

Ti-1300 合金的非等温 ω 相变研究

万明攀^{1,3}, 赵永庆², 雷 旻^{1,3}, 向 嵩^{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: 通过膨胀法研究了 Ti-1300 合金在连续加热过程中 ω 相变。结果表明: Ti-1300 合金在连续加热过程中低温区域发生了 $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ 相变, 高温区域发生了 $\beta_M \rightarrow \alpha + \beta$ 相变, 随着加热速率增大, $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ 相变温度范围推向高温区域; ω 相的体积转变分数与温度之间关系曲线呈典型的‘S’型; 非等温 ω 相变的激活能随着转变体积分数增大而增加, 相变阻力增大, 平均相变激活能约 55 kJ/mol。

关键词: Ti-1300 合金; 非等温; ω 相变; 激活能

中图法分类号: TG113.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1466-05

近 β 钛合金因具有优良的冷成形性、断裂韧性、热处理强化效应和良好的淬透性, 成为了航空航天工业的重要结构材料^[1-5]。近 β 钛合金的力学性能与时效过程中析出第二相的种类、分布形态、体积分数和颗粒大小有紧密的联系^[6]。 ω 相和 α 相作为近 β 钛合金时效过程中析出的最重要第二相, 直接影响合金最终的力学性能。研究表明在近 β 钛合金时效过程中, 亚稳 β 相在低温时效时析出的 ω 相可作为 α 相的形核核心, 另外 ω/β 相界面也可以作为 α 相的形核位置, 使 α 相呈弥散状态分布, 从而有利于提高合金的力学性能^[7-11]。Furuhara 等研究了 Ti-15-3 合金双重时效, 预先使合金在 523 K 时效析出 ω 相, 然后在 573 K 时效可以获得均匀而细小的 α 相^[12]。费跃等对 Ti1023 合金进行双重时效处理, 发现双重时效处理后的显微组织中的 α 相更为细小且分布均匀^[13,14]。那么, 要获得均匀细小的 α 相, 除了控制合金在时效过程的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变外, 控制好时效过程中 $\beta \rightarrow \omega$ 相变才是关键。本实验以西北有色金属研究院自主研发的新型近 β 钛合金 Ti-1300 合金为对象, 研究其在连续加热过程中非等温 ω 相变, 以期制订合金的热处理工艺提供理论依据。

1 实 验

实验材料为西北有色金属研究院提供的直径为 12 mm 合金棒材, 测得合金的 T_β 为 $(830 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。从棒材上切取热处理试样 $\Phi 4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 若干, 在德国巴

赫的快速相变仪 Bähr DIL-805A/D (控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$) 上对试样进行固溶和时效处理, 具体工艺为: 将每个试样在 850°C 固溶处理 10 min, 然后以冷却速率为 50°C/s (99.999% 的 Ar 吹扫) 冷却至室温以获得亚稳 β 相组织。然后分别以加热速率为 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 和 0.25°C/s 进行加热至 700°C , 通过自带软件全程记录样品长度变化。为了进一步研究 Ti-1300 合金在连续加热时效过程中的组织演变规律, 选取 4 个 Ti-1300 合金样品, 以加热速率为 0.05°C/s 分别加热到 300, 400, 475 和 600°C , 然后再以冷却速率为 80°C/s 进行快速冷却, 以保留对应温度下的显微组织, 随后通过透射电子显微镜对组织进行观察和分析。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厚度为 $50 \sim 80 \mu\text{m}$ 的薄片, 采用 Gantan691 离子减薄仪进行减薄, 最后利用 Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜进行显微组织和选区电子衍射分析。

2 结果与分析

2.1 膨胀量变化规律

图 1 为 Ti-1300 合金经 850°C 保温 10 min 固溶处理后, 分别以加热速率 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 和 0.25°C/s 的速度加热到 700°C 的膨胀曲线。图 2 为 Ti-1300 合金以加热速率 0.05°C/s 加热时的膨胀曲线。由图 1 中可以看出, 虽然加热速率不同, 但试样轴向方向的膨

