

钛合金六方马氏体 α' 的特殊金相腐蚀行为及机理

石晓辉, 曹祖涵, 张敏, 郭瑞鹏, 乔珺威, 吴玉程

(太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 六方马氏体 α' 具有特殊金相腐蚀行为, 即: 部分晶粒内部组织经腐蚀后无明显对比度, 而部分晶粒腐蚀特征较明显, 其内部细长的 α' 相呈十字正交排列。本工作基于 OM、AFM、EBSD 等手段, 分析了钛合金六方马氏体 α' 金相腐蚀行为的内在机理。研究发现: 原始 β 相淬火析出 α' 时具有 3 组正交析出方向, 若金相观察面同某一晶粒中 3 组正交析出方向的任意 1 组平行或近似平行, 则该组 α' 片必为十字正交排列或平行排列。此时, α' 片同金相观察面垂直, 界面纵深大, 腐蚀深度大, 故呈现深腐蚀特征。对于给定晶粒, 2 种排列方式可同时存在, 故整体呈现正交排列方式。

关键词: 六方马氏体 α' ; 腐蚀行为; 正交; 机理; 钛合金

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-1989-06

钛合金因质轻、高强、耐腐蚀等优点, 已经成为关键的航空结构材料^[1-3]。当前, 随着航空工业对飞机高可靠性及安全飞行愈加重视, 对结构用钛合金的组织性能提出了更高要求。热处理是实现钛合金组织性能调控的重要手段。研究发现, 将钛合金加热至 β 单相区水冷后可实现马氏体转变。众所周知, 钢中的马氏体相变可引起明显的强化效应^[4]。而钛合金中马氏体的强化效应则取决于其晶格类型。根据晶体结构不同, 钛合金中的马氏体可分为六方马氏体 α' 及斜方马氏体 α'' 。 α' 的强化效果较好, 其优异性能吸引了众多学者的关注^[5-8]。Guo 等人^[6]发现具有 α' 组织的 Ti-10Nb-2Mo-4Sn 钛合金呈现出极低的弹性模量及高的强度。Chong 等人^[7]通过对 TC4 钛合金快速热处理制备出超细 β 晶粒+晶内六方马氏体 α' 相的组织, 获得了 1298 MPa 的强度及 19.8% 的延伸率。

一般而言, 六方马氏体 α' 相呈细小的片状, 因此研究者常使用金相法确认 α' 是否正常析出。然而, 六方马氏体组织经腐蚀后呈现一些特有的现象, 可能会造成研究者误判。例如, 在某些 β 晶粒内全部或局部呈现具有明显腐蚀特征的十字正交排列的 α' 相^[9], 而其它部位则腐蚀特征不明显, 甚至难以确认是否有 α' 相析出。综上, 有必要对六方马氏体 α' 的金相腐蚀行为及机理进行深入研究, 以澄清事实并指导实际。

1 实验

Ti-8Al-1Mo-1V (Ti811) 钛合金为典型近 α 型钛合金, 相变点约为 1040 °C。本实验以其为例, 研究六方马氏体 α' 的腐蚀行为及机理。图 1 所示为 Ti811 钛合金原始组织形貌, 呈现为等轴组织形态。为了对比观察马氏体转变, 原始组织分别加热至 1050、1080 及 1100 °C, 保温 1 h, 水冷。所有热处理制度下的试样均进行金相照片拍摄及 XRD 分析, 以确定其相组成。

EBSD 分析是确定腐蚀面晶粒取向的重要手段, 对揭示 α' 的腐蚀行为及机理具有指导意义。然而水淬后的马氏体组织中常伴随残余应力, 影响 EBSD 信号的采集。为此, 本实验选取 1080 °C/1 h, WQ 淬火试样进行 500 °C/0.5 h, AC 的热处理, 力图在保留原始晶体取向的前提下消除残余应力, 随后基于原子力显

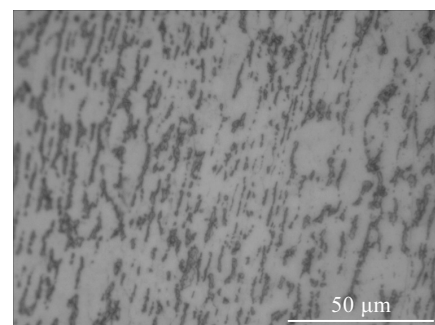


图 1 Ti811 钛合金原始组织

Fig.1 Initial microstructure of Ti811 alloy

收稿日期: 2019-06-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51801132)

