

岛津 XRD-Evolution 和 EPMA-1720 联合表征 TC4 钛合金高、低温退火组织的差异

XRD-EPMA-002

摘要：为对比高低温不同退火工艺对 TC4 钛合金组织的影响，以 TC4 棒材为对象，设计 800°C 空冷与 950°C 随炉冷却两种双相区退火工艺，采用岛津 XRD-Evolution X 射线衍射仪和 EPMA-1720 电子探针显微分析仪，对处理后试样的物相组成与显微特征进行表征。结果显示，两种工艺下试样均为 α -Ti 与 β -Ti 两相共存，但 800°C 空冷试样中 β 相含量较低，XRD 图谱中 β 相衍射峰强度相对较弱，显微特征呈亚稳态混合组织；950°C 随炉冷却试样因加热温度接近 β 相变点， β 相含量显著提升，XRD 中 β 相衍射峰强度增强，且随炉慢冷促使 β 相沿晶界呈网状集中分布，晶粒出现明显长大现象。XRD 与 EPMA 表征结果相互印证，明确了加热温度与冷却速度对 TC4 钛合金双相组织的调控作用。

关键词：TC4 钛合金 热处理 物相分析 XRD EPMA

技术特点：

- ❖ 采用岛津 XRD-Evolution 与 EPMA-1720 两种仪器联合表征，XRD 分析物相组成、相含量相对变化，EPMA 则通过背散射电子图像与元素面分布，直观呈现显微组织形态及元素与物相的对应关系，两种分析手段从物相结构到微观形貌、元素分布相互印证，确保实验结果的准确性与可靠性；
- ❖ 基于 TC4 钛合金 β 相变点 ($995\pm 15^\circ\text{C}$) 及双相区退火原理，设计 800°C (接近再结晶温度上限、远离 β 相变点) 与 950°C (接近 β 相变点、远离再结晶温度) 两个典型温度点，同时搭配空冷 (快冷) 与随炉冷 (慢冷) 两种冷却方式，控制温度和速度两个变量，能清晰对比不同工艺对组织的调控差异，为工艺优化提供可参考的实验数据。

钛合金具有密度小、强度高、耐腐蚀性能优异、高温性能和生物相容性好等优点，广泛应用于航空航天、船舶、化工、医疗等领域。

钛合金显微组织有 α 相、 β 相、 $\alpha+\beta$ 相等三种，其相结构由温度和合金元素共同决定。

TA 系列的 α 相为密排六方晶体结构，原子排列紧密，添加铝 (Al)、锡 (Sn)、锆 (Zr) 元素可扩大 α 相存在范围，具有高温稳定性好，塑性较低，不易进行冷热加工的特点。TB 牌号的 β 相为体心立方晶体结构，原子间隙较大，添加钒 (V)、钼 (Mo)、铌 (Nb) 等 β 稳定元素，能将 β 相稳定至室温，具有室温强度高，塑性好，冷热加工性能优异等特点。而 TC 系列的 $\alpha+\beta$ 相钛合金综合性能最优，兼顾 α 相的高温稳定性和 β 相的高强度、易加工性，是应用最广泛的相结构，双相组织中的两相比可通过成分和热处理来调整。

TC4 (牌号对应国际标准 Ti-6Al-4V) 是目前全球用量最大、应用最广的 $\alpha+\beta$ 型钛合金，占有钛合金产品

总量的 50% 以上，覆盖航空、医疗、化工等绝大多数钛合金应用场景。

根据 GB/T 2965-2018《钛及钛合金棒材》，TC4 钛合金 (Ti-6Al-4V) 棒材通常以退火处理为最终热处理交货状态，具体的工艺以 $\alpha+\beta$ 退火为主，消除加工应力，获得均匀的等轴 $\alpha+\beta$ 组织，确保组织均匀性和性能稳定性，保证良好的综合力学性能 (强度、塑性匹配)，满足下游加工 (如锻造、轧制、机加工) 需求。

TC4 的 β 相变点约为 995°C (TC4 从 $\alpha+\beta$ 双相转变为单相 β) 的临界温度，实际生产中需通过试验确定具体合金的相变点，以精准控制退火温度。

在此设计了 800°C 和 950°C 两个退火热处理温度点，这两个温度值均属于双相退火区，从再结晶温度和 β 相变点两个关键温度范围来看，前者接近再结晶温度上限、远离 β 转变点，后者接近 β 转变点、远离再结晶温度。完成退火处理的样品分别使用岛津 XRD 和 EPMA 表征其高低温退火处理之后的物相和显微特征的差异。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD-Evolution、岛津电子探针显微分析仪 EPMA-1720
XRD-Evolution EPMA-1720



