

Ti-1300 合金等温时效过程中相结构和组织转变

万明攀^{1,3}, 马 瑞¹, 赵永庆², 雷 旻^{1,3}

(1. 贵州大学, 贵州 贵阳 550025)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 采用 OM、SEM、XRD 和 TEM 等研究了固溶态 Ti-1300 合金在 350~700 °C 等温时效过程中相结构和组织转变。结果表明, Ti-1300 合金在 350 °C 等温时效时, β 相基体上开始弥散析出细小的颗粒状 ω 相, 后期 ω 相消失, 出现了片状的 α 相。亚稳 β 相的分解方式为: $\beta \rightarrow \omega + \beta \rightarrow \alpha + \beta$ 。在 400 °C 等温时效 1 h 时, 亚稳 β 相分离出了 β' 相, 继续保温, β' 相消失, 出现了长针状 α 相, 亚稳 β 相的分解方式为: $\beta \rightarrow \beta' + \beta \rightarrow \alpha + \beta$ 。在 500~700 °C 等温时效时, α 相在 β 晶界和晶粒内亚晶界上快速形核, 随着保温时间的延长, 晶界 α 相逐渐向晶内生长为 α 集束, 随着时效温度升高, α 相的片层越厚; 亚稳 β 相的分解方式为: $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ 。

关键词: Ti-1300 合金; 时效; 相结构; 组织转变

中图分类号: TG113.12; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)04-1243-05

随着航空航天工业快速发展, 对高强度和良好断裂韧性的钛合金的需求越来越迫切。亚稳 β 型钛合金因具有优良的冷热加工、断裂韧性、热处理强化效应和深的淬透性, 成为了航空器外板、框架及紧固件等重要承力构件的理想材料^[1-6]。经过固溶+时效处理, 亚稳 β 型钛合金的抗拉强度可达 1400 MPa, 所以该类合金越来越受到国内外钛合金工作者的关注和重视。亚稳 β 型钛合金要获得较好的强韧性匹配, 通过合理的热处理制度处理, 掌握合金的组织演变规律, 准确地控制合金的最终组织是关键。Ti-1300 合金是西北有色金属研究院近年来开发的一种高强高韧近 β 型钛合金^[7]。该合金研发以来, 葛鹏等主要围绕热变形、相变和室温变形等方面进行了研究^[8-15], 而对合金的等温时效过程中组织演变未曾进行研究。为了挖掘 Ti-1300 合金的性能潜力, 有必要对 Ti-1300 合金在等温时效过程中组织演变进行研究, 这对调控 Ti-1300 合金的显微组织, 获得理想的力学性能有重要的意义。

1 实 验

实验材料为西北有色金属研究院采用真空自耗电弧炉三次熔炼, 经开坯、锻造、轧制得到直径为 12 mm 合金棒材, 经过金相法测得合金的 T_{β} 为 830 ± 5 °C。采

用电火花式线切割从棒材上切取试样 $\Phi 4$ mm \times 10 mm 若干, 在快速相变仪 Bähr DIL-805A/D (控温精度为 ± 0.1 °C) 上进行固溶和时效处理, 具体工艺为: 将每个试样在 845 °C 固溶处理 10 min 后以冷却速率为 50 °C/s (吹扫 99.999% 的 Ar) 进行冷却至室温, 分别在 350、400、450、500、550、600、650 和 700 °C 等温时效不同时间, 出炉空冷。然后制成金相和透射电镜试样。金相试样通过磨制、抛光, 采用 $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O}) = 1:2:5$ 配比溶液进行腐蚀, 在 Leica DMI5000M 金相显微镜和 SUPRA40 扫描电子显微镜上进行观察分析显微组织。透射电镜试样制备程序如下, 先通过线切割的方式切割 0.3 mm 的薄片, 然后在金相砂纸上磨至为 50~80 μm 的薄片, 再采用 Gantan691 离子减薄仪进行减薄, 最后在 Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜进行显微组织和电子衍射分析。

