

SiC_p 添加量对近 β 钛合金显微组织及力学性能的影响

张长江¹, 林思波¹, 张树志¹, 侯赵平¹, 杜赵新², 陈玉勇³

(1. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(2. 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

(3. 哈尔滨工业大学 金属精密热加工国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 通过真空非自耗熔炼工艺制备了不同 SiC_p 添加量 (0%, 0.1%, 0.4%, 1.0%, 质量分数) 的近 β 钛合金。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、维氏显微硬度计和万能材料试验机, 系统研究了 SiC_p 添加量对近 β 钛合金显微组织及力学性能的影响规律。结果表明, 不同 SiC_p 添加量的近 β 钛合金主要由 α-Ti、β-Ti 和 TiC 所组成。近 β 钛合金的初生 β 晶粒尺寸取决于 SiC_p 的添加量, SiC_p 添加量由 0% 增加到 1% 时, 近 β 钛合金初生 β 晶粒尺寸由 639 μm 降低至 323 μm。由于受细晶强化、TiC 承载强化以及 Si 的固溶强化的影响, 随着 SiC_p 添加量的增加, 近 β 钛合金的显微硬度、压缩强度有显著提高, 而压缩率却明显降低。

关键词: 近 β 钛合金; SiC_p 添加量; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.2³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1271-06

钛合金具有非常高的比强度及良好的成形能力。同时 β 型钛合金具有可热处理强化和深淬透能力使得它逐渐代替 α+β 两相钛合金成为用于飞机机身和机翼的首选结构材料。随着航空航天工业的进一步发展, 对钛合金的性能提出了更高的要求^[1,2]。

合金化是提高钛合金性能的重要途径之一。钛合金中常见的合金元素有 B^[3]、C^[4]、Si^[5]、Y^[6]。近年来, Ti-C 系和 Ti-Si 系逐渐受到研究者的广泛关注。对于 Ti-C 系而言, TiC 增强相的物理性能和机械性能优异, 在复合材料中主要起承载强化作用。吕维洁^[4]对 TiC/Ti-6Al-4V 研究表明, TiC 与基体间界面结合良好, 生成 TiC 后可大幅度提高合金室温及高温性能。毛小南等^[7]开发的 TiC 颗粒增强 TP-650 复合材料比传统高温钛合金 700 °C 条件下强度提高了 50~100 MPa, 服役温度可提高 50~100 °C。而对于 Ti-Si 系, 其主要强化机制是 Si 的固溶强化以及原位自生 Ti₅Si₃ 的颗粒承载强化。Birmingham 等^[5]在钛合金加入 Si 发现, 添加量为 0.9%Si 比未添加 Si 的合金 β 晶粒细化了约 400 μm。Ding^[8]等对不同 Si 含量的 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 研究表明该合金强度提高可归因于 Si 的固溶强化和细

小的 Ti₅Si₃ 弥散强化。Hsu 等^[9]发现 Si 含量较高 (5%), Ti₅Si₃ 呈粗大片状, 脆性较大, 不利于复合材料性能的改善^[10]。SiC 纤维常用来作为连续增强钛基复合材料的增强相, 但 SiC 纤维与 Ti 基体间界面反应较为严重, 限制了其广泛应用^[11]。Lin^[12]等采用钨极氩弧焊法在 Ti-6Al-4V 表面熔覆 SiC 粉末, 发现 Ti-6Al-4V 表面形成 TiC 和 Ti₅Si₃ 增强相。而目前, 鲜有用熔铸法与原位自生技术结合制备 Ti-SiC 系混杂增强钛复合材料。

本实验以近 β 型钛合金 Ti-4Al-5Mo-8V-2.5Cr-1Sn-2Zr 为基体, 研究 SiC_p 添加量对近 β 钛合金显微组织和力学性能的影响, 并揭示其作用机制。

1 实验

以近 β 型钛合金 Ti-4Al-5Mo-8V-2.5Cr-1Sn-2Zr (Mo 当量为 9.48, Al 当量 4.66) 合金为基础, SiC 添加量分别为 0%, 0.1%, 0.4% 和 1.0%, 质量分数。实验所用原料为海绵 Ti、高纯 Al、纯 Sn、海绵 Zr、Al-Mo 合金、铝钒合金、SiC 颗粒。采用非自耗钨电极熔炼技术制备了不同 SiC_p 添加量的钛合金铸锭。为保证化学成分的均匀性, 铸锭反复熔炼 3 次。

