

Ti-V-Cr 系阻燃钛合金应用研究进展

曹京霞, 黄旭, 弭光宝, 沙爱学, 王宝

(北京航空材料研究院 先进钛合金航空科技重点实验室, 北京 100095)

摘要: 阻燃钛合金是为了应对航空发动机钛火隐患而研制高温结构材料。经过近十年的发展,研发出 500℃ (Ti40)和 550℃ (TF550)两个耐温级别的 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金,并且在 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金工业铸锭熔炼、挤压开坯、棒材锻造及环锻件轧制等工艺技术方面取得了较大进展。通过拓展摩擦点火实验技术,建立了以 $P-c_e$ 曲线定量表征钛合金抗点燃性能的测试方法,测试结果表明,Ti40 与 TF550 阻燃钛合金具有接近的抗点燃性能。综合考虑原材料成本、综合性能和制造工艺等多方面的因素,Ti40 和 TF550 阻燃钛合金各具优势。

关键词: 阻燃钛合金;铸锭;挤压;环锻件;力学性能;抗点燃性能;发动机钛火

doi:10.11868/j.issn.1005-5053.2014.4.009

中图分类号: TG146.2; V252.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2014)04-0092-06

使用轻质耐高温钛合金材料是提高航空发动机推重比的重要手段,钛合金用量也因此成为衡量发动机先进性的重要指标之一。随着钛合金在航空发动机上应用增加,钛合金着火故障不时出现^[1],特别是进入 20 世纪 70 年代后,一些著名的发动机,如美国的 F404、CF-6、PW4000、前苏联的 D-30 等发动机,在使用或适航试验中均发生过因钛-钛摩擦引发的着火事故。据观测,在高压压气机中,钛合金着火后约 5~10s 即能将机匣烧穿。对钛火的恐惧极大地限制了钛合金在航空发动机上的应用,在高压压气机设计中,尽量避免钛合金转动叶片与机匣、转动叶片与静子叶片等的成对使用。阻燃钛合金是为应对钛火隐患而研制的专用材料,阻燃钛合金在航空发动机上的应用成为发动机防钛火的关键技术之一。

Ti-V-Cr 系阻燃钛合金是目前最具工程意义的航空发动机用功能性结构材料^[2,3],经过近十年的研发,我国在 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金材料、锻件制备及合金抗点燃性能评价方面均取得了较大的进展,为 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金的工程化应用奠定基础。本文中主要论述 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金的铸锭熔炼、热加工、组织控制和抗点燃性能评估等方面的研究进展。

1 合金发展

在 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金中,最具代表性的材料是由美国普惠公司研制的 Ti-35V-15Cr 合金,简称为 Alloy C 合金。Alloy C 合金在美国的四代机动力 F119 发动机上获得大量应用,包括高压压气机静子叶片、内环和喷嘴调节片等零部件^[4]。在 Alloy C 合金基础上,普惠公司还研制了 Alloy C⁺合金^[4,5],通过少量添加 Si、C 元素达到提高合金蠕变性能的目的。

以 Alloy C 合金为基础国内研发了两个耐温级别的 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金。Ti40 合金是西北有色金属研究院研发的 V 含量相对较低的阻燃钛合金^[6],名义成分为 Ti-25V-15Cr-0.2Si,密度为 5.13g/cm³,控制原材料成本是选择 V 含量为 25% 的主要原因之一。该合金的使用温度主要受限于蠕变性能,510℃ 及以上温度其蠕变抗力急剧降低,由此决定了 Ti40 合金为 500℃ 长期使用的钛合金材料,用于承力结构,其使用温度最高不能超过 520℃。

