

## 近 $\beta$ 钛合金时效过程中次生 $\alpha$ 相的形核机制

张雪<sup>1</sup>, 寇宏超<sup>1</sup>, 赖运金<sup>2</sup>, 张丰收<sup>2</sup>, 李金山<sup>1</sup>, 周廉<sup>2</sup>

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072;

2. 西部超导材料科技股份有限公司, 西安 710016)

**摘要:** 系统研究了 Ti-5553、Ti-55531 和 Ti-7333 近 $\beta$ 钛合金在 $\beta$ 单相区固溶水冷+时效(SWA)、固溶+直接时效(SA)以及固溶缓冷+时效(SFA)等热处理制度下次生 $\alpha$ 相的形核位置、形貌和分布, 探讨了近 $\beta$ 钛合金的次生 $\alpha$ 相形核机制。结果表明: 3种合金在SWA过程中, 针状 $\alpha$ 相在晶界和晶内同时形核; 在SFA过程中, 片层状 $\alpha$ 相优先占据晶界位置析出; 在SA过程中, 点状 $\alpha$ 相在基体上弥散分布; 此外, 由于含有较多的慢扩散 Mo 元素, Ti-7333 合金表现出较慢的时效响应, 时效过程中 $\alpha$ 相形核位置分布不均匀, 易于沿晶界及位错析出。EBSD 结果分析显示:  $\beta$ 晶界处 $\alpha$ 相的析出受晶界能影响, 优先在大角晶界析出。

**关键词:** 近 $\beta$ 钛合金; 热处理; 次生 $\alpha$ 相; 形核; EBSD

中图分类号: TG146.2<sup>+3</sup>

文献标志码: A

## Nucleation mechanism of secondary $\alpha$ phase in near- $\beta$ titanium alloy

ZHANG Xue<sup>1</sup>, KOU Hong-chao<sup>1</sup>, LAI Yun-jin<sup>2</sup>, ZHANG Feng-shou<sup>2</sup>, LI Jin-shan<sup>1</sup>, ZHOU Lian<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Western Superconducting Technologies Co., Ltd, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** The nucleation place, morphology and distribution of  $\alpha$  phase in different process routes of the near- $\beta$  titanium alloy (Ti-5553, Ti-55531 and Ti-7333 alloys) were investigated systematically. The results show that the needle-like secondary  $\alpha$  precipitate morphology forms after solution treatment above  $\beta$  transus followed with ageing treatment (SWA). The dot  $\alpha$  precipitation with different variants precipitate within  $\beta$  grains as well as along  $\beta$  grain boundaries during  $\beta$  solution follow by direct ageing (SA). In addition, the slower ageing respond and a nonuniform distribution of  $\alpha$  precipitate are observed in Ti-7333 alloy, which results from the more slow-diffusing element Mo in Ti-7333 alloy. In the condition of  $\beta$  solution followed by furnace cooling and ageing (SFA), the  $\alpha$  phase preferentially nucleates at grain boundaries. The EBSD analyses reveal that the grain boundary  $\alpha$  precipitation is strongly influenced by  $\beta$  grain boundary energy which meant that grain boundary  $\alpha$  tends to form preferentially at high energy grain boundaries (high-angle grain boundaries).

**Key words:** near- $\beta$  titanium alloy; heat treatment; secondary  $\alpha$  precipitation; nucleation; EBSD

随着新一代航空航天飞行器向高速化、大型化、结构复杂化以及提高燃油效率等方向的跨越式发展, 具有超高强度( $\sigma_b \geq 1\ 350$  MPa)、高韧性、高损伤容限及综合加工性能的近 $\beta$ 钛合金成为近年研发及应用的

重点<sup>[1-3]</sup>。研究表明, Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al (TIMETALLCB)<sup>[4]</sup>、Ti-10V-2Fe-3Al(Ti-1023)<sup>[5-6]</sup>、Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe(Ti-5553)<sup>[7-8]</sup>、Ti-3Al-5Mo-5V-4Cr-2Zr(Ti-B19)<sup>[9]</sup>、Ti-5Al-4Mo-4V-4Cr-3Zr(Ti-1300)<sup>[10]</sup>

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51371143)

收稿日期: 2013-07-28; 修订日期: 2013-10-10

通信作者: 寇宏超, 副教授, 博士; 电话: 029-88460568; 传真: 029-88460294; E-mail: hchkou@nwpu.edu.cn

