

热暴露对 Ti750 高温钛合金组织及性能的影响

朱 川¹ 姚俊卿¹ 徐 朗¹ 樊自田¹ 王 凯^{2,3} 杨 力¹ 龚小龙¹ 刘鑫旺^{1,3}

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院,材料成形与模具技术全国重点实验室;
2. 河北省高端轻质合金精密成型技术创新中心;3. 河北钢研德凯科技有限公司)

摘 要 在 750 ℃下对均匀化处理后 Ti750 合金分别进行了 0、30 和 60 min 的热暴露试验,研究了热暴露对其组织及性能的影响。结果表明,经均匀化处理后 Ti750 合金的显微组织为魏氏组织;热暴露过程中,在魏氏组织的 β 晶粒晶界处出现粗大片层的初生 α 相,晶界处 α 相和 β 晶粒内的细针状 α 集束尺寸长大,并有 α_2 相(Ti_3Al 相)和硅化物析出,使得合金的室温脆性显著增大。在 750 ℃下热暴露 60 min 后,合金的室温抗拉强度从 1 080 MPa 下降至 1 004 MPa,降低了 7%,且伸长率降为零。Ti750 合金在高温环境中的微观组织演化和脆性相析出,会导致室温力学性能下降。

关键词 热暴露;Ti750 钛合金;微观组织;拉伸性能;热稳定性

中图分类号 TG146.23 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.012.018

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Thermal Exposure on Microstructure and Properties of High-temperature Ti750 Alloy

Zhu Chuan¹, Yao Junqing¹, Xu Lang¹, Fan Zitian¹, Wang Kai^{2,3}, Yang Li¹, Gong Xiaolong¹, Liu Xinwang^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology;2. Hebei High-end Light Alloy Precision Forming Technology Innovation Center;3. Dekai Intelligent Casting Co., Ltd.)

Abstract: Thermal exposure experiments were carried out on homogenized Ti750 alloy at 750 ℃ for 0, 30 min and 60 min, respectively, and the effect of thermal exposure on microstructure and properties was investigated. The results indicate that the microstructure of Ti750 alloy after homogenization treatment is Widmanstatten structure. During the thermal exposure process, coarse lamellar primary α phase appears at the grain boundary of β grain of Widmanstatten structure, and the size of fine needle-like α cluster in α and β grains at the grain boundary grows, accompanied with α_2 phase (Ti_3Al) and silicide precipitate, leading to significant increase of brittleness at room temperature. After thermal exposure at 750 ℃ for 60 min, the tensile strength is decreased from 1 080 MPa to 1 004 MPa, which is decreased by 7%, and the elongation is decreased to zero. Therefore, the mechanical properties of Ti750 alloy can be decreased due to microstructure evolution and brittle phase precipitation in high temperature environment.

Key Words: Thermal Exposure, Ti750 Titanium Alloy, Microstructure, Tensile Property, Thermal Stability

钛合金因其具有高比强度、强耐腐蚀性、低密度和优良的高温力学性能,在航空航天等领域应用广泛^[1-3]。目前,高温钛合金的服役温度为 550~650 ℃,其中典型的高温钛合金有 Ti60、Ti-1100、IMI834 等^[4-5]。随着航空制造业的发展,飞行器速度不断提升,其在超音速飞行中产生的热障效应使得表面壳体温度短时间内达到 750 ℃,而目前的高温钛合金无法满足其使用要

求^[6-8]。Ti750 合金是一种新型近 α 型短时高温钛合金,其短时使用温度可达 750 ℃,可应用于生产超音速飞行器的蒙皮、舱体等^[9-11]。Ti750 的合金体系为 Ti-Al-Sn-Zr-Nb-W-Si,其在传统近 α 型钛合金的基础上添加 Nb 并提高了 Zr 含量以改善加工性能,同时添加了 W 元素以提高合金的高温性能^[10, 12]。本研究以 Ti750 高温钛合金为研究对象,在 750 ℃下分别对其进行 0、

收稿日期:2023-04-03;修改稿收到日期:2023-04-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52271097)

第一作者简介:朱川,男,2002 年出生,学士,武汉(430074),E-mail: 1349910492@qq.com

通信作者:刘鑫旺,男,1982 年出生,教授,武汉(430074),E-mail: liuxw@hust.edu.cn

引用格式:朱川,姚俊卿,徐朗,等. 热暴露对 Ti750 高温钛合金组织及性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(12):1 683-1 687.

