

近 α 型 TG6 高温钛合金中硅化物的沉淀析出行为

李 娟, 蔡建明, 段 锐

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 采用光学显微镜(OM),透射电镜(TEM)研究了近 α 型 TG6 钛合金在不同热处理状态下硅化物的沉淀析出行为。结果表明,硅化物优先在原始 β 片层上析出,同时,在有些 α 基体中也有硅化物的析出。硅化物呈现长杆状或椭球状,为六方结构的 S2 型($(\text{TiZr})_6\text{Si}_3$) 硅化物,与 α 基体没有确定的取向关系。在透射电镜下可以看出,硅化物分布并不均匀。在 600℃ 热暴露过程中,随着热暴露时间的延长,硅化物的数量增多尺寸增大。析出的硅化物与位错发生交互作用形成位错堆积,可以有效阻碍位错的滑移运动,提高合金强度。

关键词: TG6 钛合金;硅化物;沉淀析出

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5053.2012.5.005

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2012)05-0032-05

随着航空发动机推重比提高,压气机的工作条件更为复杂和苛刻。为了满足航空发动机苛刻服役条件的要求,设计了整体叶盘、整体叶环等新颖结构,同时对高比强度、低密度和耐高温能力强的先进材料的需求更加强烈。高温钛合金恰恰符合这样的要求,可代替钢或镍基高温合金,用于制造航空发动机压气机轮盘、叶片、整体叶盘、机匣等结构件,可使整个发动机减轻结构质量 40% 左右,而显著提高发动机的推重比和使用性能^[1]。目前,高推重比航空发动机对高温钛合金的长时使用温度要求已达到 600℃,600℃ 高温钛合金是实现航空发动机压气机转子“全钛化”、提高航空发动机推重比和使用性能的关键材料之一。

基于当量设计准则、二元相图及扩散理论,设计出新型 600℃ 高温钛合金 TG6^[2],其名义成分为 Ti-5.8Al-4Sn-4Zr-1.5Ta-0.7Nb-0.4Si-0.06C,并具有优异的热强性和良好的热加工成形性。为了获得优异的高温蠕变抗力,TG6 钛合金中加入了 0.4% Si。Si 在 α 和 β 相中的固溶度有限,经时效或高温长期使用会析出硅化物,硅化物的析出对合金的力学性能,包括强度、塑性、蠕变、疲劳等产生显著影响。本工作研究了 TG6 钛合金在不同热处理状态下硅化物的沉淀析出行为及其机理。

1 实验材料与方法

实验所用合金为 $\alpha + \beta$ 两相区近等温模锻工艺制备的 TG6 钛合金整体叶盘锻件,经金相法测定,合金的 β 转变温度(T_β)为 1050℃。先将整体叶盘锻件在 1030℃ 固溶处理 2h 后水冷,然后对其进行双重时效热处理,热处理后加工成 $\phi 13\text{mm} \times 73\text{mm}$ 的圆棒试样,在 600℃ 下进行不同时间热暴露实验,后精加工成标距为 $\phi 5\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的标准拉伸试样,并测试性能。

采用光学显微镜(OM)、透射电镜(TEM)研究 TG6 钛合金整体叶盘锻件在不同热处理状态下的硅化物析出行为及特征。腐蚀液采用 Kroll 试剂(3% HF,8% HNO₃,其余为 H₂O)。在 LEICA DMI-3000M 型光学显微镜上进行显微组织观察。在 JEOL-2100 型透射电镜上进行硅化物析出行为观察,操作电压为 200kV。

2 实验结果

图 1 为 TG6 钛合金整体叶盘锻件经固溶加双重时效(STDA)热处理后的显微组织,为典型的双态组织。在 β 转变组织的基体上分布着等轴的初生 α 相,初生 α 相的含量为 15% 左右。图 2 为 TEM 下的组织形貌,可以看出,原始 β 相几乎完全分解,硅化物沿晶界和原始的 β 片层内析出,在部分 α 基体内也有硅化物析出,硅化物主要呈球状或椭球状,

收稿日期:2011-11-16;修订日期:2012-05-16

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(2007CB613803)

