

Ti-38644 合金中硅化物的溶解析出及对力学性能的影响

巴宏波^{1,2}, 董利民¹, 张志强¹, 王海忠¹, 徐东生¹, 杨锐¹

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 辽宁工业大学, 辽宁 锦州 121001)

摘要: 研究了 Ti-38644 合金中硅化物的溶解和析出行为及其对室温拉伸性能的影响, 并利用扫描电镜和透射电镜对显微组织、析出相及拉伸断口进行了观察和分析。结果表明, 合金中的杂质 Si 导致(TiZr)₆Si₃ 硅化物的形成。在 700~950 °C 之间固溶 1 h 后, 合金中的硅化物随固溶温度升高逐渐溶解, 而 950 °C 固溶样品中未观察到硅化物。由于硅化物的溶解和 β 晶粒长大, 800~950 °C 之间固溶后的合金强度随固溶温度升高而降低。合金经 1100 °C 固溶 1 h, 再经 750~900 °C 时效 1 h 后, 硅化物在晶界处析出, 而在 700 °C 和 950 °C 时效 1 h 的样品中未见硅化物的析出。800~950 °C 之间时效后的合金强度基本不变, 晶界硅化物对合金抗拉强度影响不大, 但合金塑性随晶界硅化物含量减少而提高, 断裂模式由脆性断裂转变为韧性断裂。

关键词: Ti-38644 钛合金; 硅化物; 拉伸性能; 断裂模式

中图分类号: TG113.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)S1-005-06

Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Ti-38644)合金是一种亚稳 β 型钛合金, 有高的比强度、良好的耐腐蚀性能和室温成型性能, 主要用来制造航空紧固件和弹簧^[1-3]。通过固溶时效处理, 该合金室温抗拉强度可达 1380 MPa, 改变时效温度和时间, 抗拉强度可在一定范围内变化, 以满足不同强度级别的应用需求^[2, 4]。

在钛合金中, Si 是共析型 β 稳定元素, 通常作为合金元素添加到高温钛合金中以改善其蠕变和持久性能^[5-7]。一些研究表明, 钛合金中添加元素 Si 能够形成弥散的硅化物析出相, 对晶界起到钉扎作用, 抑制了 β 晶粒长大, 进而改善合金的综合力学性能^[8-11]。但在 Ti-38644 合金中, Si 为杂质, 微量的杂质 Si 是否能够形成硅化物仍存在争议。而且, 硅化物的含量、分布以及对合金力学性能的影响也不清楚。

因此, 本工作通过改变热处理条件, 研究了 Ti-38644 合金中硅化物的溶解和析出行为及其对力学性能的影响, 进一步加深了对该合金的认识。

1 实验

实验用合金为轧制态 $\Phi 12$ mm 棒材, 名义成分为 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (质量分数, %, 下同)。经化学分析, 杂质 Si 含量约为 0.035%。用金相法测得相

变点 T_{β} 约为 740 °C。采用表 1 中的固溶处理制度进行硅化物的溶解实验。析出实验中, 为避免初始显微组织中硅化物对后续析出的影响, 先将轧制态的棒材在 1100 °C 下保温 1 h, 使硅化物充分固溶到基体中, 之后水淬, 再按照表 2 中的制度进行时效。所有试样均为水淬冷却。

利用 ZEISS Axiovert 200MAT 型光学显微镜 (OM) 进行金相组织观察。析出相观察在配有能谱 (EDX) 的 Shimadzu SSX-550 型扫描电子显微镜 (SEM) 上进行。为避免氢氟酸腐蚀剂溶解析出相,

表 1 硅化物溶解实验的固溶温度与保温时间

Table 1 Solution treatment temperature and holding time for the dissolution of silicides

Temperature/°C	700	750	800	850	900	950
Time/h	1	1	1	1	1	1

表 2 硅化物析出实验的时效温度与保温时间

Table 2 Aging temperature and holding time for the precipitation of silicides

Temperature/°C	700	750	800	850	900	950
Time/h	1	1	1	1	1	1

收稿日期: 2016-12-18

作者简介: 巴宏波, 男, 1976 年生, 博士生, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971962, E-mail: bahongbo@sina.com

