

碳对高温钛合金 Ti-60 组织和性能的影响

张尚洲¹ 王波¹ 刘子全¹ 高原¹ 杨锐²

1. 烟台大学环境与材料工程学院 烟台 264005
2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要 在 Ti-60 合金中碳的加入量大于 0.17% 时, 组织中析出 TiC 结构的碳化物. 在 $\alpha+\beta$ 相区再结晶, 碳偏聚于初生 $\alpha(\alpha_p)$ 相, 导致碳化物主要在 β 转变组织中析出, 其析出的百分数取决于 α_p 体积分数. 在 β 相区热处理, 析出的碳化物钉扎 β 原始晶界, 阻碍 β 晶粒的长大. β 晶粒尺寸 D 、碳化物颗粒直径 d 和体积分数 f 三者遵循 $D/d \propto f^{-1/3}$ 关系. 随着碳含量的增加, β 晶粒尺寸减小, α' 片层通过界面迁移迅速长大以及形成 α 片层的合金元素的扩散速度加快, 导致 α' 或 α 片层的厚度增加. 碳的加入量小于 0.09% 时, 碳完全固溶于基体中, 产生固溶强化, β 晶粒细小, 导致合金的强度和蠕变抗力提高. 碳含量增加导致粗大碳化物颗粒的析出, 变形时产生应力集中使合金的塑性和蠕变性能降低.

关键词 金属材料, Ti-60 高温钛合金, 碳, 显微组织, 力学性能

分类号 TG142

文章编号 1005-3093(2007)04-0433-06

Effect of carbon on microstructures and mechanical properties of Ti-60 high-temperature titanium alloy

ZHANG Shangzhou^{1*} WANG Bo¹ LIU Ziquan¹ GAO Yuan¹ YANG Rui²

1. School of Environmental and Materials Engineering, Yantai University, Yantai 264005

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Manuscript received April 9, 2007; in revised form May 17, 2007.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0535)6706731, E-mail: szzhangyt@163.com

ABSTRACT Carbon additions greater than 0.17% produce carbide precipitation in the microstructure of Ti-5.6Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.7Nd titanium alloy. During recrystallization in the $\alpha+\beta$ phase field, carbon localizes in the primary $\alpha(\alpha_p)$ phase, resulting in that carbide particles preferentially form from the β grains of bimodal microstructure and its volume fraction is determined by that of the α_p . Precipitates of carbide during β annealing are distributed on the prior β grain boundaries or within the grain, and an obvious β grain refinement was observed due to the grain-boundary pinning effect of carbide. The ratio of pinned β grain size (D) to carbide particle size (d) was found to be proportional to $f^{-1/3}$, the volume fraction of carbide. The α' or α plate sizes increased because of the carbon addition. Carbon solubility in the phases concerned is closely related to the variation of mechanical properties.

KEY WORDS metallic materials, Ti-60 high-temperature titanium alloy, carbon, microstructure, mechanical properties

高温钛合金 Ti-60 为近 α 合金, 主要用于航空发动机的热端部件. 钛合金的力学性能与其组织的关系已有广泛的研究^[1-3], 在 β 相区热处理获得片状组织, 具有良好的断裂韧性和抗裂纹扩展性能^[4,5]. 在 Ti-25V-15Cr-2Al 钛合金中加入一定量的碳形成有序 Ti₂C 结构, 可显著改善其塑性^[6]. Ti-60 合金含有 5%-15% 初生 $\alpha(\alpha_p)$ 的双态组织时具有良好的

综合力学性能, 这时合金的热加工和热处理必须选择在 $\alpha+\beta$ 相区. 由于合金的 $\alpha+\beta$ 相区较窄, 热处理时不易控制组织, 力学性能不稳定^[7]. 通过加入少量的碳可以扩大高温钛合金的 $\alpha+\beta$ 相区热处理窗口^[7-9], 使 α_p 体积分数容易控制在 5%-15% 之间, 仍然保持细小的 β 晶粒, 提高强度和疲劳性能^[9]. 本文研究碳对 Ti-60 合金组织和性能的影响, 分析碳合金化、组织演变和力学性能之间的关系.

