对Ti65合金分别进行2、5、7h时效,随着时效时间的延长,热暴露后合金的伸长率呈现先增加后稳定的趋势。对于Ti-1100合金,在593℃时效166h后就已经析出硅化物,而Ti<sub>3</sub>Al化合物的析出速率较慢,时效1000h后才完全析出<sup>[45]</sup>。

Zhang等<sup>[46]</sup>研究时效处理对Ti-6Al-2Cr-2Mo-2Sn-2Zr合金热稳定性影响时发现,随着时效温度的

升高,断裂韧性有所提高,而延长时效时间则会导致断裂韧性下降;在450℃时效时间即使长达1000h,也不会析出硅化物,而在650℃时效500h时所形成的硅化物尺寸已经达到100~300nm,且这种硅化物没有单一的化学式,成分介于(Ti,Zr)<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>和(Ti,Zr)<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>之间,严重影响合金的力学性能。

赵永庆等<sup>[47]</sup>研究了不同热处理对Ti40合金热稳定性的影响。当仅对Ti40合金进行退火处理时,如分别在700℃和600℃进行4h退火,随后进行500℃/100h热暴露,发现退火温度较高的样品拥有更高的延伸率,即较好的热稳定性;而退火温度对抗拉强度的影响不大。对Ti40合金进行淬火+预时效+时效处理时,淬火温度对热稳定性的影响很大<sup>[48]</sup>。当淬火温度为850℃时,经500℃/100h热暴露后,其延伸率仅为3.5%,相比未热暴露试样(延伸率为15.3%)降低了约70%;在550℃下进行热暴露时,随着热暴露时间的延长,晶界析出相逐渐连成一体,严重影响热稳定性<sup>[47]</sup>。而当淬火温度升高至900℃时,热暴露后合金塑性丧失,热稳定性下降严重。这是因为Ti40合金有着极高的钨当量,较高温度的淬火促进了析出物在晶界的形核与析出,弱化了晶界,加之预时效使得晶界平直化,造成热稳定性降低。

## 2.2 热加工

钛合金通常要经过锻造、轧制等热加工才能满足使用要求,不同的加工方式对合金的热稳定性有着不同的要求。王田等<sup>[49]</sup>研究了热加工方式对Ti-811合金热稳定性的影响。利用精锻、连轧+精锻、连轧3种工艺方式将原料加工成 $\phi 40$ mm的棒材,然后进行适宜的固溶时效处理。研究发现,连轧棒材的延伸率较高,精锻棒材的延伸率较低,但也达到了18%,仅比连轧棒材低3%。经过425℃/100h热暴露后,精锻棒材的延伸率略有升高,连轧+精锻棒材的延伸率几乎不变,而连轧棒材的延伸率略有降低,和精锻棒材持平。经3种加工方式获得的棒材均具有良好的热稳定性,适合在425℃下长时间使用。

纪小虎<sup>[50]</sup>研究了多向锻造对TA15钛合金热稳定性的影响。在经过多向锻造之后,TA15钛合金的 $\alpha$ 相主要为初生 $\alpha$ 相和次生 $\alpha$ 相。一方面,随着锻造道次的增加,晶粒得到了细化,但是在热暴露过程中,初生 $\alpha$ 相会快速长大,使得热稳定性变差。

另一方面,多向锻造后次生 $\alpha$ 相保持着“本征”稳定性,其在热暴露过程中几乎不发生长大,有着很好的热稳定性。

锻造温度对钛合金的热稳定性有很大的影响,对于不同类型的钛合金其规律有所不同。Yang等<sup>[51]</sup>研究了等温锻造温度对 $\alpha+\beta$ 型BT25y钛合金热稳定性的影响,发现锻造温度会影响 $\alpha$ 相的形态与分布,进而影响热稳定性。锻造温度为940℃时,基体中的 $\alpha$ 相发生静态球化,这些细小弥散分布的 $\alpha$ 相能够很好地协调变形,使合金保持良好的热稳定性;但随着锻造温度的升高,等轴 $\alpha$ 晶粒逐渐连接成层片状,堆积在晶界处,打破了 $\beta$ 晶粒的连续性,使得晶粒间的变形协调性降低,合金的热稳定性严重下降。而对于近 $\alpha$ 型钛合金,提高锻造温度可使合金晶粒在热暴露前就保持较大的尺寸,在热暴露过程中晶粒长大十分有限,因此保持着一定的热稳定性<sup>[50]</sup>。Wang等<sup>[52]</sup>研究了锻造温度对Ti-5.8Al-3Sn-5Zr-0.5Mo-1.0Nb-1.0Ta-0.4Si-0.2Er合金热稳定性的影响,发现锻造温度不仅影响初生 $\alpha$ 相的数量,还会影响初生 $\alpha$ 相中球状 $\alpha$ 相和板条状 $\alpha$ 相的分配。经过1000℃锻造后,合金组织由31%的球状 $\alpha$ 相、10%的板条状 $\alpha$ 相和59%的次生 $\alpha$ 相组成,而经过1050℃锻造后则由18%的球状 $\alpha$ 相、22%的板条状 $\alpha$ 相和60%的次生 $\alpha$ 相组成。650℃热暴露试验结果表明,在较高温度下锻造的合金有着更好的热稳定性;热暴露过程中沿 $\alpha/\beta$ 相边界析出的硅化物能够抑制晶界迁移和位错滑移,从而提高材料的热稳定性。

