

Ti-55531 近 β 钛合金的冷轧行为及其对后续时效组织的影响

陈福文, 张晓泳, 李志友, 周科朝

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 对全 β 固溶的 Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr (Ti-5531) 合金进行冷轧变形与时效处理, 采用 SEM、TEM、XRD 等手段研究冷轧变形相变与微观组织特征及其对后续时效行为的影响。结果表明: 冷轧过程中的滑移以及温升效应会促使绝热 ω 回溶, 合金中没有出现存在于其他近 β 钛合金中的应力诱导 α'' 。冷轧变形导致 β 晶粒在(200)晶面择优取向, 并且形成高密度的位错缠结以及滑移带等缺陷。时效以后, α 容易在缺陷处形核, 冷轧合金析出的层片状 α 更为细小且含量更高, 同时 α 优先在滑移带等高密度位错区长大, 伴随 α 的变体选择效应。

关键词: Ti-55531; 近 β 钛合金; 冷轧; 时效; 组织

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Cold rolling and its effect on aged microstructure of Ti-55531 near β titanium alloy

CHEN Fu-wen, ZHANG Xiao-yong, LI Zhi-you, ZHOU Ke-chao

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The β solution treated Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr alloy was subjected to cold rolling and aging treatments. The cold rolling and its effect on subsequent aging behavior were investigated based on SEM, TEM and XRD techniques. The results show that the dissolution of athermal ω phase is promoted by slip and the temperature rise effects of cold rolling deformation, and the stress-induced martensitic α'' phase, which is observed in most of other near β titanium alloys, is absent in this experiment. The preferred (200) β orientation and the amount of regions with high-density defects, such as dislocations and slip bands, are raised by cold rolling. For the aged alloys, finer and larger amount of lamellar α phase precipitates in the regions with high-density defects. These α precipitates preferentially coarsen around slip bands accompanied by a variant selection effects.

Key words: Ti-55531; near β titanium alloy; cold rolling; aging treatment; microstructure

以 Ti-55531(Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Fe)、Ti-55531 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr)等为代表的高强韧近 β 钛合金具有 β 相线低、加工变形性好、淬透性高、焊接性能优良等优点^[1-5], 在航空领域受到重视, 已大量用于制作美国波音 B787、欧洲空客 A380 先进客机的起落架、机翼等关键部位的承力构件^[6-7]。此类钛合金的抗拉强度一般在 1 100 MPa 以上, 断裂韧性大于 55 MPa·m^{1/2} [8-9]。通过塑性变形和热处理等工艺手段, 可

实现合金强度、韧性等力学性能水平的综合性匹配调控。

近 β 钛合金的力学性能主要取决于 α 相尺寸、形状及体积分数。例如, 提高 α 相体积分数, 细化 α 晶粒, 并且使其均匀分布, 可有效提高合金的强度。为此需要提高 α 相的形核率。 α 相优先在 ω/β 相界、晶界、位错等位置形核^[10-11], 而当形核点不足时则会导致 α 相析出分布不均匀^[12-13]。低温时效^[14]和塑性变

基金项目: 中央高校基本科研业务费前沿研究计划资助项目(2009QZZD007); 湖南省科技重大专项资助项目(2010F51004); 湖南省研究生科研创新资助项目(CX2012B044)

收稿日期: 2013-07-28; **修订日期:** 2013-10-10

通信作者: 张晓泳, 讲师, 博士; 电话: 0731-88836264; E-mail: zhangxiaoyong@csu.edu.cn

形^[15]是引入足够 α 形核点,使 α 相均匀弥散析出的有效手段。根据温度分类,塑性变形可分为热变形和冷变形。钛合金在热变形过程中会发生动态回复/再结晶,使得位错等缺陷大幅减少。而与热变形相比,冷变形的变形温度较低,在变形过程中产生的缺陷不会通过动态回复和再结晶消除,从而为后续热处理过程中的 α 相析出提供足够的形核点,有利于 α 相均匀弥散析出,为合金提供良好的弥散强化效果。为此,本文作者首先对 Ti-55531 进行冷轧变形,然后对冷轧样件进行时效处理,并研究冷轧变形组织特征及其对后续时效行为的影响。

