

压应力下 Ti-1300 合金 ω 相变研究

张珍宣, 雷 旻, 万明攀, 马 瑞

(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: 采用高分辨膨胀仪 DIL 805 A/D 研究了 20 MPa 压应力作用下 Ti-1300 合金在连续加热过程中 ω 相变。结果表明: 20 MPa 压应力抑制 Ti-1300 合金在连续加热时 ω 相变, 相变开始点较无应力时有一定滞后。根据 Kissinger-Akahira-Sunose 模型计算得出 20 MPa 压应力作用下 Ti-1300 合金的 ω 相变的平均激活能为 73 kJ/mol, 高于无应力条件下的平均相变激活能 (55 kJ/mol), 亦说明压应力对合金的 ω 相变有一定的抑制作用, 使 $\beta \rightarrow \omega$ 相变更加困难。然而连续加热转变中, 随 ω 相转变量的增加而相变激活能逐渐减小, 说明压应力对 ω 相变的抑制作用逐渐减弱。

关键词: 应力; ω 相; 激活能; Ti-1300 合金

中图分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3277-05

近 β 钛合金因具有深淬透性及良好强度、塑性和韧性匹配, 被广泛应用于航空航天领域^[1-3]。近 β 钛合金一般都具有较复杂的显微组织, 可以通过控制和调整热机械处理工艺和热处理制度使合金具有理想的显微组织结构, 从而获得最佳的强度、韧性及塑性的匹配^[4]。近 β 钛合金在固溶和时效处理过程中析出的 ω 相的含量、尺寸、取向、形貌及其分布对合金的强度、塑性、韧性等性能都具有重要的影响^[5,6]。

应力时效处理是弹性应力场与传统热处理相结合的一种热处理新方法。自 20 世纪以来, 已有众多学者在金属材料中开展了应力时效的研究^[7,8]。近年来, 曹素芳^[9]研究外加应力对 Al-Cu-Mg-Ag 合金时效析出行为的影响, 发现外加应力降低了合金的时效硬化速率, 促进了 θ' 相的析出; 而陈大钦等^[10,11]研究了应力对铝合金时效析出相的影响, 则发现外加应力促进原子团簇或 GP 区的形成但延缓 θ' 和 Ω 相的析出与长大; 表明外加应力对合金时效析出行为及组织形态产生影响。

但在已有的众多合金应力时效的研究中, 很少有关于钛合金的相关报道。因此, 本研究以西北有色金属研究院自主研发的一种新型高强近 β 钛合金——Ti-1300 合金为研究对象, 基于近年来对 Ti-1300 合金相变行为的研究^[12-14], 研究了应力作用下固溶态合金在连续加热过程中 ω 相变。本工作的研究以期为该合金的加工工艺改进、组织调控和性能优化提供新的理论依据。

1 实 验

利用数控电火花式线切割仪从 Ti-1300 合金热轧棒材上切取 $\Phi 5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 圆柱试样, 通过细砂纸去掉表面氧化层。然后将试样在高分辨率 DIL805A/D 相变仪上以一定速度加热至 1123 K, 保温 15 min, 然后快速冷却以获得 100% 亚稳 β 组织。加热和保温过程都在真空保护状态下进行, 采用高纯氩气(99.999%)进行冷却, 仪器能够精确控制冷却速度和记录试样的线性膨胀量。然后在 20 MPa 单向压应力作用下分别以加热速率为 3, 6, 9, 12 和 15 K/min 连续加热至 973 K, 仪器自动记录温度、时间和膨胀量的变化。为观察和分析连续加热过程组织的演变规律, 选择了 2 个样品分别加热到 693 和 773 K, 然后快冷, 最后采用 Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜进行显微组织观察和电子衍射分析。

2 结果与讨论

2.1 连续加热膨胀曲线分析

图 1 为 20 MPa 单向压应力作用下, 固溶态的 Ti-1300 合金以加热速率为 3, 6, 9, 12, 15 K/min 连续加热时的线膨胀曲线。由图可以看出, 虽然加热速率不同, 但每种加热状态下的膨胀曲线基本具有相同的变化趋势。现以加热速率为 9 K/min 时的线膨胀曲线(图 2)为例分析曲线变化规律。由图可以看出, 固溶

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51401058); 贵州省科技联合资金项目(黔科合 LH 字[2015]7655 号); 贵州省优秀青年科技人才培养对象项目(201315); 贵州省重大专项(黔科合重大专项字[2014]6013)

