

文章编号:1673-9981(2010)03-0169-05

## Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金的热膨胀行为\*

郭文渊<sup>1,2</sup>, 李俊<sup>1</sup>, 孙坚<sup>2</sup>

(1. 宝山钢铁股份有限公司研究院, 上海 200941; 2. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要:**采用热膨胀仪和高温差示扫描量热仪对亚稳 $\beta$ 型钛合金 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O (摩尔分数,%) 的热膨胀行为进行了研究. 结果表明:在 400 °C 以下,冷旋锻态 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金的线膨胀系数小于  $5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . 不存在 Invar 效应;退火态 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金的线膨胀系数约为  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . 在 400~500 °C 之间,合金的线膨胀系数出现的异常变化,与 DSC 曲线在此温度区间出现的吸热峰相对应,表明合金在此温度区间发生了相变.

**关键词:**Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金; Invar 效应; 线膨胀; 相变

**中图分类号:** TG 146.2+3 **文献标识码:** A

近年来,日本科学家研发出一种新型亚稳 $\beta$ 型钛合金 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O. 该合金在经过强冷塑性变形后表现出极其优越的综合性能,其中之一就是非常明显的 Invar 效应,也即该合金的热膨胀系数在很宽的温度范围内趋近于零. 他们认为这些优异性能的产生与 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金具有一种独特的“无位错塑性变形机制”有关<sup>[1-5]</sup>. 这是一种崭新的观点,引起了世界各国科学家的普遍关注与竞相研究. 但是现阶段最新的研究结果<sup>[6-11]</sup>表明:Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金并不具有“无位错塑性变形方式”,仍然通过传统的位错滑移和机械孪生方式进行塑性变形. 因此,若该合金具有 Invar 效应,则其应与该合金所谓的“无位错塑性变形机制”无关. 本文以 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金为研究对象,用热膨胀仪和高温差示扫描量热仪对合金的热膨胀行为进行了研究.

### 1 实验部分

实验用材料为直径 4 mm 的 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O (摩尔分数,%) 合金棒材,其状态分别为退火态和 90% 冷旋锻变态.

用线切割机分别切取尺寸为 D4 mm $\times$ 3.5 mm 的两状态合金样品各一个,然后把合金样品的横截面打磨抛光,用 HF+HNO<sub>3</sub>+乳酸(1:1:3)试剂腐蚀,最后在光学显微镜下观察金相组织. 用线切割机分别切取尺寸为 D4 mm $\times$ 25 mm 的两状态合金样品各一个,然后用砂纸打磨去除样品横截面的线切割痕迹,最后用 DIL 402 PC 型热膨胀仪对样品进行热膨胀测试. 实验中采用石英支架系统,并用 25 mm 长的标准石英样品作参比物,测试温度范围为室温 $\rightarrow$ 600 °C,升温速率为 5 °C/min. 用线切割机分别切取尺寸为 D4 mm $\times$ 2.5 mm 的 90% 两状态合金样品各一个,然后采用 DSC 404/6/F 型高温差示扫描量热仪测试样品和参比物之间的热流差随温度的变化. 测试温度范围为室温 $\rightarrow$ 600 °C,升温速率为 10 °C/min.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 显微组织

退火态和冷旋锻态 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金的光学显微组织如图 1 所示. 从图 1 可清晰地看到,

收稿日期:2010-06-06

\* 基金项目:上海市博士后科研资助计划重点项目(09R21420300)

作者简介:郭文渊(1977—),男,辽宁北票人,博士后.

退火态合金的显微组织由尺寸为  $20 \sim 50 \mu\text{m}$  的等轴晶粒构成,冷旋锻态合金则呈现出特有的涡旋状变形组织.有研究<sup>[6-7]</sup>表明:退火态 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金为单相  $\beta$  组织且  $\beta$  相具有极强的稳定性;

经过塑性变形后, Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金仍然为单相  $\beta$  组织,没有  $\alpha''$  马氏体相和  $\omega$  相出现,也即没有应力诱发马氏体相变发生.

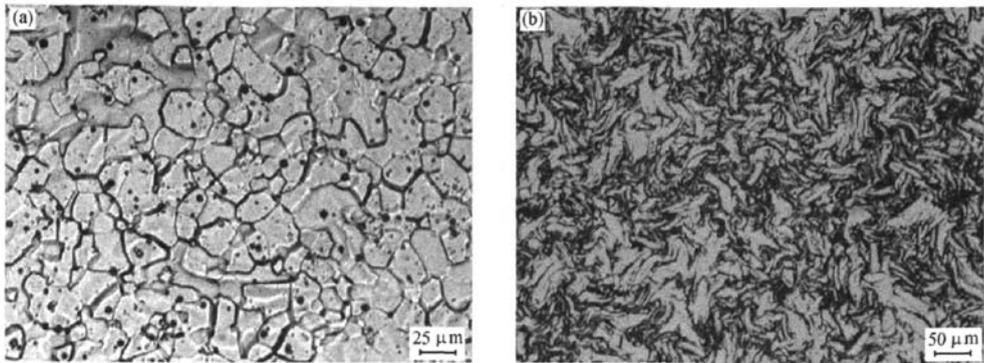


图1 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金的光学显微组织

(a)退火态; (b)冷旋锻态

Fig. 1 Cross sectional microstructure of Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O alloy