1 实验方法

原始合金 Ti-60 的名义成分 (质量分数, %) 下同

为 Ti-5.6Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.7Nd, 经过 2 次真空自耗炉熔炼后得到 500 kg 铸锭. 用原始 Ti-60 合金和不同质量的纯碳粉, 在氩气保护的水冷铜坩埚中非自耗熔炼 4 次, 获得质量为 90 g 的纽扣锭. 原始 Ti-60 合金和不同碳含量合金的 C、O、N 含量以及 $\alpha+\beta/\beta(\beta_t)$ 转变温度列于表 1. 将纽扣锭在 1200 °C 开坯锻造, 终锻在 $\alpha+\beta$ 相区完成, 获得直径为 10 mm 的棒材. 将这些不同碳含量的合金在 $(\alpha+\beta)$ 相区热处理, 水淬后获得双态组织; 在 $(\beta_t+15\text{ °C})$ 固溶处理, 水淬或空冷后分别获得马氏体和魏氏组织.

在 MEF4A 型光学显微镜和 JSM-6301F 型扫描电镜下观察合金的显微组织. 用 EPM810 型电子探针进行合金相成分的定量分析. 用 IPS-500 图像分析系统测量 β 晶粒尺寸和 α' 或 α 片层厚度. 用日本理学 (Rigaku)D/max-2500pc 型 X 射线衍射仪测量 α 相的点阵常数. 把试样加工成直径 5 mm 标距 25 mm 的标准拉伸试样, 用日本岛津 AG-5000A 型拉伸机测量合金的力学性能.

表 1 不同 C 含量合金的间隙原子含量及 $\alpha+\beta/\beta$ 转变温度

Table 1 Contents of interstitial elements (mass fraction, %) and $\alpha+\beta/\beta$ -transus (β_t) temperature of the experimental alloys

Alloy	Interstitial content			$\beta_t/\text{°C}$
	C	O	N	
Base	0.01	0.07	0.01	1020
A-1	0.06	0.07	0.01	1045
A-2	0.09	0.10	0.02	1095
A-3	0.17	0.10	0.02	1125
A-4	0.23	0.10	0.02	1145
A-5	0.32	0.10	0.03	1175
A-6	0.43	0.10	0.02	1145

2 结果与讨论

不同碳含量 Ti-60 合金经过高温变形后获得等轴组织, 由初生 $\alpha(\alpha_p)$ 及晶间 β 相组成 (图 1). 不同碳含量合金在 $(\alpha+\beta)$ 相区固溶处理后水淬, 碳在合金中的溶解度很小, 加入量大于 0.17% 时, 组织中析出碳化物. 由图 2 可以看出, α_p 体积分数显著影响碳化物的析出百分数. 随着固溶温度的升高, α_p 体积分数逐渐减少, 碳化物的析出百分数逐渐增加, 片状组织中碳化物的析出量最大. α_p 体积分数高于一定值时, 组织中没有碳化物析出, 碳完全以固溶形式存在于 α_p 和 β 相. 成分测定表明, 碳化物为固溶少量 Al、Sn 和 Zr 等元素的 TiC (表 2). 其他合金的组织变化与 A-5 合金相似.

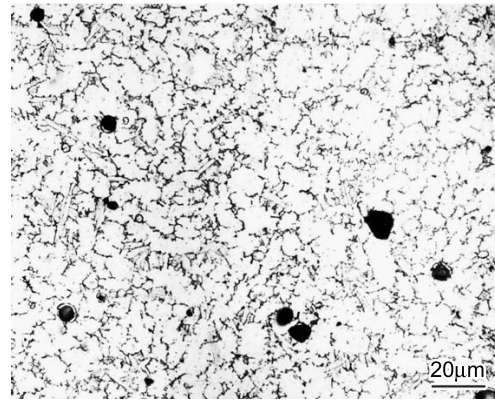


图 1 原始合金的锻态组织

Fig.1 As-forged microstructure of the base alloy showing equiaxed α and intergranular β phases

图 3 表明, 随着碳含量的增加, 开始析出碳化物所需 α_p 体积分数也较大. A-3 合金仅在片状组织析出碳化物, 而对于 A-4(0.23%C)、A-5(0.32%C) 和 A-6(0.43%C) 合金, 开始析出碳化物时 α_p 体积分数分别为 10%, 24% 和 34%. α_p 体积分数小于此值, 碳化物将析出.

