

Ti - Zr - Si 合金的时效转变与显微组织分析

陈敬超¹ 郭学鹏² 杜焰¹ 周晓龙¹ 李玉华¹

(1 昆明理工大学云南省新材料制备与加工重点实验室,昆明 650093)

(2 宝鸡有色金属加工厂,宝鸡 721014)

文摘 通过真空自耗电极炉熔炼得到硅锆质量比为 1 2 的 Ti - Zr - Si 合金材料,对合金材料进行了 1 200 / 3.5 h 的固溶处理和 850 不同时间的时效处理。利用光学显微镜、扫描电镜、X 射线衍射、EDX 分析了 Ti - Zr - Si 合金的铸造、固溶和不同时效阶段的显微组织及其相组成。分析结果表明,硅锆比为 1 2 的 Ti - Zr - Si 合金,铸造组织由 α -Ti、晶界为块状 α -Ti 和条状的 5-3 型硅化物组成;Ti - Zr - Si 合金经过 850 / 480 min 的时效处理,5-3 型硅化物转变为 2-1 型硅化物;尺寸细小、分布均匀的 2-1 型硅化物使制备高性能的 Ti/(Ti, Zr)₂Si 复合材料成为可能。

关键词 Ti - Zr - Si 合金,时效处理,相变,硅化物,复合材料

Microstructure and Phase Transformation in Aging for Ti-Zr-Si Alloy

Chen Jingchao¹ Guo Xuepeng² Du Yan¹ Zhou Xiaolong¹ Li Yuhua¹

(1 Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

(2 Baoji Nonferrous Metals Works, Baoji 721014)

Abstract The Ti-Zr-Si alloy with Si/Zr = 1/2 (by weight) is prepared in vacuum consumable electrode furnace and solution treatment for 3.5 h at 1 200 °C and aging at 850 °C for different time are conducted. The microstructures and phases in casting, solid solution and different aging conditions are analyzed with optical microscope, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer and EDX. The results show that the microstructure of Ti-Zr-Si alloy in casting consists of α -Ti in matrix, α -Ti and 5-3-type silicide in boundary. The 5-3-type silicide can be transformed to 2-1-type silicide after aging for 480 min at 850 °C. It is possible to fabricate high performance Ti/(Ti, Zr)₂Si composite of 2-1-type silicide with fine size and homogeneous dispersion in matrix.

Key words Ti-Zr-Si alloy, Aging treatment, Phase transformation, Silicide, Composite

1 前言

为了满足航空航天等高科技领域不断发展对结构材料的更高要求,对钛合金材料的研究正在由传统的无序结构钛合金向有序结构的金属间化合物转移,由固溶强化向钛合金基复合材料转移^[1]。

钛基复合材料包括纤维增强和颗粒增强两大类。纤维增强钛基复合材料受到连续纤维价格昂

贵、加工工艺复杂、各向异性等因素的制约;因此,具有各向同性、易于加工的颗粒增强钛基复合材料引起了广泛关注。低密度、高模量和高强度的增强颗粒加入钛合金中,一方面可显著提高材料的比模量、比强度和抗高温蠕变性能;另一方面赋予材料以优良的耐磨性、耐蚀性,对于降低钛基复合材料的生产成本、拓宽使用范围起到了积极的作用。

收稿日期:2003-01-13;修回日期:2003-05-21

陈敬超,1962年出生,副教授,主要从事金属基复合材料的原位合成制备技术研究工作

Ti - Zr - Si 合金通过固溶 Zr 元素或沉淀相(硅化物)得以强化。Zr 的加入不仅增加了合金强度,而且为硅化物的析出提供了大量的形核质点,使材料的高温性能得到提高^[2]。已有的研究表明,三元富 Ti 合金中加入 Zr 元素后,可形成非常细小且均匀分布的 2 - 1 型固态 S₂ 硅化物,即 (Ti, Zr)₂Si, Zr 降低了 Si 在基体中的溶解,因此过饱和度较高,促进了形核,并使硅化物的析出更加分散均匀^[3]。