(a) the as-annealed; (b) the as-swaged

## 2.2 线膨胀行为

图2是 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金的线膨胀率及线膨胀系数随温度变化的曲线.冷旋锻态合金在  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  以下的线膨胀系数小于  $5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,比普通金属的线膨胀系数略低,并不存在 Invar 效应.在  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  附近,冷旋锻态合金的线膨胀率出现一个比较小的波动,与其对应的线膨胀系数则出现一个比较小的峰值.当温度升到  $411 \text{ }^\circ\text{C}$  时,合金的线膨胀率突然快速增加,到  $497 \text{ }^\circ\text{C}$  以后合金的线膨胀率增长

趋势变缓,对应的线膨胀系数在这个温度区间出现一个很高的峰值.与冷旋锻态合金相比,退火态合金的线膨胀系数较高,约为  $9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,并在  $377 \text{ }^\circ\text{C}$  以下温度范围保持稳定.温度超过  $377 \text{ }^\circ\text{C}$  以后,合金的线膨胀率增长趋势变缓,直至温度超过  $453 \text{ }^\circ\text{C}$  后合金的线膨胀率又转而快速增加并一直保持到  $513 \text{ }^\circ\text{C}$ ,之后合金线膨胀率的增长趋势又开始变缓并在随后的升温测试过程中保持不变,此阶段合金的线膨胀系数与  $377 \text{ }^\circ\text{C}$  以下合金的线膨胀系数相比略有升高.

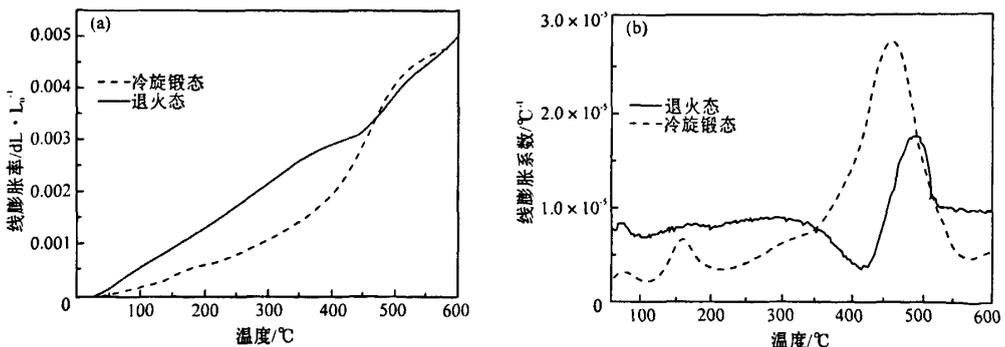


图2 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金的线膨胀率(a)和线膨胀系数(b)随温度变化的曲线

Fig. 2 Temperature dependence of linear expansion (a) and linear expansion coefficient (b) for Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O alloy

### 2.3 DSC 测试

Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O合金的DSC测试曲线如图3所示.在150~200℃温度区间,冷旋锻态合金的DSC曲线上出现一个小的吸热峰,与合金的线膨胀率在160℃附近出现的波动相对应.在400~480℃温度区间,两种状态合金的DSC曲线上都出现了吸热峰,与它们在400~500℃温度区间出现的线膨胀率突变峰相对应.

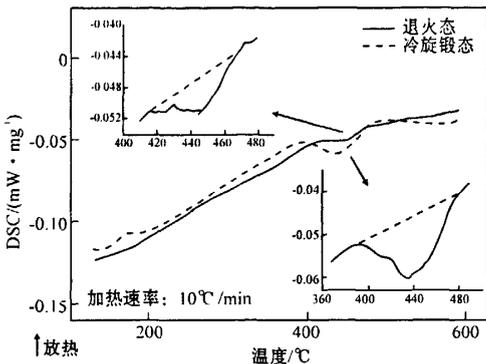


图3 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O合金的DSC测试曲线  
Fig.3 DSC curves for Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O alloy

