文章编号: 1004-0609(2010)11-2142-06

Ti600 高温钛合金中析出物与蠕变性能的关系

辛社伟,洪权,卢亚锋,奚正平,郭萍,戚运莲,曾立英

(西北有色金属研究院 钛合金研究所, 西安 710016)

摘 要:根据 Ti600 合金中析出物的特点,设计 5 种热处理工艺,研究不同热处理工艺下合金的蠕变性能。结果 表明:Ti600 合金经 1 060 ℃固溶处理后,随着时效时间的延长,蠕变过程中动态析出效应逐渐减弱,合金对应的 抗蠕变性能增强。在时效过程中,当有 α₂ 相形成时,合金具有最强的蠕变强化效应。Si 元素无论是以固溶状态还 是以析出状态存在,都具有蠕变强化作用,但固溶状态的强化效果优于析出状态的。固溶后时效时间的不同表明 Ti600 合金存在不同程度的蠕变动态析出强化效应,但是这种强化效应也伴随着析出物形成过程的扩散效应,这 种扩散效应抵消了动态析出的强化效果。因此,为了强化蠕变性能,合金应该在充分时效的情况下使用。 关键词:Ti600 合金;高温钛合金;蠕变;析出物 中图分类号:TG 146.2 文献标志码:A

Relationship between precipitate and creep property of Ti600 high-temperature alloy

XIN She-wei, HONG Quan, LU Ya-feng, XI Zheng-ping, GUO Ping, QI Yun-lian, ZENG Li-ying

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

Abstract: According to the characteristics of precipitates, five heat treatment processes were designed for Ti600 hightemperature titanium alloys, and their creep properties and microstructures were tested after various heat treatments and creep exposure treatments. The results show that, after solution treatment, there is an increasing creep resistance and a decreasing creep dynamic ageing effect with increasing the ageing time. The alloy shows the strongest creep resistant effect when phase α_2 forms in Ti600 alloy after ageing treatment for a long time. The Si element in solution or in silicide shows creep resistant effect, and the former is the dominating condition of Si element. The different ageing times indicate different level dynamic creep strengthening effects for alloys. However, the dynamic ageing strengthening effect is accompanied with diffusion effect, and this diffusion effect counteracts the dynamic ageing strengthening effect. Thus, for creep properties, Ti600 alloy should be used under sufficient aging condition.

Key words: Ti600 alloy; high-temperature titanium alloy; creep; precipitate

高温钛合金,在钛合金领域中占有非常重要的地 位,主要用于制造航空发动机压气机的盘件、叶片和 机匣等零件,代替钢或高温合金,可以较明显地减轻 发动机的质量,提高发动机的推重比。目前,各国都 在研制和开发 600 ℃高温钛合金,如美国的 Ti-1100^[1]、 英国的 IMI834^[2]和俄罗斯的 BT36^[3]合金。在国外的高 温合金的基础上,我国也开发出了具有自主知识产权 的高温钛合金: Ti60^[4]和 Ti600。其中,Ti600 合金是 西北有色金属研究院在 Ti-1100 合金的基础上研制的 一种 蠕 变 性 能 优 异 的 高 温 钛 合 金 , 属 于 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si 系合金。由于使用条件的影响,该 类合金对高温性能的要求极为严格。在前期的研究中, 本文作者所在课题组已对 Ti600 合金的热稳定性能和 蠕变性能进行了广泛研究^[5-7],但是在对蠕变性能研究

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2007BAE07B01); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613807)

收稿日期: 2009-12-09; 修订日期: 2010-06-01

通信作者: 辛社伟, 工程师, 博士; 电话: 029-86231078-401; E-mail: nwpu_xsw@126.com

中,没有特别针对 Ti600 合金中析出物进行针对性的 热处理设计,合金蠕变过程中动态析出对蠕变性能的 影响等有待深入研究。鉴于以上问题,本文作者根据 Ti600 合金析出物的特点和析出过程,设计 5 种热处 理制度,研究合金在不同热处理制度下析出物与蠕变 性能的关系,研究结果将为 Ti600 合金在高温使用下 提供理论指导;同时,其结论具有一定的普遍性,对 同类合金的蠕变研究也有一定的参考价值。

