

固溶热处理对两相钛合金 α 片层球化行为的影响

齐 敏, 马英杰, 黄森森, 邱建科, 雷家峰, 杨 锐

(中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: 以 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Cr-V-Fe 系合金为研究对象, 设计不同的固溶热处理工艺, 考察保温时间对合金 α 片层球化行为的影响, 为优化合金的强韧性匹配建立基础。通过对金相组织进行观察以及对片层尺寸进行统计分析, 得到了不同固溶时间下 α 片层尺寸的变化规律及球化的演变。结果表明, 随着固溶时间的增加, α 相球化率先增加至最高后基本趋于稳定, 并利用界面分离、片层终止理论对该现象进行分析说明。结果表明, 本研究为该合金 α/β 两相区热处理工艺参数的设计及强度韧性匹配合理性提供一定的实验基础。

关键词: 钛合金; 片层球化; 固溶热处理

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)03-0997-05

钛合金的强度、韧性是影响其工程应用的重要考核指标, 获得优异的强度和韧性匹配是结构钛合金材料机理研究的主要目标之一。其结构中相组成(α 相、 β 相及 α_2 (次生 α 相)等)、相分布、相体积等对其强度、韧性等力学性能具有决定性影响^[1,2], 而这些因素又与热工艺密切相关^[3-6]。片层组织在金属中是一种非常常见的组织类型, 本工作研究的 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Cr-V-Fe 系合金初始组织为网篮组织, 也属于片层组织。片层组织具有良好的抗蠕变能力及高的热强性等优良性能, 但该组织塑形较低; 相对而言, 球状组织具有良好的塑形^[7]。为了追求强度韧性匹配, 通常选用具有一定球化率的片层组织, 这种组织可以通过设计一系列的热处理获得^[8,9]。从 1980 年开始, 该显微组织的球化条件以及其原理引起了国内外研究者的注意。

Stefansson 和 Semiatin^[10]对 Ti-6Al-4V 在 900 和 955 °C 变形和退火发生静态球化的机制进行研究。研究发现, 片层组织转变为球状组织为 2 个步骤: 首先是, 变形过程和静态退火处理的开始阶段, 晶界裂开的片层分离; 其次是静态退火处理的中间及往后阶段的晶粒粗化。第 1 阶段的驱动力是通过形成位错结构释放变形能, 第 2 阶段的驱动力是表面能的降低。

然而, 以上大部分的研究对象是常见的双相组织, 针对深海工程高强高韧合金工程化应用需求, 研究热工艺对其球化的影响, 为优化材料强韧性匹配并制定材料热工艺提供实验基础。

实验所用材料为钛合金, 属于 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Cr-V-Fe 系合金体系。其 β 相转变为 α 相的温度为 (965 ± 5) °C。在室温下是 $\alpha+\beta$ 合金其显微组织为网篮组织。将原始板材切割为 30 mm × 30 mm × 30 mm 方块, 在 930 °C 固溶 1 h 后炉冷, 使组织均匀化, 热处理后的显微组织如图 1 所示。原始 β 晶粒的晶界由初生 α 相围绕而成, β 晶内片状的 α 相成网篮状。

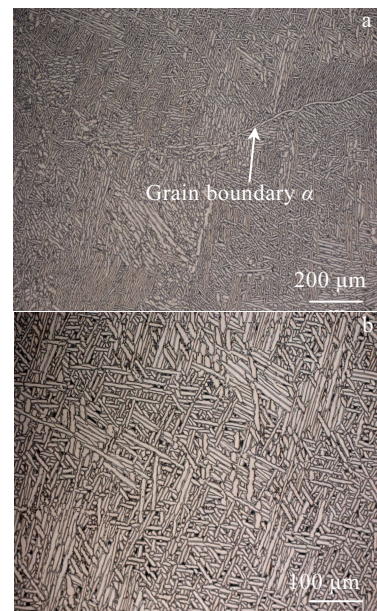


图 1 930 °C 固溶保温 1 h 后显微组织

Fig.1 Microstructures of Ti alloy solution treated at 930 °C and held for 1 h

1 实 验

收稿日期: 2019-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51871225); 中国科学院战略性科技先导专项 (B 类) (XDB06050100)