1 实验

Ti-55531 钛合金锻棒由湖南湘投金天钛业有限公司提供,其化学成分如表 1 所示。利用连续升温金相法测得该合金的相变点 $t_{\beta}=(825\pm5)^{\circ}\text{C}$,显微组织由等轴 α 相和 β_{trans} 组成,且分布较为均匀(如图 1 所示)。将锻棒线切割为尺寸 $80\text{ mm}\times 60\text{ mm}\times 12\text{ mm}$ 长方体试样。试样经过 880°C 固溶 1 h,水冷至室温,最后表面磨光。试样经 9 个道次冷轧,由 12 mm 厚变形至 5.08 mm 厚板材,每个道次变形量为 10%。沿板材轧制方向取样,将试样置于管式电阻炉中,在 Ar 气氛

表 1 Ti-55531 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of as-received Ti-55531 (mass fraction, %)

Al	Mo	V	Cr	Zr
5.20	4.92	4.96	2.99	1.08
Fe	Si	O	N	H
0.402	0.078	0.075	0.005	0.001

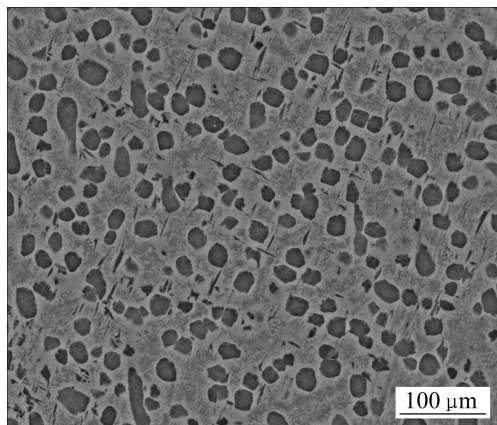


图 1 Ti-55531 合金原始锻件的显微组织

Fig. 1 Microstructure of as-received Ti-55531 billet

保护下进行热处理,热处理温度为 300°C 和 650°C ,时间为 2 h。

采用 X 射线衍射(XRD, Rigaku D-Max/2550VB)分析合金的物相组成,条件为: Cu K_{α} 射线,加速电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速度 $4(^{\circ})/\text{min}$,试样扫描面积 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 。采用 NOVATM Nano SEM 230 型扫描电子显微镜观察合金试样的显微组织。采用金相法制备试样,时效前的试样采用体积比为 $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:1:8$ 腐蚀液腐蚀,时效后的试样采用体积比为 $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1.5:3:100$ 腐蚀液腐蚀。TEM 分析在 JEM-2100F 型透射电子显微镜上进行,加速电压为 200 kV。TEM 样品制备方法如下:用钼线切割机切取厚度为 0.3 mm 的薄片,经金相砂纸减薄至 $50\text{ }\mu\text{m}$ 后冲成直径 3 mm 的小圆片,然后用 TENUPO-5 型双喷电解减薄仪减薄至穿孔。双喷减薄液组成为 600 mL CH_3OH 、350 mL $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 、50 mL HClO_4 。双喷减薄时仪器电压为 21~23 V,温度为 $-25\sim -35^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 全 β 态 Ti-55531 的冷轧组织特征

