2015年8月 August 2015

文章编号: 1004-0609(2015)08-2115-08

近 *β* 型 Ti-1300 合金的显微组织分析



张志超1,金头男1,赵永庆2,常 雷1,王二平1

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院,北京 100124;2. 西北有色金属研究院,西安 710016)

摘 要: 采用扫描电镜和透射电镜分析近 β 型 Ti-1300 钛合金在初始锻造态、固溶+淬火态(β 和 $a+\beta$ 固溶态)以及 固溶+时效态下的显微组织变化。结果表明: 锻造态合金中初生 a 相内部发生孪生切变行为, 基体 β 相晶内发生 $β \rightarrow a$ 相变。合金经过 $a+\beta$ 固溶淬火处理, 残留的初生 a 相中仍然可观察到细小孪生 a 相。孪生 a 相有两种不同变体(a_1 和 a_2), 互成 60°生长方向, 而且与基体 a 相也成 60°的孪生关系, 其间的晶体学取向关系为: {1120}_{a, twinning}//{1120}_a, <0001>_{a, twinning} //(1101>_a。 Ti-1300 钛合金与大多数近 β 型钛合金的时效特征相类似。 关键词: Ti-1300 合金; 显微组织; 相变; 时效特征 中图分类号: TG 146.3 **文献标志码:** A

Microstructure analysis of near β Ti-1300 alloy

ZHANG Zhi-chao¹, JIN Tou-nan¹, ZHAO Yong-qing², CHANG Lei¹, WANG Er-ping¹

(1. College of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The microstructure changes of near β Ti-1300 alloy, including the originally forged sample, the solution treated and the quenched sample (β and (α + β) solid solution state) and solution treated and aged sample, were investigated in detailly by SEM and TEM. The results show that, in the as-forged alloy, the twinning deformation behavior occurs in the primary α phase, the $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation also occurs in the base β phase. During the (α + β)-solutionized condition of the forged samples, the twinning α phase is still found in the residual α phase. The twinning α phase has two different variants (α_1 and α_2), the α_1 variant is rotated about 60° with respect to α_2 variant, and the two variants have 60° angle twinning relationship with the base α phase, the orientation relationship can be described as follows: {1120}_{α , twinning}//{1120}_{α}, $\langle 0001 \rangle_{\alpha$, twinning} //(1101)_{α}. The aging characteristics of Ti-1300 alloy are similar to the other near β titanium.

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

近 β 型钛合金由于其优良的力学性能和热加工性 能,日益受到航空工业的青睐,在飞机大规格高强结 构件使用比例越来越高^[1]。近 β 高强钛合金的代表性 合金是在 VT-22 合金基础上开发出的 Ti-5553 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.4Fe)。为了保证合金强塑性匹 配,Ti-5553 合金需要在 β 相变点以下固溶再加时效 (STA)处理;但从提高的损伤容限角度考虑,合金应进 行β相变点以上固溶退火后,缓慢冷却时效处理。因 此,可以说近β型钛合金的力学性能对热处理制度极 为敏感。

收稿日期: 2014-04-16; 修订日期: 2015-04-19

通信作者:金头男,教授,博士;电话:010-67396812; E-mail:tnjinkim@bjut.edu.cn

钛合金的性能受制于热处理制度是因为热处理过 程中发生了复杂的相变过程,前人对各类体系的钛合 金 做 过 很 多 研 究^[2-10]。例 如,在 Ti-V-Cu^[2]、 Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al^[3]和 Ti-28Nb-13Zr-0.5Fe^[4]等合金 中观察到淬火过程中无热 ω 相以及时效过程中等温 ω 相。ALI等^[5]和 JONES等^[6]系统研究了 Ti-5553 合金, 发现细小 α 相的均匀形核以及之后长大过程改善了合 金的力学性能。在 TC18^[7]和 TC21^[8]等合金中也发现 了这个特点。针状 α 析出相阻碍位错运动,降低活动 的位错密度,直到位错穿过 α 析出相^[6]。这些 ω 颗粒 为针状 α 析出相提供了形核点^[9-10],这说明了可以通 过先析出的纳米尺度的 ω 相得到均匀弥散分布的 α 析 出相。但是,很少有人研究钛合金固溶过程中的显微 组织演化。

Ti-1300 合金是中国西北有色金属研究院近期开 发出的一种新型近β型钛合金,它具有良好的强韧性 匹配^[11-13],并显示出深淬透性等特征,可用作为大型 飞机的航空结构件。然而,对 Ti-1300 合金显微组织 及其演化尚缺乏深入系统了解。本文作者主要利用扫 描电镜和透射电镜对各类状态的 Ti-1300 合金进行了 详细地观察分析,从而为该合金潜在性能的进一步开 发和应用提供有效的依据。

