

Ti-V-Cr 阻燃钛合金的微观组织^①

赵永庆 赵香苗 朱康英
(西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘 要 采用金相、X 射线衍射和透射电镜研究了 Ti-V-Cr 阻燃钛合金的微观组织, 利用金属液滴实验法测试了合金的阻燃性能。结果表明: Ti-V-Cr 系合金具有很好的阻燃性能。该系合金为单一的等轴 β 组织, 不存在第二相析出物, 合金元素 V 含量升高以及 Al 的加入并不影响合金的微观组织特征; 经 400 $^{\circ}\text{C}$, 100 h 热暴露后, 合金仍为单一的 β 组织, 表明 Ti-V-Cr 系合金的组织结构是稳定的。

关键词 阻燃钛合金 Ti-25V-15Cr Ti-35V-15Cr 阻燃性能 微观组织

中图法分类号 TV252.4

常规条件下钛及钛合金不燃烧, 但在温度、压力和气流速度等的特定配合下可能着火燃烧。钛合金的自燃特性限制了它在航空发动机中的广泛应用。然而对航空发动机的某些部件而言, 钛合金是最好的不可取代的材料。西方和俄罗斯均发生过发动机中钛合金着火的现象。为降低燃烧事故发生率, 提高飞机运行的安全性, 美、俄两国在 90 年代初研制出阻燃钛合金。美国研制的是稳定 β 型 C 合金, 名义成分为 Ti-35V-15Cr^[1-4]; 俄罗斯研制的为 BTT-1 和 BTT-3 合金, 是 Ti-Al-Cu 系^[5], 详细成分没有资料报导。C 合金在美国 F22 飞机的 F119 发动机上用做机匣和矢量喷口; BTT-1 和 BTT-3 合金还没有实际应用。国内外报导 C 合金组织方面的资料很少, 认为 Mo 当量为 47 的 C 钛合金虽然在高于 454 $^{\circ}\text{C}$ 长期热暴露有一些 α 相析出, 但仍是稳定的 β 钛合金^[3], 没有资料报导 TiCr₂ 相和 ω 相的析出情况。国内报导阻燃钛合金的资料是作者在 1996 年公开发表的三篇论文^[6-8], 均没有涉及试制阻燃钛合金的微观组织。本文主要研究西北有色金属研究院研制的 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金^[9]的阻燃性能和微观组织。

1 研究方法

试验所用合金是采用真空悬浮炉熔炼的 400 g 钮扣锭, 为使成分均匀均重熔 4 次。合金的化学成分如表 1 所示。铸锭经锻造和热轧, 获得 6 mm 厚的板材。采用金相显微镜观察合金的金相组织, 采用 CM-200TEM 观察合金的微观组织, 利用 PW1700X 射线衍射仪分析合金的相组成。合金的阻燃性能采用金属液滴实验法测试, 即用高压空气把熔化的纯钛液滴喷射到待测试样表面, 测试燃烧面积。

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of alloys(%)			
Sample No.	V	Cr	Al
A1	35	15	—
A2	25	15	—
A3	25	15	4

2 结果与分析

2.1 合金的阻燃性能

图 1 为几种钛合金的阻燃性能, A 系合金

① 原中国有色金属工业总公司高技术资助项目 收稿日期: 1997- 07- 10; 修回日期: 1997- 09- 22
赵永庆, 男, 31 岁, 高级工程师, 博士

的面积燃烧率为零。与常规钛合金相比, A 系合金具有很好的抗燃烧性能。对某种钛合金具有抗燃烧性能的原因, 还没有确切说法。A 合金有良好的抗燃烧性能的原因, 主要可能是:

(1) 含有 15% Cr。有资料报导^[1], 合金元素 Cr 含量不低于 11%, 钛合金的抗燃烧性能明显改善。

(2) 合金的熔点较低。A1 合金的熔点为 1580 °C, Ti6242 的熔点为 1700 °C^[10], β_c 的熔点为 1650 °C^[10], Ti_3Al 的熔点为 1600 °C^[10]。低熔点钛合金在燃烧前软化或熔化, 吸收大量热量, 使局部温度降低, 从而避免燃烧发生。

2.2 合金的微观组织

图 2 为 A2 合金经热轧和 810 °C 退火后的金相组织。轧态组织明显沿轧向伸长, 晶内有

明显的塑性变形滑移的痕迹, 退火组织为等轴的六边形组织。晶粒呈六边形, 说明该组织是稳定的。等轴组织特征说明, 合金在 810 °C 已完全再结晶。

图 3 为 A1, A2 和 A3 合金退火态的 X 射线衍射谱线。三合金均为单相 β 合金, 没有第二相存在, 与图 2(b) 金相组织一致。三合金的谱线位置也一样, 由图 3 计算得三合金的 β 相点阵常数 a 为 3.039 Å。

