

Ti-Al-Zr-Sn-Mo-W-Si 系热强钛合金析出相及对强韧性的影响研究

张晓园^{1,2}, 李付国^{1*}, 杜予暄², 刘向宏^{2*}, 王凯旋², 李洁瑶², 宋明龙²

(1 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2 西部超导材料科技股份有限公司, 陕西 西安 710018)

摘要: 对比分析 Ti-Al-Zr-Sn-Mo-W-Si 系热强钛合金 TC25 和 TC25G 合金拉伸强度和冲击韧性差异, 通过 SEM 断口形貌观察和 TEM 微观变形机理分析, 阐明了两种合金冲击韧性差异的根本原因和合金强化机理。研究表明, TC25G 合金冲击断口中析出相为 ZrSi 或 TiZrSi 化合物, 起到了第二相强化作用, 有利于提升合金强度; 因析出物有利于冲击裂纹的扩展, 因而降低了合金的冲击韧性。TC25 合金冲击断口显微组织中裂纹一般沿初生 α 相相界延伸, 而 TC25G 裂纹穿过初生 α 相; 使得 TC25 合金裂纹延伸路径更长, 因而合金具有更高的冲击韧性。TEM 观察结果表明 TC25G 合金中位错滑移痕迹和位错塞积数量明显多于 TC25 合金, 在 TC25G 合金中析出相附近存在较多的位错塞积, 进而产生明显的强化作用, 使得合金具有较高的强度。

关键词: TC25 合金; TC25G 钛合金; 拉伸强度; 冲击韧性; 析出相

中图分类号: TG146.23 **文献标识码:** A **文章编号:**

TC25 合金属于 Ti-Al-Zr-Sn-Mo-W-Si 系变形热强钛合金, 作为马氏体型 $\alpha+\beta$ 两相钛合金, 其工作温度可达 500°C~550°C, 因此被推荐用于制造高压压气机零部件。二十世纪 80 年代, 为了提高高温钛合金的性能和工作寿命, 在 TC25 合金基础上研制了改良型的 TC25G 钛合金, 使得合金高温使用寿命大幅提升, 并被推荐为 450°C~550°C 使用的高压压气机盘和转子叶片材料。TC25G 合金在 TC25 合金成分的基础上增加了 Mo 和 Zr 元素的含量, 在适当的变形和热处理条件下可获得理想的综合性能。TC25 和 TC25G 合金性能测试结果表明, 对于等轴组织的合金棒材其力学性能各有优点, 其中 TC25G 合金具有更高的室温和高温强度, 且热暴露后塑性损失小; 而 TC25 合金具有更高的室温冲击韧性。随着航空工业对长寿命和大载荷构件的需求越来越多, 如何获得即具有良好的高温强度, 又具有优越的冲击性能的合金, 以突破钛合金强韧性匹配难题, 形成独特的合金成分和组织控制方法成为钛合金强韧性优化研究的重要内容之一。

目前针对高温钛合金强化机理和韧性作用原理进行了大量研究, 结果表明, 高温钛合金中硅化物和 α_2 相的析出有利于提升合金的高温强度, 但研究仅进行了定性的描述, 没有给出定量的研究结论。同时, 对于高温钛合金强度提升的同时引起的冲击韧性的降低未给出详实

的解释, 特别是没有对 Ti-Al-Zr-Sn-Mo-W-Si 系合金开展系统的强韧性匹配研究, 没有给出高温钛合金强韧性匹配原理及控制方法。在其他合金研究成果中, 硅化物对合金性能的影响研究较多。Xianlong Wang 等^[1]研究表明在特种黄铜中广泛添加 Al、Si、Fe、Ti、Ni、Mn、Pb 和 Sn 等合金元素, 旨在通过固溶强化或第二相强化机制来增强黄铜的强度。碳化物、氧化物和硅化物等金属间化合物因其出色的性能被广泛用作硬化相, 以提高材料的机械性能。Y. F. Liu 等^[2]通过 Ti-Si-Ni 元素粉末混合物的 PTA 堆焊, 在钛合金上制造了 Ti_5Si_3 增强耐磨复合涂层, 并发现复合涂层的硬度随着 Ti_5Si_3 体积分数的增加而显著提高。同时, 对于 Ti_5Si_3 晶体, 已观察到各种形态, 如鹅卵石状、针状和六方棱柱状等^[3,4]。然而, 有关 Ti_5Si_3 生长机理的研究成果很少。M. Bulanova 等^[5]通过对铸件样品进行金相分析、差热分析、X 射线分析和微探针分析, 研究了钛-锆-硅体系钛角的相平衡。研究表明, 三元化合物 S2 通过包晶反应 $L+Z \rightarrow S2$ 从熔体中形成。原生硅化物晶粒和共晶微成分的显微硬度表明, 添加锆会降低 Z 相和 +Z 共晶的强度, 而不会改变 S2 硅化物和 +S2 共晶的强度。此外, 张丹华等^[6]研究发现弥散第二相颗粒对于钼合金是一种简单高效的强化手段, 分析了第二相氧化物和碳化物颗粒形貌、尺寸、分布、体积分数的影响。对于高温

收稿日期:

基金项目: 国家自然科学基金 (52205418, 52375385); 陕西省创新能力支撑计划资助 (2022KJXX-84)

通讯作者: 李付国, 男, 博士, 教授, 西北工业大学, 陕西 西安 710072, 电话: 18092521022, E-mail: fuguolx@nwpu.edu.cn;

刘向宏, 男, 博士, 教授, 西部超导材料科技股份有限公司, 陕西 西安 710018, 电话: 029-86514525, E-mail: xhliu@c-wst.com