1 实验

锻造态 Ti-1300 钛合金棒(直径约为50 mm)由西北 有色金属研究院提供,其相变点为 830 ℃。将合金棒 切成厚度为 5 mm 的片状试样,将其分别在 770 和 860 ℃固溶处理 2 h,然后投入饱和盐水淬火至室温。 固溶态样品分别在 300、500 和 560 ℃进行 15 min~20 h 不同时间的时效处理。另外,取(860 ℃, 2 h)+(300 ℃, 20 h)态样品分别在 500、560 进行 15 min~6 h 的二次 时效处理。

在日立 SU8020 型场发射扫描电镜和 S3400N 型 扫描电镜观察样品的显微组织。扫描电镜样品制备过 程如下:用 SiC 砂纸磨光,然后在震动抛光机上用 0.05 μm Al₂O₃抛光;抛光的表面用包含 3 mL HF、5 mL HNO₃和 100 mL H₂O 的腐蚀液浸泡 30 s。

在 JEOL2100 型透射电镜上进行 TEM 分析,加速 电压为 200 kV。透射电镜样品先进行机械加工、研磨 抛光至直径为 3 mm、厚度为 60 μm 的薄片,后经双 喷电解制得。电解液为 180 mL 甲醇+102 mL 正丁 醇+18 mL 高氯酸,电解电流为 20 mA,电解温度低于 -25 ℃。HRTEM 观察的样品在离子减薄仪上进行进一 步的减薄处理,减薄时间为 30 min,离子束能量为 3 keV,离子束倾角为 3°。

2 结果与分析

2.1 Ti-1300 合金的 SEM 分析

不同处理态 Ti-1300 合金的 SEM 像如图 1 所示。 图 1(a)所示为合金锻造态显微组织,从图 1(a)可以看 出,锻造态合金存在 3 种形态的相组织,即球形、长 条形以及编织网状相组织。图 1(b)所示为图 1(a)中一 处网格组织的放大图。合金经过(770 °C, 2 h)固溶处理 后的显微组织与锻造态相比有很大的差异(见图 1(c))。 此状态合金中网格组织已消失,说明经过 770 °C(β 相 变点之下)固溶处理,网格组织中次生 α 相发生了由 $\alpha \rightarrow \beta$ 的转变,而初生 α 相(球状或长条状)几乎未产生 变化。在 β 相变点之上(860 °C)进行固溶处理,Ti-1300 合金完全转变为 β 单相等轴晶组织(见图 1(d))。

2.2 不同状态 Ti-1300 合金的 TEM 分析

2.2.1 锻造态

为了弄清各类形态显微组织的细节,利用 TEM 进行了深入细致的研究。图 2 所示为锻造态 Ti-1300 合金低倍 TEM 像,从图 2 可以看出与图 1(a)中对应的 3 种显微组织。

图 3 所示为锻造态 Ti-1300 合金高倍 TEM 像。由 图 3(b)可知,长条相是 α 相。仔细观察发现,长条形 α 相内部存在尺度细小的片状相,如图 3(a)所示。在 图 3(b)中除了 α 相的衍射斑点(强衍射)外,在 $\frac{1}{2}$ { $\overline{1212}_{\alpha}$ 等处还存在额外斑点,这是由细小片状相 引起的。图 3(a)中的插图是小片状相(小圆环标注区域) 的纳米束电子衍射谱,分析结果与六方结构的 α 相吻 合。图 3(c)和(d)分别为图 3(a)中 α 相(区域 1)和小片状 相(区域 2)的 EDS 谱。可以看出,两区域的 α 相稳定 元素 Al 含量极为相近,其他元素含量很低。上述衍射 和成分分析结果说明,细小片状相可确定为 α 相,它 可能是合金在热锻过程中为了协调大的变形,初生 α 相内发生了孪生变形,形成了细小的孪生 α 片。

图 4 所示为锻造态 Ti-1300 合金中球形 α 相的 TEM 像和 SAED 谱。电子衍射证明球状相也是 α 相,



图1 不同处理态 Ti-1300 合金的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of Ti-1300 samples with different treatment states: (a) Originally as-forged sample; (b) High magnification image of Fig. 1(a); (c) 770 °C, (α + β)-solutionized and quenched sample; (d) 860 °C, β -solutionized and quenched sample