碳化物百分数随着 α_p 体积分数变化以及片状组织中析出的碳化物体积分数最高, 因为碳在 α_p 的溶解度远大于 β ^[10]. 碳加入量大于 0.17% 时, 随着 α_p 体积分数的减少, 把碳原子推向 β 转变组织, 而 β 基体溶解碳的能力非常有限, 仅有 0.082%; 随着 α_p 的消失, 其中的碳原子不能溶进 β 转变组织中, 导致碳化物在双态组织的 β 晶粒中析出. 碳含量越高的合金, 相应地碳化物析出的数量越多, 溶解碳化物所需的 α_p 体积分数增大. 因此, 控制 α_p 体积分数可以得到不同体积分数的碳化物.

在 $\beta_t+15\text{ °C}$ 固溶处理后水淬或空冷, 得到 β 晶粒大小与碳含量的关系曲线 (图 4). 碳加入量小于 0.09% 时, β 晶粒尺寸变化不大; 但是随着碳含量的增加, 晶粒发生显著细化. Ti-60 合金片状组织中碳的最大溶解量为 0.082%. 如果碳加入量大于 0.09%, 超过了片状组织的溶解能力, 合金将析出碳化物, 并且随着碳含量增加碳化物的体积分数变大. 在 β 相区热处理过程中, 急剧生长的 β 晶粒遇到第二相粒子碳化物时, 晶界的迁移受到阻碍, 晶粒长大的速度降低; 碳化物数量越多, β 晶粒细化效果越明显. 可见, 碳化物颗粒钉扎晶界是 β 晶粒细化的原因.

图 5 表明, 随着碳含量的增加, 在 β 原始晶界和晶粒内部析出碳化物. 晶界碳化物的析出阻碍了 β 晶粒长大. 靠近晶界边缘的碳化物, 可能是晶界迁移

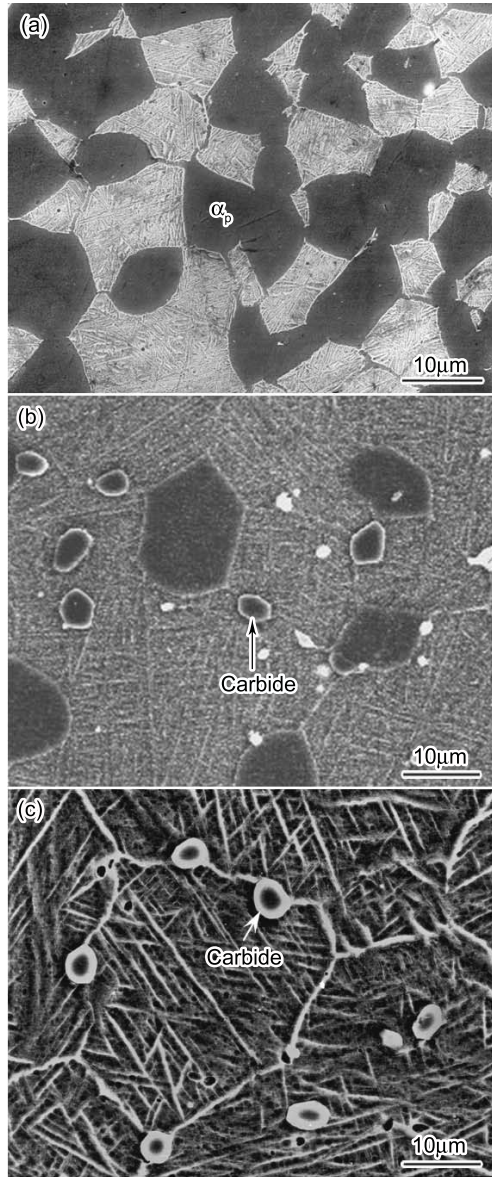


图 2 A-5 合金中不同 α_p 体积分数的显微组织

Fig.2 SEM micrographs showing the formation of carbide as a function of α_p volume percentage in the A-5 alloy: (a) 70% α_p (1010 °C/1 h/WQ); (b) 10% (1165 °C/1 h/WQ); (c) 0% (1190 °C/1 h/WQ)