图 2 所示为 Ti-55531 钛合金冷轧前后的 XRD 谱。近 β 钛合金如 Ti-1023、VT-22 在冷变形过程中会出现应力诱导 α'' 相,而 Ti-55531 合金冷轧后则没有出现 α'' 相。KARASEVSKAYA 等^[16]对 TIMETAL-LCB、Ti-15-3、VT22 以及 TC6 进行冷轧,发现应力诱导马氏体相变与合金 β 相稳定性有关, β 稳定性越高,则越不利于应力诱导马氏体相变的发生。根据 MORINAGA 等^[17]提出的相稳定理论,可以采用合金中原子间轨道重积分之和的平均值 $\bar{B}_0$ 以及 d 轨道的平均值 $\bar{M}_d$ 两个参数来评价合金的 β 稳定性, $\bar{M}_d$ 越高以及 $\bar{B}_0$ 越低,则合金 β 稳定性越高^[18-19]。经计算得出 Ti-1023 的 $\bar{M}_d$ 为 2.768、 $\bar{B}_0$ 为 2.304,VT22 的 $\bar{M}_d$ 为 2.769、 $\bar{B}_0$ 为 2.322,而本研究中 Ti-55531 的 $\bar{M}_d$ 为 2.771、 $\bar{B}_0$ 为 2.29。Ti-55531 较高的 $\bar{M}_d$ 值和较低的 $\bar{B}_0$ 值表明其具有较高的 β 稳定性,故不利于出现应力诱导 α'' 相。从图 2 中还可以看出,经过变形后,Ti-55531 的 β 峰均向高角度偏移,表示变形过程中 β 晶格发生压缩。另外,冷轧试样 β 相(110)晶面和(211)晶面对应的衍射峰相对强度降低,而(200)晶面对应的衍射峰相对强度增加,表明 β 相晶粒因冷轧变形方向性而形成了(200)择优取向。由于冷轧试样内存在微观应变,冷轧试样 $(110)_{\beta}$ 、 $(211)_{\beta}$ 、 $(200)_{\beta}$ 出现宽化现象。

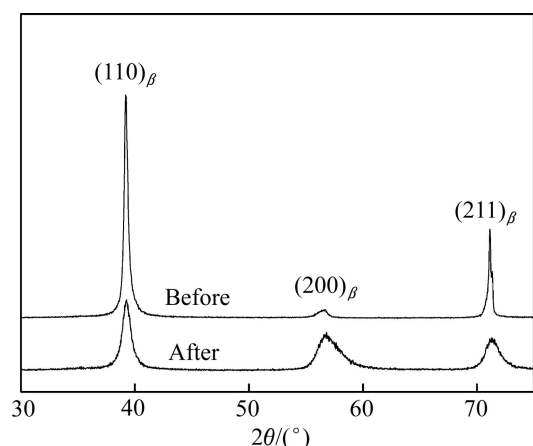


图 2 Ti-55531 钛合金冷轧前后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Ti-55531 alloy before and after cold rolling

图 3 所示为冷轧前后 Ti-55531 合金的显微形貌。可以发现, 初始合金经(880 °C, 1 h)的固溶, 然后水冷至室温, 合金为等轴状全 β 组织(图 3(a))。而经冷轧变形后合金转变为纤维组织(图 3(b))。 β 具有体心立方晶体结构, 容易在 $\langle 111 \rangle$ 方向沿 $\{110\}$ 、 $\{112\}$ 、 $\{123\}$ 面以及 $\langle 110 \rangle$ 方向沿 $\{110\}$ 面发生滑移。合金在冷轧过程中会发生非均匀变形, 从而局部形成滑移带, 而不同晶粒内部滑移带相互交叉形成的网格组织在进一步冷轧过程中会形成纤维组织。

