

TC21 合金 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相变时膨胀效应 与合金元素配分行为

包国涛, 雷 旻, 万明攀, 黄朝文

(贵州大学 贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 采用膨胀仪、OM、SEM 和 TEM 及 EDS 研究了 TC21 钛合金在连续加热过程中 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相变时膨胀效应和合金元素的配分行为。结果表明: TC21 合金在连续加热过程中 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相变时试样长度的变化, 一方面是由于密排六方 α 相向体心立方 β 相的转变, 另一方面, α 相不断溶解过程中 α 相稳定元素和 β 相稳定元素在两相中的配分, 也会导致试样的轴向长度变化。同时发现在 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相变过程中, α 相中 Al 元素随着 α 相不断溶解, 浓度逐渐下降, 而在 β 相中, Al 元素浓度逐渐升高。合金元素 Al 含量增加对 α 相体积影响不大, 但使 β 相的体积缩小, 这是 TC21 合金长度收缩的主要原因。然而合金元素 Mo、Cr、Nb 在 $\alpha\rightarrow\alpha+\beta$ 转变过程中又向 α 相中扩散, 在相互扩散过程中还在 α/β 界面上出现成分不平衡的现象。

关键词: $\alpha+\beta\rightarrow\beta$; TC21 合金; 膨胀行为; 合金元素配分

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)10-3325-06

TC21 钛合金是中国研发的高强、高韧和高损伤容限型钛合金, 名义成分为: Ti-6Al-3Mo-2Nb-2Sn-2Zr-1Cr-0.1Si^[1]。合金的塑性、强度和断裂韧性之间性能匹配优良, 且具有很好的成型特性, 损伤性能优于 TC4、TA15 等中等强度钛合金^[2], 现已成为新一代飞机的关键材料。自 TC21 合金开发以来, 中国学者围绕合金的固态相变、组织演化、成形加工和组织调控等方面开展了大量的工作^[3-9]。钛合金相变作为控制显微组织和改善力学性能的关键手段之一, 一直是钛合金工作者关注的重点^[10-13]。 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 或 $\beta\rightarrow\alpha+\beta$ 相变是高性能钛合金制备过程中最重要的相变过程。相变过程中合金元素配分行为很大程度上决定了钛合金生产制备过程中组织演化, 对组织的精确调控至关重要^[14]。但对 TC21 合金相变过程中合金元素的配分行为的研究鲜有报道。对于在钛合金 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相变过程中会伴随体积的变化, Wan 等人的研究没有获得一致结论^[7,15-17]。这说明钛合金在 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相变时体积变化的复杂性。据此, 本工作研究了 TC21 合金在连续加热过程中 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相变时的体积变化规律, 同时也研究了在 TC21 钛合金连续加热过程中不同合金元素的配分规律, 为 TC21 合金应用研究提供理论依据。

1 实 验

实验用材为西北有色金属研究院提供的规格为 $\Phi 20$ mm 的 TC21 合金棒材, 采用金相法测得 $T_{\beta}=965\pm 5$ °C。通过电火花线切割方式从合金棒材上切取规格为 $\Phi 4$ mm $\times$ 10 mm 的试样, 然后在 Bähr 公司生产的高精度 DIL805 D/T 相变仪上进行试验。以 0.2 °C/s 将合金试样加热到 1100 °C, 保温 15 min, 再以 0.2 °C/s 冷却到室温。DIL805D/T 相变仪同步记录连续加热和冷却过程中合金的长度随温度和时间变化规律。另外选取试样以 0.2 °C/s 分别加热到 600、800、930、940、950、960 和 980 °C, 然后以 80 °C/s 冷却到室温, 再把试样制作作为金相试样和透射电镜试样。试样采用 HF + HNO₃ + H₂O (体积比 1:3:7) 腐蚀液进行腐蚀, 并在 Leica DMI5000 金相显微镜(OM)和 Zeiss Spur40 热场发射扫描电子显微镜(SEM)上进行微观组织观察和分析。TEM 试样是通过金相砂纸磨制到厚度为 80 μ m 的薄片, 再通过离子减薄机(日本 IE-20)进行离子减薄制得, 最后用 TecnaiF20 场发射透射电子显微镜(TEM)对试样进行选区电子衍射分析和所带 EDS 进行合金元素检测。

