

[文章编号] 1004-0609(2002)02-0236-05

含 TiCr_2 Laves 相过共析钛铬合金的制备^①

肖平安^{1, 2}, 曲选辉^{1, 3}, 雷长明¹, 高建祥¹, 祝宝军¹, 秦明礼¹, 黄培云¹

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 长沙交通学院汽车和机电工程系, 长沙 410076;

3. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

[摘 要] 通过非自耗磁控电弧炉熔铸和 700 °C, 20 h 高温退火处理, 制备出了含铬量为 18%~30% (质量分数) 的含 TiCr_2 Laves 相过共析钛铬合金, 并研究了合金的组织变化规律。结果表明, 稳定化系数为 2.57~4.62 的过共析钛铬合金经过熔炼后, 在随炉冷却条件下得到的是单相 $\beta\text{-Ti}$ 组织; 铸态合金在 700 °C 保温退火时, 金属间化合物 TiCr_2 不仅沿晶界生成并形成连续分布, 还在基体内部弥散析出; 在随后的空冷过程中合金内局部发生 $\beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{TiCr}_2$ 共析分解。合金含铬量越高, 在高温退火时析出的 TiCr_2 量越多, 尺寸越粗大, 合金的硬度也越高。电弧熔炼+700 °C, 20 h 高温退火是一种制备含 Laves 相过共析钛铬合金的可行工艺。

[关键词] 钛铬合金; 共析转变; TiCr_2 ; $\alpha\text{-Ti}$; $\beta\text{-Ti}$

[中图分类号] TG 132.33

[文献标识码] A

Laves 相 TiCr_2 是一种易在过共析成分钛铬合金中形成的金属间化合物, 其室温维氏硬度高达 9~10 GPa^[1], 在 1 100 °C 仍表现出优良的抗蠕变性能, 并具有很好的抗氧化能力^[2~5]; 金属铬熔点高, 是难熔金属中唯一具有良好高温抗氧化性能的元素。因此, 利用现代先进的材料制备加工工艺改善 TiCr_2 的形貌和分布, 很有希望制备出高性能的高温用过共析钛铬合金。过共析钛铬合金最有可能出现二种组织形式: 1) 按照 Ti-Cr 二元合金平衡相图^[6], 室温平衡组织由 TiCr_2 和 $\alpha\text{-Ti}$ 二相构成; 2) 铬作为一种强 $\beta\text{-Ti}$ 稳定化元素, 当其实际含量与铬的临界成分之比, 即稳定化系数, 达到或超过 2.5, 钛合金的组织将为单相稳定 $\beta\text{-Ti}$ ^[6~8]。本实验中作者研究铸态和经过共析温度(667±10) °C 以上的高温退火处理后钛铬合金的组织变化, 探索含 TiCr_2 Laves 相过共析钛铬合金的合理制备工艺。

1 实验

用高纯度(>99%) 的海绵钛和铬块为原料, 配制名义含铬量分别为 18%, 21%, 26% 和 30% (质量分数) 的过共析钛铬二元合金。按照铬的临界成分(6.5%)^[3~6], 计算出上述合金稳定化系数分别为 2.77, 3.23, 4.00 和 4.62。在非自耗磁控电弧炉中对合金进行熔炼, 然后随炉冷却至室温。熔炼前

原料经 120 °C, 1.5 h 真空脱气处理, 熔炼时先将炉膛抽真空至 5×10^{-3} Pa, 再充入 0.06 MPa 的高纯氩气, 充气前用氩气洗炉两遍。为了保证铸锭成分的均匀性, 熔炼过程中采用电磁搅拌, 并反复翻转熔炼 4 次。将熔炼好的铸锭在电火花线切割机床上加工成 10 mm×10 mm×10 mm 试块。考虑到高温下钛合金中的原子扩散速度较快, 而且在 685~550 °C 以下共析分解 $\beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{TiCr}_2$ 的速度很慢^[8, 10], 所以, 将高温退火温度选定为 700 °C; 保温时间分别为 12, 24, 36 和 48 h, 以研究经过不同退火时间处理后合金的组织 and 硬度的变化。高温退火在井式电阻加热炉中进行, 普通大气气氛; 试块从炉中取出后于空气中冷却。