1 实验

所用试样为 600 kg Ti600 合金铸锭, 开坯锻造后, 将经两相区扎制所得的 d16 mm 的棒材分别进行不同 的热处理(具体热处理工艺见表 1), 然后进行蠕变实 验, 蠕变条件为 600 ℃, 200 MPa, 100 h。OM(金相)和 TEM(透射电镜)试验分别是在 OLMPUS PMG 光学显 微镜和 JEM-200CX 型透射电镜下进行的。金相腐蚀 剂为 10%HF+ 30%HNO₃+65%H₂O(体积分数)。

2 结果

2.1 蠕变性能

合金在表1所列的不同热处理工艺下的蠕变性能 如图1所示。结合表1和图1可以得出,对于不同

表1 Ti600 合金在不同热处理工艺下的蠕变性能

 Table 1
 Creep properties of Ti600 alloys after different heat treatments

No.	Heat treatment	$\varepsilon_t/\%$	$\varepsilon_{\rm r}/\%$
1	1 060 °C, 1.5 h , WQ	1.576	1.255
2	(1 060 °C, 1.5 h, WQ) + (600 °C, 1 h, AC)	1.767	1.429
3	(1 060 °C, 1.5 h, WQ) + (600 °C, 8 h, AC)	1.154	0.848
4	(1 060 °C, 1.5 h, WQ) + (600 °C, 100 h, AC)	0.976	0.674
5	(1 060 °C, 1.5 h, WQ) + (600 °C, 100 h, AC) + (760 °C, 2 h AC)	1.618	1.286





图1 不同热处理工艺下合金的蠕变曲线

Fig.1 Creep curves of Ti600 alloys after different heat treatments

热处理工艺,对应的合金组织的抗蠕变性能由强到弱 的顺序为4,3,1,5,2。合金经工艺4热处理时具 有最好的蠕变抗力,表明在该热处理工艺下,组织对 应最优的蠕变强化效果。从图1所示的蠕变曲线来看, 热处理工艺1、2和5对应的合金蠕变曲线接近,并存 在相交情况,表明在蠕变过程中,存在动态析出。这 些动态析出物对蠕变性能的影响机制不同,所以,产 生不同的蠕变强化效果,导致工艺1、2、5处理的合 金在不同的蠕变阶段,表现出不同的蠕变性能。

2.2 蠕变组织

2.2.1 OM 组织分析

图 2 所示为合金经不同热处理及蠕变条件下处理 后的光学组织。对比不同热处理组织,可以看出,合 金经(1 060 ℃, 1.5 h)固溶处理,得到细针状α'马氏体 组织,在马氏体组织上,分布有平均直径约为 3 µm 的稀土氧化物。从文献[8]可知,该稀土氧化物为固溶 一定量 Ti 原子的 Y₂O₃, 一直存在于铸态和锻造组织 中,在固溶和时效的整个过程中,几乎没有变化。对 比图 2(a)、(c)、(e)、(g),可以观察到同样的稀土氧化 物。同时,可以看到,随着时效时间的延长,组织中 分布有更多的析出物,在这个过程中,发生的主要相 变过程有: $\alpha' \rightarrow \beta + \alpha$, β (残留物) $\rightarrow \alpha + \beta + (TiZr)_6Si_3$, $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 。这些相变细节都不能在 OM 组织上得到清楚 的观察。文献[8]指出,由于生成的(TiZr)₆Si₃和 α_2 相的 含量较少,在XRD谱中也仅显示出单一的a相衍射峰。 但通过透射电镜观察,这些相变都得到证实。对比不 同热处理条件下的蠕变组织和热处理组织,可以看到, 蠕变组织与时效组织在光学显微镜下差别不大。



图 2 合金经不同热处理及蠕变后的光学组织

Fig.2 OM microstructures of Ti600 alloys after different heat treatments and creep exposure processes: (a) Heat treatment 1; (b) Heat treatment 1 +creep; (c) Heat treatment 3; (d) Heat treatment 3+creep; (e) Heat treatment 4; (f) Heat treatment 4+creep; (g) Heat treatment 5; (h) Heat treatment 5+creep