表 2 A-6 合金中碳化物的成分

Table 2 Compositions of the carbide in the A-6 alloys (mass fraction, %)

	Al	Sn	Zr	Mo	Si	Ti
As-cast alloy	0.78	3.98	3.29	0.21	0.14	91.60
As-forged alloy						
1160 °C/1 h/WQ	1.07	4.12	2.14	0.51	0.11	92.05

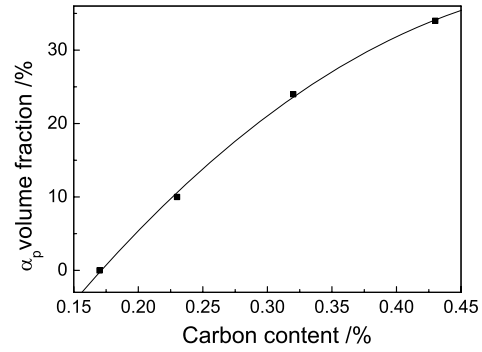


图 3 不同 C 含量合金开始析出碳化物所需的 α_p 百分数

Fig.3 Variation of the volume percentage of carbide with that of the primary α of alloys containing different carbon contents in the water-quenched condition

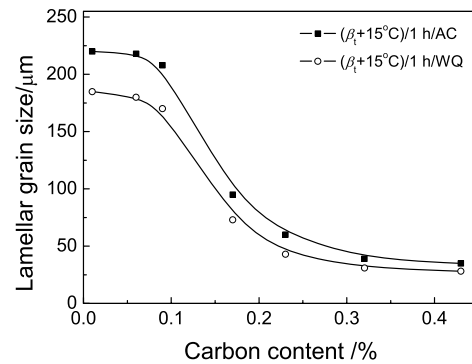


图 4 β 晶粒尺寸与碳含量之间的关系

Fig.4 Lamellar grain size as a function of carbon content in the Ti-60 alloys

过程中挣脱了碳化物钉扎作用留下来的. 碳化物基本上呈球状, 晶界上的碳化物较不规则, 沿着晶间 α 长大. 这是晶界作为溶质原子快速传输通道、晶界上偏聚的元素向碳化物快速扩散的结果.

Zener^[11] 提出了第二相粒子对晶粒大小的影响, 假设第二相粒子与晶界作用是随机的, 推导出晶粒直径 D 、第二相粒子直径 d 及其体积分数 f 的关系 $\frac{D}{d} = \frac{4}{3f}$. Zener 模型预测的晶粒尺寸一般明显偏离实验值, 因此只适用于第二相体积分数很小的情况. 后来有人对 Zener 模型进行了更精细的处理, 提出了不同理论模型来预测第二相粒子对晶粒尺寸的影响^[12-14]. 这些理论模型可以归纳为 $\frac{D}{d} = \frac{k}{f^n}$, 其中 k 、 n 为系数. Srolovitz^[12] 等用 Monte Carlo 模拟方法在二维体系中得到 $\frac{D}{d} = \frac{1.7}{f^{0.5}}$; 在三维体系中, 当第二相粒子间距与晶粒尺寸相当或者体积分数较高时, 必须考虑第二相粒子与晶界的非随机相互作用关系,