作者简介:李娟(1986—),女,硕士,现主要从事高温钛合金研究工作,(E-mail)lerly2003@yahoo.com.cn。

尺寸在 40 ~ 100nm。

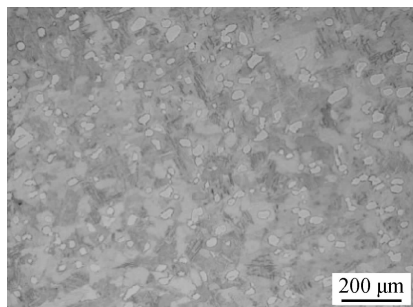


图 1 TG6 钛合金 $\alpha + \beta$ 区模锻整体叶盘锻件 STDA 状态下的显微组织

Fig. 1 Microstructure of $\alpha + \beta$ processed TG6 titanium alloy blisk forging in STDA state

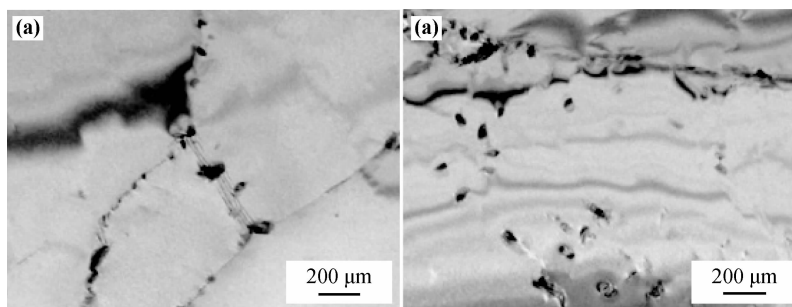


图 2 STDA 状态下在原始 β 片上析出的硅化物颗粒 (a) 和 α 基体内析出的硅化物颗粒 (b)

Fig. 2 Silicide particles precipitated along primary β layer (a) and in α grain (b) in STDA state

表 1 TG6 钛合金 $\alpha + \beta$ 区模锻整体叶盘锻件不同状态下的室温拉伸性能

Table 1 Room temperature tensile properties of $\alpha + \beta$ processed TG6 titanium alloy blisk forging in different states

Heat treatment	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ_5 /%	ψ /%
STDA	1028	952	11.5	18.4
STDA + TE-50	1041	969	9.4	10.2
STDA + TE-100	1042	972	9.1	11.2
STDA + TE-200	1065	989	8.1	10.0
STDA + TE-300	1065	994	5.2	8.1

图 3 为 TG6 钛合金整体叶盘锻件在 600℃ 经不同时间热暴露后的 TEM 组织形貌。从图中可以看出, TG6 钛合金经热暴露后, 硅化物并没有在新位置上析出, 依然沿晶界和 β 转变组织的界面上析出, 分布并不均匀。随着热暴露时间的延长, 在晶界和 β 转变组织的片层界面上析出的硅化物开始长大, 从球状或椭球状逐渐生长成杆状或长杆状, 这说明硅化物主要于 β 相形核, 在热暴露的过程中沿 β 相某取向长大, 长大速率受硅在基体中的扩散速率控制。热暴露 100h 后, 在 β 板条上均有长杆状硅化

物析出(图 3c)。 α 相内(图 3d)析出的硅化物随着热暴露时间的延长逐渐增多, 主要为球状或椭球状, 但在 α 相内分布并不均匀。热暴露 200h 后, α 相内(图 3f)硅化物析出密集的地方会聚集成片, 聚集的硅化物易与运动中的位错发生缠结而阻碍位错运动, 有利于提高合金强度。经过 300h 的热暴露后(图 3g, h), 析出硅化物的尺寸明显增大, 在 150 ~ 400nm。图 4 为 TG6 钛合金整体叶盘锻件在 600℃ 经不同时间热暴露后析出的硅化物的电子衍射花样, 经标定可确认为六方结构的 S2 型($(\text{TiZr})_6\text{Si}_3$) 硅化物。

利用 JEOL-2100 透射电镜附带的能谱仪对 TG6 钛合金 β 相上析出的硅化物进行了成分测定, 所测结果如表 2 所示。图 5 显示了硅化物成分测试 X 衍射谱线。