以上研究表明,热加工通过影响不同相的含量与分布来影响高温钛合金的热稳定性。故对于不同的高温钛合金,应当选择与其相适应的热加工工艺来获得多态混合组织,使得热稳定性满足使用要求。

### 3 结 语

针对常规高温钛合金的热稳定性,国内外学者进行了大量的研究,并取得了丰硕的成果,但依旧存在一些问题:①元素对高温钛合金热稳定性的影响是通过研究是否添加该元素来获得的,忽略了所添加元素与合金中其他元素的相互作用;②高温钛合金中合金元素的作用不是孤立单一的,而是多种合金元素之间相互影响的协同作用,要厘清这些元

素的协同作用是比较困难的;③高温钛合金中添加的元素种类多、含量少,在批量生产过程中易出现偏析,难以保证成分均匀化以及有效控制杂质含量,传统的热加工和热处理也很难消除这些影响;④目前对于热稳定性的研究过多的强调结果分析,缺乏对析出物形成过程中扩散效应的理论研究。

因此,可以将高温钛合金的成分控制、热处理及热加工工艺的优化作为下一步研究方向。借助计算机,利用现有钛合金数据库,建立元素含量、热加工及热处理参数与组织稳定性之间的关系。相信随着研究的深入和技术的发展,热稳定性相关问题将会得到妥善解决,高温钛合金将在航空航天中发挥越来越重要的作用。

### 参考文献 References

- [1] Banerjee D, Williams J C. Perspectives on titanium science and technology [J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 844-879.
- [2] 郭鲤,何伟霞,周鹏,等.我国钛及钛合金产品的研究现状及发展前景[J].热加工工艺,2020,49(22):22-28.
- [3] 郭举乐,田永武.600℃高温钛合金的研究进展[J].铸造技术,2020,41(9):894-896.
- [4] 惠松骁,张翥,肖今声,等.高温钛合金热稳定性研究进展—I.组织稳定性[J].稀有金属,1999,23(2):125-130.
- [5] 蔡建明,曹春晓.新一代600℃高温钛合金材料的合金设计及应用展望[J].航空材料学报,2014,34(4):27-36.
- [6] 曾立英,洪权,赵永庆,等.Ti-600合金的热稳定性[J].稀有金属材料与工程,2013,42(11):2253-2256.
- [7] 张翥,王群骄,莫畏.钛的金属学和热处理[M].北京:冶金工业出版社,2009.
- [8] 赵永庆.高温钛合金研究[J].钛工业进展,2001,18(1):33-39.
- [9] Yue K, Liu J R, Zhang H J, et al. Precipitates and alloying elements distribution in near  $\alpha$  titanium alloy Ti65 [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 36: 91-96.
- [10] Radecka A, Coakley J, Vorontsov V A, et al. Precipitation of the ordered  $\alpha_2$  phase in a near- $\alpha$  titanium alloy [J]. Scripta Materialia, 2016, 117: 81-85.
- [11] 李东,刘羽寅,万晓景.钛合金热稳定性研究 I:  $Ti_3X$ 相形成的电子浓度规律[J].金属学报,1984,20(6):