作者简介: 石晓辉, 男, 1989 年生, 博士, 讲师, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6010533, E-mail: sxhtough@126.com

显微镜 (AFM) 及 EBSD 分析, 确定引发六方马氏体特殊金相腐蚀行为的内在机理。

2 结果与讨论

2.1 Ti811 钛合金淬火试样的金相腐蚀行为

图 2 所示为 Ti811 钛合金淬火试样的 3 种淬火制度下的显微组织。分析可知, 3 种制度下 Ti811 钛合金均呈现上文所述的特殊金相腐蚀行为: 即部分晶粒内部组织经腐蚀后无明显对比度; 而部分晶粒腐蚀特征较明显, 其内部细长的六方马氏体 α' 相呈十字正交排列。这是否意味着: 未呈现明显腐蚀特征的晶粒中没有析出 α' ? 图 3 所示为 3 种淬火工艺下 Ti811 钛合金

的 XRD 图谱。均呈现为单一六方马氏体 α' 相。这表明无论晶粒呈现何种金相腐蚀特征, 其内部均由 α' 相组成。那么, 是何种因素导致六方马氏体 α' 在不同晶粒内呈现不同的腐蚀特征呢?

为了解释这一现象, 需要采用更为先进的技术对腐蚀表面的晶体取向等进行分析。如前所述, 为了在保留原始晶体取向的前提下消除六方马氏体组织中残余应力对 EBSD 信号采集的影响, 这里选取 1080 °C/1 h, WQ 淬火试样进行 500 °C/0.5 h, AC 的退火处理。

2.2 Ti811 钛合金退火试样的金相腐蚀行为

图 4 所示为淬火+退火处理后 Ti811 钛合金组织照片。可以发现, 退火试样组织与淬火试样相比无明显

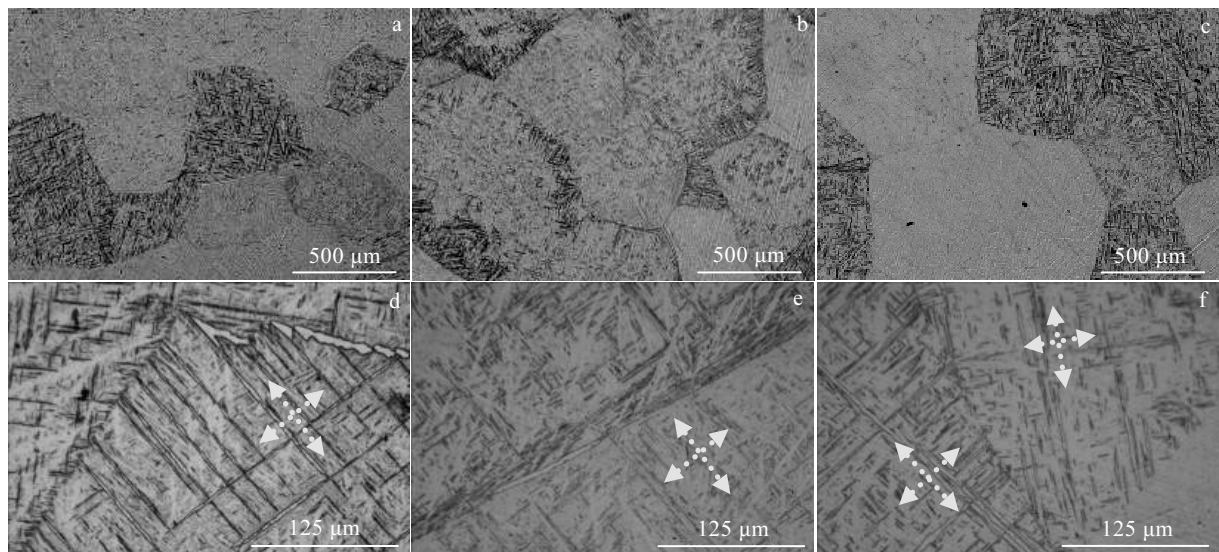


图 2 Ti811 钛合金单相区淬火组织

Fig.2 β quenched microstructures of Ti811 alloys: (a, d) 1050 °C/1 h, WQ; (b, e) 1080 °C/1 h, WQ; (c, f) 1100 °C/1 h, WQ

