Ti-10V-2Fe-3Al 合金低温时效的相变行为 及其对力学性能的影响

陈 威,姚姗姗,刘若蕾,孙巧艳,肖 林,孙 军

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要:研究了低温时效对 Ti-10V-2Fe-3Al 合金相变行为和力学性能的影响。时效形貌观察显示,随时效时间的延长, 在 β 基体中持续析出等温 ω 相粒子及发生等温马氏体相变;当时效时间超过 4 h 后, ω 粒子逐渐消失,但等温马氏体相 变继续进行。拉伸测试结果显示,经 0.5 h 时效后,样品的塑性最好,屈服强度较低;延长时效时间,塑性急剧下降, 强度持续增大。超过 4 h 后,塑性开始缓慢回升,强度仍然增大。分析表明,0.5 h 时效样品良好的塑性源于拉伸时的 相变诱发塑性效应; ω 相的脆化作用和等温马氏体相变对 β 基体的消耗使得样品的塑性降低,强度增大;当时效时间 大于 4 h 后, ω 相的消失以及大量等温马氏体的形成有利于塑性回升及强度增大。

关键词: Ti-10V-2Fe-3Al; 低温时效; 微观组织; 力学性能

中图法分类号: TG166.5 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2016)07-1726-06

Ti-10V-2Fe-3Al(Ti1023)合金是 20世纪70年代发展 起来的一种亚稳 β 钛合金^[1-4]。由于其具有低密度、高 比强度、良好的断裂韧性和疲劳强度等优异性能,在航 空航天工业中得到了广泛应用^[1-4]。该合金经过 β 固溶 处理后,β相处于亚稳定状态。这种"亚稳定状态"包 含两方面含义。一方面,β相机械不稳定。当外加应力 达到马氏体相变临界诱发应力时,β相发生形变诱发马 氏体相变,即 $\beta \rightarrow \alpha^{n[5.6]}$ 。另一方面,β相热不稳定。进 行时效处理时,β相进行扩散型相变,在β基体上析出 ω或α相,即 $\beta \rightarrow \omega/\alpha^{[2-4]}$ 。可见,不论是β相的机械不 稳定还是热不稳定,都可以在β基体上产生第二相,这 种丰富的相变特性为利用相设计来调控合金组织、优化 力学性能提供了可能。因而,Ti1023 合金的微观组织 调控及力学性能优化得到了大量研究。

研究结果表明,合金经过预应变时效处理后,预应 变诱导的相变马氏体改变了时效过程中 α 相的析出路 径,进而抑制了晶界 α 相薄膜的产生,最终合金在保持 足够强度的同时大幅提高了塑性^[5]。Williams 等尝试通 过改变直接时效的时效温度和时间,调控合金析出相的 形状、尺寸和体积分数,寻找合金最佳的强度-塑性匹 配^[3,4]。近来,借助双重时效和双固溶双重时效处理, 探索了合金的时效行为及强度-塑性匹配^[7,8]。 应当注意到,Ti1023 合金的时效研究大多集中 在中高温度范围,而对低温下的时效行为研究相对较 少^[1,3,4]。一般认为,与其他钛合金类似,Ti1023 合金经 过低温时效后极易析出脆性 ω 相,恶化合金塑性,所 以在实际工作中极力避免^[1]。但是,前期研究工作显示, Ti1023 合金经过一定时间的低温时效后微观组织中出 现了马氏体相,这与传统认识有所不同^[7,8]。因此,有 必要开展 Ti1023 合金的低温时效实验和力学性能测 试,以充分揭示该合金低温时效下的相变行为及其对力 学性能的影响。

1 实 验

实验材料是 Φ16 mm Ti1023 合金热轧态棒料,实际化学成分为 Ti-10.3V-1.78Fe-3.2Al(质量分数,%), 合金的 β 相变点为(805±5) ℃。将合金棒料线切割后 放入热处理炉进行固溶+低温时效处理,即将样品在 830 ℃固溶 1 h 后水冷,再将固溶样品在 250 ℃分别 时效 0.5、1、 2、4、8、12、20 h 后空冷。