### 2.4 讨论

在160℃附近,冷旋锻态合金的线膨胀系数出现波动及在DSC曲线上出现放热峰均与合金的塑性变形有关.合金发生塑性变形后会引起合金晶格扭曲、畸变,而导致合金中位错、空位等缺陷的密度增大,最后造成合金的密度降低、体积增加、应变储能增加,并在合金中产生残余应力,包括宏观残余应力和微观残余应力.一般来说,晶体在加热或冷却时体积发生的变化包括两部分:一是由于原子(离子)间平均距离(或点阵常数)的改变引起的体积变化,这就是通常所说的热膨胀;二是由于点缺陷浓度的改变引起的晶体体积变化.冷旋锻态合金样品在从室温升温的过程中,温度较低时合金内部应力的松弛导致储能迅速释放,从而引起合金线膨胀率增加及DSC曲线出现放热峰.储能释放完毕后,合金的线膨胀率增长趋势变缓,这与合金在160℃附近的线膨胀系数出现峰值相对应.当升至较高温度时,金属中高密度点缺陷的运动能力得到加强,部分空位与填隙原子相遇并复合消失,使合金的缺陷密度降低,由此造成合金的体积减小,抵消了部分由热膨胀

引起的合金体积变化.退火态合金中不存在应变储能,并且点缺陷密度较低,因而不存在线膨胀率波动,其线膨胀率比冷旋锻态合金的线膨胀率高很多.

两种状态合金的DSC曲线在400~480℃都出现了吸热峰,表明合金在这个温度范围发生了相变,从而导致合金的膨胀曲线在此温度范围出现突变.前人的研究表明,Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr<sup>[12]</sup>,Ti-35Nb-5Ta-7Zr-O<sup>[13]</sup>,Ti-9.87V-1.78Fe-3.20Al<sup>[14]</sup>,Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si<sup>[15]</sup>和Ti-B19<sup>[16-17]</sup>等亚稳β钛合金在300~500℃温度区间时效时,将发生β→ω,β→α等相转变.在此温度区间低温时效时,由于溶质原子扩散速率低,平衡α相直接形核比较困难,因而通常要借助中间过渡相ω相来完成β→α相转变.随着时效温度的升高,合金中析出的ω相逐渐减少并开始发生β→α相转变,这种相转变有两种途径:①α相在ω/β相界形核或在ω相内形核并消耗ω相长大;②ω相先溶解,然后α相形核长大.时效温度继续升高,合金只析出α相,无中间过渡ω相析出.

在钛合金中,β相为体心立方结构,晶格常数 $a_\beta = 0.328$  nm,每个单胞内有2个原子;ω相为密排六方结构,晶格常数 $a_\omega = 0.46$  nm, $c_\omega = 0.282$  nm,每个单胞内有3个原子;α相也为密排六方结构,晶格常数 $a_\alpha = 0.295$  nm, $c_\alpha = 0.469$  nm,每个单胞内有2个原子<sup>[18-20]</sup>.由以上数据计算得到,β相中每个原子所占空间体积为0.0175 nm<sup>3</sup>,ω相中每个原子所占空间体积为0.0172 nm<sup>3</sup>,α相中每个原子所占空间体积为0.0177 nm<sup>3</sup>.也就是说,含有同样原子数的三种相的体积有以下关系: $V_\omega < V_\beta < V_\alpha$ .由此可知,发生β→ω相转变时合金体积收缩,发生β→α和ω→α相转变时合金体积膨胀.

在测试合金线膨胀率的过程中,由于升温速率很慢,只有5℃/min,所以这个升温过程也可看作一个变温时效过程.退火态合金样品在400℃左右线膨胀率增长趋势变缓,意味着合金发生了β→ω相转变,随后出现线膨胀率快速增加,意味着合金发生了β→α或ω→α相转变,此后出现的线膨胀率增长趋势再次变缓则表示合金的相变已经完成.而冷旋锻态合金在400℃左右的线膨胀率快速增加,说明冷旋锻态合金仅发生了β→α相转变,没有发生β→ω相转变.与退火态合金相比,冷旋锻态合金的β→α相转变温度较低.由此我们认为:在时效过程中,无畸变、无内应力的退火态Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O合

金容易发生 $\beta \rightarrow \omega$ 相转变,而畸变严重、内应力高的冷旋锻态 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金较难发生 $\beta \rightarrow \omega$ 相转变,且 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变温度降低,也即塑性变形抑制了 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金 $\beta \rightarrow \omega$ 相转变的发生,却促进了 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变的发生。

### 3 结论

(1)在 400 °C 以下,冷旋锻态 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金的线膨胀系数小于 $5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,不存在 Invar 效应;退火态 Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金的线膨胀系数约为 $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

(2)在 400~500 °C 之间,Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O 合金发生了相变,导致合金的线膨胀系数出现了异常变化。

