

Al 元素对 Ti40 阻燃钛合金 550 °C 热稳定性的影响

辛社伟^{1,2}, 赵永庆², 曾卫东¹

(1. 西北工业大学 材料学院, 西安 710012;
2. 西北有色金属研究院 钛合金研究所, 西安 710016)

摘 要: 研究 Ti-25V-15Cr-0.2Si 和 Ti-25V-15Cr-2Al-0.2Si 两种阻燃钛合金在 550 °C 热暴露不同时间后的力学性能, 并应用光学显微镜、X 射线衍射、透射电镜对合金组织进行分析。结果表明, Al 元素使 Ti40 阻燃钛合金在 550 °C 的热稳定性能显著降低; 对相的分析表明, Al 元素可促进合金中 Ti_5Si_3 和 α 相的形成。在 550 °C 热暴露 200 h 条件下, 出现明显的 $TiCr_2$ 有序相。降低组织的稳定性及使合金在热暴露过程中生成过多的第二相是 Al 元素降低合金热稳定性能的主要原因。

关键词: Ti40 阻燃钛合金; 热暴露; 析出物; 力学性能

中图分类号: TG 146.23

文献标识码: A

Effect of alloying element Al on thermal stability of Ti40 burn-resistant titanium at 550 °C

XIN She-wei^{1,2}, ZHAO Yong-qing^{1,2}, ZENG Wei-dong¹

(1. School of Materials Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710012, China;
2. Titanium Alloy Research Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The mechanical properties of Ti-25V-15Cr-0.2Si and Ti-25V-15Cr-2Al-0.2Si after thermal exposure at 550 °C for different times were studied, and their microstructures were analyzed by OM, XRD and TEM. The results show that the thermal stability of the alloy decreases obviously with the addition of Al element during thermal exposure process. The analysis results of microstructures indicate that the addition of Al improves the precipitation of Ti_5Si_3 and α phase, and after 550 °C thermal exposed for 200 h there formed $TiCr_2$ ordered phases in the alloy with the addition of Al element. The decrease of structure stability and much more precipitated phases are the main reasons of the effect of alloying element Al on the thermal stability.

Key words: Ti40 burn-resistant titanium alloy; thermal exposure; precipitated phases; mechanical property

Ti40 合金作为我国自主研发的阻燃钛合金已研究多年, 取得了一定成果^[1-2]。该合金的主要特点是具有优良的阻燃性和综合力学性能, 高温和承载的综合服役条件要求该合金也要具有较好的高温性能, 它决定了合金的使用寿命和工件的安全可靠性。热稳定性是高温性能的一个重要指标, 对热稳定性能的研究是 Ti40 合金的一个重要方向。在 Ti40 合金的研究中,

Al 元素是钛合金的一种重要合金元素, 由于它的加入, 不但可以降低成本(通过 Al-V 中间合金的使用), 还可以提高相变点, 有望提高或不降低合金的热稳定。对此, 英国剑桥大学 Li^[3-4]和中国北京航空材料研究院的黄旭等^[5-6]也进行过研究, 使用的合金名义成分主要为英国 Rolls-Royce 公司的 Ti-25V-15Cr-xAl-xC 合金, 但是在研究中主要是就合金本身进行论述, 没有

基金项目: 国家重点民口配套资助项目(MKPT-01-101 (ZD)); 国防“973”资助项目(51333)

收稿日期: 2006-12-21; **修订日期:** 2007-06-19

通讯作者: 赵永庆, 教授; 电话: 029-86266577; E-mail: trc@c-nin.com

对 Al 元素的作用进行对比研究。本文作者旨在进一步探讨 Al 元素在全 β 合金中的作用,这将为以后该类合金的设计和成分调整提供更全面的理论基础。

1 实 验

实验用合金采用自制中间合金经真空自耗电弧炉 3 次熔炼,制成 5 kg 的铸锭,开坯锻造成 d 25 mm 的圆棒,然后再旋锻成 d 12 mm 的棒材,热处理后加工成 d 5 mm 的标准拉伸试样进行热稳定实验(即实验结果为带氧化皮的力学性能)。热处理工艺为实验室推荐的合金最佳热处理工艺:820 $^{\circ}\text{C}$ 、0.5 h,水淬+600 $^{\circ}\text{C}$ 、5.0 h,空冷。热稳定实验工艺为 550 $^{\circ}\text{C}$ 分别热暴露 0, 50, 100 和 200 h 后再测试室温拉伸性能。所有的力学性能均在 Instron-1185 拉伸机上进行测试。在 OLMPUS PMG 光学显微镜、PW1700 型 X 射线衍射仪和 TECNAI G2 20 型透射电子显微镜上进行显微组织观察和分析。

