

钛合金 $\alpha+\beta/\beta$ 转变温度测定的金相法与差热分析法对比研究

陈绍楷, 田弋纬, 常璐, 苗壮, 夏金华

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 以 α 型钛合金 TA7、 $\alpha+\beta$ 型两相钛合金 TC4 及近 β 型钛合金 Ti-1023 为例, 对比研究了金相法和差热分析法测定钛合金 $\alpha+\beta/\beta$ 相转变温度的一致性问题。结果表明: α 型钛合金 TA7 发生相变时, DSC 曲线上产生 1 个明显的吸热峰, 其涉及的温度范围约 60 °C, 当定义 DSC 曲线的一阶导数的峰值为相变温度时, 所测得的相变温度与金相法的很接近; $\alpha+\beta$ 型两相钛合金 TC4 和近 β 型钛合金 Ti-1023 发生相变时, DSC 曲线仅表现为基线偏移, 涉及的温度范围 10~15 °C, 由 DSC 曲线一阶导数峰值定义的相变温度与金相法符合得很好。

关键词: 钛合金; 相变温度; 差热分析

中图分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-1916-04

钛合金的 $\alpha+\beta/\beta$ 相转变温度指热平衡状态下 α 相刚好完全转变成为 β 相的温度, 该温度是确定合金加工和热处理工艺的基本参数。同一牌号的钛合金由于成分的波动尤其是间隙元素含量的不同, 使得不同批次的产品之间相变温度可相差 20~40 °C, 甚至更高。工业生产上为了使不同批次的同牌号产品具有相近的显微组织和力学性能, 对每一批次钛材均测定其 $\alpha+\beta/\beta$ 转变温度, 并据此制订具体的加工工艺参数^[1]。

钛合金相变点的测定有金相法和物理分析法(如电阻法、热膨胀法等)两类^[2]。金相法一般是在钛合金理论相变温度附近每隔 5 °C 或 10 °C 热处理 1 个样品, 在金相显微镜下观察到无剩余 α 相的试样, 将该试样热处理温度低 5 °C 的温度计为钛合金的 $\alpha+\beta/\beta$ 相转变温度。金相法由于直观、形象、可靠而在钛材工业生产上获得广泛应用, 其缺点是周期长成本高。为了缩短测试时间提高生产效率, 人们一直试图采用一种方便、快速、可靠的方法来替代金相法。差热分析法就是一种有效的测试钛合金相变温度的方法。尤其是近些年高灵敏度高温 DSC 的发展使得高温下测试弱的固态相变的可靠性进一步提高。事实上, 航空航天工业部于 1992 年同时发布了金相法和差热分析法 2 个测试钛合金相变温度的标准^[3,4]。本文参考这 2 个标准, 对比研究高温 DSC 法和金相法测试钛合金相变温度的一致性。

1 实验

实验对象为 3 种合金: α 型钛合金 TA7、 $\alpha+\beta$ 型两相钛合金 TC4 及近 β 型钛合金 Ti1023。合金有 2 种状态: 铸态和锻棒。

金相法使用的热处理炉为程序控制管式电阻炉, 实验前将炉温仔细校准至 ± 1 °C 范围。为确保热处理温度的准确可靠, 每次处理样品时, 样品的放置位置均固定不变。先将温度升至指定的热处理温度, 待炉温稳定后将样品放入指定位置, 待温度稳定后保温 0.5 h, 然后迅速将样品放入室温的水中淬火。每个合金均在其理论相变温度范围内每隔 5 °C 热处理 1 个样品, 每个合金处理 3~5 个样品。淬火后的样品采用机加工方法将表面去掉约 2 mm 厚, 以避免氧化造成富 α 相对测定结果产生影响。样品经研磨、抛光与腐蚀后, 采用光学显微镜在 200 倍或 500 倍下观察剩余 α 相的分布并照相。

