

微量铈对ZT-3铸造钛合金机械性能和微观组织的影响

李亚国 张少卿 李春志 张体信

一、前 言

ZT-3 合金 (Ti-5Al-5Mo-2Sn-0.25Si-0.02Ce) 是根据航空部门的要求, 结合我国资源, 自行研制的500℃下长期使用的铸造钛合金。目前在我国航空工业中, 广泛应用的铸造钛合金使用温度均在300~350℃以下, 而ZT-3的推广使用, 就可把使用温度从350℃提高到500℃, 它的应用有很大的实际意义。

与没有添加铈的ZT-3合金相比, 含0.02%铈的合金室温性能变化不大, 但冲击韧性、热稳定性、高温持久性能均有提高。研究微量稀

土在钛合金中的作用, 是发展钛合金的一个重要课题。近年来, 国外也有关于这方面工作的报导^[1-4]。本工作之目的, 是较系统地研究不同铈含量对ZT-3合金性能和组织的影响, 铈在合金中与各合金元素的关系、存在形式和强化机制。通过对这一系列问题的研究, 可探索微量铈在钛合金中的作用, 确定ZT-3合金的最佳铈含量, 为钛合金中添加微量稀土提供理论依据。

二、试样的准备及实验方法

本实验所用试样编号及化学成分见表1。

表1 试样编号及化学成分分析结果

试 样 编 号	元 素 (重 量) %						杂 质 (重 量) %				
	Al	Mo	Sn	Si	Ce	Ti	O ₂	H ₂	N ₂	C	Fe
无 Ce	4.82	5.42	2.00	0.20		余量	0.163	0.0029	0.024	0.025	0.081
0.02 Ce	4.78	5.33	2.05	0.21	0.02	余量	0.151	0.0010	0.016	0.020	0.085
0.035 Ce	4.88	5.34	2.03	0.20	0.035	余量	0.158	0.0036	0.014	0.026	0.094
0.24 Ce	4.91	5.79	2.04	0.21	0.24	余量	0.111	0.0032	0.013	0.025	0.093

在制备钛合金梅花锭时, 除Al、Sn直接以条状或块状加入外, Mo、Si、Ce均以Al-Mo、Al-Ce、Al-Si中间合金方式加入。但所加Al-Ce中间合金经X射线能谱分析, 里面除含Al和Ce外, 还含有少量La和Nd, 可见所加的Ce并不纯, 以后文章提到的Ce, 均指这种Ce。

梅花锭在箱式电炉中作650℃/1小时退火处理, 金相试样从中部切取, 两端做机械性能试验用料。

本实验应用了机械性能试验、金相、扫描电

镜、X射线能谱分析、离子探针及200千伏透射电镜进行观察和分析。

机械性能试验用的拉伸试样直径为5毫米, 工作长度为25毫米; 冲击韧性试样尺寸为10×10×55毫米, 缺口长度为10毫米, 宽2毫米, 圆弧半径为1毫米, 工作长度为8毫米。

三、实验结果

1. 机械性能试验

ZT-3合金机械性能与铈含量的关系曲线

示于图 1。

试验结果表明, 铈含量的变化, 对合金的室温机械性能影响不大, 但对高温性能, 特别是高温持久性能有较大影响。0.035Ce 及 0.24Ce 合金在 55 公斤/500℃ 下的持久性能均大于 200 小时。0.02Ce 合金的室温塑性、热稳定性、 a_k 值均为最好。从 0.035Ce 合金起, a_k 值与热稳定性下降。