1.2 分析条件

表 1 XRD 测试参数

仪器	: XRD-Evolution	发散狭缝	: 1°
激发源	: CuK α , $\lambda=0.15406$ nm	防散射狭缝	: 1°
单色化	: 石墨单色器	接收狭缝	: 0.3 mm
管压 / 管流	: 40 kV / 40 mA	步长 / 时间	: 0.02° / 2 s
扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)	角度范围	: 10-120°

表 2 EPMA 测试参数

仪器	: EPMA-1720	加速电压	: 15 kV
测试束流	: 50 nA	束斑直径	: MIN
步距	: 1.5 μ m	测试时间	: 50 ms/point

1.3 样品前处理

TC4 钛合金棒材线切割成小块，在实验炉中加热到 800°C，保温两小时后取出空冷至室温，另一块试样加热到 950°C 后保温两小时，随炉冷却至室温。试样经过金相磨制抛光，放入 XRD 通孔样品架，背后使用橡皮泥控制其待测表面的高度。使用 XRD 测试其物相的差异，随后使用 EPMA 进行显微组织的差异对比确认。

■ 结果与讨论

2.1 XRD 测试结果

钛合金的热处理工艺主要基于其同素异构转变特性和相变动力学规律。在加热过程中，随着温度的升高， α 相逐渐溶解形成 β 相中， β 相含量增加；在冷却过程中， β 相又会发生分解，形成各种不同形态的 α 相组织。

X 射线衍射仪 (XRD) 分析是研究物相组成和结构特征的重要手段。使用岛津 XRD-Evolution 分别测试这两种热处理之后的钛合金试样，结果见图 1 和图 2。

对测试结果谱图的数据处理软件为 Match!4，物相数据库为 Cystal Impact 公司索引的开放晶体学数据库（Crystallgraphy Open Database, COD）。但 Crystall Impact 公司索引的编号与 COD 官方编号有所差异，COD 对应的编号为软件检索匹配的物相编号后七位减 1，即若 α -Ti 经过软件检索出的编号为 #96-900-8518，其 COD 官方对应的编号实为 9008517。COD 卡片按照官方编号可以在开放晶体学数据库网站获得更多晶体学信息。

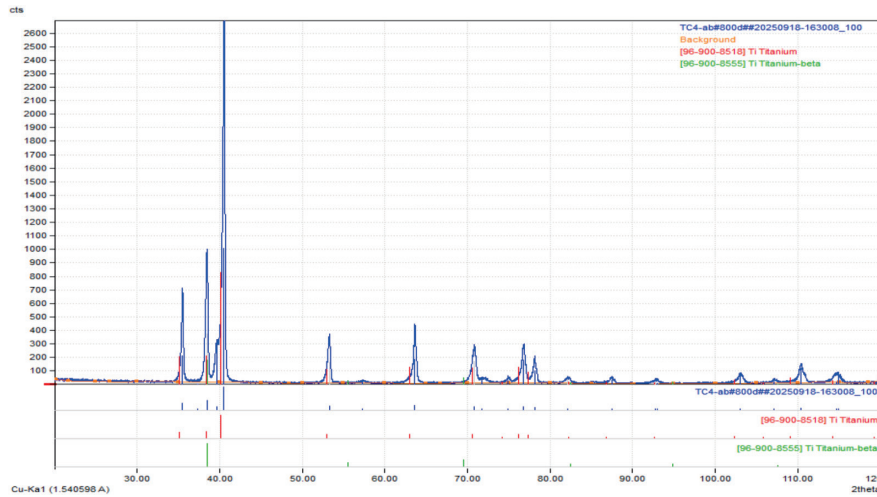


图 1 TC4 钛合金试样经 800°C 热处理后 XRD 衍射谱图及物相鉴定

经过 Search-Match 匹配物相检索可以看到，经过 800°C 空冷处理后，TC4 钛合金的 XRD 图谱中 α 相衍射峰的位置与标准卡片（#96-900-8518）基本一致，表明形成的是典型的六方 α 相结构，其 β 相衍射峰的位置与标准卡片（#96-900-8555）对应。峰位的偏移可能是由于合金元素的固溶导致的晶格畸变。

XRD 分析还揭示了一定程度的织构特征，表现为不同晶面上强度比例与卡片数据的差异，有些衍射峰强度异常增强。这主要是由于冷却过程中 α 相在特定晶面上的择优生长导致的。