- 375-383.
- [12] 李东, 刘羽寅. 钛合金热稳定性研究 II: 过渡族元素在  $Ti_3X$  相形成中的行为[J]. 金属学报, 1984, 20(6): 384-390.
- [13] 李东, 万晓景. 钛合金热稳定性研究 III: 热稳定性判据及其应用[J]. 金属学报, 1984, 20(6): 391-397.
- [14] Yu T, Wang L, Zhao Y Q, et al. Effects of thermal exposure on cyclic deformation and fracture behavior of Ti600 titanium alloy[J]. International Journal of Fatigue, 2012, 35(1): 31-36.
- [15] 蔡建明, 黄旭, 曹春晓, 等. 近  $\alpha$  型钛合金长时高温暴露过程中显微组织演变及其对热稳定性的影响[J]. 航空材料学报, 2010, 30(1): 11-18.
- [16] Zhang X D, Wieszorek J M K, Baeslack W A, et al. Precipitation of ordered  $\alpha_2$  phase in Ti-6-22-22 alloy[J]. Acta Materialia, 1998, 46(13): 4485-4495.
- [17] 崔文芳, 边为民, 罗国珍, 等. 热暴露对 IM1834 近  $\alpha$  高温钛合金组织和拉伸性能的影响[J]. 航空材料学报, 1997, 17(4): 15-20.
- [18] Li J, Cai J M, Xu Y Q, et al. Influences of thermal exposure on the microstructural evolution and subsequent mechanical properties of a near- $\alpha$  high temperature titanium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 774: 138934.
- [19] Xu Y Q, Fu Y, Li J, et al. Effects of tungsten addition on the microstructural stability and properties of Ti-6.5Al-2Sn-4Hf-2Nb-based high temperature titanium alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 93: 147-156.
- [20] 张尚洲, 刘高峰, 王广东, 等. 碳对高温钛合金组织稳定性的影响[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(5): 149-153.
- [21] 郝孟一, 蔡建明, 杜娟, 等. C 元素对 600  $^{\circ}C$  高温钛合金热处理温度窗口的影响[J]. 材料工程, 2003(7): 20-22.
- [22] 郭涛. Zr 对短时高温钛合金组织和性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [23] 戚延龄. TC11 钛合金的热稳定性及高温蠕变行为的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [24] 徐锋, 李阁平, 杨锐, 等. Zr 含量对 Ti-1100 合金中硅化物析出的影响[J]. 金属学报, 2006, 42(7): 770-776.
- [25] 魏寿庸, 石卫民, 郭佳林, 等.  $\beta$  稳定元素 Mo 对 600  $^{\circ}C$  高温钛合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(专辑1): 120-124.
- [26] 郭佳林, 董燕妮, 岳旭, 等. Mo 对 650  $^{\circ}C$  高温钛合金组织和性能的影响[J]. 有色金属材料与工程, 2018, 39(2): 6-11.
- [27] 于杰, 陈敬超, 闫杏丽. 钛合金中硅化物析出相性能研究进展[J]. 云南冶金, 2003, 32(6): 33-36.
- [28] Zhao E T, Sun S C, Zhang Y. Recent advances in silicon containing high temperature titanium alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 14: 3029-3042.
- [29] 董飞, 何国强, 张贵田. 合金元素 Si 在钛合金中作用的研究进展[J]. 金属热处理, 2007, 32(11): 5-10.
- [30] 曾立英, 洪权, 赵永庆, 等. Si 对 Ti-600 合金热稳定性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(1): 148-152.
- [31] Li Y, Chen Y, Liu J R, et al. Cooperative effect of silicon and other alloying elements on creep resistance of titanium alloys: insight from first-principles calculations[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 30611.
- [32] 辛社伟, 洪权, 卢亚峰, 等. Ti600 高温钛合金 600  $^{\circ}C$  下组织稳定性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(11): 1918-1922.
- [33] Davies P, Pederson R, Coleman M, et al. The hierarchy of microstructure parameters affecting the tensile ductility in centrifugally cast and forged Ti-834 alloy during high temperature exposure in air[J]. Acta Materialia, 2016, 117: 51-67.
- [34] 邓炬, 吴之乐, 杨冠军, 等. 一种稀土改性的先进高温钛合金[J]. 航空材料学报, 1990, 10(1): 1-7.
- [35] 崔文芳, 周廉, 罗国珍, 等. 钇对 Ti-1100 高温钛合金热稳定性和蠕变行为的影响[J]. 中国稀土学报, 1998, 16(3): 237-241.
- [36] 丁蓓蓓, 李伯龙, 韩鹏, 等. Nd 对一种近  $\alpha$  型高温钛合金热稳定性的影响[J]. 热加工工艺, 2011, 40(18): 4-7.
- [37] 邓同生, 李尚, 卢娇, 等. 稀土元素对钛合金蠕变性能影响规律综述[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(6): 94-98.
- [38] 韩鹏. 钇对高温钛合金组织和性能的影响[D]. 北京: 北京工业大学, 2012.
- [39] Zhang J H, Li X X, Xu D S, et al. Recent progress in the simulation of microstructure evolution in titanium alloys[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2019, 29(3): 295-304.
- [40] 辛社伟. 钛合金固态相变的归纳与讨论(VII)——钛合金热处理的归类(续)[J]. 钛工业进展, 2021, 38(6): 37-42.
- [41] 段锐, 蔡建明, 李臻熙. 初生  $\alpha$  相含量对近  $\alpha$  钛合金 TG6 拉伸性能和热稳定性的影响[J]. 航空材料学报, 2007, 27(3): 17-22.