收稿日期: 2018-10-13

基金项目: 贵州省科学技术基金(20171023); 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(2016122); 贵州大学引进人才科研项目(201633); 国家自然科学基金(51401058); 贵州省创新人才团队(20175656)

作者简介: 包国涛, 男, 1992 年生, 硕士生, 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025, 电话: 0851-83627683, E-mail: 492562256@qq.com

2 结果与讨论

2.1 连续加热过程中 TC21 合金长度变化

图 1 是 TC21 合金以 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 连续加热时的长度变化和一阶导数曲线。由图可以看出, TC21 合金轴向长度从室温到 $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ 呈线性增长, 从 $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始合金的膨胀曲线膨胀率逐渐降低, $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时膨胀率降低幅度增加, $910\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时收缩率达到最大值。在 $835\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 合金试样的长度开始缩短, 到 $987\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时试样长度又开始随着温度的增加而增加。TC21 合金从室温到 $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时长度增长, 是由于合金中原子振幅随着温度升高而增

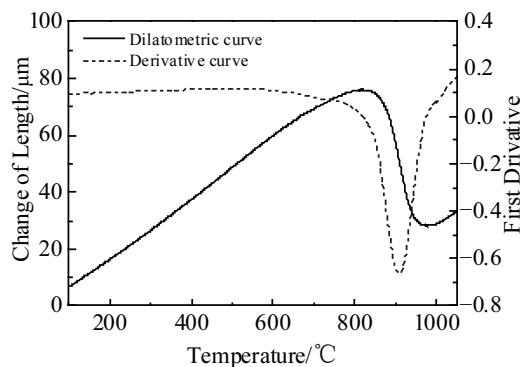


图 1 TC21 合金在连续加热过程中的线性膨胀曲线和导数曲线

Fig.1 Dilatometric and derivative curves of TC21 alloy during continuous heating at $0.2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$

大, 这是因原子的热振动而引起的热膨胀现象。而当温度超过 $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 合金的膨胀率降低可能与合金中的合金元素扩散动力增加而开始发生配分有关。当温度从 $835\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加到 $970\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 试样轴向长度收缩幅度最大, 收缩长度达 $47.5\text{ }\mu\text{m}$ (0.46%), 而这一阶段与 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相变阶段基本对应。Sadovskii 研究表明, 钛合金从 hcp 结构的 α 相转变为 bcc 结构的 β 相, 体积收缩不超过 0.17% , 而长度方向收缩在 $0.06\pm 0.03\%$ 之间^[18]。对比发现此时 TC21 合金的收缩不全是晶体结构的变化而导致的。Chen 等^[19]研究表明, 钛合金试样长度的变化受到晶体结构转变和合金元素长程扩散的控制。

2.2 显微组织观察

图 2 是 TC21 合金以 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 连续加热到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后进行快冷获得的显微组织。从图 1 可以看出, 当加热到 600 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 一阶导数略有下降。从图 2 显微组织可发现, 此时等轴 α 相形态变化不明显, 只是片层 α 相发生少量溶解, 且残留的片层 α 相出现聚集长大趋势。当加热到 $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 片状 α 相大部分已溶解, 数量逐渐减少, 但等轴 α 相还未发生明显变化。当加热到 $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 合金中的片状 α 相基本溶解完全, 合金的显微组织由等轴 α 相和基体组织构成, 且等轴 α 相的形态发生了明显的球化, 直径从 $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $2.6\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 $7.1\text{ }\mu\text{m}$ 。这是因为随着加热温度的升高, 合金元素扩散能力增大, 等轴 α 相聚集长大的结果。