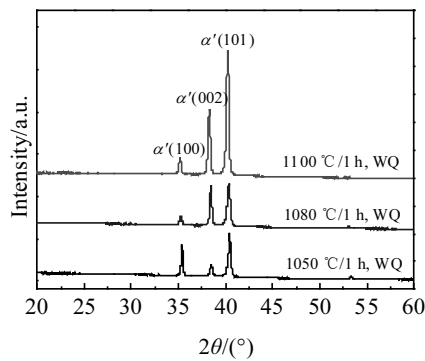


图 3 3 种淬火制度下 Ti811 钛合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Ti811 alloy under three different quenching processes

改变, 且呈现出同淬火试样一致的金相腐蚀行为。图 5 对比了 Ti811 钛合金原始态、淬火态及淬火+退火态的 XRD 图谱。分析可知, 退火处理后组织中没有析出 β 相, 说明 $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ 的分解并未实现, 而是处于 $\alpha' \rightarrow \alpha'_{\text{退}} + \alpha$ 的中间转变阶段^[10,11]。新生成的 α 相同 α' 可能具有轻微位向差, 但对本文研究影响较小。可以认为退火组织整体保留了原始淬火马氏体组织的取向关系, 这也是导致 2 种工艺下具有相同金相腐蚀行为的根本原因。以上结果同时表明: 六方马氏体组织的金相腐蚀行为及机理可通过分析退火组织获得。为了方便表述, 后文中的退火组织仍写为 α' 。

本实验对图 4a 晶界两侧标红区域(20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$) 的表面形貌进行了原子力显微镜 (AFM) 表征。其结果见图 6。AFM 为 FM-Nanoview 1000 型原子力显微

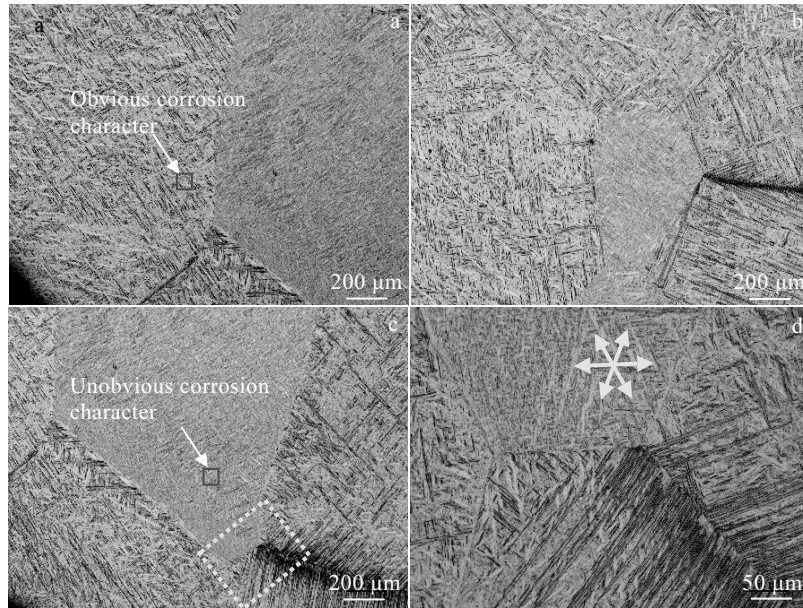


图 4 Ti811 钛合金淬火+退火试样组织

Fig.4 Microstructures of Ti811 alloy after β quenching+annealing: (a~c) corrosion character at different locations; (d) the enlarged view of marked area in Fig.4c

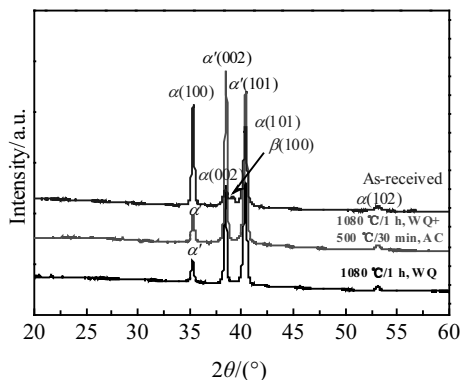


图 5 原始态、淬火态及淬火+退火态的 Ti811 钛合金 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of Ti811 alloy under as-received state, quenching state and quenching+annealing state

