

β -CEZ 钛合金在固溶时效时 ω 相与 α 相的组织演化规律

何涛^{1,2}, 冯勇^{1,2}, 刘向宏², 罗文忠², 田琳², 何永胜^{1,2}

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

(2. 西部超导材料科技股份有限公司 特种钛合金材料制备技术国家地方联合工程实验室, 陕西 西安 710018)

摘要: 主要通过 SEM 和 TEM 观察固溶时效过程 β -CEZ 钛合金 ω 相和 α 相的组织变化规律。发现 β -CEZ 合金在固溶处理后析出尺寸 1~2 nm 的无热 ω 相, 在 350~500 °C 时效处理时, ω 相辅助形核析出长 100~200 nm 的针状 α 相, 且随着时效温度升高, α 相数量增多, 尺寸略有长大。当时效温度达到 550 °C 时, ω 相基本消失, α 相继续长大到约 300 nm。当时效温度升高到 650 °C 以后, 晶界析出大量的长条状 α 相, 晶内 α 相长度长大到数微米。

关键词: β -CEZ; 固溶时效; ω 相; α 相; 组织变化

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2711-06

近 β 钛合金具有高的比强度和韧性, 良好的耐腐蚀性, 被广泛应用于航空和生物医学领域^[1,2]。近 β 钛合金在一定条件下可析出亚稳 ω 相。 ω 相可分为两类, 分别为在 β 区固溶析出的无热 ω 相和在低温时效析出的热 ω 相 (又称等温 ω 相)。无热 ω 相呈椭球状, 尺寸通常小于 5 nm^[3,4]。热 ω 相呈立方或椭球状, 尺寸约数十纳米^[5]。细小弥散的 ω 相可为析出亚微米级别的 α 相提供形核质点^[6-9], 从而在时效中析出大量弥散细小的 α 相, 可以在保证塑性的同时提高合金强度^[10,11]。当时效温度进一步升高后, ω 相消失, α 相长大, 合金的强度又会有所下降。因此, 近 β 钛合金在固溶时效过程中的 ω 相和 α 相组织演化规律与合金性能密切相关。

β -CEZ (Ti-5Al-2Sn-4Zr-4Mo-2Cr-1Fe, %, 质量分数)合金是由法国 CEZUS 公司研制的一种亚稳近 β 钛合金。该合金在较高温度下有良好的蠕变强度^[12], 主要用于 400 °C 到 450 °C 温度范围的高强压气机盘^[13,14]。已有研究表明, β -CEZ 合金在固溶水冷后可形成无热 ω 相^[5]。但是, 对 β -CEZ 中 ω 相及其辅助析出 α 相的组织研究较少。因此, 本实验通过 OM、SEM 和 TEM 观察固溶时效过程 ω 相和 α 相的形貌, 研究 β -CEZ 合金中 ω 相和 α 相的组织演化规律。

1 实验

本实验使用真空自耗电弧熔炼制备 β -CEZ 合金铸

锭, 合金成分 (质量分数, %) 如下: Al 5.05, Sn 1.97, Zr 3.93, Mo 4.03, Cr 1.92, Fe 0.95。之后经过锻造和轧制, 将合金加工至 $\Phi 12$ mm 的棒材, 取样用于实验和分析。经测试, 该 β -CEZ 合金棒材的相变点为 890 °C。

实验将轧制后的样品在 920 °C 保温 2 h 水冷完成固溶处理。之后, 将试样分别加热到 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 °C 保温 2 h, 分析 β -CEZ 合金 ω 相和 α 相的组织变化规律。实验通过 OLYMPUSPM-G3 光学显微镜观察合金金相组织, 使用 JSM 6460 观察合金的 SEM 组织, 使用 BRUKER D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析合金的相组成, 通过 FEI-Tecani F30 透射电子显微镜观察合金的透射组织。

2 结果与讨论

2.1 β -CEZ 合金的固溶组织

将 β -CEZ 合金试样经过 920 °C 保温 2 h 之后水冷固溶处理, 固溶组织如图 1 所示, 可见, 经过固溶处理, β -CEZ 合金基体已全部转变为 β 相, 晶粒尺寸约 300 μm 。