ZHU C, YAO J Q, XU L, et al. Effects of thermal exposure on microstructure and properties of high-temperature Ti750 alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(12):1 683-1 687.

30 和 60 min 的短时真空热暴露试验,研究其微观组织的演化及力学性能的变化,旨在为该合金在高温下的应用提供参考。

1 试验材料与方法

采用真空电弧熔炼法制备 Ti750 合金,其化学成分见表 1。选取质量分数>99.7%的零级海绵 Ti、海绵 Zr (>99.9%)、高纯 Al 锭(>99.99%),以及 Ti-80Sn、Al-70Nb、Al-30Si 和 Al-50W 中间合金作为试验的原材料。将原材料按照熔点从低到高依次放置在水冷铜坩埚中,粉末状材料包埋在其他金属材料之间,以防气流吹飞。在体积分数高于 99.999%高纯氩气的保护下,反复熔炼合金 5 次,以保证目标合金化学成分的均匀性,将得到的纽扣铸锭滴铸到铜型中,最终得到尺寸为 70 mm×17 mm×8 mm 的铸锭。研究表明,Ti750 合金的($\alpha+\beta$)/ β 相变点温度约为 1 000 ℃^[11]。由于钛合金的晶粒生长指数偏高,会导致在($\alpha+\beta$)/ β 相变点以上进行热处理时, β 晶粒迅速长大,使合金的塑性下降,故一般不选择在 β 单相区进行热处理,而是选择在($\alpha+\beta$)相区内进行。对得到的铸态合金进行 975 ℃×2 h 的均匀化处理,空冷。经过均匀化处理后,将合金在 750 ℃下分别热暴露 0、30 和 60 min,取样进行微观组织观察和室温拉伸性能测试。

表 1 Ti750 钛合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of Ti750 alloy %						
w_B						
Al	Sn	Zr	Nb	W	Si	Ti
6.0	3.88	9.04	1.21	1.59	0.28	余量

金相试样首先用 SiC 砂纸打磨,然后进行机械抛光和化学腐蚀,腐蚀液为 HF(体积分数为 10%)、HNO₃(体积分数为 30%)、H₂O 体积比为 3:6:50 的混合酸溶液。采用 Shimadzu XRD-7000SX 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试,测试电压为 40 kV,电流为 20~30 mA,铜 K α 波长 λ 为 0.154 nm,扫描范围(2 θ)为 20°~90°,扫描速度为 3 (°)/min。利用 DMM-490C 金相显微镜进行金相组织观察。利用 FEI Quanta 200 环境扫描电镜观察试样的微观组织和拉伸断口形貌,加速电压为 20 kV,成分分析采用设备自带的 X 射线能谱仪分析(EDS)。