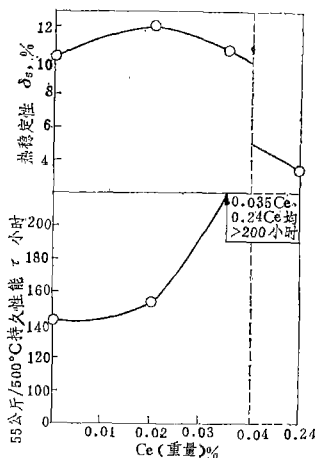
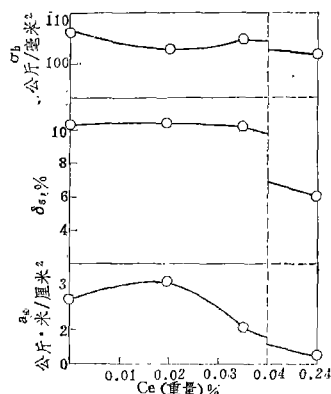
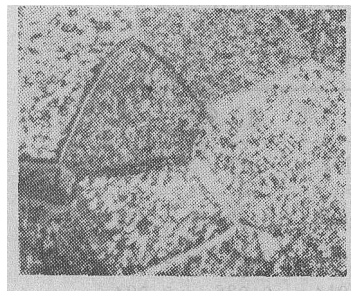


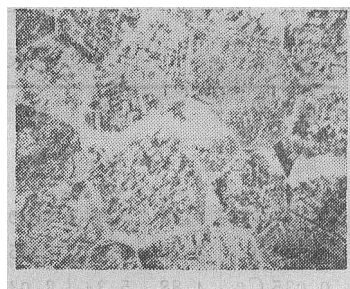
图 1 ZT-3 合金机械性能与铈含量关系曲线



无Ce



0.02Ce



0.035Ce

图 2 铈含量对 ZT-3 合金晶粒度的影响

× 16

3. 铈对晶界状况及夹杂物的影响

1) 扫描电镜观察及 X 射线能谱分析

随着铈含量的增加, ZT-3 合金的冲击断口有着明显的变化规律。其特征是从沿晶断裂变化到穿晶断裂。变化特征见图 3 所示。当铈含量为 0.02% 时, 断口是穿晶断裂形貌。

由断口及其萃取复型的扫描电镜观察, 发现无 Ce 合金晶界夹杂物多, 尺寸大, 形状不规则。加入铈后, 夹杂物减少, 形状变得较规则,

从图 1 可看出, 要获得良好的综合机械性能, 合金成分应选择在 0.02~0.03% Ce 之间。

2. 晶粒度大小的鉴别

图 2 示出了铈的加入对 ZT-3 合金晶粒度影响的照片。

从图中看出, 铈的加入可细化合金晶粒。但加入 0.02% Ce 不发生明显影响, 加入 0.035% Ce 时才发生明显影响。

且尺寸变小。还发现铈含量超过 0.02% 后, 晶界夹杂物不再随铈含量的增加发生明显变化。如图 4 所示。

由 X 射线能谱仪对四种合金的夹杂物成分系统分析得出, 其基本成分是 Si、Mg、K、Al、Ca、Na、S、Cl 等低熔点元素。其中夹杂物含 Si 最为突出, 有的竟达 98.6% 之多。这些夹杂物经透射电镜物相分析鉴定, 均是低熔点的硅酸盐, 也有氯化物。例如图 5 给出的电