对基体组织进行 TEM 分析, 沿 $[113]\beta$ 方向的衍射斑如图 2a 所示。可见固溶处理后的基体为 bcc 结构的 β 相。此外, 在 $(000)\beta$ 和 $(21\bar{1})\beta$ 之间存在衍射条纹。 ω 相的衍射花样特征分为弧状漫散射条纹、直线状漫散射条纹和衍射斑 3 类, 无热 ω 一般对应直线

收稿日期: 2017-09-05

基金项目: 国家国际科技合作专项 (2013DFR50090); 陕西省重大科技成果转化引导专项 (2015KTCG01-11)

作者简介: 何涛, 男, 1984 年生, 博士生, 高级工程师, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-86538751, E-mail: hetao1291@163.com

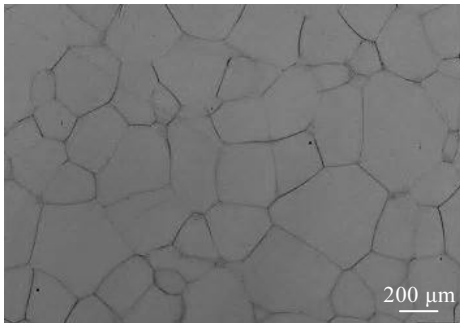


图 1 β -CEZ 合金在固溶处理后的金相组织

Fig.1 OM image of β -CEZ sample after solution treatment

状漫散射条纹，所以在 $(000)\beta$ 和 $(21\bar{1})\beta$ 位置的这些衍射条纹说明在 β 基体内部存在 ω 析出相^[15,16]。图 2b 是 ω 相的暗场像，进一步说明了 β -CEZ 合金试样在固溶处理后， β 基体中析出弥散的，尺寸在 1~2 nm 的 ω 相。

关于无热 ω 相的形成机理，D. D. Fontaine^[15]等人有过系统研究，认为无热 ω 相是合金由 β 相区固溶水冷时，通过非扩散的切变机制，由 $\{111\}$ 面原子迁移形成，保留 β 基体的成分，并保持在 β 基体的同一位置处。

2.2 固溶及不同温度时效后 β -CEZ 合金的 XRD 图谱和硬度

选用 920 °C 保温 2 h 固溶和 300, 400, 500, 600, 700 °C 时效 2 h 的试样进行 XRD 分析，结果如图 3 所示。

观察 β -CEZ 合金在 920 °C 水冷固溶和 300 °C 时效 2 h 的 XRD 曲线， 2θ 为 38.4° 和 69.5° 附近的衍射峰清晰，对应 bcc 结构的 $(110)\beta$ 和 $(211)\beta$ 。说明 β -CEZ 合金 920 °C 固溶和 300 °C 时效 2 h 的组织以 bcc 结构的 β 基体为主。

当升高时效温度至 400 °C 以上时， 2θ 位于 40.1° 附近的衍射峰逐渐强烈，对应 hcp 结构的 $(101)\alpha$ 。说明 β -CEZ 合金在 400 °C 以上时效时， β 基体中的 α 相增多，这符合普通近 β 钛合金固溶后为 β 相，在时效过程析出 α 相的相变规律。

需要说明的是，无热 ω 相仅仅是基体 $\{111\}\beta$ 面的部分坍塌，结构与基体差异小，所以未在 XRD 图谱中出现明显衍射峰。

由于时效过程中析出相的变化会影响钛合金硬度，因此，选取 β -CEZ 合金固溶和 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 °C 时效 2 h 的试样，进行硬度对比，结果如图 4 所示。

