

TB17 钛合金两相区等温时效析出行为研究

信云鹏, 朱知寿, 王新南, 商国强, 祝力伟, 李明兵, 李 静, 刘格辰

(中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘 要: 采用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)和透射电子显微镜(TEM)研究了亚稳 β 钛合金 TB17 在 $\alpha + \beta$ 两相区固溶处理后的等温时效析出行为, 并分析了次生 α 相的析出位置、尺寸、形态。结果表明: TB17 钛合金在 350 °C 等温时效时, 发生 $\beta \rightarrow \omega$ 相变, ω 相呈椭圆状, 尺寸在 3~5 nm 之间; 在 450 °C 和 550 °C 等温时效过程中, 主要发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变。 α 相首先在亚晶界和亚晶缺陷处形核并长大, 最后形成细小的棒状 α 相, 并且两相区固溶时所保留的大量亚晶界加快了时效过程中次生 α 相的析出响应。

关键词: TB17 钛合金; 等温时效; 次生 α 相

中图分类号: TG166.5; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2020)03-010-05

Study on Isothermal Aging Precipitation Behavior of TB17 Titanium Alloy in $\alpha + \beta$ Region

Xin Yunpeng, Zhu Zhishou, Wang Xinnan, Shang Guoqiang, Zhu Liwei, Li Mingbing, Li Jing, Liu Gechen

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

Abstract: X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM) and transmission electron microscope (TEM) techniques were used to study the isothermal aging behavior of the metastable β -titanium alloy TB17 after solution treatment in the $\alpha + \beta$ phase region. The precipitation location, size and morphology of secondary α phase were analyzed. The results show that when aging at 350 °C, the $\beta \rightarrow \omega$ phase has taken place, and the ω phase is elliptical in size between 3 nm and 5 nm. When aging at 450 °C and 550 °C, the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation mainly occurs. The α phase first nucleates and grows at the subgrain boundary and the subgrain defects, and finally forms a fine lamellar α phase, and due to the existence of a large number of subcrystals, the precipitation response time during aging is reduced.

Key words: TB17 titanium alloy; isothermal aging; secondary α phase

钛及钛合金具有密度低、比强度高、耐腐蚀性优良等特点, 被广泛应用于航空航天领域^[1-3]。为了满足新一代飞机对高强度材料的需求, 国内外研究机构开发了大量新型钛合金^[4-6]。其中, 亚稳 β 钛合金具有良好的淬透性, 可以通过固溶和时效热处理获得较高的强度并且保持良好的塑韧性匹配而受到广泛关注^[7-10]。目前, 高强钛合金仍然以亚稳 β 钛合金为主^[11-12], 如 β -21S、Ti1023、Ti-55531 等, 强度级别基本集中在 1 100~1 250 MPa 之间^[13-15]。

亚稳 β 钛合金经过固溶时效后, 在基体上会析出细小次生 α 相, 次生 α 相的尺寸、形态、分布状

况和体积分数对强度和延伸率等性能有显著影响^[16-18]。常辉等人^[19]研究了 Ti-B19 合金等温时效过程中的组织演变和生长机理, 发现在 450 °C 以下等温时效时, 次生 α 相在 β 晶粒内部发生不均匀形核; 在 500 °C 以上等温时效时, 次生 α 相在晶内与晶界处同时析出, 晶内析出的次生 α 相呈细长针状, 晶界处呈相互平行状。Dehghan-Manshadi 等人^[20]研究了 Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr 合金在低温时效过程中 α 相的形态变化, 发现 α 相在 ω 相上预先形核的现象, 并且 α 相形态随时效时间的延长会有较大的变化。因此, 研究钛合金固溶后的等温时效析出行为对于提高合金强度, 形成良好的塑韧性匹配具有十分重要的意义。