2 结果与分析

2.1 固溶处理后的显微组织

图 1 为 Ti-1300 合金经 845 °C 固溶处理 10 min 后, 以冷却速率为 50 °C/s 冷却至室温获得的显微组织 (图 1a) 和 XRD 衍射图谱 (图 1b)。由图中可以看出, Ti-1300 合金经 845 °C 固溶处理 10 min 后获得的组织全部为等

收稿日期: 2017-04-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51401058); 贵州省科技联合基金项目 (黔科合 LH 字 [2015]7655 号); 贵州省优秀青年科技人才培养对象项目 (201315); 贵州省重大专项 (黔科合重大专项字 [2014]6013)

作者简介: 万明攀, 男, 1982 年生, 博士, 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025, 电话: 0851-83627683, E-mail: mpwan@gzu.edu.cn

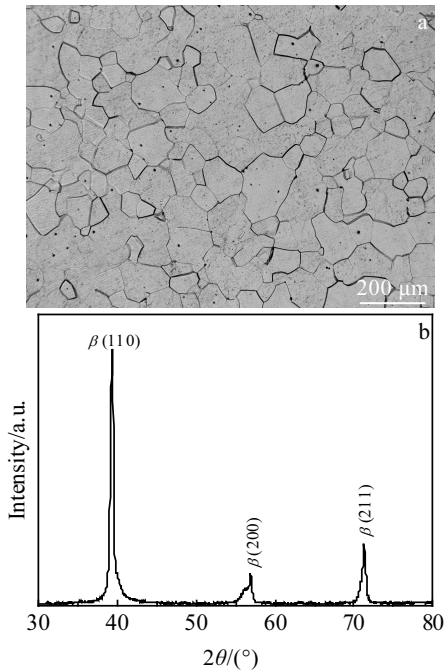


图 1 Ti-1300 合金在 845 °C 固溶处理后的显微组织和相组成
Fig.1 Microstructure (a) and phase composition (b) of Ti-1300 alloy after solution treatment at 845 °C for 10 min

轴 β 晶粒，晶粒内部干净，晶界明显。通过 XRD 衍射图谱表明了只有 β 相的衍射峰，说明合金在固溶处理后没有 ω 相和 α 相的存在，这是因为合金中含有 β 稳定元素，通过计算合金的钼当量为 12.8^[14]。

2.2 等温时效过程中的相结构与组织转变

2.2.1 350~400 °C 时效时的相结构与组织转变

图 2 为固溶态 Ti-1300 合金在 350 °C 分别时效 1 和 5 h 后获得显微组织的 TEM 图像和电子衍射斑点。从图中可以看出，Ti-1300 合金在 350 °C 等温时效 1 h 后，显微组织中没有新相的生成 (图 2a)，显微组织仍

为 β 相。但等温 5 h 后，从暗场像中观察到弥散分布的白色第二相 (图 2b)。该第二相直径约在 10~20 nm 之间，呈椭圆球状弥散分布在基体上，通过选区电子衍射斑点证实为 ω 相。继续保温 250 h 后，白色的颗粒状 ω 相消失，出现了细片状的第二相，经过电子衍射斑点确定为 α 相 (图 2c)。说明 Ti-1300 合金在 350 °C 等温时效时，前期析出过渡相 ω 相，随着保温时间的延长， ω 相逐渐消失， α 相出现。此时合金中的 α 相可能在 ω 相的基础上或 ω/β 相界上形核，也有可能是 ω 相溶解后， α 相重新形核的^[16]。

图 3 为固溶态 Ti-1300 合金在 400 °C 分别等温时效 1 和 4 h 的显微组织。Ti-1300 合金在 400 °C 保温等温时效 1 h 后，在基体 β 相组织内产生了大颗粒的第二相 (图 3a)，颗粒的平均直径约在为 60~70 nm，与 Ti-15Zr-20V 在 450 °C 时效 6 h 析出的 β' 相的形态特征很相似^[17]，通过衍射斑点证实此第二相不是 ω 相，而与体心立方的 β 相的衍射斑点一致。由于 β' 相和 β 相的结构相同，只是成分的含量不同，所以可以认为此颗粒为 β' 相。当保温时间延长到 4 h 后，从显微组织上观察到中颗粒状的 β' 相已经消失，而在合金基体中析出了“长针状”的 α 相 (图 3b)。 β' 相是固溶态 Ti-1300 合金在时效过程中相分离的结果，它含有少量的 β 稳定元素，是一种典型的过渡相。此时， α 相可能是在 β' 相的基础上形成的，所以在生产实践中，可以通过预先析出 β' 相，然后得到均匀弥散的 α 相组织^[18]。

