

# 近 $\beta$ 型钛合金 Ti-5Mo-5V-2Cr-3Al 的相变研究

PHASE TRANSFORMATIONS IN Ti-5Mo-5V-2Cr-3Al NEAR  $\beta$ -Ti ALLOY

陈 玉 安            何 泽 福

Chen Yuan            He Zefu

(重庆大学)

刘 安 生            张 薰            李 永 洪

Liu Ansheng        Zhang Zhu        Li Yonghong

(北京有色金属研究总院)

**摘 要** 本文用透射电镜观察了新型近 $\beta$ 钛合金 Ti-5Mo-5V-2Cr-3Al 在固溶处理及时效处理后存在的析出相, 确定了各种相的结构和晶体学取向关系; 以动态加热实验证实了析出相的几种形核方式; 对平衡相的成份进行了 X 射线能谱分析; 最后研究了该合金的时效硬化效应。

**关键词** 钛合金; 相变; 时效硬化;  $\omega$  相;  $\alpha$  相

中国图书资料分类号 TG113.12; TG111.5

**ABSTRACT** The precipitates in new near  $\beta$ -Ti alloy Ti-5Mo-5V-2Cr-3Al after solution and aged treatment is observed by TEM. The structures and crystallography orientation relationships of these phases are determined. Several nucleating ways of the precipitates are confirmed in situ experiment. The compositions of equilibrium phases are analyze with EDS. Finally, age-hardening effect of the alloy is studied.

**KEY WORDS** titanium alloys; phase transformation; age hardening; omega-phase; alpha-phase

## 0 引 言

Ti-5Mo-5V-2Cr-3Al 是一种新开发的近 $\beta$ 型钛合金, 机械性能测试表明<sup>[1]</sup>, 在同等强度水平下, 其塑、韧性明显优于国外同类合金 Ti-10V-2Fe-3Al 和 Ti-5Al-5Mo-5V-1Fe-1Cr, 是航天、航空等工业大型结构件及承压结构件的理想材料。因此, 系统地研究该合金的相变规

律,弄清合金中相组成、相结构及与热处理制度间的关系,对这种新材料的进一步完善具有重要的理论意义和实用价值。

## 1 试验方法

试料为 $30\text{mm} \times 23\text{mm} \times 145\text{mm}$ 锻块,化学成分(wt%)如下:

Mo	V	Cr	Al	Fe	Si	C	N	Ti
4.60	5.02	1.86	2.94	0.126	<0.05	0.016	0.012	余量

合金的 $\beta$ 转变温度是 $810^\circ\text{C}$ 。从锻块切取 $15\text{mm} \times 11.5\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的试样,经 $860^\circ\text{C}$ 、1hr固溶处理,水淬后,在 $300\text{—}600^\circ\text{C}$ 温度下等温时效10min—24hr。热处理后的试样先进行硬度试验,然后线切割成 $0.2\text{—}0.3\text{mm}$ 的薄片,采用电解双喷减薄制取电镜薄膜,电解液成份为6%高氯酸、30%正丁醇和64%甲醇。试验用电镜是JEM—2000FX型分析电镜和JEM—1000型超高压电镜,加速电压分别为200kv和1000kv。能谱分析设备是Link公司AN—10000型X射线能谱分析系统。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 $860^\circ\text{C}$ 固溶处理后的组织