钛合金, Zr 和 Si 是多组分高温钛合金的重要添加剂, 可提高高温强度和抗氧化性。但对钛-锆-硅合金的结晶特性以及这些合金的相变温度的研究并不多。N. H. Salpadoru 等^[7]研究的有关铸态钛-锆-硅合金相组成的有限数据不足以构建熔图(固相+液相)。这些信息对于指导该系列合金的热机械处理定义至关重要。徐锋等^[8]通过 TEM 观察了不同 Zr 含量 Ti-1100 合金中硅化物的析出形貌及分布规律, TEM 观察结果和相图分析显示, 随着 Zr 含量的增加, Ti-1100 合金中硅化物溶解温度升高, 同时合金中 Si 元素的溶解度降低。这些变化导致合金析出硅化物的整体尺寸增大、体积分数增加, 硅化物的析出位置也由以 β 相为主变成以 α 相为主。为挖掘钛合金 600°C 以上使用的潜能, 提高 Zr 元素含量是一种可选择的方法, 然而有研究提出^[9], 含量的升高将增加钛合金中硅化物的析出倾向, 可能导致合金中的硅化物析出规律发生改变, 遗憾的是国内外至今未见报道与高温钛合金中合金元素对硅化物析出的影响有关的详细研究。A. K. SINGH 等^[10]研究指出高温钛合金中会析出不同类型的硅化物, 这取决于合金的成分和热处理。然而, 在硅化物的化学和晶体学特征方面存在不一致和空白。李娟等^[11]通过拉伸和断裂韧性测试评估了硅化物对近 α 高温钛合金机械性能的影响及硅化物分布, 结果表明(Ti, Zr)₆Si₃ 硅化物首先在残余的 β 层中析出, 然后开始在 α 板中析出。其他研究表明, 硅是一种快速共晶型 β 稳定元素, 在钛合金中以两种形式分布。一种是作为溶质存在于 α -Ti 基体中, 另一种是以硅化物的形式存在^[12]。硅化物在晶界和 α/β 界面的析出可阻碍位错运动, 但大量硅化物会降低延展性和断裂韧性^[13,14,15]。同时, 各学者对合金断裂韧性的影响因素也进行了相关研究。J.K. Fan 等^[16]研究了 Ti-7Mo-3Nb-3Cr-3Al 合金 β 晶界对断裂韧性的影响, 结论显示在 β 晶界析出的晶界 α 相越不连续, 会导致越曲折的裂纹扩展路径, 从而获得越高的断裂韧性。Ritchie 和 Lütjering 认为影响材料断裂韧性的因素可分为内部因素(即本征因素)和外部因素, 但是两位学者在区分内部因素和外部因素的出发点略有差别。Ritchie 认为对裂纹的扩展有促进作用的固有组织缺陷为内部因素, 一些对裂纹扩展有抑制效果的作用于裂纹尖端后部机制为外部因素, 两种机制的竞争结果导致裂纹扩展^[17,18]。Lütjering 则从另一个角度讨论了材料裂纹扩展阻力(断裂韧性)的两部分机制。一方面, 裂纹扩展的内部阻力来自裂纹尖端的塑性变形, 通常与材料的塑性相关, 材料具有更高塑性的组织则具有更高裂纹扩展的内部阻力。另一方面, 裂纹扩展的外部阻力为裂纹扩展过程中的偏折, 所以断裂韧性的外部贡献与裂纹扩展路径的曲折程度有关, 材料断裂过程的裂纹扩展路径越

曲折的组织, 其断裂过程的外部机制贡献越大^[19]。

基于以上, 本文通过研究 TC25 和 TC25G 合金强度和韧性差异, 结合合金显微组织及断口形貌特征, 对 Ti-Al-Zr-Sn-Mo-W-Si 系变形热强钛合金的高温强化机理和韧性断裂过程进行分析, 明确了 TC25G 合金的强化机理和硅化物析出对合金强度的贡献, 以及对合金韧性的影响。并深入分析硅化物析出原理和过程, 给出了定量化结论, 为后续该系合金强韧性调控及优化匹配提供坚实的理论依据。

1 实验

西部超导材料科技股份有限公司在进行 Ti-Al-Zr-Sn-Mo-W-Si 系合金成分优化研究时发现, 合金元素含量的变化对该系合金组织和性能影响显著。为此, 选取其中两种典型成分的 TC25 和 TC25G 合金试验棒材开展本文的研究工作, 两种合金棒材名义成分如下表 1 所示。由表 1 中可知, TC25G 合金在 TC25 合金的基础上降低了 0.1% 的 Al 元素含量、增加了 2% 的 Mo 和 2.3% 的 Zr 元素, 其余元素 Sn、W、Si 含量一致。棒材退火后显微组织如图 1 所示, 由图 1 可知, 棒材显微组织由等轴或短棒状初生 α 相和 β 转变组织组成。图 1(a)为 TC25 合金显微组织, 其中黑色等轴相为初生 α 相, 平均相含量 36.59%, 平均尺寸为 10~15 μm , 白色 β 转变组织中分布有黑色片层状次生 α 相集束。图 1(b)为 TC25G 合金显微组织, 其中黑色等轴相为初生 α 相, 平均相含量 19.96%, 平均尺寸为 5~10 μm , 白色 β 转变组织中分布有黑色片层状次生 α 相集束。在两种合金棒材上分别取 25mm 厚横向试样片, 采用金相法测得合金相变点列于下表 2 中, 并按表 2 的制度完成双重退火。退火后在试样片 1/2R 处取横向试样进行显微组织观察和力学性能测试。在长宽高分别为 55 \times 10 \times 10mm 的试样中部加工 2mm 的 U 型缺口进行冲击性能测试, 采用标准 R7 拉伸试样(长度 70mm, 直径 5mm)经 550°C/100h 热暴露空冷后测试拉伸性能(拉伸速率屈服前为 0.00025mm/mm/s, 屈服后为 5mm/min)。每种性能取 2 根试样进行测试。待性能测试完成后在冲击试样和拉伸试样断口处进行显微形貌分析。在 RPK 300 摆锤冲击试验机上完成冲击性能测试, 在 Zwick/Roell Z330 室温拉伸试验机上进行热暴露后试样拉伸性能测试, 在 Zwick/Roell Z100 100KN 高温拉伸试验机上进行 550°C 拉伸性能测试; 在 JSM-IT700HR 型扫描电镜上进行显微组织、断口形貌观察和能谱分析, 显微组织和断口形貌观察时加速电压选 10kV, 能谱分析时加速电压选 20kV; 在 JEM-F200 型透射电镜上完成 TEM 显微组织特征分析, 加速电压选 200kV。

表 1 合金棒材名义化学成分 (wt%)

Table 1 Nominal chemical composition of the TC25 alloy and TC25G alloy (wt%)

Alloy	Al	Mo	Zr	Sn	W	Si	Ti
TC25	6.6	2	1.7	2	1	0.2	Bal.
TC25G	6.5	4	4	2	1	0.2	Bal.