等高强钛合金的服役性能与显微组织中 $\alpha$ 相的含量、尺寸、形貌及分布有密切关联<sup>[11-13]</sup>。通过热处理控制 $\alpha$ 相是合金获得最佳性能匹配最有效的手段。

热处理过程中的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变包括 $\alpha$ 相的形核与长大两个过程。不同合金在 $\alpha$ 相形核阶段表现出不同特点。典型近 $\beta$ 钛合金Ti-5553合金经900℃固溶、700℃时效后, $\alpha$ 相不仅在晶界析出,而且在晶内也呈“束状”析出, $\alpha$ 相的形核位置与位错线一致<sup>[14]</sup>。而Ti-LCB合金中, $\alpha$ 相的形核与时效温度有关,在较高温度时效时, $\alpha$ 相优先在晶界形核,而在较低温度时,在晶界和晶内都有 $\alpha$ 相形核,另外,间接时效更有利于晶内 $\alpha$ 相的形成<sup>[15]</sup>。对Ti-LCB合金中晶界 $\alpha$ 相进一步的研究中,BOHEMEN等<sup>[16]</sup>发现,晶界 $\alpha$ 相的数量随着 $\beta$ 晶界取向差的增加而增加,其中约70%的晶界 $\alpha$ 相是在两侧晶粒的 $\{110\}$ 面具有一致取向的 $\beta$ 晶界处析出。钛合金中次生 $\alpha$ 相的形核与合金成分、温度等因素密切相关。为此,本文作者研究了Ti-5553、Ti-55531和Ti-7333近 $\beta$ 钛合金在 $\beta$ 单相区固溶水冷+时效(SWA)、固溶+直接时效(SA)以及固溶缓冷+时效(SFA)等热处理制度下次生 $\alpha$ 相的形核位置、形貌和分布,探讨了近 $\beta$ 钛合金次生 $\alpha$ 相形核机制。

## 1 实验

实验用Ti-5553、Ti-55531和Ti-7333合金经真空自耗电弧熔炼后,开坯锻造成棒材,3种合金的棒材均为等轴组织,初生 $\alpha$ 相呈短棒状均匀分布在 $\beta$ 基体上,体积分数约为40%。通过金相法测定Ti-7333合金和Ti-55531合金的相变点温度为850℃,Ti-5553合金的相变点为870℃。通过线切割的方法从棒材上切取尺寸为10 mm×10 mm×10 mm的试样随炉进行 $\beta$ 单相区固溶水冷+时效(SWA)、固溶+直接时效(SA)以及固溶缓冷+时效(SFA)3种热处理实验。3种合金经相变点以上(900℃)固溶处理后,水淬的组织为 $\beta$ 单相组织,如图1所示。Ti-5553合金晶粒大小约为300  $\mu\text{m}$ ,Ti-55531合金和Ti-7333合金晶粒大小约为200  $\mu\text{m}$ 。利用OLYMPUS PMG3光学显微镜和JSM-6700F FEG扫描电镜进行组织观察,EBS D测试在装有电子背散射衍射探头的场发射型扫描电镜上进行。EBS D实验数据采集及结果分析采用Oxford instrument的HKL channel 5软件。

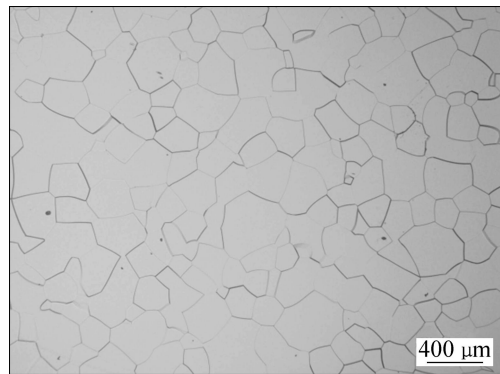


图1 Ti-7333合金经900℃固溶处理30 min后的水淬组织照片

Fig. 1 Optical micrograph of Ti-7333 alloy after treatment at 900 °C for 30 min followed by WQ

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\beta$ 相区固溶水冷再时效(SWA)

