

双级时效对近 β 高强钛合金冷轧薄板显微组织及力学性能的影响

康煦东, 陈科儒, 王 振, 杜赵新*, 郭文霞

(内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘 要: 对 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 钛合金进行双级时效热处理, 对比研究双级时效对高强 β 钛合金组织与性能的影响。时效温度选取 650 °C+450 °C, 研究结果表明双级时效处理对合金力学性能提升明显, 650 °C 预时效时基体先析出较大尺寸的 α 相, 后续的低温再时效将继续析出尺寸较小的次生 α 相, 两种尺寸的 α 相共同作用下, 使得双级时效的合金获得强度 1 504 MPa, 延伸率 10.3% 的优良力学性能。

关键词: 高强 β 钛合金; 冷轧薄板; 双级时效; 显微组织; α 相; 力学性能

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)01-0044-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.01.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Effect of duplex aging on microstructure and mechanical properties of cold-rolled nearly β titanium sheets with high strength

Kang Xudong, Chen Keru, Wang Zhen, Du Zhaoxin*, Guo Wenxia

(College of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, Inner Mongolia, China)

Abstract: Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe titanium alloy was subjected to duplex aging heat treatment, and the effect of double-stage aging on the microstructure and properties of high-strength β -titanium alloy was comparatively studied. The aging temperature was 650 °C+450 °C. The research results show that the mechanical properties of the alloy are significantly improved by the duplex aging treatment. When pre-aging is at 650 °C, the matrix first precipitates α phase with a larger size, and the subsequent low temperature re-aging continues to precipitate secondary α phase with a smaller size. Under the combined action of two sizes of α phase, the alloy with the duplex aging obtains excellent mechanical properties with a strength of 1 504 MPa and an elongation of about 10.3%.

Key words: high-strength β -titanium alloy, cold-rolled sheets, duplex aging, microstructure, α phase, mechanical properties

收稿日期: 2022-10-03

基金项目: 国家自然科学基金(52071185); 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZZ21019); 自治区直属高校基本科研业务费项目(JY20220341)。

作者简介: 康煦东, 1995 年出生, 内蒙古鄂尔多斯人, 主要从事高强钛合金微结构表征与力学性能优化方面的研究, E-mail: kangxudong1995@163.com; * 通讯作者: 杜赵新, 1985 年出生, 博士, 教授, 长期从事钛合金多尺度组织演化微观力学行为表征等工作, E-mail: duzhaoxin@163.com。

0 引言

钛合金因具有低密度、高比强度、较好的耐腐蚀性等优点而被广泛应用于航空航天、船舶海运等领域^[1-3]。第一个高强 β 钛合金 Ti-13V-11Cr-3Al 被大量用于制造侦察机“黑鸟”，其强度可以达到 1 240 MPa^[4]。20 世纪 90 年代, Ti-15-3 合金研制成功并广泛用于制造波音 777 客机的 ECS 管道^[4-6]。一般来说, β 基体之中析出的小尺寸的次生 α 相会阻碍位错的运动, 提高合金整体抗拉强度^[7-8]。常见的钛合金强化方式通常都是固溶-时效强化^[9-10]。也有研究人员将 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 钛合金固溶之后先以 400 °C 预时效析出 ω 相, 然后升温再时效使 ω 相分解进而细化 α 相^[11], 强化合金。Zhang Shuzhi^[12] 等对近 β 钛合金 Ti-4Al-1Sn-2Zr-5Mo-8V-2.5Cr 也进行了双级时效试验, 结果表明在 300 °C 24 h+560 °C 1 h 的温度条件下, 该合金在达到较高强度的同时, 塑性也不会损失。所以, 双级时效不失为一种高效的钛合金强化机制, 但是目前对于冷轧之后薄板的双级时效强化还鲜有报道, 对于双级时效对其组织以及力学性能的影响更是有待深入研究。