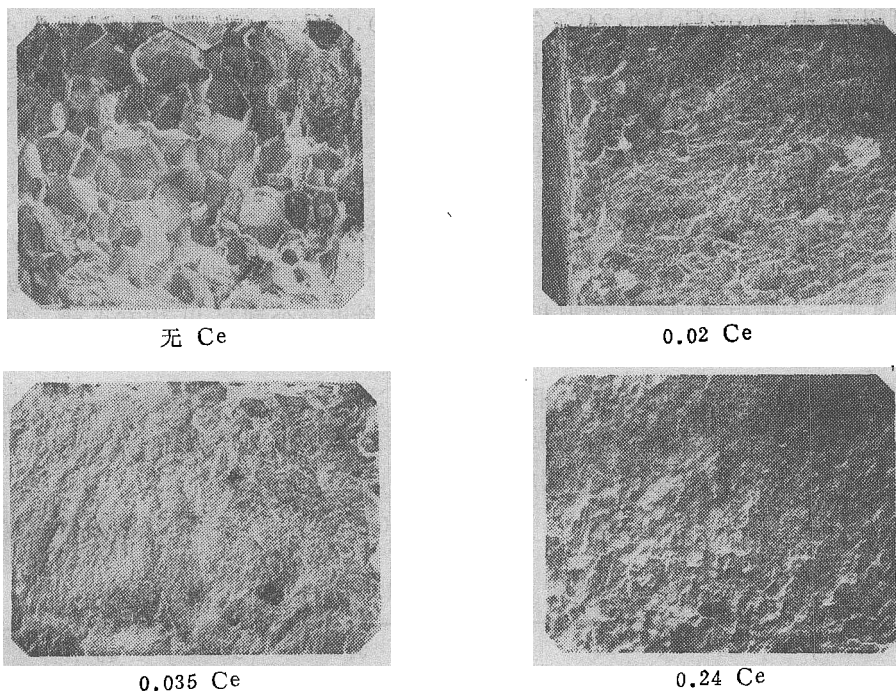


图 3 冲击韧性试样断口随铈含量变化的特征 × 6

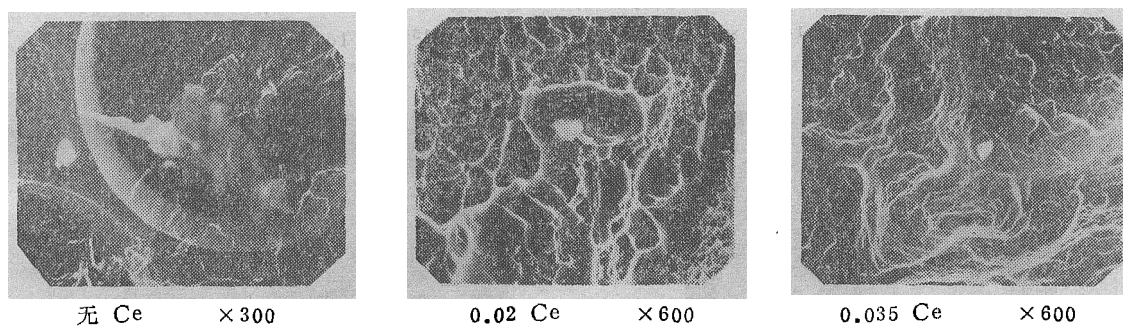


图 4 铈的添加对夹杂物的影响

子衍射花样。由此可见，这些夹杂物在晶界富集，对合金的机械性能是大为不利的。合金发生沿晶脆性断裂的主要原因皆在于此。

2) 离子探针实验

为了进一步了解铈对晶界的净化作用，采用了ZLF-300型离子探针，分别测定各夹杂物元素在无Ce、0.02Ce及0.24Ce三种合金金相样品晶内相对含量，用以推测晶界夹杂物元素的变化情况。表2是实验结果。

表2所列数据为二次离子信号强度(安培)。

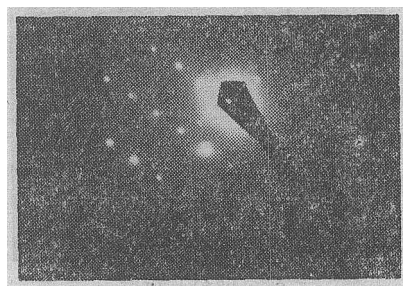


图 5 Na_2SiO_3 的 [133] 电子衍射花样

从表2可以看出, 0.02Ce与0.24Ce合金的所有夹杂物元素的二次离子信号强度均比无Ce合金的大, 但0.02Ce与0.24Ce合金之间则无多大差别。这说明铈的加入, 使这些微量的非合金元素在晶内分布增多, 在晶界分布减少; 0.02%Ce与0.24%Ce的添加对夹杂物元素的影响差不多。

离子探针实验与扫描电镜观察的情况相吻合。

4. 不同铈含量的ZT-3合金中的析出相

ZT-3合金为 $\alpha+\beta$ 型钛合金。透射电镜分析表明, 无铈的ZT-3合金中, 除含夹杂物相外, 无其他新相析出。

0.02Ce合金主要析出弥散细小的 Ce_2O_3 质点, 同时也发现有 Ce_3Si_5 、 Ce_5Si_3 及SiCe等硅铈化合物及夹杂物相存在。

图6是 Ce_2O_3 的透射电镜照片及衍射花样。

在扫描电镜的观察下, 无Ce及0.02Ce两种合金冲击断口的韧窝里无任何东西析出, 而0.035Ce合金有个别韧窝里有小球析出, 0.24Ce合金里每个韧窝里均有小球, 形貌如图7所示。