北京航空材料研究院以 Alloy C⁺合金为基础,进一步优化 Ti-35V-15Cr-Si-C 合金的 Si、C 含量,研发出 TF550 合金,密度为 5.33 g/cm³。该合金在 550℃ 仍具有很好的蠕变和持久性能,其使用温度比 Ti40 合金提高了 50℃。表 1 对比了 Ti40 合金和 TF550 合金不同温度的拉伸性能以及不同测试条件下的持久和蠕变性能,表 2 对比了两种合金的热稳定性,表中的数据为试样热暴露后测试的室温拉

收稿日期: 2013-04-30;修订日期: 2014-06-05

作者简介:曹京霞(1968—),女,硕士,高级工程师,主要从事高温钛合金研究,(E-mail)caojingxia@sina.com。

伸性能。可以看出,虽然 TF550 合金密度及原材料成本更高,但其高温性能更有优势。

表 1 Ti40 合金与 TF550 合金的力学性能
Table 1 Mechanical properties of Ti40 and TF550 alloy

Alloy	Tensile properties					Creep rupture properties		Creep properties	
	$T/^\circ\text{C}$	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\delta/\%$	$\psi/\%$	Test conditions	τ/h	Test conditions	$\varepsilon_p/\%$
Ti40	RT	970	942	17.6	29.9	500 $^\circ\text{C}/300\text{MPa}$	>384.82	500 $^\circ\text{C}/250\text{MPa}/100\text{h}$	0.012
	500	797	682	16.0	43.6	520 $^\circ\text{C}/300\text{MPa}$	251.75	510 $^\circ\text{C}/250\text{MPa}/100\text{h}$	0.042
	550	783	678	17.4	50.2	540 $^\circ\text{C}/300\text{MPa}$	53.75	520 $^\circ\text{C}/250\text{MPa}/100\text{h}$	0.628
TF550	RT	1025	964	17.2	33.0	550 $^\circ\text{C}/300\text{MPa}$	340.67	540 $^\circ\text{C}/250\text{MPa}/100\text{h}$	0.030
	550	860	715	20.0	42.5	550 $^\circ\text{C}/400\text{MPa}$	123.50	550 $^\circ\text{C}/250\text{MPa}/100\text{h}$	0.075

表 2 Ti40 与 TF550 合金的热稳定性
Table 2 Thermal stability of Ti40 and TF550 alloys

Alloy	Exposure conditions	Tensile properties at RT			
		σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\delta/\%$	$\psi/\%$
Ti40	500 $^\circ\text{C}/100\text{h}$	1030	1004	10.4	16.0
	520 $^\circ\text{C}/100\text{h}$	1060	1024	4.6	7.0
TF550	540 $^\circ\text{C}/100\text{h}$	1027	1010	3.4	4.7
	550 $^\circ\text{C}/100\text{h}$	1036	975	7.6	11.2

2 制备工艺与组织控制

2.1 铸锭制备

Ti40 及 TF550 合金的 V, Cr 总量分别达到 40% 和 50%, 制备工业级铸锭首先要考虑的是目标成分控制及铸锭成分均匀性控制的问题。合金元素添加

方式不当、电极布料不合理、真空自耗熔炼工艺参数不合适均易造成微区 V, Cr 元素偏析。研制过程中在 Ti40 合金锻件表面及内部发现的孔洞或开裂与微区成分偏析有很强的相关性。图 1 为 650kg Ti40 合金铸锭制备的环锻件中的孔洞及开裂, 表 3 为孔洞及附近区域能谱分析的结果, 可以看出孔洞部位 V 元素含量明显偏高。