与目前国内外钛基复合材料研究较多的 TiC、TiB₂、Al₂O₃、SiC 颗粒增强钛基复合材料不同^[4-9], 本文通过 Ti - Zr - Si 合金的沉淀析出反应制备 Ti/(Ti, Zr)₂Si 复合材料,考察合金在时效过程中的相变规律及显微组织变化。

2 实验

原料选用纯度为 99.7% 的海绵钛、99.7% 的海绵锆和 99.9999% 的高纯硅粉,混合均匀后压制成为 30 mm 的电极,在真空自耗电极炉中经过三次熔

炼得到 Ti - Zr - Si 合金材料,合金中的 Si / Zr = 1 / 2。合金材料经线切割制成为 10 mm × 10 mm × 20 mm 的试样,供固溶、时效处理和显微组织分析使用。

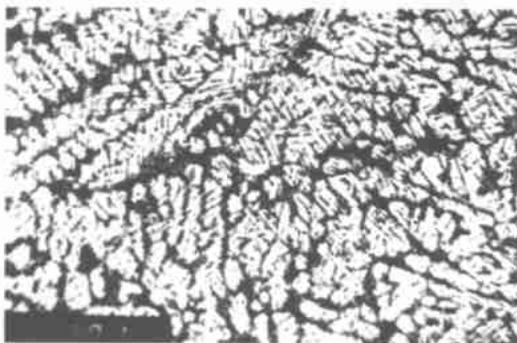
铸态试样采用石英玻璃保护,在箱式电阻炉中 1 200 °C 固溶 3.5 h,冰水淬火。固溶后的试样在盐浴介质中以 850 °C 的温度进行时效处理,时效时间从 5 min 到 960 min。

采用光学显微镜、扫描电子显微镜(飞利浦 XL30 TMP ESEM)分析合金材料的铸态、固溶态和不同时效阶段的显微组织;应用 X 射线衍射分析仪(布鲁克 D8 ADVANCED Diffractometer)和 EDX(EDAX 公司 Phoenix)分析合金材料在铸态、固溶态和不同时效阶段的相组成。

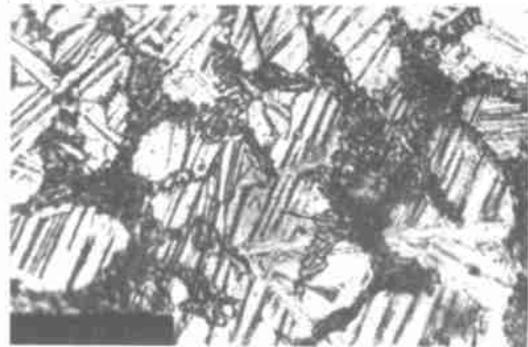
3 结果及分析

3.1 Ti - Zr - Si 合金显微组织分析

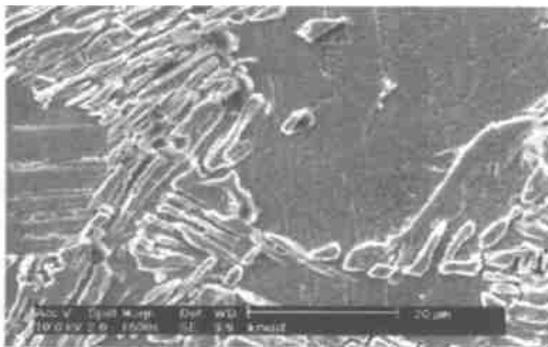
图 1 ~ 图 3 分别为 Ti - Zr - Si 合金的铸态、固溶态和不同时效阶段的显微组织。