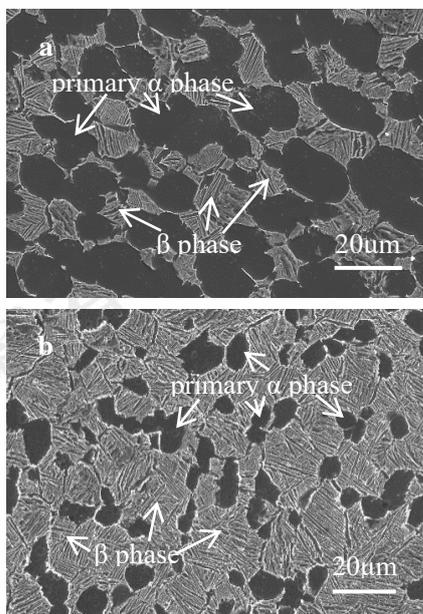


图 1 TC25 合金棒材(a)和 TC25G 合金棒材(b)显微组织

Fig.1 Microstructure of the TC25 alloy bar(a) and TC25G alloy bar(b)

表 2 合金试样热处理过程

Table 2 Heat treatment process of the TC25 alloy and TC25G alloy

Alloy	T_{β}	Heat treatment process
TC25	1020°C	960°C/2h,AC+550°C/6h,AC
TC25G	965°C	945°C/2h,AC+560°C/8h,AC

2 结果和讨论

2.1 力学性能和显微组织

2.1.1 力学性能

TC25 和 TC25G 合金室温和 550°C 高温性能列于下表 3, 两种合金室温拉伸强度、550°C 高温拉伸强度和室温冲击性能对比结果如下图 2 所示。由表 3 和图 2 可以看出, TC25G 合金室温拉伸强度平均值较 TC25 合金高出 109.5MPa, 室温拉伸塑性相当; TC25G 合金 550°C 高温拉伸强度平均值较 TC25 合金高出 83MPa; 而 TC25G 合金室温冲击韧性平均值较 TC25 合金低 7J。以上结果表明, TC25G 合金具有优越的拉伸强度, 但室温冲击韧性较低。研究表明, 一般高强度低韧性金属材料的冲击韧性与其强度呈反相关关系^[16], 这是因为这类材料强度

的升高通常伴随着塑性的降低。TC25G 合金随强度升高韧性降低和一般高强度低韧性材料的规律一致, 但随韧性的降低合金塑性较 TC25 合金降低不明显, 表明 TC25G 合金韧性降低的原因有别于常规材料。为获得良好的强韧性匹配, 需深入研究 TC25G 合金强化机理和韧性断裂机理, 为合金性能调控及工程应用提供指导。

表 3 TC25 合金和 TC25G 合金力学性能

Table 3 Mechanical property of the TC25 alloy and TC25G alloy

		室温				
Alloy	Sample	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A /%	Z /%	KU_2 /J
TC25	1	1023	871	16	46	43.3
	2	1038	889	13	43	47.4
TC25G	1	1142	1007	16	38	27.6
	2	1138	997	17	37	30.7

Alloy	Sample	550°C	550°C/100h,AC			
		R_m /MPa	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A /%	Z /%
TC25	1	719	1060	948	14	34
	2	734	1053	944	13	31
TC25G	1	805	1159	1048	14	35
	2	814	1155	1042	15	32

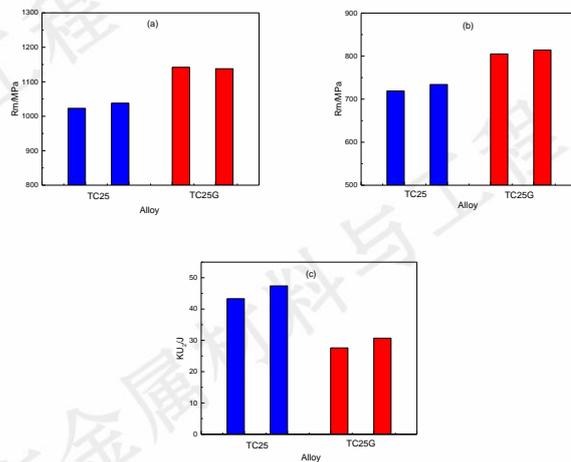


图 2 TC25 合金和 TC25G 合金拉伸强度和冲击韧性对比

(a)室温拉伸强度,(b)550°C 拉伸强度,(c)室温冲击韧性

Fig.2 Comparison of tensile strength and impact toughness of the TC25 alloy and TC25G alloy(a)room temperature tensile strength, (b)550°C tensile strength, (c) room temperature impact toughness

2.1.2 拉伸断口形貌和显微组织

为深入分析两种合金拉伸强度差异的根本原因, 对合金热暴露后拉伸试样进行显微组织观察 (如图 3 所

示)。由图 3 中可知,两种合金显微组织由初生 α 相和 β 转变组织组成, β 转变组织中分布有大量针状次生 α 相,合金组织形貌一致。同时,对合金拉伸试样断口形貌进行观察,如下图 4。由图 4 中可知,TC25 合金拉伸断口中存在大量平整的解理面,以及撕裂棱,具有准解理断裂特征。而 TC25G 合金拉伸断口中分布有大量等轴韧窝,韧窝深浅不一,具有韧性断裂特征。同时,TC25G 合金断口中大部分韧窝中存在一球状析出相。两种合金拉伸断口形貌差异明显,TC25 合金以准解理断裂为主,而 TC25G 合金以韧性断裂为主。研究表明^[20],准解理断裂表示合金硬脆性较好,而韧性断裂表示合金塑性较好;结合表 3 中合金力学性能测试结果,TC25G 合金拉伸强度高,塑性也好,表明该合金的强化机理有别于常规,需进行深入分析。