这些小球经X射线能谱分析鉴定, 成分由稀土和锡组成, 例如图8给出的X射线能谱分析的照片及成分。

0.035Ce合金的冲击断口萃取复型透射电

表2 离子探针实验结果

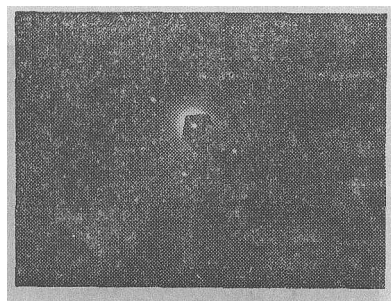
质量数	23	24	28	32	37	39	40	63
元素	Na	Mg	Si	S	Cl	K	Ca	Cu
无 Ce	1×10^{-13}	2×10^{-15}	5.6×10^{-15}	8×10^{-16}	1.2×10^{-15}	6×10^{-14}	1.6×10^{-14}	2×10^{-12}
0.02 Ce	1.5×10^{-13}	1.1×10^{-14}	1.1×10^{-14}	1.5×10^{-15}	2×10^{-15}	1.5×10^{-13}	5.3×10^{-14}	3.2×10^{-12}
0.24 Ce	2.5×10^{-13}	1.1×10^{-14}	1.3×10^{-14}	1.2×10^{-15}	1.5×10^{-15}	1.5×10^{-13}	6×10^{-14}	2.2×10^{-12}



a 明场相 $\times 37000$



b 暗场相((112)反射) $\times 37000$



c [241] 衍射



d [164] 衍射

图6 Ce_2O_3 的透射电镜照片及衍射花样, 萃取复型

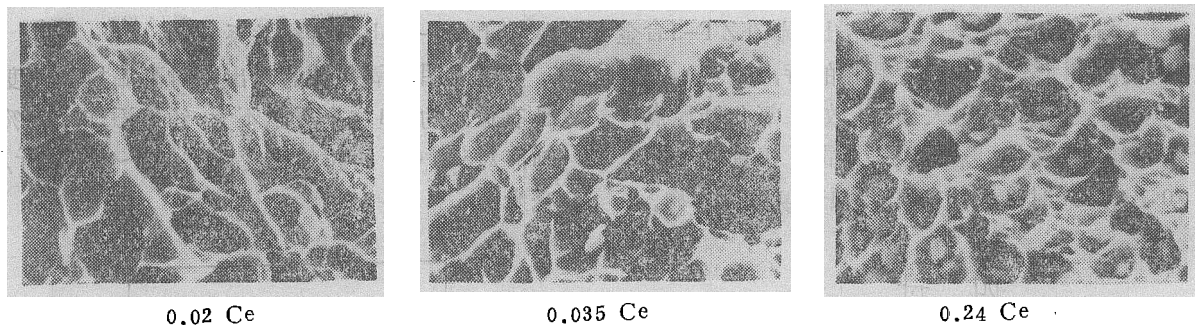


图 7 冲击断口的扫描电镜照片 ×2000

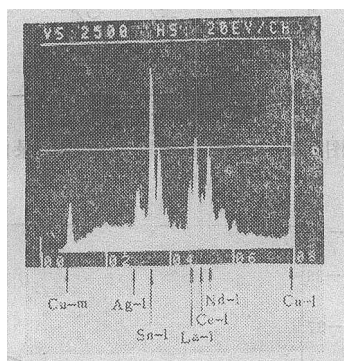


图 8 稀土球能谱分析照片及成分
(其中Cu和Ag的峰系由于样品台所含成分造成)

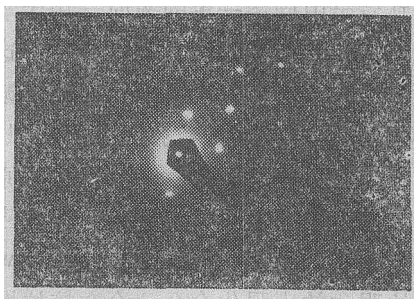
成分: Sn 42.276 Ce 28.020
La 16.330 Nd 13.372