实验所用热分析仪为 METTLER 公司新推出的 TGA/DSC1 同步热分析仪。仪器最高测试温度 1600 °C。测试前系统温度采用 In、Zn、Al、Au 和 Pd 5 个高纯标准金属进行反复仔细的校准, 直到 Au 标样熔点的测定值在理论值 1064.2 ± 1 °C 范围内。测定使用容积为 150 μL 的大号 Al_2O_3 坩埚, 先用空坩埚测试一遍空白曲线, 升温速率 10 °C/min, 高纯 Ar 气保护 50 mL/min。测试样品为直径 $\phi 6$ mm、厚 1~2 mm 的圆片, 在上述相同条件下测试样品并自动扣除空白部分而得到样品的实验曲线。每个样品连续测试 2 遍, 若重复

收到初稿日期: 2008-11-25; 收到修改稿日期: 2009-09-15

作者简介: 陈绍楷, 男, 1969 年生, 博士, 西北有色金属研究院材料分析中心, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86230647, E-mail: skchen@c-nin.com

性不好可测第 3 遍，一般以第 2 遍的为准。

2 结果与讨论

2.1 α 型钛合金的相变点测定

TA7 合金名义成分为 Ti-5Al-2.5Sn，为全 α 型钛合金。图 1 给出了该合金分别在 1025，1030 和 1035 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后的金相照片。从图 1a 和 1b 可看出，在 1025 和 1030 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的样品中 β 相晶粒内存在短棒状 α 相。由于合金为铸态，这些短棒状 α 相是由铸态中片状 α 逐渐转变为 β 后剩下的，故仍与基体 β 保留晶体取向关系，排列整齐；此外，晶界也有不规则的剩余 α 相存在；而在 1035 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后的样品中晶内和晶界均无 α 相残余。根据 HB6623.2-92^[3] 标准，把初生 α 相含量小于 3% 的试样所代表的温度确定为 $\alpha+\beta/\beta$ 转变温度，可以判定本实验所测 TA7 合金的相转变温度为 1030 $^{\circ}\text{C}$ 。

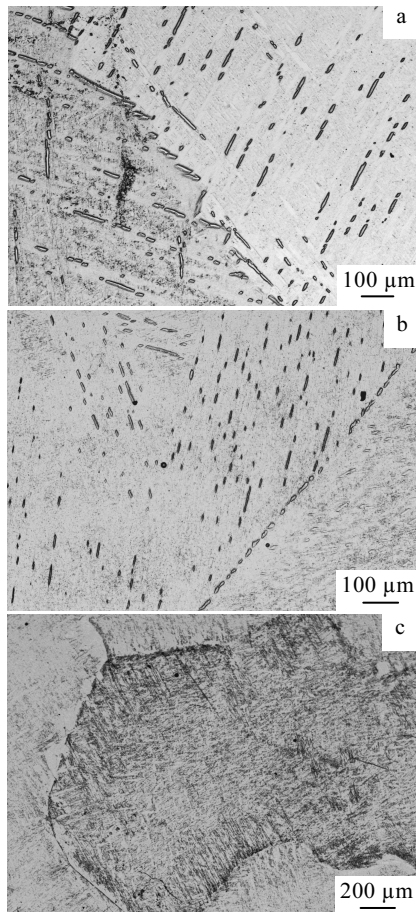


图 1 TA7 α 型钛合金不同温度热处理淬火的金相照片

Fig.1 Optical metallographs of α titanium alloy TA7 after heat treatment at different temperatures and then quenched to water: (a) 1025 $^{\circ}\text{C}$, (b) 1030 $^{\circ}\text{C}$, and (c) 1035 $^{\circ}\text{C}$

