

Ti-10Cr 合金析出相对硬度的影响

冯 亮, 葛 鹏, 杨 义, 周 伟

(西北有色金属研究院 钛合金研究所, 西安 710016)

摘 要: 测试 Ti-10Cr 合金经 900 °C 固溶及 400~700 °C 时效后的维氏硬度, 采用 XRD 和 TEM 分析析出相的成分及形貌, 研究硬度、析出相特征与热处理制度之间的关系。结果表明: 经 900 °C 固溶空冷后, 析出相为细小、弥散的等轴 ω 相和少量 α 相, 合金硬度达到 HV560; 经 400 °C 时效后, ω 相和 α 相长大, 合金硬度值稍有下降; 经 500 °C 时效后, ω 相消失, α 相长大为片状, 合金硬度明显降低; 当继续升高时效温度时, 片状 α 相会进一步长大, 合金的硬度缓慢降低。

关键词: Ti-10Cr 合金; 析出相; 相形貌; 维氏硬度

中图分类号: TG111.5 **文献标志码:** A

Influence of precipitated phase on hardness of Ti-10Cr alloy

FENG Liang, GE Peng, YANG Yi, ZHOU Wei

(Titanium Alloy Research Center, Northwester Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The Vickers-hardness of Ti-10Cr alloy was tested after being solution treated at 900 °C as well as following by aging treatment at 400–700 °C. The precipitated phases and their morphologies during solution and aging were analyzed by XRD and TEM. Furthermore, the relationships among hardness, phase precipitation and heat treatment were discussed. The results indicate that the fine dispersion isothermal ω phase and few α phase form in the metastable beta matrix after solution treatment at 900 °C following by air cold. Under this condition, the hardness reaches HV560. ω phase and α phase grow after aging at 400 °C, and the hardness shows a little decrease. ω phase is decomposed and α phase becomes lamella after aging at 500 °C, and the hardness value of the alloy decreases remarkable. After that, with the increase of aging temperature, the hardness decreases slowly due to the α phase growth.

Key words: Ti-10Cr alloy; precipitated phase; morphology; Vickers-hardness

金属铬具有较高的熔点, 是难熔金属中唯一在空气和其他气体中具有抗高温氧化性、抗腐蚀性能的元素。Cr 元素能强烈降低钛合金的马氏体转变温度, 稳定 β 相, 是亚稳定 β 钛合金的重要合金元素。在钛合金中加入 Cr, 既可提高合金的室温拉伸强度和塑性, 又可保证合金具有较好的热处理强化效应, 还能够使合金的高温抗氧化能力和抗自燃能力得到明显的提高^[1-4]。目前, 关于 Ti-Cr 合金的研究主要集中在抗氧化性和阻燃性^[1-4]、高耐磨性及生物相容性^[5-7]、TiCr₂ 相

的特性^[8-9]、储氢性能^[10-11]以及 Cr 含量对力学性能的影响^[12]等方面, 有关热处理与析出相特征及机械性能之间关系的研究相对较少。

钛合金的特征是相组成的多样性。在金属学研究中, 应用最广的就是相分析法。硬度是衡量合金性能的指标之一, 与其它力学性能之间存在一定的联系^[14-15], 硬度与合金相成分、类型、尺寸及数量密切相关。本文作者对 Ti-10Cr 合金进行固溶及固溶时效处理, 研究析出相对合金硬度的影响。

1 实验

本实验选用 0 级海绵钛和纯度大于 99.99% 的纯 Cr 颗粒,在真空自耗电弧熔炼炉内经 3 次熔炼,制备出 $d115 \text{ mm} \times 330 \text{ mm}$ 铸锭。采用淬火金相法对 Ti-10Cr 合金的相变点进行测试,其相变点为 780~790。铸锭在 1100 开坯,经 850 锻造及轧制,制成 $d12 \text{ mm}$ 的棒材,然后将棒材线切割成 $d12 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的试样,使用 SX-5-12 型箱式电阻炉对试样进行热处理,热处理工艺见表 1。