作者简介: 齐 敏, 女, 1995 年生, 硕士, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-83978025, E-mail: mqj17s@imr.ac.cn

将均匀化处理后的实验样品, 在 910 °C 做固溶处理, 固溶时间分别为 2、4、6、8、20、28、76、88 h。热处理后样品切割为 10 mm×10 mm×10 mm 方块, 表面打磨去除 1 mm 厚富氧层。采用 Kroll 腐蚀液 (3%HF+10%HNO₃+87%H₂O) 进行腐蚀, 在 ZEISS Axiovert200 MAT 金相显微镜及 S3400N Hitachi SEM 上观察合金组织。同时, 利用 Image-Pro-Plus 5.0 图像处理软件, 从光学显微找照片中提取参数 Feret_{max}(晶粒相对长度)、Feret_{min}(晶粒相对宽度)和 width(晶粒宽度), 通过 Excel 软件处理数据可以得到该合金组织中 α 相的长宽比 Feret ratio (Feret_{max}/Feret_{min})以及片层厚度等参数。Semiatin 等^[11]人在研究 Ti-6Al-4V 合金时将 α 片层的长宽比(Feret ratio)为 2 定义为球化阈值, 本研究结合试验该合金的微观组织特征将长宽比 Feret ratio \leq 2.5 定义为球化。并利用 Origin 8.0 数据分析处理软件绘制相关数据图。为排除数据的偶然性, 每 1 种热处理的组织选择 10 个不同的视场, 进行数据分析。

2 结果与讨论

2.1 初生 α 相球化演化过程

图 2 为 910 °C 固溶保温不同时间下钛合金的光学显微组织形貌。通过显微组织观察, 可以看出在较短固溶时间时, 体积和长度较小的初生 α 相率先发生球化, 转变为椭圆状或球状; 随着固溶时间的延长, 体积、长度较大的初生 α 相逐渐发生球化过程, 转变为细的棒状组织。此外, 先前球化的 α 相, 随着固溶时间的增加, 体积分数逐渐增加。

2.2 固溶时间初生 α 相尺寸分布

为进一步研究不同固溶时间对初生 α 相尺寸分布的影响, 将不同时间下的初生 α 片层形态球化后的尺寸分布绘制为一个图表。图 3 为试样在 910 °C 固溶下保温不同时间初生 α 相尺寸分布比较图, 选取 4、8、20、28、88 h 5 个固溶时间进行对比。可以看出, 在 A 阶段(\leq 2.5)时, 不同固溶时间的试样差异最大, 固溶 88h 的试样该部分比例最高, 固溶 4 h 的则最低。其他长宽比范围, 各固溶时间的试样基本相同。长宽比从 H 阶段(8.5~9.5)到 J 阶段(\geq 10.5), 不同固溶时间的试样所占比例都接近为 0。

2.3 时间对初生 α 相球化率的影响

利用 2.2 获得不同固溶时间下样品的 Feret_{max}、Feret_{min} 数据, 定义长宽比小于 2.5 为球化, 得到不同固溶时间下初生 α 相球化率变化图, 如图 4。由图 4 可以看出, 随着固溶时间的延长, 初生 α 相的球化率为先逐渐增加, 至 28 h 之后增加速率趋于稳定, 初生 α 相的球化率基本趋于稳定。

