

钛硅共晶合金中硅化物及其对显微硬度的影响

吴 鹤 韩雅芳 周彦邦

(北京航空材料研究院 北京 100095)

陈熙琛

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

文 摘 观察了钛硅共晶系合金的微观组织。综合分析了 X 射线能谱 (X-EDS)、透射电子显微镜 (TEM) 以及 X 射线衍射 (XRD) 结果, 确认了铸态组织中析出的硅化物本质, 并测得该硅化物的显微维氏硬度。结果表明, 钛硅共晶合金铸态组织由 α -Ti 和 Ti_5Si_3 两相组成。亚共晶钛硅合金中共晶区比枝晶区具有更高的显微硬度, 而共晶和过共晶合金的共晶区显微硬度明显高于亚共晶合金。

关键词 钛硅共晶合金, 硅化物, 显微硬度

Silicide in Ti-Si Eutectic Alloys and its Effect on Alloy Microhardness

Wu He Han Yafang Zhou Yanbang

(Beijing Institute of Aeronautical Materials Beijing 100095)

Chen Xichen

(Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences Beijing 100080)

Abstract Microstructure of Ti-Si eutectic alloys is observed. The silicide separated out from cast Ti-Si alloys is analyzed by X-ray energy dispersed spectroscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffraction, and its vickers microhardness is measured. Experimental results indicate that the microstructure of the cast Ti-Si eutectic alloy is composed of α -Ti and Ti_5Si_3 , and the microhardness of eutectic in hypoeutectic alloy is higher than that of dendrite, but the microhardness of eutectic area in eutectic and hypereutectic alloys is clearly higher than that of eutectic area in hypoeutectic alloy.

Key words Ti-Si eutectic alloy, Silicide, Microhardness

钛及钛合金铸件以其密度小、比强度高、耐腐蚀性好等优越的特性, 在宇航工业中的应用比例逐年增长, 钛合金铸造过程中一直存在诸多问题也越来越突出, 比如金属-铸型间的严重反应、较差的铸造性能以及铸造过程的高能耗、高成本等等。Si 和 Be 是与钛形成二元共晶且含量较少 (约 8%, 质量分数,

下同) 并拥有低密度优点的两种元素。然而二元共晶合金本性较脆, 如果能够改善低熔点共晶钛合金的机械性能, 那么所有困难都可以得到有效的控制。由于 Be 的毒性, Ti-Be 系合金的应用一直受到限制。Ti-Si 系已经得到较为详细的研究, Ti-Si 合金系在 1 330 和 8.5%Si 时发生共晶反应^[1]:

收稿日期: 2001 - 06 - 25

吴鹤, 1970 年出生, 博士研究生, 主要从事钛硅共晶金属陶瓷方面的研究工作



传统铸造钛合金多为固溶体合金,其熔点高达 1 600 ,显然,钛硅共晶合金的熔点低得多。但共晶合金(如 Al - Si 合金、Fe - C 合金)的致命弱点在于其室温塑性几乎为零,严重阻碍了它们的发展。为了解决共晶合金的本征脆性,研究合金中脆性相的特性有着重要意义。

1 实验材料及方法

在 Ar 保护下,采用非自耗钨电极水冷铜坩埚电弧熔炼的方法,将遵义钛厂生产的零级海绵钛和纯度为 99.99 % 的单质硅,按不同配比,熔炼成钛硅共晶系合金。熔炼前,先将炉体抽真空至 0.0133 Pa,然后用高纯 Ar 冲刷三遍。熔炼时,先炼钛吸收剂,减轻氧对钛硅合金熔炼的影响。每个纽扣铸锭重约 20 g,翻转、重熔三次,以确保铸锭成分的均匀性。钛硅共晶合金的配比如表 1 所示,由于熔炼后的铸锭质量损失不超过 0.1 %,因此没有进行化学分析。

