一种亚稳 β 钛合金的相变动力学

常辉^{①*}, GAUTIER Elisabeth^②, 周廉^①

① 南京工业大学材料学院, 南京 210009;

② IJL S12M UMR CNRS 7198 Ecole des Mines, Parc de saurupt, 54042 Nancy Cedex, France

* 联系人, E-mail: ch2006@njut.edu.cn

2013-08-30 收稿, 2013-10-28 接受, 2013-12-26 网络版发表

中法先进研究计划(PRA MX-01)资助

摘要 进行了一种亚稳 β 钛合金 Ti-B19 在加热、等温及冷却过程中相转变的顺序、动力学以及组织演变等的研究, 在此基础上阐述了钛合金, 特别是亚稳 β 钛合金相变的基本特点, 并分析和讨论了数字化描述钛合金中析出相尺寸、形貌、分布特征的可行性以及建立合金成分、组织特征、工艺参数和服役性能之间关系的复杂性和可行性。

关键词

钛合金
相变
动力学
组织演变
计算

钛及钛合金具有密度低、比强度高、耐高温、耐腐蚀等特点, 从而使其在航空航天等高技术领域得到越来越广泛地应用, 成为高性能先进航空航天飞行器的关键支撑结构材料。在成分给定的情况下, 钛合金的服役性能依赖于合金机械热加工过程中所形成的宏观和微观组织特征, 而其宏观组织和微观组织的形成则决定于合金在机械热加工过程中的相转变过程^[1]。因此, 钛合金相变及组织控制一直以来是世界钛合金材料的研究热点。但由于钛合金相变过程的复杂性, 使得研究者对钛合金宏观和微观组织的形成和演变缺乏系统和深入地了解, 因而无法对合金中相的种类、数量、尺寸、形貌以及分布进行有效和精确地综合描述。因此, 科研工作者试图通过深入研究和系统分析钛合金热机械加工过程中每一个工艺过程的实施对合金相转变过程的影响, 对钛合金最终服役条件下的组织形成和演变特征进行描述, 了解钛合金成分-工艺-组织-性能之间的精确关系, 建立可靠的钛合金基础数据库。通过计算模拟, 首先设计满足预期性能的钛合金的成分; 其次通过给定相关工艺参数来推演其热机械加工过程中的组织演变规律。对钛合金的相关服役性能进行准确地预测

和模拟, 从根本上实现了钛合金设计和加工过程的计算机控制, 保障了钛合金组织和性能的稳定性 and 一致性, 为航空航天飞行器的安全性和高性能化提供了基础保障。本文结合作者对一种亚稳 β 钛合金 Ti-B19 的研究结果, 综述了钛合金相变和组织控制以及计算模拟方面最新的研究进展, 以期能为今后钛合金相变和组织控制研究提供参考。

1 亚稳 β 钛合金加热过程中的相转变行为

在钛合金的加热过程中, 钛合金的相转变行为主要受加热速率的影响。加热速率不同, 则在加热过程中会有不同的相析出, 同时还会影响到随后等温过程中相析出动力学及析出相形貌。一般来讲, 钛合金在加热过程中主要的相变过程为 α 相向 β 相转变。在加热速度较慢的情况下, 有可能析出 ω 相、 α' 相过渡相, 当加热温度较高或超过 β 相变点后, 这些过渡相会转变成稳定的 α 相, 直到转变为 β 相。同时在转变过程中, α 相的晶格点阵参数也会随温度的升高而增大(相对室温时的点阵参数)。图 1 所示为 Ti-B19 亚稳 β 钛合金在全亚稳 β 相的初始状态下, 从室温以 0.1, 1 及 10 °C/s 3 种不同加热速率加热到 500 °C 过程

引用格式: 常辉, Gautier E, 周廉. 一种亚稳 β 钛合金的相变动力学. 科学通报, 2014, 59: 854-858

英文版见: Chang H, Gautier E, Zhou L. Phase transformation kinetics for a metastable titanium alloys. Chin Sci Bull, 2014, 59, doi: 10.1007/s11434-014-0210-0