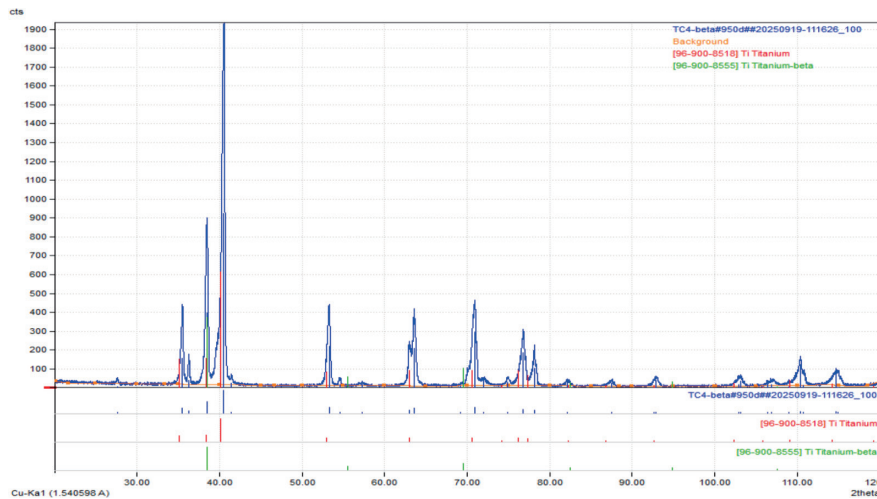


图 2 TC4 钛合金经 950°C 热处理后 XRD 衍射谱图及物相鉴定

对比图 1,发现其峰形、峰位非常相似。XRD 图谱同样显示 α -Ti 和 β -Ti 两相共存,但两相的相对含量有所不同, β 相的衍射峰强度增强,表明 β 相含量有所增加。同样,在缓慢的炉冷条件下,也会形成择优取向,表现为某些晶面的强度的显著增强。

2.2 EPMA 测试结果

随后对这两种不同热处理方式获得的试样进行电子探针显微分析仪 (EPMA) 测试,其结果见图 3 和图 4。

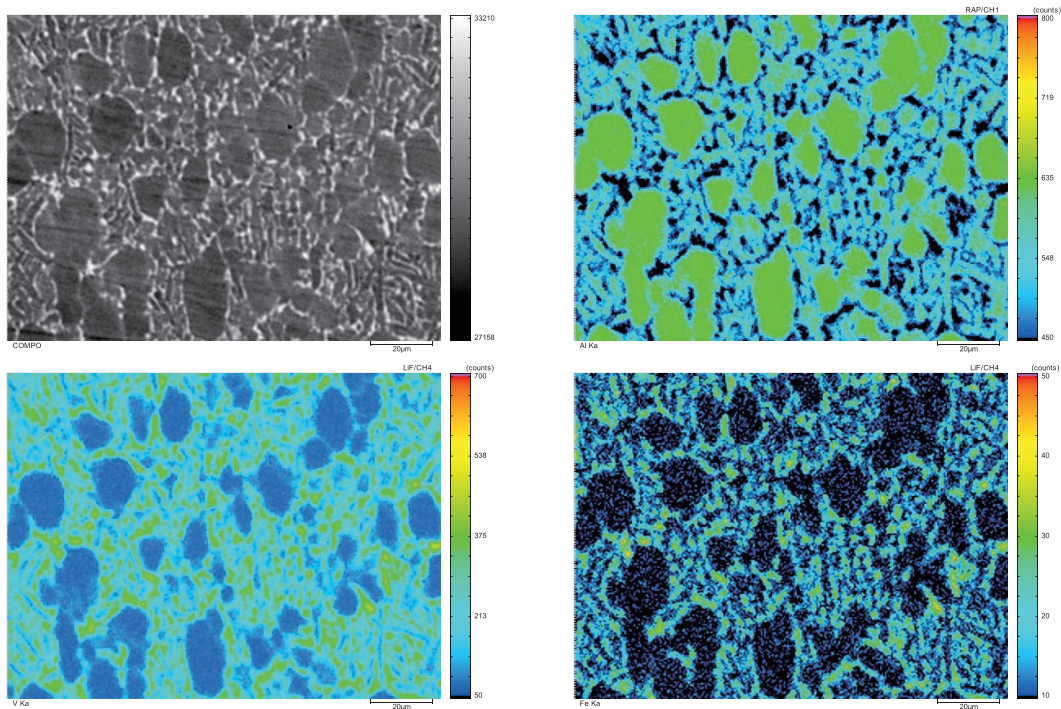
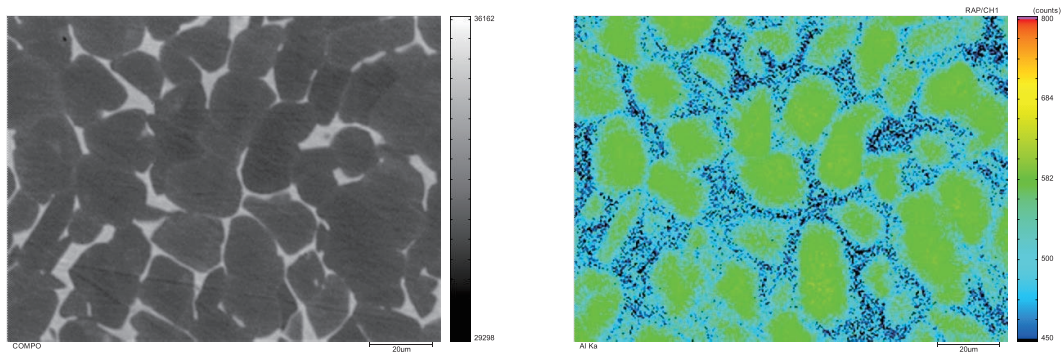