图2所示为3种近 $\beta$ 钛合金经900℃固溶处理45 min后水淬至室温,再在700℃时效处理5 min后的显微组织。由图2可以看出,在水冷至室温过程中形成的 $\omega$ 相为次生 $\alpha$ 相形核提供条件,Ti-5553合金和Ti-55531合金中 $\alpha$ 相析出较均匀,以点状或星状析出为主;而在Ti-7333合金中, $\alpha$ 相析出数量较少且不均匀,部分区域细小 $\alpha$ 相大量聚集呈“黑斑”状,其他区域 $\alpha$ 相析出连点成线现象明显。出现这种差别的原因可能与Ti-7333合金中Mo当量较高,淬火条件下 $\beta$ 相分解不完全,形成 $\omega$ 相不稳定且含量较少,从而导致 $\alpha$ 相易于在晶界等缺陷处形核有关<sup>[17]</sup>。

### 2.2 $\beta$ 相区固溶后直接时效(SA)

Ti-5553合金和Ti-7333合金经(900℃,30 min)固溶处理后以100℃/min速率冷却至700℃再时效5 min后的显微组织如图3所示。由图3可以看出,两种合金的 $\beta$ 晶界处均有连续或不连续 $\alpha$ 薄膜析出,晶内有点状 $\alpha$ 相弥散析出。但在Ti-5553合金晶内点状 $\alpha$ 相分布较均匀,尺度较大;在Ti-7333合金中晶界 $\alpha$ 相占大多数,晶内 $\alpha$ 相析出不均匀且尺寸较小,表现为部分晶粒内 $\alpha$ 相析出较多,而部分晶粒内析出较少。SA热处理状态下合金中次生 $\alpha$ 相的形核数量明显少于固溶处理水冷后再时效的组织。这说明从900℃快冷至700℃的过程由于没有 $\omega$ 相的存在,在时效过程中 $\alpha$ 相只能在缺陷处形核,从而导致形核数量较少。

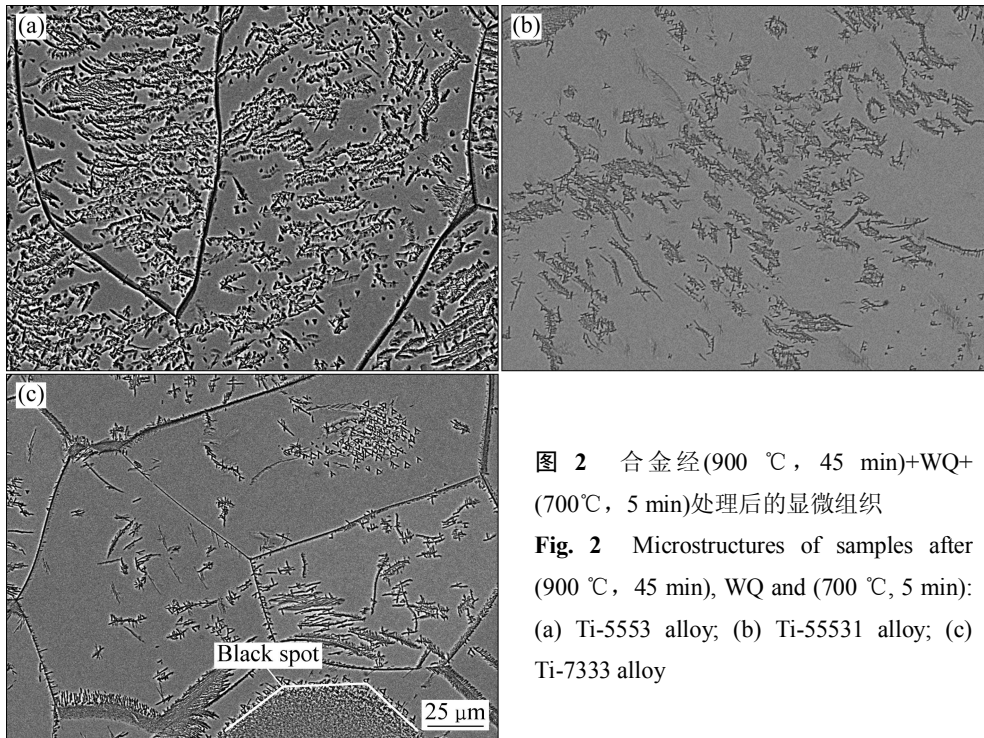


图 2 合金经(900 °C, 45 min)+WQ+(700 °C, 5 min)处理后的显微组织

Fig. 2 Microstructures of samples after (900 °C, 45 min), WQ and (700 °C, 5 min): (a) Ti-5553 alloy; (b) Ti-55531 alloy; (c) Ti-7333 alloy