图1 Ti-B19合金加热过程中电阻率随加热温度和加热速率变化的过程

中电阻率随加热温度的变化而变化的过程。

由图1可见,与快速加热时电阻率的变化情况不同,在0.1℃/s的慢速加热过程中,加热到350和450℃时合金的电阻率有非常明显的变化,这说明此时有相转变的发生。将这2个温度下合金的组织淬火保留至室温进行同步X射线衍射分析(图2),结果表明,在350℃时,合金中有非等温 ω 相(晶格参数 $a=b=4.6918\text{ \AA}$)生成,其体积分数约为11%,与母相 β 相保持一定的位相关系: $[110]_{\beta} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\omega}$, $(1\bar{1}0)_{\beta} // (0\bar{1}\bar{1})_{\omega}$; $[131]_{\beta} // [\bar{1}2\bar{1}3]_{\omega}$, $(\bar{1}01)_{\beta} // (0\bar{1}\bar{1})_{\omega}$ 。而在450℃时则有 α'' 相(晶格参数 $a=3.04518\text{ \AA}$, $b=5.03844\text{ \AA}$ 和 $c=4.6249\text{ \AA}$)生成,此时合金为 α'' 相、 ω 相及 β 相共存, ω 相体积分数减小到2%,而生成的 α'' 相体积分数约为10%。当从500℃淬火时,X射线衍射结果表明已有15%左右的 α 相生成,同时存在26%左右的 α'' 相, ω 相已不存在。因此Ti-B19合金在以0.1℃/s的速度加热到500℃的过程中,亚稳 β 相的分解顺序为:

图2 不同淬火温度样品的同步X射线衍射分析
(a) 350℃, (b) 450℃. 加热速率为0.1℃/s

$\beta \rightarrow \omega + \beta \rightarrow \omega + \alpha'' + \beta \rightarrow \alpha'' + \alpha + \beta$; 而以1和10℃/s加热,则会直接生成 α 相,不会再生成其他过渡相. Gloriant等人^[2]在采用电阻法、膨胀法及中子衍射法研究亚稳 β 钛合金Ti-6Mo-5Ta-4Fe加热过程的相变时(加热速率分别为3和5℃/min),同样也发现了 ω 相的生成,但不同的是并没有发现 α'' 相的生成. 而Bruneseaux等人^[3]在采用电阻法和同步X射线衍射技术研究亚稳 β 钛合金Ti-17加热过程中的相变时(初始组织为 $\alpha + \beta$ 相,加热速率为0.5℃/s),并没有发现 ω 相和 α'' 相的生成,而仅仅是 β 相的分解. 同时发现在 α 相体积分数随加热温度升高而减少, α 相和 β 相的晶格参数增大。

2 钛合金等温过程中的相转变

等温过程是稳定钛合金组织、控制钛合金性能的十分重要的过程,因此成为国内外学者的研究重点. 通过等温过程可松弛热加工过程中产生的内应力,可以获得保障钛合金性能所需的 α 相的体积分数、形貌、尺寸及分布等. 通常通过对钛合金等温过程相变特性的研究,可得到钛合金的等温转变动力学方程,求得等温转变的相变激活能、解释相变机制,最后可得到温度-时间-相转变(TTT)曲线,从而对相转变过程有一个系统的理解. 对于等温相转变动力学,一般用JMAK方程来进行描述,通过实验所得数据,求得Avrami指数(与相变过程的形核、长大机制相关)及温度常数 K (与相变过程的形核长大速率相关),从而可以得到某一合金在一定温度区间的相变动力学方程,进而可得到合金的TTT曲线. JMAK方程考虑到了新相的形核孕育期和长大过程,是一个综合的动力学方程,如式(1)所示. 图3(a)和(b)分别给出了亚稳 β 钛合金Ti-B19的实验所得TTT曲线和由JMAK方程计算所得TTT曲线,由图可见两者具有很好的—致性。

$$f = 1 - \exp[-K(T)t^n], \quad (1)$$

其中, f 是以相转变体积分数表示的相变程度; t 为时间(s); $K(T)$ 为温度 T 时的相变速度常数,对相变温度较为敏感; n 为JMAK方程的Avrami指数,与相变的形核长大机制相关,而对相变温度不敏感. 在用电阻法研究钛合金等温相变时,可将其改写为

$$\frac{f_{\alpha}^t}{f_{\alpha}^{\max}} = \frac{R_t - R_{\min}}{R_{\max} - R_{\min}} = y = 1 - \exp[k(T)t^n], \quad (2)$$

图3 Ti-B19合金的TTT曲线

(a) 实验所得; (b) 采用JMAK方程计算所得

其中, f_a' 为经过 t 时间后所生成的 α 相数量; $f_a^{\max}$ 为温度 T 时所对应的最大 α 相数量(平衡数量); y 表示相变程度; $R_{\max}$ 表示相转变完成时所测得的最大电阻率; $R_{\min}$ 表示相转变起始时的电阻率; R_t 表示相转变过程中所测得的电阻率, 为变量.

根据实验所测得的电阻率随等温时间的变化曲线, 通过式(2)的相关对数变化, 可分别求的温度常

数 K 及 Avrami 指数, 进一步求得该温度下的相变激活能.