$860^\circ\text{C}$ 水淬合金的组织形貌如图1(a)(b)所示,基体 $\beta$ 相上分布着非常细小、弥散、均匀

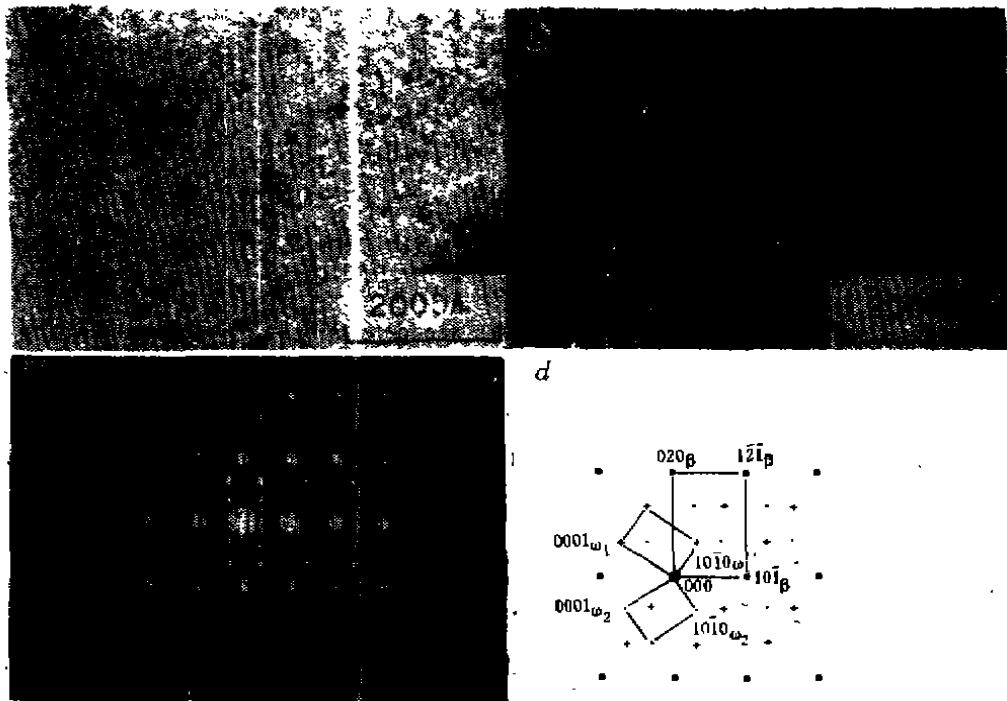


图1  $860^\circ\text{C}$ 固溶处理后的组织 (a) $\omega_0$ 相明场像 (b) $\omega_0$ 相暗场像,  $g = 10\bar{1}1_{\omega_1}$   
 (c) $[101]_{\beta}$ 晶带电子衍射花样 (d)衍射花样的标定 $[101]_{\beta} // [\bar{1}210]_{\omega_1} //$   
 $[\bar{1}210]_{\omega_2}$

的粒状非热ω相，即ω<sub>0</sub>，其电子衍射花样（图1(c)）中存在着ω<sub>0</sub>相的漫散条纹。分析表明，六方ω<sub>0</sub>相与基体体心立方β相符合Silcock<sup>[2]</sup>取向关系，即(0001)<sub>ω</sub>//(111)<sub>β</sub>，(1210)<sub>ω</sub>//(101)<sub>β</sub>。

淬火时ω相的非热形成是一种成份不变的非扩散性的转变，即使淬火速率极高（可达到11,000℃/s<sup>[3]</sup>）也不能抑制这种转变的进行。这种转变亦不同于传统的受点阵切变控制的马氏体转变<sup>[4]</sup>。D.De Fortaine等<sup>[5]</sup>提出一种位移控制转变机制，原子的移动由沿垂直于{111}<sub>β</sub>面的〈111〉方向的周期性压缩构成，并产生局部有序化（A.W.Bowen<sup>[6]</sup>曾用(111)面坍塌模型解释了这一有序化过程），位移的波状特征类似于Spinodal分解，所不同的是，前者是位移波，后者则是成份波。原子移动的结果导致β→ω结构的变化。

试验中还观察到在基体β相中存在着大量的位错网络，见图2，其电子衍射结果说明该组织仍然由β+ω<sub>0</sub>组成。



图2 基体β相中的典型位错网络

## 2.2 等温时效转变

### 2.2.1 300℃下的时效转变

淬火合金在300℃时效，主要是等温ω相，即ω<sub>1,0</sub>从β相中沉淀析出的过程。从一开始即有ω<sub>1,0</sub>相形成，直至24h，合金组织为β+ω<sub>1,0</sub>，如图3所示。ω<sub>1,0</sub>颗粒亦呈细小、弥散的均匀分布。电子衍射表明，ω<sub>0</sub>的漫散条纹已消失，ω<sub>1,0</sub>衍射强度增大，还出现了二次衍射斑点。ω<sub>1,0</sub>与β相的取向关系仍然是Silcock关系。