Fig. 2 Low magnification TEM image of as-forged Ti-1300 alloy

图 4(b)所示为图 4(a)对应的 SAED 谱,为α相的[1120] 带轴。球形 α 相内部大都布满交错的位错组态(见图 4(a)),在部分球状颗粒内部还可观察到由锻造过程中 强烈的塑性变形导致的滑移带(见图 4(c)),滑移主要形 成于{0001}滑移面,滑移系为{0001} (1120) [14]。

网格组织区域的典型 TEM 像如图 5(a)所示,图 5(b)所示为其对应的 SAED 花样,主斑点为β相的[011] 带轴衍射。仔细分析比对图 5(b)中的其他衍射斑点可 知, $\frac{1}{2}$ {110}_β处的衍射斑点归结于 α相; 而 $\frac{1}{3}$ {110}_β和 $\frac{2}{3}$ {110}_β处的额外斑点,可归结于基体中的 ω 相^[15]。 图 5(c)所示为用 ω 相衍射斑点形成的暗场相,ω 相颗 粒呈椭球形。图 5(d)所示为对应于 $\frac{1}{2}$ {110}_β处衍射斑 的暗场像,可以看出,针状 α 相呈相互平行关系。由 此可以得出,在 Ti-1300 合金锻造过程中,发生了 β→α、β→ω转变。

2.2.2 β相变点下固溶+淬火态

Ti-1300 合金经(770 ℃, 2 h)固溶并淬火处理后的 低倍 TEM 像如图 6(a)所示,网格组织已消失,初生 α 相内确保留了锻造态中细小的片状孪生α相,说明固 溶+淬火处理并未使片状孪生α相消失。



图 3 锻造态 Ti-1300 合金高倍 TEM 像、SAED 花样和 EDS 谱

Fig. 3 High magnification TEM images, SAED pattern and EDS spectra of as-forged Ti-1300 alloy: (a) Long strip α phase (inset is a nano-beam diffraction pattern taken from white circle); (b) Selected-area diffraction pattern taken from Fig. 3(a) along $\langle 10\overline{1}0 \rangle_{\alpha}$ zone axis; (c) EDS image of Zone 1 in Fig. 3(a); (d) EDS image of Zone 2 in Fig. 3(a)



图 4 锻造态 Ti-1300 合金中球形 a 相的 TEM 像和 SAED 花样

Fig. 4 TEM images and SAED patterns of spherical primary α phases in as-forged Ti-1300 alloy: (a) Net dislocation structure; (b) SAED pattern taken from Fig. 4(a) along $\langle 11\overline{2}0 \rangle_{\alpha}$ zone axis; (c) Micro-slip bands; (d) SAED pattern taken from Fig. 4(c) along $\langle 0001 \rangle_{\alpha}$ zone axis



图 5 锻造态 Ti-1300 合金中网格状相组织的 TEM 像和 SAED 花样

Fig. 5 TEM images and SAED patterns of grid-like microstructure in as-forged Ti-1300 alloy; (a) TEM image; (b) SAED pattern taken from Fig. 5(a) along $\langle 011 \rangle_{\beta}$ zone axis; (c) Dark-field TEM image of nano-scale ω precipitates; (d) Dark-field TEM image of α plates in matrix

图 6(b)所示为初生 a 相 SAED 谱,其强衍射斑可标定为 a 相的 [1120] 晶带轴。除了强衍射斑点外,在 $\frac{1}{2}$ {1101}_a 位置出现弱的额外衍射斑点。(0001)_a 衍射斑点所成暗场像如图 6(c)所示,在整个浅亮色的背景中分布着一些黑色的小片条,这些片条分别平行于互成 60°的两个方向。选用一类 $\frac{1}{2}$ {1101}_a 位置的衍射斑 所成暗场像如图 6(d)所示,只有一个平行方向的小片条发亮,而另一方向不发亮的片条应对应于另一类 $\frac{1}{2}$ {1101}_a 位置的衍射斑。因此,可将图 6(b)中衍射花样分为 3 套衍射谱,分别对应于初生基体 a 相和两个方向的小片条 a₁和 a₂。两套小片条相的衍射谱显然和基体 a 相的完全相同,只是相对旋转了 60°,说明此处的孪生 a 相有两种互成 60°生长方向的变体,而且 与基体 a 相也成 60°孪生关系。图 6(e)所示为孪生 a

相与 α 基体界面处的高分辨像,孪生 α 相宽度约为 10 nm,从图 6(e)也可看出,孪晶界保持了良好的界面 匹配关系。根据衍射花样及晶体对称性分析,两相间的 取 向 关 系 为 $\{11\overline{2}0\}_{\alpha, twinning}$ // $\{11\overline{2}0\}_{\alpha}$, $\langle 000\overline{1}\rangle_{\alpha, twinning}$ // $\langle 1\overline{1}0\overline{1}\rangle_{\alpha}$ 。在 770 °C固溶处理后, α 相不消失,也进一步印证了初生 α 相中细小片条为热 锻变形过程中产生的孪生,而非诱导马氏体 α '相。