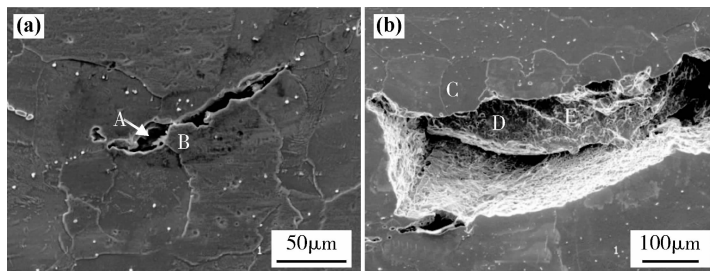


图 1 Ti40 合金环锻件中孔洞及开裂的 SEM 观察结果

Fig.1 SEM results of porosities and cracks in Ti40 ring forging

目前通过采取改进合金元素 V, Cr 的添加方式、电极结构、布料方式以及优化真空自耗熔炼工艺参数等措施, 已制备出规格为 $\phi 620\text{mm}$ 的 3t 级 Ti40 和 TF550 合金铸锭, 铸锭主要元素成分波动非常小。图 2 和图 3 分别为 Ti40 合金和 TF550 合金

$\phi 620\text{mm}$ 铸锭切片 9 点取样成分分析结果, 9 点分布于切片中心、1/3 半径及 2/3 半径处。结果表明, 采用新的铸锭制备工艺, 25% V 和 35% V 的阻燃钛合金铸锭成分均匀性都得到很好的控制。

2.2 热加工

表4为TF550, Ti40以及Ti-6Al-4V合金在1050℃不同应变速率下的热压缩流变峰值应力。从表4可以看出, TF550及Ti40合金的变形抗力显著高于Ti-6Al-4V合金, 应变速率达到 0.01s^{-1} 以上, Ti-V-Cr系阻燃钛合金的变形抗力是Ti-6Al-4V合金的5倍以上, TF550合金的变形抗力较Ti40合金高20%以上。高变形抗力增加热加工变形的难度, 对锻压设备有效载荷也提出了更高的要求。

表3 Ti40合金环锻件孔洞及附近部位能谱分析结果(质量分数/%)

Table 3 EDS results in/near porosities and cracks of Ti40 ring forging(mass fraction/%)

Position	Ti	V	Cr	Si
A	65.85	34.11	0.04	—
B	59.38	26.59	13.77	0.26
C	59.65	26.03	13.92	0.40
D	63.15	29.50	7.10	0.25
E	61.65	29.98	8.16	0.22

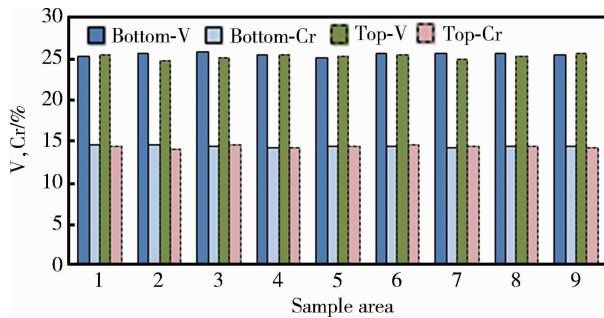


图2 Ti40合金 $\phi 620\text{mm}$ 铸锭的成分

Fig. 2 Chemical composition of Ti40 alloy $\phi 620\text{mm}$ ingot

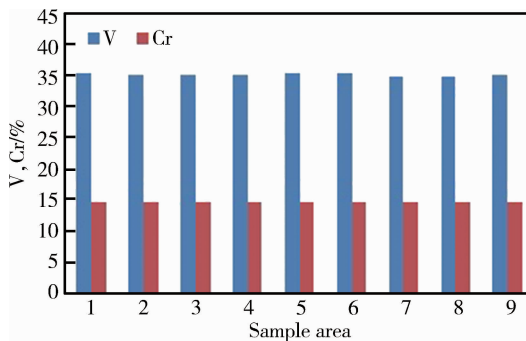


图3 TF550合金 $\phi 620\text{mm}$ 铸锭的成分

Fig. 3 Chemical composition of TF550 alloy $\phi 620\text{mm}$ ingot

除了变形抗力高, Ti-V-Cr系阻燃钛合金铸锭在进行拔长变形时极易开裂, Ti40和TF550合金不能采用常规的钛合金拔长变形的的方式进行铸锭的开坯。采用包套挤压工艺解决了Ti-V-Cr系阻燃钛合