- [42] 赵红霞, 黄旭, 王宝, 等. 热处理对 Ti-35V-15Cr-0.15Si-0.05C 合金热稳定性能的影响[J]. 材料工程, 2013, 41(7): 73-77.
- [43] 储茂友, 惠松骁, 张翥, 等. BT25y 高温钛合金固溶处理及热暴露过程中硅化物的析出机制[J]. 电子显微学报, 2004, 23(2): 168-172.
- [44] 王旭, 李四清, 李臻熙, 等. 时效处理对 Ti65 高温钛合金性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(专辑1): 477-479.
- [45] Rosenberger A H, Madsen A, Ghonem H. Aging effects on the creep behavior of the near-alpha titanium alloy Ti-1100 [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1995, 4(2): 182-187.
- [46] Zhang X D, Evans D J, Baeslack III W A, et al. Effect of long term aging on the microstructural stability and mechanical properties of Ti-6Al-2Cr-2Mo-2Sn-2Zr alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 344 (1/2): 300-311.
- [47] 赵永庆, 辛社伟, 吴欢, 等. 热处理对 Ti40 阻燃钛合金热稳定性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(4): 660-664.
- [48] 辛社伟, 赵永庆, 曾卫东, 等. Ti40 合金 550 °C 热暴露组织和性能演化规律的分析与讨论[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(3): 423-427.
- [49] 王田, 王伟, 李笑, 等. 变形方式对 Ti-811 钛合金棒材组织及性能的影响[J]. 热加工工艺, 2019, 48(9): 186-188.
- [50] 纪小虎. 温热多向锻造 TA15 钛合金微结构演变和综合性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2019.
- [51] Yang X M, Guo H Z, Zhao Z L, et al. Quantitative analysis of the effect of deformation temperature on microstructure evolution and mechanical property of isothermally forged BT25y titanium alloy [J]. Promedia Engineering, 2017, 207: 2167-2172.
- [52] Wang T B, Li B, Wang Z, et al. A microstructure with improved thermal stability and creep resistance in a novel near-alpha titanium alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2018, 731: 12-20.

## 2022 年中国钛、锆产品进出口统计

项 目	进口数量/kg	进口金额/美元	出口数量/kg	出口金额/美元
<b>钛相关产品</b>				
钛矿砂及其精矿	3 466 736 243	1 397 060 726	22 162 861	41 515 407
钛的氧化物	6 408 095	40 897 713	62 142 678	154 292 165
钛白粉	123 093 367	444 566 982	1 405 822 062	3 833 767 544
海绵钛	11 364 433	99 167 692	1 919 839	15 209 358
其他锻轧钛及钛制品	1 558 986	25 275 055	630 149	10 847 152
钛粉末	199 306	3 828 984	547 815	9 059 049
钛条、杆、型材及异型材	1 977 489	96 764 337	8 697 986	209 990 236
钛丝	318 914	28 459 036	1 125 365	27 703 346
厚度≤0.8 mm 的钛板、片、带、箔	2 369 560	46 875 197	1007 175	27 680 416
厚度>0.8 mm 的钛板、片、带	1 148 314	56 304 694	8 115 216	199 773 269
钛管	844 829	23 448 338	3 917 831	115 039 230
其他锻轧钛及钛制品	820 476	300 368 224	3 449 997	178 911 696
<b>锆相关产品</b>				
锆矿砂及其精矿	1 215 786 142	1 404 765 790	24 642 782	54 641 957
锆的氯化物及氢氧基氯化物	2964	14 601	56 948 803	197 973 456
碳酸锆	11	360	13 706 352	63 188 139

来源: 海关信息网