2.3 Ti-1300 合金时效析出特征分析

Ti-1300 合金经(860 ℃, 2 h)固溶(β 相变点之上)水 淬后,完全转化为β 相组织。为了研究合金固溶后的 时效析出过程,设计了多种时效实验。Ti-1300 合金经 过(300 ℃, 20 h)时效处理,其β 相基体中已析出大量 类球形 ω 相(见图 7(a))。图 7(b)所示为时效后 Ti-1300 对应的 SAED 花样,电子束沿β 相[113]晶带轴入射。 为了便于分析多种析出相变体共存时复杂电子衍射花 样,分别给出了存在两种 ω 相变体时[113]_{θ+ω} 相衍射



2 nm

花样图的分析图(见图 7(g))和存在两种 α 相变体时 [113]_{β+α}相衍射花样的分析图(见图 7(h))。显然,图 7(b) 衍射图中 $\frac{1}{2}$ {112}_{β}和 $\frac{2}{2}$ {112}_{β}处的弱衍射斑属于两种 变体的 ω 相^[17]。图 7(c)和(d)所示为(500 ℃, 6 h)时效处 理合金析出相的暗场像及其电子衍射谱。与图 7(b)相 比,图 7(d)中 $\frac{1}{3}$ {112}_{β}和 $\frac{2}{3}$ {112}_{β}处的衍射斑点消失, 而在 $\frac{1}{2}$ {112}_{β}处出现了额外的衍射斑点。以前的研究 结果已证明, $\frac{1}{2}$ {112} $_{\beta}$ 处额外衍射斑点是 β 基体中析 出针(片)状 a 相产生的^[16]。这些析出 a 相长约 400 nm,

axis; (c) Dark-field TEM images of $(0001)_{\alpha}$ reflection; (d) Dark-field TEM image of $(000\overline{1})_{\alpha 1}$ reflection; (e) HRTEM image of α and α_1 phases along $[11\overline{2}0]_{\alpha}$ type axis

宽约 50 nm。图 7(e)和(f)所示为(300 ℃, 20 h)+)500 ℃, 6 h)二级时效合金的析出情况,可看出 α 析出相的体 积分数显著增大。图 7(f)也是[113]。带轴的电子衍射 谱, 与图 7(b)相比, 在 $\frac{1}{3}$ {112}_β和 $\frac{2}{3}$ {112}_β处的衍射 斑点强度降低,然而与图 7(d)相比在 $\frac{1}{2}$ {112}_β处的衍 射斑点强度增强,说明在 500 ℃时效过程中 ω 析出相 溶解。图 7(e)所示为针(片)状 α 析出相的暗场像, 与 图 7(c)相比, α 析出相变得更加细小, 高密度分布于 β 基体中。因此,弥散分布的 ω 相为 α 相提供了形核 点,同时密集分布的ω相阻碍了α相的进一步长大。



图 7 (860 ℃, 2 h)固溶水淬后不同时效态 Ti-1300 合金析出相 TEM 像和 SAED 花样

Fig. 7 TEM images and SAED patterns of different aging conditions samples after (860 °C, 2 h) quenched treatment: (a), (b) Aged at 300 °C for 20 h; (c), (d) Aged at 500 °C for 6 h; (e), (f) (300 °C, 20 h) water quenched plus+(500 °C, 6 h) water quenched sample; (g) Key diagram of $[113]_{\beta}$ zone axis with additional reflections corresponding to two kinds of ω variants; (h) Key diagram of $[113]_{\beta}$ zone axis with additional reflections corresponding to two kinds of α variants

3 结论

 1) 锻造态合金中存在球形和长条形初生 α 相, β 相晶粒内交错分布着片状次生 α 相。部分球状 α 相晶 内形成位错网络结构,甚至还可观察到微型滑移带。 初生 α 相晶粒内可观察到细小的片状孪生 α 相,说明 锻造过程中发生了 α→α_{twinning} 切变过程。

2) 770 ℃固溶淬火处理, β 相内片状次生 α 相完 全转变为 β 相。残留的初生 α 相中仍然可观察到细小 孪生 α 相。孪生 α 相有两种互成 60°生长方向的变体, 而且与基体α相也成 60°孪生关系,其间的晶体学取向 关系为 {1120}_{α ,twinning} // {1120}_{$\alpha}, (0001)_{<math>\alpha$,twinning} // 〈1101)_{α}。</sub>

3) Ti-1300 合金与大多数近β型钛合金的时效特征 相类似。低温时效时析出细小弥散的类球形 ω 相;先 析出的 ω 相可为 α 相提供了形核地点,同时,高密度 分布的 ω 相会阻碍了 α 相的快速长大;高温时效时, β 相晶内直接析出片状 α 相,分布密度相对偏低。

REFERENCES

[1] 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.