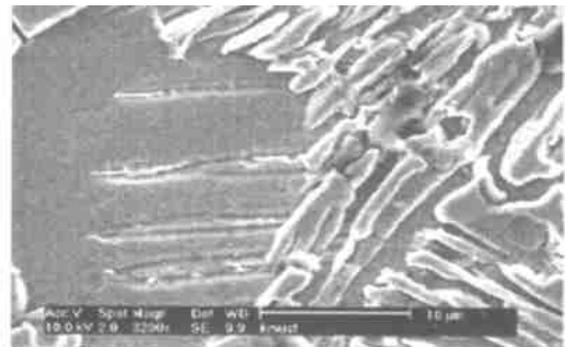
(a) 光学显微组织 100 ×



(b) 光学显微组织 400 ×



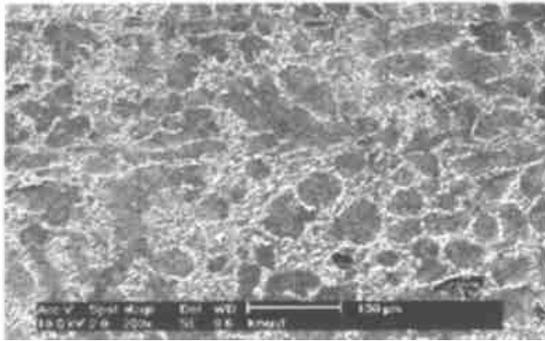
(c) 扫描电镜显微分析 1 600 ×



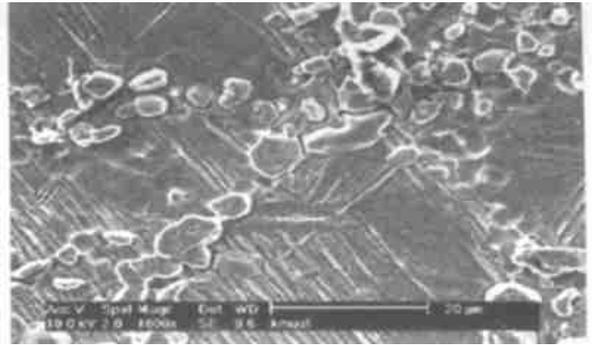
(d) 扫描电镜显微分析 3 200 ×

图 1 Ti - Zr - Si 合金铸态显微组织

Fig. 1 Microstructures of Ti-Zr-Si alloy at casting



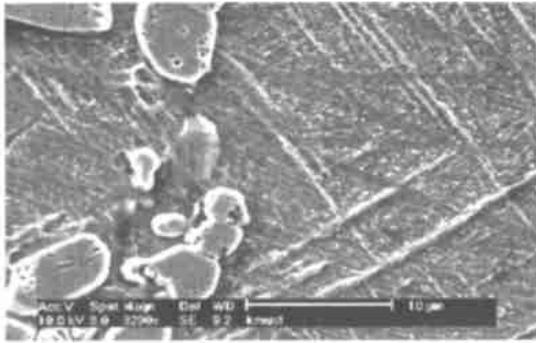
(a) 扫描电镜显微分析 250 ×



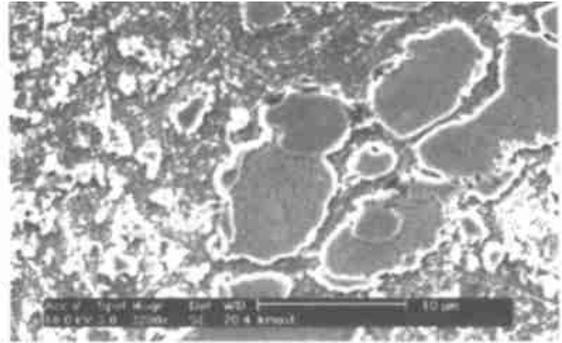
(b) 扫描电镜显微分析 1 600 ×

图 2 Ti - Zr - Si 合金固溶态显微组织

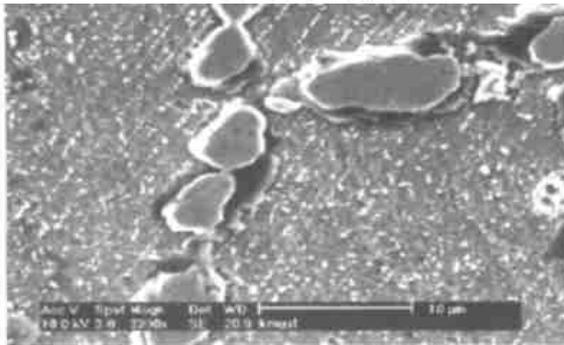
Fig. 2 Microstructures of Ti-Zr-Si alloy at solid solution treatment