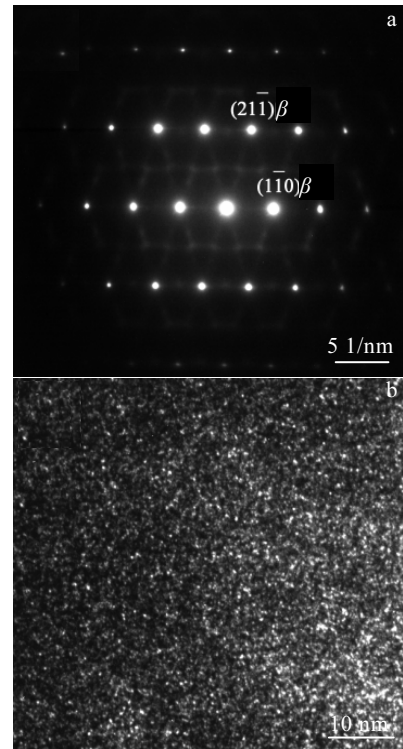


图 2 β -CEZ 合金固溶试样 $[113]\beta$ 方向的 TEM 衍射花样和暗场相

Fig.2 Selected-area electron diffraction (SAED) pattern of $[113]\beta$ zone axis showing reciprocal lattice streaking (RLS) due to athermal ω precipitates within the β grains (a), and dark-field TEM image showing fine ω precipitates in the quenched sample (b)

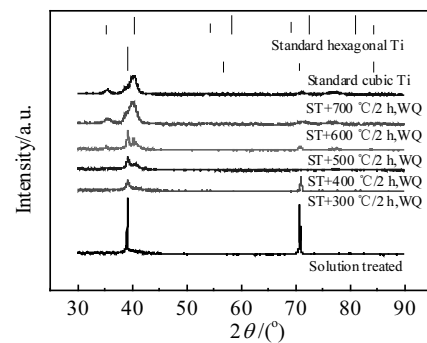


图 3 β -CEZ 合金经固溶和不同温度时效后的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of β -CEZ alloy after solution treatment and aging at different temperatures

由图 4 可见，经固溶和低温时效（低于 300 °C）处理后， β -CEZ 合金的硬度约 3000 MPa，但当时效温度达到 350 °C 以后，硬度迅速上升到 4500 MPa 以上，

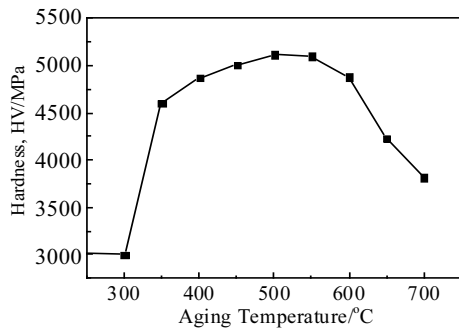


图 4 β -CEZ 合金经固溶和不同温度时效后的硬度曲线

Fig.4 Hardness curves of β -CEZ alloy after solution treatment and aging at different temperatures

并随着温度持续升高,当温度达到 500 °C 时硬度达到最大值 5100 MPa。继续升高时效温度,合金硬度开始下降,当温度超过 600 °C 以后,硬度快速下降,当时效温度达到 700 °C 时,合金硬度下降到约 3500 MPa。

图 4 的硬度变化规律说明 β -CEZ 合金在时效过程中,析出相发生了变化。根据图 3 和图 4,可将 β -CEZ 合金的时效分为 3 部分:(1) 300 °C 以下低温时效的低硬度部分;(2) 350 °C 到 600 °C 时效的高硬度部分;(3) 650 °C 以上时效的硬度快速下降部分。 β -CEZ 合金 300 °C 以下低温时效的 XRD 图谱没有 α 相衍射峰,硬度也和固溶态相当,说明 300 °C 以下低温时效没有明显析出 α 相。因此分别分析 350 °C 到 600 °C 时效的

高硬度组织和 650 °C 以上时效的低硬度组织。

2.3 β -CEZ 合金在 350 °C 到 600 °C 时效的组织形貌

当时效温度达到 350 °C 以后, β -CEZ 试样的硬度迅速升高,进入图 4 的高硬度区。为研究高硬度区的组织特点,分别选取固溶后的 β -CEZ 试样在 350, 400, 450, 500, 550, 600 °C 保温 2 h 的试样,观察金相组织(见图 5),发现在时效后, β -CEZ 合金的基体仍以尺寸约 300 μm 的 β 晶粒为主,但在 500 °C 以上,晶粒内部隐约有物相析出,根据图 3 的 XRD 图谱可知,析出相为 α 相。

