

# Ti-35V-15Cr-Si-C 合金退火过程中组织演化行为

辛社伟<sup>1</sup>, 赖运金<sup>2,3</sup>, 马凡蛟<sup>2,3</sup>, 李倩<sup>1</sup>, 雷强<sup>2</sup>, 张维<sup>2</sup>, 赵永庆<sup>1</sup>

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 西部超导材料科技股份有限公司, 陕西 西安 710018)

(3. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 采用不同的分析测试方法对 Ti-35V-15Cr-xSi-yC 合金不同退火和固溶温度下组织形态和相结构演变进行了研究。结果表明, Ti-35V-15Cr-xSi-yC 合金在 900 °C 以下退火, 退火组织的晶界中的小晶粒增多, 但长大趋势不明显, 不同退火温度条件下, 合金组织差别不大。当退火温度超过 900 °C, 晶界小晶粒开始明显长大, 合金组织形态发生明显变化。合金组织中有 4 种析出相: 球状颗粒的 Ti<sub>2</sub>C、鸡爪型的(TiV)C、点状颗粒的 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 以及少量的针状 α 相。鸡爪型 (TiV)C 开始溶解的温度范围为 950~1000 °C; 点状颗粒 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 开始溶解的温度范围为 1000~1050 °C。在 1200 °C 的高温条件下, 球状 Ti<sub>2</sub>C 发生部分溶解。

**关键词:** Ti-35V-15Cr-Si-C; 退火; 组织形态; 相

中图分类号: TG146.2\*3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-2841-06

Ti-35V-15Cr-xSi-yC 合金是西部超导材料科技股份有限公司联合西北有色金属研究院、中国航空材料研究院等单位在 Alloy C (Ti-35V-15Cr)、Alloy C<sup>+</sup> (Ti-35V-15Cr-0.6Si-0.05C) 和 Ti40 (Ti-25V-15Cr-0.2Si) 合金的基础上, 通过调整 Si、C 元素的含量而研制的新型阻燃钛合金。目前, 该合金命名为 WSTi3515S。和 Alloy C 系列合金、Ti40 和 Ti-25V-15Cr-2Al-0.2C 等 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金相似, 该合金室温、高温和承载的综合服役条件要求合金具有良好的综合力学性能, 它决定了合金的使用寿命和工件的安全可靠性。对合金不同条件下综合力学行为的研究中, 退火状态下显微组织结构的研究是基础。正是因为这个原因, Ti40 合金<sup>[1-3]</sup>、Alloy C 系列合金<sup>[4,5]</sup>以及 Ti-25V-15Cr-2Al-0.2C 合金<sup>[6,7]</sup>都有大量文献报道合金在不同处理条件下的组织演化行为。虽然 WSTi3515S (Ti-35V-15Cr-xSi-yC) 合金和 Alloy C<sup>+</sup> (Ti-35V-15Cr-0.6Si-0.05C) 合金成分具有相似性, 但由于 Si、C 元素含量不同, 且合金原始加工状态不同, 导致合金具有不同类型的组织演化形态和析出物形式, 且析出物溶解的温度范围也不同。所以, 在现有文献的基础上, 对 WSTi3515S 合金退火过程中组织形态演化行为、相结构进行系统研究, 并分析组织形态、相结构演变对合金后期应用过程可能产生的影响, 对合金进一步的综

合应用研究具有非常重要的基础指导意义。

## 1 实验

试验材料来自西部超导材料科技股份有限公司, 吨级 WSTi3515S (Ti-35V-15Cr-xSi-yC) 合金铸锭通过特殊的开坯锻造方法, 被制备成厚度为 55 mm 的板坯, 本实验所有的试样均取自该成品板坯。从板坯上切割的 12 mm×12 mm×12 mm 的试样, 进行 650~950 °C 不同温度的退火处理以及 950~1200 °C 不同温度的固溶处理, 研究合金在退火和固溶过程中的组织形态演变和相转变。本实验的金相 (OM)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 试验分别是在 OLMPUS PMG 光学显微镜、D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪、JSM-6460 型扫描电镜和 JEM-200CX 型透射电镜下进行的。

## 2 结果与分析

### 2.1 组织形态演化

图 1a 显示 WSTi3515S 合金板坯锻态的组织。可以看出, 经过充分锻造变形的 WSTi3515S 合金为等轴的 β 组织, 晶粒大小较为均匀, 平均晶粒尺寸约为 200 μm。在 β 晶粒内, 有大量的析出物。同时, 在 β 晶界