收稿日期: 2016-05-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51504163); 北京科技大学新金属材料国家重点实验室基金(2014-ZD06); 太原理工大学人才基金资助项目 (tyut-rc201343a); 太原理工大学校青年团队项目 (2013T001-2013T004)

作者简介: 张长江, 男, 1985 年生, 博士, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6010022, E-mail: zcj0408@163.com

铸锭通过线切割制备成 8 mm×8 mm×4 mm 的试样，采用水砂纸磨至 6.5 μm，Cr₂O₃ 水溶液进行抛光处理，腐蚀液为标准 Kroll 溶液（5%的硝酸、3%的氢氟酸和 92%的蒸馏水）。通过 X 射线衍射仪分析相组成，采用光学显微镜和 Quanta 200FEG 扫描电子显微镜观察钛基复合材料的显微组织。采用维氏显微硬度仪测量该尺寸试样的显微硬度。压缩实验是采用 Instron 万能材料试验机，以 0.5 mm/min 的速率在室温下对尺寸为 Φ4 mm×6 mm 的试样进行压缩，每个成分下测试 3 个试样。

2 结果与讨论

2.1 相组成

以 SiC_p 添加量为 1.0% 的近 β 钛合金为例进行 XRD 测试，结果如图 1 所示。从图 1 可以发现：复合材料相组成为 β-Ti、α-Ti 和 TiC，且 TiC 衍射峰的强度较弱。另外，在 XRD 图谱中并未检测到 SiC 的衍射峰，表明 SiC 与 Ti 基体之间发生了化学反应，反应式可能为：



根据热力学理论，利用热力学参数^[13]计算的反应生成焓 ΔH 和吉布斯自由能 ΔG 可以证实上述反应能发生以及生成物可以稳定存在。在整个烧结温度范围内，反应的吉布斯自由能变化都小于 0，并且各反应生成焓也小于 0，则表明反应可自发进行，并且是放热反应。C 在 β-Ti 中的溶解度很小（约 0.15%）且在 α-Ti 和 β-Ti 中溶解度变化较小，而 Si 在 β-Ti 中的溶解度较大（约 3.0%）^[14]。因此，认为在熔炼过程中随

着温度的升高，Ti 与 SiC 之间发生化学反应生成 TiC 和 Ti₅Si₃，当超过液相线温度时，TiC 与 Ti₅Si₃ 完全溶解于 Ti 溶液中，当温度降低时，TiC 从液态 Ti 中析出并长大。而室温下，Si 在 α-Ti 中的溶解度为 0.2%。因此认为当 SiC_p 添加量为 0.4% 和 1% 时，Ti₅Si₃ 固溶析出。因 Ti₅Si₃ 含量低于 5 vol%，在 XRD 中未体现出来^[15]。

2.2 微观组织

图 2 为不同 SiC_p 添加量的近 β 钛合金的微观组织形貌。添加 SiC_p 后，近 β 钛合金中 β 晶粒尺寸逐渐减小、更加均匀且在基体中发现有颗粒状的增强相存在。从图 2a 可以看出，近 β 钛合金基体为粗大的 β 晶粒，尺寸约为 639 μm。当 SiC_p 添加量为 0.4% 时，初生 β 晶粒平均尺寸 d 由基体合金的 639 μm 降低到 437 μm，晶粒尺寸细化了 32%，细化效果明显。当 SiC_p 添加量进一步增多为 1.0% 时，晶粒细化效果不明显并且容易出现增强相颗粒团聚，对复合材料的塑性影响不利^[16]。