为确认析出物相的种类和组织,分别选取 350, 450, 550 °C 的 β -CEZ 试样,做 TEM 选区电子衍射分析,结果如图 6 所示。

图 6a 是 β -CEZ 合金固溶并在 350 °C 时效处理后沿着 [110] β 方向的选区衍射花样,从图中可以看到明显的 β 基体衍射斑 ($01\bar{1}$) β 、(200) β 和 ($21\bar{1}$) β ,并在基体衍射斑 ($21\bar{1}$) β 的 1/3 和 1/2 位置有隐约的衍射斑点,根据人们对近 β 合金中 ω 相的研究结果,这 2 个位置的衍射斑分别表示 ω 相和 α 相^[17]。从图 6b 的暗场像中可以看出, α 析出相呈针状,宽 5~10 nm,长 100 nm。

将 β -CEZ 合金固溶后在 450 °C 保温 2 h,试样沿 [113] β 方向的选区衍射花样如图 6c 所示。从图中可以清晰的看到 bcc 结构的 β 基体的衍射斑 ($1\bar{1}0$) β 和 ($21\bar{1}$) β ,并在基体衍射斑之间可以观察到较为明亮的 ω 相和 α 相衍射斑。观察对应的暗场像(图 6d),可见针状 α 相的宽度约 10 nm,长度约 200 nm。

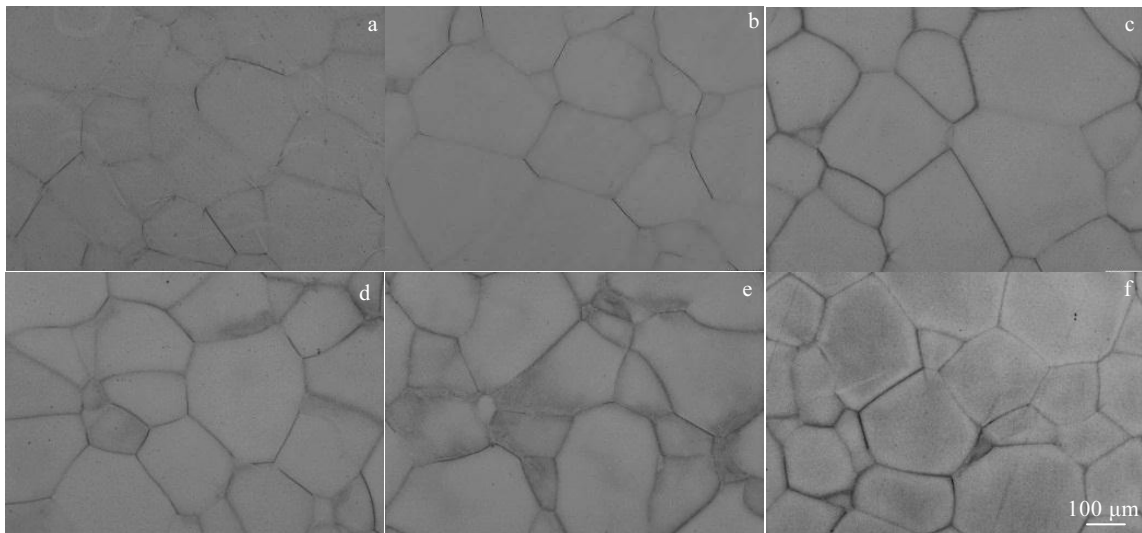


图 5 β -CEZ 合金 920 °C 水冷固溶后在不同温度时效 2 h 的金相组织

Fig.5 OM images of β -CEZ alloy after solution treatment and aging at 350 °C (a), 400 °C (b), 450 °C (c), 500 °C (d), 550 °C (e), and 600 °C (f)

将固溶处理后的试样在 550℃ 保温 2 h, 从 [113] β 方向的衍射图如图 6e 所示。从图中可以看到 bcc 结构的 β 基体的衍射斑 $(1\bar{1}0)\beta$ 和 $(21\bar{1})\beta$, 并在基体衍射斑的 1/2 位置有明显的 α 相衍射斑, 但 1/3 和 2/3 位置的 ω 相衍射斑基本消失。观察该试样的暗场像(图 6f), 可见针状 α 相的长度达到约 300 nm。