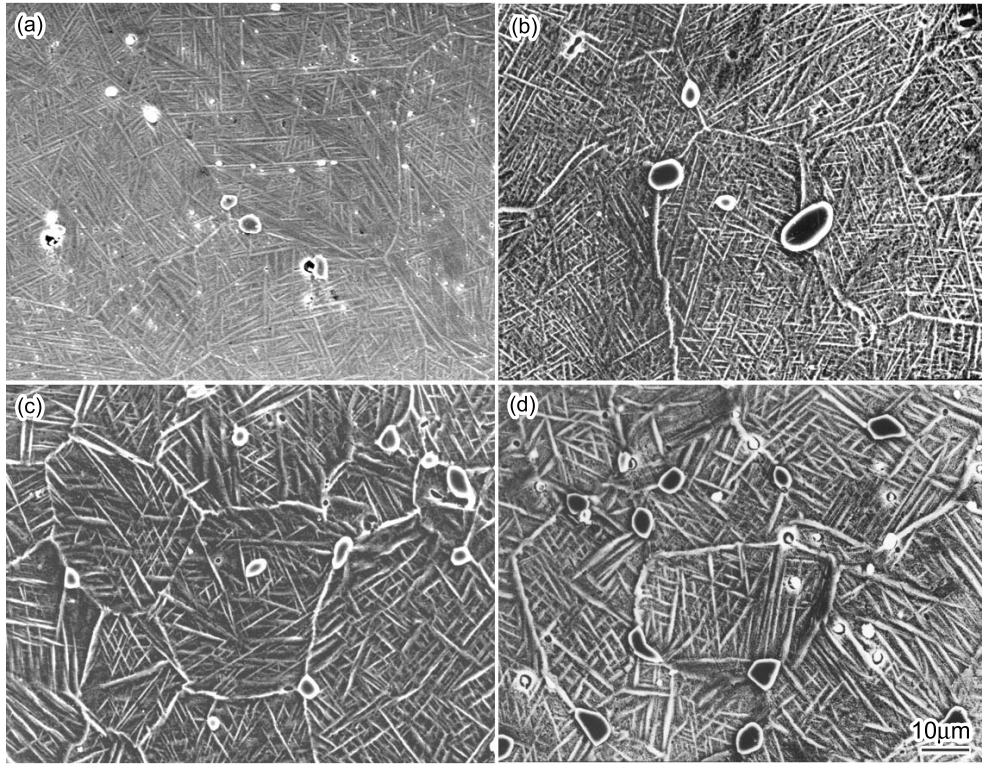


图5 $\beta_t+15^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 水淬后 Ti-60 合金的组织

Fig.5 SEM images of the A-3 (a), A-4 (b), A-5 (c), and A-6 (d) alloys after heat treatment at $\beta_t+15^\circ\text{C}$ for 1 h followed by water quenching showing grain refinement due to carbide grain-boundary-pinning effect

这时 $\frac{D}{d} = \frac{k}{f^{1/3}}$. Hellman 和 Hillert^[13] 得到的关系式为 $\frac{D}{d} = (\frac{6}{f})^{1/3}$, Hazzledine 和 Oldershaw^[14] 得到 $\frac{D}{d} = \frac{2.8}{f^{1/3}}$.

图 6 给出了实验值和 Zener、Srolovitz、Hellman 和 Hillert、Hazzledine 和 Oldershaw 模型预测的 β 晶粒尺寸和碳化物直径比值 (D/d) 与碳化物体积分数 f 之间的关系. 可以看出, Zener 模型计算的晶粒尺寸远大于实验值, 说明 Zener 模型过高地估计了晶界迁移的驱动力. Srolovitz 模型在 $f < 0.8\%$ 时, 低估了碳化物对晶粒长大的阻碍作用. Hellman 和 Hillert、Hazzledine 和 Oldershaw 模型与实验结果吻合的较好, 即 n 值等于 1/3.

图 7 给出了 β 相区淬火和空冷后 α' 或 α 片层厚度的测量结果. 随着碳含量增加, α' 或 α 片层厚度增加; 当碳含量大于 0.23% 时, 碳对 α' 或 α 片层的影响减小. 从 β 相区淬火至室温时, 高温 β 相通过切变方式转变为马氏体 α' 相, 形成的 α' 片层贯穿 α 群体, 而后通过界面的推移长大^[15]. 以上结果表明, 碳的加入细化 β 晶粒也导致 α 群体 (packet) 较小, 单位时间内 α' 片层形成的距离缩短, 通过界面的迁移迅速长大, α' 片层厚度增大. β 相区热处理后空冷, 高温 β 相通过扩散方式转变为魏氏 α 片层. 从表 1

可见, 合金的 $\alpha + \beta/\beta$ 转变温度随着碳含量的增加而升高, 相应地 $\alpha + \beta$ 相区温度提高, 导致 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变开始温度升高, 致使形成 α 片层的合金元素的扩散速度较快, α 片层长大速度增大. 因此, 随着碳含量的增加 β 晶粒尺寸减小, 从而间接影响 α' 或 α 片层的大小.