金相组织观察在 MEF3A 型金相显微镜上进行, 采用 1% HF 水溶液作腐蚀剂。合金成分分析在日本 3014Z 型 X 射线衍射仪上进行。扫描电镜分析在日本产带有能谱分析装置的 JSM-5600LV 型扫描电镜上进行。用洛氏硬度仪测量合金退火前后的硬度, 每个试样测量 3 点, 取平均值。

2 实验结果

金相组织观察发现, 各合金铸态均为单相组织。X 射线衍射分析确定为 $\beta\text{-Ti}$ 。由于合金中固溶有较多的铬, 并且铬的原子半径小于钛的原子半

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59871064)

[收稿日期] 2001-04-23; [修订日期] 2001-06-09

[作者简介] 肖平安(1962-), 男, 博士研究生。

径, 使得所获得的体心立方 $\beta\text{-Ti}$ 的晶常数比在完全由纯钛构成时的小, X 射线衍射谱中的衍射峰发生了右移现象。图 1 所示为 $\text{Ti-21\%Cr}$ 合金的铸态组织以及相对应的 X 射线衍射图。

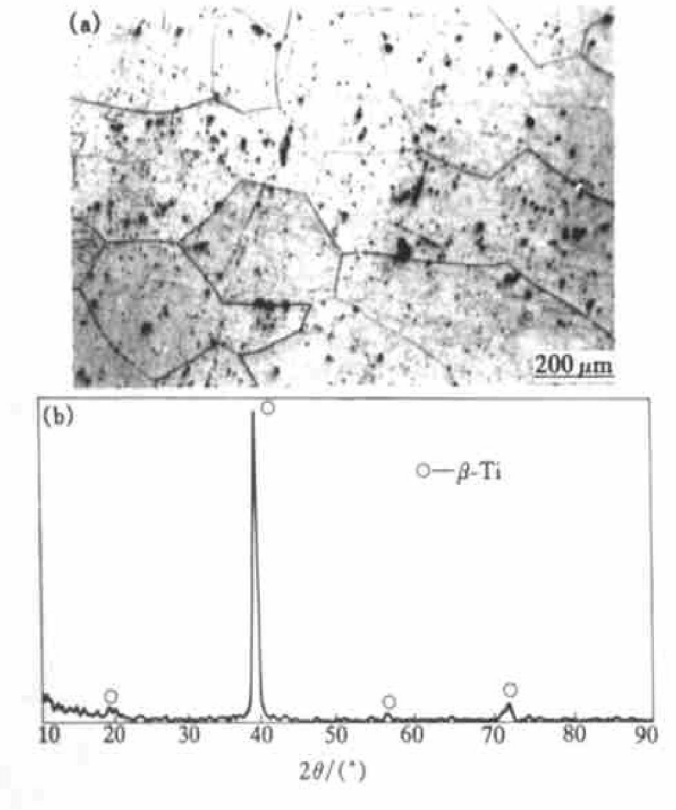


图 1 铸态 $\text{Ti-21\%Cr}$ 合金的显微组织(a)和 X 射线衍射图(b)

Fig. 1 Optical microstructure (a) and XRD pattern (b) of as-cast $\text{Ti-21\%Cr}$ alloy

对在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 经过不同时间退火处理后的试块进行金相观察, 发现在合金的晶界上以及基体中均有第二相析出。在相同的等温退火时间条件下, 合金的含铬量越高, 析出的新相就越多; 在同一成分合金中, 当等温退火时间超过 24 h 后, 合金的组织基本保持不变。图 2 和图 3 所示分别为 $\text{Ti-21\%Cr}$ 和 $\text{Ti-30\%Cr}$ 合金在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 经 48 h 和 24 h 退火后的金相组织, 以及与之相对应的 XRD 谱。XRD 谱表明合金中析出了 $\alpha\text{-Ti}$ 和 TiCr_2 。