样品经过时效处理后,使用 Rigaku D/MAX-RB 衍射仪进行物相分析,使用 OLYMPUS PMG3 金相显 微镜和 JEM-200CX 透射电镜进行形貌观察。

最后,将时效样品加工成标距尺寸为Φ6 mm×30

收稿日期: 2015-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(51301127);陕西省自然科学基金(2014JQ6205);中央高校基本科研业务费专项资金(xjj2014126);国家重点基础研究发展计划("973"计划)(2014CB644002)

作者简介: 陈 威,男,1982 年生,博士,讲师,西安交通大学材料科学与工程学院,陕西 西安 710049,电话: 029-82668614, E-mail: weichen813@mail.xjtu.edu.cn

mm 的拉伸样品,使用 INSTRON 1195 万能材料试验 机进行拉伸性能测试,拉伸机夹头移动速率为 1 mm/min,用 JEOL JSM-6700F 扫描电镜观察拉伸断口 形貌。

2 结果与分析

2.1 XRD 物相分析

图 1a 是 Ti1023 合金样品在 830 ℃固溶 1 h 后淬 火的 XRD 图谱。可以看出,样品经过固溶处理后仅 出现 β 相衍射峰。图 1b 是固溶样品在 250 ℃时效不 同时间后的 XRD 图谱。很明显,时效过程分为 2 个 阶段。第1阶段,当时效时间在4h以内时,图谱中 出现了 ω 相的衍射峰, 如(111)、(110)、(012)、(121) 峰等。这些衍射峰的峰宽较宽,表明β基体中析出的 ω相尺寸较小。同时,图谱中出现了 α"相的衍射峰, 如(110)和(021)峰等,其强度随时效时间的延长逐渐增 大。这意味着 α"相在时效过程中持续析出,体积含量 逐渐增多。第2阶段,当时效时间超过4h后, ω 相对 应的衍射峰完全消失。但是,已经存在的 a"相衍射峰, 如(110)、(021)等依然存在且衍射强度不断增强。此外, 还可以发现,一些新的 *α*"相衍射峰,如(022)、(200)、 (220)等出现在 XRD 图谱中, 其峰高同样随时效时间的 延长而增高。

2.2 金相组织

图 2 为合金样品经过 250 ℃时效不同时间的金相 组织。可见,当时效时间为 0.5 h时,原始 β 晶内出现 少量浮凸状组织,如图 2a 中箭头所示。这种浮凸状组 织含量较少、分布不均匀且难于分辨。结合 XRD 图 谱,可以进一步确定它们为 α"相(图 1b)。当时效时 间延长至 2 h时,浮凸状特征愈发明显且数量增多(图 2b),这与 XRD 图谱中 α"相的衍射峰强度随时效时间 延长而增高一致。另一方面,原始β 晶界与 0.5 h时效 样品相比不再明锐。当时效时间最终增至 20 h 后,针 片状 α"相均匀地分布在整个组织上,原始β 晶界消失 不可见(图 2c)。这表明组织内开始大量形成 α"相,原 始β相持续被消耗。需要说明的是,由于受到金相显微 镜放大倍数的限制,整个过程很难观察到 ω 相的形貌。

2.3 TEM 形貌

图 3 是合金样品经过 250 ℃时效 0.5 h 后的 TEM 形貌。可以看到,在原始 β 基体相中析出了众多细小、 弥散的颗粒。这些颗粒在 TEM 图像中呈现出均匀分 布的衍射衬度。颗粒尺寸约在几纳米至十几纳米之间 (图 3a)。图 3b 显示的是图 3a 圆圈区域对应的选区 电子衍射 (SADP)花样。可见,β 基体相对应的衍射斑 具有很高的衍射强度,明晰可辨。同时,在这些衍射 斑点与透射斑点连线的 1/3、2/3 位置处出现了次强的 衍射斑点。另外,一些很弱的等距离的斑点出现在衍 射花样中。斑点标定表明,β 相衍射斑点与透射斑点 连线的 1/3、2/3 位置处出现的衍射斑点对应为ω相,



图 1 Ti1023 合金热处理后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Ti1023 alloy: (a) solution treated at 830 °C for 1 h and (b) subsequently aged at 250 °C for different time



