

冷变形和时效热处理对 TB9 钛合金组织和性能影响

任德春^{1,2}, 刘玉敬¹, 张慧博¹, 王健¹, 金伟¹, 杨锐¹

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国科学技术大学, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 利用 XRD、OM 和 SEM 等手段研究和分析了冷变形和时效热处理对 TB9 钛合金组织和性能的影响。结果表明: 随变形量的增大, 在合金棒材横截面形成旋涡状组织, 而沿纵截面形成纤维状组织; 合金径向和轴向的显微硬度均随着变形量的增大而增大; 合金 450 °C/8 h/AC 时效热处理后由 α 相和 β 相组成, 且随变形量的增大, 合金室温抗拉强度增加, 塑性降低; 同时冷变形过程中引入的位错等缺陷为时效过程中 α 相的析出提供形核位置, 使 α 相无析出区消失, α 相尺寸达到纳米级; 合金 70% 冷变形样品经时效热处理后最高抗拉强度可达 1809 MPa, 此时还有 4% 的延伸率, 断裂方式为韧性断裂和脆性断裂混合模式。

关键词: TB9 钛合金; 冷变形; 时效热处理; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)03-1083-07

TB9 钛合金是一种高强高韧亚稳 β 钛合金, 钼当量为 16, 具有高的比强度、良好的耐腐蚀性能和可成型性, 因此被大量应用于制备航空用弹簧、紧固件以及石油化工运输管道^[1-4]。

冷变形是 β 钛合金塑性成型的一种重要手段, 在室温下, 利用合金的塑性, 使合金发生形状变化, 以获得合适的性能和组织^[5-9]。同时冷变形过程中引入的位错和亚结构等缺陷在合金中保存下来, 这些缺陷又会影响到后续时效热处理过程中析出相的分布和形貌, 对合金最终的力学性能产生重要影响^[10-13]。对于弹簧用 TB9 钛合金而言, 为使弹簧缠绕顺利进行, 特别是大截面尺寸 TB9 钛合金弹簧, 要求弹簧棒丝材具有低强度和高塑性的匹配^[14]。为使成型后弹簧具有优异的疲劳寿命, 成型后的 TB9 钛合金弹簧需经过合适时效热处理以得到较高的强度。

本研究采用冷旋锻加工固溶处理后的 TB9 钛合金棒材, 并对冷变形后棒材进行时效热处理, 系统研究了冷变形和时效热处理对 TB9 钛合金棒材组织和性能的共同影响。

1 实验

TB9 钛合金名义成分为 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (质量分数, %), 由真空自耗电弧炉 3 次熔炼制备铸锭, 经开坯、锻造、热轧以及固溶处理后扒皮和无心磨得到 $\phi 15$ mm 棒材。室温下对 $\phi 15$ mm TB9 合金棒

材进行 10%~70% 冷旋锻变形。固溶态以及不同冷变形量样品在管式马弗炉内进行 450 °C/8 h/空冷 (AC) 时效热处理。

采用 D8 Discover X 射线衍射 (XRD) 仪进行宏观织构以及物相分析, Cu K α 射线, 加速电压为 30 kV, 电流为 20 mA。试样经机械预磨和抛光后用体积比为 5 mL HF:10HNO₃:85 mL H₂O 的腐蚀液蚀刻, 使用 Axiovert200MAT 金相显微镜 (OM) 和 Tescan Maia3 扫描电子显微镜 (SEM) 观察显微组织。室温下采用配有 MakroXtens 全自动引伸计的 Zwick/Roll-Z150 电子万能试验机进行拉伸实验, 拉伸试样按 GB/T228.1-2010 进行加工, 拉伸横梁位移速率为 1 mm/min。使用 LM-247AT 显微硬度计测试维氏硬度, 载荷为 0.2 kN, 保载时间为 15 s, 取 10 个点的算数平均值作图。

2 结果与分析

2.1 冷变形过程中合金棒材显微组织的演变

图 1 为 TB9 钛合金棒材冷变形前后三维 OM 显微组织。如图 1a 所示, 未变形的试样中合金棒材沿纵截面和横截面均由平均晶粒尺寸为 ~ 40 μm 等轴晶组成。合金棒冷旋锻变形后 (图 1b~1d), 显微组织发生显著变化。随变形量的增加, 沿棒材纵截面晶粒逐渐发生偏转, 当变形量足够大 (图 1d) 时纵截面形成纤维状组织且晶界变得模糊不清; 横截面晶粒之间互相缠结, 形成旋涡状组织。比较可以发现, 冷旋锻变形与常规