对于亚稳 β 钛合金而言, 根据其相变点及等温温度的不同, 其析出相也有所不同. 在较低温度范围 (300~400 °C) 等温时, 一般会析出弥散分布的等温 ω 相, 尺寸仅有几个纳米左右, 这点在 Ti-5553 合金^[4] 及 Ti17 合金^[5] 中均可观察到. ω 相在随后的高温处理时会逐渐转变为稳定的 α 相, 并且成为 α 相的有利形核位置^[6-9], 进而细化析出的 α 相. 在中温温度范围 (400~800 °C) 等温时, 一般会直接析出稳定的 α 相或过渡相 $\alpha''(\alpha')$ 相^[5,9,10]. 同时, α 相的数量、形貌、尺寸、分布及优先析出位置等可能随着等温温度的不同而有所不同. 图4为 Ti-B19 合金在 300, 500 及 750 °C 等温时 ω 相和 α 相析出的形貌. 在等温过程中, 随着温度的升高, α 相将会优先在 β 晶界处形核, 且条状 α 相的尺寸也会逐渐增大.

Gautier 等人^[10,11], Malinov 等人^[12-15] 和 Bruneseaux 等人^[5] 采用电阻法、同步 X 射线衍射技术等对 Ti-17, Ti-5553, Ti-64, Ti-811, Ti-6242 和 β -21s 等合金的等温相变进行了大量的研究工作, 结果有助于理解这些合金的相变动力学、转变顺序和转变机制, 同时也为钛合金, 特别是亚稳 β 钛合金的等温相转变数学模型的建立提供了较为丰富的基础数据. Appolaire 等人^[16], Napoli 等人^[17], Teixeira 等人^[18] 和 Malinov 等人^[19] 采用经典的新相形核-长大模型、相图计算(CALPHAD)方法及人工神经网络等方法试图建立相关模型来描述钛合金在等温过程中的相变动力学, 均取得了一定的进展.

3 钛合金冷却过程的相变动力学

钛合金在冷却过程中, 特别是从 β 相区冷却时,

图4 Ti-B19合金经不同温度等温时效后析出相形貌

(a) 300 °C, ω 相; (b) 500 °C, α 相; (c) 750 °C, α 相

主要的相转变过程为 β 相的分解过程. 随着冷却速率的不同, β 相可能分解为中间过渡相 ω 相、 β' 相、 α' 相及 α'' 相等. 因此, 在合金成分一定的情况下, 钛合金在冷却过程中相转变主要取决于冷却速率, 也决定了室温下钛合金组织中相的形貌、分布、尺寸和类型. 图5为Ti-B19合金从900℃(相变点以上)冷却时电阻率随冷却速率变化的过程. 图6为Ti-B19合金分别以1, 0.1, 和0.03℃/s冷却速率冷却到室温时所对应的组织形貌.

Bruneseaux 等人^[3]采用同步衍射 X 射线技术对Ti-17钛合金在3种不同冷却速率下从900℃冷却至室温时的相变动力学进行了较为深入的研究, 结果表明随着冷却速率的降低, 析出的 α 相的体积分数增加, 而残留的 β 相的晶格参数增大. Teixeira 等人^[20]

图5 Ti-B19合金从相变点以上900℃冷却时电阻率随冷却速率的变化

采用电阻法和同步 X 射线衍射技术同样研究了Ti-17合金连续冷却过程中的相转变动力学, 得到了较为准确的 α 相体积分随冷却速率的变化规律, 同时, 他还采用Scheil叠加原理对晶界 α 相(α_{GB})及由晶界 α 相生长的 α 相(α_{WGB})的析出动力学进行了模拟, 较为准确地描述了Ti-17钛合金冷却过程中 α 相的析出动力学.

对连续冷却过程中钛合金相变动力学的研究和模拟, 为实际工业生产中钛合金锻件的生产工艺的确定提供了十分有益的借鉴, 同时为准确预测钛合金室温组织的形成和演化积累了较为丰富和准确的数据, 是今后钛合金相变研究和组织模拟的一个重要研究方向.

4 结论

钛合金相变动力学和组织演化研究是钛合金领域一个非常重要的研究方向, 目前对钛合金在各种热机械处理过程中的相变顺序及相关动力学、析出相与母相位相关系、晶格参数的变化、相变机制等有了较为明确的一致意见, 但对析出相的分布、形貌、尺寸、形核长大和熟化等还没有一种较为准确的数字化描述方式, 内应力对相变过程和组织形成的影响的研究还较少, 尚没有完全建立钛合金化学成分对相析出和长大的影响关系, 这给钛合金相变行为和组织演化的计算机模拟及性能的精确预测带来了较大困难. 因此, 通过大量的实验来取得相关数据, 建立丰富和可靠的钛合金相变、组织特征数据库对钛合金组织模拟和性能预测意义十分重大.