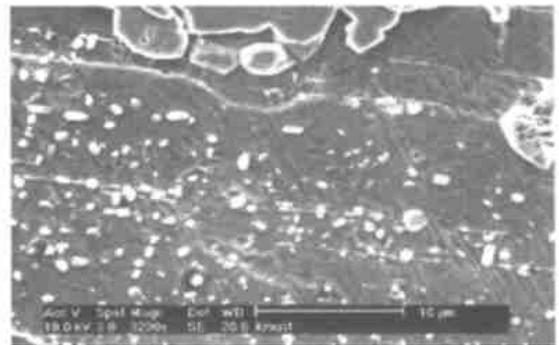
(a) 时效 30 min 3 200 ×



(b) 时效 120 min 3 200 ×



(c) 时效 240 min 3 200 ×



(d) 时效 480 min 3 200 ×

图 3 Ti - Zr - Si 合金时效显微组织

Fig. 3 Microstructures of Ti-Zr-Si alloy at aging treatment

由图 1 的组织分析可以看出, Ti - Zr - Si 合金的铸态组织为典型的枝晶状, 晶界分布着块状、条状等物质, 从合金组成考虑, 该晶界应由硅的化合物(条状)、- Ti (块状) 所组成。根据 Kaufman 和 Nesor 提供的 Ti - Zr - Si 系等温截面相图, 该枝晶组织为 - Ti^[10]。Ti - Zr - Si 合金经过固溶处理, 消除了枝晶组织, 晶界上的条状组织转变为块状组织, 原有块状组织消失(图 2), 这一过程与 Zr、Si 元素溶入基体

有关。进入时效阶段, Ti - Zr - Si 合金沉淀相的析出随着时效时间延长在数量和尺寸上都显示出明显的增加, 这一变化过程如图 3 所示。

3.2 Ti - Zr - Si 合金物相分析

Ti - Zr - Si 合金在铸造、固溶和不同时效阶段的相转变由 X 射线衍射分析和 EDX 分析确定。图 4 为 Ti - Zr - Si 合金铸态相组成 XRD 分析图谱, 从图 4 中可以看出, 铸态 Ti - Zr - Si 合金由 Ti 基体和

Ti₃Zr₂Si₃ 组成,所形成的硅化物为典型的 5 - 3 型化合物。

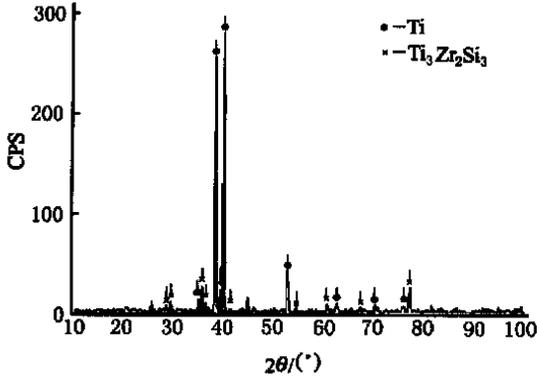


图 4 Ti - Zr - Si 合金铸态相组成 XRD 分析
Fig. 4 XRD pattern of Ti-Zr-Si alloy at cast

图 5 给出了 Ti - Zr - Si 合金在固溶阶段的 XRD 分析图谱。在这个阶段,由于 Zr、Si 元素溶入基体中,使得 XRD 分析图谱上只有 Ti 的谱线存在。但 EDX 分析表明,图 2 中的块状物质 Ti Zr Si = 2 3 3, 仍然是 5 - 3 型化合物,导致这样的结果可能与固溶后 Zr、Si 元素的存在形式发生变化有关。

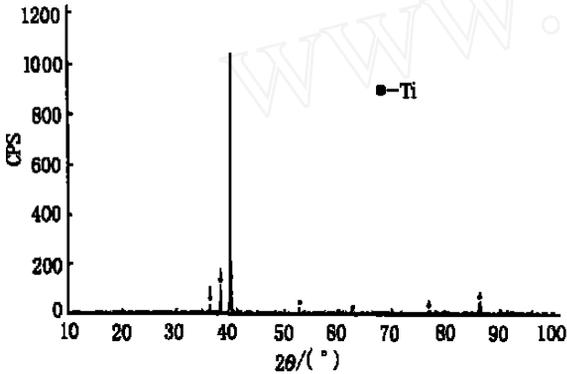


图 5 Ti - Zr - Si 合金固溶相组成 XRD 分析
Fig. 5 XRD pattern of Ti-Zr-Si alloy at solid solution