收稿日期: 2017-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51401058); 贵州省科技联合资金项目 (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

胀量随着温度的增加呈相同规律的变化。测试的所有膨胀曲线上都有2个特征区域(图2中的A和B区域)。当试样加热到2个特征区域对应的温度范围时,试样在轴向方向上都出现了收缩的趋势。随着加热速率的增大,特征区域所对应的温度范围向高温区域推移。为描述试样膨胀曲线的特征,选择加热速率为0.05 °C/s的膨胀曲线为例(图2),当Ti-1300合金从室温到269 °C之间时,样品的轴向膨胀量与温度之间基本保持线性关系。温度超过269 °C后,膨胀曲线上第1次出现明显的拐点,从图2中膨胀量对温度的导数曲线上表现得更加明显,此时说明试样的膨胀率开始下降。当温度加热到433~473 °C,膨胀量与温度之间的关系又恢复为线性关系。但当加热温度超过473 °C后,试样的膨胀率又一次下降。在594 °C时降到最低值,然后随着温度的继续上升,试样的轴向膨胀量与温度之间再一次保持线性关系。根据材料的膨胀特性可知,合金在加热和冷却过程中膨胀或收缩取决于两方面的因素^[15]。一方面是材料的热胀冷缩效应;另一方面是合金在加热或冷却过程中发生相变而引起体积的变化。但一般来说,材料热膨胀冷缩的变化不会是突变的。根据亚稳 β 合金在时效过程中相变情况,可以初步认为图2中的A和B区域对应膨胀曲线变化是由加热过程中发生了 $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ 和 $\beta_M \rightarrow \alpha + \beta$ 相变而引起的。

2.2 组织演变

为了进一步分析和研究Ti-1300合金在连续加热时效过程中膨胀量随温度变化的规律,选取了4个Ti-1300合金样品,以加热速率为0.05 °C/s分别加热到300, 400, 475和600 °C,然后再以冷却速率为80 °C/s进行快速冷却至室温,以保留对应温度下的组织,随后通过透射电子显微镜对组织进行观察分析。图3为Ti-1300合金连续分别加热到300, 400, 475和600 °C

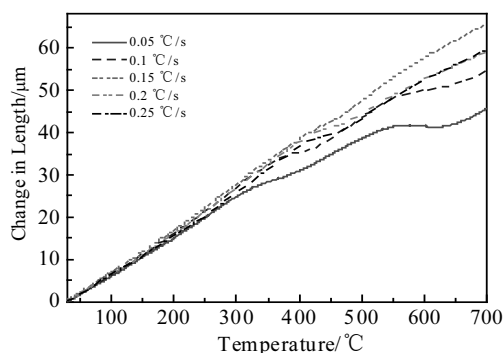


图1 不同加热速率加热固溶态Ti-1300合金的膨胀曲线

Fig.1 Dilatometric curves of the solution treated Ti-1300 alloy measured at different heating rates

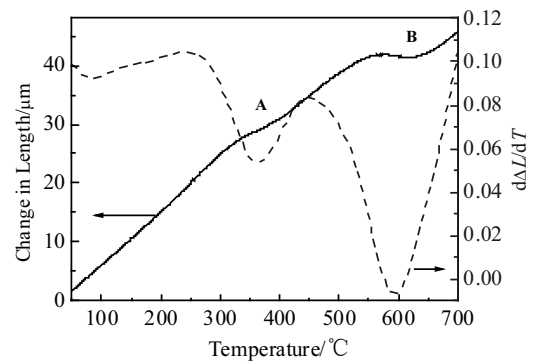


图2 Ti-1300合金以加热速率0.05 °C/s加热时的膨胀曲线

Fig.2 Dilatometric curves of the solution treated Ti-1300 alloy heated at a rate of 0.05 °C/s