金工业级铸锭开坯的难题。北京航空材料研究院与中国兵器集团公司北方重工联合研制了用于大型钛合金铸锭挤压的挤压垫、冲减器等配套工装, 在北方重工360MN挤压机上完成了多个Ti40合金铸锭及TF550合金铸锭的挤压开坯。这是我国首次将挤压工艺用于钛合金工业级铸锭开坯。采用包套挤压开坯, 不仅实现了由 $\phi 620\text{mm}$ 阻燃钛合金铸锭到 $\phi 300\text{mm}$ 棒材的直接制备, 而且经过挤压变形, 使阻燃钛合金的工艺塑性得到明显改善, 后续坯料改锻时可以直接在快锻机上进行镦粗和拔长变形, 通过反复墩拔变形, 合金的晶粒得到细化且尺寸更加均匀, 为环锻件及厚板的制备奠定基础。目前已制备出外径超过740mm、高度达到320mm的Ti40合金环锻件及厚度为55mm的TF550合金厚板, 用于环类零件的加工以及模锻件的制备。

表4 阻燃钛合金与Ti-6Al-4V钛合金在1050℃不同应变速率下峰值流变应力对比

Table 4 Peak flow stress of burn resistant titanium alloys and Ti-6Al-4V alloys at 1050℃

Alloy	σ/MPa			
	0.001s^{-1}	0.01s^{-1}	0.1s^{-1}	1s^{-1}
TF550(cast)	65	133	309	453
TF550(wrought)	40	105	230	430
Ti40(cast)	38	120	234	295
Ti40(wrought)	36	81	189	330
Ti-6Al-4V(ELI) ^[8,9]	9.1	17.4	31.1	56.0
Ti-6Al-4V ^[8,9]	10.4	17.9	32.3	57.7

2.3 组织控制

Ti40和TF550合金的Mo当量分别达到40和47, 为稳定 β 型钛合金, 其显微组织明显不同于 $\alpha + \beta$ 两相钛合金及近 β 型钛合金。其铸态、锻态以及热处理态的显微组织为同一类型, 主要是 β 晶粒尺寸的差异, 铸、锻态组织均由单相 β 和少量分布于晶内和晶界的第二相构成, 第二相通常为硅化物、碳化物以及 α 相。在不含Al的Ti-V-Cr系合金中形成 α 相主要是由杂质元素氧引起的, 特别是经过高温热暴露后, 在氧含量最高的晶界处易出现 α 相沿晶界连续形成的情况, 从而使热稳定性能显著降低。图4为Ti40和TF550合金的典型金相组织。TF550合金因添加了少量C元素, 铸态组织中碳化物较多呈条状分布(图4c), 锻态时碳化物弥散分布。