图 2 Ti1023 合金低温时效后的金相组织





图 3 Ti1023 合金低温时效 0.5 h 后的 TEM 形貌 Fig.3 TEM image of Ti1023 alloy aged at 250 ℃ for 0.5 h: (a) BF image (the inset is the corresponding SADP) and (b) the key to SADP in Fig.3a

且 ω 相存在 2 种变体,如图 3b 中所示。 β 基体相与 ω 相的位向关系确定为: $(\overline{1}10)\beta//(1\overline{1}0\overline{1})\omega$, $[113]\beta//$ $[1\overline{2}13]\omega$ 。

合金样品经过 0.5 h 时效后,除了析出细小的 ω 粒子外,还在部分区域生成了 a"相,其典型形貌显示 在图 4 中。可以看出,a"相呈片状分布,厚度约为 150 nm。a"片的边界平直且清晰可辨。仔细观察图 4a 白 色方框内的形貌像可以看到,马氏体尖端处一侧边界 呈台阶状。这表明,a"相可能按"台阶方式"生长, 也就是说,分布在台阶上的晶体缺陷通过推动台阶侧 向移动来增长 a"片,沿相界面法线方向推进实现了 a" 片的宽化。图 4b 是图 4a 中白色方框内组织的 SADP 花样。标定结果显示,该组织由 β 、 ω 和 a"三相组成, 且三者之间的晶体学位向关系满足: [113] β //[021] ω // [514]a"(图 4b)。

当时效时间增加到4h后,β基体上生成的马氏体 片数量显著增多,如图5所示。这些马氏体片沿不同 的方向形成,具有多个变体。这表明,随着时效时间的



图 4 Ti1023 合金低温时效 0.5 h 后的 TEM 形貌

Fig.4 TEM image of Ti1023 alloy aged at 250 °C for 0.5 h:(a) BF image (The inset is the corresponding SADP) and (b) the key to SADP in Fig.4a



图 5 Ti1023 合金低温时效 4 h 后的 TEM 形貌 Fig.5 TEM image of Ti1023 alloy aged at 250 ℃ for 4 h (the inset is the corresponding SADP)

延长,满足马氏体形成条件的晶体学位向增多。还可 以看到,这些马氏体片两端多呈刀刃状,这说明马氏 体核胚形成后同时向两端生长,该时效时间下的马氏 体片仍然处于长大阶段。另外,从 TEM 图像中仍然 可以观察到众多细小、弥散的 ω 相,它们和 α"相共存, 这个结果与相应的 XRD 图谱分析结果一致(图 1b)。

当时效时间最终延长到 20 h 时,广泛的 TEM 形 貌观察显示,大批马氏体片形成, β 基体被大量消耗, β 基体相含量显著减少。图 6 显示了该时效时间下典 型的 TEM 形貌。图 6 中,黑色条片状组织为马氏体 相,白色细长针片状组织为 β 基体相,两相交替排列。 物相面积分数粗略统计显示,该视场内,马氏体相面 积分数达到 75%, β 基体相仅占 25%。另外,广泛的 TEM 形貌观察表明,在该时效温度下,组织中很少观 察到 ω 相粒子。

2.4 时效样品的力学性能

Ti1023 合金样品低温时效后其拉伸性能与时效时间的关系曲线显示在图 7 中。很明显,该曲线分为 2 个阶段:当时效时间小于 4 h 时,随时效时间的延长, 屈服强度急剧增加,从 0.5 h 的 753.29 MPa 增加到 4 h 时的 869.12 MPa,增幅为 115.83 MPa。相反,断后延



图 6 Ti1023 合金低温时效 20 h 后的 TEM 形貌 Fig.6 TEM image of Ti1023 alloy aged at 250 ℃ for 20 h







伸率猛烈下降,从 0.5 h的 8.2%减小至 3.23%。当时 效时间大于 4 h 后,屈服强度增加开始放缓,时效 20 h 后强度值为 908.6 MPa,相比于 4 h的强度值,增幅仅 39.48 MPa。而断后延伸率的变化规律与时效时间小于 4 h的情况相反,塑性开始缓慢回升,从时效 4 h 的 3.23%增加到 20 h 的 4.23%,但是,远低于最初时效 阶段(0.5 h)的 8.2%。