作者简介: 张珍宣, 男, 1990 年生, 硕士生, 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025, E-mail: 377062563@qq.com

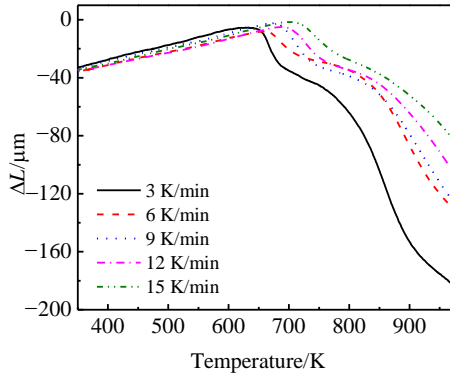


图 1 固溶态 Ti-1300 合金在 20 MPa 压应力下加热的膨胀曲线
 Fig.1 Dilatometry curves of solution treated Ti-1300 alloy measured at different heating rates under 20 MPa compressive stress

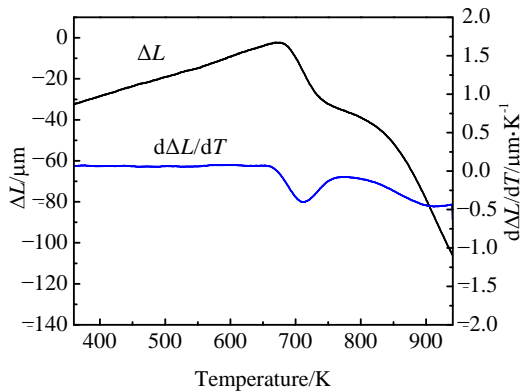


图 2 Ti-1300 合金在 20 MPa 压应力和 9 K/min 加热速率的膨胀曲线
 Fig.2 Dilatometry curve of Ti-1300 alloy heated at 9 K/min under 20 MPa compressive stress

态 Ti-1300 合金在连续加热过程中初始阶段合金呈线性膨胀，这是由晶体点阵热运动而引起热胀冷缩效应。

当温度加热至 671 K 时，线性膨胀量和温度之间已不再保持线性关系，试样出现了收缩的趋势。并且试样的收缩效应分为 2 个阶段，线性膨胀量对温度的导数曲线(dΔ L/dT)上更能体现。这里的收缩效应可能由两方面的原因造成的：一方面是合金加热到高温时，在应力作用下出现软化；另一方面是在加热过程中出现了相变。

为进一步分析 Ti-1300 合金试样加热过程中膨胀曲线发生收缩的原因，根据加热速率为 9 K/min 的膨胀曲线特征，选择若干固溶态的试样分别加热至不同温度，然后快速冷却，以保证获得该温度下瞬时组织。图 3 为固溶态 Ti-1300 合金以加热速率为 9 K/min 分别

加热至 693 和 773 K，然后快速冷却获得的显微组织的 TEM 照片和选区电子衍射花样。由图 3a 和 3b 可以看出，在 Ti-1300 合金的基体上析出细小的颗粒状第二相，通过电子衍射花样证实，可以说明当加热温度至 693 K 时，固溶态 Ti-1300 合金已经发生了 ω 相变。从图 3c 和 3d 可以看出，固溶态 Ti-1300 合金连续加热至 773 K，显微组织中有 α 相的生成，说明合金发生 β→α 或 ω→α 相变。综上，固溶态 Ti-1300 合金在 20 MPa 应力作用下连续加热时，低温阶段发生了 ω 相变，高温阶段发生了 α 相变。由于 ω 和 α 相变的发生，使得在加热过程中膨胀曲线出现了 2 次收缩效应。

2.2 应力对连续加热 ω 相转变的影响

图 4 为 20 MPa 压应力作用下固溶态 Ti-1300 合金以加热速率为 3 K/min 时的膨胀曲线及其导数曲线。根据图 4 中的膨胀曲线和导数曲线，可以确定 20 MPa 压应力作用下固溶态 Ti-1300 合金以加热速率为 3 K/min 时 ω 相转变的开始点、峰值点和结束点。20 MPa 压应力作用下，ω 相转变的起点温度为 633 K，终点温度为 703 K 和峰值温度为 670 K。而无应力作用时，ω 相转变起点温度为 588 K，终点温度为 693 K，峰值温度为 633 K^[15]。可见，应力作用下，ω 相转变的起点温度和峰值温度点均有一定滞后，同时 ω 相转变温度范围也明显缩小；可见应力对 Ti-1300 合金连续加热 ω 相转