ω相的等温形成是一种生核、长大过程。需要指出的是，淬火保留下来的ω<sub>0</sub>粒子对ω<sub>1,0</sub>的形核起了促进作用，即ω<sub>1,0</sub>可以借助ω<sub>0</sub>形成核心，随后，通过β稳定元素Mo、V、Cr等逐渐从

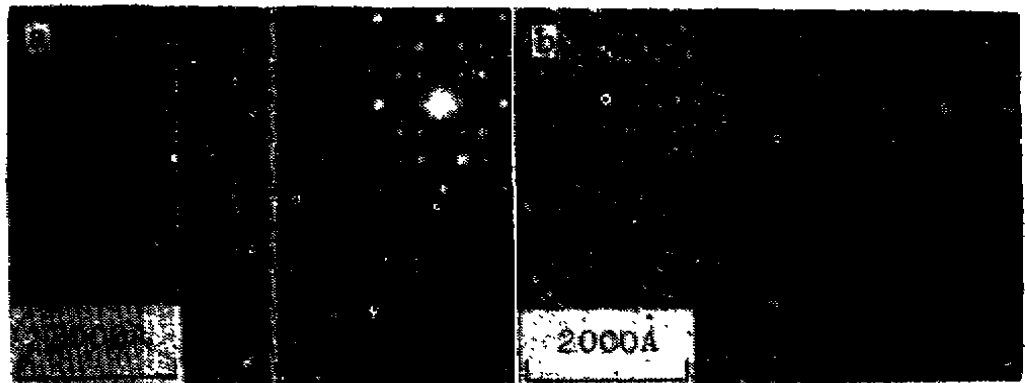


图3 (a)300℃、30min时效后的ω<sub>1,0</sub>暗场像， $\vec{g} = 10\bar{1}1_{\beta}$ 和(101)<sub>β</sub>晶带电子衍射花样，(101)<sub>β</sub>//(1210)<sub>ω1</sub>//(210)<sub>ω2</sub>

(b)300℃、24h时效后的ω<sub>1,0</sub>暗场像， $\vec{g} = 01\bar{1}1_{\beta}$ 和(113)<sub>β</sub>晶带电子衍射花样，(113)<sub>β</sub>//(1213)<sub>ω1</sub>//(2113)<sub>ω2</sub>

$\omega_{\text{Fe}}$ 相中脱溶进入 $\beta$ 基体, Al进入 $\omega_{\text{Fe}}$ 相中,使得 $\omega_{\text{Fe}}$ 和 $\beta$ 相稳定性不断提高, $\omega_{\text{Fe}}$ 亦生长到一定的尺寸。此外, $\beta$ 相中存在的位错(图2)也可作为 $\omega_{\text{Fe}}$ 相生核的优先场所。因此, $\omega_{\text{Fe}}$ 相呈细小、弥散、均匀的粒状分布。

### 2.2.2 400℃下的时效转变

400℃时效阶段,除开始有 $\omega_{\text{Fe}}$ 相形成外,主要是发生 $\alpha$ 相的沉淀析出以及 $\alpha$ 相类型的转变。随着时效过程的进行,已形成的 $\omega_{\text{Fe}}$ 相稳定性不断降低,并且向 $\alpha$ 相转变。图4是该温度下时效2h后的组织及衍射花样,可以看出,粒状 $\alpha$ 相的分布是弥散、均匀的。 $\alpha$ 相与 $\beta$ 相符合Burgers取向关系<sup>[7]</sup>,为 $(0001)_{\alpha} // (110)_{\beta}$ ,  $\langle 1120 \rangle_{\alpha} // \langle 11\bar{1} \rangle_{\beta}$ 。