依据 Ti-V 和 Ti-Cr 二元相图及有关资料报导, Ti (10~20) % Cr 合金中有 $TiCr_2$ 相和 ω 相析出^[11-13]; Ti-20% V, Ti-23% V 和 Ti-29% V 合金中存在 ω 脆性相析出^[14-16]; 在 Ti-23V 中加入 5% Al 可完全抑制 ω 相转变, 但加入 3% Al 仍有 ω 相转变^[16]。Ti-25V-15Cr 和 Ti-35V-15Cr 合金中是否有 ω 相和 $TiCr_2$ 相析出, 将直接影响合金的性能; Ti-25V-15Cr 中加入 4% Al 对合金结构又有什么影响, 这些是该系合金研究中非常重要的问题。当合金中第二相含量较少时, X 射线衍射并不能反映出来, 须进行 TEM 观察和选区电子衍射分析。

图 4 为 A1, A2 和 A3 合金退火态的 TEM 组织。A1, A2 和 A3 合金组织中均有大量的位错, 说明合金的变形以滑移为主。晶内和晶界内均没有第二相析出物。电子衍射标定表明, 合金为单一的 β 相, 不存在 α 相、 ω 相和

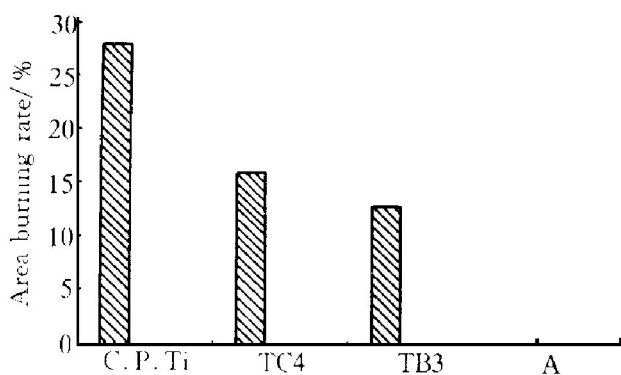


图 1 几种钛合金的阻燃性能

Fig. 1 Burn resistant properties of several Ti alloys

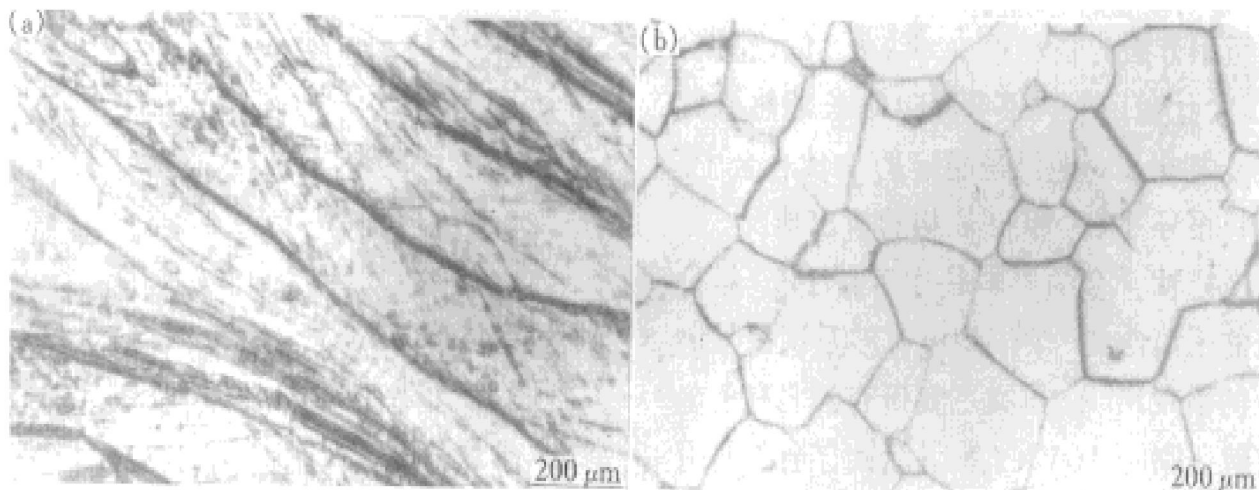


图 2 A2 合金热轧(a)和退火态(b)金相组织

Fig. 2 Optical micrographs of A2 alloy

(a) —As hot rolled; (b) —As annealed