图 3a 和 3b 是 TC21 合金连续加热到 940 和 $960\text{ }^{\circ}\text{C}$

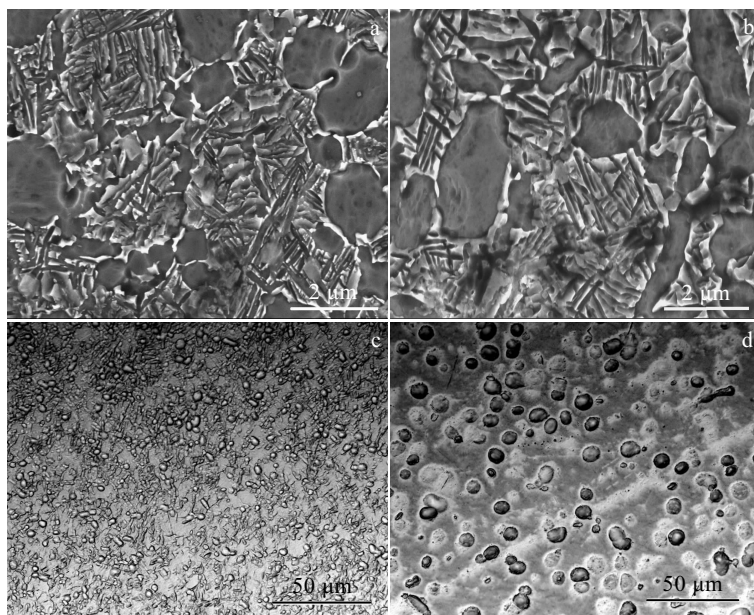


图 2 TC21 合金连续加热到不同温度后快冷获得的显微组织

Fig.2 Microstructures of TC21 alloys heated to different temperatures followed by fast cooling: (a) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $930\text{ }^{\circ}\text{C}$, and (d) $960\text{ }^{\circ}\text{C}$

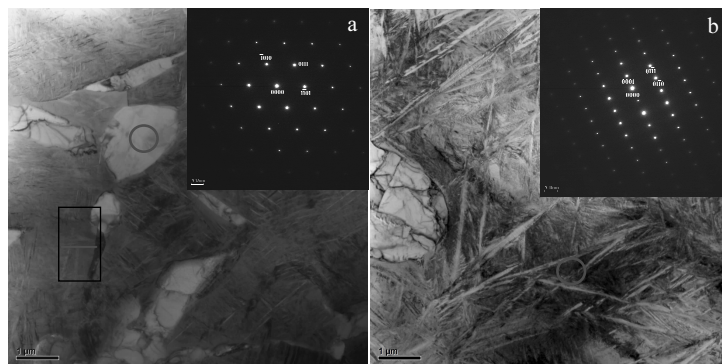


图 3 TC21 合金连续加热到 940 和 960 °C 后快冷的 TEM 明场相和选区电子衍射花样

Fig.3 TEM bright field image and selected area electron diffraction pattern of TC21 alloy continuously heated to 940 °C (a), 960 °C (b) and then fast cooled

快冷后在透射电子显微镜下观察到的显微组织和选区电子衍射花样。从图可以看出, TC21 合金加热到 940 和 960 °C 时显微组织都还有等轴 α 相未溶解, 这与光镜下分析的结果一致, 快速冷却后高温的 β 相转变为针状的 α'' 相。这是因为当 TC21 合金加热到 940 和 960 °C 时, TC21 合金的显微组织为 $\alpha+\beta$, 冷却后 α 不发生转变, 而 β 相转变为细针状的 α'' 相。当合金加热到 940 °C 时, 合金中还有大量分散的 α 相(图 3a), 而加热到 960 °C 时片状 α 相基本溶解, 只剩下等轴状的 α