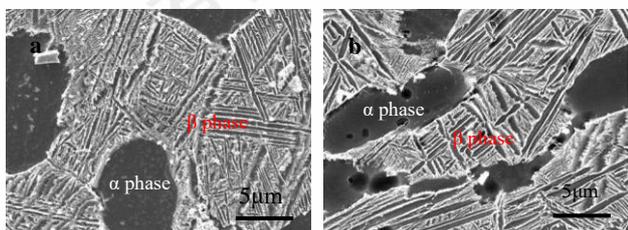


图 3 TC25 合金(a)和 TC25G 合金(b)热暴露后试样显微组织
Fig.3 Microstructure of samples after thermal exposure of TC25 alloy (a) and TC25G alloy (b)

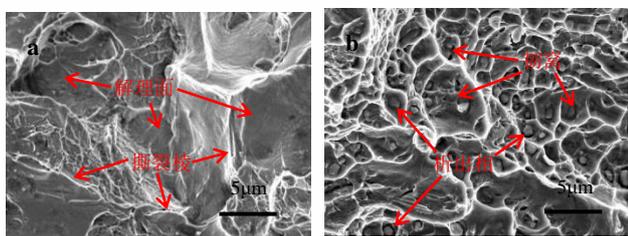


图 4 TC25 合金(a)和 TC25G 合金(b)热暴露后拉伸显微断口形貌
Fig.4 Fracture micromorphology of tensile samples after thermal exposure of TC25 alloy (a) and TC25G alloy (b)

2.1.3 冲击断口形貌

对 TC25 和 TC25G 合金冲击试样宏观断口形貌进行观察(如下图 5 所示),由图 5 中可以看出,TC25 合金冲击断口处无明显的裂纹萌生源,断裂面平整。而 TC25G 合金冲击断口处可见明显的裂纹萌生源,断裂面由裂纹萌生处向四周扩散。

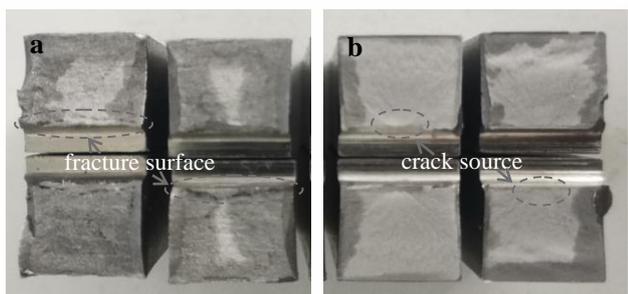


图 5 TC25 合金(a)和 TC25G 合金(b)室温冲击试样宏观断口形貌
Fig.5 Macroscopic fracture morphology of room temperature impact samples of TC25 alloy (a) and TC25G alloy (b)

为深入分析两种合金冲击断口差异的原因,对合金冲击试样进行显微断口形貌观察(如图 6 所示)。由图 6(a)(b)中可以看出,TC25 合金冲击显微断口中分布有大量韧窝,韧窝大小深浅不一。由图 6(c)(d)中可以看出,TC25G 合金冲击显微断口中也分布有大量韧窝,韧窝大小深浅不一,但大部分韧窝中存在一球状析出相。研究表明^[21],金属多晶材料的断裂,通过空洞核的形成、长大和相互连接的过程进行,属于韧窝断裂。韧窝断裂是一种高能吸收过程的延性断裂,其断口特征为:宏观形貌呈纤维状,微观形态呈蜂窝状,断裂面是由一些细小的窝坑构成,窝坑实际上是长大了的空洞核。对比两种合金断口形貌发现,两种合金冲击断口均存在韧窝断裂特征,断口上均存在韧窝。而最显著的差异在于 TC25G 合金断口的韧窝中存在球状析出相。析出相的出现可能有助于合金的微裂纹萌生,进而降低了合金冲击韧性。

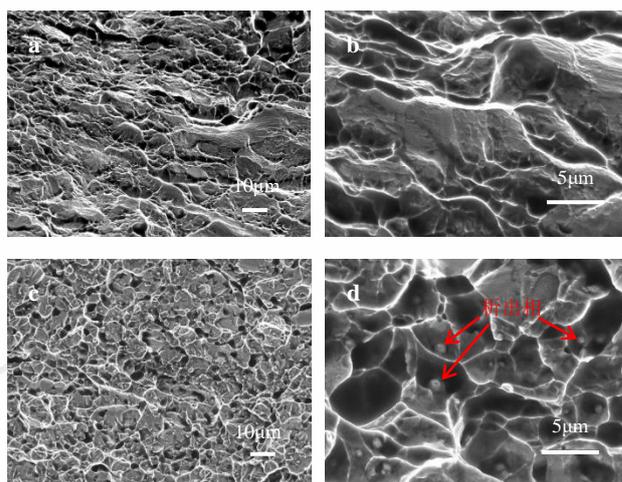


图 6 TC25 合金(a)(b)和 TC25G 合金(c)(d)室温冲击试样显微断口形貌

Fig.6 Micro-fracture morphology of room temperature impact samples of TC25 alloy (a)(b) and TC25G alloy (c)(d)

图 7 是两种合金冲击断口剖面显微组织。由图 7 中可知,TC25 合金断裂面存在多个细小凹凸断裂面,凹面深度约 10~20 μm ,和显微组织中初生 α 相尺寸接近。断口显微组织中裂纹一般沿初生 α 相相界延伸,未观察到穿过初生 α 相的裂纹。而 TC25G 合金断裂面上凹凸面现象不明显,且裂纹穿过初生 α 相,在初生 α 相内形成断裂韧窝。两种合金冲击断口剖面形貌差异表明,TC25 合金裂纹延伸路径更长,且大部分裂纹绕开初生 α 相,在基体相中延伸。而 TC25G 合金中裂纹在初生 α 相和基体相中延伸效果一样,裂纹延伸路径短;两相中均存在断裂韧窝,表明两相中均存在裂纹形核点。TC25 合金