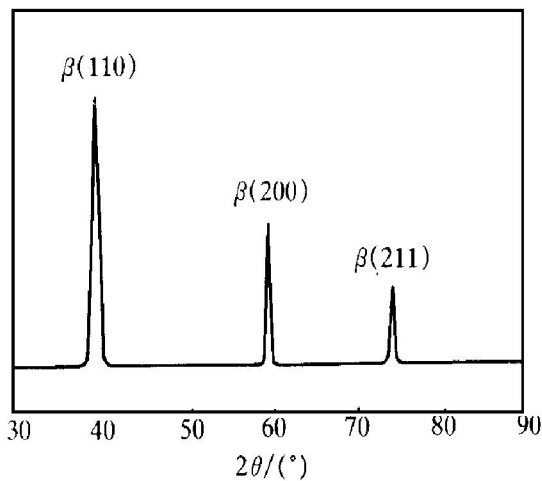


图3 A1, A2 和 A3 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of A1, A2 and A3 alloys

TiCr₂ 相。合金中加入的 Al 及 V 含量升高, 也不改变合金的相结构, 这与图 3 结果一致。

常规钛合金热暴露常引起第二相脆化物析出, 如 Ti811 合金在一定条件下热暴露析出

Ti₃Al 脆性相^[17], 但不清楚 A 系合金热暴露是否引起第二相析出。图 5 为 A2 合金 400 °C, 100h 热暴露后的 TEM 组织。组织中仍有大量位错, 晶界清晰, 不存在析出物。经电子衍射谱线标定, 仍为单一的 β 相组织。这一结果表明, 该合金的组织是稳定的。

由上述可知, A1, A2 和 A3 合金为单一的 β 相结构, 合金中不存在 α 相、ω 相和 TiCr₂ 相; 而 Ti23V 和 Ti29V 合金中有 ω 相存在^[14-16], Ti15Cr 合金中有 TiCr₂ 相和 ω 相存在^[11-13]。也就是说, A1 (Ti35V-15Cr), A2 (Ti25V-15Cr) 和 A3 (Ti25V-15Cr-4Al) 三合金中, V 和 Al 完全抑制了 Ti15Cr 合金中 TiCr₂ 相和 ω 相析出, Cr 和 Al 完全抑制了 Ti25V 和 Ti35V 合金中 ω 相的析出。ω 相的析出必须同时满足两个条件^[12]: (1) 第二组元的含量应使合金的电子浓度达到 4.14~4.16 电子/原子; (2) 合金中 β 相的点阵常数约为 3.25 Å。