图 6 是 Ti - Zr - Si 合金时效 30 min 的 XRD 分析图谱。从图中可以看出时效 30 min 后,Ti - Zr - Si 合金中已经开始析出了沉淀相,以 Zr₅Si₃ 的形式析出。

由于析出相尺寸的原因,时效 480 min 后,可以对析出相[图 3(d)中的析出相]进行 EDX 分析。分析结果表明,经过时效处理,Ti - Zr - Si 合金中的析出相已转变成为 2 - 1 型硅化物(图 7 所示),此时析出相中 Ti Zr Si = 3.7 2 3 4 2 3,即硅化物以 Ti₄Zr₂Si₃ 的形式存在。

宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

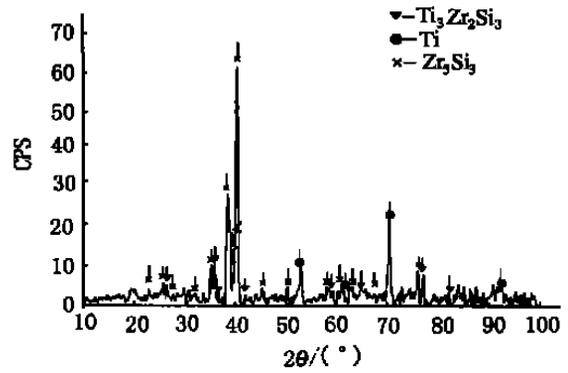


图 6 Ti - Zr - Si 合金时效 30 min 相组成 XRD 分析
Fig. 6 XRD pattern of Ti-Zr-Si alloy at 30 min of aging

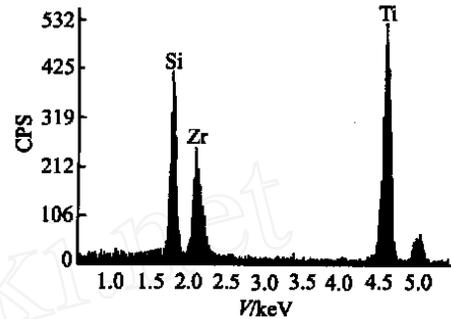


图 7 Ti - Zr - Si 合金时效 480 min 析出相组成 EDX 分析
Fig. 7 EDX pattern of precipitate in Ti-Zr-Si alloy at 480 min of aging

3.3 讨论

结合 Ti - Zr - Si 合金铸造、固溶和不同时效阶段的显微组织及物相分析结果,可以得出:含有 Zr、Si 元素的 Ti - Zr - Si 合金在铸造阶段可以形成沿晶界分布的条状 5 - 3 型硅化物;经过固溶处理后,该类化合物逐渐成为块状,尺寸较大,约为 5 μm ~ 10 μm。进入时效阶段,5 - 3 型硅化物发生转变,由 Ti₃Zr₂Si₃ 最终转变成为 Ti₄Zr₂Si₃ 暨 (Ti, Zr)₂Si 型硅化物,从显微组织分析中也可以看出 5 - 3 型硅化物转变为 2 - 1 型硅化物在基体上留下的痕迹(图 8,图中基体上的深色区域为原 5 - 3 型硅化物转变为 2 - 1 型硅化物留下的痕迹)。

尺寸细小(约 1 μm)、分布均匀的 2 - 1 型硅化物形成了 Ti / (Ti, Zr)₂Si 复合材料的增强相,对于提高材料的综合性能十分有利。此外,如果考虑对合金的铸造坯进行锻造处理,则可细化粗大的晶界组织,有利于提供可实用化的钛基复合材料。有关 Ti - Zr - Si 合金中硅化物转变机理、Ti / (Ti, Zr)₂Si 复合材