锻造钛合金相似均形成沿横截面和纵截面各向异性的显微组织,造成冷变形后 TB9 钛合金棒材轴向和径向力学性能不同^[15]。

2.2 冷变形过程中合金棒材宏观织构的演变

TB9 钛合金棒材沿纵截面的 XRD 宏观织构演变如图 2 所示。未变形合金棒材沿纵截面并没有明显宏观织构存在,最高密度水平 $\{111\}<110>$ 指数仅为 3.35 (图 2a),说明固溶后样品各晶粒沿纵截面呈现出随机分布的状态。变形量 15% 时 $\{111\}<110>$ 织构强度增加,同时出现 $\{001\}<110>$ 和 $\{112\}<110>$ 织构 (图 2b)。冷变形量继续增大,当变形量达到 35% 和 70% 时 (图 2c 和 2d),宏观织构类型不再发生改变,织构密度水平指数增加, $\{001\}<110>$ 最大密度水平指数达到 9.60。

TB9 钛合金棒材沿横截面的 XRD 宏观织构演变如图 3 所示。未变形试样合金棒材沿横截面同样没有明显宏观织构存在,最高密度水平 $\{110\}<001>$ 织构指数也仅为 3.35 (图 3a)。尽管横、纵截面最大的织构密度水平指数相同,但织构类型不同。随着冷变形量的增加 $\{110\}<001>$ 织构类型不变,同时 15% 冷变形后出现 $\{111\}<112>$ 织构 (图 3b)。35% 和 70% 变形量合金组织也是由 $\{110\}<001>$ 和 $\{111\}<112>$ 织构组成,仅是最高密度水平指数略有增加达到 4.55 (图 3c 和 3d)。

通过图 2 与图 3 的对比后发现冷旋锻变形造成 TB9 钛合金棒材在横、纵截面形成不同的宏观织构类型,但是在横截面径向上的织构强度远远低于纵截面

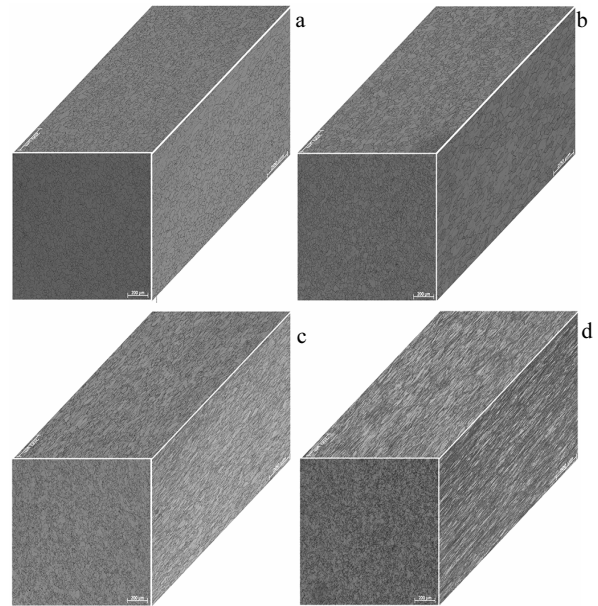


图 1 TB9 钛合金冷变形前后三维显微组织 OM 像
Fig.1 Three-dimensional OM images of TB9 titanium alloy before (a) and after cold deformation: (b) 10%, (c) 35%, and (d) 70%