试样只经过抛光，不腐蚀，并在背散射（BSE）模式下进行观察。采用配有能谱（EDS）的 Tecnai G²20 型透射电镜（TEM）对硅化物析出相的结构和成分进行观察和分析。

为避免 α 相析出的影响，选择 800，850，900 和 950 °C 固溶和时效处理的合金试样，按照国家标准 GB/T 228.1-2010，在 SANS-CMT5205 型电子万能材料试验机上测试其室温拉伸性能。拉伸试样平行段的直径为 5 mm，长度为 30 mm。

2 结果与讨论

2.1 硅化物的溶解

图 1 为合金初始显微组织的 BSE 照片和 EDX 能谱。显微组织由灰色的 β 基体，黑色的 α 相和细小的白色颗粒相组成。EDX 结果表明，白色颗粒相富含元素 Si 和 Zr，这证明白色颗粒相为硅锆化合物。

图 2 为固溶处理后的合金显微组织。经 700 °C 固溶后，合金中 α 相含量较初始态明显减少，这是由于

固溶温度接近 T_β 温度，发生了 $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变，但转变不完全，合金中的白色颗粒相清晰可见，如图 2a。经 750 °C 固溶后， α 相已全部转变为 β 相，合金中仍观察到大量的白色颗粒，如图 2b。经 800，850 和 900 °C 固溶后，随固溶温度升高，白色颗粒的含量呈降低趋势，表明颗粒相逐渐溶解，如图 2c，2d 和 2e。当固溶温度为 950 °C 时，合金中未见可分辨的白色颗粒相。

早期文献报道，钛合金中 Ti，Zr，Si 三元化合物存在 S1 和 S2 两种类型，前者为 $(TiZr)_5Si_3$ ，晶格常数为 $a=0.780$ nm， $c=0.544$ nm，后者为 $(TiZr)_6Si_3$ ，晶格常数为 $a=0.701$ nm， $c=0.368$ nm，两者均为六方结构^[12,13]。此外，钛合金中加入 Zr，能显著降低 Si 在钛中的固溶度并促进硅化物的形成^[14]。

图 3 为 800 °C 固溶处理后 Ti-38644 合金中颗粒相的 TEM 形貌和选区电子衍射花样。该颗粒相呈多面体块状，经电子衍射鉴定为 S2 型 $(TiZr)_6Si_3$ 硅化物。

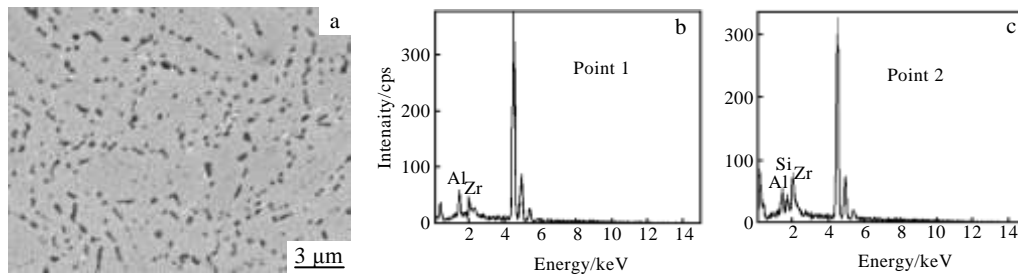


图 1 Ti-38644 合金原始显微组织的 BSE 像及 EDX 能谱

Fig.1 BSE image (a) of original microstructures of Ti-38644 alloy and EDX spectra of matrix (b) and white precipitations (c)