快冷后的TEM图像及选区电子衍射花样。由图可以看出,当固溶态Ti-1300合金加热到300 °C时,获得的显微组织仍是 β 单相组织,在 β 晶粒内部没有发现新相的产生,通过电子衍射斑点也证实为 β 相(图3a)。而当温度加热到400 °C时,从合金的基体中析出了弥散细小的第二相,在暗场像中观察到呈白色椭圆状颗粒(图3b),通过第二相的形态特征和电子衍射斑点可以判断此新相为 ω 相。这可以说明,在固溶态Ti-1300合金连续加热过程中膨胀曲线上A区域的收缩效应是由于发生 $\beta_M \rightarrow \omega$ 相变而导致的。 β 相在正常状态下的晶格常数为0.328 nm,每个晶胞内共2个原子; ω 相为密排六方结构,晶格常数为 $a=0.46$ nm, $c=0.282$ nm,每个晶胞内有3个原子;通过计算可以得到 β 和 ω 相中每个原子在晶胞中所占的体积分别为0.0175和0.0172 nm³。那么含有相同原子数的 β 相和 ω 相的体积会有以下关系: $V_\omega < V_\beta$ ^[16]。换句话说Ti-1300合金在时效过程中亚稳 β 相转变为 ω 相时,体积会有一定的缩小,这与上述实验结果一致。

当温度加热到475 °C时,可以看到在Ti-1300合金的 β 相基体上析出弥散分布的第二相数量明显增加(图3c),密度也明显增大,通过电子衍射斑点证实第二相仍为 ω 相(图3c)。而当温度加热到600 °C时,Ti-1300合金的基体中原先弥散分布的颗粒状物质变成了长片状和针状的物相(图3d),与加热到475 °C获得的组织形态相比,第二相的形态从颗粒状变成了细片状,通过电子衍射斑点分析确定为 α 相。那么可以说明在固溶态Ti-1300合金连续加热过程中的膨胀曲线上的第2个收缩区域(B区域)内出现了 α 相的析出。

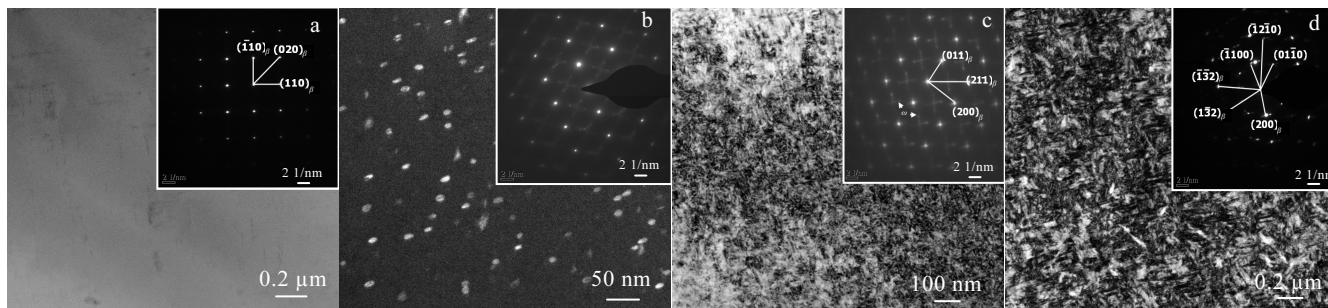


图 3 合金加热到不同温度快冷后的 TEM 像及选区电子衍射花样

Fig.3 TEM images and selected area electron diffraction patterns of the alloys after rapid cooling from different temperatures: (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 475 °C, and (d) 600 °C