采用电火花线切割从铸锭上切取拉伸试样,见图 1,将试样打磨光滑保证其表面无明显划痕。在室温下,

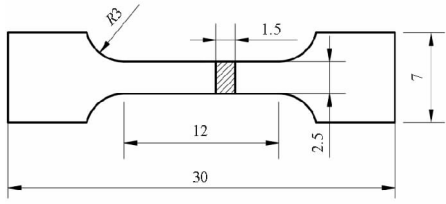


图 1 拉伸试样尺寸示意图

Fig.1 Schematic diagram of tensile specimen dimension

采用岛津 AG-100kN 试验机进行拉伸试验,拉伸速率为 0.72 mm/min。

2 试验结果及讨论

2.1 相结构分析

图 2 为 Ti750 合金在铸态及热暴露不同时间后的 XRD 图谱。可以看出,经过均匀化处理(热暴露 0 min)后,Ti750 合金仅出现了密排六方结构(α -Ti)的衍射峰,其中最强峰出现在(101)晶面。这是因为近 α 型钛合金在接近 β 相变点的温度进行热处理, β 相会以切变的方式转变为六方马氏体 α' 相,而 α' 相与 α 相的衍射峰几乎完全重合,故 XRD 图谱上只能观察到 α 相的衍射峰^[13]。当试样在 750 ℃下热暴露 30 min 和 60 min 后,均出现了新的衍射峰,表示析出了一种新的有序相 α_2 相(Ti₃Al)。同时观察到热暴露 30 min 后,析出了另一种新相 S₁相(Ti₅Si₃),但在热暴露 60 min 后观察到该相的衍射峰消失^[9, 11, 14]。

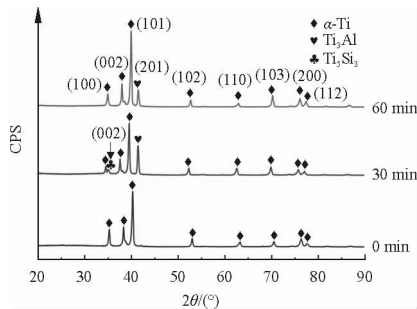


图 2 Ti750 合金在 750 ℃热暴露不同时间后的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of Ti750 alloy after thermal exposure at 750 ℃ for different time

2.2 微观组织

图 3 和图 4 分别为 Ti750 合金在铸态以及 750 ℃下热暴露不同时间后的金相组织和 SEM 组织。可以看出,铸态合金的显微组织为魏氏(片层)组织,包含粗大的 β 晶粒和完整的晶界 α 相, α 集束尺寸较小,各片层交错排列。经均匀化处理(热暴露 0 min)后,温度升高到接近($\alpha+\beta$)/ β 相变点,两相区中尺寸较大的 α 相保留下来,其余的 α 相转变为 β 相,在冷却过程中 β 相分解产生次生 α 相和残余 β 相。此时显微组织仍为魏氏组织,但是初生 α 片长大,具有交错分布特征,细小层次的次生 α 片成簇散落在第一层次的片层 α 中。热暴露 30 min 后,组织中初生 α 相的数量减少,有细小针状的 α' 相析出,这会增加位错在滑移中遇到的阻碍,导致塑性变形比较困难,塑性下降,合金变脆^[13]。延长热暴露时间至 60 min,显微组织表现为典型的魏氏组织形态, β 晶粒粗大,晶内出现大量的次生细针 α 丛,初生 α

相明显长大,晶界 α 也有一定程度长大。在 α 片层的内部和界面都有析出的硅化物弥散分布,这些弥散分布的硅化物可以强化合金,并在蠕变过程中阻止位错的运

动,提高合金的蠕变抗力^[15]。总体而言,在热暴露过程中,Ti750 合金魏氏组织的 β 晶粒晶界处出现粗大片层的初生 α 相,同时晶界 α 和 β 晶粒内的细针状 α 集束也