对Ti-V-Cr系合金的组织控制主要是对 β 晶粒尺寸的控制, 锻造工艺决定了 β 晶粒尺寸的大小。

研究表明,当 β 晶粒尺寸比较接近时,热处理对室/高温拉伸性能的影响小^[10,11],热处理时析出的第二相,对蠕变、持久及热稳定性有所影响。当热处理制

度,特别是对第二相析出影响较大的时效温度改变时,对热稳定性影响较大^[12-14]。同时高温、高载荷下的第二相的析出也会影响持久和蠕变性能^[15]。

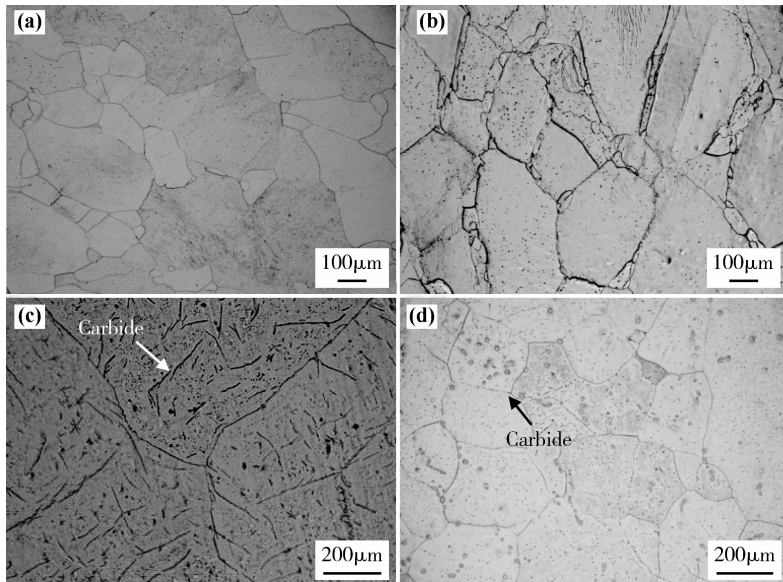


图4 Ti40 和 TF550 阻燃钛合金的典型显微组织

Fig. 4 Typical microstructures of Ti40 and TF550 alloys (a) Ti40-STA; (b) Ti40-500°C/400MPa/80h; (c) TF550-as cast; (d) TF550-wrought + STA

3 抗点燃性能评估

Ti-V-Cr 系阻燃钛合金最佳 V 含量范围在 22%~40%^[16], Ti40 和 TF550 合金中 V 含量均在此范围内,但相差 10%。前面提到,两种 V 含量的阻燃钛合金高温蠕变和持久性能有较大的差异, Ti-V-Cr 系合金作为一种具有抗燃能力的功能性材料, V 对抗燃性能的影响更受关注,也一直是困扰设计选材的技术难题。已开展针对 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金抗燃烧性能及机理的相关研究^[17-19],但缺乏统一的、定量的测试与表征、评价方法。

钛合金部件之间的高能摩擦着火是航空发动机钛火发生的主要模式,以摩擦点火实验技术进行钛合金抗燃烧性能评价是最接近实际工况的测试方法。北京航空材料研究院基于从俄罗斯引进的摩擦点火设备,通过控制预混气流氧浓度 c_0 及其与摩擦接触压力 P 的关系,将获得的 P - c_0 关系曲线作为表征钛合金抗点燃的性能指标^[20]。在此基础上,对比研究 Ti40 和 TF550 等阻燃钛合金的抗点燃性能,并对其抗点燃机理进行理论分析^[21,22]。图 5 为表征 Ti40 和 TF550 合金及 TC4 合金抗点燃性能的 P - c_0 关系曲线,可以看出, Ti40 合金与 35% V 的 TF550

合金抗点燃性能相差很小,都显著优于 TC4 钛合金。10% V 的差别对 Ti-V-Cr 系的两个阻燃钛合金的影响主要在于高温力学性能,而不在于抗点燃性能。

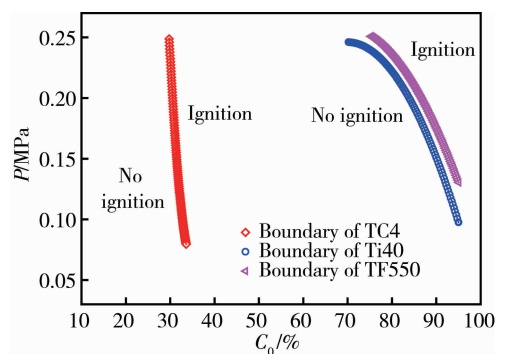


图5 Ti40, TF550 和 TC4 钛合金的抗点燃性能^[20]

Fig. 5 Ignition resistance performance of Ti40, TF550 and TC4^[20]

4 结论

(1) 经过近十年的研究,开发出 500°C 和 550°C 两个耐温级别的 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金,并且在 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金工业铸锭成分均匀化控制、挤压

开坯及环锻件轧制等工艺技术方面取得了较大突破,为 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金的工程应用奠定了基础。