利用 JSM-5600HV/LV 扫描电镜,进行合金中基体与析出物的形貌观察和定性分析。在亚共晶合金铸锭上切下 0.2 mm 的薄片,机械减薄至 40 μm 后经电解双喷减薄,制成透射电镜试样。用 JEOL2010FX 型透射电子显微镜完成选区电子衍射实验。从不同成分的铸锭上取样,研成粉末,在 Philip APD-10 X 射线衍射仪上进行 XRD 分析。析出硅化物、合金共晶区和枝晶区的显微硬度测试在 AKASHI/MVK-E 型显微硬度计上完成,使用载荷为 0.49 N,保持 10 s。每个区域至少测试五个点的显微硬度值,取其算术平均值。

表 1 纽扣铸锭的合金成分

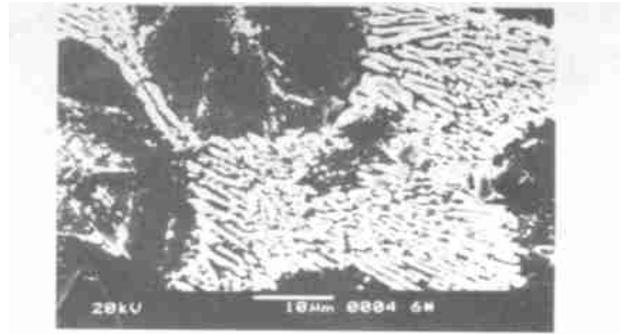
Tab. 1 Compositions of the button ingot

钛硅合金类型 (试样号)	海绵钛/g	单质硅/g	硅含量 / % (质量分数)
固溶体合金(5#)	20.0	0.5	2.43
亚共晶合金(6#)	20.0	0.8	3.85
共晶合金(7#)	20.4	1.9	8.52
过共晶合金(8#)	20.0	3.5	14.89

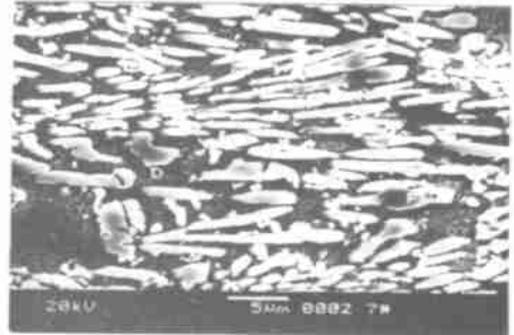
2 实验结果与分析

2.1 微观形貌与相组成

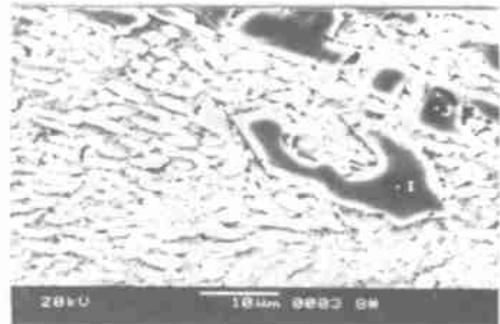
图 1 为不同类型钛硅共晶合金的微观组织。X 射线能谱仪对合金基体和析出物的微区分析结果见表 2。



(a) 亚共晶合金(6#)



(b) 共晶合金(7#)

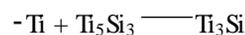


(c) 过共晶合金(8#)

图 1 不同类型钛硅共晶合金的微观形貌(SEM)

Fig. 1 Microstructure of different kinds of Ti-Si eutectic alloys

当钛硅共晶合金中的硅含量超过 3 % (质量分数) 时,亚共晶合金组织由初生的 -Ti 树枝晶和连续的共晶团组成;共晶合金组织只有共晶团;而过共晶合金组织则由初生硅化物和共晶团组成。SEM 照片中的深灰色相为基体,棒状析出相为硅化物。由文献[2]得出,钛硅共晶系在 1 170 时存在包析反应:



所以从 X-EDS 分析结果及其产生的误差范围来看,该硅化物很可能是 Ti_3Si 。

表 2 钛硅共晶合金相组成的定性分析

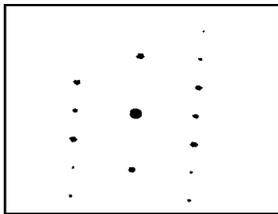
Tab. 2 Qualitative analysis of phase composition

of Ti-Si eutectic alloys		% (原子分数)	
试样号	测试点	基体 (Si 含量)	硅化物 (Si 含量)
6#	L	1.26	
	M		14.89
	N		12.59
7#	D	1.12	
	F		17.76
	G		14.01
8#	H	4.27	
	I		25.31
	J		25.63

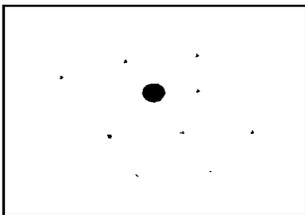
2.2 硅化物的确认

对钛硅共晶合金的基体和析出硅化物进行选区电子衍射分析,结果如图 2 所示。

Ti_5Si_3 是金属间化合物的一种,结构为 Mn_5Si_3 型,属于六角晶系,有着六边形 D_{8h} 结构,晶格常数为 $a = 0.7444 \text{ nm}$, $c = 0.5143 \text{ nm}$ ^[3]。而 Ti_3Si 属于 Ti_3P 型的正方点阵^[4],点阵常数为 $a = 1.0206 \text{ nm}$, $c = 0.5069 \text{ nm}$ 。经过晶面间距和晶面夹角的计算发现,图 2 电子衍射谱的计算结果(表 3)表明,基体与硅化物分别与 $\alpha-Ti$ 和金属间化合物 Ti_5Si_3 结构完全吻合,从而确认了铸造钛硅共晶合金中析出的硅化物为 Ti_5Si_3 。



(a) 基体选区电子衍射图



(b) 硅化物选区电子衍射图

图 2 钛硅共晶合金基体和硅化物的选区电子衍射图

Fig. 2 Selected area diffraction patterns of the Ti-Si eutectic alloy

表 3 选区电子衍射谱的计算结果(相机常数为 19)

Tab. 3 Results of selected area diffraction pattern (L = 19)

底片号	r_1/mm	r_2/mm	$\lambda/(\text{\AA})$	$(h_1 k_1 l_1)$	$(h_2 k_2 l_2)$	$[uvw]$
a	4.2	7.5	90	001	100	010
b	7	8.75	68	201	121	234

为进一步验证该硅化物的本质,对铸锭的粉末试样进行了 XRD 分析。结果(如图 3)与 TEM 的结论一致。

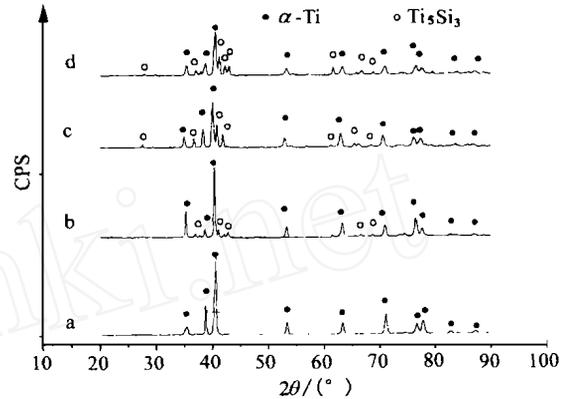


图 3 不同类型钛硅共晶合金的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD results of different Ti-Si eutectic alloys

a—固溶体(5#); b—亚共晶(6#); c—共晶(7#); d—过共晶(8#)。

2.3 显微维氏硬度

实验测得的过共晶钛硅合金铸态组织中 Ti_5Si_3 相(六边形截面边长约为 $10 \mu\text{m}$)的显微维氏硬度平均值为 HV1 008。同时,对不同类型钛硅共晶合金共晶区和枝晶区的显微维氏硬度值进行了仔细的测试,结果如表 4 所示。