实验所配制两种合金的名义成分分别为: Ti-25V-15Cr-0.2Si(1 号合金); Ti-25V-15Cr-2Al-0.2Si(2 号合金)。其中 1 号合金名义成分为西北有色金属研究院研制的 Ti40 合金的名义成分。

2 结果与分析

2.1 力学性能

表 1 所列为合金在 550 $^{\circ}\text{C}$ 热暴露不同时间的力学性能。对于热稳定性的研究,主要分为两个方面:一是表面稳定性的研究,二是组织稳定性的研究。文献[7-8]已证明 Ti40 合金在 600 $^{\circ}\text{C}$ 以下工作时,组织因素起决定因素,表面氧化对力学性能影响很小。本文实验合金接近于 Ti40 成分,实验温度在 600 $^{\circ}\text{C}$ 以下,可以不考虑表面氧化的影响,认为组织稳定性是合金 550 $^{\circ}\text{C}$ 热暴露力学性能的控制因素。如果不考虑表面稳定性的影响,热暴露过程也是一个过时效过程,其力学性能符合一般钛合金热处理的时效特点^[9],即随时效时间的延长,合金强度先升高,达到一个最大值后下降,此过程中塑性基本一直处于下降趋势。在本实验中,从表 1 的力学性能可以看出,无论对于 1 号还是 2 号合金,在热暴露过程中,合金塑性都严重降低,这是因为合金热暴露是在热处理的基础上进行的一个完全的过时效行为,此过程是第二相继续析出、粗化的过程。当热暴

露时间超过 50 h 后塑性变化缓慢,这从一定程度反映了合金组织逐渐趋于稳定。对比 1 号和 2 号合金在不同热暴露时间的性能,发现 Al 元素对合金室温性能有较为明显的强化作用,但降低合金的热稳定性能。在相同处理条件下,2 号合金的塑性都低于 1 号合金,特别是当热暴露时间延长到 200 h 后,由于完全的脆性断裂,合金的屈服强度及延伸率都无法测出。对 Ti40 合金来说,塑性的降低主要是因为晶界析出物所致^[10-12],长时间高温热暴露过程中在晶界形成连续的析出物弱化合金的晶界强度,使合金强度降低并呈现完全的脆性断裂。2 号合金的强度和塑性严重降低,证明这种组织的变化对 2 号合金产生的影响更大。

表 1 合金 550 $^{\circ}\text{C}$ 热暴露不同时间的力学性能

Table 1 Mechanical properties of two alloys after thermal exposure at 550 $^{\circ}\text{C}$ for different times

Alloy No.	Condition	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ /%	ψ /%
1	550 $^{\circ}\text{C}$, 0 h	1 025	980	21.0	36.0
	550 $^{\circ}\text{C}$, 50 h	1 050	1 020	5.4	9.0
	550 $^{\circ}\text{C}$, 100 h	1 060	1 025	2.5	5.0
	550 $^{\circ}\text{C}$, 200 h	1 040	1 010	1.0	3.0
2	550 $^{\circ}\text{C}$, 0 h	1 060	1 050	16.0	22.5
	550 $^{\circ}\text{C}$, 50 h	1 050	1 040	3.3	5.0
	550 $^{\circ}\text{C}$, 100 h	1 090	1 060	1.0	2.3
	550 $^{\circ}\text{C}$, 200 h	1 035	—	—	—