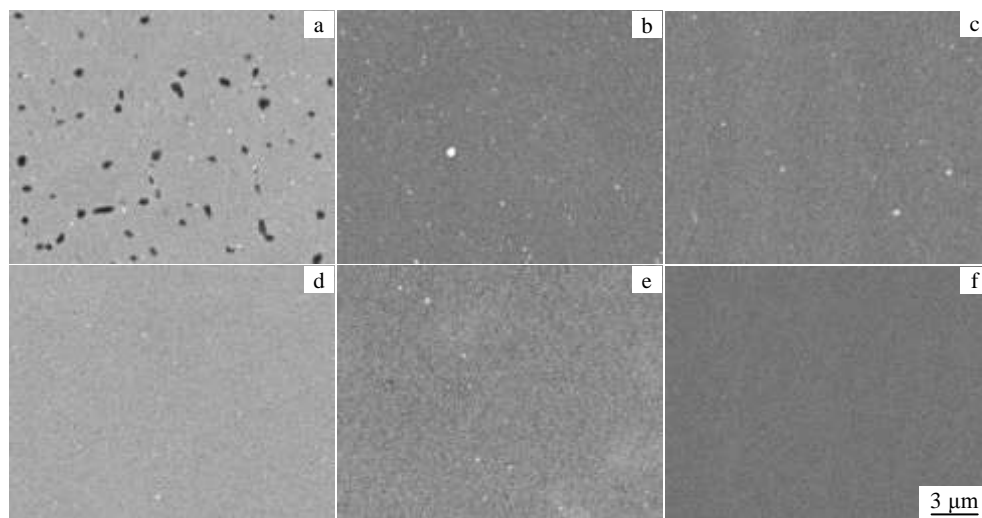


图 2 不同温度固溶处理后合金显微组织的 BSE 像

Fig.2 BSE images of the alloy after solution treatment at different temperatures: (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C, (e) 900 °C, and (f) 950 °C

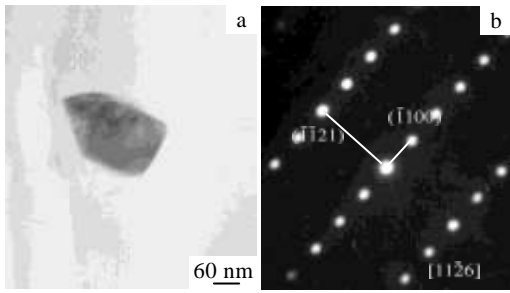


图3 800 °C固溶样品中颗粒相的 TEM 像和选区电子衍射花样
Fig.3 TEM image (a) and SAED pattern (b) of a particle in a specimen solution treated at 800 °C

2.2 硅化物的析出

图4为1100 °C固溶后合金显微组织的BSE照片。其中未见白色硅化物,表明Si已充分固溶到β基体中。图5为合金经不同温度时效后的BSE像。在700 °C时效样品中未观察到硅化物,这是因时效温度低,时效时间较短,硅化物在此条件下析出的动力学过程缓慢,如图5a。当时效温度介于750~900 °C之间时,白色硅化物沿β晶界处析出,如图5b~5e。当时效温

度为950 °C时,样品中未见硅化物,如图5f。这是由于时效温度较高,Si在合金中的固溶度较大,不能达到过饱和和形成析出相。

2.3 固溶、时效对显微组织的影响

图6为合金固溶处理后的光学显微组织。随固溶温度的升高,晶粒尺寸明显增大。由前面的硅化物溶解行为可知,试样经800 °C固溶后,组织中含有大量弥散的硅化物,起到阻碍晶界移动的作用,能有效地抑制β晶粒长大。当固溶温度为850和900 °C时,因

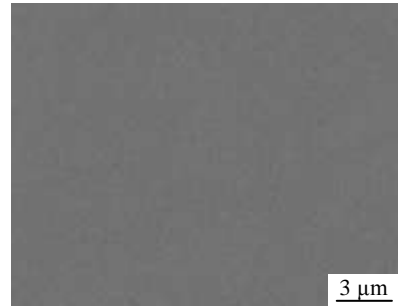


图4 1100 °C固溶处理后合金的BSE像
Fig.4 BSE image of the alloy after solution treatment at 1100 °C