裂纹扩展路径明显长于 TC25G 合金,从而获得了越高的冲击韧性^[16-18,22]。

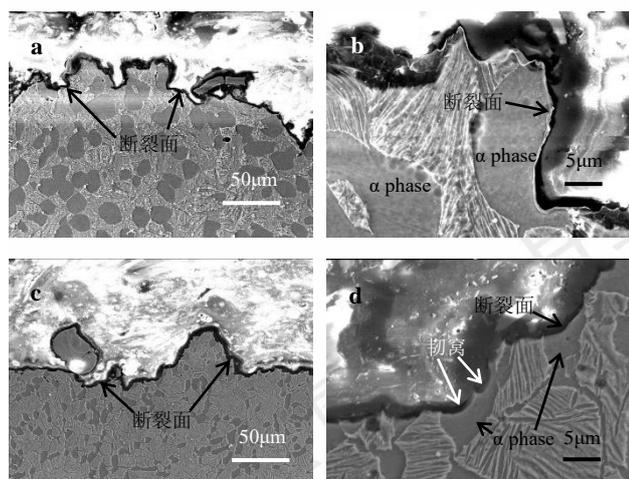


图 7 TC25 合金(a)(b)和 TC25G 合金(c)(d)室温冲击试样断口剖面 SEM 显微组织

Fig.7 Microstructure of fracture sections of room temperature impact samples of TC25 alloy (a)(b) and TC25G alloy (c)(d)

研究表明^[19,23],合金显微组织中在裂尖塑性区内微裂纹容易在脆性相/韧性相界面和脆性相/脆性相界面形核,微裂纹与主裂纹汇合导致主裂纹扩展,裂尖塑性区中的脆性相会促进裂纹的扩展,当裂纹扩展到韧性基体时会发生钝化,所以韧性相可以通过阻碍微裂纹与主裂纹合并的方式抑制裂纹的扩展。在 TC25G 合金组织中析出相作为脆性相,在裂尖塑性区内微裂纹容易在析出相和基体相界面形核,微裂纹与主裂纹汇合导致主裂纹扩展,因此裂尖塑性区组织中析出相会促进裂纹的扩展;当裂纹扩展到基体相时会发生钝化。这种微裂纹在裂尖区析出相和基体相界面形成并促进主裂纹扩展的机制,成为 TC25G 合金韧性断裂的内部机制。据此可知,该合金中析出相的数量和大小对合金的韧性有着显著的影响;析出相越多,微裂纹形核点越多;析出相越大,界面面积越大,越利于微裂纹形核。

通过两种合金室温拉伸强度、高温拉伸强度和冲击韧性的对比发现,TC25G 合金具有良好的室温和高温拉伸强度,但其室温冲击性能低。根据合金成分、组织和性能之间的关系,两种合金在显微断口相貌上最显著的差异在于 TC25G 合金断口韧窝中存在球形析出相。为此需对该析出相组元和形成过程进行深入分析,以阐明其对合金的强化及冲击性能的影响,为合金成分设计、组织控制及强韧性匹配提供理论依据。

2.2 析出相及对性能的影响

2.2.1 析出相及形成过程

为明确 TC25G 合金冲击断口中球状析出相组成,选取断口试样采用磨抛或电解减薄方法制备金相样和透

射电镜试样,在以上试样上均无法观察到明显的析出相颗粒,仅观察到析出相掉落后的凹坑痕迹,考虑到试样制备过程导致析出相颗粒掉落无法对析出相进行成分和类型分析。为此,仅能对断口处进行直接观察,采用能谱分析对断口中析出相进行分析。图 8 是能谱分析选点位置,图 9 是各主元素含量对比情况。同时对合金显微组织进行区域能谱分析,获得合金各主元素整体均值。由图 9 中可知,析出相中 Si 和 Zr 两种元素含量分布规律一致,且含量高于均值;Al、Mo、Sn 和 W 元素分布无规律性,且均在合金中元素均值附近。由此可知,显微组织中析出相应为 Zr 和 Si 元素化合物。

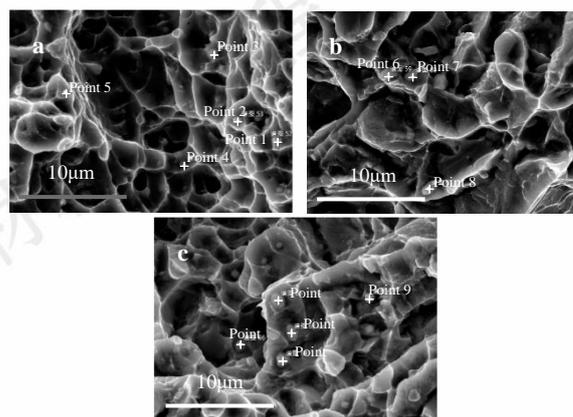


图 8 TC25G 合金拉伸试样(a)(b)和冲击试验(c)断口能谱分析选点位置

Fig.8 Location of selected points for fracture energy spectrum analysis of TC25G alloy tensile (a) (b)and impact (c) samples