镜。对比可以发现，具有明显腐蚀特征的晶粒其表面高差较大(图 6b)，电位在-129.39 nV 至 176.99 nV 之间。而腐蚀特征不明显的晶粒则呈现明显偏小的表面高差(图 6e)，电位仅在-61.74 nV 至 27.72 nV 之间。观察可知，图 6b 和 6e 中的低电位区是 α'/α' 界面处形成的腐蚀坑，由于此处原子错排，畸变能较高，故更易被腐蚀。区别在于：图 6b 中的 α'/α' 界面呈现出更显著的腐蚀行为。

作者认为， α'/α' 界面同金相观察面的相对位向是决定其深、浅腐蚀行为的根本原因。研究表明， α' 的空间形态呈片状^[10,12,13]，这意味着当晶粒内 α'/α' 界面(或 α' 片)同金相观察面垂直时，界面纵深大，腐蚀深度大，导致晶内组织腐蚀特征明显。随着 α' 片同金相观察面所呈的夹角逐渐降低，界面纵深逐渐变小，且由于角度原因，实际腐蚀深度愈加难以在金相上呈现，导致晶内组织腐蚀特征不明显。图 7 为 α' 深、浅腐蚀行为示意图。

2.3 金相腐蚀机理分析

那么，如何解释某一晶粒中呈深腐蚀的 α' 必为正交分布且 1 个晶粒中仅有 1 组正交 α' ，而晶粒中呈浅腐蚀的 α' 多为 60° 交叉分布(见图 4d)? 这源于原始 β 相在水淬过程中析出 α' 时存在变体选择。前人研究表明^[14,15]，六方马氏体 α' 与 β 相之间存在近似的 Burgers 位向关系: $(0001)\alpha' // (011)\beta$, $[11\bar{2}0]\alpha' // [111]\beta$ ，如图 8a 所示。基于此位向关系，作者认为对于给定取向的 β 晶粒而言，可存在 6 种 α' 的析出方向，如图 8b 所示。 c_1 、 c_2 、 c_3 、 c_4 、 c_5 、 c_6 代表所析出 α' 的 c 轴方向，其中 c_1 、 c_2 向， c_3 、 c_4 向， c_5 、 c_6 向相互垂直。除以上 3 组，其余任意 2 个方向互成 60° 夹角。如前所述， α' 的空间形态呈片状，表明其析出后具有择优生长取向。 α' 的择优生长取向可能有 2 种，即沿 c 轴方向和垂直于 c 轴方向。对于任意一组相互垂直的析出方向(如 c_3 、