采用 D/max2400 型 X 射线衍射仪(XRD)对热处理试样的相组成进行分析,析出相特征的观察在 JEM-200CX 透射电镜(TEM)上进行,维氏硬度的测试采用 450SVD 硬度仪,试验载荷为 98 N,保压 30 s,每个试样测 3 点,取其平均值作为该试样的硬度值。

表 1 试验材料的热处理制度

Table 1 Heat treatment program for Ti-10Cr alloy

Heat treatment	Sample No.	Designed program
Solution	0	(900, 1 h)/AC
Solution+Aging	1	(900, 1 h, AC)+(400, 4 h, AC)
	2	(900, 1 h, AC)+(500, 4 h, AC)
	3	(900, 1 h, AC)+(600, 4 h, AC)
	4	(900, 1 h, AC)+(700, 4 h, AC)

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对合金硬度的影响

图 1 所示为热处理温度对 Ti-10Cr 合金维氏硬度的影响。由图 1 可见, Ti-10Cr 合金经 900 固溶、空冷处理后,具有较高的硬度,达到了 HV560,随后的时效处理使得合金的硬度下降;经 400 时效后,合金硬度稍有降低;经 500 时效后,合金硬度下降较快;随着时效温度的继续升高,硬度值下降趋势逐渐减缓,最后保持在 HV300 左右。

压痕法硬度值表征材料抗塑性变形的能力^[15]。影响材料硬度的主要因素有成分、相组成、显微组织和冷变形等。本实验中试样的化学成分和加工工艺相同,因此硬度差异应归结为不同温度热处理引起合金的析出相组成、形貌和尺寸的差别。

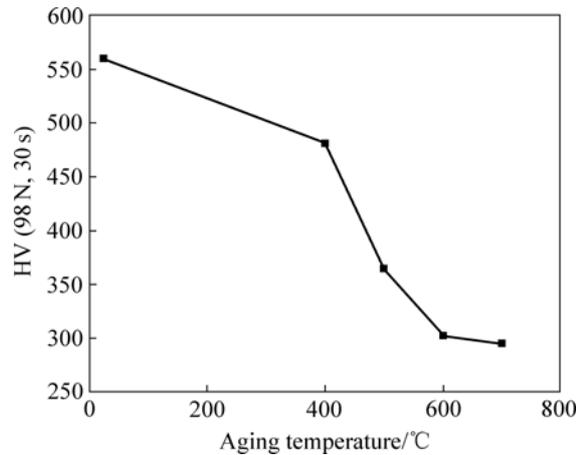


图 1 热处理温度对 Ti-10Cr 合金硬度的影响

Fig.1 Effect of heat treatment temperature on hardness of Ti-10Cr alloy

2.2 热处理温度对析出相组成和特征的影响

对时效前、后的 Ti-10Cr 合金进行 XRD 分析(见图 2)及 TEM 观察(见图 3~6),以研究析出相的组成和形貌特征。XRD 分析结果表明,合金经 900 固溶、空冷处理后,析出相主要由亚稳 β 相和淬火 ω 相(见图 2(a))组成, ω 相呈细小、弥散的等轴状颗粒状,不

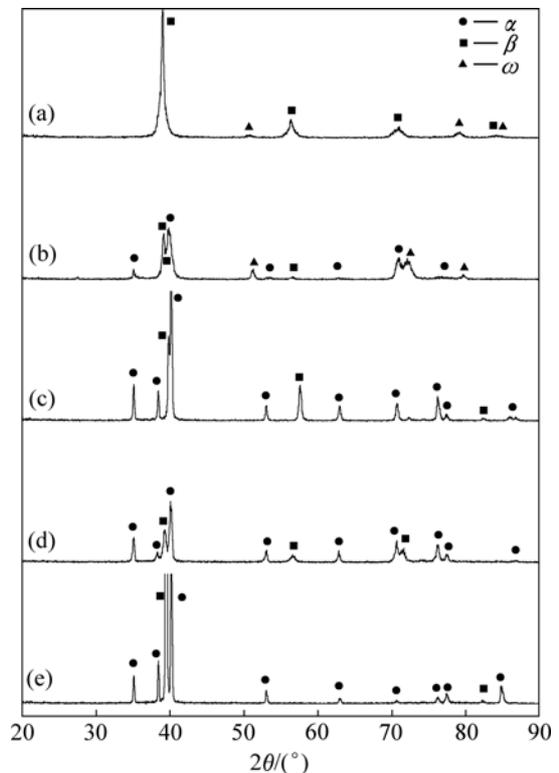


图 2 不同热处理状态下 Ti-10Cr 合金的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of Ti-10Cr alloys after different heat treatments: (a) Sample 0; (b) Sample 1; (c) Sample 2; (d) Sample 3; (e) Sample 4