收稿日期: 2015-11-08

基金项目: 陕西省自然科学基金项目 (2014JM6222)

作者简介: 辛社伟, 男, 1978 年生, 博士, 高级工程师, 西北有色金属研究院钛合金研究所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231078, E-mail: nwpu\_xsw@126.com

可以明显的看到沿晶界分布的再结晶小晶粒。对合金锻态试样进行不同温度退火, 退火后典型组织如图 1b, 1c, 1d。可以看出, 当退火温度为 650~900 °C 时 (中间组织略), 退火组织的晶界小晶粒增多, 但长大趋势不明显, 合金整体组织和原始锻态组织差别不大。当退火温度升高到 950 °C, 合金组织变化明显, 晶界处的再结晶小晶粒明显长大, 其向原始晶粒延伸, 使得合金晶粒度更趋于均匀化, 合金平均晶粒尺寸明显减小。WSTi3515S 合金退火过程中的组织形态演化行为和文献[8]报道的 Ti40 合金棒材加热保温过程中的组织演化行为相似。因为 WSTi3515S 和 Ti40 合金同属于 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金, 参照文献[8]中的分析不难得出, 对于 WSTi3515S 合金, 在较低温度退火时, 晶界再结晶小晶粒增多是因为一些原本存在于锻态晶界处、光学显微镜不易观察的小晶粒或者亚晶在退火保温过程中形成完整的晶粒, 在光学显微组织中显现出来。但是这些晶界小晶粒具有一定的稳定性, 在 900 °C 以下退火时, 晶界小晶粒保持稳定, 没有明显的长大, 当退火温度超过 900 °C, 晶界小晶粒才开始明显长大; 在晶粒长大均匀化的同时, 还可以在 950 °C 退火后的组织中看到原始晶界痕迹, 以点状析出物形式存在。这主要是由于 WSTi3515S 合金在锻造后冷却速度较低, 冷却过程中, 一些析出物在晶界形核并长大, 这些沿晶界分布的析出物和晶界再结晶晶粒混和在一起, 在锻态光学组织中观察不到。当锻态组织在 950 °C 退火后, 晶界再结晶晶粒长大, 但析出物不能溶解, 所以形成了如图 1d 所示的晶粒内部原始晶界痕迹。

## 2.2 相分析

### 2.2.1 XRD 分析

从图 1 可以看出, 在不同状态的组织中, 存在大量的析出物, 为了分析析出物的相结构, 进行了 XRD 实验, 图 2 显示合金锻态条件下的 XRD 图谱。可见, 不同退火状态下合金的 XRD 图谱和锻态完全相同, 图中虚竖直线表示标准  $\beta$  相对应的衍射峰位置。可以看到, 虽然在金相组织中观察到大量析出物, 但是在 XRD 图谱中仅显示  $\beta$  相峰, 证明 WSTi3515S 合金锻态和退火状态下析出物的总含量相对较少。根据图 2, 还可以观察到 WSTi3515S 合金衍射峰较标准  $\beta$  相峰向高角度有较大偏移, 这主要是因为 WSTi3515S 合金中含有大量的高  $\beta$  稳定元素 V 和 Cr。根据计算, 可以得出 WSTi3515S 合金的晶格常数  $a=0.31414$  nm, 这个晶格常数小于同类合金 Ti40 合金的晶格常数 ( $a=0.3168$  nm)<sup>[9,10]</sup>。因为相对于 Ti40 合金, WSTi3515S 合金含有更多的  $\beta$  稳定元素 V, V 原子半径小于 Ti 原子半径, 导致合金晶格常数进一步减小。极高的  $\beta$  稳定元素含量和  $\beta$  相稳定系数是 WSTi3515S 合金组织的重要特点。

### 2.2.2 SEM 分析

对 WSTi3515S 合金的不同状态的组织进行 OM 和 SEM 分析, 典型组织如图 3 所示。根据高倍 OM 组织 (图 3a), 可观察到的合金的析出相可以明显的区分为 3 个形态: 鸡爪型、点状和球状颗粒。这种析出物形态和文献报道的相似<sup>[5,11]</sup>。球状颗粒和鸡爪形析出物