1 试验

经两次真空自耗电弧熔炼制备名义成分为 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 的合金铸锭, 多次自由锻造加工成饼状坯料, 之后进行多次热轧至板坯厚度为 3 mm。随后在 850 °C 退火 0.5 h 消除板坯内应力。最后对试样进行冷轧处理, 其中退火温度 780 °C, 板材经过 2 个轧程, 由 3 mm 轧至 1 mm。金相法测得合金相变点为 800 °C $\pm$ 10 °C, 选择在 (α + β) 两相区退火, 其温度为 750 °C, 退火时间 2 min。退火后微观组织如图 1 所示, 可以看出此时作为基体的 β 晶粒已经呈现出等轴化趋势, 但是再结晶不够完全, 晶粒尺寸大小还存在较大差异, 并且少量的等轴初生 α 相依然残留在基体的晶界位置, 从而限制了 β 晶粒的长大。

一般来说, 钛合金中次生 α 相的析出需要合金体系中形成一定的过冷度^[2], 而过冷度的形成则需要退火与时效以及双级时效之间的温度差来构造。图 2 为合金双级时效工艺示意。合金 750 °C 退火后, 选取 650 °C 对合金进行高温预时效处理。观察

合金高温预时效下的组织演变。在高温预时效基础上在 450 °C 进行低温再时效工艺。

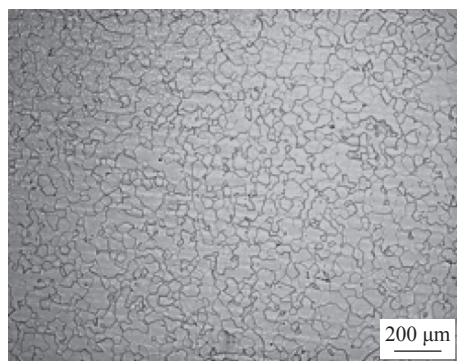


图 1 750 °C 退火 2 min 合金金相组织

Fig. 1 Microstructure of alloy annealing at 750 °C for 2 min

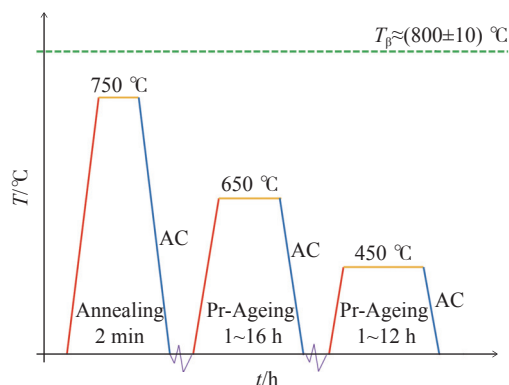


图 2 合金双级时效工艺

Fig. 2 Schematic diagram of descending order duplex aging

采用 3%HF+7%HNO₃+90%H₂O 溶液对打磨好的试样进行腐蚀, 利用金相显微镜 OM 以及 FEI quanta650 场发射扫描电镜 (SEM) 对试样组织形貌以及断口进行观察分析; 使用万能力学试验机对合金试样进行室温力学性能的测定。拉伸试验取样方向与轧制方向一致, 图 3 为拉伸试样示意。

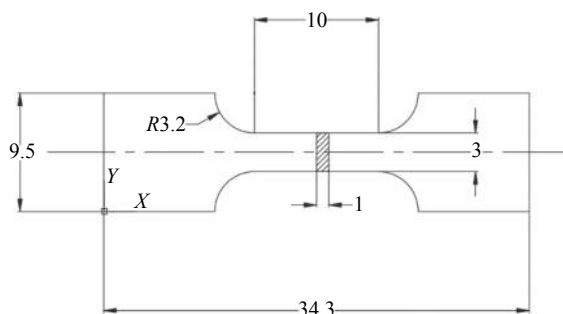


图 3 室温拉伸试样(单位:mm)