2.2 组织分析

2.2.1 金相显微组织

图 1 所示为合金在不同热暴露时间的显微组织。从组织对比可以看到,随热暴露时间的延长,两种合金晶粒都有明显的粗化倾向,析出物也略呈增加的趋势,这符合一般钛合金的时效特点^[9]。两种合金在热暴露过程中,析出物增加趋势不明显,也证明了合金的组织具有相当的稳定性;对比 1 号和 2 号合金的组织发现,2 号合金在热暴露过程中析出物增加相对更多,这反映了 Al 元素在合金热暴露过程中,降低组织的稳定性,使合金组织对热暴露过程更为敏感。

2.2.2 X 射线衍射分析

图 2 所示为合金在不同热暴露时间的 X 射线衍射谱。可以看出,虽然进行高温长时间的热暴露实验,两种合金中都仅有 β 相和 Ti_5Si_3 相的衍射峰,没有 α 峰和其他过渡相衍射峰,证明在 X 射线衍射检测范围内,

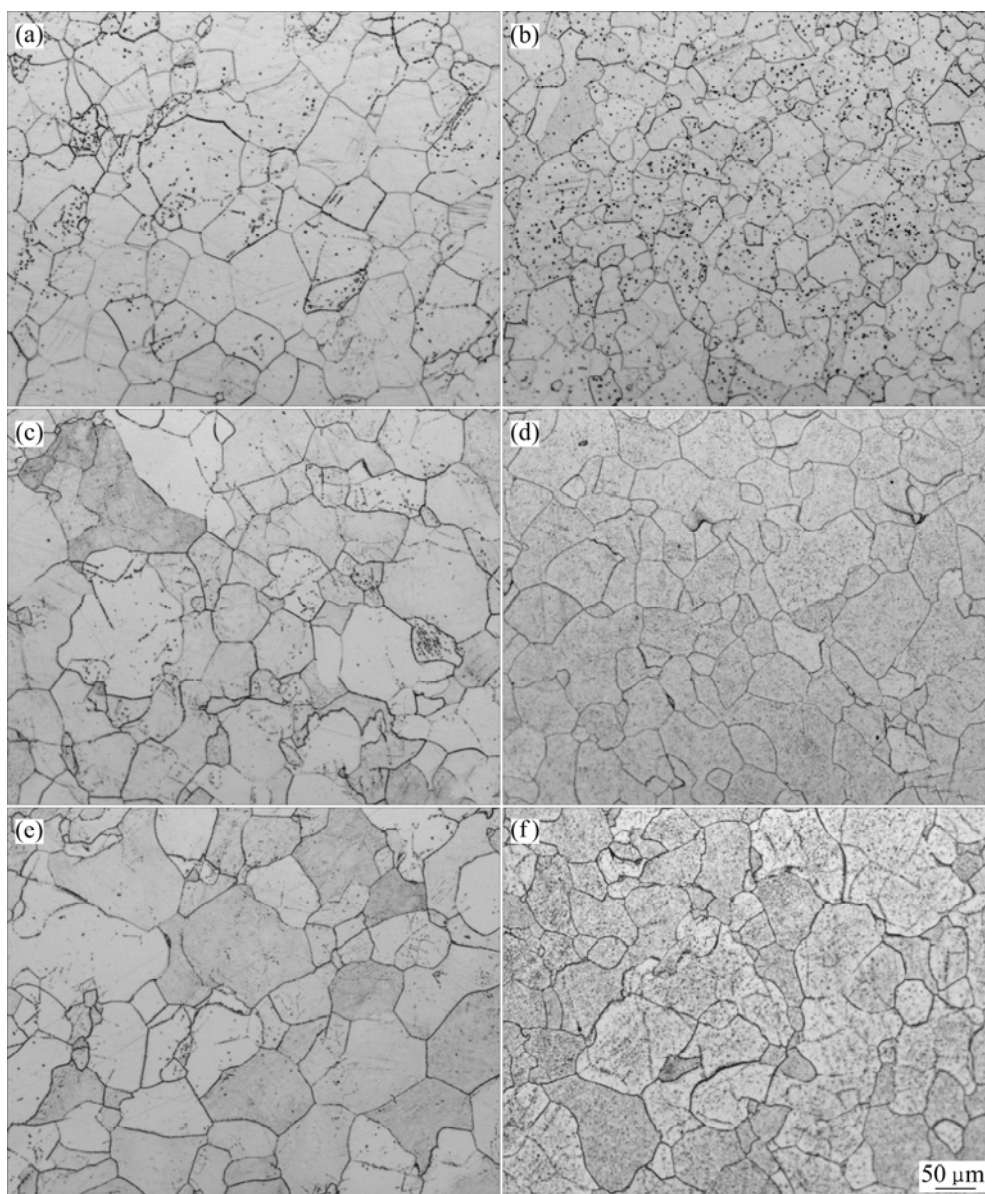


图 1 合金热处理与 550 °C 热暴露不同时间的显微组织

Fig.1 Microstructures of alloys after thermal exposure at 550 °C for different times: (a), (c) and (e) are respectively alloy 1 for 0, 50 and 200 h; (b), (d) and (f) are respectively alloy 2 for 0, 50 and 200 h

合金组织具有相当的稳定性,热暴露过程中仅有少量的 β 相分解。这是由于 Ti40 合金属于全 β 合金,具有极高的 Mo 当量,使得 β 组织有高度的热稳定性,热稳定过程中保持相当的组织稳定性也是该合金的一个特点。