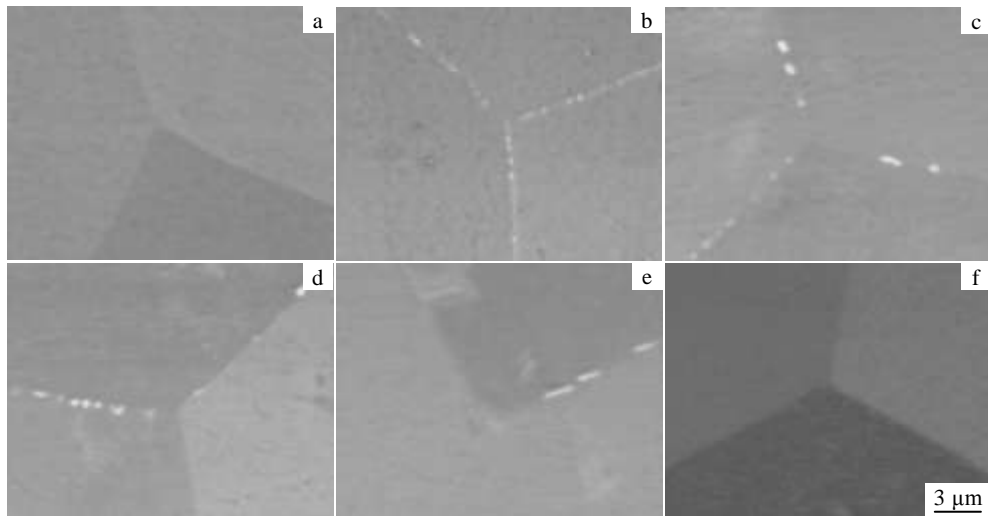


图5 不同温度时效后合金显微组织的背散射电子像

Fig.5 BSE images of the alloy after aging at different temperatures: (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C, (e) 900 °C, and (f) 950 °C

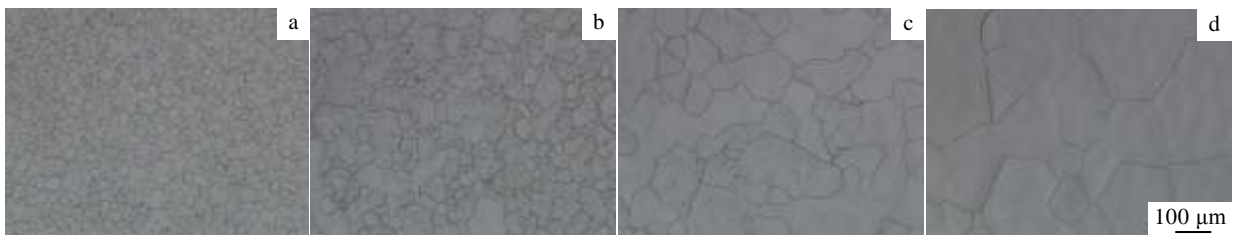


图6 合金固溶处理后的光学显微组织

Fig.6 Optical microstructures of the alloy after solution treatment at different temperatures: (a) 800 °C, (b) 850 °C, (c) 900 °C, and (d) 950 °C

硅化物发生了部分溶解，对晶界的钉扎作用减弱。同时，由于固溶温度升高，原子的扩散增强，晶界移动加快，导致 β 晶粒迅速长大。经 950 °C 固溶后， β 晶粒尺寸最大。

图 7 为 1100 °C 固溶的合金分别在 800, 850, 900 和 950 °C 时效后的光学显微组织。经 1100 °C 固溶后， β 晶粒已充分长大，再经 800, 850, 900 和 950 °C 时效后，晶粒尺寸未再次长大，平均晶粒尺寸均约为 500 μm 。

2.4 固溶、时效处理对合金室温拉伸性能的影响

图 8 为固溶温度对合金室温拉伸性能的影响。随固溶温度的升高，合金的屈服强度 (YS) 和抗拉强度 (UTS) 均呈下降趋势，抗拉强度由约 870 MPa 下降到约 810 MPa。延伸率 (EI) 的变化不明显，但合金的断面收缩率 (RA) 略呈上升趋势，由约 65% 增加到约 72%。