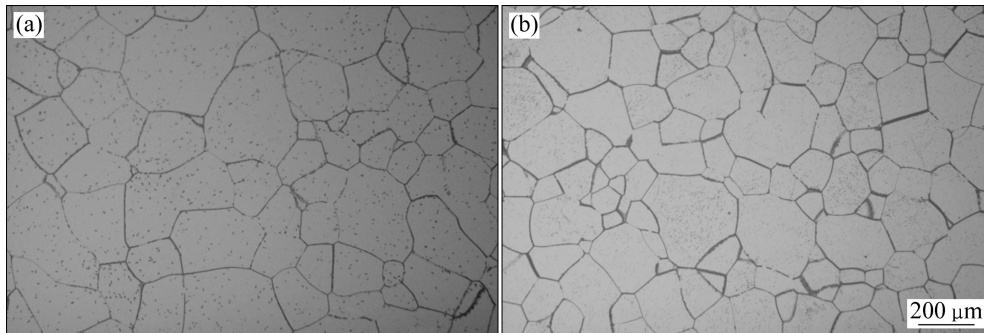


图 3 合金经(900 °C, 30 min)+100 °C/min+(700 °C, 5 min)处理后的显微组织

Fig. 3 Microstructures of samples after (900 °C, 30 min) followed by fast cooling 100 °C/min to (700 °C, 5 min): (a) Ti-5553 alloy; (b) Ti-7333 alloy

### 2.3 $\beta$ 相区固溶缓冷后时效(SFA)

3 种合金经 900 °C 固溶处理 45 min 后缓慢冷却至 700 °C 再保温 5 min, 获得如图 4 所示的显微组织。在 Ti-5553 合金和 Ti-55531 合金中  $\alpha$  相在晶界处和晶粒内均有析出,  $\alpha$  集束在晶粒内平行或交错分布, 而在 Ti-7333 合金中  $\alpha$  相只在晶界处析出, 且晶界形貌各有不同。

### 2.4 晶界取向差对晶界 $\alpha$ 相的影响

有学者认为, 上述组织中晶界形貌的差别与相邻  $\beta$  晶粒取向差有关。为此, 本文作者采用 EBSD 对 Ti-7333 合金经  $\beta$  相区固溶后缓冷至 700 °C 保温 5 min

的试样组织进行分析, 得到晶界取向对晶界  $\alpha$  相析出行为的影响以及晶界  $\alpha$  相特征。图 5 所示为 Ti-7333 合金的 EBSD 图像以及对应区域晶界取向差分布图, 不同颜色代表不同位向的晶粒。对大约 100 条晶界的取向差进行了统计, 发现有  $\alpha$  相析出的晶界取向差均大于 15°, 即为大角晶界, 总会优先在 {110} 面具有一致取向的大角晶界上析出(如黑色字体), 而在小角晶界上不析出(红色字体)。这种差异主要是来源于晶界能。对于小角晶界, 由于界面上的原子相对有序地整齐排布, 使得小角晶界相对于大角晶界有着很低的界面能和扩散系数, 这就使得  $\alpha$  相在小角度晶界上的形核和生长都更加困难。