为了进一步研究冷变形对 Ti-55531 的影响, 对冷轧前后的合金进行 TEM 观察。对于冷轧前的组织, 暗场像中可以观察到大量尺寸小于 10 nm、弥散分布于 β 基体中的绝热 ω 相(图 4(a))。并且在绝热 ω 相选区衍射花样中(图 4(b))出现了漫散射现象。其原因在于: 1) 绝热 ω 相尺寸极为细小; 2) ω/β 界面处有畸变场。经冷轧变形后, 从显微组织的明场像中可以发现, β 晶粒内出现了存在位错塞积的平行滑移带(图 4(c)), 并且电子衍射斑中只存在 β 主斑点(图 4(d))。对比图 4(b)和(d)的衍射花样可以发现, β 固溶形成的绝热 ω 相在后续冷轧过程中会发生回溶。WANG 等^[20]发现 β 晶粒尺寸小于 100 nm 的 Ti-36Nb-2.2Ta-3.7Zr-0.3O 合金在 3 GPa 的压力下高压剪切时, 会发生 ω 向 β 转变的现象。此压力远远低于常温下发生 $\omega \rightarrow \beta$ 相变所需的理论压力, 因此剪切变形被认为有利于发生 $\omega \rightarrow \beta$ 相变。本研究中采用冷轧方式形成的受力方式同样会发生剪切滑移, 进而促进 ω 回溶。另外, 绝热 ω 不稳定, 在升温至约 150 °C 时会回溶^[21], 可以推测冷轧过程中产生的温升效应也会导致 ω 回溶。

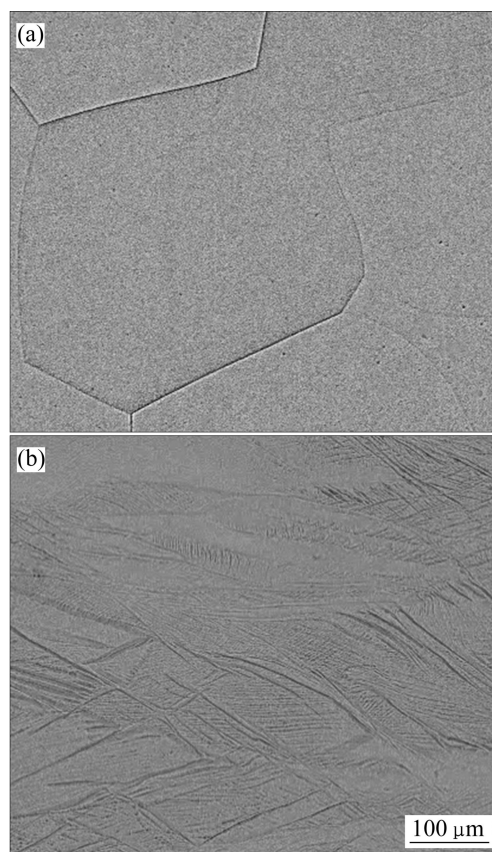


图 3 Ti-55531 钛合金冷轧前后的显微形貌

Fig. 3 SEM images of Ti-55531 alloy: (a) Before cold rolling; (b) After cold rolling

2.2 后续时效过程中的相组织特征

JONES 等^[22]认为, 对于未经冷变形处理的近 β 钛合金, 在 200~500 °C 的温度范围内保温时, 会发生 $\beta \rightarrow \omega$ 的相变过程, 细针状 α 相则会以 ω 相为形核点, 大量弥散析出; 而在 500 °C 至 t_β 之间保温时, 直接从 β 中析出 α 相。为了区分冷轧对 ω 以及 α 相析出的影响, 本研究选用处于 ω 析出温度区间的 300 °C 以及处于 α 相直接析出温度区间的 650 °C 进行时效。

图 5 所示为 Ti-55531 经 300 °C 时效 2 h 后的 XRD 图。从图 5 可以看出, 经 300 °C 时效 2 h 后, 未经冷轧处理的试样只有 β 相对应的衍射峰, 而冷轧试样中则出现 α 相对应的衍射峰, 表明冷轧能够促进 α 相析出。未经冷轧变形的合金在 300 °C 时效 2 h 过程中形成的相变驱动力不足以驱动 $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$ 相变的发生; 而冷轧试样内存在高密度变形缺陷, 这些非平衡缺陷提高了合金的自由能, 降低了 α 形核与长大的能垒, 进而能够促进 α 相析出。另外, 从图 5 中还可以看出, 对于冷轧试样, 经过 300 °C 时效 2 h 以后, β 峰的宽化现象依然存在, 证明在此温度下进行时效还不足以完