800 °C 固溶时，合金中存在弥散的硅化物颗粒，具有颗粒强化的作用。同时， β 晶粒尺寸也最为细小，具有细晶强化的作用。基于这两方面强化机制，800 °C 固溶的试样具有高强度。随固溶温度的升高，硅化物逐渐发生溶解， β 晶粒也显著长大，颗粒强化和细晶强化的作用逐渐减弱，导致合金强度随之下降，950 °C

固溶试样的强度最低，850 °C 和 900 °C 固溶试样的强度居中。

断面收缩率的上升源于合金显微组织的变化。800 °C 固溶后，虽然 β 晶粒尺寸较小，但合金中弥散的硅化物会对滑移起阻碍作用，容易引起应力集中而造成断裂，导致断面收缩率较低。当固溶温度为 850, 900 和 950 °C 时，合金中的硅化物逐渐发生溶解，合金显微组织逐渐变为由单一体心立方 (bcc) 晶体结构的 β 相组成，硅化物对滑移的阻碍作用渐渐消失，且 β 相具有良好的塑性变形能力，塑性变形能够充分进行，所以断面收缩率逐渐增加。

图 9 为 1100 °C 固溶处理后合金的室温拉伸性能随时效温度的变化。随时效温度的升高，合金强度变化不明显，延伸率略有提高，而断面收缩率明显提高。在 800, 850 和 900 °C 时效的试样中，析出的晶界硅化物逐渐减少是引起断面收缩率提高的原因，但对合金强度的贡献不明显。合金的强度主要取决于粗大的 β 晶粒。

图 10 为合金固溶处理后的室温拉伸断口形貌。断口表面分布着大量韧窝。800 和 850 °C 固溶样品中的纤维区较大，韧窝尺寸均匀细小，如图 10a 和 10b。这与 β 晶粒尺寸相对细小和弥散硅化物的存在有关。

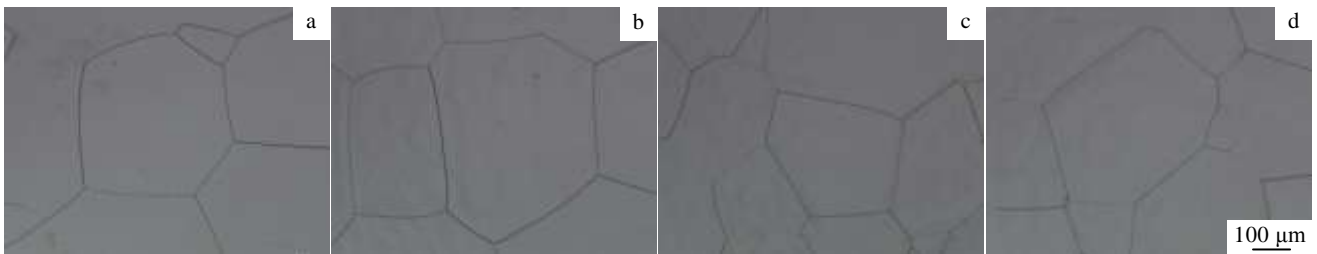


图 7 合金时效后的光学显微组织

Fig.7 Optical microstructures of the alloy after aging at different temperatures: (a) 800 °C, (b) 850 °C, (c) 900 °C, and (d) 950 °C

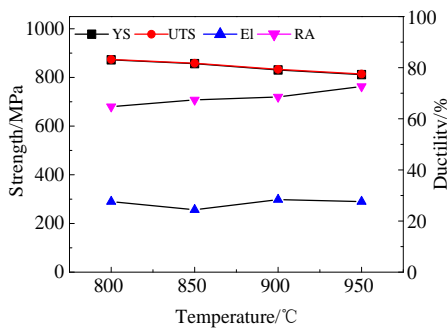


图 8 固溶温度对合金室温拉伸性能的影响

Fig.8 Effects of solution treatment temperature on tensile properties of the alloy at RT