均匀地分布于亚稳 β 基体, 直径约为 10 nm(见图 3(a))。选区电子衍射表明, 合金中还存在 α 相, 由其微弱的衍射斑点可知, α 相的含量非常少(见图 3(b))。经 400 时效后, ω 相和 α 相含量均增多(见图 2(b)), 并且发生了长大, ω 相为直径约 40 nm 的等轴状颗粒, α 相为直径约 30 nm 的等轴状颗粒(见图 4)。经 500 时效后, ω 相消失, α 相含量进一步增多(见图 2(c)), 部分等轴状 α 相长大至约 80 nm, 并且出现了部分 50 nm \times 200 nm 的片层 α 相(见图 5)。当继续升高时效温度时, 合金的相组成不再发生变化(见图 2(d)和(e)), 但片状 α 相会

进一步长大。经 600 和 700 时效后, α 相片层厚度分别在 170 nm 和 270 nm 左右(见图 6)。

2.3 析出相特征对硬度的影响

由以上的分析结果可知, 时效温度的升高导致合金析出相的组成和形貌发生变化, 这种变化引起了合金硬度的差异。

Ti-10Cr 合金在 900 固溶后, 空冷过程中 β 相部分发生了分解, 析出了非常细小、弥散的 ω 相和少量 α 相, ω 相与 β 相之间具有共格关系, 硬而且脆, 位

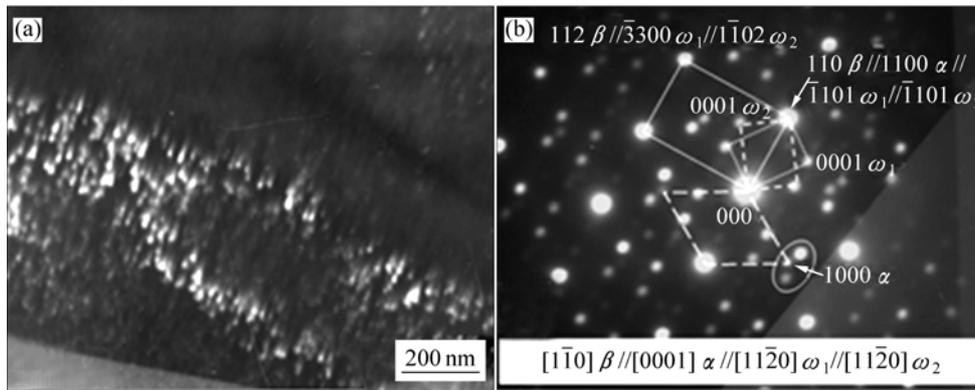


图 3 样品 0 选区的电子衍射花样及 ω 相暗场形貌

Fig.3 Selected-area diffraction pattern of sample 0 (a) and dark field image of ω phase (b)