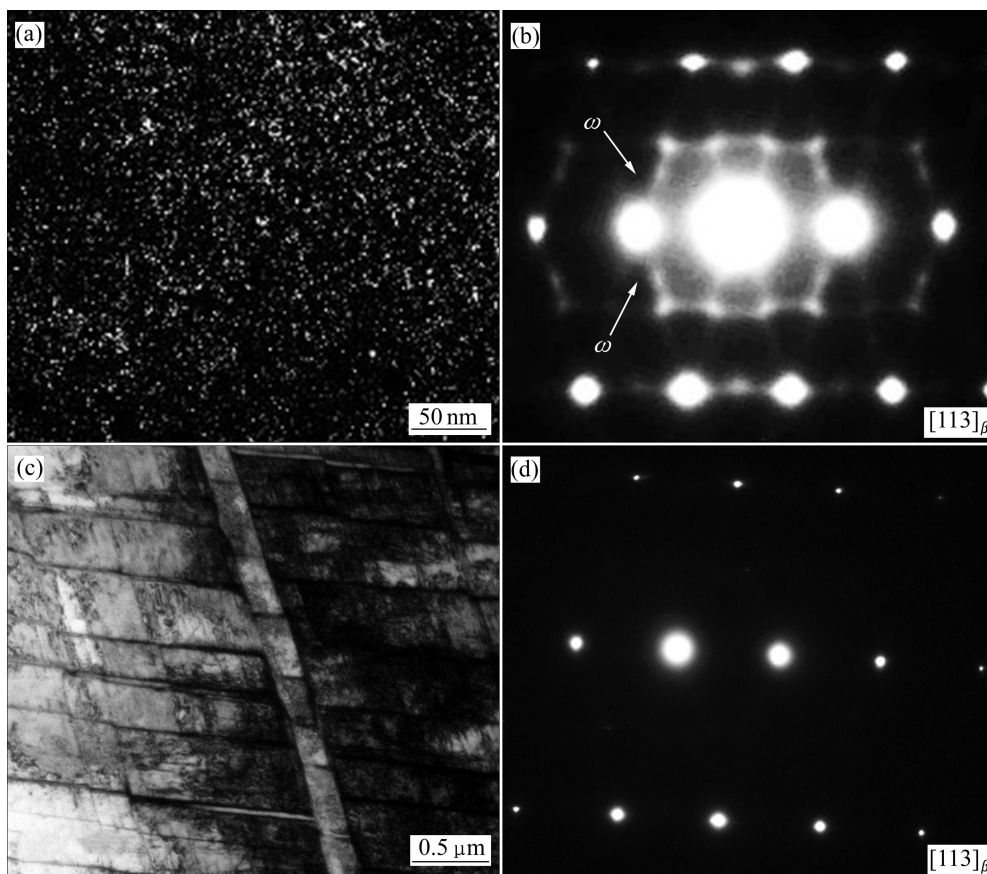


图4 Ti-55531 钛合金冷轧前后的 TEM 像

Fig. 4 TEM images of Ti-55531 alloy: (a) Dark image of unrolled sample; (b) SAED pattern of unrolled sample; (c) Bright image of cold rolled sample; (d) SAED pattern of cold rolled sample