表 4 钛硅共晶合金的显微维氏硬度

Fig. 4 Microhardness of Ti-Si eutectic alloys

测试区域	亚共晶(6#)	共晶(7#)	过共晶(8#)
枝晶区	291	-	-
共晶区	343	475	462

显然,由于 Ti_5Si_3 自身有着金属间化合物坚硬的特性,使得由 $\alpha-Ti$ 和 Ti_5Si_3 两相组成的共晶区显微硬度高于由韧性 $\alpha-Ti$ 固溶体形成的枝晶区。从液态金属平衡凝固的角度,共晶组织有着确定的成分点和相组成,所以无论哪种类型的共晶合金,其共晶区的显微硬度应当相近。然而从表 4 看,共晶与过共晶合金共晶区的显微硬度相差不大,亚共晶合金共晶区的显微硬度却明显偏低,这显然与共晶合

金的类型有直接关系。

3 结论

(1) 钛硅共晶合金铸态组织中的硅化物为 Ti_5Si_3 。

(2) 过共晶钛硅合金中初生 Ti_5Si_3 相 (六边形截面边长约为 $10\ \mu m$) 的显微维氏硬度平均值为 HV 1 008。

(3) 亚共晶钛硅合金共晶区的显微硬度明显低于共晶和过共晶合金。

参考文献

- 1 陈石卿译. 钛合金金相学. 北京:国防工业出版社, 1986:120
- 2 王金友等. 航空用钛合金. 上海:上海科学技术出版社, 1985:34~35
- 3 张永刚等. 金属间化合物结构材料. 北京:国防工业出版社, 2001:45
- 4 Salpadoru N H, Flower H M. Phase equilibria and transformations in a Ti-Zr-Si system. Metall. Mater. Trans. A, 1995; 26A(2): 243~257

《宇航材料工艺》征稿简则

来稿要求

- 1 来稿不宜过长, 著作稿一般不超过 5000 字, 综述一般不超过 7000 字(包括图表在内)。
 - 2 来稿应有 100~300 字以内的中英文文摘, 3~8 个关键词, 并附英文文题、作者姓名的汉语拼音、对外英文单位名称, 英文图题、英文表题。
 - 3 来稿一律用 Word 文档的打印稿(软盘在录用后寄), 外文字母、数学符号请用铅笔标出文种、大小写、正斜体, 上下角标要清晰可辨。
 - 4 严格采用国家最新颁布的法定计量单位, 数字后面单位均用符号表示(如 100 kg)。
 - 5 插图最大尺寸不超过 $140\ mm \times 190\ mm$, 实物和金相图要用黑白照片, 所有插图集中装袋, 不要贴在文稿上, 而应在文章相应位置留出 4 行, 左右各空 2 格圈以框线下居中写出图号、图题和图注。物理量坐标标目以“物理量符号/单位符号”的形式表示, 例如速度的表示方法应为 $V/m \cdot s^{-1}$, 表格中的量和单位也用同样的方法表示。
 - 6 表格一律用三线表, 表中数据的有效数字应保持一致, 表格应放在首次提到该表的正文后面。
 - 7 著作稿请附本单位情报或科技部门推荐书, 说明稿件内容真实, 确为作者成果, 无泄密和侵权问题, 可以公开发表, 并默认可在 CA、IAA、METADEX 等国内外文摘刊物上及文摘型数据库中无偿摘录。
 - 8 请勿一稿两投, 本编辑部收到稿件后即函告作者, 三个月内决定取舍再告作者, 一经刊出即付稿酬, 并赠当期刊物 3 本。
 - 9 为配合中国科技论文统计工作, 向我刊投稿者请另附纸写明文题、作者真实姓名、性别、出生年月、技术职务(职称)、工作单位及主要从事的研究领域、通讯地址、邮政编码和电话号码。
 - 10 未刊用者恕不退稿, 请自留底稿, 顺致歉意。对刊用稿本编辑部有权删改。
- 来稿请寄北京 9200 信箱 73 分箱《宇航材料工艺》编辑部, 邮编 100076, 电话 68383269。
E-mail: jzhang @netchina. com. cn