而膨胀曲线的第 2 次变化的温度范围内, 合金中出现了 α 相, 说明合金在连续加热过程中 β 相或 ω 相转变为 α 相, 这也可以说明此时合金的收缩与 α 相产生有直接的关系。虽然有人^[17]研究发现纯钛从 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变时所导致的体积会增加, 但最大不会超过 0.17%。而合金在析出 α 相的过程中, 残留的 β 相中的 β 稳定元素的含量增加, 随着 V、Cr、Mo 等合金元素含量的增加而 β 相的晶格常数单调减小^[18]。当合金中 β 稳定元素引起的体积变化大于 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变时所导致的体积变化时, 合金的整体会发生收缩。所以, 合金在连续加热过程中发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变或 $\omega \rightarrow \alpha$ 相变时, 体积出现了收缩。随着加热速率的增加, 两段相变区间的温度逐渐向高温推移。

2.3 $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ 相变激活能

研究表明多晶体在连续加热过程中膨胀和收缩效应是各向同性的^[19]。所以根据图 2 的膨胀曲线分析, 合金中 $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ 在一定温度下相变的程度用转变体积分数来表征, 通过杠杆定律处理 Ti-1300 合金试样的轴向膨胀曲线^[20], 可以获得在连续加热过程中 ω 相的转变体积分数与加热温度关系(图 4)。从图中可以看出, 固溶态的 Ti-1300 合金在连续加热过程中 ω 相的体积转变分数与温度之间关系曲线呈明显的‘S’型, 与 Hui 等人研究结果基本一致^[21]。很显然在连续加热过程中加热速率对 ω 相动力学有很大的影响。随着加热速率的增大, ‘S’型曲线会逐渐推移到高温区域, 且动力学曲线越陡。这意味着加热速率越大, Ti-1300 合金中 ω 相变的转变速率越大。

一般而言, 金属材料中固态相变的产生都存在一定的相变激活能与之对应^[22]。相变激活能是使某一物相的晶体原子离开平衡位置迁移到另一个新的平衡或非平衡位置所需要的能量。显然, 当相变激活能愈大,

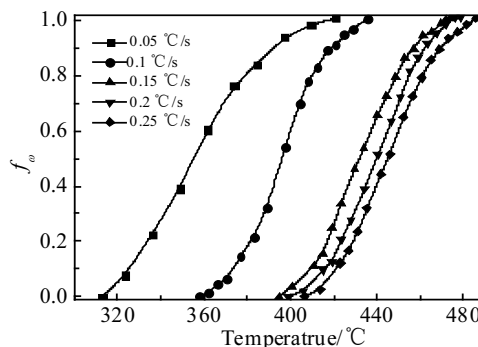


图 4 ω 相的转变体积分数与温度之间的关系

Fig.4 Transformed volume fraction (f_ω) of ω phase as a function of temperature at different heating rates

相变势垒就愈高, 相变的发生就越困难。然而, 对于连续加热过程中, 亚稳 β 合金中 $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ 相变是一个相当复杂的过程。它的激活能不但伴随温度的变化, 还会随着化学成分和体积分数等因素的变化而不断变化。所以, $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ 相变的激活能 E 随着 ω 相的转变体积分数的变化而变化, 这也将反映出 Ti-1300 合金中 $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ 相变在不同时期的形核和长大机制。

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)方法是计算固态相变激活能的一种最为可靠的方法之一, 它是一种近似积分法^[23]。这种方法是在不涉及到动力学模式函数选取的前提下, 直接求出相变的激活能, 所以获得的激活能相对可靠。KAS 方程可以用以下表达式进行表示:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{f_\omega}^2}\right) = C_k(f_\omega) - \frac{E}{RT_{f_\omega}} \quad (1)$$