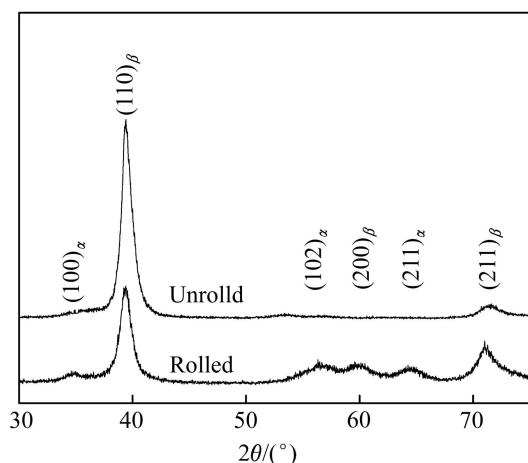


图5 Ti-55531 合金 300 °C 时效 2 h 后的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of Ti-55531 alloys aged at 300 °C for 2 h

全消除微观应变, 此外 α 相的衍射峰宽化现象也说明析出的 α 相尺寸较小。

图 6 所示为不同状态 Ti-55531 经 650 °C 时效 2 h 后形成的组织形貌。对于未经冷轧处理的合金, 在

650 °C 时效 2 h 以后, β 晶界处析出了连续分布的 α 层 (图 6(a)), β 晶粒内大量析出互成 60° 夹角并且分布均匀的细小层片状 α (图 6(b))。而对于经冷轧处理试样, 650 °C 时效 2 h 以后, 合金已难以辨别出原始 β 晶粒 (图 6(c)), 表明冷轧变形后 β 晶界已完全破碎模糊。对比图 6(b) 与 (c) 可以发现, 冷轧试样经 650 °C 时效 2 h 后析出的层片状 α 尺寸更为细小且含量更高。冷轧试样中存在高变形畸变能和高密度缺陷, 如位错、空位、滑移带等, 在随后的时效过程中, α 相容易在这些缺陷位置形核, 故而与未经冷轧处理的 Ti-55531 相比, 冷轧合金内在时效过程中的 α 形核率更高, 进而导致 α 含量亦提高。从图 6(d) 可以看出, 冷轧试样时效过程中析出的层片状 α 倾向于沿冷轧方向定向排列。产生这种现象的主要原因为: 轧制过程中滑移带平行排列 (图 4(c)), 时效过程中层片状 α 倾向于在这些平行分布的滑移带内析出, 从而导致析出的层片状 α 具有取向效应; 另一方面, 为了降低 α 析出导致的应变能增加, α 片在位错线附近 (位错应变场范围内) 析出时选择了一种最有利的析出生长方向, 最终导致这种变体