为了了解退火态过共析钛铬合金的组织 and 相分布情况, 对退火态 $\text{Ti-21\%Cr}$ 和 $\text{Ti-30\%Cr}$ 合金进行了扫描电镜分析, 如图 4 所示。可见在合金的基体内有放射状第二相弥散析出; 另外, 沿着晶界析出的第二相还形成了连续分布。这些物相的内部呈现出一种多孔状的疏松结构, 进一步仔细观察发现, 它们是由外部的白色块状相和中心的浅灰色组织构成, 这一现象在晶界上表现得更加明显。对图 4(b) 中标注的 01, 02, 03 三个区域进行了选区能谱分析, 得到的平均含铬量分别为 18.99% , 40.49%

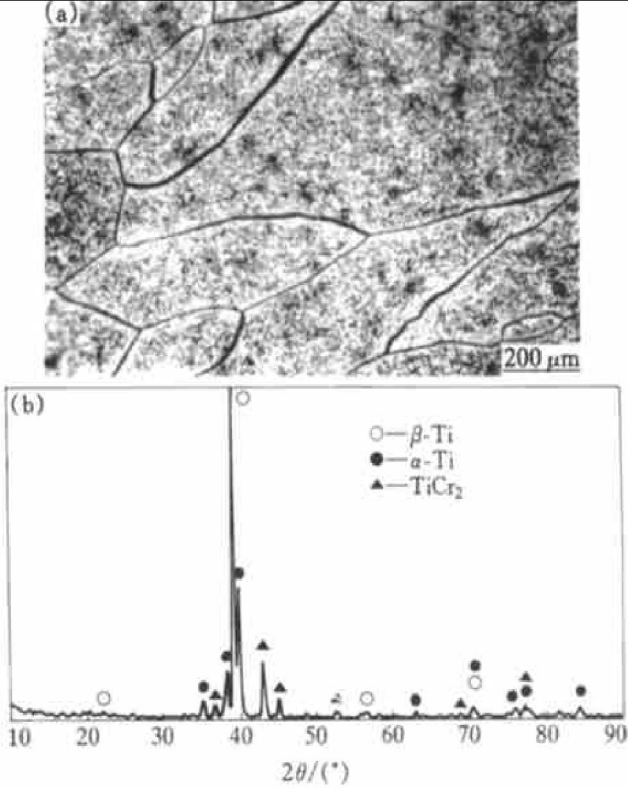


图 2 $\text{Ti-21\%Cr}$ 合金经 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 48 h 退火后的显微组织(a)和 X 射线衍射图(b)

Fig. 2 Optical microstructure (a) and XRD pattern (b) of $\text{Ti-21\%Cr}$ alloy annealed at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 48 h

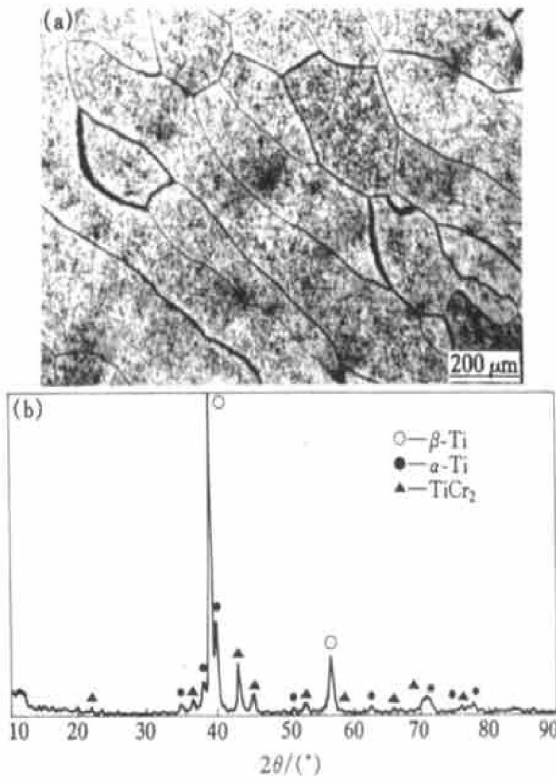


图 3 $\text{Ti-30\%Cr}$ 合金经 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 h 退火处理后的显微组织(a)和 X 射线衍射图(b)