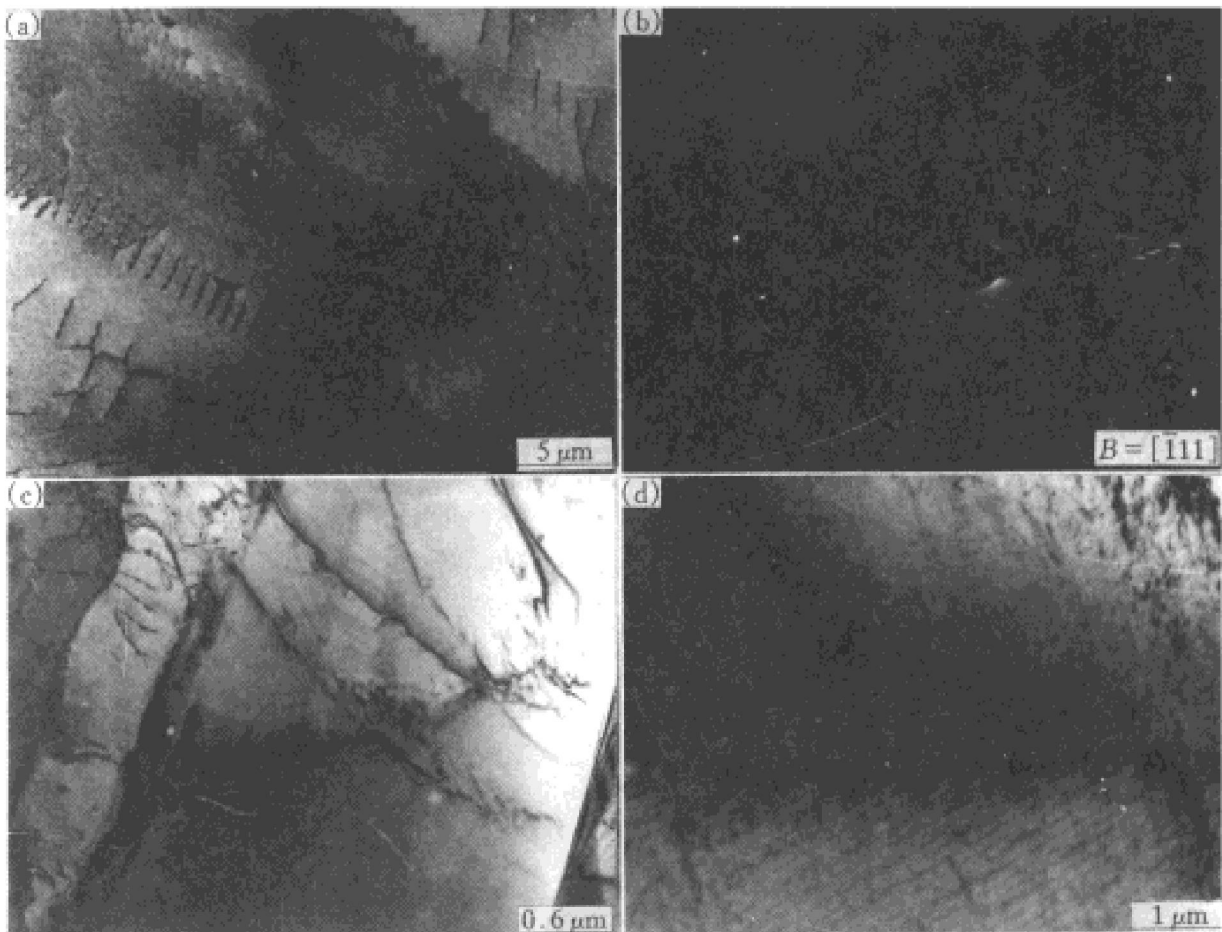


图4 A1, A2 和 A3 合金的 TEM 组织

Fig. 4 TEM micrographs of "A" serial alloys (a), (b) —A1; (c) —A2; (d) —A3

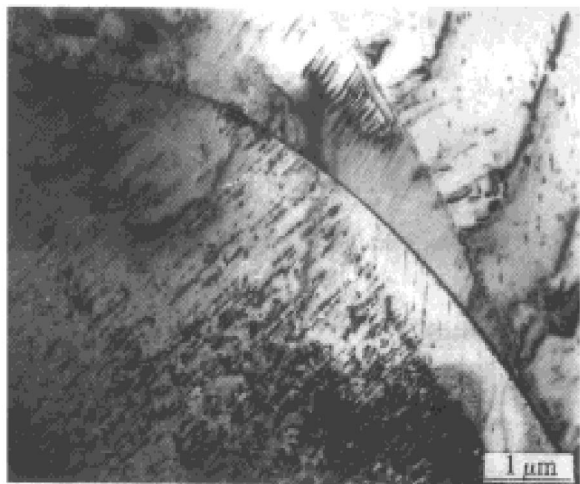
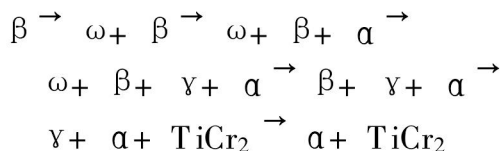


图5 A2合金400℃, 100h热暴露后的TEM组织

Fig. 5 TEM micrograph of alloy A2

由图3计算得到的A1, A2和A3合金的 β 相的点阵常数 a 为3.039Å, 二者间有较大差异, 所以三合金中不形成 ω 相。

Ti-13Cr合金从1150℃淬火后, 420℃加热在析出TiCr₂相之前形成过渡的 γ 相, 分解过程为^[12]



A1, A2和A3合金中因不形成 ω 相, 所以 $\beta \rightarrow \omega + \beta$ 的第一步转变受到完全抑制, 使后续分解过程无法进行; 另一方面, 最新研究结果表明^[18], Ti(>26%)V合金的 β 相是非常稳定的, 不发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变, 这与本文研究结果A1, A2和A3合金为单相 β 合金, 不存在 α 相, 是完全一致的。因没有 α 相形成, 上述反应无法进行, 故三合金中也不存在TiCr₂相。