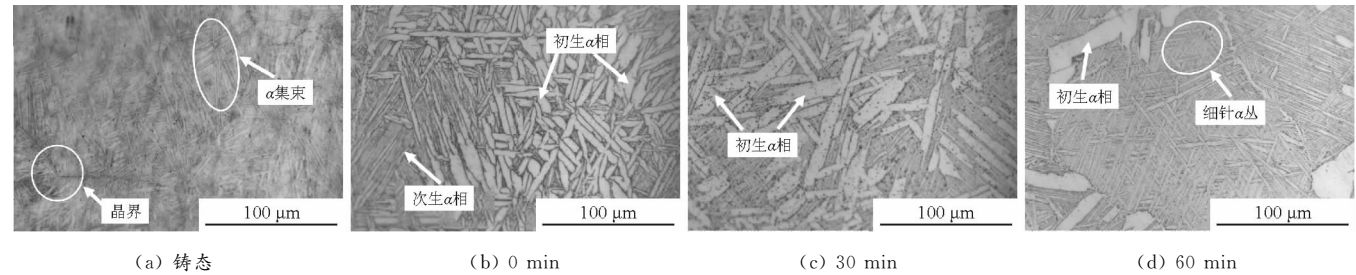


图 3 Ti750 合金在铸态及热暴露不同时间后的金相组织

Fig.3 OM microstructures of Ti750 alloy in as-cast state and after thermal exposure for different time

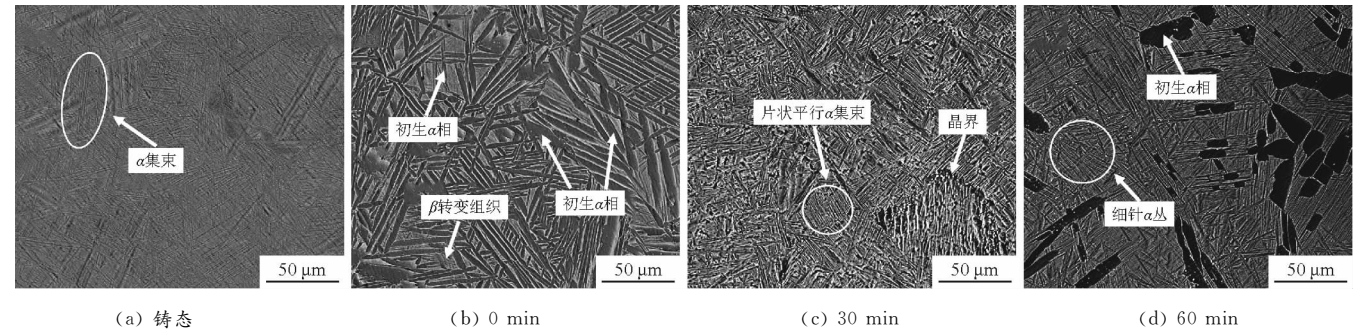


图 4 Ti750 合金在铸态及热暴露不同时间后的 SEM 组织

Fig.4 SEM microstructures of Ti750 alloy in as-cast state and after thermal exposure for different time

有一定程度长大。

对热暴露 0 min 的试样进行面分析,对热暴露 30 min 和 60 min 后的试样进行点分析,结果分别见图 5、图 6 和表 2。从图 5a 可以看出,经过均匀化处理,显微组织由灰色 β 基体,黑色 α 相和细小的白色颗粒相组成,各元素都分布的比较均匀,未出现明显的偏析和聚集。Al 在钛合金中有两种存在方式,一种是以固溶方

式存在,能够起到固溶强化的作用;另一种是以析出物方式存在,即 α_2 有序相^[14],起到弥散强化作用。采用铝当量表征合金中 α_2 相的析出倾向^[16],具体表达式为: $[Al]_{\text{当}} = [Al] + [Sn]/3 + [Zr]/6 + 4[Si]$ 。铝当量越低, α_2 相析出倾向越低,合金的热稳定性越好。一般控制 $[Al]_{\text{当}} \leq 9\%$ 使得合金中不会析出 α_2 相,以保证热稳定性满足使用要求。经计算,Ti750 钛合金的名义铝当