Fig. 3 Optical microstructure (a) and XRD pattern (b) of $\text{Ti-30\%Cr}$ alloy annealed at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 24 h

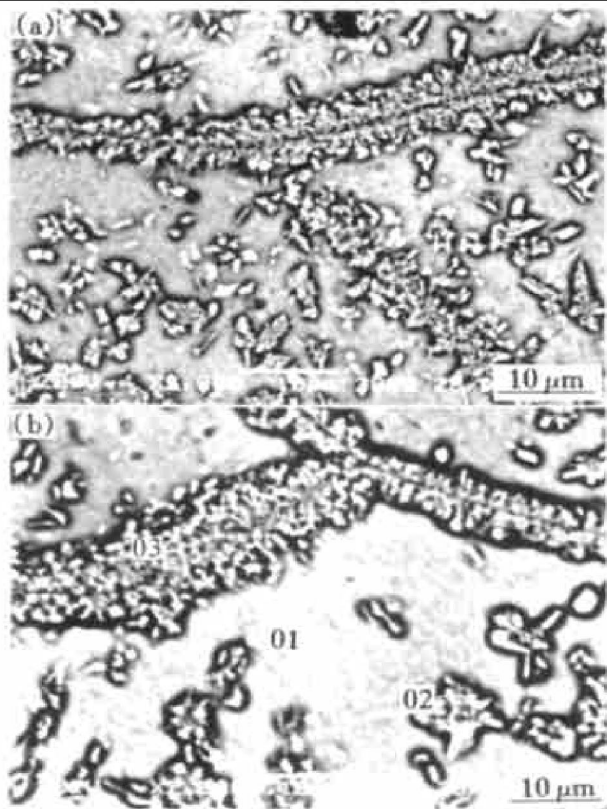


图 4 退火状态过共析 TiCr 合金的 SEM 组织

Fig. 4 SEM morphologies of TiCr alloys

(a) —Ti-21%Cr annealed at 700 °C for 48 h;

(b) —Ti-30%Cr annealed at 700 °C for 24 h

和 14% (质量分数)。01 区是由单相组成的合金基体, 由于铬在 α -Ti 中的最大溶解度只有 0.5%, 所以该基体应该是 β -Ti; 03 区为晶界上新析出相中心的浅灰色组织, 根据其平均含铬量比基体低的特点, 以及合金的 XRD 图, 可以推断是含有 α -Ti 的混合物, α -Ti 的存在使得该区域内的平均含铬量降低; 02 区既包括了新析出相中心的浅灰色组织, 又包括了部分外部的白色块状相, 由于平均含铬量高达 40.49%, 所以可以认定白色块状相是 TiCr_2 , 因为 TiCr_2 的含铬量为 65% ~ 68%。

对比图 4 中二种合金的组织可以看出, 在含铬量较高的 Ti-30%Cr 合金中 TiCr_2 和块状物的尺寸比较大, 含 α -Ti 的混合组织的量则相对较少; 而在含铬量较低的 Ti-21%Cr 合金中的情况正好相反, 另外, 随着退火保温时间的延长, TiCr_2 的析出更加充分, 分布更广。

图 5 所示是在电镜上对沿晶界连续分布的块状物进一步观察得到的高倍二次电子像。照片显示, TiCr_2 的生长立体上由内向外以空心胞状形式进行, 随着生长的不断进行, 胞状结构越来越粗大, 越来越明显; 另外, 在 TiCr_2 的空心胞之间还存在着其它相, 极有可能是 α -Ti。