Fig. 3 Tensile specimens of the alloy for tensile test at room temperature

2 结果与讨论

图 4 为合金退火后经 650 °C 高温预时效后的微观组织, 时效时间为 1、2 h 时基体中析出较大的次生 α 相, 其形貌大多为棒状或等轴状, 并且在晶粒内部可以发现一些无析出区的出现 (如图 4(a)、(b)), 这是由于较高的预时效温度增加了合金的空位浓度以及原子的迁移速率^[13-14], 这样一来就导致相变的驱动力下降, 进而延缓基体过饱和度下降的趋势, 所以会出现部分无析出区。当时效时间延长至 4 h 时, 合金中析出大量棒状且较为粗大的次生 α 相 (如图 4(c)), 但是仍然有少量无析出区的存在。随着高温预时效时间的延长, 次生 α 相的形貌也由之前的短粗棒状逐渐演化为细长板条状 (如图 4(d)、(e)), 但是其 α 相的分布存在向晶界聚集的趋势, 所以导致 α 相分布不均匀, 同时未观察到明显无析出区的存在, 说明高温预时效 8 h 以上已经时效完全。

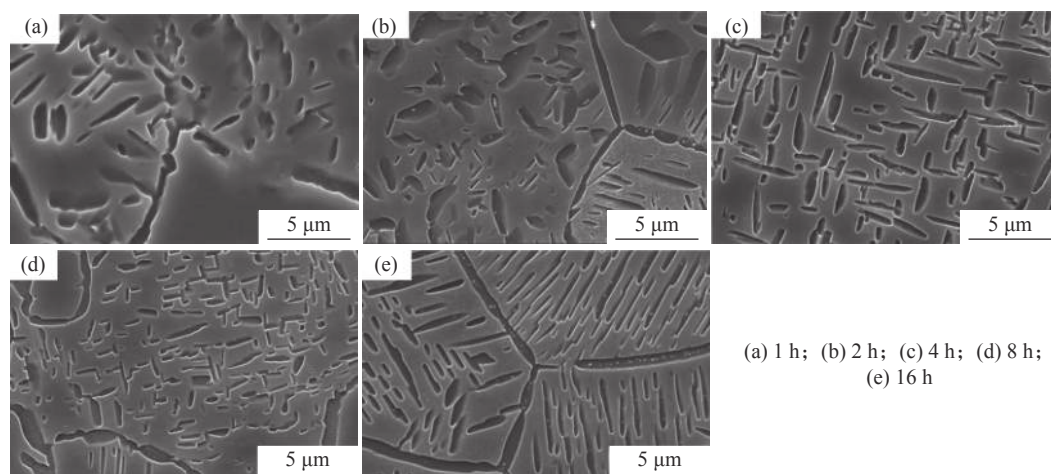


图 4 合金退火后在 650 °C 高温预时效后 SEM 形貌

Fig. 4 SEM images of the alloy after annealing and pre-aging at 650 °C

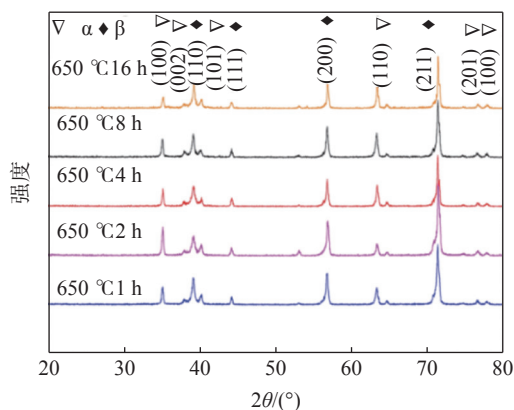


图 5 合金退火后高温预时效 650 °C 1~16 h XRD 衍射图谱
Fig. 5 XRD patterns after annealing and pre-aging at 650 °C for 1~16 h

总体来说, 高温预时效时间对于次生 α 相的析出影响明显, 时间过短会出现大面积的无析出区, 时间过长次生 α 相则会逐渐向晶界聚集导致组织不均匀, 所以在此选择在高温预时效 4 h 的基础上再进行降序双级时效试验。

图 5 为合金固溶后 650 °C 高温预时效 1、2、4、8、16 h 时的 XRD 衍射图谱, 由图 5 可知, 合金高温预时效后显微组织均由 α 相和 β 相组成, 其中 β 相峰值最高, α 相较低, 说明合金中 β 相含量占主导地位, α 相次之。并且随着预时效时间的延长, α 相的峰值略有升高, β 相的峰值也相应减小, 说明在预时效时间逐渐延长的过程中, 基体的过饱和度逐渐降低, α 相的含量逐渐升高, 这也与图 4 中显微组织的变化规律相符。另外, 在整个预时效过程中, 合金显微组织构成除 α 、 β 相之外, 并无其他过渡相, 这也为接下来的低温再时效提供了显微组织演变的大致方向, 即 α 相直接从 β 基体中析出。