TB17 是我国研发的新型亚稳 β 钛合金, 该合金

经过固溶时效热处理后抗拉强度可以达 1 350 MPa, 断裂韧性超过 $50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 具有良好的塑韧性匹配。该合金中加入了较多的 β 稳定元素, 其相变过程较为复杂。目前对该合金的研究主要集中在单相区固溶后的晶粒长大动力学和等温时效析出行为等方面, 鲜有关于该合金在 $\alpha + \beta$ 两相区固溶后等温时效的研究报道。本研究对两相区固溶后的 TB17 钛合金进行时效处理, 分析时效温度和保温时间对次生 α 相形态、尺寸、数量和分布的影响, 研究结果对于了解该合金的相变规律十分重要, 并且在 $\alpha + \beta$ 两相区对 TB17 钛合金进行固溶时效热处理是其工程应用中的主要热处理方式之一, 具有较强的工程指导意义。

1 实验

实验原材料为经过 3 次真空自耗电弧熔炼得到的 TB17 钛合金铸锭, 名义成分为 Ti-4.5Al-6.5Mo-2Cr-2.6Nb-2Zr-1Sn。铸锭经高温开坯锻造、两相区终锻后成为 $\phi 220 \text{ mm}$ 的棒材, 其显微组织为典型的双态组织, 组织中有大量的等轴状初生 α 相, 如图 1 所示。用金相法测得合金相变点为 $842 \text{ }^\circ\text{C}$ 。用电火花线切割机从棒材上切割 $\phi 10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的热处理试样。

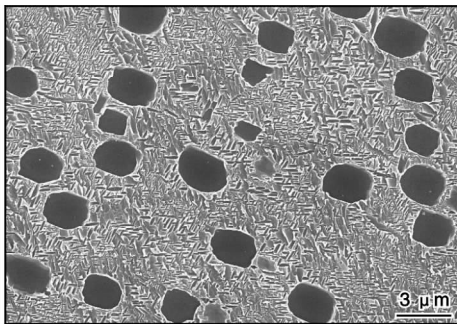


图 1 TB17 钛合金棒材的显微组织

Fig. 1 Microstructure of TB17 titanium alloy bar

将试样置于马弗炉(控温精度 $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$)中进行固溶和时效热处理。首先进行 $812 \text{ }^\circ\text{C} \times 30 \text{ min/AC}$ 固溶处理, 然后分别在 350 、 450 、 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行等温时效处理, 保温时间从 1 min 到 16 h, 水冷。

采用 FEI Nava SEM 450 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 进行显微组织观察。样品用自动抛光机抛光, 然后在 $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O}) = 10:7:83$ 的腐蚀液中进行腐蚀处理。采用 FEI Titan-Themis 透射电子显微镜 (TEM) 对析出相进行表征和分析。TEM 样品采用双喷法制备: 首先用电火花线切割机从热

处理后的 TB17 钛合金试样上切割 $\phi 5 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ 薄片, 用砂纸打磨至 $50 \text{ } \mu\text{m}$ 后, 裁出直径 3 mm 的圆片; 然后采用 $V(\text{CH}_3\text{OH}):V(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}):V(\text{HClO}_4) = 7:12:1$ 的腐蚀液, 经过双喷电解减薄制得 TEM 样品, 电压 20 V, 温度 253 K。采用布鲁克 D8 ADVANCE X 射线衍射仪进行物相分析, 阳极靶材选用 Co 靶, 管电流 40 mA, 管电压 40 kV。

2 结果和讨论

2.1 350 $^\circ\text{C}$ 等温时效

在透射电子显微镜观察中, 能够在 β 衍射斑点之间观察到较暗的 ω 相条纹, 表明 ω 相较小, 无法用暗场像观察到 ω 相形貌。图 2a 是 TB17 钛合金在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 等温时效 4 h 后的高分辨透射电子显微镜明场像, 图 2b 是对应的傅里叶变换得到的衍射斑点。 β 相的电子束入射方向是 $[011]$, ω 相衍射斑点在 β 相衍射点之间, 电子束入射方向为 $[100]$ 。从图 2 可以观察到 ω 相的尺寸为 $3 \sim 5 \text{ nm}$, 呈椭圆状分布在 β 基体上。表明 TB17 钛合金在两相区固溶后, 在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 等温时效过程中发生了 $\beta \rightarrow \omega$ 相变。