相(图 3b)。

2.3 合金元素的配分行为

图 4 和图 5 是 TC21 合金加热到 940 °C 后快速冷却到室温分别进行 EDS 面扫描和线扫描获得的合金元素的分布图。从图 4 可以看出, TC21 合金中的合金元素 Al、Mo、Cr 和 Nb 在合金的 α 相和基体 α'' 相中分布明显不同, 而合金元素 Co 和 Zr 分布区别不明显。从图 5 可以看出, Al 元素在 α 相的最大原子分数为 16.58%, 而在基体 α'' 相中的最小原子分数为 12.76%;

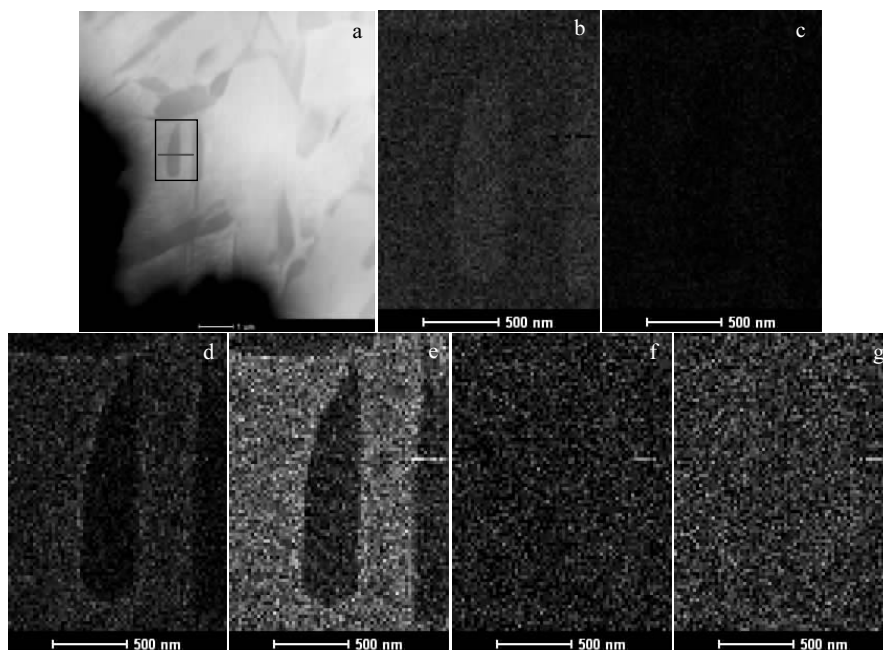


图 4 TC21 合金连续加热到 940 °C 后快冷的显微组织和局部成分 EDS 面扫描

Fig.4 Microstructure and local EDS mapping of the TC21 alloy heated to 940 °C followed by fast cooling:

(a) HAADF, (b) Al, (c) Nb, (d) Mo, (e) Cr, (f) Co, and (g) Zr

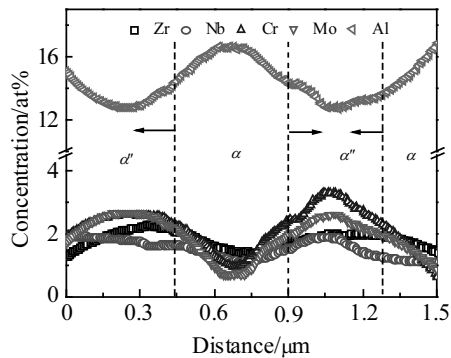


图 5 沿图 4a 中红线进行的 EDS 线扫描

Fig.5 EDS line scanning along the red line in Fig.4a

Mo、Cr、Nb 元素的分布趋势刚好与 Al 元素的分布趋势相反。这是因为 Al 元素属于 α 相稳定元素，可与 Ti 形成置换式固溶体，比起 β 相它能更稳定地存在于 α 相中，且使相变温度提高。而 Mo、Nb 元素为 β 同晶型元素，对 β 相有稳定作用，能以置换方式固溶于 β 晶格中。Cr 元素为共析型 β 元素，可扩大 β 相区，引起共析转变。Mo、Nb、Cr 等作为 β 稳定元素更易于固溶于 β 相中，所以在基体检测到 α'' 相中的浓度高于 α 相中。而 Zr 元素作为中性元素，在 α 相和 β 相中都能够形成无限固溶体，因此分布相对均匀。