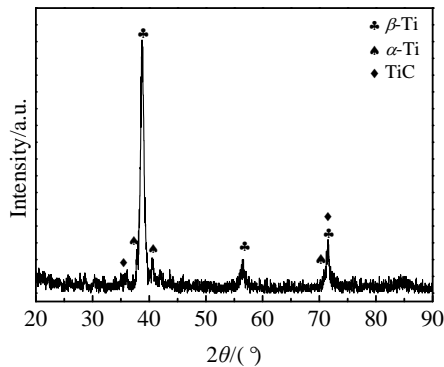


图 1 SiC_p 添加量为 1.0% 的近 β 钛合金 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of near beta titanium alloy with 1.0% SiC_p addition

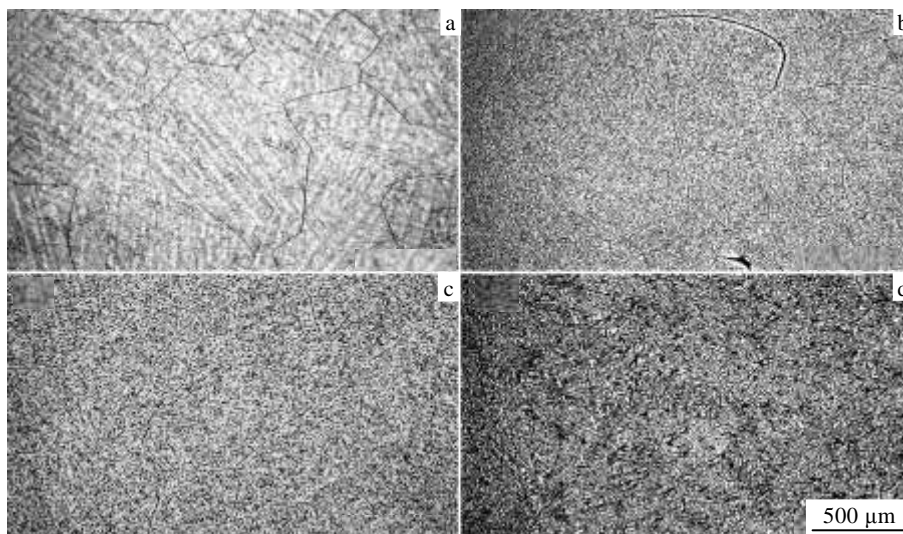


图 2 不同 SiC_p 添加量的近 β 钛合金金相组织
Fig.2 Optical micrographs of near beta titanium alloy with different SiC_p addition: (a) 0%, (b) 0.1%, (c) 0.4%, and (d) 1.0%

进而分析细化机理主要是增强相对晶粒长大的阻碍作用和成分过冷机制。本研究 C 含量在亚共晶范围内, 根据相图可知, 初生 β 相的结晶温度区间很小。因此认为先形成的 TiC_p 陶瓷相比 C 的成分过冷机制对晶粒长大具有更大的阻碍作用。根据计算可得 Si 的生长限制因子为 $18.70c_0^{[5]}$, 生长限制因子表征溶质对晶粒细化的影响和晶粒生长受抑制的程度。相比于其他元素, Si 的生长抑制因子较大, 表明 Si 作为溶质可以快速地形成成分过冷促进形核。因为 Si 在 β-Ti 中的固溶度较大, 以置换固溶的方式存在于合金中, 对复合材料的室温性能可起到固溶强化作用^[11,17-19]。

为进一步研究不同 SiC_p 添加量的近 β 钛合金增强相的形貌特征, 对试样进行了 SEM-EDS 微区扫描分析。图 3 为添加 1.0%SiC_p 的近 β 钛合金分析结果。图 3b~3d 分别代表该成分下 Ti、C、Si 元素的分布, 区域亮度越高表示该元素的含量越高。由图可知, 该复合材料主要由 Ti 元素构成, 而 Si 的含量较低呈弥散分布。其中 C 元素在晶界处的亮度较高, 说明 TiC_p 的分布受基体的推挤效应^[20]影响。使得大量 TiC 在晶界分布, 这有助于基体晶粒的细化。

结合 XRD 的结果, 可知图中增强相主要为 TiC。TiC 的晶体结构为 B1 型面心立方结构, Ti 和 C 原子占位呈中心对称。初生 TiC 容易长成等轴或近等轴状, 共晶 TiC 典型形态为条状、棒状或颗粒状^[21]。根据 Ti-C 相图^[22](图 4), 亚共晶成分的凝固过程为下列 3 个阶段: L→β-Ti, L→β-Ti+TiC, β-Ti+TiC→α-Ti+TiC。由于 C 含量低, 凝固时 β-Ti 首先从液相中析出, 当熔体