图 6 为冷轧薄板经 750 °C 退火后再经 650 °C/4 h + 450 °C/1 ~ 12 h 降序双级时效的 SEM 形貌。低温再时效 1 h 时, 因为再时效温度较低, 合金内部原子迁移速率较为缓慢, 再加上时效时间较短, 所以该时效时间后显微组织与高温时效后显微组织并无明显区别。从低温再时效 4 h 时起, 高温时效形成的无析出区逐渐开始析出细小的次生 α 相 (如图 6(b))。随着时效时间延长至 8 h, 无析出区中析出的次生 α 相逐渐增多, 并且逐渐变得致密 (如图 6(c)), α 相体积分数出现明显增加。时效时间为 12 h 时, 低温时效析出的针状密集 α 相发生粗化 (如图 6(d)), 这是因为时效时间达 8 h 后, 基体中很难再为新的针状 α 相提供形核质点, 但是基体的过饱和度还需要进一步降

低, 原子就会向原有的针状 α 相发生迁移^[15], 使得此类细小且密集的 α 相发生粗化现象。综上所述, 合金在降序双级时效过程中, 首先高温时效形成较大棒

状次生 α 相, 紧接着在低温时效过程中基体的未析出区部分会析出更为细小且密集的针状次生 α 相, 最终形成了粗大次生 α 相被针状密集 α 相包围的形貌。

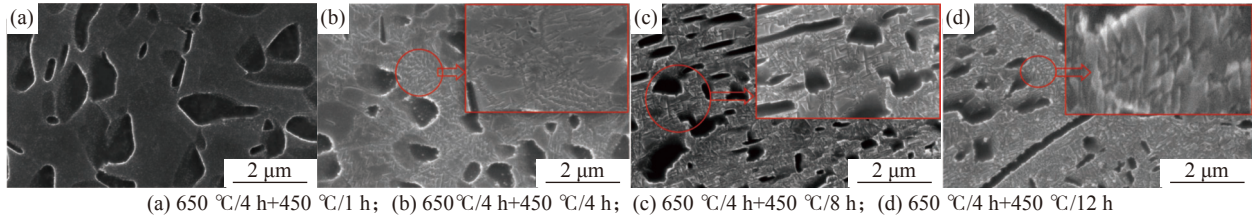


图 6 合金经 650 °C/4 h+450 °C/1~12 h 降序双级时效后的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM images of the alloy after descending order duplex aging by descending order duplex aging at 650 °C/4 h+450 °C/1~12 h

图 7 为合金经 650 °C/4 h+450 °C/1~12 h 降序双级时效拉伸性能。低温时效 1 h 时, 抗拉强度可达 1 012 MPa, 延伸率约为 19.6%, 此时合金显微组织如图 6(a) 所示, 占主导地位的 β 基体因其具有 BCC 结构, 相较于 α 相的 HCP 结构具有更多的滑移系, 所以此时合金塑性较好, 强度较低。时效时间延长至 4 h 时, 基体中未时效区开始析出少量的 α 相, 前文提到硬质 α 相会阻碍位错的运动, 从而导致合金塑性下降, 延伸率降至 16.2%, 但是因为析出密集针状 α 相数量未达到饱和, 所以合金强度提升并不明显, 抗拉强度仅为 1 091 MPa。当时效时间延长至 8 h 时, 因为 α 相体积分数的增加, 所以合金抗拉强度有了明显的上升, 可达 1 313 MPa, 并且塑性损失较少, 延伸率为 14.2%。时效时间为 12 h 时, 合金抗拉强度达到最大值 1 504 MPa, 延伸率下降到 10.3%。综上, 合金中未时效区析出次生 α 相的数量与形貌直接关系到合金的力学性能, 此次试验中获得力学性能最为优异的工艺便是 750 °C 退火 2 min 后 650 °C/4 h+450 °C/12 h 的热处理制度, 其抗拉强度可达 1 504 MPa, 延伸率可达 10.3%。