通过对比图 6, 350 °C 到 450 °C 时效处理的

β -CEZ 合金, ω 相会辅助析出针状 α 相, 且随着时效温度的升高, α 相的尺寸略有长大, 数量增多。在这一温度范围内 ω 相没有消失, 与 α 相共存。但当时效温度升高到 550 °C, ω 相消失, β -CEZ 合金由 β 基体和长度约 300 nm 的针状 α 相组成。由于 α 相弥散细小的分布于 β 基体中, 所以在这一温度范围内时效时, β -CEZ 合金的硬度很高。

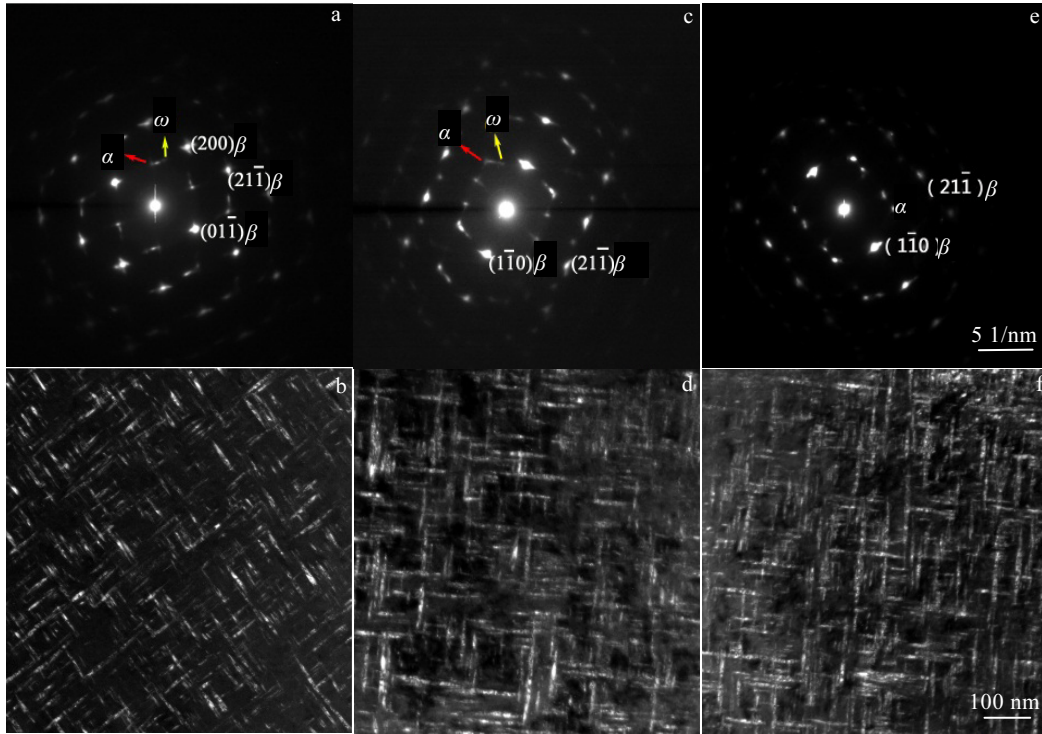


图 6 β -CEZ 合金固溶后在 350、450、550 °C 时效 2 h 的 TEM 照片和 SAED 花样

Fig.6 Selected-area electron diffraction patterns (a, c, e) and dark-field TEM images (b, d, f) of β -CEZ alloy samples after solution treatment and aging at different temperatures for 2 h: (a, b) 350 °C, (c, d) 450 °C, and (e, f) 550 °C

关于 ω 相辅助析出弥散 α 相的机理, 研究人员共提出了 5 种转变机制。第 1 种是 α 通过切变机制形核于 ω 相内部^[9]。第 2 种是 Al 元素由 ω 相内排出, 促进 α 以扩散机制形成于 ω/β 界面周围^[18]。第 3 种是 ω 向 α 的相变是一个切变和扩散的混合机制^[16]。第 4 种是提出 O 元素富集区为 α 相的转变提供形核位置^[4]。另外, Zheng 等人研究发现成分和应力共同作用, 可诱发 ω 向 α 转变^[9]。就 β -CEZ 合金而言, 已有研究通过 HRTEM 确认 α 相以切变机制形成于 ω/β 界面周围^[5]。相变是否存在成分扩散, 还需进一步研究。