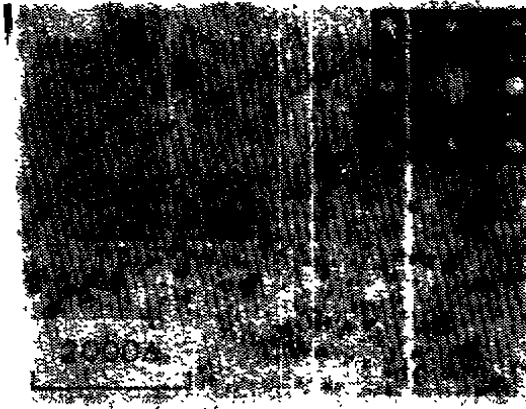


图4 400℃、2h时效后的 $\alpha$ 相明场像和 $[001]_{\beta}$ 晶带电子衍射花样

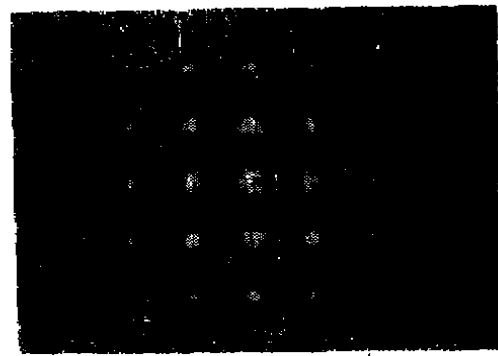


图5 400℃、24h时效后的 $[001]_{\beta}$ 晶带电子衍射花样

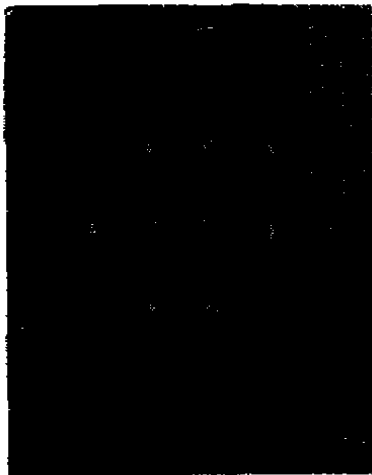


图6 400℃ 8hr时效后的 $[001]_{\beta}$ 晶带电子衍射花样

值得注意的是,在图4 $[001]_{\beta}$ 晶带衍射花样上,仔细观察可发现在 $110_{\beta}$ 内侧有一类似多晶衍射环的“浑环”,从它的位置来看,很接近L.C. Williams<sup>[8]</sup>报导的不同于上述Eugers $\alpha$ (又称I- $\alpha$ )的另一种类型的 $\alpha$ 相,即II- $\alpha$ 相的弧形反射。而在经过24h时效后的 $[001]_{\beta}$ 晶带衍射花样(图5)上可清晰地观察到在 $110_{\beta}$ 附近的弧形反射。因此可以认为这种弧形反射正是前述“浑环”随时效时间的延长逐渐演变的结果,说明在400℃时效至2hr时,合金已处于I- $\alpha$ →II- $\alpha$ 转变的前期状态,由于此时溶质原子开始发生偏聚并趋向于形成II- $\alpha$ 核心,因而其衍射效应呈取向较散乱时的环状特征。随着时间的延长,II- $\alpha$ 核心逐渐形成并不断稳定,取向亦不断明朗化,最终其衍射发展成为弧形反射。

从400℃,8h时效后的衍射花样(图6)可知, $\omega_{\text{Fe}}$ 相的衍射斑点已完全消失(比较3(a)的衍射花样),表明此时合金中已不存在 $\omega_{\text{Fe}}$ 相。

### 2.2.3 500℃下的时效转变

500℃时效组织中均未观察到 $\omega_{\text{Fe}}$ 相的存在,其主要转变过程是 $\beta$ → $\alpha$ 以及I- $\alpha$ →II- $\alpha$ 。与400℃阶段形成的 $\alpha$ 相不同,该条件下的 $\alpha$ 相呈片状形态,且组织粗大,如图7所示。全部时效时间范围内,在 $\beta$ → $\alpha$ 转变的同时,始终存在I- $\alpha$ →II- $\alpha$ 过程。暗场下可以清晰地辨认