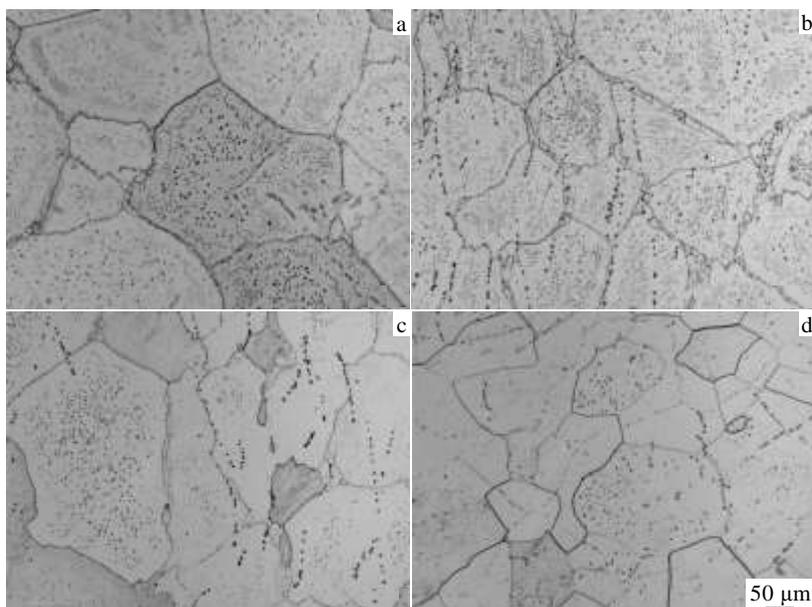


图 1 合金锻态和不同温度退火态组织

Fig.1 OM microstructures of the alloy after forging and annealing treatments: (a) as-forged, (b) 650 °C/1.5 h AC, (c) 900 °C/1.5 h AC, and (d) 950 °C/1.5 h AC

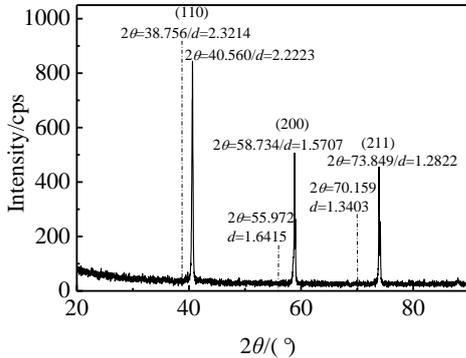


图 2 合金锻态的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the as-forged alloy

分别如图 3b、3c 所示，由于其尺寸较大，可以对其进行 EDS 分析。EDS 分析结果表明球状颗粒主要由 Ti、C 2 个元素构成，且原子比近似等于 2:1，根据 EDS 结果可以判定球状颗粒为  $Ti_2C$ 。文献报道 Alloy C<sup>+</sup>合金中球状颗粒为  $TiC$ <sup>[5,11]</sup>，而 Y. G. Li 等人在 Ti-25V-15Cr-2Al-0.2C 合金中同样发现了球状颗粒<sup>[12]</sup>，并判定其为  $Ti_2C$ 。显然，根据本实验结果判定 WSTi3515S 合金中球状颗粒为  $Ti_2C$ 。因为 EDS 大量测试结果表明颗粒中 Ti、C 原子比近似等于 2:1，而确定不是 1:1。后文的 TEM 分析及球状颗粒的稳定性都表明球状颗粒的化学式应该为  $Ti_2C$ ，而非文献报道的  $TiC$ 。对鸡爪型析出物的 EDS 结果表明，其主要含有 Ti、V、C 3 个元素，原子比约为 2:1:2，根据文献和分析，表明其为固溶有一定 V 元素的  $TiC$ ，化学式可以表示为  $(TiV)C$ 。V 元素在  $TiC$  中大量固溶是因为 VC 和  $TiC$  结构相同，它们都是间隙型面心立方结构相，并且 V 元素和 Ti 元素原子半径相差不大，它们可以相互溶解，形成无限固溶体。本实验 WSTi3515S 合金中， $Ti_2C$  和  $(TiV)C$  化学式的不同应该是其形态不同的原因。对于点状析出物，由于其尺寸小，无法进行 EDS 分析。