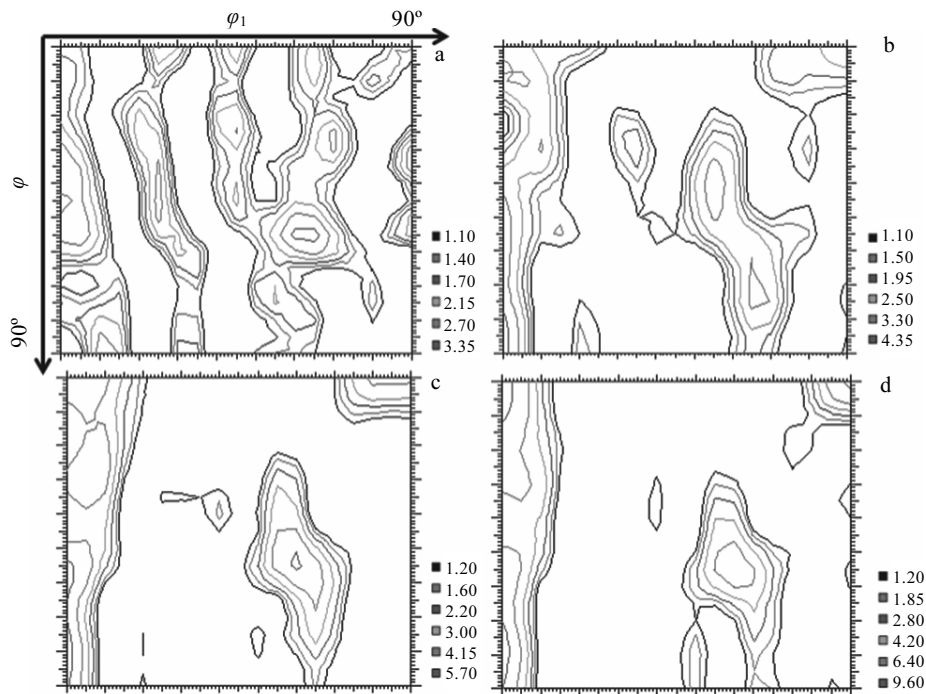


图 2 TB9 钛合金棒材纵截面冷变形前后取向分布函数图

Fig.2 Sections ($\phi_2=45^\circ$) of orientation distribution functions (ODFs) of TB9 titanium alloy longitudinal section before cold deformation (a) and after cold deformation with the rates of 15% (b), 35% (c), and 70% (d)

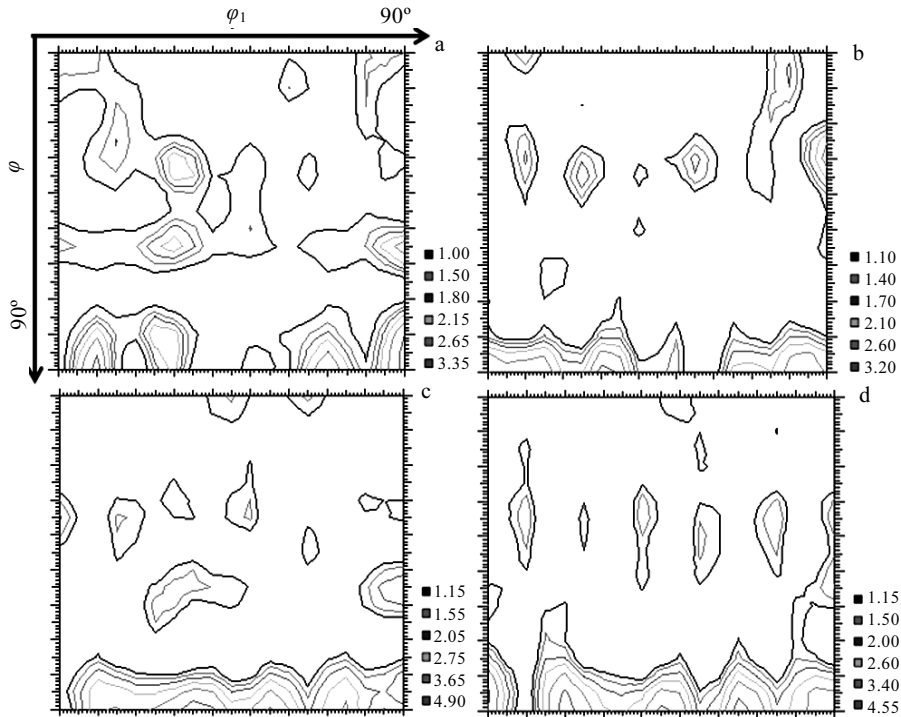


图 3 TB9 钛合金棒材横截面冷变形前后取向分布函数图

Fig.3 Sections ($\varphi_2=45^\circ$) of orientation distribution functions (ODFs) of TB9 titanium alloy cross section before cold deformation (a) and after cold deformation with rates of 15% (b), 35% (c), and 70% (d)