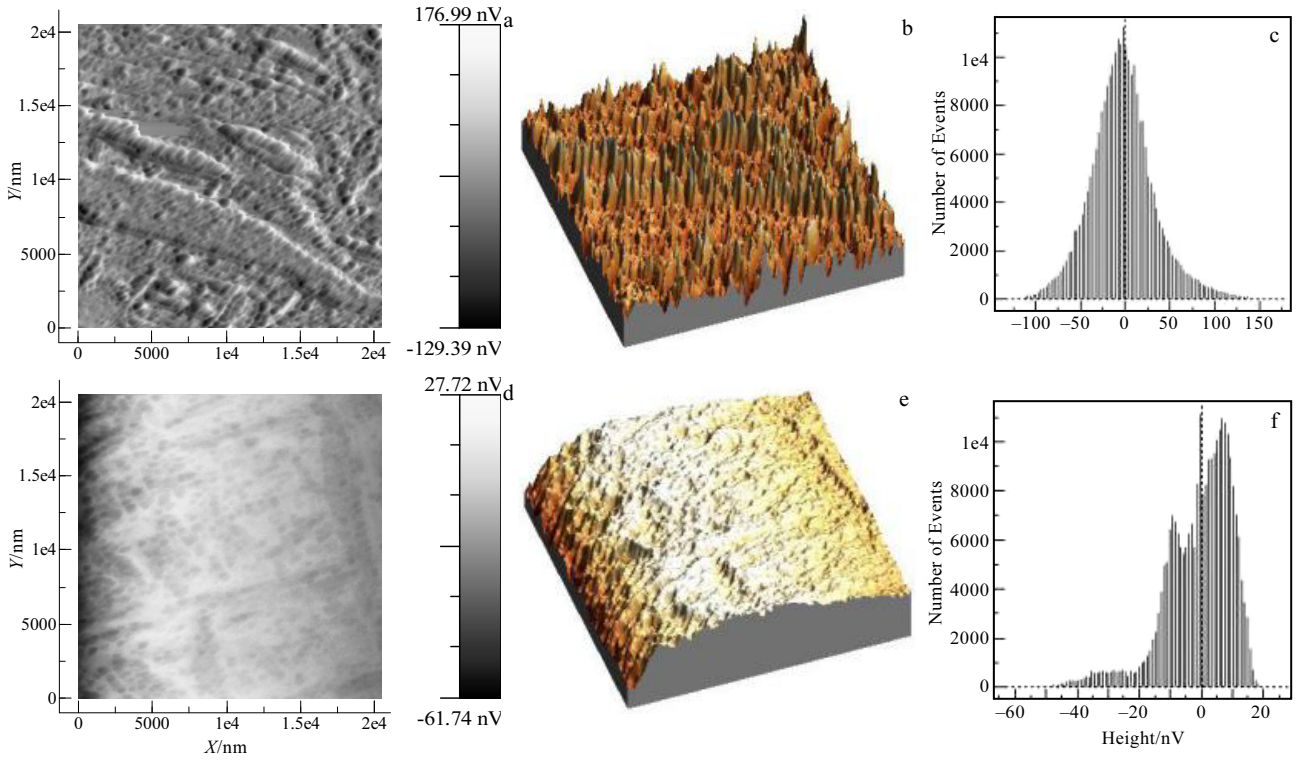


图 6 图 4a 中不同区域 AFM 测试结果

Fig.6 AFM test results of different locations in Fig.4a: (a~c) grain with obvious corrosion character; (d~f) grain with unobvious corrosion character

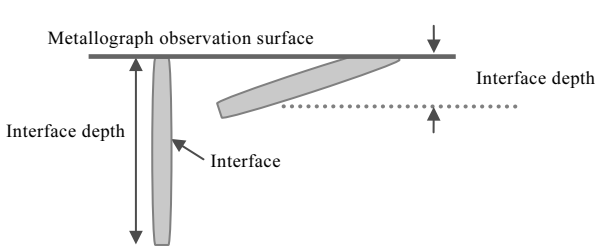


图 7 α' 深、浅腐蚀行为示意图

Fig.7 Schematic of the deep and shallow corrosion behavior of α'

c_4 向)而言,其所生成的片状 α' 可能具有如下排列:当择优生长取向相同时,片状 α' 正交排列,反之平行排列,如图 8c 和 8d 所示。除此之外,其余任意 2 个方向(如 c_2 、 c_4 向, c_1 、 c_3 向等)所析出的 α' 互成 60° 夹角。

图 9 所示为六方马氏体组织金相试样取样方位示意图。众所周知,金相试样观察面为随机切取。若所截取观察面同晶粒中 3 组正交析出方向的任意一组平行或近似平行,则该组 α' 片将呈现正交排列或平行排列,且呈现深腐蚀特征。绝大多数情况下,2 种