2.2.2 TEM 分析

图 3 所示为合金经不同工艺热处理后的 TEM 像。 从图 3(a)和(b)可以看到,经过工艺 1 热处理,合金蠕 变暴露,析出物沿位错整齐分布,并平行排列。这种 析出可称为蠕变动态析出,因为 Ti600 合金的硅化物 溶解温度为1030℃,经1060℃固溶处理,使Si元 素以完全的固溶状态存在。在随后的蠕变过程中,伴 随*β*相的分解,硅化物沿位错线析出,形成规则排列 的线状的硅化物析出。图3(c)所示为热处理工艺2对 应的蠕变组织,可以看到经过(600℃,1h)的时效处



图 3 合金经不同热处理后的 TEM 像和选区电子衍射谱

Fig.3 TEM images of alloys after various heat treatments: (a), (b)TEM images of alloy after heat treatment 1, showing rare earth oxide(a) and precipitates distributing along dislocations(b); (c) TEM images of alloy after heat treatment 2, showing precipitates distributing along dislocations and interaction of dislocation and precipitates; (d) TEM image of alloy after heat treatment 4, showing interaction of dislocation and precipitates; (e) Selected-area diffraction pattern of $[0001] \alpha$ of alloy after heat treatment 4, showing α_2 and (TiZr)₆Si₃ precipitates; (f) Bright field of alloy after heat treatment 5, showing motion-impeding of precipitates and grain boundary on dislocations

理,存在相似于图 3(a)和(b)所示的动态析出特征,表 明经过(600 ℃, 1 h)时效处理, 硅化物的析出还不充 分,在蠕变过程中仍然存在明显的动态析出效应。图 3(d)所示为热处理 4 对应的蠕变组织,可以看到析出 物与位错的形态完全不同于图 3(a)和(b), 推测这些析 出物主要产生于时效过程,由于析出物的阻碍作用, 位错缠结于析出物上。电子衍射分析(见图 3(e))证明析 出物主要有(TiZr)₆Si₃和 a₂。图 3(f)所示为工艺 5 热处 理对应的蠕变组织,可以看到相似于图 3(d)所示的位 错结构,只是进行了(760 ℃,2 h)退火处理,部分析出 物发生溶解,合金析出物的弥散度降低。一般认为, 在蠕变过程中,位错与析出物的关系主要有3种,如 图 4 所示。第 1 种,析出物对位错有阻碍作用,位错 拖拽析出运动,但没有摆脱析出物,析出物沿位错成 线状分布,此情况下析出物具有一定的蠕变强化作用, (见图 4(a))。可以看出,图 3(a)、(b)和(c)符合此类情 况,表明 Ti600 合金蠕变动态析出物对合金蠕变位错 有阻碍作用,存在蠕变动态析出强化效应。第2种情 况,蠕变位错运动速度大于析出物运动速度,析出物 对位错的运动有阻碍作用,形成析出物和位错的缠结

结构(见图 4(b)),图 3(d)、(f)符合这种情况,表明在 Ti600 合金中,时效析出物具有较强烈的蠕变强化作 用。第3种情况,析出物的运动速度大于位错运动速 度,出现析出物和位错分离的情况(见图 4(c)),在此情 况下,析出物对位错没有阻碍作用,析出物没有任何 强化效果。这一般对应较高的温度,超出本试验温度 范围。





Fig.4 Relationship between dislocation and precipitate during creeping process: (a) Linear distribution of precipitates and dislocation; (b) Interaction of precipitates and dislocation; (c) Separation of precipitates and dislocation