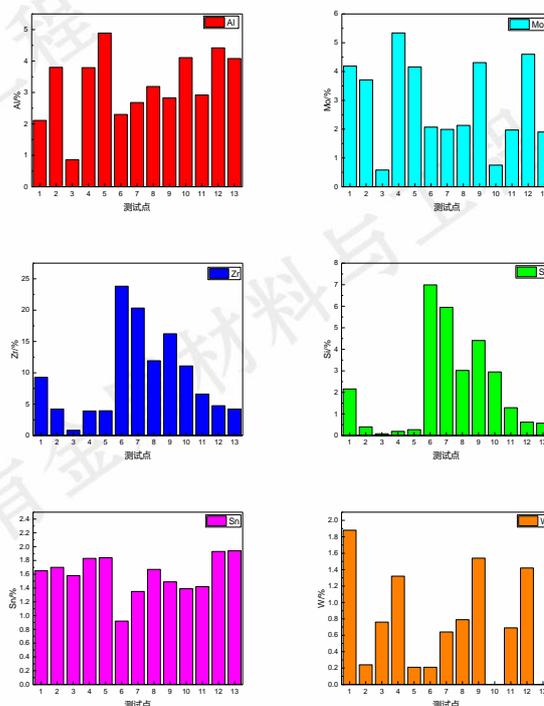


图 9 TC25G 合金断口形貌中析出相能谱结果对比

Fig.9 Comparison of precipitates energy spectrum results in fracture

morphology of TC25G alloy

同时,对合金显微组织进行线扫成分分析时,在合金线扫能谱上出现两处 Zr 和 Si 元素的峰值(如图 10 所示),峰值处和邻近位置上两种元素含量存在明显的浓度梯度,表明 ZrSi 化合物的析出行为符合非连续析出的特征。在非连续析出中,析出物-基体相界面两侧的基体中溶质原子浓度是不连续的。非连续析出也称为胞状脱溶,显微组织特征是在晶界形成界限明显胞状物。

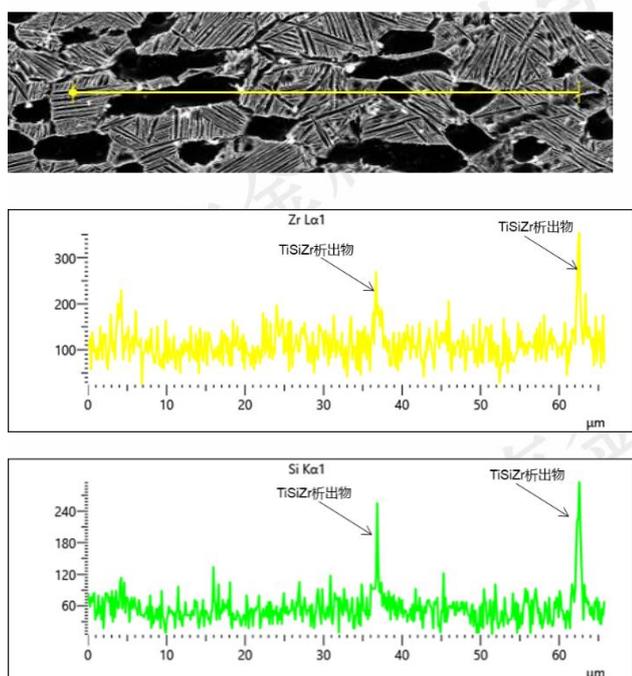


图 10 TC25G 合金线扫描能谱结果

Fig.10 Line scanning energy spectrum results of TC25G alloy

由以上分析结果可知,断口中析出相可能是 ZrSi 或 TiZrSi 化合物。根据图 9 中各测试点 Zr 和 Si 元素重量换算出可能的原子百分比分别为: 1/1、2/1、3/1、5/3,由此推测化合物结构可能为 Zr(Si)、Zr₂Si、Zr₃Si、Zr₅Si₃ 或者为同类型的 TiZrSi^[5,7,24]。基于非连续析出物对合金的析出强化作用。如何控制 Zr 元素的含量,调控 ZrSi 化合物的非连续析出过程,获得在晶界和晶内均匀分布的 ZrSi 纳米析出物;实现析出物的数量和尺寸控制,最终在增加合金析出强化效果的同时将合金冲击韧性的损失降至最低成为研究的重点。

徐峰^[8]等研究了 Ti-1100 合金中 Zr 元素含量对

(Ti,Zr)₆(Si,Sn)₃ 型硅化物尺寸和形态的影响。在 Zr 含量为 4% 的样品中,细小的橄榄状硅化物尺寸为 0.1~0.2 μm ;在 Zr 含量为 6% 的样品中,细小的橄榄状硅化物尺寸仍为 0.1~0.2 μm ,在 α 相内部有少量尺寸约为 0.6 μm 椭球状硅化物析出;在 Zr 含量为 8% 的样品中, α 相中硅化物数量有所增加,尺寸约为 0.3~0.6 μm ;在 Zr 含量为 10% 的样品中, α 相中粗大的椭球状硅化物数量

增加,尺寸约为 0.2~0.7 μm 。表明 Zr 元素含量和硅化物的尺寸成正相关。同时研究表明^[25],硅在 β 钛中最大固溶度约为 3.0%,出现在 1340 $^{\circ}\text{C}$ 。硅在 α 钛中的最大固溶度为 0.45%,出现在 860 $^{\circ}\text{C}$ 。在此温度发生下列共析转变,其共析点固溶度为 0.65%。此时发生 $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$ 转变,而 Zr 元素和 Ti 元素为同族元素,Zr 元素和 Si 元素也可发生类似的转变,生成 ZrSi 化合物。这一相变过程为固态合金的脱溶过程。脱溶一般过程:过饱和固溶体溶质原子聚集区 \rightarrow (无序、有序)亚稳相 \rightarrow 平衡相。这一脱溶过程和 TC25G 合金双重退火中各阶段相对应,在第一重高温保温阶段,合金元素固溶进初生相和基体相中,在随后的冷却过程中形成过饱和和亚稳相,此时合金中仅析出少量的析出相;在随后的第二重时效过程中,合金中亚稳相逐渐分解形成析出物(平衡相)。

结合表 1 中成分可知,TC25G 合金中 Zr 元素含量高于 TC25 合金中,两种合金中 Si 元素含量基本一致。根据上述分析,Zr 含量的升高有助于 ZrSi 化合物的析出。如果忽略其他影响因素,通过线性拟合可得出析出相尺寸 $d(\mu\text{m})$ 和 Zr 元素含量 $w(\text{wt}\%)$ 的工程估算关系式, $d=0.43478*w-0.73913$ 。再根据两种合金室温冲击性能,通过线性拟合可得出室温冲击韧性 $K(\text{J})$ 和 Zr 元素含量 $w(\text{wt}\%)$ 的工程估算关系式, $K=57.32391-7.04348*w$ 。