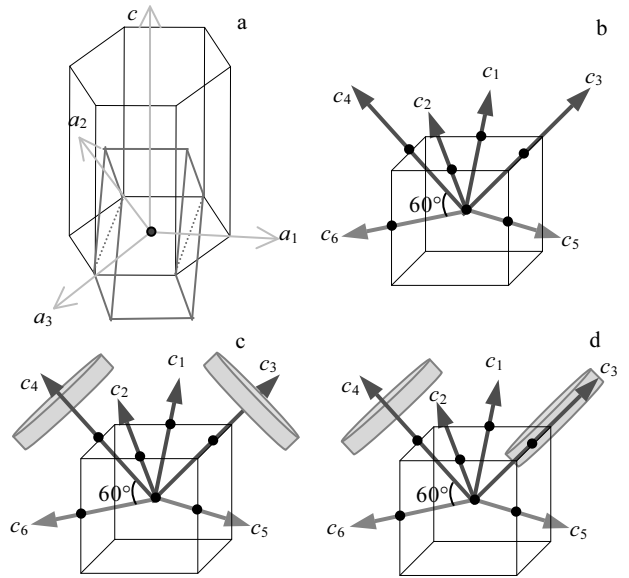


图 8 β 转变为 α' 的晶体学对应关系,6 种析出方向,择优生长取向相同,择优生长取向不同

Fig.8 Crystallographic relation of the β to α' transformation (a), six precipitation directions (b), the same preferential growth direction (c), and different preferential growth directions (d)

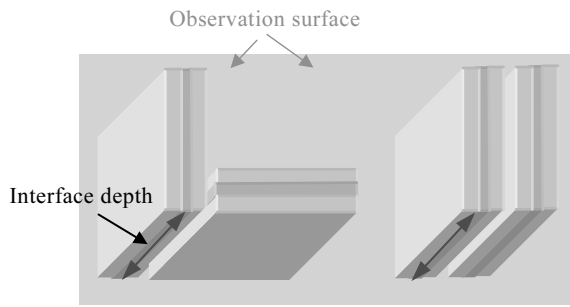


图9 六方马氏体组织金相试样取样方位示意图

Fig.9 Schematic of sampling directions of metallographic specimen for hexagonal martensitic structure

排列方式同时存在, 故整体呈现正交排列方式。对于给定晶粒, 观察面最多可与 1 组正交析出方向平行, 故其在金相照片中最多呈现 1 组正交 α' 。而在腐蚀特征不明显的晶粒中, 不同析出方向的 α' 片之间多呈 60° 夹角, 如图 4d 所示。

为了验证上述论断, 本研究对退火试样进行 EBSD 分析。图 10a 为晶界图, 10b~10d 分别为 x 、 y 、 z 方向的取向图。以最上方晶粒为例, 晶粒中存在 2 种晶体取向相互垂直的 α' , 1 种为 c 轴平行于观察面, 另 1 种为 c 轴垂直于观察面。但是可以发现, 此 2 种 α' 平行排列, 符合图 8d 所示片状 α' 具有不同择优生长取向

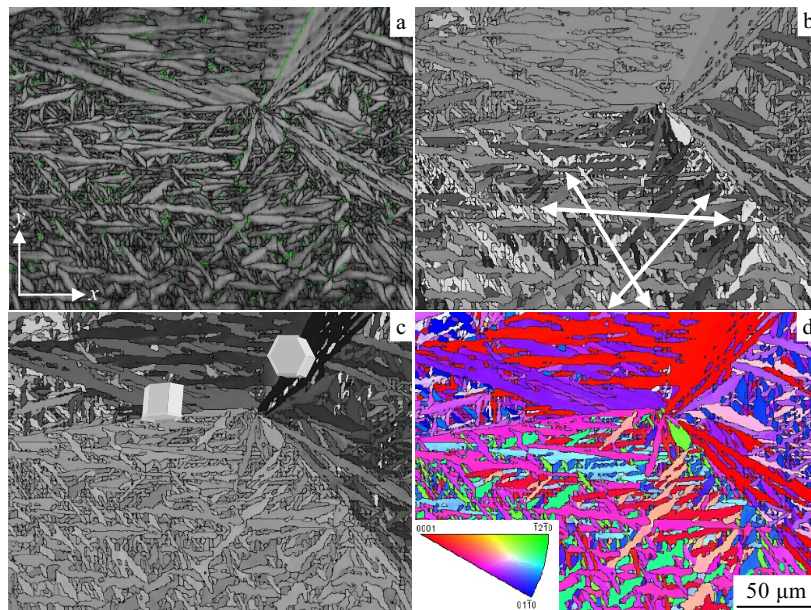


图10 退火试样 EBSD 测试结果

Fig.10 EBSD test results of annealing specimen: (a) grain boundary figure, (b) orientation figure in x direction, (c) orientation figure in y direction, and (d) orientation figure in Z direction