镜分析结果表明, 此合金里除有夹杂物、硅铈化合物及 Ce_2O_3 存在外, 个别地区还出现了锡铈化合物, 图9中, a是冲击断口萃取复型的透射电镜照片, 其中黑颗粒是稀土球。b是 CeSn_3 化合物的[011]衍射斑点。

图10是0.24Ce合金的断口萃取复型照片。在此合金中, 夹杂物、硅铈化合物、氧化铈等化合物均存在。但最突出的特点是稀土球大量析出。这些稀土球即使在1000千伏的超高压电镜下, 电子束也打不透, 只是偶尔在透亮的边缘上打出漫散的环来。根据能谱分析的成分(见图8), 电子衍射出现的漫散环, 以及在0.035Ce合金里的稀土球附近打出锡铈化合物斑点, 因此可以认为, 稀土球是由大量细小的颗粒状的稀土锡化物中间相组成。



a 形貌 ×6000



b CeSn_3 的[011]衍射

图 9 0.035Ce合金断口萃取复型照片及 CeSn_3 衍射花样



×4000

图 10 0.24Ce合金中稀土球形貌

综合上述结果,可总结出,铈在ZT-3合金中的存在形式以及产生新相的特点是:0.02%Ce时,主要析出大量弥散的氧化铈质点;0.035%Ce时,开始出现少量的锡铈化合物;0.24%Ce时,大量析出大颗粒锡铈化合物。

四、讨 论

1. 氧化铈析出对合金抗拉性能的影响

根据铈化学特性及铈的氧化物生成热力学数据,在ZT-3合金中,首先应生成氧化铈。

从相图可知,在液钛中,铈可按任何比率溶解。这些溶解在钛溶液中的铈首先起净化液体中氧的作用,生成高熔点、高硬度及稳定的氧化铈质点。然后钛液体以这些质点为凝结核进行凝固。稀土元素的变质作用与细化晶粒的作用应由此起因,除此之外,在钛凝固过程中,固溶在钛合金中的铈还将吸食固溶在钛合金中的填隙氧原子,生成氧化铈质点。

钛合金中固溶一定的氧时,由于氧原子的填隙作用将使合金强化。在低温下,这种强化效应较大,但随着温度的升高而逐渐减少。到500℃时,已经几乎没有强化效应了^[4]。

ZT-3中加入铈后,一方面使氧原子浓度降低,减少填隙氧原子的固溶强化效应,另一方面析出弥散的氧化铈质点,由Orowan机制产生的强化效应强化合金。合金抗拉性能的变化归于这两个效应的叠加。由拉伸实验记录得出无Ce及含Ce的ZT-3合金屈服点及曲线斜率基本相同(见图11),正是这两种效应叠加的结果。这表明铈添加在ZT-3合金中去,对室温拉伸性能不产生明显影响。