3 分析与讨论

3.1 稀土氧化物的作用

在已有的对 Ti600 蠕变性能研究文献中,关于稀 土 Y 元素的作用机制中都提到: 形成的稀土氧化物可 以有效阻碍蠕变过程中的位错运动,提高合金的抗蠕 变性能^[5,7]。从本文实验结果可以看出(见图 2), Ti600 合金中的稀土氧化物尺寸较大,分布稀疏。合金强化 理论认为,析出物对位错的阻碍与析出物的直径和析 出物之间的距离密切相关, 位错绕过析出物继续运动 的临界切应力可用公式 $\nabla \tau \approx \alpha f^{\frac{1}{2}} r^{-1}$ 或 $\nabla \tau \approx Gbd^{-1}$ 表示,式中r为颗粒直径,d为颗粒间距。由此可见, 颗粒半径或颗粒间距越小,临界切应力越大。对于 Ti600 合金中的稀土氧化物,其平均尺寸达 3 µm,而 且稀土氧化物分布稀疏,之间的分布距离超过 30 µm, 这对于位错尺度范围,形成的阻碍力几乎可以忽略, 其接近于复合材料的弥散强化作用,应该从界面角度 来考虑,但是由于其含量过少,所以可以认为其对蠕 变位错运动几乎没有阻碍作用。这在 TEM 像中也得 到证实。大量的透射照片显示,合金中仅零星分布稀 土氧化物,在稀土氧化物的周围很少观察到稀土氧化 物对位错的阻碍作用,图 3(a)为典型例子,通过对比 可以看出硅化物和稀土氧化物的强化机制的巨大差 距。所以认为,在Ti600合金众多的蠕变强化机制中, 稀土氧化物对蠕变位错的阻碍作用可以忽略,其对合 金蠕变性能的强化机制应从其他方面考虑。

3.2 α₂相的作用

 α_2 相为Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si系高温钛合金中最重要 的相之一,为了保证合金热暴露后的塑性,设计者应 尽可能避免α,相的出现,依此提出了"临界 Al 当量"^[9] 和"临界价电子浓度"^[10]的设计原则。但为了保障合金 的高温强度和充分的固溶强化效果,现在普遍采用临 界当量的上线或一定程度的越过临界当量来设计合 金,所以,目前的高温钛合金在高温长时热暴露过程 中都会观察到a,相。由于不同合金 Al 元素含量不同, 导致α,相的溶解温度也有一定的差异,通过同类合金 的资料^[11-13]和作者的实验,证实 Ti600 合金的 a,相溶 解温度不高于 750 ℃,本文作者设计热处理 4 和 5 的 目的在于验证α2的蠕变强化效果,热处理4对应的组 织为硅化物和α2相协同作用下合金的抗蠕变能力。经 过热处理 5 后, α,相溶解。对比热处理 4、5 对应的 蠕变性能,可以看出,对Ti600合金, a,相具有较强 的蠕变强化效果,随着时效时间的延长,α2相充分析

出,合金蠕变性能得到明显强化。

3.3 Si 元素的作用

Si 元素对于钛合金的蠕变强化作用已经得到共 识,这也是 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si 系高温钛合金都含有 Si 元素的原因。根据 Si 元素存在状态,可以分为 2 种强 化方式,第1种是固溶强化,第2种是沉淀强化,即 形成硅化物强化。大量的研究^[12, 14-15]证明,Si 元素以 固溶形式的强化效果远大于沉淀强化效果,这在本实 验中得也得到验证。对比热处理1和5对应的蠕变性 能,热处理5对应的组织近似单独硅化物沉淀强化, 热处理1对应的组织近似完全的固溶强化(Ti600合金 的硅化物溶解温度在1030 ℃[5],1060 ℃的固溶处理, Si 元素以完全的固溶状态存在)。但1060 ℃的固溶处 理,将增加合金的空位浓度,提高系统的自由能,这 些都将加剧合金蠕变过程中的扩散,降低合金蠕变性 能,正是由于 Si 元素固溶状态的良好蠕变强化作用, 抵消了固溶组织对扩散蠕变的加剧过程,所以热处理 1和5对应相近的蠕变性能。这进一步验证了在Ti600 合金中, 对应 Si 元素以固溶形式存在具有更好的蠕变 强化效果。