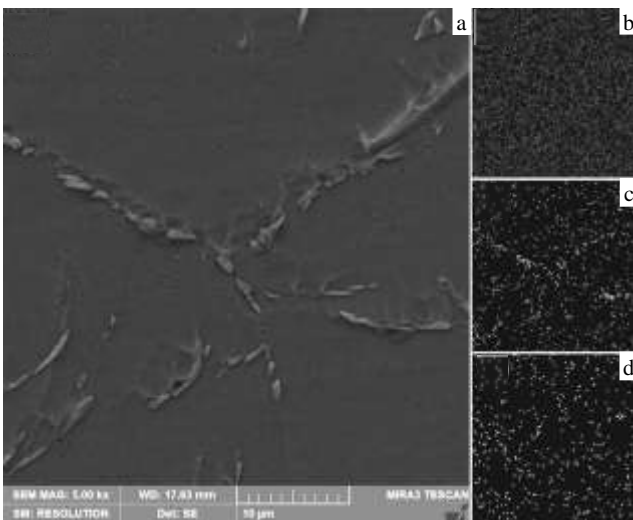


图 3 SiC_p 添加量为 1.0% 的近 β 钛合金 SEM 和 EDS 能谱分析
Fig.3 SEM image (a) and EDS analysis (b~d) of near beta titanium alloy with 1% SiC_p addition: (b) Ti element, (c) C element, and (d) Si element

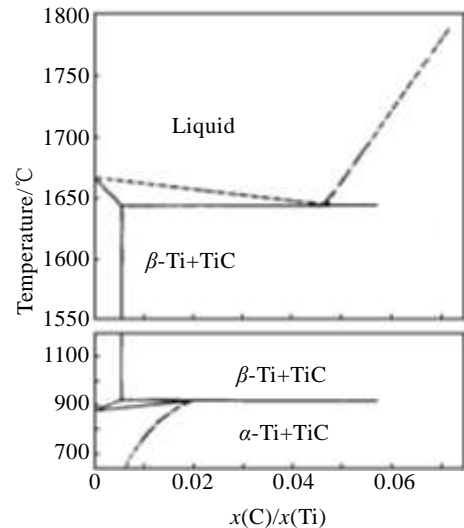


图 4 Ti-C 低碳区二元相图

Fig.4 Phase diagram of low carbon region of Ti-C binary^[22]

温度降低到共晶温度时发生共晶反应, 生成 β-Ti+TiC。在 β-Ti+TiC 相区, 随温度的降低 β-Ti 对 C 的溶解度变化不大, 因此认为不会由过饱和的 β-Ti 中析出二次 TiC。当温度降至 β→α 转变温度时, α-Ti 从 β-Ti 中析出。最终得到 α-Ti+TiC 和少量 β-Ti。

图 5 给出不同 SiC_p 添加量的近 β 钛合金显微组织, 从 5a 中可以看到初生 β 晶界, 图 5b~5d 中 TiC 增强相在晶粒内部和晶界都有分布。随着生成 TiC 含量的增加其形貌也发生变化, 低质量分数时, 图 5b 晶粒内部增强相形貌多为颗粒状, 较高质量分数时 TiC 长成条状或棒状。随着质量分数的增加, TiC 的长径比明显增大, 如表 1 所示。

2.3 力学性能

不同 SiC_p 添加量的近 β 钛合金的维氏硬度和压缩性能 (屈服强度 $\sigma_{0.2}$, 最大抗压强度 σ , 压缩率 ϵ) 见表 2 和图 6。由表可知, 加入 SiC_p 后复合材料具有比基体更高的硬度, 加入 0.1%、0.4% 和 1.0% 的 SiC_p 后, 复合材料的硬度比基体分别提高了 12.5%, 20.4%, 24.4%。硬度表征金属材料的软硬程度, 其中维氏硬度表征金属的应变硬化能力和对塑性变形的抗力, 表明该材料的加工性能较好^[20]。这是因为陶瓷增强相 TiC 与钛基体相比具有更高的硬度, 对钛合金硬度的提高起到了显著影响。