式中, T_{f_ω} 为一定转变体积分数 f_ω 对应的温度; β 为加热速率; E 为相变激活能; $C_k(f_\omega)$ 为常数。

根据式(1), 可以求出 Ti-1300 合金在连续加热过程中产生的 ω 相在一定的转变体积分数 f_ω 下, 给出 $\ln(\beta/T_{f_\omega}^2)$ 与 $1/T_{f_\omega}$ 之间的关系图, 并用最小二乘法拟合数据, 由斜率可求出一定转变体积分数下的相变激活能 E 。图 5 为固溶态 Ti-1300 合金在连续加热过程中 ω 相在转变体积分数 f_ω 为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 时的 $\ln(\beta/T_{f_\omega}^2)$ 与 $1/T_{f_\omega}$ 之间的关系曲线。通过公式(1)可以计算出固溶态 Ti-1300 合金的在连续加热过程中 ω 相在不同转变体积分数对应的相变激活能(图 6)。从图中可以看出, Ti-1300 合金在连续加热过程发生 $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ 相变的激活能随着 ω 相转变体积分数增大而增加。这意味着 Ti-1300 合金中在连续加热时效时, ω 相的析出随着转变体积分数增大而难度增加, 原因是一方面随着 ω 相体积分数的增大, ω 相颗粒数量越多, 间距将逐渐减小, 在 ω 相与相之间产生的弹性应变相互作用导致 ω 相转变阻力增大, 生长速率降低^[24]; 另一方面, 从基体 β 相中析出的 ω 相与母相之间保持共格关系, 为保持共格界面上会产生较大的弹性应变能, 弹性应变能的产生使系统能量升高, 增加了相变能垒, 且析出 ω 相越多, β/ω 相面就会越多, 界面的能量越大。根据不同体积分数的相变激活能, 可计算出 Ti-1300 合金连续加热过程中非等温 ω 相的平均相变激活能约 55 kJ/mol。计算结果低于 Z. Zhou^[19]计算的 TB13 合金的 $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ 相变的激活能。他们用相同的方法计算了 TB13 合金在连续加热过程中 $\beta \rightarrow \omega$ 相变的平均激活能为 91.7 kJ/mol。这是因为亚稳 β 钛合金中 $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ 相变与合金的化学成分和亚稳 β 相的稳定性有较大关系, 根据 Mo 当量的计算公式计算出 TB13 合金的“钼当量”约为 15.2, 而本实验中所用 Ti-1300 合金的“钼当量”约为 12.8。这可以说明 TB13 合金在固溶处理后获得的亚稳 β 相比

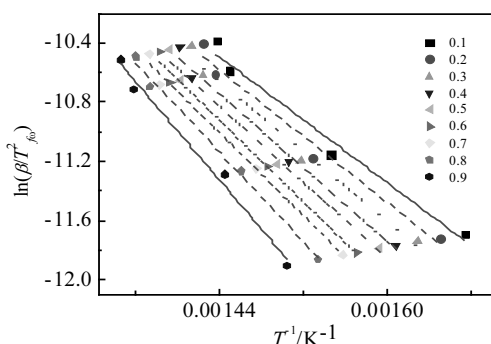


图 5 不同 ω 相转变体积分数对应的 $\ln(\beta/T^2)-1/T$ 曲线
Fig.5 $\ln(\beta/T_{f_\omega}^2)$ vs $1/T$ curves at different transformed volume fractions of ω phase

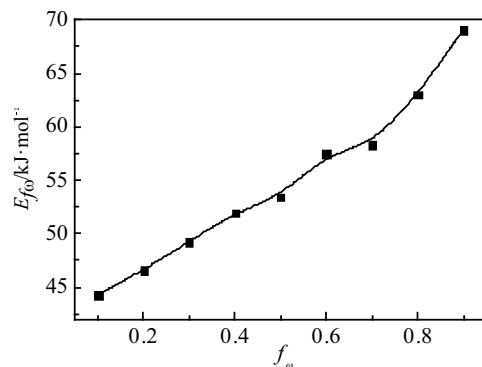


图 6 不同 ω 相转变体积分数下的相变激活能
Fig.6 Local activation energy as a function of the transformed volume fraction of ω phase

Ti-1300 合金的稳定性要好, 使合金在连续加热时效过程中 $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ 相变的能垒增大, 从而增加相变激活能, 这说明上述结果有一定的合理性。