3.4 蠕变动态析出效应

蠕变 P-L(Portevin-Lechatelier)效应,即动态应变 时效效应(Dynamic straining aging)被广泛研究^[16-17]。 研究结果大都认为蠕变过程中的动态析出可以强化合 金,提高合金蠕变抗力,形成所谓蠕变动态析出强化 理论。通过对 Ti600 合金蠕变的研究,我们认为这里 存在一个矛盾:动态析出的析出物可以强化合金,但 在蠕变过程中,动态析出本身是一个扩散过程,其形 成过程是加剧蠕变变形的过程,这是一对矛盾。所以, 在蠕变过程中,蠕变动态析出的扩散效应和蠕变动态 析出物的强化效应应该是一个竞争关系,哪一方面更 强,则合金表现为哪一方面的优势。对于本实验中热 处理工艺1和2,它们都存在蠕变动态析出效应,但 是工艺2由于进行(600 ℃,1h)时效处理,组织相对更 趋于稳定,蠕变动态扩散效应和析出效应要弱于热处 理工艺 1。通过图 1 所示的蠕变曲线的观察,工艺 1 和 2 热处理合金的蠕变曲线存在交点(t=57 h), 当热处 理时间短于 57h时,蠕变动态扩散效应占主导地位, 所以, 热处理工艺2对应较好的蠕变性能; 当蠕变时 间超过 57h时,蠕变时效强化效应占主导地位,热处 理工艺1对应较好的蠕变性能。比较热处理工艺1~4, 随着固溶后时效时间的延长,合金析出更充分,合金 更稳定,这样在蠕变过程中析出物形成过程的扩散效 应更弱, 合金对应更好的蠕变性能。这说明虽然在蠕 变过程中存在蠕变动态析出强化效应,但是这种强化 效应也伴随着析出物形成过程的扩散效应,这种扩散 效应加剧了扩散蠕变,所以 Ti600 动态析出强化效应 弱于析出物本身存在的强化效应。对于 Ti600 合金, 为了强调蠕变性能,合金应该在充分时效的情况下使 用。

4 结论

1) Ti600 合金经 1 060 ℃固溶处理后,随着时效时间的延长,合金对应的抗蠕变性能增强。

2) 在 Ti600 合金中, α2 相具有较强的蠕变强化效 应。Si 元素无论以固溶状态还是析出物状态存在,都 具有蠕变强化作用,但固溶状态的强化效果优于析出 状态的。

3) Ti600 合金存在蠕变动态析出强化效应,但是 这种强化效应也伴随着析出物形成过程的扩散效应, 扩散效应加剧了扩散蠕变。为了强调合金的蠕变性能, 合金应该在充分时效的情况下使用。

REFERENCES

- [1] PETERS M, BACHMAN V, TRAUTAMNN K H, SCHURMANN H, LEE Y T, WARD C H. Room and elevated temperature properties of Ti-1100[C]//FROES F H, CAPLAN I. Titanium'92 Science and Technology. California: A Publication of the Minerals, Metals & Materials Society, 1993: 303–310.
- [2] SINGH N, SINGH V. Effect of temperature on tensile properties of near-α alloy Ti metal 834[J]. Materials Science And Engineering A, 2008, 485: 130–139.
- [3] 魏寿庸,何瑜,王青江,刘羽寅. 俄航空发动机用高温钛合 金发展综述[J]. 航空发动机, 2005, 31(1): 52-58.
 WEI Shou-yong, HE Yu, WANG Qing-jiang, LIU Yu-yin. Development of the aero-engine heat-resisting titanium alloys in Russia[J]. Aeroengine, 2005, 31(1): 52-58.
- [4] 蔡建明,郝孟一,李学明,杜娟,马济民,高杨,曹春晓. 固溶处理对 Ti-60 高温钛合金蠕变性能的影响[J]. 金属学报, 1999, 35(Suppl 1): 202-206.
 CAI Jian-ming, HAO Meng-yi, LI Xue-ming, DU Juan, MA Ji-min, GAO Yang, CAO Chun-xiao. Effect of solution treatment on creep property of Ti-60 high temperature titanium alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(Suppl 1): 202-206.
- [5] 洪 权, 张振琪, 杨冠军, 罗国珍. Ti600 合金机械加工工艺与 组织性能[J]. 金属学报, 2002, 38(Suppl): 135-137.
 HONG Quan, ZHANG Zhen-qi, YANG Guan-jun, LUO Guo-zhen. Influences of thermomechanical processing and treatment on microstructure and mechanical properties of Ti600 Alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(Suppl): 135–137.
- [6] CUI W F, LIU C M, ZHOU L, LUO G Z. Characteristics of microstructures and second-phase particles in Y-bearing Ti-1100 alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 323: 192–197.