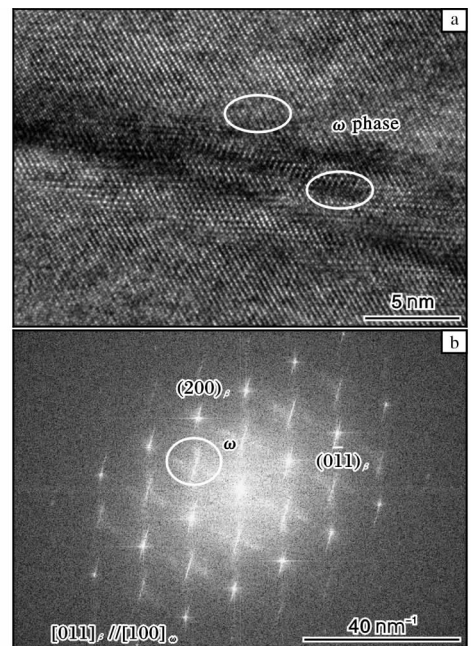


图 2 TB17 钛合金在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 等温时效 4 h 后的高分辨透射电子显微镜明场像及对应的快速傅里叶变换图

Fig. 2 TEM images of TB17 titanium alloy isothermally aged at $350 \text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h: (a) HRTEM bright-field image; (b) the corresponding fast Fourier transformation (FFT)

2.2 450 °C 等温时效

图3是TB17钛合金在450 °C等温时效不同时间后的XRD图谱。从图3可以看出, TB17钛合金经过两相区固溶热处理后, 存在 α 衍射峰, 这是由于

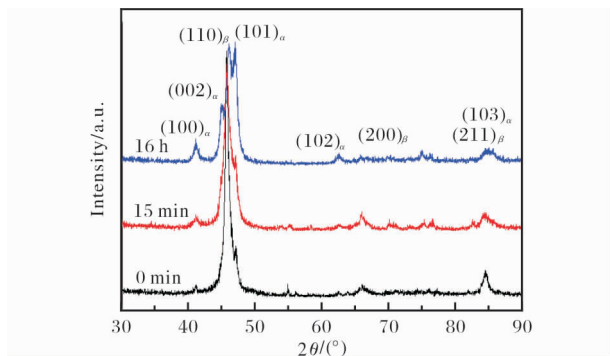


图3 TB17钛合金在450 °C等温时效不同时间后的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of TB17 titanium alloy isothermal aged at 450 °C for different time

固溶处理后 β 基体上存在初生 α 相。经过15 min等温时效后, 在 41° 处的 $(100)_\alpha$ 衍射峰变得尖锐, 衍射峰的半高宽也逐渐增加, 47° 处的 $(101)_\alpha$ 衍射峰的强度逐渐增加。此外, 其他位置也有更多的 α 相特征峰出现, 说明在450 °C保温15 min后, 发生了 $\beta \rightarrow \alpha$ 转化, 开始析出 α 相。等温时效16 h后, 随着更多次生 α 相的析出, 在XRD图谱中可以清晰地观察到 α 相特征峰。

图4是TB17钛合金在450 °C分别等温时效15 min和16 h后的FESEM照片。从图4可以看出, 等温时效15 min后, 基体上析出细长针状的次生 α 相, 在晶界位置析出的次生 α 相呈彼此平行状分布。等温时效16 h后, 析出的次生 α 相均匀分布在 β 基体上, 其形态由15 min时的细长针状变为短棒状, 长径比减小, 并且可以观察到次生 α 相在亚晶界周围呈彼此平行状析出。

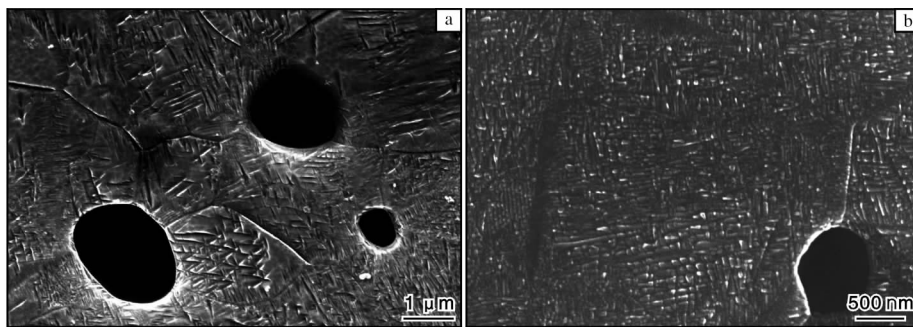


图4 TB17钛合金在450 °C等温时效不同时间后的FESEM照片

Fig. 4 FESEM images of TB17 titanium alloy isothermal aged at 450 °C for different time: (a)15 min; (b)16 h