出两种类型 $\alpha$ 相的显微特征，见图8。尽管两者都是片状形态，但II- $\alpha$ 片具有内部条纹结构，I- $\alpha$ 则没有这样的特征。图9是两种 $\alpha$ 相共存时的电子衍射花样，标定结果表明，I- $\alpha$ 相与 $\beta$ 相符合Burgers取向关系，而以弧形反射为特征的II- $\alpha$ 不符合Burgers取向关系。

2.2.4 600℃下的时效转变：



图7 (a)500℃ 10min时效后的 $\alpha$ 相明场像  
(b)500℃、8h时效后的 $\alpha$ 相明场像

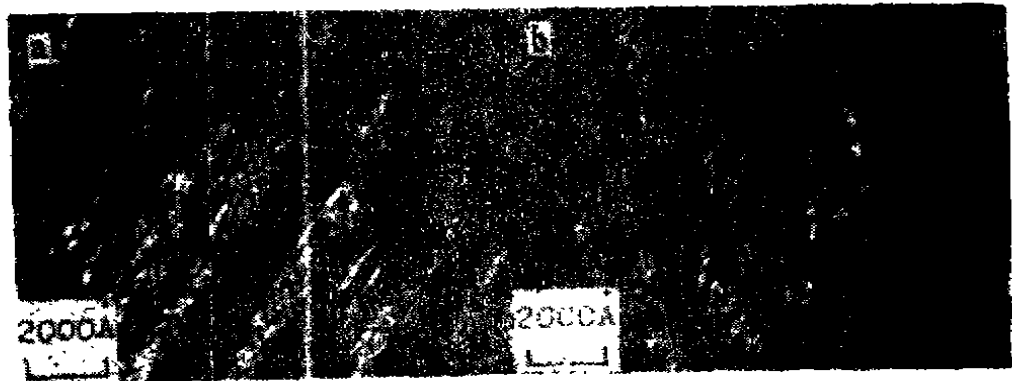


图8 (a) I- $\alpha$ 相的暗场显微形貌像  
(b) II- $\alpha$ 相的暗场显微形貌像

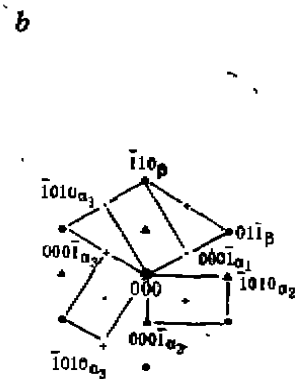
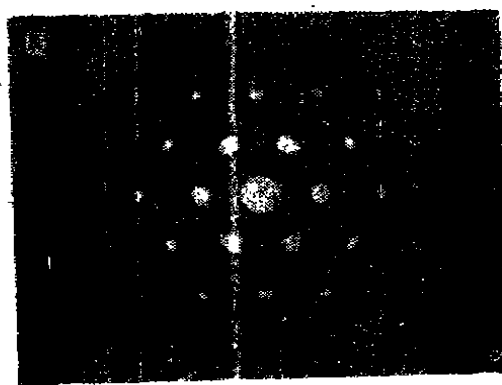


图9 600℃、3h时效后的衍射花样 (a)(111) $\beta$ 晶带电子衍射花样  
(b)衍射花样的标定  $(111)\beta // (\bar{1}\bar{2}\bar{1}0)\alpha_1 // (\bar{1}\bar{2}\bar{1}0)\alpha_2 // (\bar{1}\bar{2}\bar{1}0)\alpha_3$



图10 600℃、8hr时效后的组织(a) $\alpha$ 相明场像(b) $(111)\beta$ 晶带电子衍射花样, I- $\alpha$ 斑点完全消失

600℃时效转变过程与500℃大致相同,只是这一阶段析出的 $\alpha$ 片更加粗大,且在时效后期合金组织中不再存在I- $\alpha$ 相,如图10所示。说明此时I- $\alpha$ 向II- $\alpha$ 的转变基本结束。可见,II- $\alpha$ 相是在热力学上比I- $\alpha$ 相更稳定的一种 $\alpha$ 相类型。