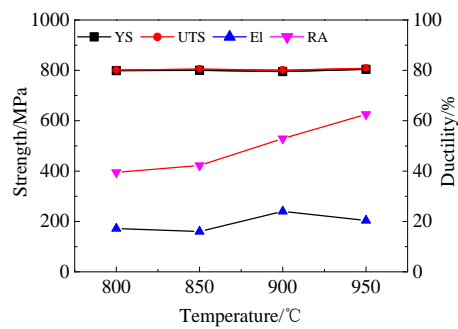


图 9 时效温度对合金室温拉伸性能的影响

Fig.9 Effects of aging temperature on tensile properties of the alloy at RT

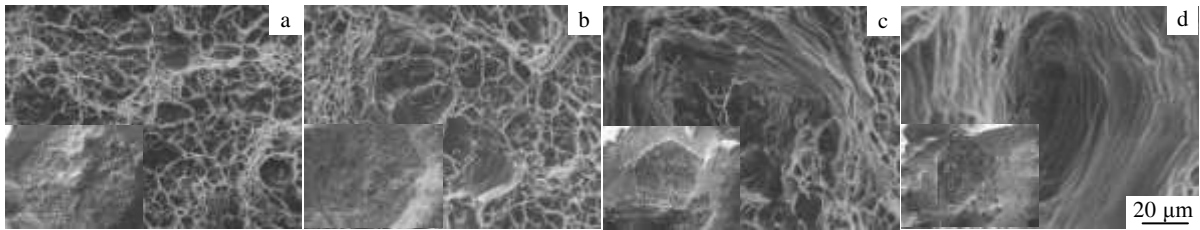


图 10 固溶处理后合金的拉伸断口形貌

Fig.10 Tensile fracture morphologies of solution treated samples: (a) 800 °C, (b) 850 °C, (c) 900 °C, and (d) 950 °C

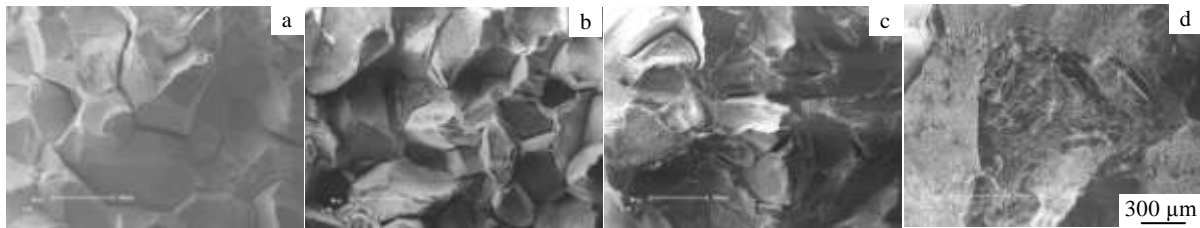


图 11 不同温度时效后合金的拉伸断口形貌

Fig.11 Tensile fracture morphologies for samples aged at various temperatures: (a) 800 °C, (b) 850 °C, (c) 900 °C, and (d) 950 °C

900 和 950 °C 固溶试样拉伸断口中的纤维区明显减小, 如图 10c 和 10d。局部区域的塑性变形也愈加剧烈, 源于合金 β 相良好的塑性变形能力。断裂模式均为延性断裂。

图 11 为时效试样室温拉伸断口形貌。800 和 850 °C 试样的断口呈冰糖状, 断裂模式为沿晶断裂, 如图 11a 和 11b。这与晶界上析出的硅化物有关, 在拉伸过程中, 晶界硅化物易引起应力集中而诱发开裂。900 °C 试样的拉伸断口主要以沿晶断裂为主, 但一些区域存在韧性断裂特征, 如图 11c, 因为该温度下晶界硅化物析出量明显减少, 引起应力集中的倾向降低。950 °C 时效的试样中, 未观察到晶界硅化物析出, 显微组织只由 β 相组成, 具有良好的塑性, 拉伸断口形貌以韧窝和大的塑性变形为主要特征, 断裂模式为韧性断裂, 如图 11d。

3 结 论

1) 在 750~900 °C 范围内固溶或时效, Ti-38644 合金中由于微量杂质 Si 的存在可析出 $(\text{TiZr})_6\text{Si}_3$ 硅化物, 为多面体块状颗粒形貌。