TB17钛合金在450 °C等温时效不同时间后, 采用透射电子显微镜对次生 α 相析出过程进行分析, 结果见图5。等温时效10 min后, 在 β 基体上可观察到析出的细针状次生 α 相。等温时效4 h后, β 基体上析出的次生 α 相明显增多, 说明随着时效时间

的延长, 次生 α 相增多。图5c是5a圆圈位置的选区衍射斑点图。根据析出相形态和选区电子衍射斑点的计算标定, β 基体的电子束入射方向为 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, 析出相为密排六方结构的 α 相, 其电子束入射方向为 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 。

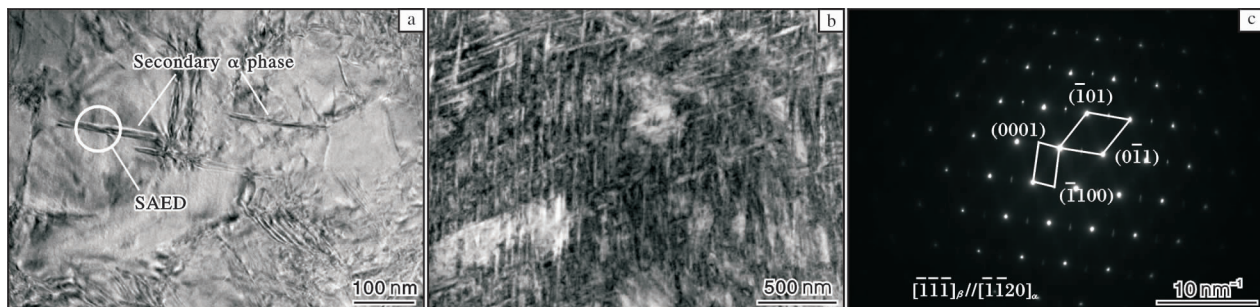


图5 TB17钛合金在450 °C等温时效不同时间后的TEM照片及选取电子衍射图

Fig. 5 TEM images of TB17 titanium alloy isothermal aged at 450 °C: (a)isothermal aged for 10 min; (b)isothermal aged for 4 h; (c)selecting area electron diffraction(SAED) of the circle position in fig.5a

2.3 550 °C 等温时效

图6是TB17钛合金在550 °C等温时效不同时间后的XRD图谱。从图6可以观察到,时效5 min后,41°处的 $(100)_\alpha$ 衍射峰和47°处的 $(101)_\alpha$ 衍射峰变得尖锐,半高宽度增加。这表明等温时效过程中发生了 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变,且等温时效进行5 min时次生 α 相已经开始在 β 基体上析出。

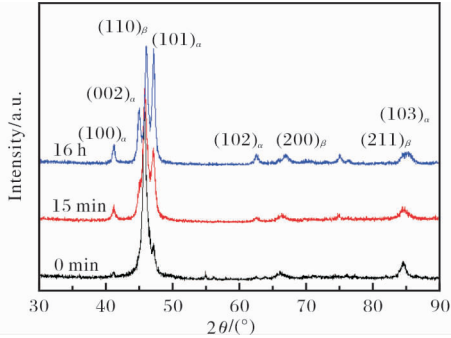


图6 TB17钛合金经550 °C等温时效不同时间后的XRD图谱
Fig. 6 XRD patterns of TB17 titanium alloy isothermal aged at 550 °C for different time

图7为TB17钛合金在550 °C等温时效不同时间后的FESEM照片。从图7可以观察到,等温时效5 min后亚晶界上有许多彼此平行状析出物,说明次生 α 相首先从亚晶界位置开始析出,并逐渐生长到晶粒内部。析出的次生 α 片层厚度约为20 nm。