### 2.2.3 TEM 分析

对不同处理状态下合金组织进行了 TEM 分析，

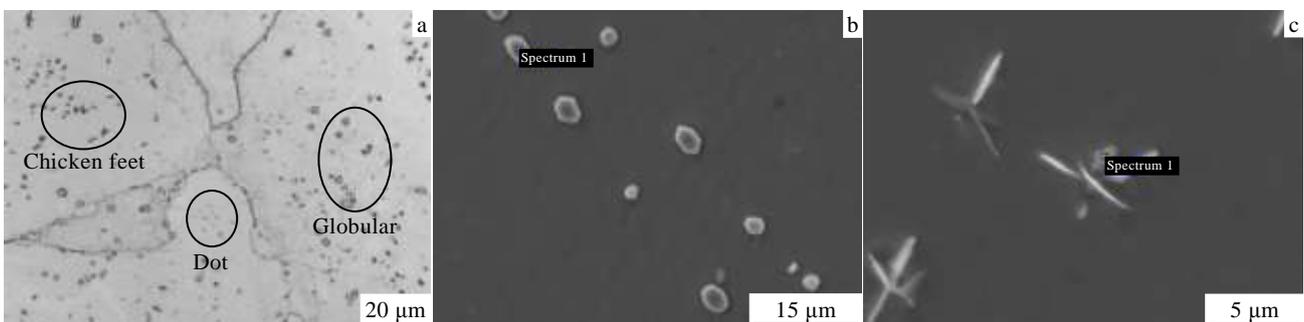


图 4 显示合金 650 °C/1.5 h AC 退火处理状态下的 TEM 组织。从图 4a 的球状颗粒的衍射斑点可以看到超斑点的存在，表明  $Ti_2C$  是在  $TiC$  的基础上进一步有序化形成，这和 Y. G. Li 等人对 Ti-25V-15Cr-2Al-0.2C 合金所形成的碳化物的分析结果相似<sup>[12,13]</sup>，进一步说明球状颗粒为  $Ti_2C$  相。和其它同类的含 Si 元素的 Ti-V-Cr 系合金的文献分析相似<sup>[1,2,5,11]</sup>，本实验中的点状颗粒为硅化物  $Ti_5Si_3$  相，其形态如图 4b 所示。 $Ti_5Si_3$  相存在于所有添加 Si 元素的 Ti-V-Cr 系阻燃钛合金中，都以等轴的点状颗粒存在，其对合金的抗高温蠕变性能具有显著的作用。图 4c 显示鸡爪型析出物形态，对比图 4a 可以看出在 WSTi3515S 合金中 2 种碳化物形态差别较大。除 OM 和 SEM 组织中可见的 3 种形态析出物外，还可以检测到少量的  $\alpha$  相，如图 4d 所示，其呈细针状，分布于  $\beta$  晶粒中。由于 WSTi3515S 合金中含有大量  $\beta$  稳定元素，导致合金相变点很低，几乎无法用实验方法测定，只能通过计算获得约为 355 °C。650 °C 的退火温度远高于相变点，但是仍然有少量  $\alpha$  相存在，这些  $\alpha$  相主要是受合金中氧元素的影响，杂质氧元素的存在和偏聚，使得部分区域相变点升高，所以在 WSTi3515S 合金中存在少量的  $\alpha$  相。

### 2.3 相溶解与析出

对于合金组织演化行为，除不同温度组织形态的演变外，相的溶解和析出同样重要。从上文分析可知，WSTi3515S 合金中主要存在的第二相有 3 种，球状的  $Ti_2C$ 、鸡爪状的  $(TiV)C$  和点状的  $Ti_5Si_3$ 。图 1d 显示 950 °C 退火后，原始晶界依然以点状析出物的形式可见，根据形态判断，沿原始晶界分布的析出物主要为  $Ti_5Si_3$ 。所以在 950 °C 条件下，3 种第二相都保持稳定存在。固溶温度升高到 1000 °C 时合金组织形貌，如图 5a 所示。可以看到，球状颗粒和原始晶界的点状析出

图 3 合金的 650 °C/1.5 h AC 状态下的 OM 和 SEM 照片

Fig.3 OM and SEM images of the alloy after annealing treatment at 650 °C for 1.5 h: (a) three morphologies of precipitations, (b) globular precipitations, and (c) “chicken feet” type precipitations