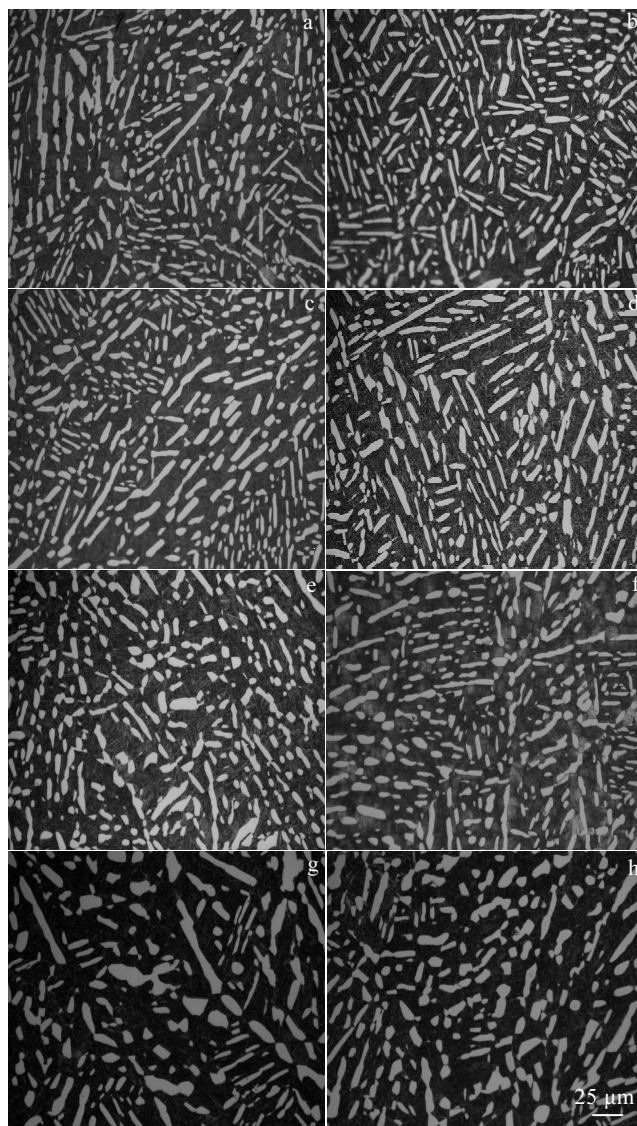


图 2 910 °C 固溶保温不同时间下的光学显微组织形貌

Fig.2 Optical microstructures of Ti alloy solution treated at 910 °C with different holding time: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h, (d) 8 h, (e) 20 h, (f) 28 h, (g) 76 h, and (h) 88 h

初生 α 相的球化率随固溶时间的演化规律主要受界面分离、片层终止转化及显微粗化等因素的作用, 其驱动力都为高能量的缺陷, 其主要机制是片层终止转化理论^[12]。

片层终止转化理论是指大量的片层端部的弯曲表面转变为圆滑的片层表面。此过程的直接动力是由弯曲尖锐的片层端部与平坦表面曲率半径的不同^[13]。显微组织形貌也验证了此理论。图 5 是合金试样在 910 °C 保温 6 和 20 h 时在不同倍率下的显微组织。图 5b、5d 分别为图 5a、5c 的局部放大图, 初生 α 相端部由弯曲尖锐(图 5b)转变为圆滑平坦(图 5d)。该效应发生在整个固溶过程。

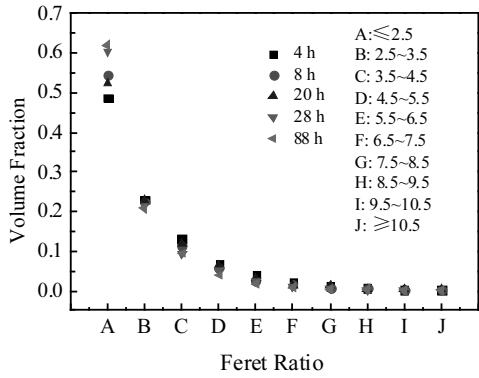


图3 910 °C 固溶保温不同时间下初生 α 相尺寸分布

Fig.3 Size distribution of the primary α phase after 910 °C solution treatment with different holding time