对于压缩性能, 合金中加入 SiC_p 后由于原位自生反应生成增强相, 压缩塑性变形拐点随增强相含量的增加逐渐上移, 即抗压屈服强度提高, 然而压缩率在可接受范围内降低。当添加的 SiC_p 较多时 (0.4%) 屈服强度与基体相比提升了 28.5%, 增强效果明显。而

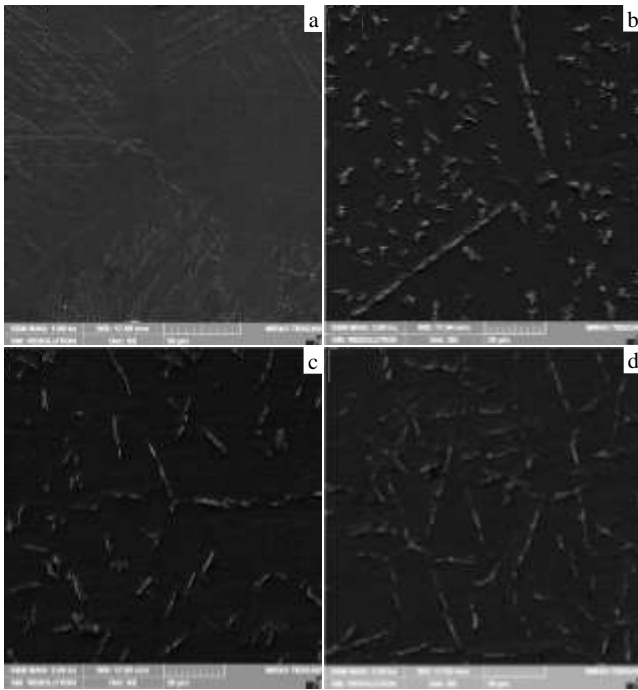


图 5 不同 SiC_p 添加量的近 β 钛合金的显微组织

Fig.5 Microstructure of near beta titanium alloy with different SiC_p addition: (a) 0%, (b) 0.1%, (c) 0.4%, and (d) 1.0%

表 1 合金的组织参数

Table 1 Microstructure parameters of alloys with different SiC_p addition

SiC _p addition, ω/%	0	0.1	0.4	1.0
Average grain size/μm	639	564	437	323
Aspect ratio	2.62	4.28	10.57	11.98

表 2 合金的力学性能

Table 2 Mechanical properties of the alloys

ω/%	HV/MPa	σ/MPa	σ _{0.2} /MPa	ε/%
0	3336	—	896	—
0.1	3753	1750.9	915.9	28.2
0.4	4017	1802.5	1151.5	24.6
1.0	4151	2053.5	1308.3	22.3

SiC_p 添加量从 0.1% 增加到 1.0% 时, 最大抗压强度提升了 17.28%, 屈服强度提升了 42.8%, 而压缩率降低了 26.5%。最大抗压强度显著提升是由于增强相 TiC 和 Si 固溶强化的共同结果。由图 6 可知基体表现出良好的塑性, 复合材料相比于基体合金塑性降低主要因为生成脆性相 TiC, 在变形过程中容易开裂, 限制了合金的塑性变形。合金塑性降低与 TiC 的形貌和体积分数有直接关系, 条状比颗粒状的 TiC 更容易开裂, 导致 SiC_p 添加量为 1% 时复合材料的塑性下降明显。