因硅化物尺寸较小, 对 β 相上析出的硅化物进行能谱分析时, 能谱检测结果受基体成分的影响, 实际硅化物中不含 Ta 元素。所测硅化物的 Si 含量小于实际硅化物的 Si 含量, 而 Ti, Al 含量则高于实际硅化物中的含量。硅化物中含 Ti, Zr, Si, Sn 等元素, 其中 Sn 含量要低于合金基体中的 Sn 含量。值得注

意的是,硅化物中的 Zr 含量极高,远远高于合金中的平均含量 4% (质量分数)。硅化物中的 Ti 部分

被 Zr 置换,形成 $(\text{TiZr})_6\text{Si}_3$ 硅化物,可见 Zr 和 Si 的亲合力相当大。

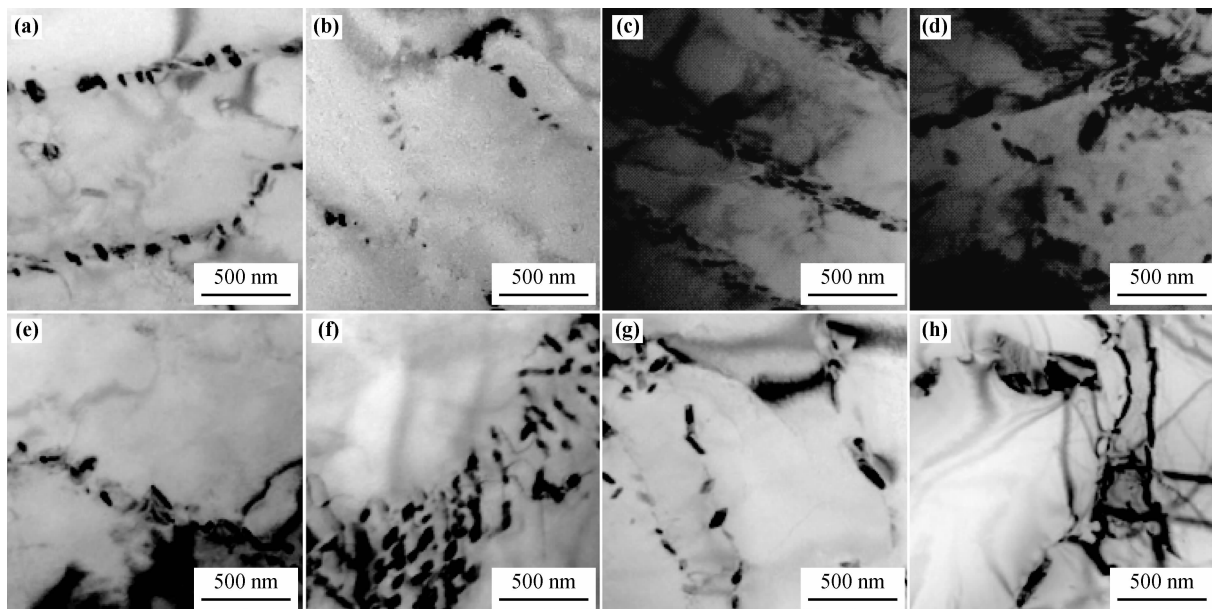


图3 不同热暴露时间下原始 β 条上析出的杆状硅化物和 α 晶粒内析出的球状硅化物

Fig. 3 The bacilliform silicide precipitated along primary β layer after 50 h(a), 100 h(c), 200 h(e), 300 h(g), and the spherical silicide precipitated in α grain after 50h(b), 100h(d), 200h(f), 300h(h) long-term high temperature exposure

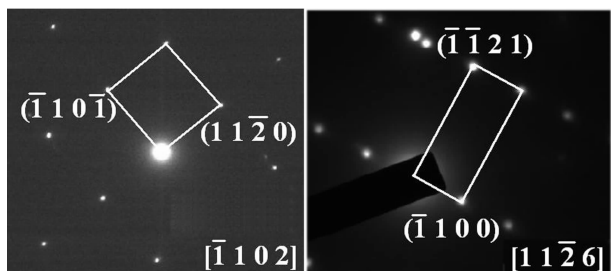


图4 硅化物热暴露 100h 后(a)和热暴露 300h 后(b)电子衍射花样

Fig. 4 The SAD pattern of silicide of $\alpha + \beta$ processed blisk forging STDA + 600°C / 100h exposure state (a) and STDA + 600°C / 300h exposure state (b)