(2) 基于摩擦点火原理建立了以 $P-c_0$ 关系曲线定量描述钛合金抗点燃性能的测试方法,该方法能够用于航空发动机用高温钛合金的抗燃烧性能测试和评估。

(3) 使用阻燃钛合金是航空发动机防钛火的主要措施之一, Ti40 合金与 TF550 合金具有接近的抗点燃性能,综合原材料成本、制造工艺和力学性能等多方面的因素,这两个合金各具优势,同时使用两个耐温级别的阻燃钛合金更经济有效。

参考文献:

- [1] 陈光. 频发的发动机钛着火故障[J]. 国际航空杂志, 2009 (3):45-47.
(CHEN G. Frequent Ti-alloy fired accidents[J]. International Aviation, 2009 (3):45-47.)
- [2] 黄旭,曹春晓,马济民,等. 航空发动机钛燃烧及阻燃钛合金[J]. 材料工程,1997(8):11-15.
(HUANG X, CAO C X, MA J M, et al. Titanium combustion in aeroengines and fire-resistant titanium alloys [J]. Journal of Materials Engineering, 1997 (8): 11-15.)
- [3] 雷力明,黄旭,王宝,等. 阻燃钛合金的研究和进展[J]. 材料导报,2003,17(5):21-23.
(LEI L M, HUANG X, WANG B, et al. Research and development of non-burning titanium alloys [J]. Materials Review, 2003,17(5):21-23.)
- [4] 梁春华,李晓欣. 先进材料在战斗机发动机上的应用研究趋势[J]. 航空材料学报,2012,32(6):32-36.
(LIANG C H, LI X X. Application and development trend of advanced materials[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012,32(6):32-36.)
- [5] WARD C H, SPANOS G, BRODERICK T F, et al. Isothermal transformation of precipitates in alloy C + [C] // Proceedings of the 8th world Conference on Titanium, London, 1996:2377-2384.
- [6] BRODERICK T F, RESHAD J, WARD C H, et al. Solvus temperatures of various phase in alloy C + [C] // Proceedings of the 8th world Conference on Titanium, London, 1996:2385-2392.
- [7] ZHAO Y Q, ZHU K Y, QU H L, et al. Microstructures of a burn resistant highly stabilized β -titanium alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2000,282:153-157.
- [8] SESHACHARYULU T, MEDEIROS S C, MORGAN J, et al. Hot deformation and microstructural damage mechanisms in extra-low interstitial (ELI) grade Ti-6Al-4V[J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 279: 289-299.
- [9] SESHACHARYULU T, MEDEIROS S C, MORGAN J, et al. Microstructural mechanisms during hot working of commercial grade Ti-6Al-4V with lamellar starting structure [J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 325: 112-125.
- [10] 辛社伟,赵永庆,曾卫东. Ti40 阻燃钛合金热处理的研究[J]. 金属热处理,2008,33(5):68-71.
(XIN S W, ZHAO Y Q, ZENG W D. Heat treatment of Ti40 burn resistant titanium alloy [J]. Metal Heat Treatment, 2008,33(5):68-71.)
- [11] 曹京霞,王宝,黄旭,等. 锻造工艺对 Ti40 阻燃钛合金微观组织与力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(增刊1):595-599.
(CAO J X, WANG B, HUANG X, et al. Effect of forging process on microstructures and mechanical properties of Ti40 burn resistant titanium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013,23(Suppl 1):595-599.)
- [12] 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.
(ZHAO Y Q, XIN S W, WU H, et al. Effect of heat treatment on thermal stability of Ti40 alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008,37(4):660-664.)
- [13] 黄旭,雷力明,王宝,等. Ti40 合金热稳定性的研究[J]. 稀有金属,2004,28(1):44-46.
(HUANG X, LEI L M, WANG B, et al. Thermal stability of Ti40 alloy [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004, 28(1):44-46.)
- [14] 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(7):73-77.
(ZHAO H X, HUANG X, WANG B, et al. Effect of heat treatment on microstructure and thermal stability properties of Ti-35V-15Cr-0.15Si-0.05C titanium alloy [J]. Journal of Materials Engineering, 2013 (7):73-77.)
- [15] 辛社伟,赵永庆,李倩,等. 典型热处理工艺对 Ti40 合金蠕变性能的影响[J]. 中国有色金属学报,2010,20(增刊1):654-658.
(XIN S W, ZHAO Y Q, LI Q, et al. Effects of typical heat treatments on creep properties of Ti40 alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010,20(Suppl 1):654-658.)
- [16] BERCEK D M. Age hardenable beta titanium alloy: United States, 5176762 [P]. 1993-01-05.
- [17] 黄旭. 钛合金阻燃机制研究[D]. 西安:西北工业大学, 1998.