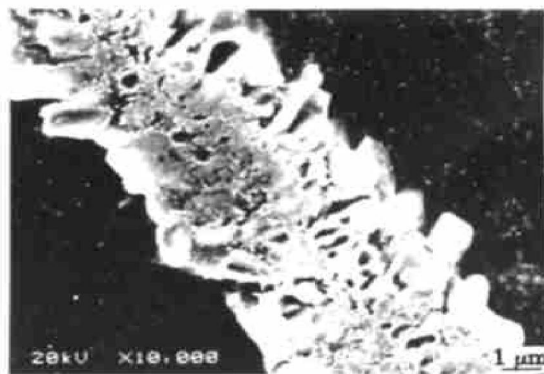


图 5 700 °C, 24 h 退火后 Ti-30%Cr 合金的高倍二次电子像

Fig. 5 High-magnification SEI of Ti-30%Cr

alloys annealed at 700 °C for 24 h

测量了 Ti-18%Cr, Ti-21%Cr 和 Ti-30%Cr 3 种合金在 700 °C 经过不同时间退火后的洛氏硬度, 如图 6 所示。图 6 表明, 随着含铬量的增加, 合金的硬度相应提高; 随着退火保温时间的逐步延长, 合金的硬度首先快速增加, 当退火时间达到 15~20 h 以后, 增加速度明显降低, 并逐步趋向于一定值。

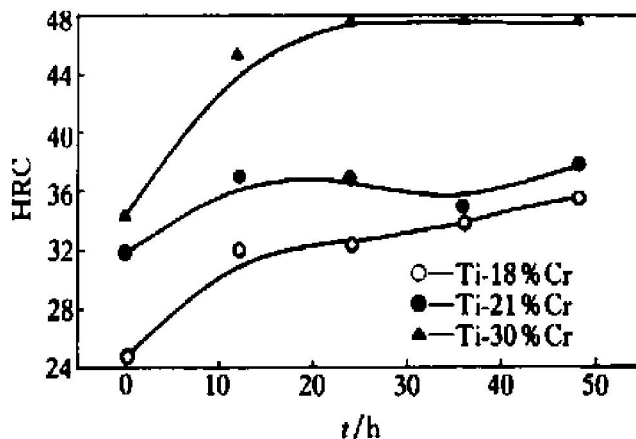


图 6 过共析 TiCr 合金退火时间—硬度关系曲线

Fig. 6 Hardness of hypereutectoid TiCr alloys as a function of annealing time

3 分析与讨论

按照合金元素对钛同素异构转变温度的影响, 可将金属元素划分为两大类: 1) 使转变温度提高的 α -Ti 稳定化元素, 它们一般是简单金属或者是间隙元素; 2) 使转变温度下降的 β -Ti 稳定化元素, 它们一般是过渡金属或者是贵金属。随着钛合金中 β -Ti 稳定化元素含量的逐步增加, β -Ti 的稳定性不断提高, 将合金从高温 β 区以一定的速度冷却到室温时能够保留下来的 β -Ti 的数量也越来越多。当 β -Ti 稳定化元素的含量达到或超过某一临界值时, 通过淬火就可以在室温下得到单相亚稳定 β -Ti 合金。根据以上规律, 在二元钛合金中当某一 β -Ti 稳

定元素含量足够高, 使钛的同素异构转变在动力学上已难以发生时, 在任何冷却速度下都将能够得到单相的稳定 $\beta\text{-Ti}$ 合金。有研究指出当 $\beta\text{-Ti}$ 稳定元素的实际含量达到其临界含量的 2.5 倍(根据实际的 $\beta\text{-Ti}$ 稳定化元素种类, 该倍数可在 1.8~3.1 范围内变化) 以上时, 在任何冷却速度下都能够得到稳定 $\beta\text{-Ti}$ 合金^[6~8]。铬是共析型 $\beta\text{-Ti}$ 稳定元素, 由于实验中合金的稳定化系数均在 2.5 以上, 最高的达到 4.6, 因此, 合金中 $\beta\text{-Ti}$ 的稳定性很高, 这是各合金经过熔铸并在随炉冷却的条件下均能获得单相 $\beta\text{-Ti}$ 组织的原因。