图 2 为 TA7 合金 2 次测定的 DSC 曲线。2 次测定的曲线重复性很好，认为测试结果有效。曲线上有 1 个很宽的、明显的吸热峰存在，该峰的范围跨越 970~1030 $^{\circ}\text{C}$ ，因此首要的问题是怎样从该峰上确定相转变温度。采用高纯金属标样熔点校准仪器温度时一般以吸热峰的 Onset 值作为熔点，图 3 为高纯 Au 的 DSC 曲线。对于钛合金而言，若以图 2 中吸热峰的 Onset 值作为相变温度，其值约 980 $^{\circ}\text{C}$ ，与金相法实测值 1030 $^{\circ}\text{C}$ 相差太远。事实上，钛合金的 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 转变是一个持续的过程，随温度的升高不断由 α 相转变为 β ，到接近转变温度时全部 α 转变为 β ，这与纯金属熔化或同素异构转变过程中金属温度保持恒定不变不同，因此不能以 Onset 温度定义为钛合金的相变温度，因为这仅是转变的开始，需要测定的是转变完成的温度。为此，HB6623.1-92 将 DTA 曲线对温度的一阶导数的峰值定义为钛合金 β 转变温度。图 2 中给出了 DSC 曲线的一阶导数，峰值温度约为 1026.5 $^{\circ}\text{C}$ ，与金相法测定的 1030 $^{\circ}\text{C}$ 很接近。在下面的实验中也探讨了这种定义的有效性。

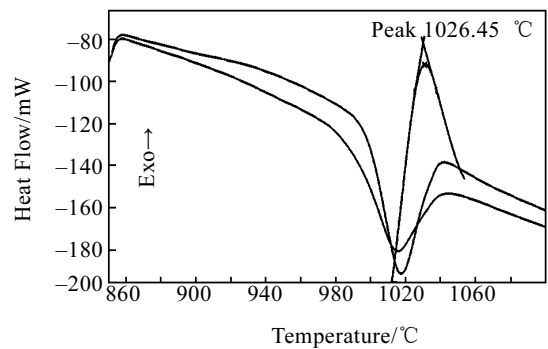


图 2 TA7 合金两次测定的 DSC 曲线及相变点附近的一阶导数
Fig.2 DSC curves of TA7 alloy and the corresponding first order derivative (notation: specimen 187.97 mg)

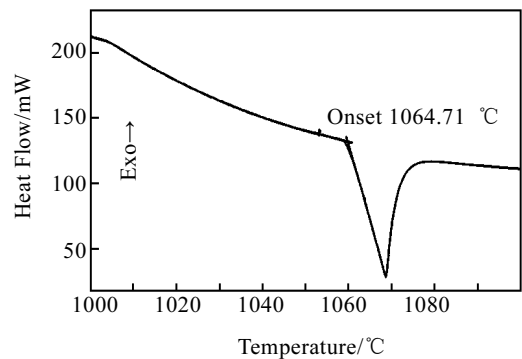


图 3 高纯 Au 标样的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of high purity Au curve (notation: specimen 50.75 mg)

2.2 $\alpha+\beta$ 型钛合金相变点的测定

TC4 合金为最常用的 $\alpha+\beta$ 型两相钛合金之一。

图 4 给出了 TC4 合金铸锭和锻棒 2 种状态下分别在 980、985 °C 热处理后样品的金相照片。经 985 °C 处理的 2 种样品均无剩余 α 相，而经 980 °C 处理后的样品中均有 α 相，不过由于样品起始状态不同， α 相形貌也不同。铸锭经 980 °C 热处理后残余 α 相仍与基体 β 相间保持晶格关系，为短棒状；而锻棒经 980 °C 热处理后，残余 α 相已趋于等轴化，因为锻造过程中晶粒破碎，已打乱了 α 与 β 相间的晶体学关系。金相法表明所测定的 TC4 合金相变温度为 980 °C。

图 5 为 TC4 合金锻棒的 DSC 测试曲线。两次测试曲线重复性很好，结果有效。与上面的 TA7 合金测试结果相比，TC4 相转变的 DSC 信号很弱，仅表现为基线迁移，同时基线迁移的范围仅涉及 10~15 °C，因此可以预计对 TC4 而言，DSC 所测相变温度与金相法具有更好的一致性。DSC 曲线一次导数的峰值温度约 983 °C，这与金相法显示的 α 相刚好完全消失的温度介于 980~985 °C 之间确实符合得相当好。