2.2.2 析出相对合金强度和韧性的影响

研究表明析出物对合金强度的影响主要在于时效硬化效果。时效硬化的机制:内应变强化,析出相与母相的结构不同、点阵参数不同。位错绕过析出相强化,绕过时留下位错圈。位错圈的产生增加了位错运动的阻力,但不影响位错的总体运动,因而最终表现为合金拉伸过程中抗拉强度高,而塑性降低不明显。对 TC25 和 TC25G 合金拉伸试样变形区进行 TEM 观察,结果如下图 11 和图 12 所示。在图 11 中观察到 TC25 合金中初生 α 相和基体相中均存在位错滑移痕迹以及位错塞积。在图 12 中观察到的位错滑移痕迹和位错塞积数量明显多于 TC25 合金。同时,观察到析出相附近存在大量的位错塞积。以上结果表明,在 TC25G 合金中,当析出物尺寸较小时,位错绕过该析出物;而当析出物尺寸较大时,位错在其附近塞积,进而产生明显的强化作用。但位错塞积也成为了冲击时微裂纹的萌生源,利于裂纹萌生及长大,进而降低合金的冲击性能。由此可得,在 TC25G 合金时效过程中 Zr 元素和 Si 元素将通过脱溶过程形成球状析出相。该析出相作为强化相会阻碍塑性变形时位错的运动,进而提升合金抗拉强度。

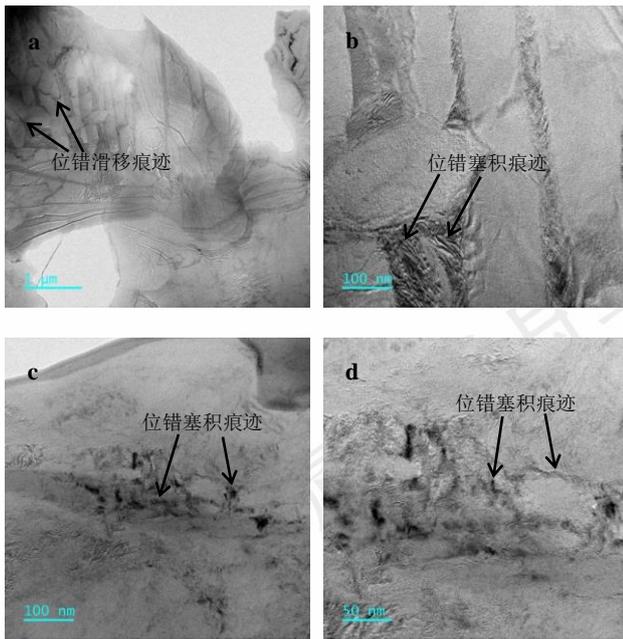


图 11 TC25 合金 TEM 显微组织中位错形貌分布情况(a) (b) β 基体中, (c)(d)初生 α 相中

Fig.11 Distribution of dislocation morphology in TEM microstructure of TC25 alloy (a) (b) in β phase, (c)(d) in primary α phase

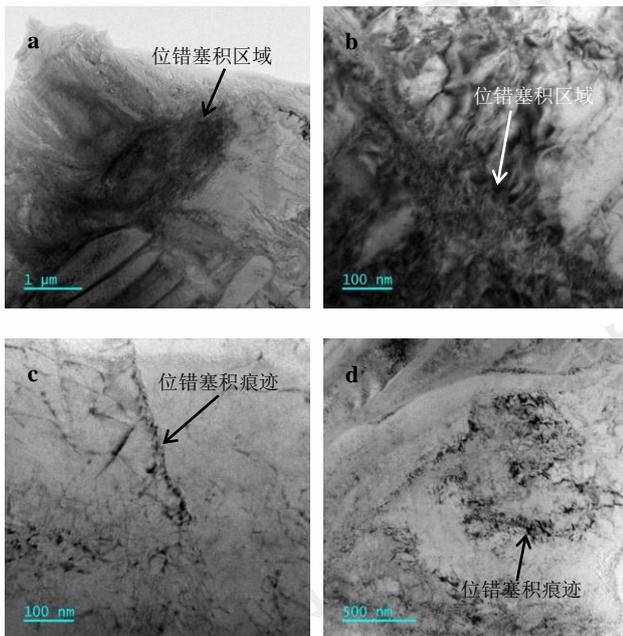


图 12 TC25G 合金 TEM 显微组织中位错形貌分布情况

Fig.12 Distribution of dislocation morphology in TEM microstructure of TC25G alloy

根据以上分析结果, 为提升 TC25G 合金的冲击韧性, 进而获得具有良好的强韧性匹配, 可通过控制合金中 Zr 和 Si 元素的含量, 控制析出的 ZrSi 化合物尺寸; 在此基础上, 结合室温冲击韧性 K(J) 和 Zr 元素含量 w(wt%) 的工程估算关系式, 可估算出具有期望冲击性能的 Zr 元素含量。最终实现 TC25G 合金强度提升的同时

获得期望的室温冲击韧性水平, 进而获得具有最佳强韧性匹配的合金材料。

3 结论

(1) TC25G 合金较 TC25 合金具有优越的拉伸强度, 但室温冲击韧性较低。TC25 合金拉伸断口中存在平整的解理面以及撕裂棱, 以准解理断裂为主, TC25G 合金拉伸断口中分布有大量等轴韧窝, 韧窝深浅不一, 以韧性断裂为主。在 TC25G 合金断口中大部分韧窝中存在一球状析出相, 能谱分析表明断口中析出相是 ZrSi 或 TiZrSi 化合物。

(2) TC25 合金断裂面存在多个细小凹凸断裂面, 凹面深度约 10~20 μ m, 和显微组织中初生 α 相尺寸接近。断口显微组织中裂纹一般沿初生 α 相相界延伸。TC25G 合金断裂面上凹凸面现象不明显, 且裂纹穿过初生 α 相, 在初生 α 相内形成断裂韧窝。TC25 合金裂纹延伸路径更长, 且大部分裂纹绕开初生 α 相, 在基体相中延伸。而 TC25G 合金中裂纹在初生 α 相和基体相中延伸效果一样, 裂纹延伸路径短。