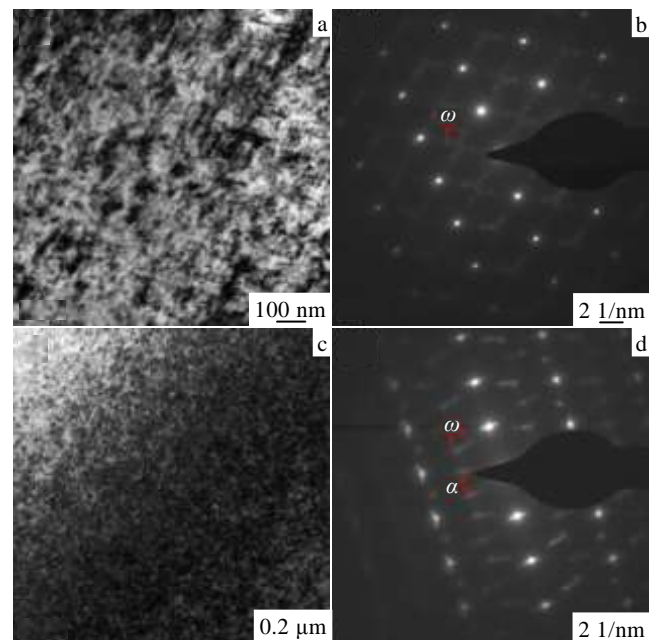


图 3 在 693 K，773 K 快速冷却试样的 TEM 照片和选区电子衍射花样
 Fig.3 TEM images (a, c) and selected area electron diffraction patterns (b, d) of the sample quenched at 693 K (a, b) and 773 K (c, d)

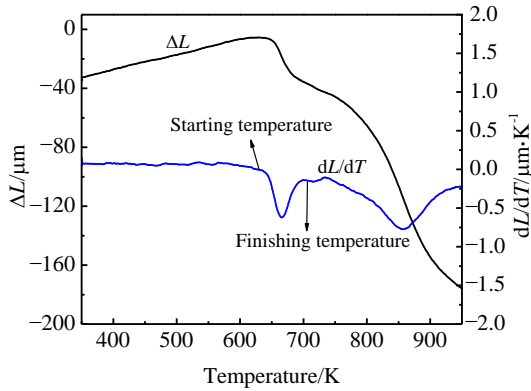


图 4 20 MPa 压应力作用下 Ti-1300 合金以加热速率为 3 K/min 时的膨胀曲线
Fig.4 Dilatometry curves of solution treated Ti-1300 alloy continuously heated at 3 K/min under 20 MPa compressive stress

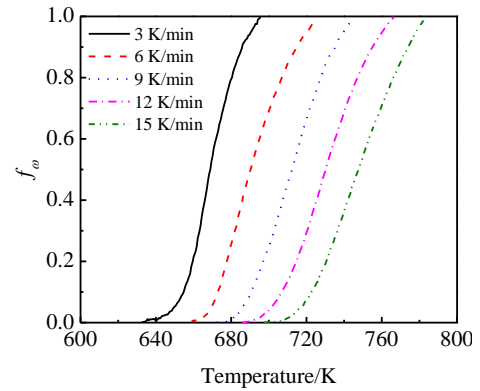


图 5 20 MPa 压应力不同加热速率的 ω 相转变体积分随温度变化曲线
Fig.5 ω phase transformed volume fraction as a function of temperature at different heating rates under 20 MPa compressive stress

变具有影响。在连续加热转变中，固溶态 Ti-1300 合金 ω 相转变点滞后，说明 20 MPa 压应力开始抑制 ω 相转变，使其转变更加困难，但在后期对相变的影响不大。

2.3 应力作用下 ω 相转变体积分

根据固态相变的特征和相与相之间的比容差异，可用膨胀曲线实现 $\beta \rightarrow \omega$ 相变的定量计算， ω 的转变体积分采用杠杆方法确定^[16,17]。如对 Ti-1300 合金在连续升温过程中的膨胀曲线进行分析，在一定温度时的 ω 相转变量 f_ω 正比于该温度的膨胀量，其转变体积分可表示为：

$$f_\omega = (\Delta L - \Delta L_s) / (\Delta L_f - \Delta L_s) \quad (1)$$

式中， ΔL 为合金一定温度时的膨胀量， ΔL_s 为合金 $\beta \rightarrow \omega$ 转变开始时的膨胀量， ΔL_f 合金完成 $\beta \rightarrow \omega$ 转变时的膨胀量。根据该公式即可计算出连续加热过程中各个温度时试样中 ω 相转变量。