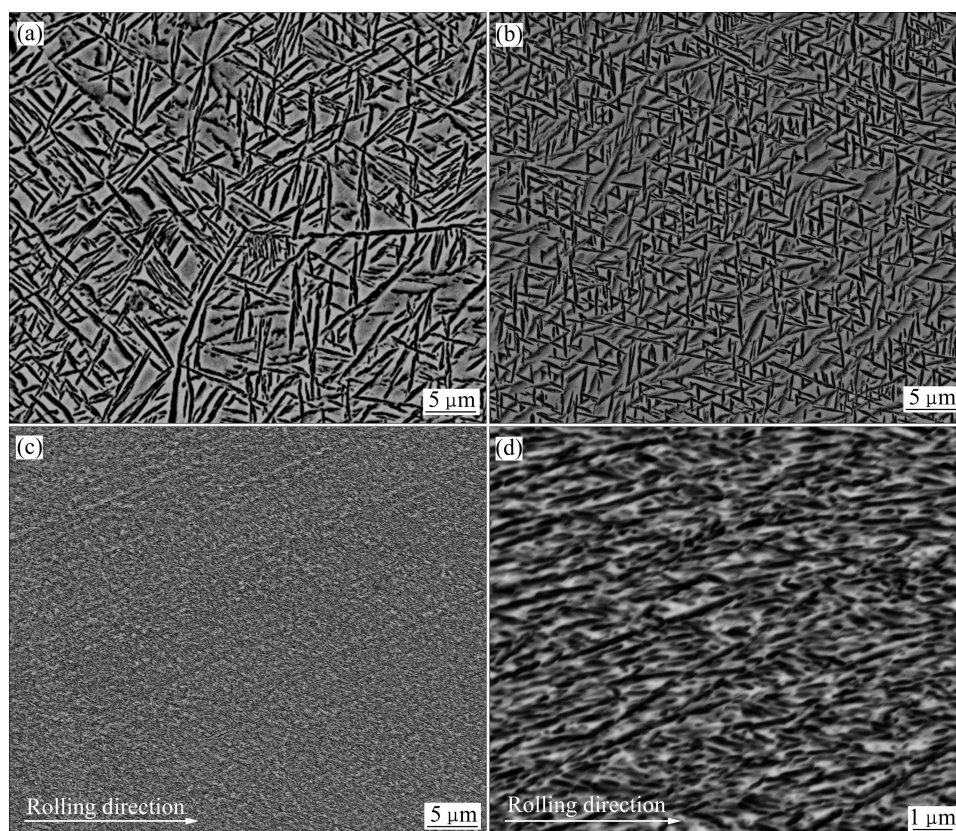


图 6 Ti-55531 合金 650 °C 时效 2 h 后的显微组织

Fig. 6 SEM images of Ti-55531 alloy aged at 650 °C for 2 h: (a), (b) Unrolled; (c), (d) Cold rolled

选择现象^[23]。上述结果表明, 冷变形有利于 Ti-55531 在后续时效过程中均匀弥散析出细小 α 相, 进而获得较好的弥散强化效果。

3 结论

1) Ti-55531 在冷轧变形过程中发生的滑移以及温升效应会促使在固溶处理过程中形成的绝热 ω 相回溶, 并且其较高的 β 稳定性能够抑制应力诱导马氏体相变的发生; 冷轧合金剪切带交叉分布形成纤维组织, 并且冷轧变形的高度取向性导致 β 相晶粒在(200)晶面择优取向。

2) 在时效处理时, 冷轧遗留下来的高密度缺陷促进了 Ti-55531 的 α 相均匀弥散析出, 冷轧试样析出含量更高且更为细小的 α 相; α 优先在滑移带等高密度位错区长大, 并且层片状 α 具有变体选择效应。

REFERENCES

[1] 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(专辑 1): s958-s963.

WANG Ding-chun. Development and application of high-strength titanium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(Special 1): s958-s963.

[2] 徐 斌, 王晓英, 周建华, 王凯旋, 曾卫东. TC17 钛合金在热变形过程中的组织演变规律[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(专辑 1): s167-s172.

XU Bin, WANG Xiao-yin, ZHOU Jian-hua, WANG Kai-xuan, ZENG Wei-dong. Microstructure evolvement regularity of TC17 titanium alloy in hot deformation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(Special 1): s167-s172.

[3] BOYER R R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry[J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 213(1/2): 103-114.

[4] DEHGHAN-MANSHADI A, DIPPENAAR R J. Development of α -phase morphologies during low temperature isothermal heat treatment of a Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(3): 1833-1839.

[5] 王清瑞, 沙爱学, 黄 旭, 刘 宇. 热处理制度对 TC18A 钛合金丝材组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(专辑 1): s634-s637.

WANG Qing-rui, SHA Ai-xue, HUANG Xu, LIU Yu. Influence of heat treatment process on microstructure and mechanical