对比 1 号和 2 号合金的 X 射线衍射谱可知, 2 号合金 Ti_5Si_3 (111)衍射峰的出现比 1 号合金的要早, 1 号合金在热暴露 100 h 后才有出现的迹象, 而 2 号合金在 50 h 后就有明显的峰, 并且明显要强于 1 号合金的, 这从一定程度反映了 Al 元素促进 Ti_5Si_3 相的形成。由图 2 可见, 在热暴露过程中 1 号和 2 号合金都观察

到了 Ti_5Si_3 相, 目前, 尚无有效检测手段能够得到它们在各自合金中的准确含量, 但是, Al 元素促进 Ti_5Si_3 相的析出是可以理解的。首先, Al 元素促进 α 相的生成是必然的, 文献[10, 12]已经指出, 在 Ti40 合金热暴露过程中, 析出物主要为 α 相, 而作为 α 相稳定元素, Al 元素的加入必然会增加 β 相向 α 相转变的量。由于 Si 元素在 β 相中的固溶度远大于在 α 相中的固溶度, β 相向 α 相转变的过程其实就是 Ti_5Si_3 析出的过程。其次, Al 元素的加入, 从一定程度降低了 Ti40 合金的组织稳定性, 对于快共析型元素 Si, 合金组织越不稳定, 越容易析出。

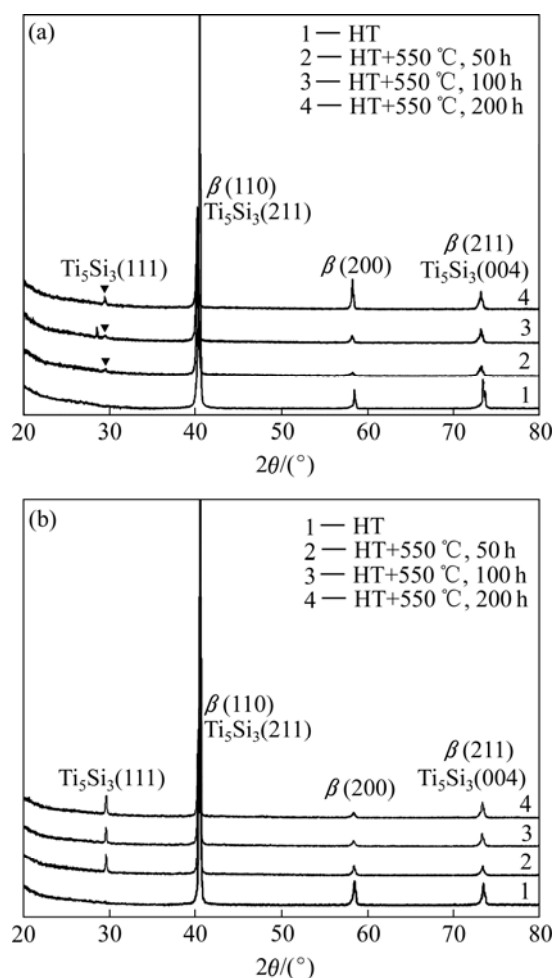


图2 合金 550 °C 热暴露不同时间的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD patterns of alloys after thermal exposure at 550 °C for different times: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2