2.3 近 β 型钛合金相变点的测定

Ti-1023 合金名义成分为 Ti-10V-2Fe-3Al，为一种典型的近 β 型钛合金。在 β 相区固溶处理后有大量亚稳定 β 相，时效后析出一定量 α 相。图 6 给出了 Ti-1023 合金锻棒分别在 805、810 °C 热处理后的金相照片。805 °C 热处理的样品中存在细小的颗粒状 α 相，而 810 °C 处理后无残余 α 相，因此判定该 Ti-1023 合金的 β 转变温度为 805 °C。

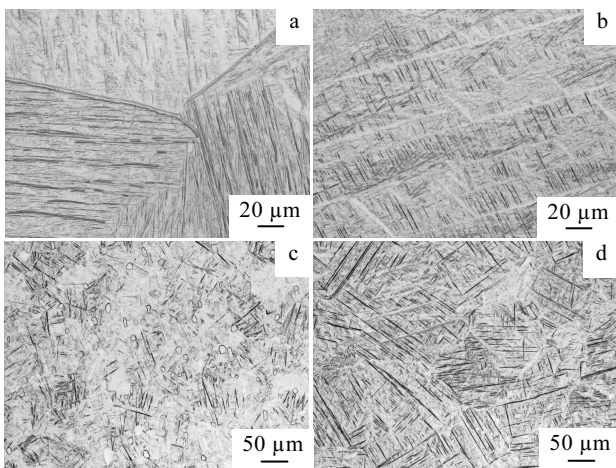


图 4 TC4 合金铸锭(a, b)和锻棒(c, d)热处理并淬火的金相照片
Fig.4 Optical metallographs of $\alpha+\beta$ titanium alloy TC4 ingot (a, b) and forged rod (c, d) after heat treatment at different temperatures and then quench into water: (a, c) 980 °C; (b, d) 985 °C

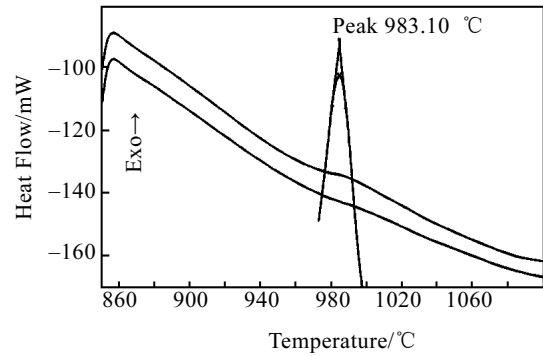


图 5 TC4 合金两次测定的 DSC 曲线及相变点附近的一阶导数
Fig.5 DSC curves of alloy TC4 and the corresponding first order derivative (notation: specimen 118.8 mg)

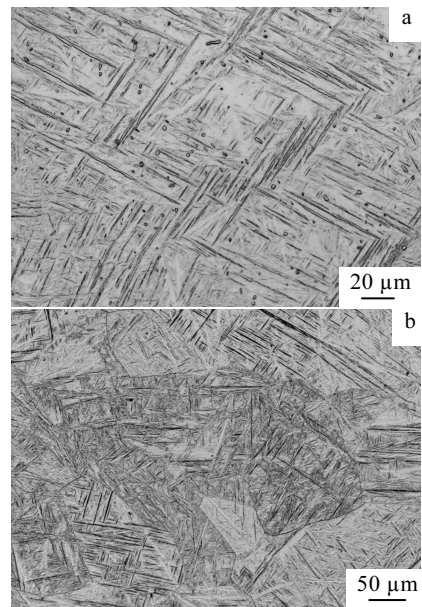


图 6 Ti-1023 合金锻棒分别在(a) 805 °C 和 (b) 810 °C 热处理并淬火的金相照片
Fig.6 Optical metallographs of alloy Ti-1023 forged rod after heat treatment at different temperatures and then quench into water: (a) 805 °C and (b) 810 °C