图6 Ti-B19合金从相变点以上900℃冷却至室温时的组织形貌
冷却速率: (a) 1℃/s, (b) 0.1℃/s, (c) 0.03℃/s

致谢 感谢上海大学鲁晓刚教授的有益讨论和建议.

参考文献

- 1 常辉, 周康, 张延杰. 钛合金固态相变的研究进展. 稀有金属材料与工程, 2007, 36: 1505–1510
- 2 Gloriant T, Texier G, Sun F, et al. Characterization of nanophase precipitation in a metastable β titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction. Scripta Mater, 2008, 58: 271–274
- 3 Bruneseaux F, Aeby-Gautier E, Geandier G, et al. *In situ* characterizations of phase transformations kinetics in the Ti17 titanium alloy by electrical resistivity and high temperature synchrotron X-ray diffraction. Mater Sci Eng A, 2008, 476: 60–68
- 4 Settefrati A, Dehmas M, Geandier G, et al. Precipitation sequences in beta metastable phase of Ti-5553 alloy during ageing. In: Zhou L, Chang H, Lu Y F, et al., eds. Proceeding of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011), 2011 Jun 19–24, Beijing, China. Beijing: Science Press, 2012. 468–472
- 5 Bruneseaux F, Geandier G, Gautier E, et al. *In situ* characterization of the transformation sequences of Ti17 alloy by high energy X-ray diffraction: Influence of the thermal path. In: Niinomi M, Akiyama S, Hagiwara, et al., eds. Proceedings of the 11th World Conference on Titanium (JIMC5) Ti-2007 Science and Technology, 2007 Jun 3–7, Kyoto, Japan. Sendai: The Japan Institute of Metals, 2007. 563–566
- 6 Ohmori Y, Ogo T, Nakai K, et al. Effects of ω -phase precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α'' transformations in a metastable β titanium alloy. Mater Sci Eng A, 2001, 312: 182–188
- 7 Prima F, Vermaut P, Texier G, et al. Evidence of α -nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β -metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy. Scripta Mater, 2006, 54: 645–648
- 8 Sukeidai E, Kitano Y, Ohnishi A. Investigation of initial structures of aged ω -phase crystals in β -titanium alloys using high resolution electron microscopy. Micron, 1997, 28: 269–277
- 9 Chang H, Gautier E, Bruneseaux F, et al. Isothermal phase transformation kinetics of $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ in Ti-B19 alloy (in Chinese). Rare Metal Mater Eng, 2006, 35: 1696–1699
- 10 Gautier E, Settefrati A, Bruneseaux F, et al. Isothermal α'' formation in β metastable titanium alloys. J Alloy Compd, in press
- 11 Gautier E, Bruneseaux F, Da Costa Teixeira J, et al. Microstructural formation in Ti alloys: *In-situ* characterization of phase transformation kinetics. JOM, 2007: 54–58
- 12 Malinov S, Markovsky P, Sha W. Resistivity study and computer modeling of the isothermal transformation kinetics of Ti-8Al-1Mo-1V alloy. J Alloy Compd, 2002, 333: 122–132
- 13 Malinov S, Markovsky P, Sha W, et al. Resistivity study and computer modeling of the isothermal transformation kinetics of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si alloy. J Alloy Compd, 2001, 314: 181–192
- 14 Malinov S, Sha W, Guo Z, et al. Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloys. Mater Charact, 2002, 48: 279–295
- 15 Malinov S, Sha W, Markovsky P. Experimental study and computer modeling of the $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ phase transformation in β 21s alloy at isothermal conditions. J Alloy Compd, 2003, 348: 110–118
- 16 Appolaire B, Hericher L, Gautier E. Modeling of phase transformation kinetics in Ti alloys—Isothermal treatments. Acta Mater, 2005, 53: 3001–3011
- 17 Napoli P D, Appolaire B, Gautier E, et al. Modeling of $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in complex titanium alloys. In: Zhou L, Chang H, Lu Y F, et al., eds. Proceeding of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011), 2011 Jun 19–24, Beijing, China. Beijing: Science Press, 2012. 628–631
- 18 Teixeira J D C, Appolaire B, Gautier E, et al. Modeling of the effect of the β phase deformation on the α phase precipitation in near- β titanium alloys. Acta Mater, 2006, 54: 4261–4271
- 19 Malinov S, Sha W. Application of artificial neural networks for modelling correlations in titanium alloys. Mater Sci Eng A, 2004, 365: 202–211
- 20 Teixeira J D C, Appolaire B, Gautier E, et al. Prediction of the kinetics of the phase transformations and the associated microstructure during continuous cooling in the Ti17. Mater Sci Eng A, 2007, 448: 135–145