2.2.3 透射电镜分析

在透射电镜下观察,热暴露 50 和 100 h 后的组织除析出物群数量有所不同外,析出相的种类基本相同,或许也存在着析出相种类的不同,但是很难观察到,为此,着重对热暴露 200 h 后的组织进行了分析,通过典型相的分析可知合金在热暴露过程中组织的变化。图 3(a)、3(c)所示为 1 号、2 号合金热暴露 200 h 后析出相的典型明场像和衍射斑点,图 3(b)、3(d)所示为它们主衍射斑点的暗场像,图 3(g)、3(h)所示为衍射斑点的标定。从透射电镜明暗场像可以看出,析出物一旦形成,基本都是成群析出, α 相和 Ti_5Si_3 相互作用,形核长大;从暗场相可以看到析出相的形貌, α 相既有板条状,又有块状, Ti_5Si_3 相基本都是颗粒状析出,并且沿析出群有呈线状分布的趋势。通过分析可知, Ti40 合金的析出物主要产生在晶界,而这些析出物一旦形成,将互

相相助,形核长大,形成析出物群,这些沿晶界产生的析出物群是合金热稳定性降低的主要原因。

在透射电镜分析中,除了都能看到 α 相 Ti_5Si_3 相外,在 2 号合金中还观察到了重要的未知相,其形貌、衍射斑点如图 3(e)、3(f)所示,成分分析见表 2。通过对斑点的标定和成分分析,判定该相为六方 TiCr_2 有序相,晶格常数为: $a=0.4912\text{ nm}$, $c=1.6004\text{ nm}$,具体衍射斑点分析见图 3(i)。 TiCr_2 相在该合金系中是一个非常重要的相。在 2 号合金中观察到了 TiCr_2 相有两种意义:一是 TiCr_2 相作为脆性有序相,本身降低合金的塑性,所以在一般的钛合金设计中,Cr 元素的含量都控制在一定范围内。目前, Ti40 合金中尚未发现该相^[10-12],主要原因除了 Cr 属于慢共析元素外,合金中高的 V 含量也会抑制 TiCr_2 相的形成;二是 TiCr_2 相的形成,反映了 Al 元素降低组织稳定性达到一定的程度,因为在钛合金中,Cr 元素属于慢共析元素, TiCr_2 相的形成受多种因素影响,比如较长时效时间或较高时效温度等,在相同条件下,2 号合金中出现较明显 TiCr_2 相,证明 Al 元素降低 Ti40 合金组织稳定性达到一定的度。

表 2 未知相的成分分析

Table 2 Elements analysis of unknown phase

Element	Mass fraction/%	Mole fraction/%
Ti	34.70	36.45
V	17.72	17.50
Cr	47.58	46.04

3 讨 论

1 号和 2 号合金都属于全 β 合金,热处理后室温为全 β 组织,具有较低相变点,设计时 Al 元素的加入,主要是考虑到降低合金的成本(通过 Al-V 中间合金的使用),同时由于 Al 元素提高合金相变点,使 T_β 转变温度较远离合金工作温度,有望提高或不降低合金热稳定性,但从实验结果看 Al 元素对于热稳定性有害。这是因为对于热稳定性而言,Al 元素的加入有双重作用:其一,提高相变点,对热稳定性有益;其二,使 β 相稳定性降低,对热稳定性有害。实验结果取决于何种机制起主导作用。对于普通的近 α 、 $\alpha+\beta$ 合金,由于含有较多的 Al 元素,使得合金室温组织中 β 相含量较少,保证了热暴露过程中 β 分解对合金性能影响不大;而对于普通的近 β 、 β 合金,Al 元素使 β 相在热暴露过程中的稳定性降低起主导作用。本实验中