2) 经 700~950 °C 范围内不同温度固溶, 800 °C 以下处理的合金中硅化物含量较多, 800 °C 以上时, 硅化物随固溶温度升高逐渐溶解, 950 °C 时未见可分辨的硅化物。经 1100 °C 固溶后, 再在 750~900 °C 之间时效, 硅化物沿 β 晶界析出, 而在 700 °C 和 950 °C 时效后, 合金中未见硅化物析出。

3) 800~950 °C 之间固溶后, 由于硅化物逐渐溶解和 β 晶粒长大, 合金强度逐渐降低。1100 °C 固溶后的试样再经 800~950 °C 之间时效, 晶界硅化物对强度影响不大, 主要决定于粗大的 β 晶粒尺寸, 合金塑性随晶界硅化物含量减少而提高。

参考文献 References

- [1] Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys*[M]. Weinheim: Wiley-VCH. 2003: 9
- [2] Chaikh A E I, Schmidt P, Christ H J. *Procedia Engineering*[J], 2010, 2(1): 1973
- [3] Boyer R, Collings E W, Welsch G. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys* [M]. OH: ASM International, 1994: 797
- [4] Schmidt P, Chaikh A E I, Christ H J. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2011, 42(9): 2652
- [5] Niinomi M, Fukunaga K I, Gunawarman G T *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32(11): 2795
- [6] Anders C, Albrecht G, Luetjering G. *Zeitschrift Für Metallkunde Z Metallkd*[J], 1997, 88 (3): 197
- [7] Potozky P, Maier H J, Christ H J. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1998, 29 (12): 2995
- [8] Bermingham M J, Macdoland S D, Dargusch M S *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2008, 58 (12): 1050
- [9] Zhu J, Kamiya A, Yamada T *et al.* *Materials Transactions*[J],

- 2001, 42 (2): 336
- [10] Bermingham M J, Macdoland S D, Dargusch M S *et al.* *Journal of Materials Research* [J], 2008, 23 (1): 97
- [11] Ibrahim K M, Hussein A H, Abdelkawy M. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23 (7): 1863
- [12] Bulanova M, Firstov S, Gornaya I D M. *Journal of Alloy and Compounds*[J], 2004, 384(1): 106
- [13] Singh A K. *Journal of Materials Science*[J], 1997, 32 (1): 229
- [14] Jayaprakash M, Ping K H, Yamabe-Mitarai Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 612: 456

Dissolution and Precipitation Behaviors of Silicides of Ti-38644 Alloy and Their Effects on Tensile Properties

Ba Hongbo^{1,2}, Dong Limin¹, Zhang Zhiqiang¹, Wang Haizhong¹, Xu Dongsheng¹, Yang Rui¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, China)

(2. Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: The dissolution and precipitation behaviors of silicides of Ti-38644 titanium alloy and their influence on the microstructure and tensile properties were investigated. Microstructure characteristics and tensile fracture mode were observed by OM, SEM and TEM. The results show that trace impurity Si promotes the formation of $(\text{TiZr})_6\text{Si}_3$ silicides. Silicide gradually dissolves when the alloy is solution treated at 700~950 °C. No silicides are observed after the alloy is solution treated at 950 °C. The strength of the alloy decreases with the increasing of solution temperature in the range of 800~950 °C due to the dissolution of silicides and the growth of β grains. When the alloy is solution treated at 1100 °C and aged at 750~900 °C for 1 h, silicides precipitate at grain boundaries. No grain boundary silicides are observed after the alloy is aged at 700 °C and 950 °C. Grain boundary silicides have little influence on the strength, but the plasticity of alloys increases with the decreasing of the quantity of grain boundary silicides. The fracture mode transforms from brittle fracture to ductile fracture.

Key words: Ti-38644 titanium alloy; silicide; tensile properties; fracture mode

Corresponding author: Ba Hongbo, Candidate of Ph. D., Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971962, E-mail:bahongbo@sina.com