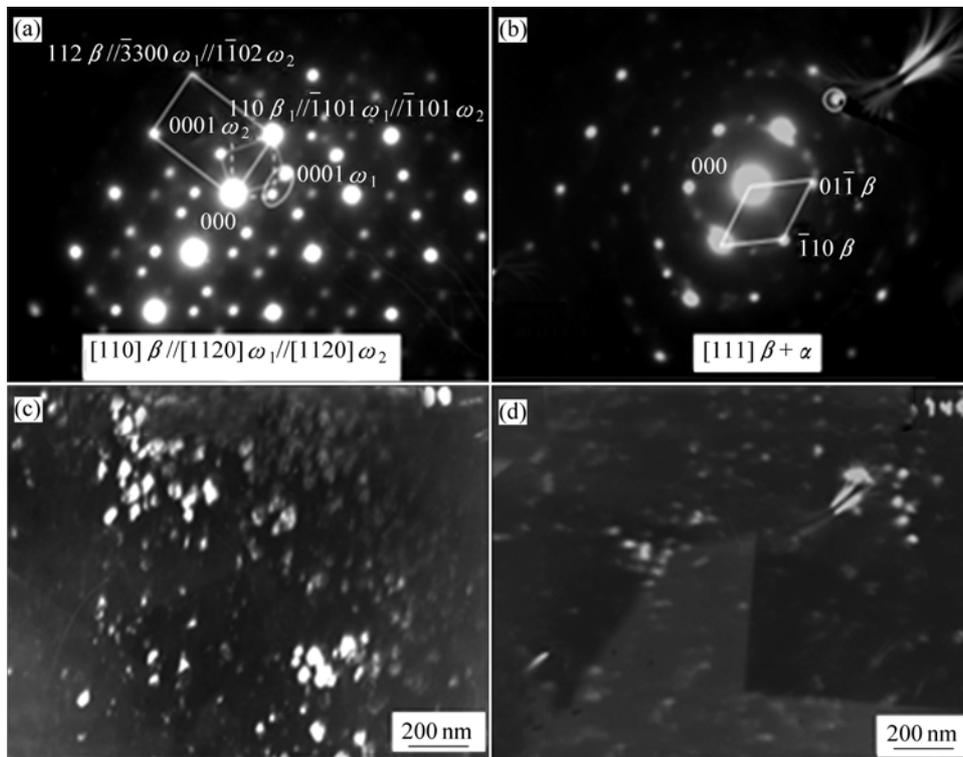


图 4 样品 1 选区的电子衍射花样及 ω 相和 α 相的暗场形貌

Fig.4 Selected-area diffraction patterns of sample 1 ((a), (b)) and dark field images of ω phase (c) and α phase (d)

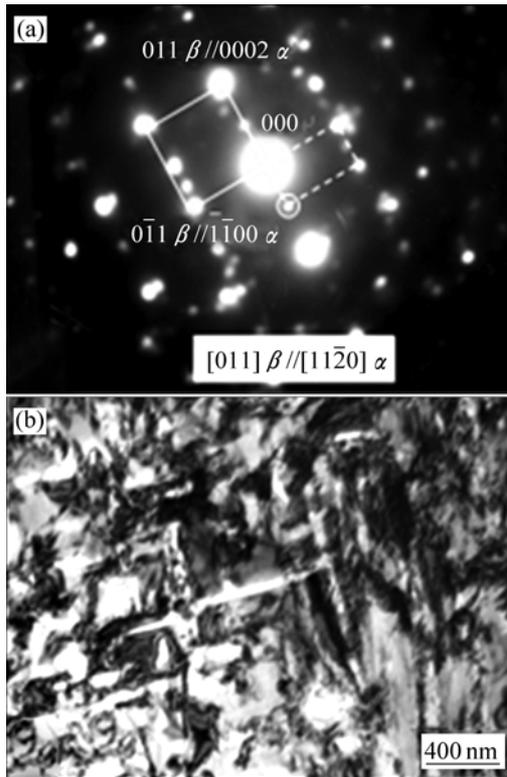


图5 样品2选区的电子衍射花样及明场形貌

Fig.5 Selected-area diffraction pattern of sample 2 (a) and bright field image (b)

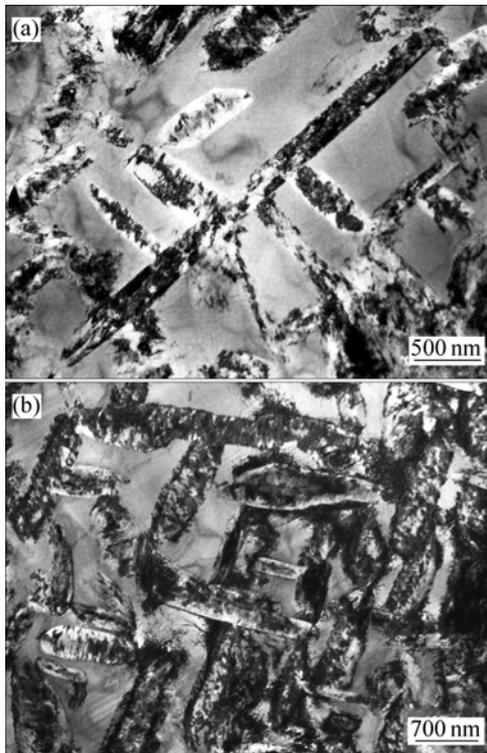


图6 样品3和样品4的明场形貌

Fig.6 Bright field images of sample 3 (a) and sample 4 (b)