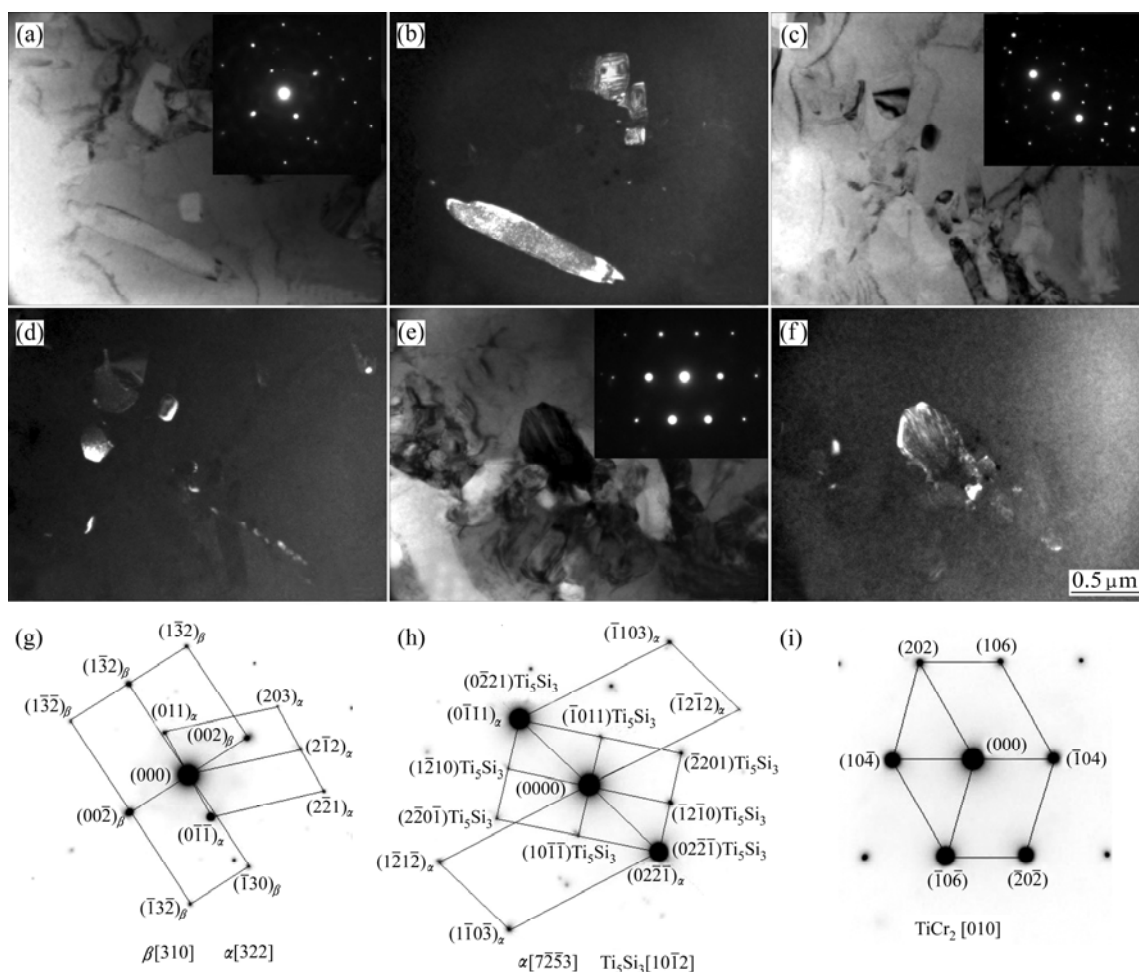


图 3 合金 550 °C 不同热暴露时间的 TEM 像和衍射斑点

Fig.3 TEM bright and dark field images after thermal exposure at 550 °C for 200 h: (a), (b) Bright and dark field micrographs of α phase in β matrix of alloy 1; (c), (d) Ti_5Si_3 in alloy 2; (e), (f) hcp TiCr_2 in alloy 2; (g) $\beta[310]$ and $\alpha[322]$ diffraction patterns of (a); (h) α and Ti_5Si_3 diffraction pattern of (c); (i) hcp $\text{TiCr}_2[010]$ diffraction pattern of (e)