但是, 按照 Ti-Cr 二元合金平衡相图, 在热力学上 $\beta\text{-Ti}$ 在室温下依然为亚稳定组织。尽管由钛与铬组成的合金属于共析分解速度很慢的合金^[8], 铸态过饱和过共析成分的 $\beta\text{-Ti}$ 在 700 °C 下长时间保温时, 还是会逐步向该温度下的稳定组织 $\beta\text{-Ti} + \text{TiCr}_2$ 转变。晶界处由于原子排列不规则, 能态高, 非常利于新相的形核, 因此, TiCr_2 最易沿晶界析出, 形成连续分布。 TiCr_2 是一种拓扑密堆金属间化合物, 室温下一般为 $\text{C15}(\text{MgCu}_2 \text{ 型})$ 结构, 具有高的对称性, 大的配位数和高的原子堆积密度, 其密度为 6.2 g/cm^3 , 远高于 $\alpha\text{-Ti}$ 和 $\beta\text{-Ti}$ 的(分别为 4.507 g/cm^3 和 4.32 g/cm^3)。由于钛合金相变具有很小的体积效应^[5], 为了弥补因为高密度 TiCr_2 析出带来的体积收缩, TiCr_2 的生长以空心胞状的形式进行, 这是在图 5 中的第二相呈现多孔状疏松结构的原因。

TiCr_2 能够在基体中弥散析出, 说明过共析成分 $\beta\text{-Ti}$ 在 700 °C 具有析出 TiCr_2 的强烈倾向, 并且其内部就具有了能够使 TiCr_2 形核析出的条件。另外, 高温下 $\beta\text{-Ti}$ 中的大原子扩散系数也十分有利于 TiCr_2 的形核和生长。 TiCr_2 的析出和长大使得合金基体中的含铬量大大降低, 基体 $\beta\text{-Ti}$ 的稳定性相应下降, 所以, 在随后空冷的过程中合金内部容易发生 $\beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{TiCr}_2$ 分解。存在于 TiCr_2 胞之间的 $\beta\text{-Ti}$ 由于 TiCr_2 析出引起的铬贫乏现象最为严重, 这使得在图 4(b) 中的 03 区域中有 $\alpha\text{-Ti}$ 生成。

TiCr_2 是一种高熔点、高硬度的金属间化合物。它的析出必然使合金的硬度提高。含铬量高的过共析钛铬合金在 700 °C 温度下保温退火时析出的 TiCr_2 也较多, 所以硬度也相应较高。图 6 所示的合金硬度—退火时间曲线反映了 TiCr_2 在整个保温退火过程中的析出规律: 在退火保温的初始阶段,

TiCr_2 的形核率高, 生长速度快, 合金的硬度在这一阶段迅速提高; 之后, 随着合金基体中的含铬量逐步降低, TiCr_2 的析出速度明显下降, 并逐渐趋向于平衡状态下的恒定析出量, 此时, 合金硬度也逐步趋向于一定值。

根据上述相转变规律分析, 同时考虑铸态过共析钛铬合金是单相 β 组织, 经过高温退火获得的含 TiCr_2 相过共析钛铬合金中, 基体 $\beta\text{-Ti}$ 仍然保持高的稳定性, 在空冷过程中共析分解只能在局部进行。 $\beta\text{-Ti}$ 强度高, 冷加工性能、抗腐蚀和抗氢脆能力以及淬透性都很好^[7~11], 当以金属间化合物作为颗粒增强相时, 它是高温用钛基复合材料的优秀候选基体之一。根据实验结果可以推论: 虽然单靠铬的合金化还不能够获得完全由稳定 $\beta\text{-Ti} + \text{TiCr}_2$ 组成的过共析钛铬合金, 但借助其它 $\beta\text{-Ti}$ 稳定合金元素(尤其是同晶型 $\beta\text{-Ti}$ 稳定合金元素)的共同作用, 是有可能制备出这种合金的。

4 结论

1) 含铬量为 18%, 21%, 26%, 30% (质量分数) 的过共析钛铬合金, 经过电弧熔炼并在随炉冷却条件下, 室温得到的是单相 $\beta\text{-Ti}$ 组织。

2) 过共析钛铬合金的稳定化系数即使达到 2.77~4.62, 铸态下仍然是一种亚稳定的 $\beta\text{-Ti}$ 合金。将这种合金在 700 °C 长时间保温退火时, 有 TiCr_2 析出; 经过退火的试样在随后空冷过程中局部将发生 $\beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{TiCr}_2$ 共析分解, 但是, 这种分解反应具有不彻底性, 室温下合金的基体仍然以 $\beta\text{-Ti}$ 为主。