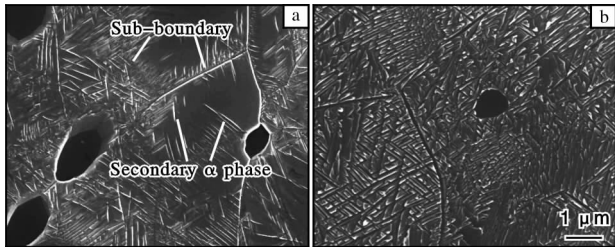


图7 TB17钛合金在550 °C等温时效不同时间后的FESEM照片
Fig. 7 FESEM images of TB17 titanium alloy isothermal aged at 550 °C for different time; (a) 5 min; (b) 16 h

随着时效时间的延长,次生 α 相开始在晶粒内部析出和生长。保温16 h后,次生 α 相片层厚度增加到28 nm,并且长度减小。这是因为次生 α 相的生长是一个扩散过程,保温时间增加,次生 α 相数量增加,并相互接触、抑制生长。为了降低界面能,次生 α 相变粗,长径比减小,由细长针状变为短棒状。与450 °C等温时效析出相比,在550 °C等温时效过程中析出的次生 α 相片层较厚,长度较大。这是因为在550 °C保温时,温度较高,温度梯度较小,

形核质点相对较少,并且扩散速率更快,次生 α 相具有较大的生长空间。又由于亚晶界的存在,晶体中有更多的形核质点,在时效析出过程中促进了晶粒中 α 相的均匀析出,有利于提高合金的均匀性。

图8为TB17钛合金在550 °C等温时效不同时间后的TEM照片及选取电子衍射图。从图8可以看出,在550 °C等温时效5 min后,析出相呈细长针状分布在 β 基体上;等温时效4 h后,析出相已经覆盖整个 β 基体。表明在550 °C等温时效后,发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变,且随着时效时间的延长,析出的次生 α 相增多。图8c是图8a圆圈位置的选区电子衍射图。据析出相形态和选区电子衍射斑点的计算标定, β 基体的电子束入射方向为 $[011]_\beta$,析出相为具有六方结构的 α 相,其电子束入射方向为 $[001]_\alpha$ 。

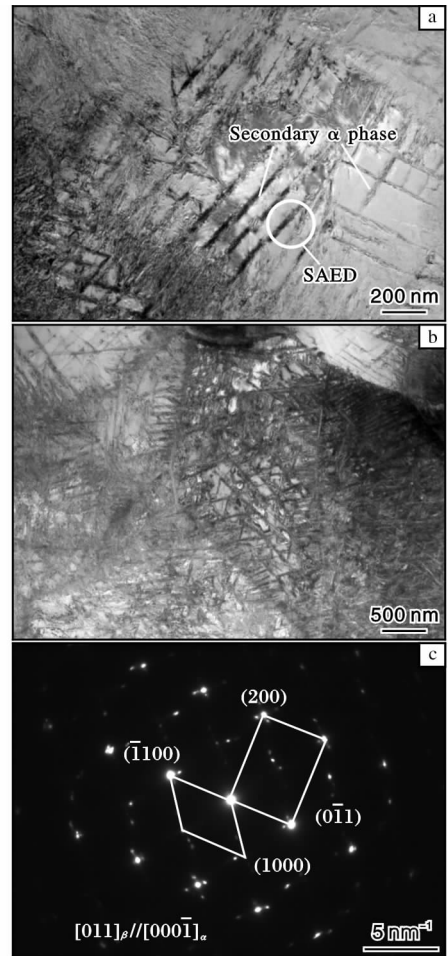


图8 TB17钛合金在550 °C等温时效不同时间后的TEM照片及选取电子衍射图
Fig. 8 TEM images of TB17 titanium alloy isothermal aged at 550 °C: (a) isothermal aged for 5 min; (b) isothermal aged for 4 h; (c) selecting area electron diffraction (SAED) of the circle position in fig. 8a

3 结 论

(1) TB17 钛合金在 $\alpha + \beta$ 两相区固溶后, 经 350 °C 等温时效 4 h, 发生了 $\beta \rightarrow \omega$ 相变, 形成的 ω 相尺寸在 3 ~ 5 nm 之间, 呈椭圆状分布在 β 基体上。