2.5 时效样品拉伸后的断口形貌

图 8 为时效样品的拉伸断口 SEM 形貌。可以看出, 样品经 0.5 h 时效后在断口上分布了大量的等轴韧窝。 同时,在部分区域出现了明显的撕裂棱(图 8a)。这 表明经过该段时间时效后,样品的主导断裂方式为延 性断裂。当时效时间延长到 2 h 后,断口中除了等轴 韧窝外,还可以看到出现了部分较为光滑、平坦的断 裂面,在这些断裂面上包含了数量众多、相互平行的





变形量较小的形变迹线。这说明,样品在裂纹萌生、 扩展过程中,裂纹尖端很少发生塑性变形,断裂方式 从韧性断裂转变为脆性断裂(图 8b)。当时效时间进 一步增加到4h后,这种光滑、平坦的断裂面几乎占 据了整个断口,样品的脆性断裂倾向加剧(图 8c)。 然而,当时效时间超过4h后,这种脆性倾向又开始 逐渐减弱,在断口形貌上表现为,等轴韧窝所占比例 开始增加,光滑、平坦的断裂面所占比例逐步减小, 如图 8d 所示。

3 讨 论

3.1 时效样品的微观组织

Ti1023 固溶样品经 250 ℃低温时效后的 XRD 图谱分析表明,合金发生了等温 ω 相变(图 1b)。其 过程一般认为是一种扩散现象,由热激活扩散机制控 制^[9,10]。合金固溶后,局部 β 基体的{111}晶面向中间 位置塌陷(<0.5 d_{222}),而相邻的{111}面保持不变,形成 了纳米尺寸的 ω 相"胚胎"。其化学成分通过二级调 幅分解偏离热力学平衡条件。也就是说,此时 ω 相"胚 胎"处于结构和成分上的亚稳定"冻结"状态。在随 后的时效过程中,β 稳定元素继续受到排斥。同时, {111}β 原子面完全坍塌(=0.5 d_{222}),最终形成了"成熟" 的 ω 相晶体结构^[9,10]。近来, A. Devaraj 等应用高分辨 扫描透射电子显微镜和三维原子探针观察到了这种由 于成分与结构的双重不稳定性诱导等温 ω 相的形成过 程^[11]。

时效样品除了发生等温 ω 相变外, XRD 分析及金 相、TEM 形貌观察均证实合金在时效过程中也发生了 等温马氏体相变,即 $\beta \rightarrow \alpha''$ (图 1b、图 2 和图 4)。有 关钛合金中的马氏体相变, 文献报道主要集中在淬火 马氏体相变和应力诱发马氏体相变,而对等温马氏体 相变仅在少数几种钛合金中有过报道,如 TIMETAL-LCB^[12], Ti5553 和 Ti17^[13]。与之相应, 其相变机理尚 不明确。本实验中 Ti1023 合金样品的时效形貌显示, 在马氏体片内包含有 ω 相粒子,它们与 β 基体中的 ω 相一样保持着细小、弥散的颗粒状形貌(图4和图5)。 这表明,发生等温马氏体相变时ω相的晶体结构并没 有遭到破坏。也就是说, ω 相可能无碍于发生等温马 氏体相变。HRTEM 观察显示, ω 相与 β 基体界面保 持着共格关系[11]。这种共格关系有利于随后等温马氏 体相的形成。一方面, ω 相析出时,其 ω/β 界面的弹 性畸变能增加了体系的总能量,为等温马氏体相变提 供驱动力。另一方面,ω/β界面的共格关系使得界面 晶格错配较小,减小了等温马氏体相变时的切变阻力。 有关等温马氏体相变的具体机理有待进一步研究。

近来,S. Neelakantan 等基于热力学模型应用 Ghosh-Olson 方法计算了 β 钛合金的马氏体相变开始 温度点 M_s ,其与合金元素浓度(质量分数,%)满足 如下关系^[14]:

*M*_s(K)=1156-150Fe%-96Cr%-49Mo%-37V%-

17Nb%-7Zr%+15Al%

根据以上公式计算可得,Ti1023 合金样品的本征 *M*_s 点为 282.9 ℃ (555.9 K)。实验中采用的等温时效温度 250 ℃低于此 *M*_s点,有利于合金发生等温马氏体相 变,这从另一个侧面证实合金在 250 ℃低温时效过程 中应当发生等温马氏体相变。

随着时效时间的延长,等温马氏体形成量持续增加(图 2)。这表明,与常见的马氏体爆发性生长方式不同,这里的马氏体相变是一种渐进式的过程,包括形核和生长 2 个部分,马氏体的形成存在一定的孕育期。β 基体相的成分在这一时间段内进行调整。这对生成的马氏体成分和晶体结构产生影响。仔细观察图1b 中的(020) a"衍射峰,可以看到随着时效时间的延长,a"相衍射峰发生了明显的偏移。E.A. Gautier 等应用高能 XRD (HEXRD)进一步精确的表征了这种等温马氏体晶体结构参数随保温时间的变化。可以看到,a" 马氏体晶体结构参数随保温时间的变化。可以看到,a"

值得注意的是,与以上研究结果不同,商国强等对 Ti1023 合金进行低温时效(300 ℃,8h)处理后,组织由 β、ω、α 三相组成,并没有发现 α"等温马氏体相^[15]。 这主要归结为二者使用的合金样品原始组织状态不 同。本实验中低温时效时使用的是固溶态样品(830 ℃ 保温 1 h 后淬火),热加工过程中产生的内应力及晶体 缺陷(如位错等)经过固溶处理可以得到有效消除,减 小了马氏体相变的切变阻力。而商国强等使用的是形 变热处理样品(845℃热轧变形 45%后淬火)^[15]。形变热 处理在合金样品内引入了大量高密度位错和亚晶界, 大幅强化 β 母相,引起 β 母相的机械稳定化,最终使 得马氏体相变受到抑制。

3.2 时效样品的拉伸性能

合金样品的拉伸结果显示,当时效时间为 0.5 h 时,塑性最好,但屈服强度较低(图 7)。究其原因, 该时效时间下,形成的等温马氏体量较少(图 2a),β 基体相仍处于亚稳定状态。拉伸过程中发生应力诱发 马氏体相变形成大量针片状马氏体(图 9),产生相变诱 发塑性效应(TRIP)^[16],致使合金具有高塑性和低屈服 强度,对应的拉伸断口为延性等轴韧窝断口(图 8a)。

随着时效时间的延长,合金样品塑性大幅下降,



图 9 Ti1023 合金低温时效 0.5 h 试样拉伸后的组织形貌 Fig.9 Microstructure of the 0.5 h-aged Ti1023 alloy after tension

而屈服强度急剧上升,到时效 4 h 时,塑性最差(图 7)。 对此可以作如下解释:随着时效时间的延长,一方面, ω 相持续析出产生脆化作用,其强度、硬度升高,塑 性和韧性急剧降低。另一方面,等温马氏体相变持续 进行(图 1b),加剧了对 β 基体的消耗,进而减少了 合金在随后拉伸时发生应力诱发马氏体相变的数量及 相应的相变诱发塑性效应(TRIP),导致合金塑性降低, 强度提高。

当时效时间大于 4 h 后,合金样品塑性有所回升, 且屈服强度持续增大。这是因为:一方面,随着时效 时间的延长,ω相逐渐分解乃至消失(图 1b),减弱 了其对样品的脆化作用,提高了塑性。另一方面,在 这一阶段,等温马氏体相变继续进行(图 1b、图 2), 生成的马氏体作为延性相在拉伸时的形变强化和第二 相强化作用,增大了合金的强度。

4 结 论

1) 从时效组织演变上看,随时效时间延长,在 Ti1023 合金 β 基体中持续析出细小、弥散的 ω 相,同 时发生等温马氏体相变, $\beta \rightarrow \alpha$ ";当时效时间超过 4 h 后, ω 相逐渐回溶乃至消失,而等温马氏体相变持续 进行,产生大量针片状 α "马氏体。