图 8 为合金经 650 °C/4 h+450 °C/1~12 h 降序双级时效后断口形貌。由图 8(a) 可知, 当低温再时效 1 h 时, 整个断口视野中脆性断裂几乎不存在, 但是韧窝之间尺寸差异较为明显, 这是因为硬质 α 相

的大小与基体晶粒之间的尺寸差异较大, 整体表现出良好的塑性, 这与力学性能测试的结果相吻合。再时效时间延长至 4 h 时, 如图 8(b), 断口形貌中出现少量的解理台阶^[16], 但是依然没出现明显的脆性断裂特征。低温再时效时间为 8 h 的断口形貌与再时效时间 4 h 形貌区别并不明显, 仍然保持较好的塑性。当再时效时间延长至 12 h 时, 韧窝数量明显减少, 如图 8(d), 断口形貌以穿晶/沿晶混合断裂为主, 塑性明显下降, 与力学性能测试结果保持一致。

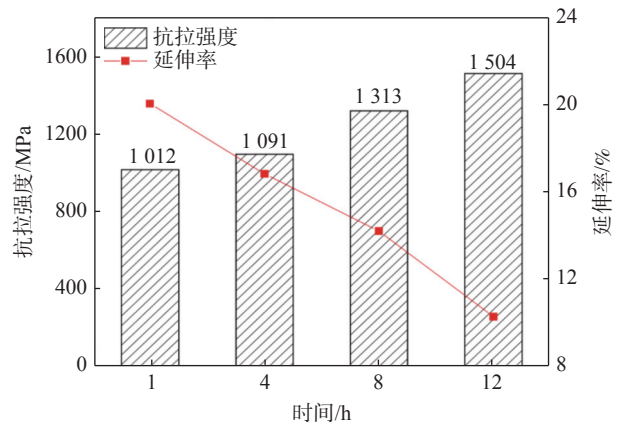


图 7 合金经 650 °C/4 h+450 °C/1~12 h 降序双级时效后室温拉伸性能

Fig. 7 Room-temperature tensile property of the alloy by descending order duplex aging at 650 °C/4 h+450 °C/1~12 h

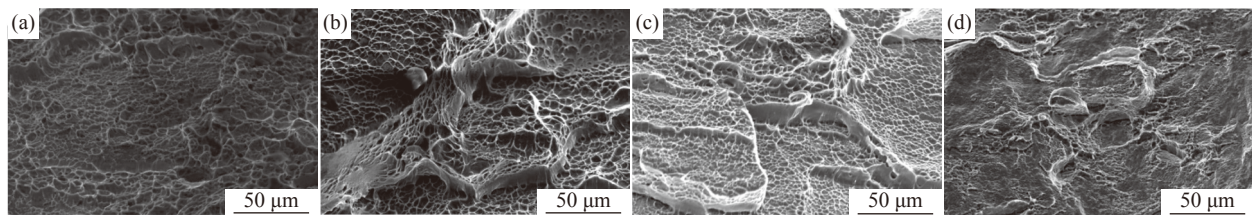


图 8 合金经 650 °C/4 h+450 °C/1~12 h 降序双级时效后拉伸断口形貌

Fig. 8 Fracture morphologies of alloy after descending order duplex aging at 650 °C/4 h+450 °C/1~12 h

3 结论

通过对 Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe 新型高强钛合金冷轧薄板的双级时效热处理研究, 对其在热处理过程中组织变化以及热处理后力学性能分析及表征, 得到如下结论:

1) 高温预时效时, 合金中析出粗大的次生 α 相, 形成部分无析出区, 此时合金塑性较好。合金低温再时效时, 无析出区会析出一定数量的细小的次生

α 相, 并随着低温再时效时间的延长, 细小的次生 α 相逐渐增加。当合金在 450 °C 低温再时效 12 h 时, 抗拉强度可以达到 1 504 MPa, 延伸率为 10.3%, 获得良好的强度与塑性相互匹配的力学性能。