2.4 β -CEZ 合金在 650 °C 以上时效的组织形貌

当继续升高时效温度至超过 650 °C 时, β -CEZ 合金的硬度开始迅速下降。分析合金在 650 和 700 °C 时效 2 h 的金相组织如图 7 所示。可见晶界附近和晶内出现了明显区别。

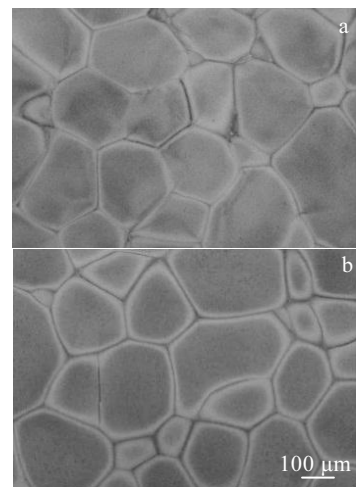


图 7 β -CEZ 合金固溶后在 650、700 °C 时效 2 h 的金相照片
Fig.7 OM images of β -CEZ alloy after solution treatment and aging at 650 °C (a), 700 °C (b)

通过 SEM 观察 2 个状态的高倍组织, 发现在 650 和 700 °C 时效的试样晶界附近出现了大量的长条状 α (图 8a 和 8c), 且 700 °C 时效析出的 α 尺寸明显更粗大。分别观察 2 个状态的晶内组织 (图 8b 和 8d), 发现在 650 和 700 °C 时效试样的内部, 仍以针状 α 为主,

但 α 的尺寸已达到了微米级, 且 700 °C 时效析出的 α 尺寸明显更粗大。晶界长条状 α 的出现和长大, 以及晶内针状 α 的长大导致合金强度下降, 因此 β -CEZ 在超过 650 °C 时效时硬度迅速下降。

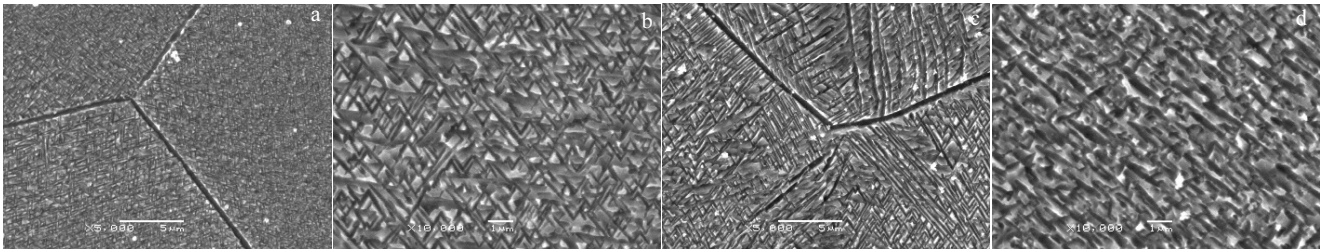


图 8 β -CEZ 合金固溶后在 650、700 °C 时效 2 h 的 SEM 照片

Fig.8 SEM images of β -CEZ alloy after solution treatment and aging at 650 °C (a, b), and 700 °C (c, d)

3 结 论

1) β -CEZ 合金在 920 °C 水冷固溶处理后析出尺寸 1~2 nm 的弥散颗粒状 ω 相, 在 300 °C 以下低温时效时无明显 α 相析出。

2) β -CEZ 合金在 920 °C 固溶并于 350~500 °C 时效 2 h 时, ω 相辅助析出针状 α 相。且随着时效温度升高, α 相的长度由约 100 nm 长大至约 200 nm, 数量增多。在这一过程中 ω 相与 α 相共存。