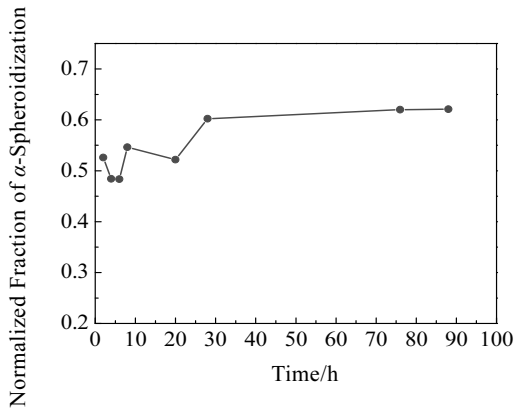


图4 910 °C 固溶保温不同时间下初生 α 相球化率的变化

Fig.4 Change of primary α -spheroidization rate after 910 °C solution treatment with different holding time

界面分裂的发生需要在层状相的厚度方向上的具有内部边界(图 5^[14])。边界可以是在冷或热加工期间引入的、预先存在的晶界或亚晶界/变形带(图 6a、6b)。这种边界产生不稳定(90°)的二面角。为了减小表面张力,通过层间相扩散到边界,减小并稳定了二面角,最终,第二相扩散到边界,形成“热沟槽”。这种沟槽的形成有利于球化过程的进行,在沟槽两侧,即将分离的“2个”晶粒受表面张力作用,如图 7 箭头所示方向。故在表面张力的作用下,热沟槽逐渐加深,最终导致晶粒被“夹断”和产生 2 个新的终止端,因为消除了内层边界。

热沟槽的形成最终造成晶粒分离,该过程的动力是界面张力。界面张力造成“2个”晶粒分离的原理如下公式^[15]:

$$\frac{\Delta G}{V} = \frac{2\gamma}{R} = \Delta P \quad (1)$$

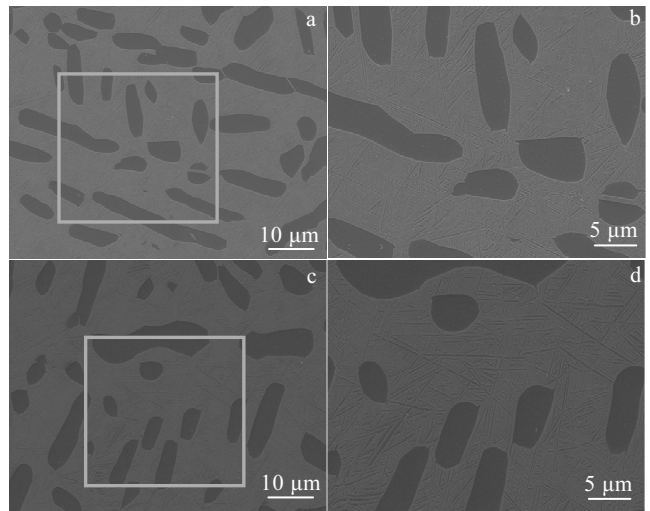


图5 910 °C 固溶保温不同时间下钛合金的 OM 照片

Fig.5 OM images of Ti alloy solution treated at 910 °C with different holding time: (a, b) 6 h and (c, d) 20 h

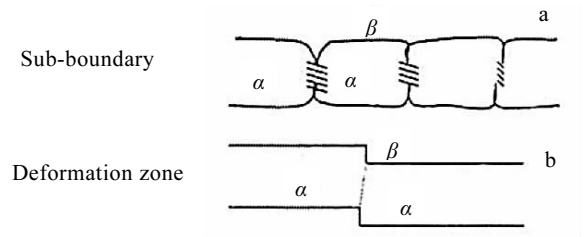


图6 初生 α 相界面分离 2 种类型

Fig.6 Two types of primary α phase separation: (a) subgrain boundary and (b) deformation zone