由于氧化铈具有高熔点、高硬度、高温下稳定的特点,在高温下,对位错运动的阻碍也较为显著,因此氧化铈的析出,可相对地提高高温强化效应。

把相同铈含量的ZT-3合金500℃下的高温瞬时拉伸强度减去室温拉伸强度的差值 $\Delta\sigma_b$ 与铈含量的对应关系绘制在图12中,可看出这

基本上是一条上升直线关系。

这表明,氧化铈的析出,对高温拉伸强度是有贡献的,但这个贡献不大,约每添加0.01%铈,对500℃下的拉伸强度贡献0.3~0.5公斤/毫米²。

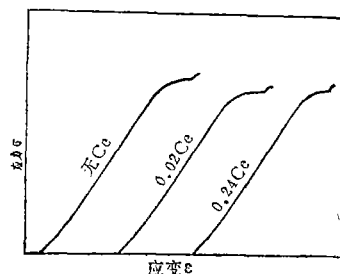


图 11 ZT-3合金室温拉伸记录曲线

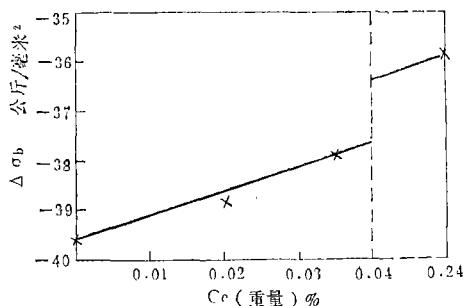


图 12 500℃高温瞬时强度和室温拉伸强度的差值与铈含量关系对应曲线

2. 氧化铈析出对高温持久性能的影响

在ZT-3合金中,当外力较大,并且温度较高时,位错线以Orowan绕过和Hirsch交滑移机构克服作为强障碍的氧化铈质点^[2,3]。然而当外力小于由Orowan机制产生的阻力时,位错线就被阻止在这些细小弥散的质点上。这时就靠热激活使位错线跳过这些强障碍。

这种情况,实质上是恒定载荷下的高温蠕变。由蠕变的时间律可知:

$$\dot{\epsilon} \propto t^{-m} \quad (1)$$

式中: $\dot{\epsilon}$ —流变(蠕变)速度; t —时间;
 m —常数, $m=1$ 为 α 蠕变, $m=2/3$ 为 β 蠕变, $m=0$ 为 χ 蠕变^[6]。

又由

$$\dot{a} = \frac{da}{dt} = b v_0 F N(t) \exp(-u(t)/kT) \quad (2)$$

式中: b —位错强度; v_0 —热激活涨落的频率; F —每一激活由位错线扫过的面积; $N(t)$ —单位体积中阻挡在各个障碍处的位错数目; $u(t)$ —克服障碍后需要的激活能^[7]。

可得

$$t \propto \frac{1}{F^{\frac{1}{m}}} \quad (3)$$

由(3)式可看出, 每一激活由位错线扫过的面积 F 越小, 则 t 越大。

在 ZT-3 合金中, 每单位面积上析出的氧化铈质点数是随铈含量的增多而增加的, 单位面积上的质点增加, 则 F 就变小, t 变大。由图 1 可看出, 合金的持久性能 t 是随铈含量的增加不断上升的, 这和上面的微观解释符合得很好。

3. 晶界夹杂的净化及晶界的强化

从实验看出, 铈的加入, 对减少晶界夹杂, 增强晶界是有利的。因而导致冲击试样从沿晶断裂转变为穿晶断裂。

铈净化晶界夹杂的机理目前还不清楚。在无 Ce 合金中, 夹杂物是不规则的, 这可能是由于夹杂物熔点低, 高温时可塑性大, 在基体晶粒的挤压下造成的。添加铈后, 夹杂物变小, 且形状较规则, 这可能是由下面两个原因引起: 一个是由于铈对晶界的净化作用, 导致晶界夹杂物数量减少; 另一个是由于铈与晶界上的非金属元素 S、O 等生成高熔点质点, 给晶界夹杂提供较多的凝结核, 使夹杂尺寸变小。

在合金中添加稀土元素, 常具有增加晶界扩散激活能作用。这一作用既阻止了晶界滑移, 同时也增加了晶界裂口的表面能。因此对提高蠕变强度, 特别是断裂寿命是很有效的⁸。铈添加在 ZT-3 合金中, 对合金的热强性能的良好影响, 与这一作用也有很大关系。

4. 锡和铈在 ZT-3 合金中共同作用

锡是置换型中性元素, 它的应用能延缓合

金元素在 α 与 β 相间的再分配过程, 起到热稳定性的作用。

从图 1 可以看出, 当 ZT-3 合金铈含量超过 0.035% 后, 合金的冲击值、热稳定性能均下降。从微观结构来看, 此时合金有锡铈化合物生成。

由于锡铈化合物熔点低, 机械性能差; 同时, 也因为颗粒体积大 (平均直径约 1 微米), 与积体结合不紧密, 因而导致合金在断裂过程中裂纹源增多, 韧带长度减少, 从而降低合金的断裂韧性。