2) 从拉伸性能上看,时效 0.5 h时,合金塑性最好,但屈服强度较低;随时效时间的延长,塑性大幅下降,强度急剧增加;时效 4 h时合金塑性最差;但是,当时效时间超过 4 h后,塑性开始回升,强度持续增大。

3) 时效 0.5 h 时合金良好的塑性源于拉伸时应力 诱发马氏体相变的相变诱发塑性效应(TRIP); 时效时 间小于 4 h 时, ω 相的脆化作用和等温马氏体相变对 β 基体的消耗使得塑性大幅降低, 屈服强度急剧增大; 时效时间大于 4 h 时, 脆性 ω 相的消失以及大量等温 马氏体的形成有利于塑性回升和强度增大。

参考文献 References

- [1] Lütjering G., Williams J C. Titanium[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2007: 284
- [2] Banerjee D, Williams J C. Acta Materialia[J], 2013, 61: 844
- [3] Duerig T W, Terlinde G, Williams J C. Metallurgical Transactions A[J], 1980, 11: 1987
- [4] Terlinde G T, Duerig T W, Williams J C. Metallurgical Transactions A[J], 1983, 14: 2101
- [5] Chen W, Song Z Y, Xiao L et al. Journal of Materials Research[J], 2009, 24: 2899
- [6] Chen W, Song Z Y, Sun Q Y et al. Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering[J], 2010, 4(8): 1296
- [7] Chen Wei (陈 威), Sun Qiaoyan (孙巧艳), Xiao Lin(肖 林) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工 程)[J], 2011, 40(4): 708
- [8] Chen Wei(陈威), Sun Qiaoyan(孙巧艳), Xiao Lin(肖林) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工 程)[J], 2012, 41(11): 1911

[9] Fontaine D de, Paton N E, Williams J C. Acta Materialia[J], 1971, 19: 1153

• 1731 •

- [10] Williams D, Carter C B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science [M]. Berlin: Springer, 2009: 296
- [11] Devaraj A, Nag S, Srinivasan R et al. Acta Materialia[J], 2012, 60: 596
- [12] Ivasishin O M, Markovsky P E, Semiatin S L et al. Materials Science and Engineering A[J], 2005, 405: 296
- [13] Gautier E A, Settefrati A, Bruneseaux F et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2013, 577: S439
- [14] Neelakantan S, Rivera-Diaz-Castillo P E J, Zwaag S V D. Scripta Materialia[J], 2009, 60: 611
- [15] Shang Guoqiang(商国强), Kou Hongchao(寇宏超), Wang Xinnan(王新南) et al. Chinese Journal of Rare Metals (稀有 金属)[J], 2009, 33: 484
- [16] Marteleur M, Sun F, Gloriant T. Scripta Materialia[J], 2012, 66: 749

Phase Transformation Behavior and Mechanical Properties of Ti-10V-2Fe-3Al Alloy Subjected to Low Temperature Aging

Chen Wei, Yao Shanshan, Liu Ruolei, Sun Qiaoyan, Xiao Lin, Sun Jun (State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The influence of low temperature aging on phase transformation behavior and mechanical properties of Ti-10V-2Fe-3Al alloy has been investigated. Results show that isothermal ω particles and α'' martensitic plates are continuously formed in the β matrix with increasing aging time. When the aging time is more than 4 h, ω particles gradually disappear and lots of isothermal martensites are still produced. Tensile testing shows that, the 0.5 h-aged specimen has the highest plasticity and lower yield strength than other specimens. With increasing aging time, plasticity is decreased sharply and strength is increased rapidly. However, plasticity is recovered slowly and strength is increased continuously once the aging time is more than 4 h. Comprehensive analysis indicates that good plasticity of the 0.5 h-aged specimen is attributed to transformation-induced plasticity effect (TRIP) during tensile process. Embrittlement induced by ω particles and consumption of β matrix due to isothermal martensitic transformation results in reduction of plasticity and increment of strength. On the contrary, when the aging time is longer than 4 h, disappearance of ω particles and formation of plenty of isothermal martensites are beneficial for the increment of both strength and plasticity.

Key words: Ti-10V-2Fe-3Al; low temperature aging; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Chen Wei, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82668614, E-mail: weichen813@mail.xjtu.edu.cn