表2 $(\text{TiZr})_6\text{Si}_3$ 硅化物成分能谱分析结果

Table 2 $(\text{TiZr})_6\text{Si}_3$ silicide composition EDS analysis results

Element	Mass fraction/%	Atom fraction/%
Al	1.90	3.90
Si	12.20	23.50
Sn	5.90	2.70
Ti	46.40	52.40
Ta	8.20	2.50
Zr	25.40	15.10

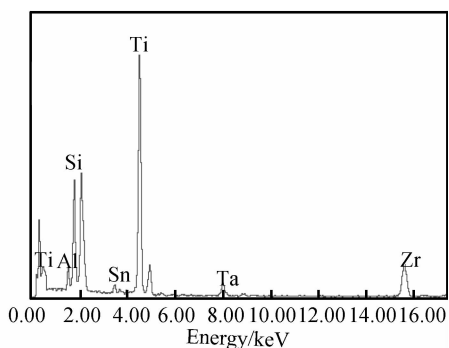


图5 硅化物颗粒的能谱分析

Fig. 5 Silicide composition EDS analysis

3 分析和讨论

Si 是高温钛合金中非常重要的合金元素,可明显改善蠕变性能,几乎所有的高温钛合金均含有 0.1% ~ 0.5% 的 Si。在钛合金中, Si 有两种存在形态,即固溶于基体和沉淀析出硅化物。Si 在基体中并非均匀固溶,而是易于在位错等晶体缺陷处偏聚,形成 Cottrell 气团。Si 在 α -Ti 中的固溶度极限较小,当超出固溶度极限后,在时效过程中或高温长时服役时会析出硅化物,一般在 α/β 相界沉淀析出,也可在 α 相内的位错区沉淀析出。硅化物的析出会导致塑性下

降,因此,高温钛合金中的 Si 含量一般控制在 0.5% 以下。美国与英国、俄罗斯等国家早期在高温钛合金添加 Si 元素的设计理念存在差异,美国的高温钛合金中 Si 含量一般小于 0.1%,而英国和俄罗斯的高温钛合金中 Si 含量一般高于 0.25%^[3]。

当合金中含 Zr 时,Zr 会置换部分 Ti,含 Sn 时,则 Sn 会置换少量的 Si^[4]。Zr 和 Ti 具有相同的化学价,加入 Zr 可以置换 Ti,能降低 HCP 结构的 α 相和硅化物因结构不匹配引起的高应变能,降低硅化物的形核激活能,且 Zr 比 Ti 扩散要慢,因此,硅化物的形核和长大主要受 Zr 的扩散控制,加入 Zr 可以细化硅化物的尺寸和促进硅化物的弥散分布^[5]。

目前,学者们对钛合金中硅化物结构和组成还存在争议,一般认为钛合金中的硅化物有 3 种类型: Ti_5Si_3 , Ti_6Si_3 和 Ti_3Si ,这三类硅化物的晶格类型和晶格常数见表 3。以 Ti_5Si_3 为基的硅化物,简称为 S1 型,为稳定的硅化物。S1 硅化物在低温下更容易析出^[6]。 Ti_6Si_3 是高温钛合金中最常见的硅化物,简称为 S2 型,在 700 ~ 800℃ 时效时,一般以 Ti_6Si_3 硅化物析出^[7]。 Ti_3Si 相的形成速率很慢,只在长期热处理时才能形成^[8]。以上三种硅化物中常见的有 S1 和 S2 型,不同的热处理工艺,可能导致一种硅化物或几种硅化物并存。Salpadoru^[9] 等认为,板条状的 S1 在固溶处理过程中,逐步被 S2 所取代,S2 硅化物中的 Ti + Zr 与 Si 的分子数比接近 2:1,而 Ti 与 Zr 的分子数比介于 0.68 ~ 2.26 之间。