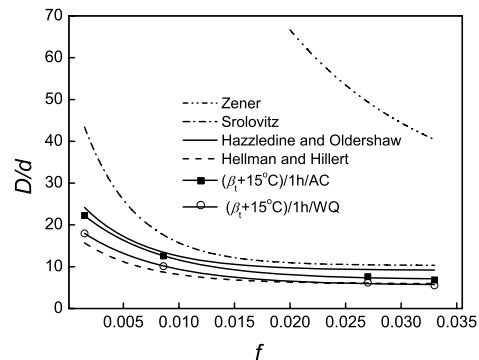


图6 β 晶粒尺寸 D 、碳化物颗粒大小 d 以及体积分数 f 之间的关系

Fig.6 Relationship between carbide particle size normalized limiting β grain size and volume fraction of carbide. Experimental data are also shown for comparison

一定量碳溶于基体改变合金 α 相的晶格常数。随着碳含量的增加, α 相的 a 轴和 c 轴变大, 在碳含量为 0.09% 时达到最大值, 碳含量继续增加, a 轴有所减小, c 轴基本不变(图 8)。碳占据 α 晶体的八面体间隙位置, 溶于 α 相使其点阵参数变大。碳的加入量大于 0.09% 时, 片状组织溶解碳的能力达到最大值, 因此 a 轴和 c 轴相应地达到最大, 继续提高碳含量, 组织中形成碳化物, 对 α 相点阵常数的影响不大。

合金在不同温度固溶处理后空冷, 获得片状组织和不同含量 α_p 的双态结构, 而后在 700 °C 时效处理 2 h, 原始合金、A-1 和 A-4 合金的力学性能在图 9 和图 10 中给出。可以看出, 含碳量较高的 A-1 和 A-4 合金具有较高的强度。A-1 合金的碳含量为 0.06%, 在组织中没有形成碳化物, 碳固溶于基体中, 残余蠕变变形较低; 碳含量为 0.23% 的 A-4 合金, 含 7% α_p 的双态组织和片状组织均析出碳化物 (A-4 合金开始析出碳化物的 α_p 体积分数为 10%), 虽然细化片状组织的 β 晶粒尺寸, 但是没有使合金的强度有太大的提高, 反而降低了合金的塑性和蠕变抗力。片状组织的

强度和塑性稍低于双态组织, 残余蠕变变形较大。

进行固溶热处理时, 碳含量低于 0.09% 的合金双态组织和片层组织均不形成碳化物; 进一步提高碳含量, 在片层组织和含少量 α_p 的双态组织析出碳化物。因此, 可以从两方面研究组织对力学性能的影响: 碳呈固溶态和碳化物的析出。A-1 合金碳含量为 0.06%, 碳完全固溶于基体中, 间隙式固溶原子造成非球形对称畸变, 产生固溶强化效果, 阻碍位错的运动, 同时合金仍然保持细小的晶粒, 提高合金强度和蠕变性能, 塑性与原始合金相当。碳含量为 0.23% 时, 碳原子与 Ti 原子在高 $\alpha+\beta$ 相区和 β 相区形成粗大的碳化物, 虽然可以细化 β 晶粒, 但形成的 α 片层厚度增大, 合金变形时在碳化物周围产生很大的应力集中, 促进显微空洞的萌生和扩展; 并且碳化物为脆性相, 主要在晶界析出, 损害 A-4 合金的塑性和蠕变性能。因此, 少量的碳加入到合金中以固溶形式存在, 提高了合金的力学性能。