(2) TB17 钛合金在 $\alpha + \beta$ 两相区固溶后, 经 450 °C 和 550 °C 等温时效, 发生了 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变, 次生 α 相首先在晶界和亚晶界周围呈彼此平行状析出, 且温度较低时析出的次生 α 相更为细小。同时, 大量亚晶界的存在为 α 相析出提供了形核质点, 促进了析出相的均匀分布。

(3) 随着等温时效时间的延长, 次生 α 相数量增加, 次生 α 相相互接触、抑制, 为降低界面能, 长径比减小, 由细长针状逐渐变为短棒状。

参考文献

- [1] Lenain A, Clément N, Jacques P J, et al. Characterization of the α phase nucleation in a two-phase metastable β titanium alloy[J]. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 2005, 14(6): 722 – 727.
- [2] Sun F, Zhang J Y, Marteleur M, et al. Investigation of early stage deformation mechanisms in a metastable β titanium alloy showing combined twinning-induced plasticity and transformation-induced plasticity effects[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(17): 6406 – 6417.
- [3] Xiao J F, Nie Z H, Tan C W, et al. Effect of reverse β -to- ω transformation on twinning and martensitic transformation in a metastable β titanium alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 759: 680 – 687.
- [4] Liu C M, Wang H M, Tian X J, et al. Microstructure and tensile properties of laser melting deposited Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe near β titanium alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 586: 323 – 329.
- [5] Smerd R, Winkler S, Salisbury C, et al. High strain rate tensile testing of automotive aluminum alloy sheet[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2005, 32(1–4): 541 – 560.
- [6] Yao T T, Du K, Wang H L, et al. In situ scanning and transmission electron microscopy investigation on plastic deformation in a metastable β titanium alloy[J]. *Acta Materialia*, 2017, 133: 21 – 29.
- [7] 陈福文, 张晓泳, 周科朝. 冷轧对 Ti-55531 组织特征及时效行为和力学性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(7): 1719 – 1723.
- [8] Chen Y Y, Du Z X, Xiao S L, et al. Effect of aging heat treatment on microstructure and tensile properties of a new β high strength titanium alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 586: 588 – 592.
- [9] Ng H P, Douguet E, Bettles C J, et al. Age-hardening behaviour of two metastable beta-titanium alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 527(26): 7017 – 7026.
- [10] Zhan H Y, Ceguerra A, Gui W, et al. Precipitation of string-shaped morphologies consisting of aligned α phase in a metastable β titanium alloy [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 2038.
- [11] Wen J, Main N, Fleury E. Effect of hydrogen-deformation interactions on recrystallization of β -21S titanium alloys [C]//Venkatesh V, Pilchak A L, Allison J E. *Proceedings of the 13th World Conference on Titanium*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2016: 275 – 280.
- [12] Li X, Zhao P, Niu Y S, et al. Influence of finish milling parameters on machined surface integrity and fatigue behavior of Ti1023 workpiece [J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2016, 91(1–4): 1 – 11.
- [13] 陈威, 孙巧艳, 肖林, 等. 时效工艺对 Ti1023 合金微观组织和力学性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(4): 708 – 713.
- [14] Huang X, Cuddy J, Goel N, et al. Effect of heat treatment on the microstructure of a metastable β -titanium alloy[J]. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 1994, 3(4): 560 – 566.
- [15] Jones N G, Dashwood R J, Jackson M, et al. β phase decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(13): 3830 – 3839.
- [16] Balachandran S, Kashiwar A, Choudhury A, et al. On variant distribution and coarsening behavior of the α phase in a metastable β titanium alloy [J]. *Acta Materialia*, 2016, 106: 374 – 387.
- [17] Ren Y, Wang F C, Tan C W, et al. Effect of shock-induced martensite transformation on the postshock mechanical response of metastable β titanium alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 578: 547 – 552.
- [18] Song M, He S Y, Du K, et al. Transformation induced crack deflection in a metastable titanium alloy and implications on transformation toughening [J]. *Acta Materialia*, 2016, 118: 120 – 128.
- [19] 常辉, 曾卫东, 罗媛媛, 等. 近 β 型钛合金 Ti-B19 时效过程中的相变及显微组织[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 20(8): 1389 – 1392.
- [20] Dehghan-Manshadi A, Dippenaar R J. A matrix analysis of the rotation in crystals[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2011, 528(3): 1833 – 1839.