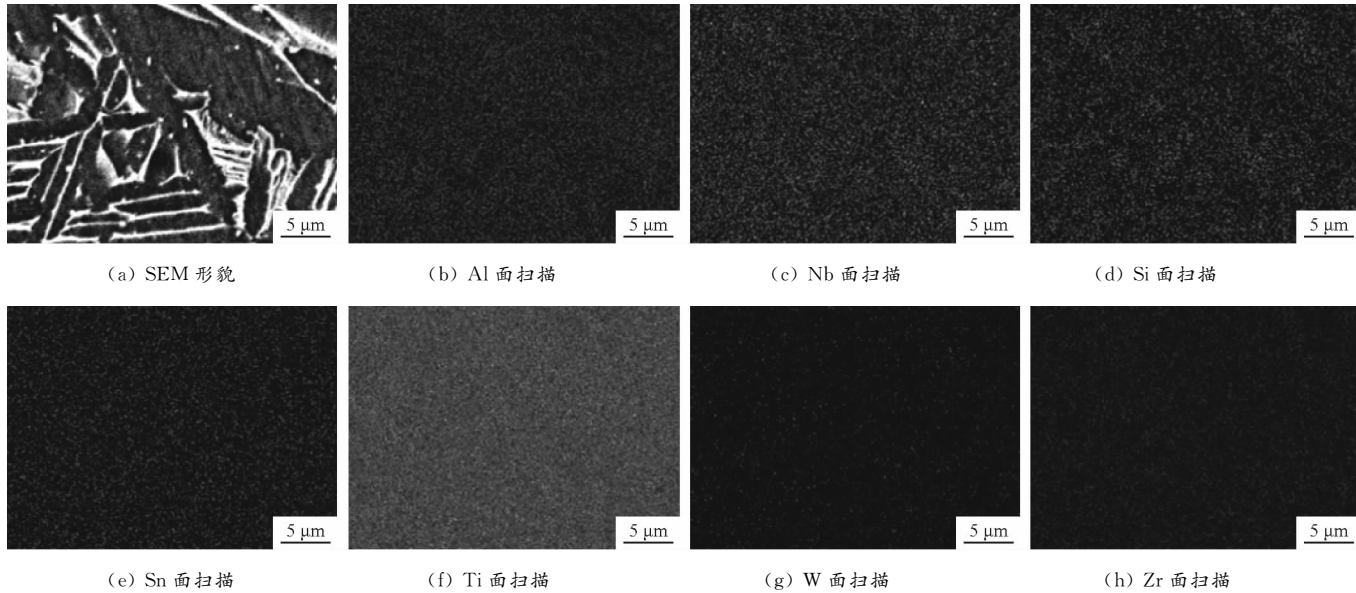


图 5 Ti750 合金在热暴露 0 min 时的 SEM 形貌及元素面分布

Fig.5 SEM morphology and element distribution of Ti750 alloy after thermal exposure for 0 min

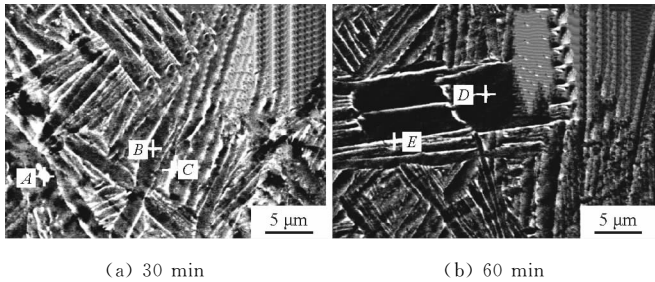


图 6 Ti750 合金在热暴露 30 min 和 60 min 后的 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphologies of Ti750 alloy after thermal exposure for 30 min and 60 min

表 2 A~E 处的 EDS 分析

Tab.2 EDS analysis of point A~E

位置	w_B						
	Ti	Al	Sn	Zr	Nb	W	Si
A	48.27	3.73	3.40	30.27	3.17	2.11	9.05
B	75.75	6.74	3.76	7.94	2.24	2.76	0.81
C	66.32	4.94	4.31	10.89	3.80	7.57	2.17
D	77.91	7.46	3.59	6.71	2.45	1.08	0.80
E	70.31	5.59	4.04	8.05	4.26	6.24	1.51