轴向的强度，说明冷旋锻变形对 TB9 钛合金棒材纵截面组织影响大于对横截面的影响。同时与本研究团队对 TB9 钛合金棒材纵截面轴向 SEM 电子背散射衍射 (EBSD) 微区内组织演变结果对比后发现在冷变形过程中微观与宏观组织的类型存在差异性，但当变形量足够大 (40%) 后沿纵截面轴向组织类型趋于一致且所有组织的取向均为 $\langle 110 \rangle$ [7]。造成这种现象的原因是多晶体材料中各晶粒的取向各不相同，在塑性变形时各晶粒的变形行为也会各不相同，造成不同微区内取向变化不同。因此，不同微区的组织类型与整体宏观组织之间会有一定的差异，但随着冷变形量的增加，取向各异的晶粒逐渐转成相同取向，因此大变形量下微观和宏观最终呈现出相同取向的组织类型。

2.3 冷变形过程中合金棒材显微硬度的变化

TB9 钛合金棒材横、纵截面显微硬度随冷变形量的变化如图 4 所示。随冷变形量增大，合金棒材横截面的显微硬度都不断增大，这是因为在塑性变形过程中合金晶粒得到细化，同时产生大量位错等缺陷，位错滑移距离变短，使得合金的显微硬度增大 [5,8]。15% 冷变形量前合金棒材纵截面显微硬度大于横截面显微硬度；15% 冷变形量之后合金棒材纵截面显微

硬度小于合金棒材横截面显微硬度。由图 1 显微组织以及图 2 和图 3 组织演变可得横纵截面组织和组织随着冷变形量的增大差异性也逐渐增大，显微硬度 (图 4) 也呈现出交替增大现象。因此，可以通过控制棒材不同截面的组织类型来调节和选择后续加工过程的取向，得到想要的力学性能及组织类型 [16]。

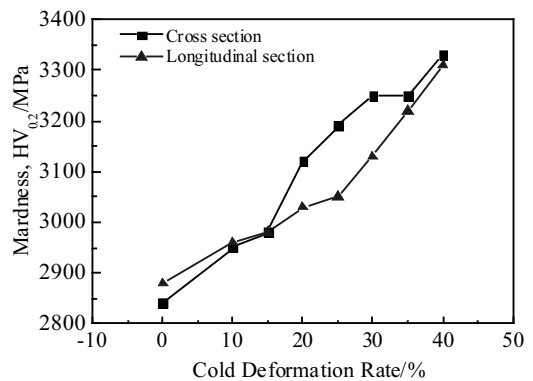


图 4 TB9 钛合金棒材横截面冷变形前后的显微硬度
Fig.4 Microhardness of TB9 titanium alloy for cross and longitudinal section before and after cold deformation

2.4 冷变形和时效热处理对合金棒材组织的影响

TB9 钛合金经过时效热处理后的 XRD 图谱如图 5 所示。从图 5a 中可以看出，时效后的试样均由 α 相和 β 相组成，冷变形后 β 相衍射峰由于晶格畸变明显右移并且宽化^[7]，在时效过程中随着冷变形量增加 β 相 (110) 衍射峰强度先降低后增加 (图 5b)，(200) 和 (211) 衍射峰逐渐减弱并消失，这是由于合金在冷旋锻过程中形成 $\langle 110 \rangle$ 取向织构造成的 (如图 2)。冷旋锻变形为 TB9 钛合金内部引入了高密度的非平衡缺陷提高了合金的自由能，从而相变驱动力增加，同时析出相易于在高密度缺陷处形核，使得 α 相在 β 相基体里面直接析出，并且冷变形后 α 相衍射峰的强度明显增加，说明 α 相的含量相较于未变形的试样增加。

图 6 是 TB9 钛合金 450 °C/8 h/AC 时效热处理前后的 SEM 显微组织。由图 6a 可以看出时效热处理前合金由单 β 相组成，晶界清晰可见，无任何 α 相的存在。在亚稳 β 钛合金中时效热处理后析出的 α 相通常作为硬化相使用，析出相的体积分数、尺寸和形貌等都会对合金的性能造成极大的影响^[17]。时效热处理后显微组织 (图 6b~6f) 显示合金由 α 相和 β 相共同组成，该结果与图 5 中 XRD 的结果相符合。在未冷变