2) 高温预时效析出的粗大 α 相以及再时效过程中无析出区析出的细小次生 α 相, 两种不同尺寸的次生 α 相使合金强度提高且塑性损失较少, 推测合金在变形过程中两种 α 相以及 β 基体之间会遵循某种复杂的变形配合机制, 有待进一步深入研究。

参考文献

- [1] Liang Zhiguo, Wang Xiaochen, Analysis of industry status and production technology of titanium alloy strip[J]. *Advanced Materials Industry*, 2012(3): 13-16.
(梁治国, 王晓晨. 我国钛合金板带产业现状及生产技术研究热点分析[J]. *新材料产业*, 2012(3): 13-16.)
- [2] Banerjee D, Williams J C. Perspectives on titanium science and technology[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(3): 844-879.
- [3] Schutz R W, Watkins H B. Recent developments in titanium alloy application in the energy industry[J]. *Materials Science and Engineering*, 1998, A243: 305-315.
- [4] Boyer R R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1996, 213: 103-114.
- [5] Yang Guanjun, Zhao Yongqing, Yu Zhentao, *et al.* New advances in titanium alloy research, processing and applications[J]. *Materials Reports*, 2001, (10): 19-21.
(杨冠军, 赵永庆, 于振涛, 等. 钛合金研究、加工与应用的新进展[J]. *材料导报*, 2001, (10): 19-21.)
- [6] Zhu Wenguang, Lei Jia, Tan Changsheng, *et al.* A novel high-strength β -Ti alloy with hierarchical distribution of α -phase: The superior combination of strength and ductility[J]. *Materials & Design*, 2019, 168(15): 107640.
- [7] Chen Yuyong, Du Zhaoxin, Xiao Shulong, *et al.* Effect of aging heat treatment on microstructure and tensile properties of a new β high strength titanium alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 586: 588-592.
- [8] Li C L, Mi X J, Ye W J, *et al.* A study on the microstructures and tensile properties of new beta high strength titanium alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 550: 23-30.
- [9] Terlinde G T, Duerig T W, Williams J C. Microstructure, tensile deformation, and fracture in aged Ti-10V-2Fe-3Al[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1983, 14(10): 2101-2115.
- [10] Jiang Zhiyong, Study on strengthening and toughening technology of TB8 titanium alloy[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2018.
(姜智勇. TB8钛合金强韧化工艺技术研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2018.)
- [11] Du Zhaoxin, Liu Guolong, Cui Xiaoming, *et al.* Effect of pre-aging on microstructure and mechanical properties of Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48(6): 1904-1908.
(杜赵新, 刘国龙, 崔晓明, 等. 预时效工艺对Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe钛合金组织与性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(6): 1904-1908.)
- [12] Zhang Shuzhi, Zhang Changjiang, Hou Zhaoping, *et al.* Effects of rolling deformation on microstructure and hardness of Ti-45Al-9Nb-0.3Y alloy[J]. *Journal of Rare Earths*, 2016, 34(2): 197-202.
- [13] Martin Ferreira Fernandes, Verônica Mara de Oliveira Velloso, Herman Jacobus Cornelis Voorwald. Investigation of the damage and fracture of Ti-6Al-4V titanium alloy under dwell-fatigue loadings[J]. *Procedia Structural Integrity*, 2022, 35: 141-149.
- [14] Yang Liu, Samuel C V Lim, Chen Ding, *et al.* Unravelling the competitive effect of microstructural features on the fracture toughness and tensile properties of near beta titanium alloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 97(2): 101-112.
- [15] Taylor J A, Parker B A, Polmear I J. Precipitation in Al-Cu-Mg-Ag casting alloy[J]. *Metal Science*, 1978, 12(10): 478-482.
- [16] Li Silan, Hou Zhimin, Yin Yanfei, *et al.* Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties of TB2 titanium alloy in hot working state[J]. *Titanium Industry Progress*, 2015, 32(6): 31-35.
(李思兰, 侯智敏, 尹雁飞, 等. 热处理对热加工态TB2钛合金显微组织及力学性能的影响[J]. *钛工业进展*, 2015, 32(6): 31-35.)