量为 9.92%，大于 9% 的极限值，表明 Ti750 钛合金具有 α_2 相沉淀析出的趋势。根据 XRD 图谱和微观组织分析，可确定白色颗粒相为析出的 α_2 有序相 Ti_3Al 。

由表 2 可以看出，A 点处的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。Si 在合金中有两种存在形式，一种是固溶形式，其在 α 相中的最大固溶度仅为 0.45%，而在 β 相中达到 3%；另一种是析出物的形式，主要为 Ti_5Si_3 等^[17-18]。Zr 是中性元素，能够有效降低 Si 在合金基体中的固溶度，使硅化物尺寸更细小，析出更加均匀^[19]。Zr 和 Si 之间具有很强的结合力，影响着 Si 在基体中的分布^[20]。Ti750 合金中含有 Zr 和 Si 元素，Zr 会置换出 Ti_5Si_3 中的少量 Ti，使析出物变为均匀分布且错配系数更小的 $(Ti, Zr)_5Si_3$ 相，能够大幅降低 Si 的不利影响，使得合金具有良好的热稳定性^[21]。结合 XRD 图谱，可以推测出该白色颗粒相主要是六方结构的 Ti_5Si_3 和 $(Ti, Zr)_5Si_3$ 相。可以看出， α 稳定元素 Al 在白色窄片层中含量远高于黑色宽片层， β 稳定元素 Nb 分布情况则相反。依此推断出黑色宽片层为 α 相，白色窄片层为 β 相。同理可得出图 6b 中粗大黑色相为 α 相，白色针状窄片层为 β 相。热暴露时间从 30 min 延长至 60 min 时，观察到粗大的颗粒状硅化物含量下降，这与 XRD 图谱结果一致。这可能是因为随着热暴露时间延长，高温钛合金中加入的 Nb 元素吸附 Si 元素，提高 Si 的固溶作用，延缓了基体硅化物的析出^[22]。同时由于 Si 元素是快共析元素，较容易形成其他中间化合物，在 Ti-Al-Si 系合金中通常也会形

成 $Ti_3(Al, Si)$ 和 $Ti_5(Al, Si)_3$ 相^[20]，在含 Zr 元素的硅化物再加入 Sn 元素，则 Sn 会置换一小部分 Si 形成 $(Ti, Zr)_5(Sn, Si)_3$ ^[23]，这使得热暴露 30 min 后观察到的 Ti_5Si_3 含量进一步减少，超出了 XRD 的检测范围。

2.3 室温力学性能

图 7 为 Ti750 合金在 750 °C 下热暴露不同时间后的室温拉伸应力-应变曲线。可以看出，热暴露 0、30 和 60 min 后合金的抗拉强度分别为 1 080、1 026 和 1 004 MPa。随着热暴露时间的延长，其室温抗拉强度持续下降，由于高温组织失稳导致力学性能下降。未经热暴露时抗拉强度最高，经热暴露 30 min 和 60 min 后，抗拉强度分别下降了 5% 和 7%。可以看出，经过热暴露 30 min 和 60 min 处理后，合金均呈现出脆性断裂特征，塑性大幅降低。这主要是因为合金在高温下会析出有序相 α_2 相，使合金在室温下的塑性明显下降，材料变脆^[14]。同时合金中析出的硅化物可以有效地阻碍位错的攀移，从而提高合金的高温强度，但会降低伸长率，使得合金塑性降低^[18]。

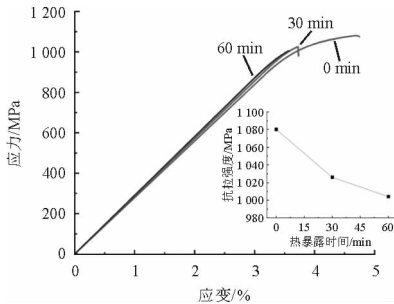


图 7 Ti750 合金在热暴露不同时间后的室温拉伸应力-应变曲线

Fig.7 Tensile stress-strain curves of Ti750 alloy at room temperature after thermal exposure for different duration