图 7 为 Ti-1023 合金两次 DSC 测试的曲线。曲线重复性很好。与上面的 TC4 合金的 DSC 曲线类似，相变仅表现为基线迁移，这主要是由于 α 相的含量较少， $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ 转变的热效应较弱的缘故，同样基线迁移涉及的温度范围仅 10~15 °C，因此所确定的相转变温度具有较高的准确性。DSC 曲线一次导数峰值温度约 808 °C，与金相法确定的 α 相完全消失的温度在 805~810 °C 之间符合得很好。

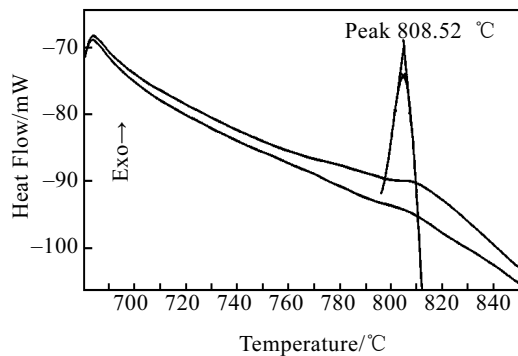


图 7 Ti-1023 合金两次测定的 DSC 曲线及相变点附近的一阶导数

Fig.7 DSC curves of Ti-1023 and the corresponding first order derivative (notation: specimen 166.16 mg)

3 结 论

将 DSC 曲线一阶导数的峰值温度定义为 $\alpha+\beta/\beta$

相转变温度是合理的, 该方法与金相法测试结果符合良好。

参考文献 References

- [1] Rare Metals Material Process Manual Compiling Group. *Manual of Rare Metals Material Process*(稀有金属材料加工手册)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1984: 218
- [2] Борисова Е А (鲍利索娃), Translated by Chen Shiqing(陈石卿). *Metallography of Titanium Alloy*(钛合金金相学)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1986: 29
- [3] The Ministry of Aviation of the People's Republic of China. *Test Method of the β Phase Transformation Temperature—Metallographic Method*(钛合金 β 转变温度测试方法—金相法), HB6623.2-92[S], 1992
- [4] The Ministry of Aviation of the People's Republic of China. *Test Method of the β Phase Transformation Temperature—Differential Thermal Analysis Method*(钛合金 β 转变温度测试方法—差热分析法), HB6623.1-92[S], 1992

A Comparative Study of Differential Thermal Analysis Method and Metallographic Observation Method for the $\alpha+\beta/\beta$ Transformation Temperature of Titanium Alloys

Chen Shaokai, Tian Yiwei, Chang Lu, Miao Zhuang, Xia Jinhua
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Differential scanning calorimetry (DSC) method and metallographic observation method have been adapted for the measurement of $\alpha+\beta/\beta$ transformation temperatures of α titanium alloy TA7, $\alpha+\beta$ titanium alloy TC4 and near β titanium alloy Ti-1023, and the coincidence has been discussed in the present paper. For the TA7 alloy, an obvious endothermic peak which covers a temperature range of about 60 °C occurred during $\alpha+\beta/\beta$ transformation. The transformation temperature defined by the peak of first order derivative of the DSC curve was much near the temperature determined by the metallographic observation method. For the alloys TC4 and Ti-1023, on the other hand, only little baseline shifts which cover a temperature range of about 10~15 °C was observed during transformation. A better coincidence with the metallographic observation method was achieved for the alloys TC4 and Ti-1023 owing to the much narrow transformation temperature range.

Key words: titanium alloy; phase transformation temperature; differential thermal analysis

Biography: Chen Shaokai, Ph. D., Materials Analysis & Testing Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086- 29-86230647, E-mail: skchen@c-nin.com