时的情况, 该晶粒中 α' 片呈现深腐蚀行为。其余晶粒中具有多种晶体取向的 α' 片, 其在观察面上的几何夹角多为 60° , 故该晶粒中 α' 片呈现浅腐蚀行为。

3 结 论

1) 钛合金六方马氏体 α' 具有特殊金相腐蚀行为: 即部分晶粒内部组织经腐蚀后无明显对比度, 而部分晶粒腐蚀特征较明显, 其内部细长的 α' 相呈十字正交排列。

2) 晶粒内 α'/α' 界面 (或 α' 片) 同金相观察面垂直时, 界面纵深大, 腐蚀深度大, 导致晶内组织腐蚀特征明显。

3) 若金相观察面同晶粒中 3 组正交析出方向的

任意 1 组平行或近似平行, 则该组 α' 片必定为正交排列或平行排列, 且呈现深腐蚀特征。对于给定晶粒, 2 种排列方式可同时存在, 故整体呈现正交排列方式。

参考文献 References

- [1] Jiang Hongyan, Cheng Feng. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(11): 3182
- [2] Cao Chunxiao(曹春晓). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2006, 25(1): 17
- [3] Zhao Yongqing(赵永庆), Xi Zhengping(奚正平), Qu Henglei(曲恒磊). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2003, 23(S1): 215
- [4] George Krauss. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999,

- 273-275: 40
- [5] Moiseev V N, Polyak É V, Sokolova A Y. *Metal Science and Heat Treatment*[J], 1975, 17(8): 687
- [6] Guo Shun, Meng Qingkun, Cheng Xiaonong *et al. Materials Letters*[J], 2014, 133: 236
- [7] Chong Yan, Bhattacharjee Tilak, Yi Jangho *et al. Scripta Materialia*[J], 2017, 138: 66
- [8] Singh A K, Ramachandra C, Tavafoghi M *et al. Journal of Materials Science Letters*[J], 1993, 12(10): 697
- [9] Ahmed T, Rack H J. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 243(1-2): 206
- [10] Zhao Yongqing(赵永庆), Chen Yongnan(陈永楠), Zhang Xuemin(张学敏) *et al. Phase Transformation and Heat Treatment of Titanium Alloys*(钛合金相变与热处理)[M]. Changsha: Central South University Press, 2012: 103
- [11] Deng Anhua(邓安华). *Shanghai Nonferrous Metals*(上海有色金属)[J], 1999, 20(4): 193
- [12] Zhang Tingjie(张廷杰). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1989, 4: 71
- [13] Sun Xinjun(孙新军), Gu Jialin(顾家琳), Bai Bingzhe(白秉哲) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程学报)[J], 1999, 11(11): 33
- [14] Chang Hui(常辉), Zhou Lian(周廉), Zhang Tingjie(张廷杰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(9): 1505
- [15] Christian J W, Otte H M. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*[M]. London: Pergamon Press, 1965: 834

Special Metallographical Corrosion Behavior of Hexagonal Martensite α' for Titanium Alloys and Its Mechanism

Shi Xiaohui, Cao Zuhan, Zhang Min, Guo Ruipeng, Qiao Junwei, Wu Yucheng

(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Hexagonal martensite α' has special metallographical corrosion behavior: the inner microstructure of some grains shows unobvious contrast after corrosion, while some other grains have obvious corrosion character, namely the inner vimeous α' array orthogonally. In the present work, the mechanism of this corrosion behavior was studied based on OM, AFM and EBSD analyses. Results show that there are three groups of orthogonal precipitation directions of α' transforming from original β phase. If the metallographical observation surface is parallel or nearly-parallel to any one of the three groups of orthogonal precipitation directions, then this group of α' plates must array orthogonally or parallelly. Under this circumstance, α' plates are perpendicular to the observation surface, thus the α'/α' interfaces are deep, which leads to deep corrosion depth, and finally deep corrosion characters are shown. For a given grain, the two arrangement modes of α' plates can exist simultaneously, which shows a orthogonal array mode as a whole.

Key words: hexagonal martensite α' ; corrosion behavior; orthogonal; mechanism; titanium alloy

Corresponding author: Shi Xiaohui, Ph. D., Lecturer, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010533, E-mail: sxhtough@126.com