2.4 断口分析

图 8 为 Ti750 合金在铸态及热暴露不同时间后的室温拉伸断口形貌。可以看出，铸态合金的拉伸断口形貌表现为韧性断裂，有明显的韧窝和粗大的撕裂棱。经过均匀化处理（热暴露 0 min）后，断口中以小韧窝为主，韧窝细小而均匀；在 750 °C 下热暴露 30 min 后，断口中的韧窝大量减少，同时撕裂棱增多，观察到解理面，有明显的准解理断裂特征；经热暴露 60 min 后，解理面的占比明显提高，韧窝几乎消失，能够观察到明显的解理台阶，此时拉伸断口为脆性断口，塑性较差。整体而言，在 750 °C 热暴露过程中，Ti750 合金室温拉伸断裂过程中同时存在微孔聚集断裂和准解理断裂，但以准解理断裂为主，合金的塑性一直降低，脆性增加，这与图 7 中的室温力学性能较为一致。

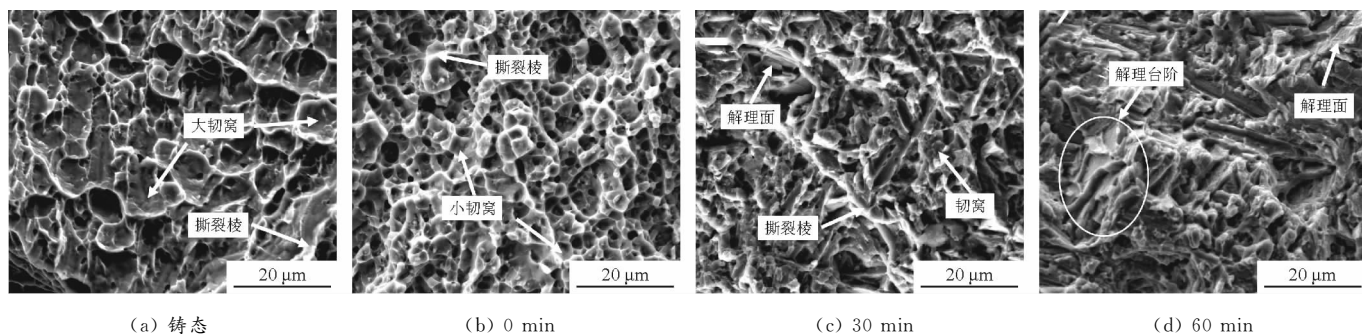


图 8 Ti750 合金在铸态及热暴露不同时间后的室温拉伸断口形貌

Fig.8 Tensile fracture morphologies of Ti750 alloy in as-cast state and after thermal exposure for different time

3 结 论

(1)在热暴露过程中,Ti750 合金微观组织中魏氏 β 晶粒晶界处出现粗大片层的初生 α 相,晶界 α 和 β 晶粒内的细针状 α 集束的尺寸随着热暴露时间延长逐渐长大,并伴随着析出弥散分布的 α_2 相(Ti_3Al)和硅化物。

(2)随着热暴露时间延长,合金的抗拉强度呈现下降趋势。合金在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下热暴露 60 min 后的抗拉强度为 1 004 MPa,相对于热暴露前的 1 080 MPa 下降了 7%。合金中化合物的析出,降低了元素固溶强化作用,使合金抗拉强度降低,同时使得塑性降低,脆性增加。