用以上方法处理固溶态 Ti-1300 合金在不同加热速率时的膨胀曲线，可获得 ω 相体积分与温度的关系曲线（图 5）。由膨胀曲线还可以看出，加热速率对 ω 相转变动力学有很大影响，随加热速率增加， ω 相转变被推向了更高温度范围。

2.4 应力对 ω 相转变激活能的影响

固态相变一般有一个恒定的相变激活能，然而，亚稳 β 钛合金经固溶处理后，在时效时的 ω 相变是一个比较复杂过程。因此，相变激活能随转变体积分变化而变化，反映了相变机制的变化。所以通常使用与一定体积分相应的激活能来描述相变机制。

Kissinger-Akahira-Sunose 模型（KAS）是计算相变激活能最可靠的方法之一^[18]，其公式如下：

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{f_\omega}^2} \right) = C_K(f_\omega) - \frac{E}{RT_{f_\omega}} \quad (2)$$

式中， T_{f_ω} 代表在一定反应状态下的温度， β 为加热速率， E 为相变激活能， R 为理想气体状态常数；对于给定的体积分， $C_K(f_\omega)$ 为一个常数；激活能 E 通过拟合 $\ln(\beta/T_{f_\omega}^2)$ 与 $1/T_{f_\omega}$ 获得。为了获得 Ti-1300 合金的 ω 相转变体积分的激活能，使用 KAS 模型分析各个加热速率的膨胀数据。选择 ω 相体积分从 0.1~0.9，计算相变激活能 E 。 $\ln(\beta/T_{f_\omega}^2)$ 与 $1/T_{f_\omega}$ 拟合曲线结果如图 6 所示。

图 7 为固溶态 ω 相转变过程中各个体积分对应

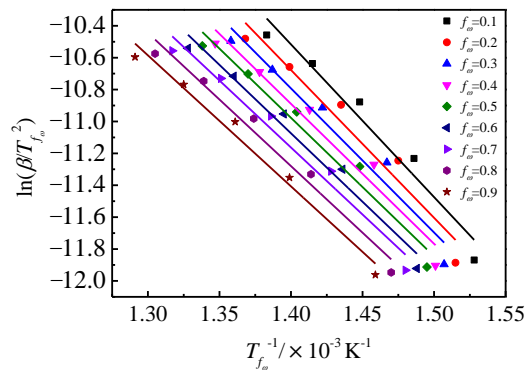


图 6 不同 ω 相转变体积分的 $\ln(\beta/T_{f_\omega}^2)$ 与 $1000/T_{f_\omega}$ 拟合曲线
Fig.6 $\ln(\beta/T_{f_\omega}^2)$ versus $1000/T_{f_\omega}$ curves at different ω phase transformed volume fraction

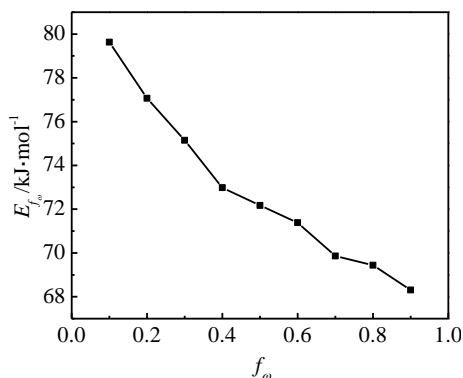


图 7 不同 ω 相转变体积分数对应的相变激活能

Fig.7 Local activation energy as a function of the ω transformed volume fraction

的相变激活能。计算得出 20 MPa 压应力作用下 Ti-1300 合金的 ω 相变平均相变激活能为 73 kJ/mol, 而无应力条件下, 其 ω 相变平均相变激活能为 55 kJ/mol^[15], 说明在应力作用下, Ti-1300 合金的 $\beta \rightarrow \omega$ 相变阻力增加, 也说明施加的压应力对 Ti-1300 合金的 ω 相变具有一定的抑制作用, 这是因为压应力的施加增加了相变过程中的弹性应变能, 从而增大了 ω 相变的阻力。但从图 7 可以看出, 当 ω 相体积分数的增加, 同时加热温度也在不断增大, 合金的流变应力逐渐降低, 相应的弹性应变能也会逐渐减小, 所以相变激活能逐渐降低, 相变的阻力逐渐减小。