料的性能及其影响因素将随后报道。

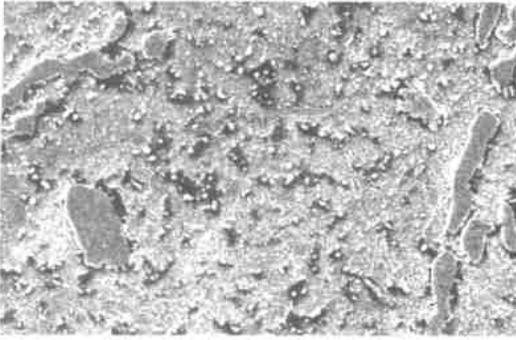


图8 Ti - Zr - Si 合金硅化物转变组织, 时效 960 min 1 600 ×
Fig. 8 Silicide transformation in Ti-Zr-Si alloy at 960 min of aging

4 结论

(1) 硅锆质量比为 1 2 的 Ti - Zr - Si 合金, 铸造组织为 α -Ti、晶界由块状 α -Ti 和条状的 β -3 型硅化物组成。

(2) Ti - Zr - Si 合金经过 850 / 480 min 的时效处理, β -3 型硅化物转变为 β -1 型硅化物。

(3) 尺寸细小、分布均匀的 β -1 型硅化物使制备 Ti / (Ti, Zr)₂Si 复合材料成为可能。

参考文献

1 张力. 高技术时代的钛合金材料技术发展战略及对

策剖析. 金属学报, 1997; 33(1) : 85

2 Whang S H, Lu Y Z, Kim Y W. Microstructures and age hardening of rapidly quenched Ti - Zr - Si alloys. Journal of Materials Science Letters, 1985; (4) : 883 ~ 887

3 Salpador N H, Flower H M. Phase equilibria and transformation in a Ti - Zr - Si system. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995; 26A(2) : 243 ~ 257

4 Yang C Y, Zee R H, Lin Y X et al. Effects of boron and heat treatment of structure of dual phase Ti - TiC. Mater. Sci., 1991; 26 (14) : 3 853 ~ 3 861

5 罗锴, 梁振峰. 颗粒增强钛基复合材料的研究进展. 金属学报, 2002; 38 : 500 ~ 504

6 曾泉浦, 王彰默, 毛小南等. 颗粒强化钛基复合材料的研究. 稀有金属材料与工程, 1991; 20(6) : 33

7 Stanley Abkowitz et al. Particulate-reinforced titanium alloy composite. Industrial Heating, 1993; 60(9) : 32

8 Jiang J Q, Lim T S, Kim Y J et al. In situ formation of TiC - (Ti - 6Al - 4V) composite. Mater. Sci. Tech., 1996; 12 (4) : 362

9 Fan Z, Niu H J et al. Microstructure and mechanical properties of in situ Ti / TiB MMCs produced by a blended elemental powder metallurgy method. Key Engineering Materials, 1997; 127 ~ 131 : 423

10 Kaufman L, Nesor H. Modelling of phase equilibria in Ti alloys. In: Jaffee R I, Burte H M eds. Titanium science and technology, New York: Plenum Press, 1973 : 773

(编辑 马晓艳)

(上接第 41 页)

4 李岩, 蔡忠龙, 过梅丽等. 超高分子量聚乙烯纤维 - 碳纤维混杂复合材料冲击性能的研究. 复合材料学报, 1997; 14(2) : 23

5 杨桂, 敖大新, 张志勇. 编织结构复合材料制作、工艺及工业实践. 北京: 科学出版社, 1999 : 53

6 Kettunen J, Makela E A, Miettinen H et al. Mechanical properties and strength retention of carbon fibre-reinforced liquid crystalline polymer (LCP/CF) composite: An experimental study on

rabbits. Biomaterials, 1998; 19(14) : 1 219

7 张宗强. 三维编织纤维增强铸型尼龙复合材料力学性能研究. 天津大学硕士学位论文, 2003

8 Harte A M, Fleck N A. Deformation and failure mechanisms of braided composite tubes in compression and torsion. Acta mater., 2000; (48) : 1 259

9 何春霞. 三维 Kevlar/ 尼龙复合材料力学性能研究. 宇航材料工艺, 1996; 26(4) : 20

(编辑 任涛)