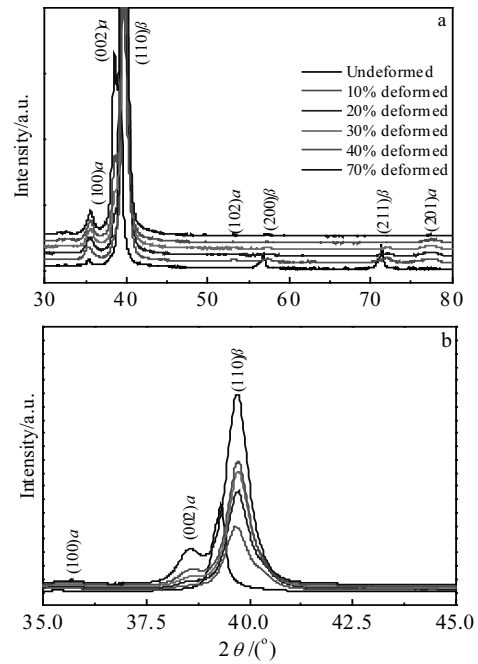


图 5 时效后 TB9 钛合金的 XRD 图谱
Fig.5 XRD pattern of the TB9 titanium alloy with aging heat treatment before and after cold deformation under 2θ from $30^\circ\sim 80^\circ$ (a) and $35^\circ\sim 45^\circ$ (b)

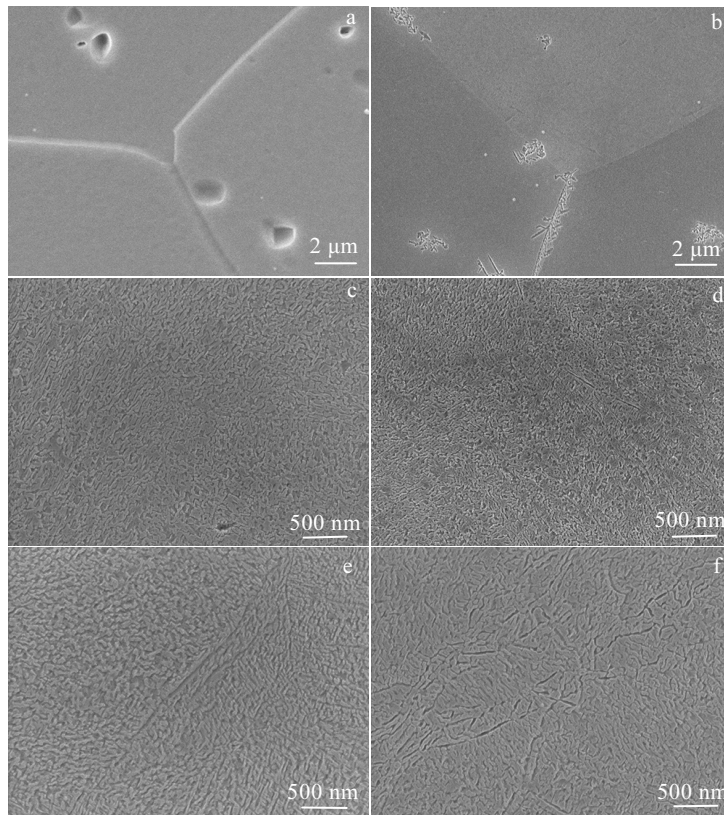


图 6 时效热处理前后 TB9 钛合金的 SEM 显微组织

Fig.6 SEM images of the TB9 titanium alloy: (a) before cold deformation and aging heat treatment; (b~f) after cold deformation with the rate of 0% (b), 10% (c), 25% (d), 35% (e), and 70% (f) and subsequent aging heat treatment

形的试样中(图6b),由于原始 β 晶界处能量较高,因此 α 相主要沿 β 晶界析出,同时少量 α 相在 β 晶粒内部随机形核和析出,出现大量的 α 相无析出区。 α 相无析出区相对于析出区来说是软区域,疲劳裂纹易于在这些区域萌生和扩展,因此消除 α 相无析出区对于提高合金的疲劳性能显得尤为重要^[18]。合金冷变形后(图6c~6f), α 相在 β 晶粒内部大量析出,整个试样内不再存在明显的 α 相无析出区。随着冷变形量的增加,试样内部亚晶界增加,亚晶内部的 α 相呈现出择优取向分布。变形量达到70%时(图6f),晶界模糊不清,但是部分沿晶界分布的 α 相尺寸增加。