物仍然存在, 但鸡爪型的(TiV)C 已经溶解, 证明鸡爪型的(TiV)C 的溶解温度在 950~1000 °C 之间。当固溶温度继续升高到 1050 °C, 原始晶界的点状析出物也完全溶解, 只剩球状颗粒, 证明本实验 WSTi3515S 合金中 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的溶解温度在 1000~1050 °C 之间。当固溶温度升高到 1200 °C 时, 水淬和空冷不同冷却方式的组织

如图 5c 和 5d 所示。可以看到, 对于水淬组织, 球状 Ti<sub>2</sub>C 颗粒依然存在, 只是含量和尺寸都明显减小, 证明 Ti<sub>2</sub>C 具有极高的稳定性。除 Ti<sub>2</sub>C 外, 还存在一些极小的点状析出物, 根据上述 Ti<sub>5</sub>Si 和(TiV)C 溶解温度不难判断, 这些极小的点状析出物为 Ti<sub>5</sub>Si 和(TiV)C 在水冷过程中的二次析出, 这可以通过图 5d 得到验证。

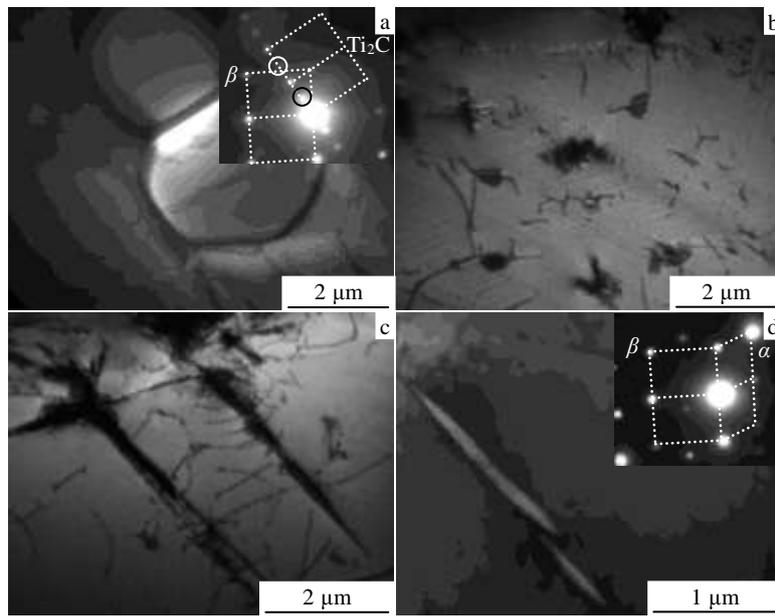


图 4 合金的 650 °C/1.5 h AC 状态下的 TEM 组织

Fig.4 TEM images of the alloy after annealing treatment at 650 °C for 1.5 h: (a) globular precipitation and diffraction pattern, (b) silicides, (c) “chicken feet” type precipitations, and (d) α phase and diffraction pattern

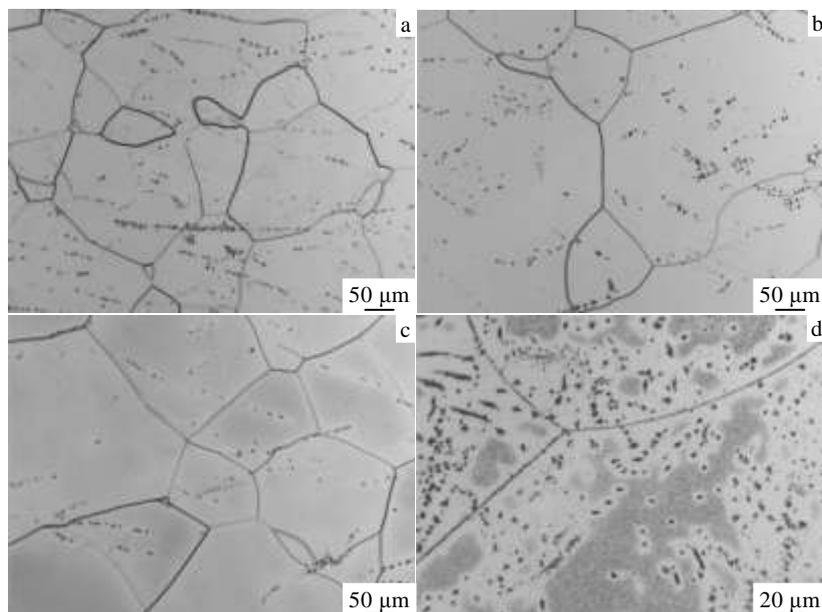


图 5 合金高温固溶的组织

Fig.5 OM images of the alloy after different solution treatment at higher temperature: (a) 1000 °C/1 h WQ, (b) 1050 °C/1 h WQ, (c) 1200 °C/1 h WQ, and (d) 1200 °C/1 h AC