错不能在其中移动,使得合金具有非常高的硬度^[16]。经400℃时效时,Cr元素发生了局部再分布,这种再分布促进了合金中的 $\beta \rightarrow \omega$ 和 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变^[17-18]。时效后,合金的相组成并没有本质的改变,仍由 β 相、 ω 相和 α 相组成,只是合金中 ω 相和 α 相含量有所增多并发生了长大,这造成了二者强化作用的下降,但是由于 ω 相的增多,合金的硬度并没有大幅下降。经500℃时效后,具有强烈强化作用的 ω 相完全转变为 α 相,由于 α 相的强化效果远小于 ω 相的,且 α 相进一步长大,导致合金的硬度迅速下降。当继续升高时效温度时,合金的相组成本质上并没有发生变化,尽管 α 相的含量有所增加,但是 α 片层发生了长大,使得 α 相的强化作用进一步下降,造成合金的硬度继续降低。

尽管合金中的Cr含量达到了10%,但是在所研究的5个样品中,均未发现 TiCr_2 相。Cr是一种慢共析型 β 稳定元素,从Ti-Cr相图可知^[19],在667℃附近存在共析点,当温度降至该温度以下时,发生共析反应,平衡状态下应析出共析反应产物——金属间化合物 TiCr_2 相。文献^[20]表明,Ti-4.5Cr合金在550℃保温100h才会析出 TiCr_2 相,Ti-25V-15Cr-2Al-0.2C合金在540℃热暴露100h出现 TiCr_2 相^[21]。在同一合金系中, β 稳定元素含量越高的合金,共析反应速度越慢,所以,本试验中试样在400℃下保温4h,没有出现平衡相图所示的 TiCr_2 相是可以理解的。KOIKE等^[5]及HSU等^[6]在对TiCr合金的研究中亦未观察到 TiCr_2 相。 TiCr_2 相是一种高熔点、高硬度的金属间化合物,它的析出必然使合金的硬度提高,因400℃时效后未析出 TiCr_2 相,故硬度值没有提高。

3 结论

1) Ti-10Cr合金经900℃,1h,空冷处理后,其相组成主要为亚稳 β 相、淬火 ω 相和极少量 α 相,硬度达到最大值,为HV560。

2) Ti-10Cr合金的硬度随着时效温度的升高呈现下降趋势,这主要是由 ω 相的数量变化及 α 相的析出和长大引起的。

3) 在本实验中,未发现共析产物 TiCr_2 相。

REFERENCES

- [1] National Association of Corrosion Engineers (USA). Fundamentals of corrosion and protection techniques[M]. ZHU Ri-zhang, et al, transl. Beijing: Metallurgical Industry Press,