高温钛合金双态组织的 α_p 体积分数对蠕变性能有重要的影响。 α_p 体积分数增加, 强度提高, 蠕变抗

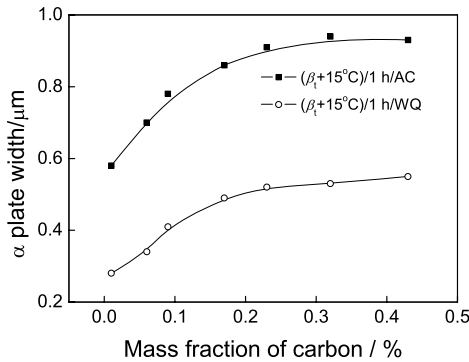


图 7 碳对 α' 或 α 片层大小的影响

Fig.7 Effect of carbon additions on the α' or α plate width in Ti-60 alloys

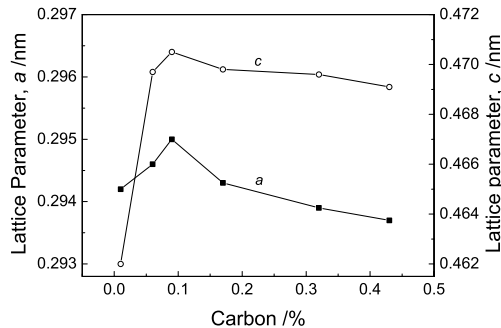


图 8 C 对 Ti-60 合金 α 相晶格常数的影响

Fig.8 Variation of lattice parameters (a and c) of the α phase with increasing carbon content in the Ti-60 alloys after heat treated at β_t+15 °C for 1h by water quenching

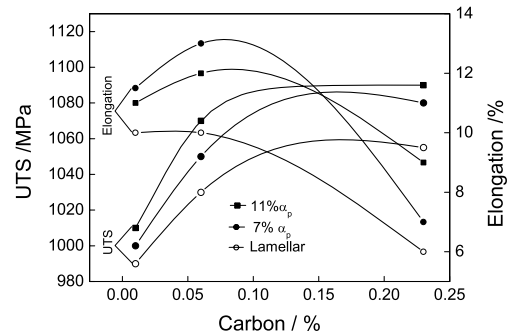


图 9 碳含量对 Ti-60 合金片状和双态组织力学性能的影响

Fig.9 Dependence of tensile properties on carbon content for lamellar and bimodal (11% and 7% α_p) microstructures

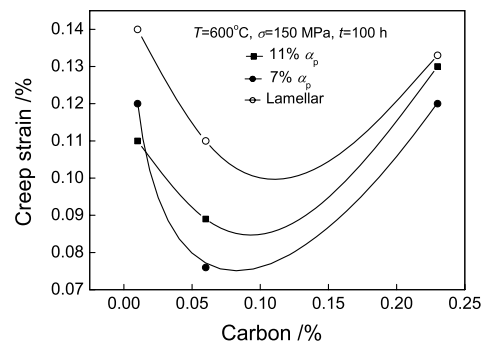


图 10 碳含量对 Ti-60 合金残余蠕变的影响

Fig.10 Dependence of creep strain on carbon content for lamellar and bimodal (11% and 7% α_p) microstructures

力下降^[2]. Ti-60 合金的最佳 α_p 体积分数在 5%~15%^[9]. 将原始合金在高 $\alpha+\beta$ 相区热处理时, 固溶温度在很小范围内波动, α_p 体积分数急剧变化, 导致力学性能的数据比较分散. 碳合金化扩大了 $\alpha+\beta$ 相区热处理窗口, 延缓了 α_p 的变化速率. 从图 10 可以看出, 在 A-1 和 A-4 合金中加入碳后, 蠕变抗力对初生 α 相的变化不是非常敏感. 碳在 α_p 中的固溶度较 β 转变组织大, 并随着 α_p 含量增加, 固溶碳的能力增大^[10]; 同时, 碳的加入减缓了 α_p 的变化速率, 稳定了合金的蠕变性能.