- [2] NG H P, DEVARAJ A, NAG S, BETTLES C J, GIBSON M, FRASER H L, MUDDLE B C, BANERJEE R. Phase separation and formation of omega phase in the beta matrix of a Ti-V-Cu alloy[J]. Acta Materialia, 2011, 59: 2981–2991.
- [3] PRIMA F, VERMAUT P, TEXIER G, ANSEL D, GLORIANT T. Evidence of α-nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β-metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy[J]. Scripta Materialia, 2006, 54: 645–648.
- [4] CUI W F, GUO A H. Microstructures and properties of biomedical TiNbZrFe β titanium alloy under aging conditions[J]. Material Science and Engineering A, 2009, 527: 258–262.
- [5] 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]. Material Science and Engineering A, 2011, 528: 1833–1839.
- [6] JONES N G, DASHWOOD R J, DYE D, JACKSON M. Thermomechanical processing of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr[J]. Material Science and Engineering A, 2008, 490: 369–377.

- [7] 张尧武,曾卫东,史春玲,康 超,彭雯雯.真空去应力退火 对 TC18 钛合金残余应力及组织性能的影响[J].中国有色金 属学报,2011,21(11):2780-2785.
 ZHANG Yao-wu, ZENG Wei-dong, SHI Chun-ling, KANG Chao, PENG Wen-wen. Influence of vacuum stress relieving annealing on residual stress and microstructure properties of TC18 titanium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous
- Metals, 2011, 21(11): 2780-2785.
 [8] 宫旭辉,王 宇,夏源明,葛 鹏,赵永庆. TC21 钛合金的高温动态拉伸力学行为[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 647-654.
 GONG Xu-hui, WANG Yu, XIA Yuan-ming, GE Peng, ZHAO Yong-qing. Dynamic tensile behavior of TC21 titanium alloys at elevated temperatures[J]. The Chinese Journal of Nonferrous
- [9] NAG S, BANERJEE R, SRINIVASAN R, HWANG J Y, HARPER M, FRASER H L. ω-assisted nucleation and growth of a precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe β titanium alloy[J]. Acta Materialia, 2009, 57: 2136–2147.

Metals, 2010, 20(4): 647-654.

- [10] JONES N G, DASHWOOD R J, JACKSON M, DYE D. β phase decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr[J]. Acta Materialia, 2009, 57: 3830–3839.
- [11] 汶建宏,葛 鹏,杨冠军,毛小南,周 伟. 热处理工艺对 Ti-1300 合金的组织和拉伸性能的影响[J]. 稀有金属材料与 工程, 2009, 38(8): 1490-1494.
 WEN Jian-hong, GE Peng, YANG Guan-jun, MAO Xiao-nan, ZHOU Wei. Influence of heat treatment on microstructure and tensile properties of Ti-1300 alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(8): 1490-1494.
- [12] WAN Ming-pan, ZHAO Yong-qing, ZENG Wei-dong, CAI Gang. Effects of cold pre-deformation on aging behavior and mechanical properties of Ti-1300 alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 619: 383–388.
- [13] 赵映辉, 葛 鹏, 赵永庆,杨冠军, 汶建宏. Ti-1300 合金的 热变形行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(1): 46-49.
 ZHAO Ying-hui, GE Peng, ZHAO Yong-qing, YANG Guan-jun, WEN Jian-hong. Hot deformation behavior of Ti-1300 alloy[J].
 Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(1): 46-49.
- [14] CHEN C, WANG M P, WANG S, JIA Y L, LEI R S, XIA F Z, ZUO B, YU H C. The evolution of cold-rolled deformation microstructure of {001}(110) grains in Ta-7.5wt% W alloy foils[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 513: 208–212.
- [15] TEWARI R, MUKHOPADHYAY P, BANERJEE S, BENDERSKY L A. Evolution of ordered ω phases in (Zr₃Al)-Nb alloys[J]. Acta Materialia, 1999, 47(4): 1307–1323.
- [16] OHMORI Y, OGO T, NAKAI K, KOBAYASHI S. Effects of ω phase precipitation on β→α, α" transformations in a metastable β titanium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 312: 182–188.

(编辑 王 超)