图 6 和图 7 为 TC21 合金加热到 960 °C 后快速冷却到室温分别进行 EDS 面扫描和线扫描获得的合金元素的分布图。从图 6 中可以发现，TC21 合金中合金元素 Al、Mo、Cr 和 Nb 在合金的 α 相和基体 α'' 相中分布趋势与 940 °C 的基本相同。随着 TC21 合金的加热温度升高，合金中的 α 相逐渐溶解，从图 7 中可以看出，Al 元素在 α 相的最大原子分数也从 940 °C 时的 16.58% 降低到 960 °C 时的 15.13%，而 α 相中 Cr 和 Mo 元素的最小原子分数也分别从 940 °C 时的 0.95% 和 0.68% 增加到 960 °C 时的 0.98% 和 0.83%。说明随着加热温度的升高，TC21 合金中 α 相溶解的同时， α 相中的 Al 元素因向 β 相中不断扩散而浓度下降。相反 Mo、Cr、Nb 合金元素在 $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 转变过程中又会向 α 相中进行扩散，从而引起 α 相中相应合金元素的原子分数上升。但 β 相稳定元素与 α 相稳定元素的扩散方向刚好相反，导致产生柯肯达尔效应，也就是合金元素的互扩散通量会不相同，这种合金元素的配分会引起试样长度的变化^[20]。但由于 Al 原子半径与 β 相稳定元素 Mo、Cr、Nb 原子半径不相同，与 Ti 原子的交互作用也不相同，当合金元素分别溶入 α 相和 β 相时引起的体积变化也不相同。周中波^[21]研究表明，Mo、Cr、V 原子在 β 相中含量增加会引起晶格常数减小。另外，相同合金元素在 α 相和 β 相中的扩散系数也不相同，如 900 °C 时 Al 原子在 α 相中的扩散系数为 $10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，

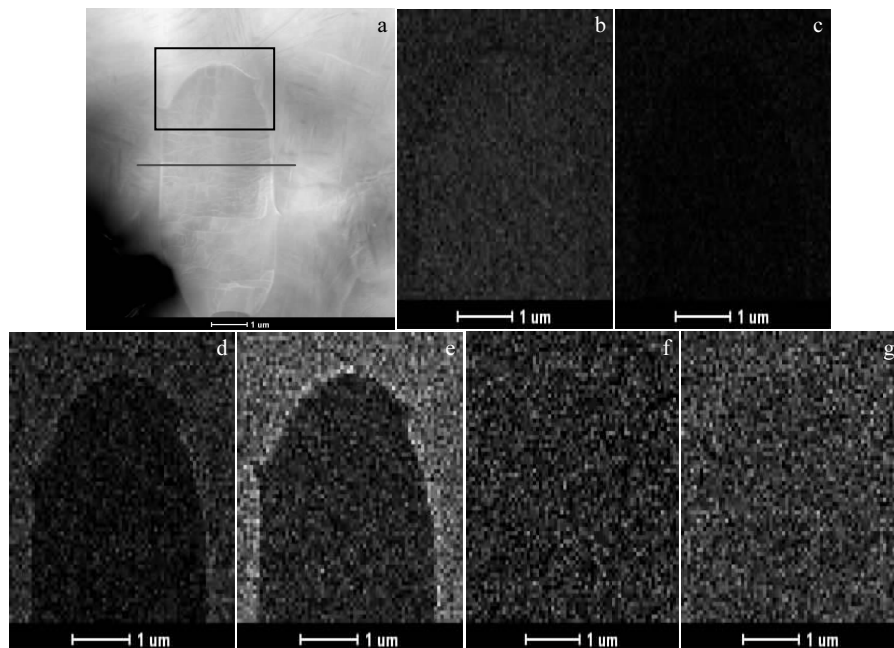


图 6 TC21 合金连续加热到 960 °C 后快冷的显微组织和局部成分 EDS 面扫描

Fig.6 Microstructure and local EDS mapping of the TC21 alloy heated to 960 °C followed by fast cooling:

(a) HAADF, (b) Al, (c) Nb, (d) Mo, (e) Cr, (f) Co, and (g) Zr

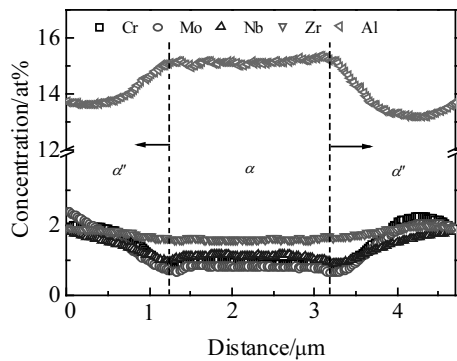


图 7 沿图 6a 中红线进行的 EDS 线扫描

Fig.7 EDS line scanning along the red line in Fig.6a

而在 β 相中的扩散系数为 $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [22]。在加热时 α 相中的 Al 原子逐渐向 β 相中扩散,且在 β 相中扩散速度相对较快,在 α/β 界面上就不会出现 Al 元素堆积的现象。但在这个过程中合金元素 Al 的配分会产生不平衡的状态,特别是在 α/β 界面上会产生不平衡。同理,其它的合金元素因在 α 相和 β 相中的扩散系数不同而在 α/β 界面上产生扩散不平衡,以至于在 α/β 界面上产生贫 Mo 和贫 Nb 区域(图 7)。与 940°C 相比, Zr 元素在基体与 α 相分布差异小,这是因为 Zr 元素为中性元素,只是 Zr 原子的半径比 Ti 原子大,在 940°C 时易于聚集在致密度小的 β 相中,所以在 β 相的浓度稍高于 α 相;而当温度为 960°C 时,原子扩散能力增大,原子从浓度高的 β 相向 α 相中扩散。

综上分析,TC21 合金在连续加热过程中, $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 转变时出现体积变化的因素较为复杂,一方面 α 相逐渐转变为 β 相,晶体结构转变会使体积收缩;另一方面还有 Al、V、Mo、Cr 等合金元素重新配分,也会引起体积的变化。但是 V、Mo、Cr 等元素随着 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相变的进行,浓度会下降,还增大了 β 相的晶格常数。而在 TC21 合金中含量相对较多的 Al 元素,大量聚集在 α 相中。Al 元素的富集会使 α 相 hcp 结构的 c 值增大, a 值减小,而使 β 相 bcc 结构平均晶格常数减小[21]。也就是说,Al 元素含量增加对 α 相体积影响不大,但使 β 相的体积收缩。所以当合金中的 α 相完全转变为 β 相时,全部 Al 原子溶入到 β 相中,浓度增加,体积收缩。这是 TC21 合金在加热过程中体积收缩效应增大的主要原因。除此之外,合金元素的原子半径、原子间的结合力不同都会引起各相体积的变化,这需要进一步研究。

3 结 论

1) TC21 合金在连续加热过程中线性膨胀变化与

$\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相变有直接关联。

2) 在 TC21 合金的 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相变过程中, α 相不断溶解并伴随着 α 稳定元素和 β 稳定元素的配分行为,同时还会在 α/β 界面上出现成分不平衡的现象,这些都会带来宏观体积的变化。