片状 $\alpha$ 相不是按照 $\omega_{\text{Fe}}$ → $\alpha$ 方式形成的,而是以感生形核<sup>[9]</sup>的方式直接从基体 $\beta$ 相中析出的。通常这种形核方式的温度较高,而且组织粗大,从整个 $\alpha$ 相析出区域来看十分均匀<sup>[10]</sup>。

为了进一步证实对上述几种转变过程的分析,补充了下列实验,其结果表明上述分析是正确的。

### 2.3 相变过程的动态加热原位观察

淬火试样被缓慢加热至300℃等温时, $\omega_{\text{Fe}}$ 相不断从 $\beta$ 相中析出(图11(a)),继续缓慢加热至400℃等温时,开始析出 $\alpha$ 相(图11(b)),即发生 $\omega_{\text{Fe}}$ → $\alpha$ 转变,此时的 $\alpha$ 相呈粒状分布。当将淬火试样以较快速度从室温加热至500℃等温时,观察到的 $\alpha$ 相以片状形态直接从 $\beta$ 相中析出,并逐渐长大(图11(c))。这一 $\alpha$ 相形核方式显然不同于 $\omega_{\text{Fe}}$ → $\alpha$ 过程,而是感生形核的结果。



图11 动态加热原位观察结果

(a) 860℃水淬试样从室温被缓慢加热至300℃等温, $\omega_{\text{Fe}}$ 相析出

(b) 继续加热至400℃等温, $\alpha$ 相借助 $\omega_{\text{Fe}}$ 相形成

(c) 淬火试样被较快地加热至500℃等温,片状 $\alpha$ 相以感生形核的方式形成

## 2.4 平衡组织成份的X射线能谱分析

表1是图12所示区域A( $\beta$ 相)和B( $\alpha$ 相)的成份X射线能谱分析结果,表明在平衡组织中, $\beta$ 稳定元素Mo、V、Cr等主要进入 $\beta$ 相,而Al大部分集中在 $\alpha$ 相中,并且Ti在 $\alpha$ 相中的含量更高。显然,前述分析合金元素的扩散过程与此试验结果是一致的。

表1 平衡组织成份的X射线能谱分析结果

元素	$\beta$ 相 成 份			$\alpha$ 相 成 份		
	相对量	重量%	原子%	相对量	重量%	原子%
Ti	73.92	73.92	78.34	96.05	96.05	94.03
Al	1.22	1.22	2.29	3.21	3.21	5.57
V	9.28	9.28	9.25	-0.60	-0.60	-0.55
Cr	4.19	4.19	4.09	0.71	0.71	0.64
Mo	11.45	11.45	6.03	6.03	0.63	0.31
总 量		100.00			100.00	



图12 600°C、24h时效后的平衡组织:  
A:  $\beta$ 相 B:  $\alpha$ 相

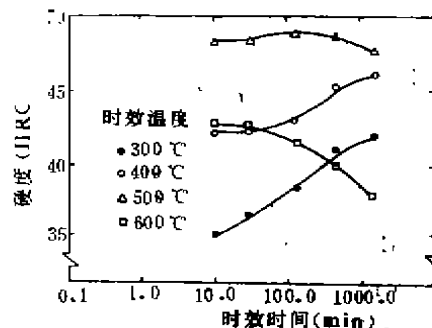


图13 860°C固溶处理、300—600°C时效处理后的硬度—时效时间关系曲线

## 2.5 合金的时效硬化效应

图13是固溶处理后时效合金的硬度曲线。可以看出,300°C和400°C的时效硬化率较大,这是因为在300°C阶段,随着时间的延长, $\omega_{110}$ 相不断从 $\beta$ 相中析出;400°C时,强化相 $\alpha$ 借助 $\omega_{110}$ 相沉淀出来,故硬化率较大,合金硬度较300°C时高。500°C下,合金的硬化作用最显著,至2h,硬度达到最大值,超过2h后,硬度略有下降;600°C时,合金完全处于软化阶段。这是由于500°C下合金中析出片状 $\alpha$ 相,且密度很高,组织较粗大<sup>[10]</sup>,因此合金硬度很高。继续时效,特别是在600°C以上时, $\alpha$ 片束进一步长大、粗化,导致合金硬度下降。