图 3 TC4 钛合金试样经 800°C 热处理后的元素面分布特征

图 3 中背散射电子图像 (BEI) 的衬度差异反映的是平均原子序数的差异,对应不同的物相。 α 相稳定元素 Al 主要富集的区域对应 BEI 中灰色物相,也就是基体的 α -Ti 相; β 相稳定元素 V 和 Fe 则主要对应晶内亮点和沿晶界分布的 β -Ti 相。



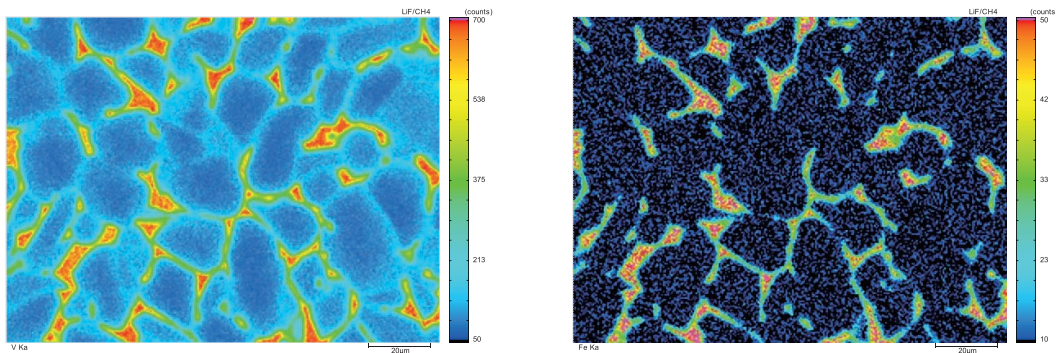


图4 TC4 钛合金试样经 950°C 热处理后的元素面分布特征

相对于图 3， β 相更集中富集于晶界，呈网状分布，且晶粒在更高温度下有长大的现象。950°C 的加热温度接近 TC4 钛合金的 β 相变点 ($995 \pm 15^\circ\text{C}$)，此时合金处于 $\alpha + \beta$ 两相区的高温区域，在该温度下， β 相含量会得到提升。这与 XRD 的分析结果可以相互印证。

2.3 讨论

这两种工艺的主要差异体现在加热温度和冷却速度两个方面。

800°C 空冷工艺下，加热温度相对较低，主要发生 α 相的部分分解和 β 相的少量形成；空冷速度较快，能够保留较高的过饱和度，导致 β 相在冷却过程中发生部分扩散型转变和部分无扩散型转变，形成混合组织，属于亚稳态组织。

950°C 随炉冷却工艺的条件下，加热温度接近相变点，温度升高时双相区平衡移动， β 相区扩大；此温度下， α 相会分解的更多一些， β 相含量则会增加；随炉冷却速度极慢，能够充分进行扩散型转变， β 相可沿晶界充分形核、生长，形成接近平衡的网状分布，形成接近平衡态的组织。

■ 结论

XRD 测试结果显示，TC4 钛合金棒材在 800°C 下的空冷及 950°C 下的炉冷两种不同热处理工艺下，所得物相均为 α -Ti 与 β -Ti 两相结构，符合双相区退火的物相演变规律。

EPMA 元素面分布进一步证实， α 相稳定元素 Al 富集于灰色基体 (α -Ti 相)， β 相稳定元素 V、Fe 则对应 β -Ti 相。低温下， β 相为混合组织；高温下， α 相晶粒尺寸长大明显， β 相元素的晶界富集现象更显著， β 相含量提升。同时慢冷条件让 β 相沿晶界集中，呈网状分布，与 XRD 中 β 相衍射峰强度增强的结果一致。

XRD 分析物相组成、相含量相对变化，EPMA 则通过背散射电子图像与元素面分布，直观呈现显微组织形态及元素与物相的对应关系，两种分析手段从物相结构到微观形貌、元素分布相互印证，确保实验结果的准确性与可靠性。

岛津应用云