3) β -CEZ 合金在 920 °C 固溶并 550~600 °C 时效 2 h 时, ω 相消失, 针状 α 相继续长大到 300 nm 以上。

4) β -CEZ 合金在 920 °C 固溶并 650 °C 以上时效时, 晶界析出长条状 α 相, 晶内针状 α 相长大到微米级。且晶内和晶界 α 相随温度升高明显粗化。

5) 随着时效温度升高, β -CEZ 合金的硬度先升高后降低。在 350 °C 到 600 °C 之间时效, ω 相辅助析出的纳米级针状 α 可以明显提高合金硬度, 但继续升高时效温度时, α 相的尺寸明显长大, 合金的硬度也迅速降低。

参考文献 References

- [1] Ivasishin O M, Markovsky P E, Semiatin S L *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2005, 405(1-2): 296
- [2] Chen Y, Du Z, Xiao S *et al. Journal of Alloy & Compounds*[J], 2014, 586: 588
- [3] Banerjee S, Tewari R, Mukhopadhyay P. *Progress in Materials Science*[J], 1997, 42(1): 109
- [4] Li T, Kent D, Sha G *et al. Scripta Materialia*[J], 2016(117): 92
- [5] He Tao, Feng Yong, Luo Wenzhong *et al. Materials*

Characterization[J], 2018(138): 19

- [6] Nag S, Banerjee R, Fraser H L. *Mater Sci Eng C*[J], 2005, 25: 357
- [7] Li T, Kent D, Sha G *et al. Scripta Materialia*[J], 2015, 104: 75
- [8] Li T, Kent D, Sha G *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 106: 353
- [9] Prima F, Vermaut P, Texier G *et al. Scripta Materialia*[J], 2006, 54(4): 645
- [10] Xu T W, Zhang S S, Zhang F S *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2016, 654: 249
- [11] Grad G B, Blaha P, Luitz J *et al. Physical Review B*[J], 2000, 62(19): 12 743
- [12] Froes F H, Bomberger H B. *JOM* [J], 1985, 37(7): 28
- [13] Froes F H, Caplan I L. *Titanium 92: Science and Technology* [C]. Pittsburgh, PA: The Minerals, Metals & Materials Society, 1993: 1339
- [14] Zhang Siyuan(张思远), Mao Xiaonan(毛小南), Qi Yunlian(戚运莲) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2016, 45: 108
- [15] Fontaine D D, Paton N E, Williams J C. *Acta Metallurgica*[J], 1971, 19(11): 1153
- [16] Nag S, Banerjee R, Srinivasan R *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57(7): 2136
- [17] Devaraj A, Nag S, Srinivasan R. *Acta Materialia*[J], 2012, 60(2): 596
- [18] Azimzadeh S, Rack H J. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1998, 29(10): 2455
- [19] Zheng Y, Williams R E A, Wang D *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 103: 850

Microstructure Evolution of ω and α Phase of β -CEZ Alloy During the Solution Treatment and Aging Process

He Tao^{1,2}, Feng Yong^{1,2}, Liu Xianghong², Luo Wenzhong², Tian Lin², He Yongsheng^{1,2}

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

(2. NLEL for Special Titanium Alloy Material Manufacturing, Western Superconducting Technology Co., Ltd, Xi'an 710018, China)

Abstract: The microstructure evolution of ω and α phase in the solution treatment and aging process of β -CEZ alloy, which is a kind of typical near- β titanium alloy, was researched. The results show that ultrafine athermal ω precipitates (about 1~2 nm) are formed in β -CEZ alloy by quenching above the β transus temperature. Needle-like α precipitates, about 100 nm in length, are formed when solution treated β -CEZ alloy samples are aged at 350 °C. The ω assisted α increases to about 200 nm in length while increasing ageing temperature to 500 °C. The α precipitates grow to about 300 nm in length and ω disappears when the ageing temperature increases to 550 °C. Long strip shape α is formed at grain boundaries and the intragranular α increases to several microns in length when the β -CEZ alloy samples are aged above 650 °C.

Key words: β -CEZ; solution and aging; ω phase; α phase; microstructure evolution

Corresponding author: He Tao, Candidate for Ph. D., Senior Engineer, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-86538751, E-mail: hetao1291@163.com