3 结 论

1) 20 MPa 压应力作用下, 固溶态 Ti-1300 合金在连续加热时 ω 相变开始转变温度和峰值温度有一定的滞后, ω 相变平均激活能为 73 kJ/mol, 高于无应力条件下 ω 相变平均激活能。

2) 20 MPa 压应力对固溶态 Ti-1300 合金连续加热时的 ω 相变有一定的抑制作用。

3) 固溶态 Ti-1300 合金在 20 MPa 压应力作用下, 随 ω 相转变量增加, ω 相转变的激活能逐渐减小, 说明压应力对 ω 相转变的抑制作用随着转变体积分数的增加而减弱。

参考文献

References

- [1] Bohemen S M C V, Kamp A, Petrov R H *et al. Acta Materialia* [J], 2008, 56(20): 5907
- [2] Boyer R R, Briggs R D. *Journal of Materials Engineering & Performance*[J], 2005, 14(6): 681
- [3] Kent D, Wang G, Wang W *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2012, 531(5): 98
- [4] Warchomicka F, Stockinger M, Degischer H P. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2006, 177(S1-3): 473
- [5] Weiss I, Semiatin S L. *Materials Science & Engineering A*[J], 1998, 243(S1-2): 46
- [6] Ivasishin O M, Markovsky P E, Matviychuk Y V *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2008, 457(1-2): 296
- [7] Skrotzki B, Shiflet G J, Starke E A. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 1996, 27(11): 3431
- [8] Zhu A W, Chen J, Jr E A S. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(9): 2239
- [9] Cao Sufang(曹素芳), Pan Qinglin(潘清林), Liu Xiaoyan(刘晓艳) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(8): 1513
- [10] Chen Daqin(陈大钦), Zhen Ziqiao(郑子樵), Li Shichen(李世晨) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2004, 40(8): 799
- [11] Li Jian(李 剑), Zhen Ziqiao(郑子樵), Chen Daqin(陈大钦) *et al. Rare Metals*(稀有金属)[J], 2005, 29(4): 539
- [12] Wan Mingpan, Zhao Yongqing, Zeng Weidong *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 619: 383
- [13] Wan Mingpan(万明攀), Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Weidong(曾卫东) *et al. Rare Metals*(稀有金属)[J], 2015, 34(4): 233
- [14] Wan Mingpan(万明攀), Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Weidong(曾卫东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(4): 908
- [15] Wan Mingpan(万明攀). *Study on Deformation at Room Temperature and Microstructure Evolution of Ti-1300 Alloy* (Ti-1300 合金室温变形与组织演变研究)[D]. Xian: Northwestern Polytechnical University, 2015
- [16] Liu Y C, Sommer F, Mittemeijer E J. *Acta Materialia*[J], 2003, 51: 507
- [17] Kop T A, Sietsma J, Zwaag S V D. *Journal of Materials Science*[J], 2001, 36(2): 519
- [18] Starink M J. *Thermochimica Acta*[J], 2003, 404(S1-2): 163

ω Phase Transformation of Ti-1300 Alloy under Compressive Stress

Zhang Zhenxuan, Lei Min, Wan Mingpan, Ma Rui

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

Abstract: The ω phase transformation of Ti-1300 alloy under 20 MPa compressive stress during continuous heating was investigated using high resolution dilatometer DIL 805 A/D. Results show that the ω phase transformation of Ti-1300 alloy can be inhibited by 20 MPa compressive stress during continuous heating. The local activation energy of ω phase transformation for Ti-1300 alloy was determined on the basis of Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method. The average activation energy of ω phase transformation is about 73 kJ/mol under 20 MPa compressive stress, which is higher than that with no stress condition (55 kJ/mol). However, the compress stress is able to inhibit the ω phase transformation of Ti-1300 alloy during continuous heating. Therefore, since the activation energy decreases with increase of transformed volume fraction f_{ω} , the inhibiting effect of compressive stress on ω phase transformation of Ti-1300 alloy is gradually weakened.

Key words: stress; ω phase; activation energy; Ti-1300 alloy

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