图6与图1经过对比后发现,由于时效热处理的温度低于合金回复再结晶的温度,所以时效热处理前后合金的基体 β 相形貌并没有发生明显的变化,均是随着冷变形量的增大晶界变得模糊不清。而时效热处理后析出的针状 α 相的形貌和尺寸相较于未变形样品先降低,而达到纳米级,明显小于未冷变形样品内 α 相的尺寸。随着冷变形量的增大,由于缺陷数量增多, α 相的形核位置增加,析出所需要的时间缩短,使得在相同时效热处理时间下, α 相的尺寸再次增大,但是尺寸仍是局限在纳米级的尺度之内,小于未冷变形样品内部析出相的尺寸。

2.5 冷变形和时效热处理对合金棒材力学性能的影响

TB9钛合金棒材时效热处理后的室温拉伸应力-应变和性能曲线如图7和图8所示。可以看出,在相同时效热处理制度下,随着冷变形量的增大,合金的屈服强度(YS)和抗拉强度(UTS)均呈现出逐渐增大的趋势,10%冷变形后YS和UTS分别达到1410 MPa和1530 MPa,相较于未冷变形直接时效样品(YS=915 MPa,UTS=922 MPa)分别增长了495 MPa和608 MPa,增长率达到54%和66%。70%变形量后YS和UTS可以达到1787 MPa和1809 MPa,相较于未冷变形直接时效样品分别增长了872 MPa和887 MPa,增长率达到95%和96%。延伸率(EI)整体呈现下降的趋势,10%冷变形量后由22%下降为7%,但是15%后回升到9%,之后随着冷变形量的增大EI平稳下降,70%冷变形量后为4%。

根据TB9钛合金TTT(time-temperature-transformation)图可知,在低温下对合金进行时效热处理时,合金发生 $\beta \rightarrow \beta + \beta' \rightarrow \beta + \alpha$ 的两步相变过程,因此相较于未时效样品,合金450 °C/8 h/AC时效后由于如图6b所示 α 相的析出不均匀和不完全,并且 α 相的尺寸较大,YS和UTS仅仅提升25 MPa和26 MPa^[7, 19]。预冷变形后在TB9钛合金内部引入大量的位错,小角度晶界和亚晶结构等缺陷,引起合金点阵

畸变和晶格扭曲,在晶体内部存储大量的晶格畸变能,使得 β 相衍射峰明显右移并且宽化(图5),同时这些缺陷为 α 相的形核提供位置,也降低 α 相在形核过程中需要越过的能垒,促使在相同温度下时效热处理时 α 相的析出量增加并且析出相的形貌相较于未冷变形的样品更加细小、均匀(图6),也使得相变过程变为 $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ 一步相变。因此,10%冷变形后合金的强度便大幅度的增加,而70%冷变形后UTS可达1800 MPa以上^[8, 10-14, 20]。

随冷变形量的增大,合金的强度增加程度逐渐变缓,塑性的降低也变缓,15%冷变形时合金的EI相较于10%冷变形时有所增加。这是由于随着冷变形量的增大,缺陷的数量逐渐增加,同时很多位错堆积形成的亚晶界会形成高角度晶界,使得合金的晶粒得到细化,在位错密度增加的同时也不断发生湮灭,使得小角度晶界等缺陷数量维持在一个变化不大的范围^[7]。因此,随变形量的增大析出 α 相的体积分数变化

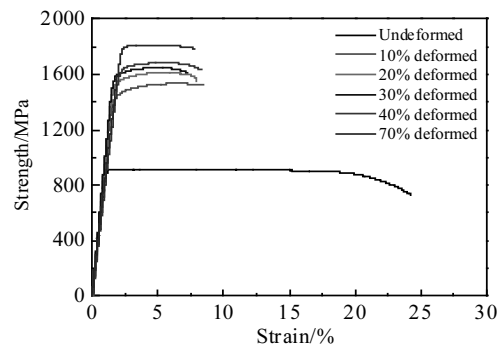


图7 TB9钛合金时效热处理后室温应力-应变曲线

Fig.7 Room temperature tensile stress-strain curves of TB9 titanium alloy after aging heat treatment