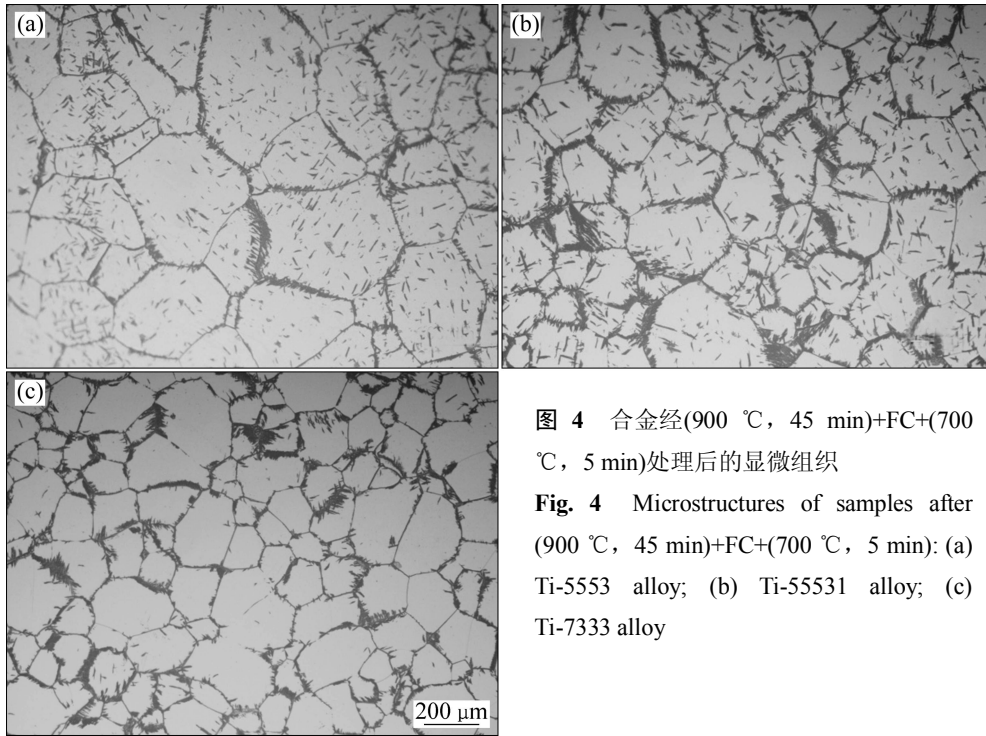


图4 合金经(900 °C, 45 min)+FC+(700 °C, 5 min)处理后的显微组织

Fig. 4 Microstructures of samples after (900 °C, 45 min)+FC+(700 °C, 5 min): (a) Ti-5553 alloy; (b) Ti-55531 alloy; (c) Ti-7333 alloy

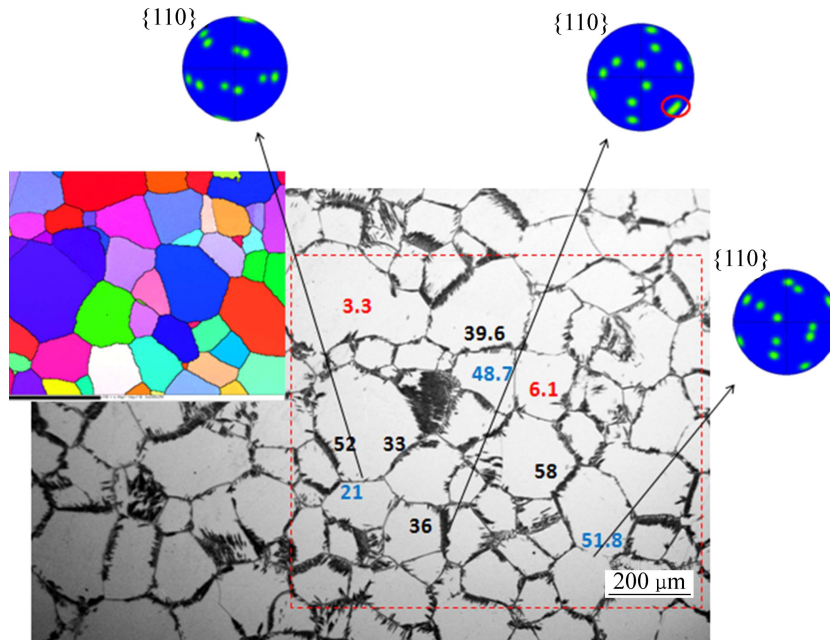


图5 Ti-7333合金在900 °C固溶45 min后以2 °C/min冷却速度降温至650 °C的EBSD谱及其相应区域的显微组织以及典型晶界处的β相{110}面极图

Fig. 5 Microstructure of Ti-7333 alloy and corresponding EBSD map, {110} β poles of typical grain boundaries

### 3 结论

1) 近β钛合金中次生α相均优先在晶界等位错处形核。晶界处存在α相变体选择,在相邻晶粒的{110}

面具有取向一致的晶界处析出较多。

2) 由于β相区固溶后水冷再时效过程中ω相的形成以及空位聚集,比直接时效时更有利于α相形核。从β单相区缓慢冷却过程为合金元素充分扩散提供条件,有利于α相的均匀形核及长大。