[7] 崔文芳,周廉,罗国珍,边为民. 纪对 Ti-1100 高温钛合金热稳定性能和蠕变行为的影响[J]. 中国稀土学报, 1998, 16(3):237-241.
CUI Wen-fang, ZHOU Lian, LUO Guo-zhen, BIAN Wei-min. Effect of yttrium on the thermal stability and creep resistance of

Effect of yttrium on the thermal stability and creep resistance of high temperature titanium alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1998, 16(3): 237–241.

- [8] 辛社伟, 洪 权, 卢亚锋, 郭 萍, 戚运莲, 曾立英. Ti600 高温 钛合金 600 ℃下组织稳定性研究[J]. 稀有金属材料与工程. (in Press) XIN She-wei, HONG Quan, LU Ya-feng, GUO Ping, QI Yun-lian, ZENG Li-ying. Research on microstructure stability of Ti600 high temperature titanium alloy at 600 ℃[J]. Rare Metal Materials and Engineering. (in Press)
- [9] ROSENBERG H W. Titanium alloys in theory and practice[C]//JAFFEE R I, PROMISEL N E. The Science Technology & Application of Titanium. London, 1970: 851–861.
- [10] 李 东, 万晓景. 钛合金热稳定性研究III. 热稳定性判据及应 用[J]. 金属学报, 1984, 20(6): A391-A397.
 LI Dong, WAN Xiao-jing. On the thermal stability of Ti alloys III. The criterion for thermal stability and its application[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1984, 20(6): A391-A397.
- [11] ROSENBERGER A H, MADSEN A, GHONEM H. Aging effects on the creep behavior of the near-alpha titanium alloy Ti-1100[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1995, 4(2): 182–187.
- [12] MADSEN A, GHONEM H. Separating the effects of Ti₃Al and silicide precipitates on the tensile and crack growth behavior at room temperature and 593 °C in a near-alpha titanium alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1995, 4(3): 301–307.
- [13] DONLON W T, ALLISON J E, LASECKI J V. The influence of thermal exposure on properties and microstructure of elevated temperature titanium alloys[C]//FROES F H, CAPLAN I. Titanium'92 Science and Technology. California: A Publication of the Minerals, Metals & Materials Society, 1993: 295–302.
- [14] PATON N E, MAHONEY M W. Creep of titanium-silicon alloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1976, 7: 1685–1694.
- [15] WINSTONE M R, RAWLINGS R D, WEST D R F. The creep behavior of some silicon-containing titanium alloys[J]. Journal of the Less-Common Metals. 1975, 39: 205–217.

[16] 邹宏辉,曾小勤,翟春泉,丁文江.动态析出对 Mg-5Zn-2Al(-2Y)合金蠕变行为的影响[J].金属学报,2006, 42(1):41-48.
ZOU Hong-hui, ZENG Xiao-qin, ZHAI Chun-quan, DING Wen-jiang. Effect of dynamic precipitation on creep behavior of Mg-5Zn-2Al(-2Y) alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(1):41-48.

[17] 王学敏,尚成嘉,杨善武,李 创,贺信莱.用蠕变法研究
 Cu-Nb 钢中的时效行为[J].金属学报,2005,41(12):
 1256-1260.

WANG Xue-min, SHANG Cheng-jia, YANG Shan-wu, LI Chuang, HE Xin-lai. Research on ageing behavior of Cu-Nb steel by creep method[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(12): 1256–1260.