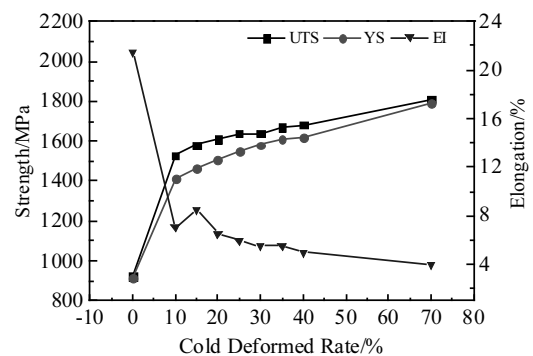


图8 冷变形和时效热处理对TB9钛合金室温拉伸性能的影响
Fig.8 Effect of cold deformation and aging heat treatment on room temperature tensile property of TB9 titanium alloy

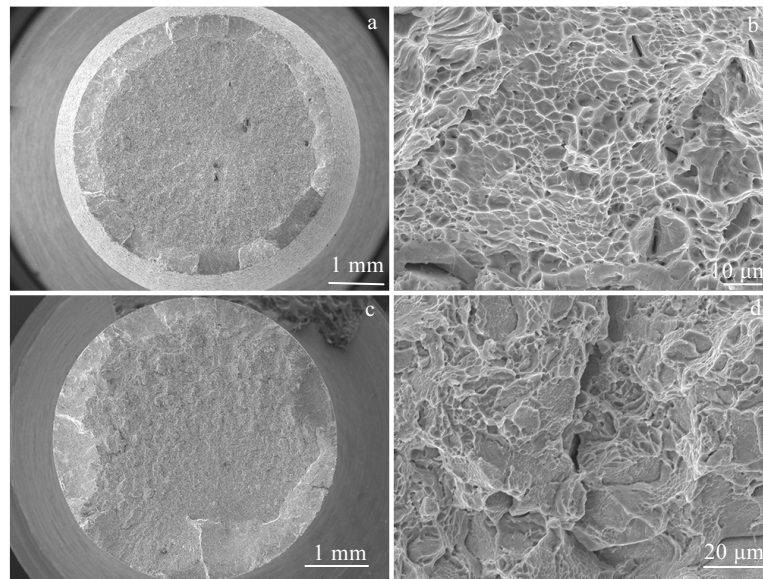


图 9 时效热处理后 TB9 合金室温拉伸断口形貌

Fig.9 Tensile fracture morphologies of TB9 titanium alloy after aging heat treatment: (a, b) before cold deformation; (c, d) after cold deformation with the rate of 70%

不大, 强度增加的趋势逐渐变缓。位错等缺陷在为 α 相形核提供位置的同时也会减少 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变的时间^[12], 使得部分 α 相如图 6f 所示尺寸长大。并且晶界 α 相由于变形量增大而析出的分支增多, 不连续性增加, 使得合金宏观塑性增加。同时晶界是裂纹扩展的主要阻力, 冷变形增大使得 β 相晶粒尺寸降低, 阻碍裂纹的产生和扩展, 提升合金的塑性^[17], 因此 15% 冷变形后 EI 增大之后继续缓慢下降, 70% 冷变形后还有 4%。

图 9 为 TB9 钛合金时效热处理后的室温拉伸断口形貌。未冷变形的试样宏观断口表现出典型的韧性断裂杯锥状形貌, 由剪切唇, 放射区和纤维区构成 (图 9a)。微观形貌由大而深的韧窝组成, 样品表面存在大量的微孔以及二次裂纹 (图 9b)。冷变形后的样品宏观形貌只由剪切唇和纤维区组成 (图 9c), 表面韧窝小而浅 (图 9d), 同时出现了大量的解理面和撕裂脊, 二次裂纹的长度增加, 呈现出韧性和脆性断裂混合的断裂模式。