3) Ti-7333 合金由于含有较多的慢扩散 Mo 元素,表现出较慢的时效响应,时效过程中  $\alpha$  相形核位置分布不均匀,易于沿晶界及位错析出。

## REFERENCES

- [1] RODNEY R B, BRIGGS R D. The use of  $\beta$  titanium alloys in the aerospace industry[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2005, 14(6): 681–685.
- [2] 王鼎春. 高强钛合金的发展与应用[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(S1): s958–s963.  
WANG Ding-chun. Development and application of high-strength titanium alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(S1): s958–s963.
- [3] 商国强, 朱知寿, 常辉, 王新南, 寇宏超, 李金山. 超高强度钛合金研究进展[J]. *稀有金属*, 2011, 35(2): 286–291.  
SHANG Guo-qiang, ZHU Zhi-shou, CHANG Hui, WANG Xin-nan, KOU Hong-chao, LI Jin-shan. Development of ultra-High strength titanium alloy[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2011, 35(2): 286–291.
- [4] GUNAWARMAN B, NIINOMI M, AKAHORI T, SOUMA T, IKEDA M, TODA H. Mechanical properties and microstructures of low cost  $\beta$  titanium alloys for healthcare applications[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2005, 25(3): 304–311.
- [5] JACKSON M, DASHWOOD R, CHRISTODOULOU L, FLOWER H. The microstructural evolution of near beta alloy Ti-10V-2Fe-3Al during subtransus forging[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36(5): 1317–1327.
- [6] RAGHUNATHAN S L, STAPLETO, A M, DASHWOOD R J, JACKSON M, DYE D. Micromechanics of Ti-10V-2Fe-3Al: In situ synchrotron characterisation and modeling[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(20): 6861–6872.
- [7] NICHOLAS G J, DASHWOOD R G, DAVID D, JACKSON M. Thermomechanical processing of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 490(1): 369–377.
- [8] 徐峰, 计波, 朱益藩, 罗月新, 庞克昌. 加工工艺对 Ti5553 合金等温锻件力学性能和显微组织的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(S1): s100–s103.  
XU Feng, JI Bo, ZHU Yi-fan, LUO Yue-xin, PANG Ke-chang. Effect of process on mechanical properties and microstructure of Ti5553 isothermal forgings[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(S1): s100–s103.
- [9] 常辉. Ti-B19 合金的固态相变动力学及其组织演变规律[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.  
CHANG Hui. Solid phase transformation kinetics and microstructure evolutions of Ti-B19 alloy[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006.
- [10] 葛鹏, 周伟, 赵永庆. 热处理制度对 Ti-1300 合金组织和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(S1): s1068–s1072.  
GE Peng, ZHOU Wei, ZHAO Yong-qing. Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ti-1300 alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(S1): s1068–s1072.
- [11] IVASISHIN O M, MARKOVSKY P E, SEMIATIN S L, WARD C H. Aging response of coarse- and fine-grained  $\beta$  titanium alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 405(1): 296–305.
- [12] CLEMENT N, LENAIN A, JACQUES P J. Mechanical property optimization via microstructural control of new metastable beta titanium alloys[J]. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2007, 59(1): 50–53.
- [13] 赵永庆, 常辉, 李佐臣, 陈军. 西北有色院创新研制的船用钛合金[J]. *钛工业进展*, 2004, 21(6): 12–16.  
ZHAO Yong-qing, CHANG Hui, LI Zuo-chen, CHEN Jun. Titanium alloys for shipbuilding developed by northwest Institute for nonferrous metal research[J]. *Titanium Industry Progress*, 2004, 21(6): 12–16.
- [14] DAVID D, NICHOLAS G J. Microstructure formation in alpha-beta titanium alloys[C]//*Proceedings of the 12th world Conference on Titanium Volume II*. Beijing: Science Press, 2011: 404–409.
- [15] LENAIN A, CLÉMENT N, JACQUES P J. Characterization of the  $\alpha$  phase nucleation in a two-phase metastable  $\beta$  titanium alloy[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2005, 14(6): 722–727.
- [16] van BOHEMEN S M C, KAMP A, PETROV R H, KESTENS L A I, SIETSMA J. Nucleation and variant selection of secondary  $\alpha$  plates in a  $\beta$  Ti alloy[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(20): 5907–5914.
- [17] LÜTJERING G, WILLIAMS J C. *Titanium*[M]. 2nd ed. Harburg: Springer Berlin Heidelberg, 2007: 28–42.

(编辑 杨华)