1 号合金有着极高 Mo 当量, 室温下保留稳定的全 β 相是其重要的特点, 这决定了在热暴露过程中 β 相的稳定对其热稳定性能起主导作用。Al 元素的加入促进 α 相和 Ti_5Si_3 相形成, 特别是在 550 °C 热暴露 200 h 后出现了 TiCr_2 相, 说明 Al 元素的加入, 较显著地降低 Ti40 合金的组织稳定性, 给合金高温使用带来不利的影响。

4 结 论

1) 在热暴露过程中, Al 元素促进 Ti40 合金中 α 相和 Ti_5Si_3 相的析出, 并促进 TiCr_2 相的形成; 在 550 °C 热暴露 200 h 的条件下, 加入 Al 元素的 Ti40 合金中形成了较为明显的 TiCr_2 有序相。

2) Al 元素降低 Ti40 合金热稳定性能的主要原因是降低组织的稳定性, 使合金在热暴露过程中生成过多的第二相。

REFERENCES

- [1] ZHAO Yong-qing, ZHOU Lian, ZHU Kang-ying, et al. Mechanism of burn resistant titanium alloy Ti-40[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2001(6): 677–682.
- [2] Zhao Y Q, Zhou L. High temperature deformation mechanism and constitutive equation of Ti40 alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(1): 406–411.
- [3] Li Y G, Blenkinsop P A, Loretto M H, et al. The structure and stability of precipitates in TiV25V15Cr-xAl alloys exposed at 550 °C[J]. Acta Mater, 1998, 14(8): 732–737.
- [4] Li Y G, Loretto M H, Rugg D, et al. Effect of heat treatment and

- exposure on microstructure and mechanical properties of Ti-25V-15Cr-2Al-0.2C (wt%)[J]. *Acta Mater*, 2001, 49: 3011–3017.
- [5] 雷力明, 黄旭, 孙福生, 等. 热暴露对 Ti-25V-15Cr-2Al-0.2C 合金微观组织的影响[J]. *稀有金属*, 2003, 27(1): 207–209.
- LEI Li-ming, HUANG Xu, SUN Fu-sheng, et al. Effect of thermal exposure on microstructure of Ti-25V-15Cr-0.2C alloy[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2003, 27(1): 207–209.
- [6] 黄旭, 雷力明, 孙福生, 等. Ti-25V-15Cr-2Al-0.2C 合金微观组织和相组成研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(2): 218–230.
- HUANG Xu, LEI Li-ming, SUN Fu-sheng, et al. Study of microstructure and phase constituent of Ti-25V-15Cr-2Al-0.2C alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(2): 218–230.
- [7] Zhao Y Q, Qu H L, Zhu K Y, et al. Oxidation behavior of a burn resistant highly stabilized β titanium alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, A316: 211–216.
- [8] 吴欢, 赵永庆, 曲恒磊, 等. 两种 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金在 450~650 °C 下高温氧化行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(1): 45–49.
- WU Huan, ZHAO Yong-qing, QU Heng-lei, et al. The oxidation behavior at 450~650 °C for two Ti-V-Cr β -stabilized titanium alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, 32(1): 45–49.
- [9] 辛社伟, 赵永庆. 关于钛合金热处理和析出相的研究与讨论[J]. *金属热处理*, 2006, 31(9): 39–42.
- XIN She-wei, ZHAO Yong-qing. Discussion about the heat treatment and precipitated phases of titanium alloy[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2006, 31(9): 39–42.
- [10] Zhao Y Q, Qu H L, Zhu K Y, et al. The second phase in Ti40 burn resistant alloy after high temperature exposure for a long time[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 333: 165–169.
- [11] Zhao Y Q, Qu H L, Zhu K Y, et al. The second phases in a burn resistant stable beta titanium alloy-Ti40[J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38: 1579–1584.
- [12] Zhu K Y, Zhao Y Q, Qu H L, et al. Thermal stability of Ti-V-Cr burn-resistant alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 2387–2394.

(编辑 陈爱华)