图 13 示出 0.24Ce 合金在 500°C 下的高温瞬时拉伸断口形貌, 图中可看出锡铈化合物颗粒大, 破裂以及基体沿锡铈化合物表面撕裂的情况。

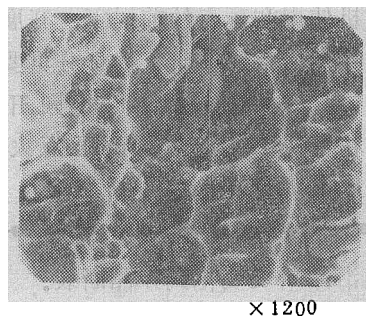


图 13 0.24Ce 合金 500°C 高温瞬时拉伸断口扫描电镜照片

0.035Ce 及 0.24Ce 合金的冲击值下降的原因应归于锡铈化合物的析出所致。

因此, 在 ZT-3 合金中添加铈, 含量应控制在略小于 0.035%。

五、结 论

1. ZT-3 合金中添加微量铈, 对合金的室温机械性能影响不大, 但可显著提高合金的高温持久强度。铈含量在 0.02~0.03% 范围内, ZT-3 合金可取得良好的综合机械性能。

2. 铈的添加, 能有效地净化 ZT-3 合金的晶界, 强化晶界, 使晶界夹杂物尺寸变小, 因而导致 ZT-3 合金的冲击断口形貌随铈含量的

钨和钨铼合金作为航空磁电机 电接点的应用研究

六二一所 陶正炎 一五五厂 王维平

在我国航空发动机的各类点火装置中,至今仍然使用PtIr25合金作接点。近几年来,虽然成功地研制了PtRu10合金,并使高压点火磁电机接点工作寿命由500小时延长到1000小时,但仍属铂族金属合金的范畴。为节约和代用贵金属,并使资源立足于国内,在满足航空发动机使用和延寿的前提下,开展“以贱代贵”的接点材料应用研究是十分重要的方向。为此,六二一所和一五五厂共同开展了W、WRe5和WRe10合金作为高压点火磁电机电接点的应用研究。

一、接点对材料的选配 及试验过程

1. 接点对材料的选配

高压点火磁电机电接点工作电路图如图1所示。由图1可见,电接点是串联在变压器初级绕组内。由于电接点以高速接通和断开(频率为300次/秒左右),在初级绕组内形成电流和磁通的迅速变化而产生高的自感电动势,可使次级绕组感应出15000伏左右的电压,击穿电咀进行点火。因此,电接点的工作条件较严,

增加由沿晶断裂变化到穿晶断裂。

3. 铈的添加,可细化ZT-3合金的晶粒,但添加量为0.02%时,晶粒细化并不明显,添加量大于0.035%Ce时,才有明显的细化作用。

4. ZT-3合金中添加微量铈,对合金的室温机械性能影响不大,这是合金中间隙氧被吸食造成的软化效应和氧化铈质点析出产生的强化效应叠加的结果;而合金高温持久强度的提高,则是氧化铈的弥散强化、晶界的净化和强化等作用所致。

5. 当ZT-3合金中铈含量超过0.035%后,将会与合金中的锡生成锡铈化合物,使合金热稳定性及冲击值下降,因而铈的添加量应控制在0.035%以下。

参 考 文 献

[1] Kayaha Hideo, etc., Titanium

Science of Technology, Vol.3,
1973, P.1869.

[2] C.R.Whitsett, etc., Influence of Rare
-earth Additions on Properties of
Titanium Alloys, AD A044235(1976).

[3] S.M.L.Sastry, etc., J.Mater.Science,
Vol.14, 1979, P.179~183.

[4] K.K.Sankaran, etc., Metallurgical
Transactions, Vol.11A—No.1, January
(1980), P.196.

[5] A.塞格, 晶体的范性及其理论, 中译本, 科
学出版社, 1964, P.281.

[6] 冯端等, 金属物理下册, 科学出版社, 1965,
P.797.

[7] A.塞格, 晶体的范性及其理论, 中译本, 科
学出版社, 1964, P.281.

[8] 冯端等, 金属物理下册, 科学出版社, 1965,
P.821.