3 结论

1) 冷旋锻变形使 TB9 钛合金沿棒材横纵截面形成不同的显微组织和织构类型, 显微硬度随变形量的增大而增大。

2) 时效热处理后 TB9 钛合金均由 α 相和 β 相组成。时效后冷变形样品中 β 相衍射峰宽化并右移。未变形试样时效后存在大量的 α 相无析出区, 冷变形过

程由于引入了大量的缺陷, 促进了 α 相的形核和析出, 使 α 相无析出区消失。

3) 冷变形试样时效热处理后合金的强度急剧增加, 同时塑性降低。随冷变形量的增大, 强度增加和塑性下降的趋势均变缓, 合金抗拉强度最高可达 1809 MPa 同时还有 4% 的延伸率。断裂方式由韧性断裂逐渐过度到韧性断裂和脆性断裂相混合的模式。

参考文献 References

- [1] Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys*[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003: 9
- [2] Yu K O, Crist E M, Pesa R *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2005, 14(6): 697
- [3] Wang Jian(王健), Huang Liuji(黄鋈杰), Jin Wei(金伟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(S1): 129
- [4] Xu X, Ba H B, Zhang Z Q *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(11): 2874
- [5] Xu T W, Li J S, Zhang F S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 682: 404
- [6] Luo Lijuan(罗丽娟), Zhou Lian(周廉), Yu Zhentao(于振涛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(5): 787
- [7] Ren Dechun(任德春), Su Huhu(苏虎虎), Zhang huibo(张慧博) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 45(5):

- 480
- [8] Xu Tiewei, Li Jinshan, Zhang Fengshou *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(3): 575
- [9] Gupta R K, Kumar V A, Gaur R *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2018, 27(9): 4405
- [10] Wan Mingpan, Zhao Yongqing, Zeng Weidong *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 619: 383
- [11] Song Zhenya(宋振亚), Sun Qiaoyan(孙巧艳), Xiao Lin(肖林) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 791
- [12] Chen Fuwen(陈福文), Zhang Xiaoyong(张晓泳), Zhou Kechao(周科朝). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(7): 1719
- [13] Huang Liujie(黄鋈杰), Wang Jian(王健), Zhang Huibo(张惠博) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metal*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(Z1): S11
- [14] Li Lei(李雷), Luo Binli(罗斌莉), Yang Hongjin(杨宏进) *et al.* *Titanium Industry Process*(钛工业进展)[J], 2012, 29(5): 30
- [15] Zhang J L, Tasan C C, Lai M L *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2015, 50: 5694
- [16] Park N J, Jin S J, Jea C W *et al.* *Solid State Phenomena*[J], 2005, 105: 213
- [17] Wang Xuemeng(王雪萌), Zhang Siqian(张思倩), Yuan Ziyao(袁子尧) *et al.* *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2017, 31(6): 409
- [18] Schmidt P, El-chaikh A, Christ H J. *Procedia Engineering*[J], 2010, 39(2): 1973
- [19] Schmidt P, El-chaikh A, Christ H J. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2011, 42A: 26
- [20] Chen Qiang(陈强), Wang Qingjuan(王庆娟), Wang Dingchun(王鼎春) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2016, 37(8): 29

Influence of Cold Deformation and Aging Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Property of TB9 Titanium Alloy

Ren Dechun^{1,2}, Liu Yujing¹, Zhang Huibo¹, Wang Jian¹, Jin Wei¹, Yang Rui¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

Abstract: The properties of titanium alloys can be improved by cold deformation and aging heat treatment. However, there are limited reports on the performance transformation of titanium alloys under the combination of cold deformation and aging heat treatment. In this work, the influence of prior cold deformation and the subsequent aging heat treatment on the phase types, α precipitation behaviors and the tensile properties of TB9 titanium alloy were studied by the X-ray diffraction, optical microstructure, scanning electron microscope and uniaxial tensile. The results show that longitudinal and cross section of the bars form different type macro textures through produced different microstructures and affect the microhardness. TB9 titanium alloy is consisted of α and β phases after aging heat treatment. With the increase of the cold deformation rate, the tensile strength is increased and the ductile is reduced. Due to the defects during the cold deformation process, the precipitation free zones disappear in cold deformation samples and the maximum tensile strength reaches 1809 MPa with an elongation of 4%.

Key words: TB9 titanium alloy; cold deformation; aging heat treatment; microstructure; mechanical property

Corresponding author: Jin Wei, Ph. D., Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971956, E-mail: wjin@imr.ac.cn