3 结 论

1. Ti-60 合金在 $\alpha+\beta$ 相区热处理得到双态组织, C 在 α_p 和 β 转变组织中不同的固溶度导致碳化物主要在 β 转变组织中析出.

2. Ti-60 变形合金在 β 相区热处理, 在晶界上析出的碳化物阻碍 β 晶界的迁移, 使晶粒细化. β 晶粒的尺寸、碳化物颗粒的直径及其体积分数之间的关系为 $D/d \propto f^{-1/3}$. 随着碳含量的增加, β 晶粒尺寸减小, α' 或 α 片层厚度增大.

3. 随着碳含量增加, β 晶粒尺寸减小, α' 片层通过界面迁移迅速长大以及形成 α 片层的合金元素的扩散速度加快, α' 或 α 片层厚度增大.

4. 含量小于 0.09% 的碳完全固溶于基体中, 产生固溶强化效果, 阻碍位错运动, 同时合金仍然保持细小的晶粒, 提高了合金强度和蠕变性能. 碳含量继续增加, 形成粗大的碳化物, 产生应力集中降低了合金的塑性和蠕变性能.

参 考 文 献

- G.Lütjering, Property optimization through microstructural control in titanium and aluminum alloys, Mater. Sci. Eng., **A263**, 117(1999)
- H.M.Flower, D.R.F.West, The effect of silicon on the structure and mechanical properties of an $\alpha+\beta$ titanium alloy, J. Mater. Sci., **17**, 1221(1982)
- M.Es-souni, Creep deformation behavior of three high-temperature near α -Ti alloys, Metall. Mater. Trans., **32A**, 285(2001)
- C.Leyens, M.Peters, D.Weinem, W.A.Kaysser, Influence of long-term annealing on tensile properties and fracture of near- α titanium alloy Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si, Metall. Mater. Trans., **27A**, 1709(1996)
- D.Weinem, J.Kuimpfert, M.Peters, W.A.Kaysser, Processing window of the near- α -titanium alloy TIMETAL-1100 to produce a fine-grained β -structure, Mater. Sci. Eng., **A206**, 55(1996)
- Y.G.Li, P.A.Blenkinsop, M.H.Loretto, D.Rugg, W.Voice, Effect of carbon and oxygen on microstructure and mechanical properties of Ti-25V-15Cr-2Al (wt%) alloys, Acta Mater., **47**, 2889(1999)
- S.Z.Zhang, G.P.Li, Y.Y.Liu, R.Yang, Effect of carbon on the upper ($\alpha+\beta$) phase field of titanium alloy Ti-5.6Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si, Mater. Sci. Technol., **20**, 167(2004)
- C.Ouchi, H.Iizumi, S.Mitao, Effect of ultra-high purification and addition of interstitial elements on properties of pure titanium and titanium alloy, Mater. Sci. Eng., **A243**, 186(1998)
- D.F.Neal, Optimization of creep and fatigue resistance in high temperature Ti alloys IMI 829 and IMI 834, Titanium Science and Technology (Oberursel, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde 1985) p.2419
- S.Z.Zhang, G.P.Li, Y.Y.Liu, R.Yang, Effect of carbon on the distribution of alloy elements in Ti-5.6Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si titanium alloy, Proc of 10th World Conference on Titanium, 2004, p.1115
- C.Zener, Theory of growth of spherical precipitates from solid solution, Trans. Metall. Soc. AIME, **15**, 175(1948)
- D.J.Srolovitz, M.P.Anderson, G.S.Grest, P.S.Sahni, Computer simulation of grain growth-III. Influence of a particle dispersion, Acta Metall., **32**, 1429(1984)
- P.Hellman, M.Hillert, On the effect of second-phase particles on grain growth, Scand. J. Met., **4**, 211(1975)
- P.M.Hazzledine, R.D.J.Oldershaw, Computer simulation of Zener pinning, Phil. Mag., **61A**, 579(1990)
- T.Y.Hsu, *Martensitic Transformation and Martensite* (Beijing, Science Press, 1999) p.779
(徐祖耀, 马氏体相变与马氏体 (北京, 科学出版社, 1999) p.779)