根据前人的研究^[23-25], 压缩强度的提高归结为以

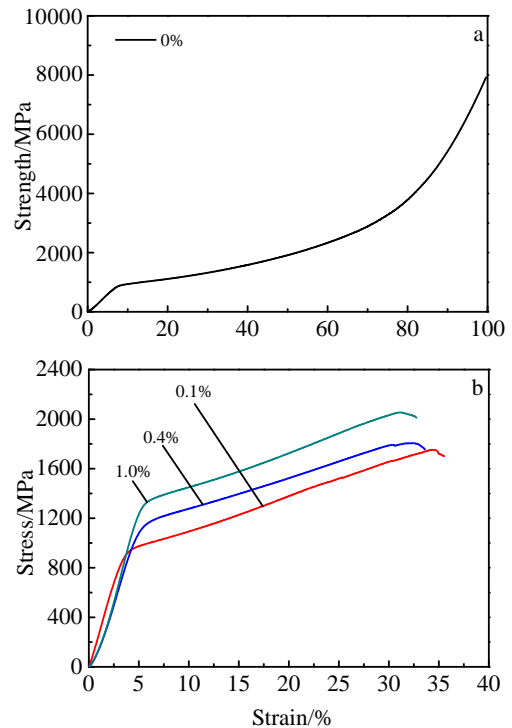


图 6 不同 SiC_p 添加量的近 β 钛合金室温压缩性能

Fig.6 Room temperature compressive stress-strain curves of near beta titanium alloy with different SiC_p addition: (a) 0%, (b) 0.1%, 0.4%, 1.0%

下两个方面: 其一载荷传递强化, 原位自生的硬质相 TiC 颗粒阻碍了位错运动。合金受到载荷后发生塑性变形, 载荷将从较软的基体转移到较硬的增强相上, 因此增强相是载荷的主要承担者。位错运动克服阻力绕过或切过小尺寸的增强相; 当增强相含量较高、尺寸较大时, 位错运动受到阻碍无法继续运动, 造成位错塞积。增强相作为位错运动的障碍, 减小了位错运动的有效长度, 从而提高复合材料的强度。同时使得位错运动难以进行, 无法实现塑性变形, 造成均匀分布的增强相含量稍高的金属基复合材料表现出较低的塑性。其二是细晶强化, 根据 Hall-Petch 公式, 材料的屈服强度可表征为:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + K_y d^{-1/2} \quad (3)$$

其中, σ_0 表示移动单个位错时产生的晶格摩擦阻力, K_y 是与材料有关的常数, d 为平均晶粒直径。根据 Hall-Petch 公式评估了屈服强度($\sigma_{0.2}$)与 $d^{-1/2}$ 的关系, 如图 7 所示。室温屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 与 $d^{-1/2}$ 满足线性关系, 相关系数为 0.95。表明添加 SiC_p 后晶粒尺寸的细化对室温屈服强度的提高有较大影响。综合考虑复合材料的力学性能, 在所研究范围内当 SiC_p 添加量为 0.4% 时, 材料获得较好的力学性能。

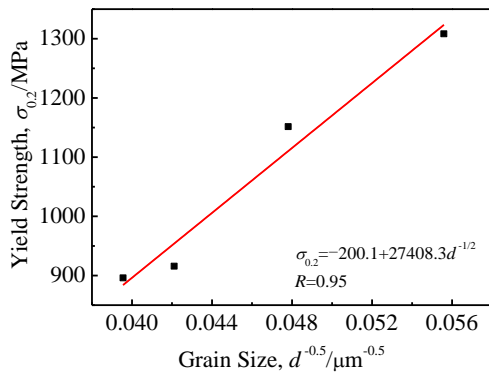


图7 室温屈服强度随晶粒尺寸的变化

Fig.7 Variation of room temperature $\sigma_{0.2}$ with $d^{-0.5}$

3 结论

1) 采用铸锭冶金法并结合 Ti 与 SiC_p 之间的原位反应成功制备了 TiC 和 Ti₅Si₃ 混杂增强的近 β 钛合金基复合材料。

2) SiC_p 的添加可显著细化近 β 钛合金的初始 β 晶粒, 且随 SiC_p 添加量的增加, 初始 β 晶粒显著细化, SiC_p 添加量为 1% 时初始 β 晶粒尺寸减小至 323 μm。