#### 参考文献:

- [1] SAITO T, FURUTA T, HWANG J, et al. Multifunctional alloys obtained via a dislocation-free plastic deformation mechanism [J]. *Science*, 2003, 300 (5618): 464-467.
- [2] SAITO T, FURUTA T, HWANG J, et al. Multifunctional titanium alloy "GUM METAL"[J]. *Mater Sci Forum*, 2003, 426/432(1): 681-688.
- [3] HWANG J, KURAMOTO S, FURUTA T, et al. Phase-stability dependence of plastic deformation behavior in Ti-Nb-Ta-Zr-O alloys[J]. *J Mater Eng Perform*, 2005, 14(6): 747-754.
- [4] FURUTA T, KURAMOTO S, HWANG J, et al. Elastic deformation behavior of multi-functional Ti-Nb-Ta-Zr-O alloys[J]. *Mater Trans*, 2005, 46(12): 3001-3007.
- [5] GUTKIN M, ISHIZAKI T, KURAMOTO S, et al. Nanodisturbances in deformed gum metal[J]. *Acta Mater*, 2006, 54(9): 2489-2499.
- [6] GUO W Y, XING H, SUN J, et al. Evolution of microstructure and texture during recrystallization of the cold-swaged Ti-Nb-Ta-Zr-O alloy[J]. *Metall Mater Trans A*, 2008, 39(3): 672-678.
- [7] GUO W Y, SUN J, LI XL, et al. EBSD characterization of recrystallization microstructure of cold-swaged Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O alloy[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2007, 17(special 1): s55-s59.
- [8] XING H, GUO W Y, SUN J. TEM observations of substructure of the partially-recrystallized Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O alloy[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2007, 17(6): 1456-1458.
- [9] XING H, SUN J, YAO Q, et al. Origin of substantial plastic deformation in gum metals[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(15): 151905-1-151905-3.
- [10] XING H, SUN J. Mechanical twinning and omega transition by  $\langle 111 \rangle \{112\}$  shear in a metastable  $\beta$  titanium alloy[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(3): 031908-1-031908-3.
- [11] TALLING R, JACKSON M, DASHWOOD R, et al. Deformation of Ti-36Nb-2Ta-3Zr-0.3O (gum metal) [C]//In *Titanium: Science and Technology*. Kyoto: The Japan Institute of Metals, 2007: 631-634.
- [12] LI S J, YANG R, NIINOMI M, et al. Phase transformation during aging and resulting mechanical properties of two Ti-Nb-Ta-Zr alloys[J]. *Mater Sci Tech*, 2005, 21(6): 678-686.
- [13] QAZI JI, MARQUARDT B, ALLARD LF, et al. Phase transformation in Ti-35Nb-7Zr-5Ta-(0.06-0.68)O alloys[J]. *Mater Sci Eng C*, 2005, 25(3): 389-397.
- [14] OHMORI Y, OGO T, NAKAI K, et al. Effects of  $\omega$  phase precipitation on  $\beta \rightarrow \alpha$ ,  $\alpha''$  transformations in a metastable  $\beta$  titanium alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 312(1-2): 182-188.
- [15] 沈桂琴, 徐斌, 彭益群, 等. Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si 高强钛合金的相变[J]. *材料工程*, 1999, 44(3): 19-23.
- [16] 罗媛媛, 常辉, 曾卫东, 等. Ti-B19 合金时效过程中亚稳定  $\beta$  相的分解[J]. *热加工工艺*, 2006, 35(4): 43-45.
- [17] 常辉, 曾卫东, 罗媛媛, 等. 近  $\beta$  型钛合金 Ti-B19 时效过程中的相变及显微组织[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(10): 1589-1592.
- [18] 张廷杰. 钛合金相变的电子显微镜研究(V): 亚稳  $\beta$  相时效分解中的两类  $\alpha$  相沉淀[J]. *稀有金属材料与工程*, 1989, 18(6): 76-80.
- [19] 张廷杰. 钛合金相变的电子显微镜研究(IV): 钛合金中的  $\omega$  相变[J]. *稀有金属材料与工程*, 1989, 18(5): 77-82.
- [20] 鲍利索娃. 钛合金金相学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1986.

## Thermal expansion behavior of Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O alloy

GUO Wen-yuan, LI Jun, SUN Jian

(1. *Research Institute, Baoshan Iron & Steel Co. Ltd., Shanghai 200941, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

**Abstract:** Thermal expansion behavior of Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O (mol %) alloy was studied by thermal expansion equipment and differential scanning calorimetry. The results show that when the temperature is below 400 °C, the as-swaged alloy possesses a linear expansion coefficient less than  $5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  and doesn't exhibit Invar effect, while the as-annealed alloy possesses a high linear expansion coefficient approximately  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . when the temperature is between 400 and 500 °C, the linear expansion coefficient appears unusual and the abnormal change in expansion coefficient is associated with the endothermic peaks in DSC curves, revealing that phase transformation occurs in the alloy during the temperature range.

**Key words:** Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O alloy; Invar effect; linear expansion; phase transformation