### 3 结 论

1. Ti-5Mo-5V-2Cr-3Al合金经 $\beta$ 相区固溶处理,导致形成六方 $\omega_0$ 相,它与 $\beta$ 相的取向关系为 $(0001)_{\omega_0} // (\bar{1}11)_{\beta}$ ,  $(12\bar{1}0)_{\omega_0} // (101)_{\beta}$ ,形貌特征是细小、弥散的粒状均匀分布。

2. 合金在300℃下的转变主要是 $\beta \rightarrow \omega_{110}$ ; 400℃下首先析出 $\omega_{110}$ 相,随后 $\alpha$ 相借助 $\omega_{110}$ 形成,呈弥散的粒状均匀分布。同时还发生I- $\alpha \rightarrow$ II- $\alpha$ 的转变; 500℃和600℃时主要是 $\beta \rightarrow \alpha$ 和I- $\alpha \rightarrow$ II- $\alpha$ 转变,其中 $\alpha$ 相以感生形核方式呈片状析出。

3.  $\omega_{110}$ 相的形貌特征与 $\omega_0$ 相似,与 $\beta$ 相亦符合Silcock取向关系; I- $\alpha$ 与 $\beta$ 相间是Burgers取向关系,II- $\alpha$ 衍射特征是弧形反射,不符合Burgers取向关系。II- $\alpha$ 是在热力学上比I- $\alpha$ 更稳定的一种 $\alpha$ 相类型,它的形成是一种形核、长大过程。

4. 合金在300℃、400℃下的时效硬化率较大,500℃时效硬化作用最显著,600℃时合金完全处于过时效状态。

#### 致 谢

工作进行中得到了北京有色金属研究总院邵贝羚、刘如珊和郝瑞欣等同志的帮助特此致谢。

#### 参 考 文 献

- (1) 张翥,陈海珊,郝瑞欣,高强高韧钛合金及其应用,北京有色金属研究总院内部资料,1989
- (2) Silcock J M, Davies M H, Hardy H K, The Mechanisms of phase Transformations in Metals, Inst, Metals Monogr, 1955, 18: 93
- (3) Bagaryatskiy Yu A, Nosove G I, Phys Met Metallog, 1962, 13: 92
- (4) Duerig T W, Terlinde G T, Williams J C, The  $\omega$ -Phase Reaction in Titanium Alloys, In: Kimura H, Izmi O, Titanium'80 Science and Technology, New York, AIME, 1980, 1299
- (5) De Fortaine D, Palon N E, Williams J C, The Omega Phase Transformation in Titanium Alloys as an Example of Displacement controlled Reactions, Acta Met, 1971, 19(11): 1153
- (6) Bowen A W, Omega Phase Formation in Metastable  $\beta$ -Titanium Alloys In: Boyer R R, Rosenberg H W, Beta Titanium Alloys in the 1980's, New York AIME, 1984, 85
- (7) Williams A J, Cahn R W, Barrett C S, The Crystallography of the  $\beta$ - $\alpha$  Transformation in Titanium Acta Met, 1954, 2: 117
- (8) Williams J C, Critical Review, Kinetics and Phase Transformations, In: Jaffee R I, Burte H M, Titanium Science and Technology, New York, AIME, 1973, 1433
- (9) Aaronson H I, Decomposition of Austenite by Diffusional Process, New York, Zackey V F, Aaronson H I, 1962, 481
- (10) 陈玉安,近 $\beta$ 型钛合金Ti-5Mo-5V-2Cr-3Al中相变的电镜研究,重庆大学硕士论文 1989.5