- 1987: 307.
- [2] LIVINGSTON J D. Laves-phase superalloys?[J]. *Physica Status Solidi(a)*, 1992, 131(2): 415–423.
- [3] TAKEMOTO S, HATTORI M, YOSHINARI M, KAWADA, ASAMI K, ODA Y. Corrosion behavior and surface characterization of Ti-20Cr alloy in a solution containing fluoride[J]. *Dental Materials Journal*, 2004, 23: 379–386.
- [4] XIAO Pin-an, QU Xuan-hui, LEI Chang-ming, ZHU Bao-jun, QIN Ming-li, AO Hui, HUANG Pei-yun. High temperature oxidation behaviors of Ti-Cr alloys with Laves phase $TiCr_2$ [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2002, 12(2): 200–203.
- [5] KOIKE M, OKABE T, ITOH M, OKUNO O, KIMURA K, TAKEDA O, OKABE T, OKABE T H. Evaluation of Ti-Cr-Cu alloys for dental applications[J]. *Journal Materials Engineering and Performance*, 2005, 14(6): 778–783.
- [6] HSU H C, WU S C, CHIANG T Y, HO W F. Structure and grindability of dental Ti-Cr alloys[J]. *Journal Alloys and Compounds*, 2009, 476(1/2): 817–825.
- [7] HO W F, CHIANG T Y, WU S C, HSU H C. Evaluation of low-fusing porcelain bonded to dental cast Ti-Cr alloys[J]. *Journal Alloys and Compounds*, 2009, 474: 505–509.
- [8] CHEN K C, ALLEN S M, LIVINGSTON J D. Factors affecting the room-temperature mechanical properties of $TiCr_2$ -base Laves phase alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1998, 242(1/2): 162–173.
- [9] BANERJEE R, COLLINS P C, FRASER H L. Phase evolution in laser-deposited titanium-chromium alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2002, 33(7): 2129–2138.
- [10] AMIRA S, SANTOS S F, HUOT J. Hydrogen sorption properties of Ti-Cr alloys synthesized by ball milling and cold rolling[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(1): 140–144.
- [11] 黄太仲, 吴铸, 余学斌, 陈金舟, 夏保佳, 徐乃欣. 合金化对 Ti-Cr 基储氢合金性能的影响[J]. *稀有金属*, 2004, 28(4): 744–749.
- HUANG Tai-zhong, WU Zhu, YU Xue-bin, CHEN Jin-zhou, XIA Bao-jia, XU Nai-xin. Effect of alloying on hydrogen storage performance of Ti-Cr based alloys[J]. *Rare Metals*, 2004, 28(4): 744–749.
- [12] HO Wen-fu, CHIANG Tsung-yu, WU Shih-ching, HSU Hsueh-chuan. Mechanical properties deformation behavior of cast binary Ti-Cr alloys[J]. *Journal Alloys and Compounds*, 2009, 468(1/2): 533–538.
- [13] KAWABE Y, MUNEKI S. Strengthening and toughening of titanium alloys[J]. *ISIJ International*, 1991, 31(8): 785–791.
- [14] LEE K S, SONG J H. Estimation methods for strain-life fatigue properties from hardness[J]. *International Journal of Fatigue*, 2006, 28(4): 386–400.
- [15] 束德林. 金属力学性能[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999: 12.
- SHU De-lin. *Mechanical properties of metals*[M]. Beijing: China Machine Press, 1999: 12.
- [16] 《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, 1981: 212–213.
- 《Nonferrous Metals and Heat Treatment》writing group. *Nonferrous Metals and Heat Treatment*[M]. Beijing: Defense Industry Press, 1981: 212–213.
- [17] 张廷杰. 钛合金相变的电子显微镜研究() [J]. *稀有金属材料与工程*, 1989(5): 77–82.
- ZHANG Ting-jie. Investigated on phase transformation in titanium alloy by electron microscope() [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 1989(5): 77–82.
- [18] 张启海, 田华成. B 钛合金中的相变[C]//张太贤. 钛科学与工程. 西安: 原子能出版社, 1987: 295–301.
- ZHANG Qi-hai, TIAN Hua-cheng. Phase transformation in B titanium alloy[C]//ZHANG Tai-xian. *Titanium Science and Engineering*. Xi'an: Atomic Energy Press, 1987: 295–301.
- [19] MASSALSKI T B. Binary alloy phase diagrams[M]. Ohio: ASM Metals Park, 1986.
- [20] 王金友, 葛志明, 周彦邦. 航空用钛合金[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 61–63.
- WANG Jin-you, GE Zhi-ming, ZHOU Yan-bang. *Titanium alloy in aviation*[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985: 61–63.
- [21] 黄旭, 雷力明, 孙福生, 曹春晓. 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): 218–221.
- HUANG Xu, LEI Li-ming, SUN Fu-sheng, CAO Chun-xiao. Study of microstructure and phase constituent of Ti-25V-15Cr-2Al-0.2C alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(2): 218–221.

(编辑 杨华)