REFERENCES

- Schutz R W. JOM, 1994, 6: 24–29.
- Hansen J O, Novotnak D, Welter M F *et al.* In: 95' Titanium: Science and Technology. Proceeding of the Eighth World Conference on Titanium. UK, 1995: 675–682.
- Anderson D W and Condliff A F. In: Proceedings of the Technical Program from the 1994 International Conference, USA, 1994: 91–101.
- Teledyne Wahchang. Outlook, 1993, Summer: 5.
- Blenkinsop P A. In: 92' Titanium: Science and Technology, Proceedings of the Seventh World Conference on Titanium. USA, 1992: 15–26.
- Zhao Yongqing(赵永庆), Zhao Xiangmiao(赵香苗) and Zhu Kangying(朱康英). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 1996, 25(5): 1–6.
- Zhao Yongqing(赵永庆), Zhao Xiangmiao(赵香苗) and Zhu Kangying(朱康英). In: Proc of 9th Symposium on Titanium and Titanium Alloys of China(第九届全国钛及钛合金学术会议论文集). Beijing, 1996: 116–119.
- Zhao Yongqing(赵永庆). Progress in Titanium Industry(钛工业进展), 1996, 5: 45–46.
- Zhao Yongqing(赵永庆), Zhao Xiangmiao(赵香苗) and Zhu Kangying(朱康英). CN97112303.9.
- Eylon D. J of Metals, 1984, 11: 55–46.
- Hanada S and Iumi O. J of Mater Sci, 1986, 21: 4131–4139.
- Wang Jinyou(王金友), Ge Zhiming(葛志明) and Zhou Yanbang(周彦帮). Aeronautical Titanium Alloys(航空用钛合金). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985: 153–160.
- Kuan T S. Metall Trans A, 1975, 6: 1767.
- Guibert J Ph and Servant C. In: 95' Titanium: Science and Technology, Proceedings of the Eighth World Conference on Titanium. UK, 1995: 972–979.
- Ohyama H and Nishimura T. In: 95' titanium: Science and Technology, Proceedings of the Eighth World Conference on Titanium. UK, 1995: 2273–2280.
- Maeda T. In: 92' Titanium: Science and Technology, Proceedings of the Seventh World Conference on Titanium. USA, 1992: 705–712.
- Zhao Yongqing(赵永庆), Zhu Kangying(朱康英), Li Zhuochen(李佐臣) *et al.* Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 1996, 25(6): 23–27.
- Grujicic M and Dang P. Materials Science and Engineering, 1996, A2505: 139–152.

(To page 486)

MECHANISM OF GREEN CEMENT CALCINATION FROM FERROCHROMIC SLAG

Liu Xiaobo, Xiao Qiuguo, Fu Yongjian and Zhao Honggang

*Department of Chemical Engineering, Xiangtan Polytechnic University,
Xiangtan 411201, P. R. China*

ABSTRACT Ferrochromic slag produced in the process of producing ferrochrome silicon alloy is an industrial pollutant. Calcining green portland cement used the ferrochromic slag as a main raw material is a valuable way for its comprehensive utilization. By analysing its material properties, the feasibility of calcining green portland cement clinker was discussed. The composition scheme of low lime saturation factor ($KH=0.81$), high silica modulus ($SM=3.92$), and high aluminum modulus ($IM=1.80$) was designed according to the features of decorating cement. Moreover, the physical and chemical changes in calcining process were studied. The experimental results indicated that, when ferrochromic slag was used as main raw material to calcine green portland cement clinker at $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, the main mineral composition was $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and $2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, and the cement quality satisfied the demand of State Standard (GB175-92). And Cr^{6+} in ferrochromic slag was also fixed in glass phase of cement clinker.

Key words ferrochromic slag green cement clinker firing mechanism

(编辑 吴家泉)

(From page 466)

MICROSTRUCTURES OF Ti-V-Cr BURN RESISTANT TITANIUM ALLOYS

Zhao Yongqing, Zhao Xiangmiao and Zhu Kangying

Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China

ABSTRACT Titanium alloys may be ignited and burnt under some special conditions. In order to reduce burning rate and improve the safety of flight, burn resistant titanium alloys have been developed. The microstructures of Ti-V-Cr burn resistant titanium alloys were studied by means of OM, XRD and TEM. The burn resistant behavior was examined by using metal liquid drop method. The results indicate that Ti-V-Cr alloys have good burn resistant properties, and they are single equiaxed β structures without second phase precipitates. Increasing of V content and addition of Al do not influence their microstructures. The single β structures still remain even after exposure at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 100 h, showing that the structures of Ti-V-Cr alloys are stable.

Key words burn resistant titanium alloy Ti-25V-15Cr Ti-35V-15Cr burn resistant properties microstructures

(编辑 彭超群)