2.2.2 500~550 °C 时效时的相结构与组织转变

图 4 为固溶态 Ti-1300 合金分别在 500 和 550 °C 等温时效 5 和 30 min 的显微组织。从图中可以看出，在 500 °C 保温时效 5 min，在 β 晶界上和 β 相晶粒内部都析出比较细小的 α 相，呈“菊花状”特征，有些呈“墨斑状” (图 4a)。与 500 °C 等温时效 5 min 相比，合金在 550 °C 等温时效 5 min，显微组织中析出了大量

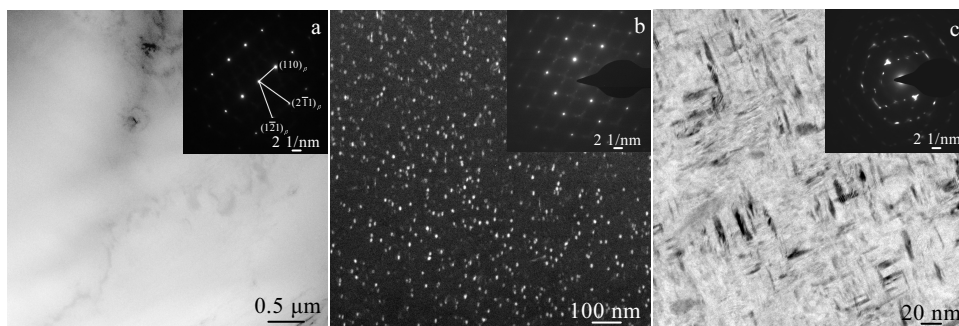


图 2 Ti-1300 合金经 350 °C 时效不同时间的显微组织及衍射花样

Fig.2 Microstructures and SAED patterns of Ti-1300 alloy after isothermal aging at 350 °C for different time: (a) bright field image for 1 h, (b) dark field image for 5 h, and (c) bright field image for 250 h

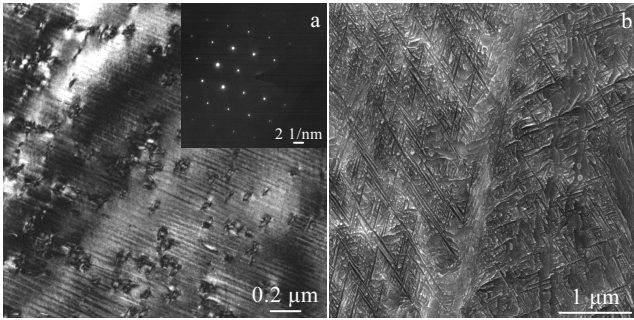


图 3 Ti-1300 合金经 400 °C 等温时效 1 和 4 h 的显微组织
Fig.3 Microstructures of Ti-1300 alloy after isothermal aging for different time: (a) bright field image, 1 h and (b) SEM micrograph, 4 h