在相同的处理温度条件下, 由于图 5d 的冷却速度较慢, 二次析出得以较充分进行, 所以形成大量的点状  $Ti_5Si_3$  和连接成麦穗状的  $(TiV)C$ 。 $(TiV)C$  量的增多是由于 1200 °C 固溶, 使得部分球状  $Ti_2C$  颗粒的溶解, 导致  $\beta$  相中 C 元素的固溶度增加, 都以  $(TiV)C$  的形式二次析出。

### 3 讨论

#### 3.1 2 种碳化物

本实验中 WSTi3515S 合金可以看到 2 种在形态、化学式和稳定性上不同的碳化物, 文献[5,11]认为 2 种碳化物都是  $TiC$  或者固溶有一定 V 元素的  $TiC$ 。而 Y. G. Li 等人对同系合金 Ti-25V-15Cr-2Al-0.2C 研究指出所形成的碳化物为  $TiC$  基础上进一步有序的  $Ti_2C$ [12,13]。显然, 本研究的实验结果支持球状颗粒碳化物为  $Ti_2C$ 。正是由于  $Ti_2C$  是在  $TiC$  的基础上进一步有序化, 所以其更稳定、更耐高温, 即使在 1200 °C 时也不能完全溶解。而鸡爪型  $(TiV)C$  在 950~1000 °C 就已溶解。溶解温度的巨大差异也说明 2 种碳化物结构的不同。如果将  $Ti_2C$  和  $(TiV)C$  统称为碳化物, 以它们形成过程的不同, 可以将球状  $Ti_2C$  称为初次碳化物, 鸡爪型  $(TiV)C$  称为二次碳化物。 $Ti_2C$  的形态和稳定性表明, 其是从铸锭冷却过程形成, 并且其后的所有加工过程一直存在。因为 WSTi3515S 合金的所有热加工温度都不会超过 1200 °C, 低于  $Ti_2C$  的溶解温度。由于初次碳化物一直存在于合金的整个加工过程中, 所以其对 C 元素的细化晶粒起决定作用。鸡爪型碳化物溶解温度较低, 合金在锻造过程中将反复发生溶解和析出, 所以存在的鸡爪型碳化物都是二次析出得到的。由于其溶解温度低, 可以通过热加工和热处理工艺的控制, 调整其析出形态, 更好的强化合金基体。

#### 3.2 合金的热处理

从热处理对合金的性能影响来看, 主要通过 2 个途径来实现, 其一是组织形态的调整, 其二是相的调整[14]。从本实验结果来看, 在 900 °C 以下, 不同的热处理方式所获得的结果应该没有实质的差别。因为根据前文的分析, 在 900 °C 以下不同的退火温度, 合金的组织形态几乎没有差别。此外, 合金中主要的 3 种

第二相的溶解温度都高于 900 °C, 而且合金的  $\beta$  晶粒具有高度的稳定型, 所以在该温度范围内的固溶、退火或时效处理, 合金不会发生明显的相变和析出, 说明合金在 900 °C 以下具有较好的组织稳定性。900~950 °C 是合金组织形态发生明显变化的温度范围, 在该温度范围, 晶界小晶粒长大, 合金晶粒趋于均匀化, 平均晶粒度降低, 但不发生明显的相溶解和析出行为。在 950~1000 °C 之间, 不但发生组织形态的明显改变, 原始组织中的二次碳化物将发生溶解和析出, 在该温度范围内可以通过热处理参数、工艺的控制、合金的组织形态和二次碳化物析出形态, 从而较强烈地影响合金的力学行为。以此类推, 在 1000~1050 °C 之间, 可以调整组织形态和控制二次碳化物、硅化物的溶解和析出。超过 1050 °C, 不但二次碳化物和硅化物溶解, 部分初次碳化物也会溶解, 而且导致析出行为更为明显, 将严重影响合金的力学行为。