3 结 论

- 1) Ti-1300 合金在连续加热过程中低温区域发生了 $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ 相变, 高温区域发生了 $\beta_M \rightarrow \alpha + \beta$ 相变, 随着加热速率增大, 两个相变的温度范围都推向高温区域。
- 2) Ti-1300 合金中在连续加热时效时, ω 相变激活能随着转变体积分数增加而增大, 从而 $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ 相变的难度提高。
- 3) Ti-1300 合金中在连续加热过程中非等温 ω 相变的平均相变激活能约 55 kJ/mol。

参考文献 References

- [1] Ivasishin O M, Markovsky P E, Semiatin S L *et al.* *Materials Science and Engineering*[J], 2005, A405: 96
- [2] Bouyer R R. *Materials Science and Engineering*[J], 1996, A213: 103
- [3] 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
- [4] Kar S K, Sumana S, Shivaprasad S *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 610: 171
- [5] Santhosh R, Geetha M, Saxena V K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 605: 222
- [6] Wain N, Hao X J, Ravi G A *et al.* *Materials Science &*

- Engineering*[J], 2010, 527: 7673
- [7] Ivasishin O M, Markovsky P E, Matviychuk Y V *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 457(1-2): 296
- [8] Zheng Yufeng, Deep C, Talukder A *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 123: 81
- [9] Tong Li, Damon K, Gang Sha *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 117: 92
- [10] Zheng Yufeng, Robert E, John M *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 111: 81
- [11] Zheng Yufeng, Robert E, John M *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 103: 165
- [12] Furuhashi T, Maki T, Makino T. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 117: 318
- [13] Fei Yue(费跃), Chang Hui(常辉), Shang Guoqiang(商国强) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2011, 31(1): 48
- [14] Shang Guoqiang (商国强), Kou Hongchao(寇宏超), Fei Yue(费跃) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(6): 708
- [15] Song Xuemeng(宋学孟). *Analysis of Physical Properties in Metals*(金属物理性能分析)[M]. Beijing: China Machine Press, 1990: 72
- [16] Guo Wenyuan(郭文渊). *Microstructure and Properties of a New Metastable β type Ti-Nb-Ta-Zr-O Alloy* (亚稳 β 型 Ti-Nb-Ta-Zr-O 合金的显微组织与性能)[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2009: 89
- [17] Wan Yihong, Kou Hongchao, Chang Hui *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 472: 253
- [18] Zhou Zhongbo(周中波). *Thesis for Doctorate*[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2010: 35
- [19] Zhou Z, Lai M, Tang B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(20): 5100
- [20] Wan M, Zhao Y, Zeng W *et al. Rare Metals*[J], 2015, 34(4): 233
- [21] Hui Q, Xue X, Kou H *et al. Journal of Materials Science*[J]. 2012, 48(5): 1966
- [22] Yu Yongning(余永宁). *Principles of Metals*(金属学原理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013: 359
- [23] Starink M J. *Thermochimica Acta* [J], 2013, 404: 163
- [24] Prima F, Vermaut P, Gloriantet T *et al. Journal of Materials Science Letters*[J], 2002, 21: 1935

Non-isothermal ω Phase Transformation of Ti-1300 Alloy

Wan Mingpan^{1,3}, Zhao Yongqing², Lei Min^{1,3}, Xiang Song^{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 ω phase transformation of Ti-1300 alloy during continuous heating was investigated using a dilatometric method. Results show that the $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ phase transformation happens in low temperature zone, but the $\beta_M \rightarrow \alpha + \beta$ phase transformation happens in high temperature zone during the continuous heating process. The temperature region of the $\beta_M \rightarrow \omega + \beta$ phase transformation of the Ti-1300 alloy moves to high temperature area with the heating rate increasing. The curves of ω phase transformed volume fraction and temperature at different heating rates exhibit a typical 'S' pattern. The activation energy of non-isothermal ω phase transformation increases with increasing of ω phase transformed volume fraction, which causes larger precipitate resistance of ω phase. The average activation energy of the non-isothermal ω phase transformation of the alloy is 55 kJ/mol.

Key words: Ti-1300 alloy; non-thermal; ω phase transformation; activation energy

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