(3) 在 TC25G 合金组织中析出相作为脆性相, 在裂尖塑性区内微裂纹容易在析出相和基体相界面形核, 微裂纹与主裂纹汇合导致主裂纹扩展, 裂尖塑性区组织中析出相有助于裂纹的扩展; 当裂纹扩展到基体相时会发生钝化。这种微裂纹在裂尖区析出相和基体相界面形成并促进主裂纹扩展的机制, 成为 TC25G 合金韧性断裂的内部机制。

(4) TC25 合金中初生 α 相和基体相中均存在位错滑移痕迹以及位错塞积。TC25G 合金中位错滑移痕迹和位错塞积数量明显多于 TC25 合金。析出相附近存在较多的位错塞积, 进而产生明显的强化作用。但位错塞积也成为了冲击时微裂纹的萌生源, 利于裂纹萌生及长大, 从而影响合金的冲击性能。

参考文献 References

- [1] Xianlong Wang, Jinchuan Jie, Shichao Liu *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J],2021,61:138
- [2] Yuanfu Liu, Yonglin Zhou, Qian Zhang *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J],2014,591:251
- [3] Jianjun Liu, Yuan Bai, Pengwan Chen *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J],2013,555:375
- [4] Y. Jiao, L. J. Huang, S. Wang *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J],JALCOM 40772
- [5] M. Bulanova, S. Firstov, I. Gornaya *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J],2004,384:106
- [6] Zhang Danhua(张丹华), Dong Di(董帝), Xiong Ning(熊宁) *et al.*

- Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J],2024,53(5):1458
- [7] N.H. Salpadoru, H.M. Flower. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J],1995,26A:243
- [8] Xu Feng(徐锋), Li Geping(李阁平), Yang Rui(杨锐). *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J],2006,42(7):770
- [9] Yan Ying(颜莹), Han Dong(韩东), Cao Mingzhou(曹名洲). *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J],1996,10(6):587
- [10] A. K. Singh, C. Ramachandra. *Journal of Materials Science*[J],1997,32:229
- [11] Juan Li, Jianming Cai, Yaqun Xu *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J],2020,774,138934
- [12] N. E. Paton, M. Mahoney. *Metallurgical Transactions A*[J],1976.11,7 A:1685
- [13] A. P. Woodfield, P. J. Postans, M. H. Loretto *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*[J],1988,36 (3):507
- [14] H. M. Flower, P. R. Swann, D. F. West. *Metallurgical Transactions*[J].1971.12.2:3289
- [15] A. Madsen, H. Ghonem. *Materials Science and Engineering*[J],1994,A177: 63
- [16] J. K. Fan, J.S. Li, H.C. Kou *et al.* *Materials Characterization*[J], 2014,96:93
- [17] Maximilien E. Launey, Robert O. Ritchie. *Advanced Materials*[J], 2009,(21):2103
- [18] Robert O. Ritchie. *International Journal of Fracture*[J],1999, 100:55
- [19] G. Lutjering. *Materials Science and Engineering A*[J],1998,243:32
- [20] Zhong Qunpeng(钟群鹏), Zhao Zihua(赵子华). *Fractography*(断口学) [M].Beijing:Higher Education Press, 2006.6:131,178
- [21] Derek Hull. *Observing, Measuring and Interpreting Fracture Surface Topography*(断口形貌学-观察、测量和分析断口表面形貌的科学) [M].Beijing:Science Press,2009:233
- [22] Lei Lei(雷磊), Zhu Qiwei(朱琦玮), Zhao Qinyang(赵秦阳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J],2024,53(5):1449
- [23] Kezhao Zhang, Longchang Ni, Zhenglong Lei *et al.* *Materials Characterization*[J],2017,123:51
- [24] Larry Kaufman. *Calphad*[J],1979,3(1):45
- [25] Wang Jinyou(王金友), Ge Zhiming(葛志明), Zhou Yanbang(周彦邦). *Aerospace titanium alloy*(航空用钛合金)[M].Shanghai:Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1985:34

Study on the precipitation phases and their effects on the strength and toughness of Ti-Al-Zr-Sn-Mo-W-Si system thermal strength titanium alloy

Zhang Xiaoyuan^{1,2}, Li Fuguo^{1*}, Du Yuxuan², Liu Xianghong^{2*}, Wang Kaixuan², Li Jieyao², Song Minglong²

(1.Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2.Western Superconducting Technologies Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

Abstract: Comparative analysis of the differences in tensile strength and impact toughness between the TC25 alloy and TC25G alloy of Ti-Al-Zr-Sn-Mo-W-Si system titanium alloys was carried out, and the root causes of the differences in impact toughness between the two alloys and the alloy strengthening mechanism were elucidated through the observation of the SEM fracture morphology and the analysis of the TEM microscopic deformation mechanism. The results show that the precipitated phase in the impact fracture of TC25G alloy is ZrSi or TiZrSi compounds, which plays the role of second-phase reinforcement and is conducive to the enhancement of the alloy strength, and the precipitates are conducive to the extension of impact cracks, thus reducing the impact toughness of the alloy. TC25 alloy impact fracture microstructure cracks generally extend along the primary α phase phase boundary, while TC25G alloy impact fracture microstructure cracks through the primary α phase; so that the TC25 alloy crack extension path longer, and thus the alloy has a higher impact toughness. TEM observations show that the number of dislocation slip traces and dislocation plugging in TC25G alloy is significantly higher than that in TC25 alloy. The presence of a large number of plugged dislocations in the vicinity of the precipitates in TC25G alloy results in significant strengthening, leading to a higher strength of the alloy.

Key words: TC25 alloy; TC25G alloy; tensile strength; impact toughness; precipitated phase

Shaanxi (Program No. 2022KJXX-84)

Corresponding author: Li Fuguo, Ph. D., Professor, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-18092521022,

E-mail: fuguolx@nwpu.edu.cn; Liu Xianghong, Ph. D., Professor, Western Superconducting Technologies Co., Ltd., Xi'an 710018, P. R. China,

Tel: 0086-29-86514525, E-mail: xhliu@c-wst.com

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程