### 4 结论

1) WSTi3515S 合金锻态组织为较大尺寸的  $\beta$  晶粒周围, 镶嵌有再结晶小晶粒。在 900 °C 以下退火, 退火组织的晶界小晶粒增多, 但长大趋势不明显, 不同退火温度条件下, 合金组织差别不大。当退火温度超过 900 °C, 晶界小晶粒开始明显长大, 其向原始晶粒扩展, 合金组织形态发生明显变化。

2) 常规状态条件下, WSTi3515S 合金中有 4 种析出相: 球状颗粒的  $Ti_2C$ 、鸡爪型的  $(TiV)C$ 、点状颗粒的  $Ti_5Si_3$  以及少量的针状  $\alpha$  相。

3) WSTi3515S 合金锻态组织形态开始发生明显改变的温度范围为 900~950 °C; 鸡爪型  $(TiV)C$  开始溶解的温度范围为 950~1000 °C; 点状颗粒  $Ti_5Si_3$  开始溶解的温度范围为 1000~1050 °C。在 1200 °C 的高温条件下, 球状  $Ti_2C$  发生部分溶解。

#### 参考文献 References

- [1] Zhao Y Q, Qu H L, Zhu K Y et al. *Journal of Materials Science*[J], 2003, 38: 1579
- [2] Xin S W, Zhao Y Q, Zeng W D et al. *Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2008, 477: 372
- [3] Xin Shewei(辛社伟), Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Weidong(曾卫东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(3): 423
- [4] Hansen J O, Novotnak D, Welter M F *et al. Ti'95 Science and Technology*[C]. Birmingham: Institute of Materials, 1995
- [5] Ward C H, Spanos G, Broderick T F *et al. Ti'95 Science and Technology*[C]. Birmingham: Institute of Materials, 1995
- [6] Li Y G, Blenkinsop P A, Loretto M H *et al. Acta Mater*[J], 1998, 46(16): 5777
- [7] Li Y G, Loretto M H, Rugg D *et al. Acta Mater*[J], 2001, 49: 3011
- [8] Xin Shewei(辛社伟), Li Qian(李倩), Li Xiao(李笑) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(S1): 590
- [9] Zhao Y Q, Xin S W, Zeng W D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 481(1-2): 190
- [10] Xin Shewei(辛社伟), Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Weidong(曾卫东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(11): 2031
- [11] Thomas Broderick F, Jamsheed Reshad, Charles Ward H *et al. Ti'95 Science and Technology*[C]. Birmingham: Institute of Materials, 1995
- [12] Li Y G, Blenkinsop P A, Loretto M H *et al. Acta Mater*[J], 1999, 47(10): 2889
- [13] Li Y G, Blenkinsop P A, Loretto M H *et al. Ti'99 Science and Technology*[C]. St. Petersburg: CRISM, 1999
- [14] Xin Shewei(辛社伟). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2013, 30(3): 12

## Microstructure Evolution of Ti-35V-15Cr-Si-C during Annealing Treatment

Xin Shewei<sup>1</sup>, Lai Yunjin<sup>2,3</sup>, Ma Fanjiao<sup>2,3</sup>, Li Qian<sup>1</sup>, Lei Qiang<sup>2</sup>, Zhang Wei<sup>2</sup>, Zhao Yongqing<sup>1</sup>

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

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

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

**Abstract:** Microstructures morphology and phases of Ti-35V-15Cr-xSi-yC alloy during different annealing and solution treatments were studied using OM, XRD, SEM and TEM. The results indicate that the amount of small grains in grain-boundary increases but their sizes change slightly for the specimen annealed below 900 °C. The microstructure morphology shows small differences for different annealed specimens below 900 °C. When the annealing temperature is above 900 °C, the small grains at grain-boundary grow obviously and the microstructure morphology changes visibly. There are four precipitations in the alloy microstructure, i.e. spherical particle precipitation of Ti<sub>2</sub>C, “chicken feet” type precipitation of (TiV)C, dot particle precipitation of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and needle-like precipitation of  $\alpha$ . The solvus temperature for precipitation of (TiV)C and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in Ti-35V-15Cr-xSi-yC is in temperature range from 950 to 1000 °C and 1000 to 1050 °C, respectively. When the solution temperature increases to 1200 °C, there is only partial solution of Ti<sub>2</sub>C.

**Key words:** Ti-35V-15Cr-Si-C; annealing treatment; microstructure morphology; phase

---

Corresponding author: Xin Shewei, Ph. D., Senior Engineer, Titanium Alloy Research Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231078, E-mail: nwpu\_xsw@126.com