3) TiCr_2 既沿着晶界连续析出, 又在基体内部弥散析出。 TiCr_2 核心形成后以空心胞状形式向四周继续生长。

4) 含铬量 18%, 21%, 26%, 30% 的钛铬合金经熔铸和 700 °C, 15~20 h 高温退火处理后, 可以制备出含 TiCr_2 Laves 相的过共析钛铬合金。

[REFERENCES]

- [1] 何玉定. Laves 相 TiCr_2 及其合金的研究 [D]. 长沙: 中南工业大学, 1998.
HE Yurding. Study on Laves phase TiCr_2 and its alloys [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1998.
- [2] Sauthoff G. Laves phase alloys for high temperature ap

- plications [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(Suppl): 326– 334.
- [3] Dragoo A L. Intermetallic alloys and composites for the 21st century: a basic sciences program of the U. S. department of energy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(Suppl.): 355– 361.
- [4] Livingston J D. Laves-phase superalloys? [J]. Phys Stat Sol, 1992, 131: 415– 423.
- [5] Tateyama M, Liu C T. Microstructure and mechanical properties of Laves-phase alloys based on Cr_2Nb [J]. Mater Sci Eng, 1991, A132: 61– 66.
- [6] 鲍利索娃 E W. 钛合金金相学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1986. 153.
- Borisova E W. Metallography of Titanic Alloys [M]. Beijing: Defence Industry Press, 1986. 153.
- [7] 草道英武. 金属钛及其应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987. 176.
- Murakami Y. Titanium and Its Application [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987. 176.
- [8] 王金有. 航空用钛合金 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 93.
- WANG Jin-you. Titanic Alloys in Aviation [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985. 93.
- [9] 《有色金属及其热处理》编写组. 有色金属及其热处理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1980. 125.
- 《Non-ferrous Metals and Their Heat Treatment》writing group. Non-ferrous Metals and Their Heat Treatment [M]. Beijing: Defence Industry Press, 1980. 125.
- [10] Collings E W. The Physical Metallurgy of Titanium Alloys [M]. American Society for Metals, 1984. 79.
- [11] Schutz R W. Environment behavior of beta titanium alloys [J]. JOM, 1994. 24– 29.

Preparation of hypereutectoid Ti-Cr alloys with Laves phase TiCr_2

XIAO Ping-an^{1, 2}, QU Xuan-hui^{1, 3}, LEI Chang-ming¹, GAO Jian-xiang¹,
ZHU Bao-jun¹, QIN Ming-li¹, HUANG Pei-yun¹

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University,
Changsha 410083, China;

2. Automotive and Electromechanical Engineering Department, Changsha Communications University,
Changsha 410076, China;

3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China)

[Abstract] Hypereutectoid Ti-Cr alloys (18% ~ 30% Cr, mass fraction) with Laves phase TiCr_2 were prepared by means of non-consumable electrode arc melting and annealing at 700 °C for 2 h. The as-cast and as-annealing microstructures were investigated respectively. The results reveal that the microstructure of melted alloy followed by furnace cooling with a stabilization coefficient of 2.77 ~ 4.62 are solely composed of $\beta\text{-Ti}$. Laves phase TiCr_2 will be precipitated along the grain boundaries and in the matrix when the alloys are annealed at 700 °C, and an eutectoid transformation $\beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{TiCr}_2$ happens in some parts of the alloy during air cooling. The higher the chromium content, the more the quantity and the larger the size of TiCr_2 and therefore the higher the hardness of the alloy is. Arc melting+ 700 °C, 20 h annealing is a feasible process for the preparation of hypereutectoid Ti-Cr alloys with Laves phase TiCr_2 .

[Key words] Ti-Cr alloys; eutectoid transformation; TiCr_2 ; $\alpha\text{-Ti}$; $\beta\text{-Ti}$

(编辑 杨 兵)