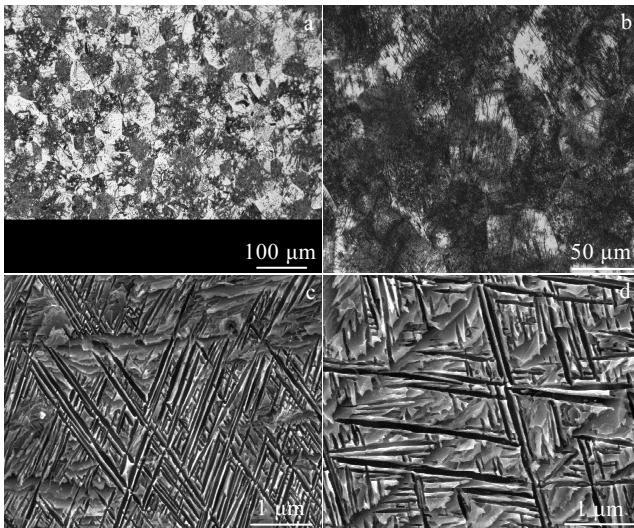


图 4 Ti-1300 合金经 500 和 550 °C 时效不同时间的显微组织
Fig.4 Microstructures of solution treated Ti-1300 alloys after isothermal aging at 500 °C (a, c) and 550 °C (b, d) for different time: (a, b) 5 min (OM) and (c, d) 30 min (SEM)

的细针状的 α 相, 并基本布满基体, 未转变亚稳 β 相的相对量减少 (图 4b)。随着保温时间的增长, 片状的 α 相不断析出, 当等温时效 30 min, 整个基体上都析出了 α 相, 并呈典型的“长片状”特征 (图 4c 和图 4d)。但可以明显看出, 时效温度越高, 原子扩散速度越快, 导致相同保温时间下的 α 相的片层越厚。

图 5 为固溶态 Ti-1300 合金经 550 °C 时效不同时间后的 XRD 衍射图谱。从 XRD 衍射图谱可以定性地分析, 随着保温时间的延长, Ti-1300 合金的 α 相的相对含量前期增加较快, 达到一定程度后, 基本保持不

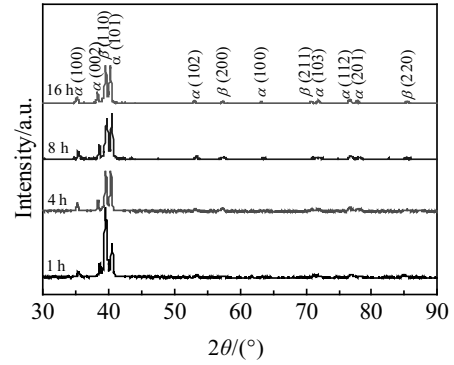


图 5 Ti-1300 合金经 550 °C 时效不同时间的 X 射线衍射图谱
Fig.5 XRD patterns of Ti-1300 alloy after isothermal aging at 550 °C for different time

变, 只是 α 相的形态发生变化, 这与前面显微组织分析的结果一致。

2.2.3 600~700 °C 时效时的相结构与组织转变

图 6 为固溶态 Ti-1300 合金固溶处理后分别在 600~700 °C 时效不同时间的显微组织。由图中可以看出, Ti-1300 合金固溶处理后在 600 °C 时效时, 时效响应较快, 保温 30 s 时间, β 晶界和 β 晶粒内的亚晶界分别析出了 α 相, 晶界上的 α 相呈薄膜状, 而晶粒内部的 α 相呈弥散细小的颗粒状 (图 6a)。在 650 °C 保温时效 30 s, 显微组织仍是等轴的 β 相晶粒, 原始 β 晶界清晰可见, 光镜下还观察不到 α 相的析出 (图 6b)。这是因为 Ti-1300 合金在等温时效过程中 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变是典型的扩散型相变, 新相形核和长大速度与相变的驱动力和原子扩散能力两个因素有密切的关系^[19]。当时

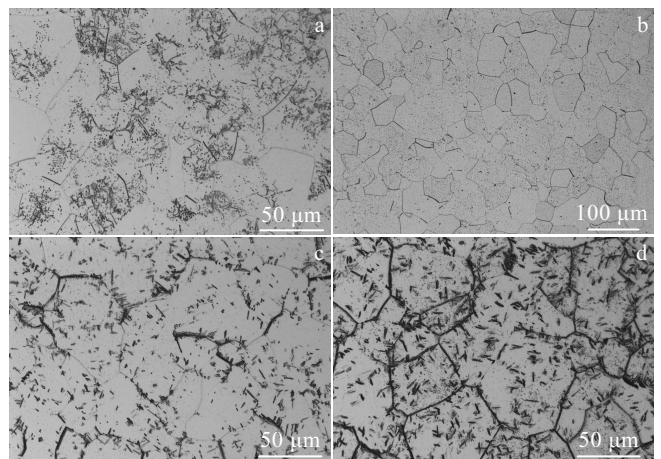


图 6 Ti-1300 合金经 600~700 °C 时效不同时间的显微组织
Fig.6 Microstructures of solution treated Ti-1300 alloys aged at 600~700 °C for different time: (a) 600 °C/30 s, (b) 650 °C/30 s, (c) 650 °C/5 min, and (d) 700 °C/10 min