3) SiC_p 的添加可使近 β 钛合金的抗压缩强度和维氏硬度都得到显著提高, 并且随 SiC_p 添加量的增加而增大, 但压缩塑性降低。

参考文献 References

- [1] Huang L J, Geng L, Peng H X. *Progress in Materials Science* [J], 2015, 71: 93
- [2] Rahoma H K S, Wang X P, Kong F T *et al. Materials and Design*[J], 2015, 87: 488
- [3] Sen I, Tamirisakandala S, Miracle D B *et al. Acta Materialia* [J], 2007, 55: 4983
- [4] Lv Weijie(吕维洁), Zhang Xiaonong(张小农), Zhang Di(张荻) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 1999, 35(5): 536
- [5] Bermingham M J, Macdoland S, Dargusch M S *et al. Scripta Materialia*[J], 2008, 58: 1050
- [6] Liu Z G, Chai L H, Chen Y Y *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(2): 160
- [7] Mao Xiaonan(毛小南), Zhou Lian(周廉), Zhou Yigang(周义刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2004, 33(6): 620
- [8] Ding D, Zhang D C, Luo Z C *et al. Materials and Design*[J], 2014, 61: 146
- [9] Hsu H C, Wu S H, Hsu S K *et al. Intermetallics*[J], 2014, 47: 11
- [10] Li Jianlin(李建林), Jiang Dongliang(江东亮), Tan Shouhong(谭寿洪). *Journal of Inorganic Materials(无机材料学)*[J], 2000(2): 337
- [11] Poletti C, Balog M, Schubert T *et al. Composites Science and Technology*[J], 2008, 68: 2171
- [12] Lin Y C, Lin Y C. *Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 205: 5400
- [13] Ye Dalun(叶大伦). *Practical Inorganic Thermodynamic Data Manual, 2ed Edition(实用无机物热力学数据手册, 第2版)* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 188
- [14] Dong Fei(董飞), He Guoqiang(何国强), Zhang Guitian(张贵田). *Heat Treatment of Metals(金属热处理)*[J], 2007, 32(11): 5
- [15] Liu C, Huang L J, Geng L *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2015, 17(7): 933
- [16] Huang L J, Wang S, Geng L *et al. Composites Science and Technology*[J], 2013(82): 23
- [17] Khaled M, Ibrahim, Abdel H H *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23: 1863
- [18] Zhan Y Z, Zhang X J, Hu J *et al. Journal of Alloys and Compound*[J], 2009, 479: 246
- [19] Liu Guohuai(刘国怀), Zhang Yuan(张元), Li Xinzhong(李新中) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 32(2): 81
- [20] Huang Lujun(黄陆军), Geng Lin(耿林). *Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)*[J], 2014, 34(4): 126
- [21] Qi J Q, Wang H W, Zou C M *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2012, 553: 59
- [22] Lv W J, Zhang D, Zhang X N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 327: 248
- [23] Ni D R, Geng L, Zhang J *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2008, 478(1-2): 291
- [24] Zhao Y T, Zhang S L, Chen G *et al. Compos Sci Technol*[J], 2008, 68: 1463
- [25] Huang L J, Geng L, Peng H X. *Materials Science and Engineering*[J], 2010, 527(24-25): 6723

Effect of SiC_p Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Near Beta Titanium Alloy

Zhang Changjiang¹, Lin Sibō¹, Zhang Shuzhi¹, Hou Zhaoping¹, Du Zhaoxin², Chen Yuyong³

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(3. National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: A near beta titanium alloy reinforced with different mass fractions of SiC_p was prepared by vacuum induction melting technology. The addition of SiC_p was 0 wt%, 0.1 wt%, 0.4 wt% and 1.0 wt%. Effect of SiC_p addition on microstructure and mechanical properties of the near beta titanium alloy was investigated by XRD, SEM, Vicker's micro-hardness tester and Instron universal testing machine. Results show that the composite material with different SiC_p addition is composed of α -Ti, β -Ti and TiC phase. The addition of SiC_p refines prior β grain size obviously, which decreases from 639 to 323 μm with the addition of SiC_p increasing from 0 to 1.0 wt%. Moreover, the near beta titanium alloy with addition of SiC_p exhibits higher Vicker hardness and compression strength but worse plasticity compared with unreinforced titanium alloys. The composites exert the strengthening effects of both particulate reinforcements of TiC and Si elements through solid solution hardening and fine grain hardening.

Key words: titanium alloy; SiC_p; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Zhang Changjiang, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010022, E-mail: zcj0408@163.com