- (HUANG X. Fire-resistant Mechanism of Titanium Alloy [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnic University, 1998.)
- [18] 赵永庆, 周廉, 邓炬. 阻燃钛合金的阻燃模型[J]. 材料科学与工程, 2000, 18(9): 888 - 891.
- (ZHAO Y Q, ZHOU L, DENG J. Ignition resistance model of burn-resistant titanium [J]. Materials Science and Engineering, 2000, 18(9): 888 - 891.)
- [19] 弭光宝, 黄旭, 曹京霞, 等. 钛颗粒着火过程氧化膜破裂行为的理论研究[J]. 航空材料学报, 2012, 32(6): 25 - 31.
- (MI G B, HUANG X, CAO J X, *et al.* Theoretical research on oxide film fracture behavior during titanium particle ignition[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(6): 25 - 31.)
- [20] 弭光宝, 黄旭, 曹京霞, 等. 一种表征航空发动机钛合金抗点燃性能的测试方法: 中国, 201218003649.0 [P]. 2012 - 09 - 04.
- (MI G B, HUANG X, CAO J X, *et al.* A test method characterizing the fireproof performance of titanium alloys for aero-engine: China, 201218003649.0 [P]. 2012 - 09 - 04.)
- [21] MI G B, HUANG X, CAO J X, *et al.* Frictional ignition of fireproof titanium alloys for aero-engine in oxygen-containing media[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2013, 23(8): 2270 - 2275.
- [22] 弭光宝, 黄旭, 曹京霞, 等. Ti-V-Cr 系阻燃钛合金的抗点燃性能及其理论分析[J]. 金属学报, 2014, 50(5): 575 - 586.
- (MI G B, HUANG X, CAO J X, *et al.* Ignition resistance performance and its theoretical analysis of Ti-V-Cr type fireproof titanium alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(5): 575 - 586.)

Research Progress on Application Technique of Ti-V-Cr Burn Resistant Titanium Alloys

CAO Jing-xia, HUANG Xu, MI Guang-bao, SHA Ai-xue, WANG Bao

(Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Titanium Alloys, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Burn-resistant titanium alloy is developed for preventing or minimizing the titanium fire in aero-engine. Burn-resistant titanium alloys with different V containing in Ti-V-Cr alloying system are broadly researched in recent 10 years. They are Ti40 and TF550 with service temperatures of 500°C and 550°C respectively. Many results were achieved in the techniques of Ti-V-Cr burn resistant alloys' large scale ingot melting, ingot extruding, billet forging and ring rolling. Through the frictional ignition testing, a method based on $P-c_0$ relationship curve was established to quantitatively describing the fireproof characteristic of titanium alloy. Results show that the fireproof characteristic of Ti40 alloy is similar to TF550 alloy. Ti40 and TF550 have their own advantages by overall considerations of the cost of raw materials, comprehensive mechanical properties and manufacturing progress.

Key words: burn-resistant titanium alloy; ingot; extrusion; ring forging; mechanical property; ignition resistance performance; titanium fire