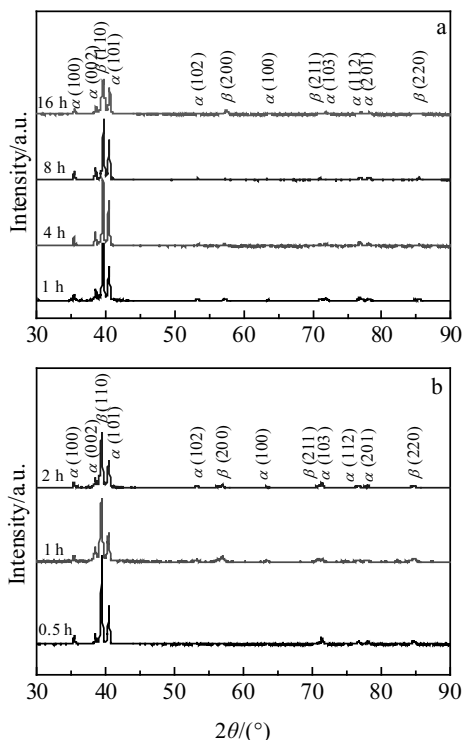


图 7 Ti-1300 合金经 600 和 700 °C 时效不同时间的 X 射线衍射图谱

Fig.7 XRD patterns of solution treated Ti-1300 alloys after isothermal aging at different temperatures: (a) 600 °C and (b) 700 °C

效温度为 650 °C 时，虽然时效的温度升高，原子活动能力增强，但亚稳 β 相过饱和度减小，自由能差减小，临界形核功增大，从而使 α 相的形成速度减慢。同理，在 650 和 700 °C 分别等温 5 和 10 min，在 β 晶界上才明显析出了 α 相，由于原子扩散能力增强，α 相的厚度明显增大。经 600 和 700 °C 时效不同时间后的 XRD 衍射发现 (图 7a 和 7b)，Ti-1300 合金在不同温度时效时，随着保温时间的延长，α 相的数量增加到一定程度后，基本保持不变。采用 XRD 定量计算方法，可计算出 Ti-1300 合金在不同温度不同时效时间的 α 相和 β 相的相对量。Ti-1300 合金经 600、650 和 700 °C 时效 1 h 后，次生 α 相的量分别为 67.76%、55.62% 和 54.36%。随着保温时间增长，合金中晶界 α 相沿着一定的有利取向向晶内生长，最后生长为 α 集束。在晶内开始以析出细针状 α 相，随着保温时间的增长，逐渐长大为长片状组织，最后形成相互交织的显微组织。

3 结 论

1) Ti-1300 合金在 350 °C 等温时效时，前期在 β 基体上弥散析出细小的颗粒状 ω 相，保温时间较长时，

显微组织中的 ω 相消失，出现了片状的 α 相。亚稳 β 相的分解方式为： $\beta \rightarrow \omega + \beta \rightarrow \alpha + \beta$ 。

2) Ti-1300 合金在 400 °C 等温时效 1 h 时，亚稳 β 相分离出了 β' 相，继续保温，β' 相消失，出现了长针状 α 相，亚稳 β 相的分解方式为： $\beta \rightarrow \beta' + \beta \rightarrow \alpha + \beta$ 。

3) Ti-1300 合金在 500~700 °C 等温时效时，α 相首先在 β 晶界和晶粒内亚晶界上开始形核，随着保温时间的延长，晶界 α 相逐渐向晶内生长为 α 集束，随着时效温度升高，α 相的片层厚度越大；亚稳 β 相的分解方式为： $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ 。