- property of TC18A alloy wire[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(Special 1): s634-s637.
- [6] JACKSON M, JONES N G, DYE D, DASHWOOD R J. Effect of initial microstructure on plastic flow behavior during isothermal forging of Ti-10V-2Fe-3Al[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 50(1/2): 248-254.
- [7] LI Chao, ZHANG Xiao-yong, ZHOU Ke-chao, PENG Chao-qun. Relationship between lamellar α evolution and flow behavior during isothermal deformation of Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe near β titanium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 558: 668-674.
- [8] BOYER R R, BRIGGS R D. The use of β titanium alloys in the aerospace industry[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2005, 14(6): 681-685.
- [9] 付艳艳, 惠松晓, 叶文君, 米绪军, 于洋. 冷却速度对 VST55531 钛合金的显微组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(专辑 1): s685-s689.
- FU Yan-yan, HUI Song-xiao, YE Wen-jun, MI Xu-jun, YU Yang. The effect of cooling rate on microstructure and mechanical properties of VST55531 titanium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(Special 1): s685-s689.
- [10] MAKINO T, CHIKAIZUMI R, NAGAOKA T, FURUHARA T, MAKINO T. Microstructure development in a thermomechanically processed Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 213(1/2): 51-60.
- [11] NAG S, BANERJEE R, SRINIVASAN R, HWANG J Y, HARPER M, FRASER H L. ω -assisted nucleation and growth of α precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe β titanium alloy[J]. Acta Materialia, 2009, 57(7): 2136-2147.
- [12] IVASISHIN O M, MARKOVSKY P E, SEMIATIN S L, WARD C H. Aging response of coarse- and fine-grained β titanium alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 405(1/2): 296-305.
- [13] FURUHARA T, MAKINO T, IDEI Y, ISHIGAKI H, TAKADA A, MAKI T. Morphology and crystallography of α precipitates in β Ti-Mo binary alloys[J]. Materials Transactions — Japan Institute of Metals, 1998, 39(1): 31-39.
- [14] SUN F, PRIMA F, GLORIAN T. High-strength nanostructured Ti-12Mo alloy from ductile metastable beta state precursor[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(16/17): 4262-4269.
- [15] IVASISHIN O M, MARKOVSKY P E, MATVIYCHUK Y V, SEMIATIN S L. Precipitation and recrystallization behavior of beta titanium alloys during continuous heat treatment[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(1): 147-158.
- [16] KARASEVSKAYA O P, IVASISHIN O M, SEMIATIN S L, MATVIYCHUK Y V. Deformation behavior of beta-titanium alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 354(1/2): 121-132.
- [17] MORINAGA M, YUKAWA N, EZAKI H. Solid solubilities in transition-metal-based FCC alloys[J]. Philosophy Magazine, 1985, 51(2): 223-226.
- [18] 殷宏, 陶琨, 潘金生, 李恒德. 分子轨道理论在分析合金相稳定性方面的应用[J]. 金属学报, 1992, 28(11): 467-475.
- YIN Hong, TAO Kun, PAN Jin-sheng, LI Heng-de. Application of molecular orbital theory to analysis of phase stability for alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1992, 28(11): 467-475.
- [19] 张济山, 崔华, 胡壮麒. d 电子合金理论及其在合金设计中的应用[J]. 材料科学与工程, 1993, 11(3): 1-10.
- ZHANG Ji-shan, CUI Hua, HU Zhuang-qi. d-electrons alloy theory and its applications in alloy design[J]. Materials Science and Engineering, 1993, 11(3): 1-10.
- [20] WANG Y B, ZHAO Y H, LIAO Q, LIAO X Z, VALIEV R Z, RINGER S P, ZHU Y T, LAVERNIA E J. Grain size and reversible beta-to-omega phase transformation in a Ti alloy[J]. Scripta Materialia, 2010, 63(6): 613-616.
- [21] PRIMA F, DEBUIGNE J, BOLIVEAU M, ANSEL D. Control of omega phase volume fraction precipitated in a beta titanium alloy: Development of an experimental method[J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19: 2219-2221.
- [22] JONES N G, DASHWOOD R J, JACKSON M, DYE D. Development of chevron-shaped α precipitates in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr[J]. Scripta Materialia, 2009, 60(7): 571-583.
- [23] FURUHARA T, MAKI T. Variant selection in heterogeneous nucleation on defects in diffusional phase transformation and precipitation[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 312: 145-154.

(编辑 袁赛前)