(3)总体而言,热暴露后 Ti750 合金由于微观组织演化和脆性相析出,从而导致室温力学性能下降。

参 考 文 献

- [1] CAI J M, HUANG X, CAO C X, et al. Thermal stability of TG6 titanium alloy and its partial resumption at high temperature[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(11): 1 893-1 898.
- [2] CHANG M C, LUO C W, HUANG M S, et al. High-temperature microstructural characteristics of a novel biomedical titanium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 499(2): 171-175.
- [3] 郭鲤,何伟霞,周鹏,等.我国钛及钛合金产品的研究现状及发展前景[J].热加工工艺, 2020, 49(22): 22-28.
- [4] 王克鲁,鲁世强,李鑫,等.Ti60 合金热变形行为及微观组织[J].特种铸造及有色合金, 2016, 36(5): 473-476.
- [5] 魏宝敏,台立民.Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si 系高温钛合金的研究进展[J].特种铸造及有色合金, 2013, 33(5): 424-428.
- [6] 毛小南,赵永庆,杨冠军.国外航空发动机用钛合金的发展现状[J].稀有金属快报, 2007(5): 1-7.
- [7] 王清江,刘建荣,杨锐.高温钛合金的现状与前景[J].航空材料学报, 2014, 34(4): 1-26.
- [8] 蔡建明,曹春晓.新一代 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温钛合金材料的合金设计及应用展望[J].航空材料学报, 2014, 34(4): 27-36.
- [9] 杨宝付,王华东,丁超,等.高温短时 Ti750 合金形变热处理工艺研究[J].热加工工艺, 2021, 50(18): 155-157.
- [10] 罗世敏,杨俊,刘黎明,等.形变热处理对 Ti750 锻坯显微组织和力学性能的影响[J].航天制造技术, 2008 (6): 15-17.
- [11] 杨宝付,刘黎明,杨俊,等.热处理工艺对双网篮 Ti750 合金组织性能的影响[J].航天制造技术, 2007 (6): 31-34.

- [12] 陈朝阳,陈志勇,朱绍祥,等.Ti750 合金中初生 α 相的体积分数对固溶温度的敏感性[J].材料研究学报, 2019, 33(10): 794-800.
- [13] 孙鹏,孙瑞琦,王伟龙,等.热处理工艺对近 α 钛合金组织与性能的影响[J].材料与冶金学报, 2021, 20(3): 217-222.
- [14] RADECKA A, COAKLEY J, VORONTSOV V A, et al. Precipitation of the ordered α_2 phase in a near- α titanium alloy[J]. Scripta Materialia, 2016, 117: 81-85.
- [15] 辛社伟,赵永庆,曾卫东.钛合金固态相变的归纳与讨论(II)——共析和有序化转变[J].钛工业进展, 2008 (1): 40-44.
- [16] 惠松晓,张翥,萧令声,等.高温钛合金热稳定性研究进展——I.组织稳定性[J].稀有金属, 1999(2): 125-130.
- [17] ZHAO E T, SUN S C, ZHANG Y. Recent advances in silicon containing high temperature titanium alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 14(3): 3 029-3 042.
- [18] 董飞,何国强,张贵田.合金元素 Si 在钛合金中作用的研究进展[J].金属热处理, 2007 (11): 5-10.
- [19] 姚罡,付明杰.TNW700 高温钛合金热过程中的相组织变化分析[J].材料导报, 2018, 32(20): 3 584-3 589.
- [20] 朱培亮,辛社伟,毛小南,等.高温钛合金的热稳定性研究进展[J].钛工业进展, 2023, 40(1): 42-48.
- [21] FU B G, WANG H W, ZOU C M, et al. The influence of Zr content on microstructure and precipitation of silicide in as-cast near α titanium alloys[J]. Materials Characterization, 2015, 99: 17-24.
- [22] LI Y, CHEN Y, LIU J R, et al. Cooperative effect of silicon and other alloying elements on creep resistance of titanium alloys: Insight from first-principles calculations[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 30 611.
- [23] YUE K, LIU J L, ZHANG H J, et al. Precipitates and alloying elements distribution in near α titanium alloy Ti65 [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 36(1): 91-96.

(编辑:刘晨辉)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com