表 3 硅化物的晶格类型和晶格常数

Table 3 Crystal structure and lattice parameter of titanium silicide

Titanium silicide	Crystal structure	Lattice parameter/nm
Ti_5Si_3 (S1 type)	Hexagonal	$a = 0.7429, c = 0.5139$
Ti_6Si_3 (S2 type)	Hexagonal	$a = 0.7010, c = 0.3680$
Ti_3Si	Tetragonal	$a = 1.0206, c = 0.5069$

从本研究可以看出,TG6 钛合金中的硅化物非均匀形核析出,优先在原始 β 转变组织的 α 片层上析出,同时,在有些 α 基体中也有硅化物析出。沉淀相的形态取决于界面能和弹性能的竞争,仅考虑弹性能影响时,片状沉淀最为有利,其次是针状,球状沉淀最为不利,而从界面能考虑,如果界面能为各向同性,则球状沉淀最为有利^[10]。在 TG6 钛合金中, α 基体上析出的硅化物一般呈球状或椭球状,与基体保持非共格关系,因此,可以认为硅化物的沉淀析出主要受界面能所控制。而在原始 β 板条上析出的硅化物一般

呈杆状,与原始 β 相保持某种晶体学关系,在时效和热暴露过程中,TG6 钛合金中残留的 β 相一般都会发生完全分解。不同作者报道的硅化物与 α, β 相之间的取向关系并不一致,甚至在一个合金系中也不统一,如 Singh^[11] 研究了 BT9 合金中的硅化物后认为,S2 与 α, β 相不存在连续的取向关系。在 S2 和基体之间不存在取向关系可以这样理解,硅化物既可以在 α 相中也可以在 β 相中析出^[12]。

TG6 高温钛合金在经过热暴露后,并没有新的硅化物析出,而是随着热暴露时间的延长,硅化物的形态和数量发生了变化。这说明,在时效过程中,硅化物已满足析出动力学条件,且析出比较充分。在 600℃ 长时热暴露的情况下,因温度相对较低,而且硅化物长大需要其周围 Si, Zr 原子长程扩散,因此,长大速率很慢。硅化物析出对位错运动起到一定的阻碍作用,位错运动的过程中遇到硅化物会发生交互作用形成位错缠结,有效阻碍位错滑移,以提高合金强度。TG6 钛合金经过 600℃ 长时热暴露后,其室温拉伸强度略有增高,但塑性却大幅度降低。这是因为在 α 相中析出有序共格的 α_2 相, α_2 相的析出会显著影响位错滑移特征,提高拉伸强度,导致塑性的大幅度降低^[13]。大量的研究结果表明,硅化物的析出对合金的塑性降低有一定的作用,但并不是主要原因, α_2 相才是钛合金高温长时热暴露过程中塑性下降的主要承担者^[14]。TG6 钛合金整体叶盘锻件在进行双重时效热处理时析出了大部分的 α_2 相,使合金获得了相对稳定的组织,因此在热暴露 50 ~ 200h 的过程中,TG6 钛合金表现出较好的热稳定性能。300h 的长时热暴露使得晶粒尺寸和沉淀相长大,导致了塑性的下降。

4 结论

(1) TG6 高温钛合金经固溶加双重时效处理后在原始 β 片层上析出了硅化物,在某些 α 基体上也有硅化物的析出,硅化物的分布很不均匀。

(2) TG6 高温钛合金经过 600℃ 长时热暴露后,硅化物的析出数量随热暴露时间的延长而增多,硅化物的尺寸也随之长大。硅化物优先在片层 β 相析出,与原始 β 相保持一定的晶体学关系。硅化物通常呈杆状, α 基体内析出的硅化物成球状或椭球状,与 α 基体没有固定的取向关系,但均为 S2 型硅化物。

(3) TG6 高温钛合金在 600℃ 下长期热暴露过程中热稳定性较好。析出的硅化物与位错发生交互作用形成位错缠结,有效阻碍位错的滑移运动,可以提高合金

强度,但并不是热暴露塑性下降的主要原因。

参考文献:

- [1] HICKS M A, THOMAS M C. Advances in aeroengine materials [C]//Proceedings of the 6th International Charles Parsons Turbine Conference. Ireland ;Trinity College Dublin,2003; 43 – 56.
- [2] CAI J M, LI Z X, HUANG X, *et al.* Compositional optimization of advanced high temperature titanium alloys under guidance of phase diagram and diffusion theory [C]// Proceedings of the 10 ~ (th) China -Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies. Sept, 28,2009; 238 – 241.
- [3] BANERJEE D, ALLISON J E, FROES F H, *et al.* The effect of Si on the microstructure of high temperature Ti alloys [C]// Proceedings of the Fifth International Conference on Titanium, Munich, West Germany. 10 – 14 Sept, 1984;1519 – 1526.
- [4] FLOWER H M, SWANN P R, WEST R F. Silicide precipitation in the Ti-Zr-Al-Si system [J]. Metallurgical Transaction, 1971, 2(12): 3289 – 3297.
- [5] VARLIOGLU M, NASH P, XU F, *et al.* The effect of increased zirconium content on the microstructure and mechanical properties of Ti-1100 alloy [J]. Light Metal Age, 2004,62(8): 32 – 35.
- [6] KOTVAL P S, CALDER R W. In situ identification of the silicide phase in super- α titanium alloys [J]. Metallurgical and Materials Transaction (B), 1972, 3(5): 1308 – 1311.
- [7] GHOSAL P, PRASAD R, RAMACHANDRA C. Microstructural stability of the ($\alpha + \beta$) solution treated and quenched near- α titanium alloy Ti-5. 8Al-4Sn-3. 5Zr-0. 7Nb-0. 5Mo-0. 35Si-0. 06C [J]. Metallurgical and Materials Transaction (A), 1995, 26: 2751 – 2755.
- [8] GURRAPP A I, MANOVA D, GERLACH J W, *et al.* Influence of nitrogen implantation on the high temperature oxidation of titanium-base alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3536 – 3546.
- [9] SALPADORU N H, FLOWER H M. Phase equilibria and transformations in a Ti-Zr-Si system [J]. Metallurgical and Materials Transaction (A), 1995, 26(2): 243 – 257.
- [10] 卢艳丽, 陈铮, 王永欣, 等. 镍基合金共格沉淀过程计算机模拟研究进展 [J]. 材料导报, 2005, 19(3): 5 – 6. (LU Y L, CHEN Z, WANG Y X, *et al.* Researches progress on computer simulation of coherent precipitation of Ni-based Alloy [J]. Materials Review, 2005,19(3):5 – 6.)
- [11] SINGH A K, ROY T, RAMACHANDRA C. Microstructural stability on aging of an $\alpha + \beta$ titanium alloy Ti-6Al-1. 6Zr-3. 3Mo-0. 30Si [J]. Metallurgical and Materials Transaction (A), 1996, 27: 1167 – 1173.
- [12] SINGH A K, ROY T, RAMACHANDRA C. Characterization of silicides in high-temperature titanium alloys [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(1): 229 – 234.
- [13] 李娟, 蔡建明, 黄旭, 等. TG6 高温钛合金中 α_2 相的沉淀析出行为及其对塑性的影响 [J]. 航空材料学报, 2011,31(增 1):80 – 84. (LI J, CAI J M, HUANG X U, *et al.* Precipitation behavior of α_2 phase in high temperature titanium alloy and effect on the tensile plasticity [J]. Journal of Aeronautical Materials,2011,31(Suppl 1):80 – 84.)
- [14] SHAMBLEN C E. Embrittlement of titanium alloys by long time, high temperature expose [J]. Metallurgical and Materials Transaction (B), 1971, 2(1): 277 – 280.

Precipitation Behavior of Silicide in Near- α TG6 Titanium Alloy

LI Juan, CAI Jian-ming, DUAN Rui

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The precipitation behavior of silicide in near-alpha TG6 titanium alloy under the different heat treatment states was studied using OM, TEM. The results show that the silicide precipitates asymmetrically along the primary β layer or in α matrix. Silicide is HCP S2 type, generally long-rod or ellipsoidal precipitated inhomogeneously. There is no certain orientation relationship between the silicide and α matrix. After a long period thermal exposure at 600 $^{\circ}$ C, The size and amount of silicide increase with the extension of the heat exposure time. The interactions of silicide and dislocation cause the dislocation accumulation, which can effectively hinder dislocation glide to improve the alloy's strength.

Key words: TG6 titanium alloy; silicide; precipitation