3) TC21 合金中的合金元素 Al 含量增加对 α 相体积影响不大,但使 β 相的体积收缩,这是 TC21 合金在加热过程中体积收缩效应增大的主要原因。

参考文献 References

- [1] Qu Henglei(曲恒磊), Zhao Yongqing(赵永庆), Zhu Zhishou(朱知寿) et al. Chinese Patent(中国专利), CN03105961[P], 2003
- [2] Gao Feng(高峰), Ni Jiaqiang(倪家强), Chang Ronghui(常荣辉) et al. Aeronautical Manufacturing Technology(航空制造技术)[J], 2014(S1): 34
- [3] Wang Yihong(王义红), Kou Hongchao(寇宏超), Zhu Zhishou(朱知寿) et al. Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)[J], 2010, 30(1): 6
- [4] Wang Y, Kou H, Chang H et al. Materials Science and Engineering A[J], 2009, 508: 76
- [5] Fei Yuhuan(费玉环), Zhou Lian(周廉), Qu Henglei(曲恒磊) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36 (11): 1928
- [6] Fei Yuhuan, Zhou Lian, Qu Henglei. Materials Science and Engineering A[J], 2008, 494: 166
- [7] Zhu T, Li M. Materials Characterization[J], 2011, 62: 852
- [8] Shao H, Zhao Y, Ge P et al. Materials Science and Engineering A[J], 2013, 559: 515
- [9] Shao H, Shan D, Zhao Y et al. Materials Science and Engineering A[J], 2016, 664: 10
- [10] Nag S, Banerjee R, Srinivasan R et al. Acta Materialia[J], 2009, 57: 2136
- [11] Shi R, Dixit V, Fraser H et al. Acta Materialia[J], 2014, 75: 156
- [12] Hui Q, Xue X, Kou H et al. Journal of Materials Science[J], 2013, 48: 1966
- [13] Ivasishin O, Markovsky P, Semiatin S et al. Materials Science and Engineering A[J], 2005, 405: 296
- [14] Chen Hao(陈浩), Zhang Congyu(张聰雨), Zhu Jianing(朱加宁) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 2018, 54(2): 217
- [15] Wan Mingpan, Zhao Yongqing, Zeng Weidong. Rare Metals [J], 2015, 34(4): 233
- [16] Wang Yihong, Kou Hongchao, Chang Hui et al. Journal of

- Alloys and Compounds*[J], 2009, 472: 252
- [17] Cai Gang(蔡 钢), Lei Min(雷 旻), Wan Mingpan(万明攀) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45 (10): 2578
- [18] Sadovskii V D, Bogachev T N, Smirnov L V. *Fiz Met Metalloved*[J], 1960, 10(3): 397
- [19] Chen F, Xu G, Zhang X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 702: 35
- [20] Chen Fuwen, Xu Guanglong, Zhang Xiaoyong *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2016, 47: 5383
- [21] Zhou Zhongbo(周中波). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwest Polytechnical University, 2011
- [22] Devaraj A, Williams R, Nag S *et al. Scripta Materials*[J], 2009, 61: 701

Expansion and Partitioning Behavior of Alloying Elements in $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ Phase Transformation of TC21 Alloy

Bao Guotao, Lei Min, Wan Mingpan, Huang Chaowen

(Key Laboratory of Material Structure and Strength of Guizhou Province, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The expansion behavior and partitioning behavior of alloying elements in $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ phase transformation of TC21 titanium alloy during continuous heating were investigated by dilatometer, optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). The results show that the change in the length of the TC21 alloy during the continuous heating process results from the transformation of α phase with hexagonal close-packed to β phase with body-centered cubic and macro volume variation which originates from redistribution of α -stabilizers and β -stabilizers in the alloy during the continuous dissolution of α phase. It is found that the content of Al element decreases in the α phase with the dissolution of α phase, but it increases in the β phase. Additionally, the increasing content of Al element leads to the decrease in volume of β phase, which is also the main reason for shrinking of the alloy during $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ phase transformation. However, Mo, Cr and Nb element diffuse to the α phase during $\alpha\rightarrow\alpha+\beta$ phase transformation, so that the composition imbalance is found at the α/β interface.

Key words: $\alpha+\beta\rightarrow\beta$; TC21 alloy; expansion behavior; partition of elements

Corresponding author: Lei Min, Professor, College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, P. R. China, Tel: 0086-851-83627683, E-mail: amin_am@163.com