参考文献 References

[1] Zhu Zhishou(朱知寿). *Research and Development of New-brand Titanium Alloys of High Performance for Aeronautical Applications*(新型航空高性能钛合金材料技术研究与发展)[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2013: 222

[2] Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys*[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2003: 37

[3] Shang Guoqiang(商国强), Zhu Zhishou(朱知寿), Chang Hui(常辉) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2011, 35(2): 286

[4] Ivasishin O M, Markovsky P E, Semiatin S L et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 405(1-2): 296

[5] Boyer R R. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 213(1-2): 103

[6] Karasevskaya O P, Ivasishin O M, Semiatin S L et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 354(1-2): 121

[7] Zhao Yongqing(赵永庆), Hong Quan(洪权), Ge Peng(葛鹏). *Metallograph of Titanium and Titanium Alloy*(钛合金的金相图谱)[M]. Changsha: Central South University Press, 2011: 125

[8] Zhao Yinghui(赵映辉), Ge Peng(葛鹏), Zhao Yongqing(赵永庆) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(1): 46

[9] Wen Jianhong(汶建宏), Ge Peng(葛鹏), Yang Guanjuan(杨冠军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(8): 1490

[10] Wan Mingpan, Zhao Yongqing, Zeng Weidong et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 619: 383

[11] Wan Mingpan, Zhao Yongqing, Zeng Weidong et al. *Rare Metals*[J], 2015, 34(4): 233

[12] Wan Mingpan(万明攀), Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Weidong(曾卫东) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44 (4):908

[13] Wan Mingpan(万明攀), Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Wei-

- dong(曾卫东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(5): 1209
- [14] Wan Mingpan(万明攀), Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Weidong(曾卫东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(10): 2519
- [15] Lu Jinwen, Zhao Yongqing, Ge Peng *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 637: 1
- [16] Chang Hui(常辉), Zeng Weidong(曾卫东), Luo Yuanyuan(罗媛媛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(10): 1589
- [17] Williams J C. *Titanium Technology: Present Status and Future Trends*[M]. Dayton: TDA Publication, 1985: 75
- [18] Wang Jinyon(王金友), Ge Zhiming(葛志明), Zhou Yanbang(周彦邦). *Titanium Alloys for Aviation*(航空用钛合金)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985: 150
- [19] Hu Gengxiang(胡赓祥), Cai Xun(蔡珣). *Foundation of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2001: 345

Transformation of Phase and Microstructure in Ti-1300 Alloy During Isothermal Aging

Wan Mingpan^{1,3}, Ma Rui¹, Zhao Yongqing², Lei Min^{1,3}

(1. Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Guizhou Key Laboratory of Material Structure and Strength, Guiyang 550025, China)

Abstract: The transformation of phase structure and microstructure for solution treated Ti-1300 alloy during isothermal aging between 350~700 °C were investigated using optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Results show that the fine ellipsoidal ω phase forms in the Ti-1300 alloy when it is isothermally aged at 350 °C firstly, and then with the disappearing of ω phase, lamellate α phase precipitates form on the β matrix. The decomposition mechanism of this process is $\beta \rightarrow \omega + \beta \rightarrow \alpha + \beta$. The global β' phase separates from the β matrix at 400 °C after 1 h. With the increasing of holding time, the β' phase could serve for the nucleation sites of α phase precipitates, thus leading to acicular α microstructure. And the decomposition mechanism is $\beta \rightarrow \beta' + \beta \rightarrow \alpha + \beta$. After aging at 500~700 °C, the decomposition mechanism of metastable β phase becomes $\beta \rightarrow \alpha + \beta$. The nucleation site of the secondary α phase is mainly on the prior β grain boundaries and the internal nucleation of the prior β grain, and the grain boundary α phase with the same orientation grows into α cluster gradually. With increasing the aging temperature, the thickness of α plate-like phase increases.

Key words: Ti-1300 alloy; aging; phase structure; microstructure transformation

Corresponding author: Wan Mingpan, Ph. D., College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, P. R. China, Tel: 0086-851-83627683, E-mail: mpwan@gzu.edu.cn