式中, R 为曲率半径, γ 为界面张力, G 为吉布斯自由能, V 为晶粒体积, ΔP 为驱动力。可见,随着界面曲率增大, R 减小,则 P 增加,界面迁移速率增加。通过界面迁移过程可以有效的降低 R ,从而降低 ΔP 和吉布斯自由能,使界面更接近于热力学稳定。故由于界面张力的存在,界面各自向其中心迁移,热沟槽最终分割原始大晶粒。

2.4 α 相片层显微粗化效应

比较图 2a 与 2 h 可以发现,固溶时间为 88 h 的球化晶粒尺寸明显大于 2 h 的尺寸,为了进一步研究固溶时间与 α 相球化尺寸的关系,绘制 910 °C 固溶保温不同时间下的初生 α 片层宽度的变化图(如图 8 所示)。原始组织中,初生 α 片层宽度为 9.7 μm 。从图中可以看出当固溶时间较短为 2 h 时的片层宽度为 3.6 μm ,增加固溶时间至 28 h 时的片层宽度增加至 4.13 μm ;当固溶时间增加至 76、88 h 时,宽度分别为 5.4、

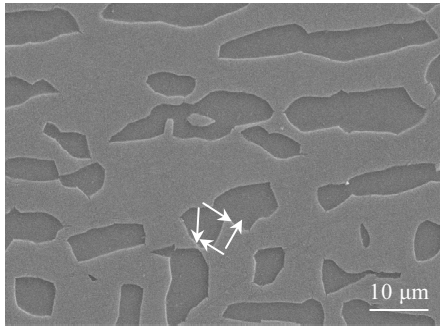


图 7 910 °C 固溶 28 h 后钛合金的显微组织

Fig.7 Microstructure of Ti alloy after 910 °C solid solution treatment held for 28 h (arrow direction represents tension direction on the interface of grain boundary)

5.23 μm。故随着固溶时间的增加，α 片层宽度变化趋势为先逐渐增加，固溶 28 h 后增加率略有降低。即 α 相片层在整个固溶时间内发生显微粗化现象。该现象表明，虽然在固溶热处理 28 h 之后，球化率增加速率非常缓慢，但是球化过程依旧在继续，也就是长条状 α 继续向球状转变。

界面分离效应发生在固溶时间较短的过程(图 4 中固溶时间 2~28 h，球化率增加较快)，而显微粗化过程、片层终止转化理论却发生在整个固溶过程。图 4 中，固溶时间在 28 h 之后，初生 α 相球化率增加缓慢。这一现象产生的一部分原因是热力学恢复造成缺陷能量降低；另一部分就是显微粗化效应导致初生 α 相片层宽度增加，阻碍热沟槽的产生及作用^[4]。因此，在固溶过程中，初生 α 片层界面分离等现象受到抑制，而且时间越长，初生 α 相片层宽度越厚，抑制作用越明显。但是界面分离等与显微粗化效应都可以增加初生 α 片层的球化率。

在固溶时间小于 28 h 之前，初生 α 片层宽度增加速率快。产生这一现象一部分原因是小晶粒的粗化速率是很高的；另一部分是由于在变形过程中形成的位错结构的管扩散可以大幅度增加溶质的扩散速率，加速了显微粗化过程。

2.5 β 相球化形态的演化过程

为了进一步研究初生 α 相的球化过程，利用 SEM 对固溶时间为 28 h 的样品进行观察，显微组织如图 9。初生 α 相在实际球化过程的转变过程，见图 9a。图中标记的 A、B、C 为 α 相转变的具体过程，符合理论上的界面分离理论。

过程 A 代表球化的最初阶段，即形成最初的热力学沟槽；过程 B 代表在表面张力的作用下“两晶粒”进一步分离；过程 C 代表球化的最后阶段。球化过程不仅发生在初生 α 相中，通过观察 SEM 照片，在 β 相中也出现

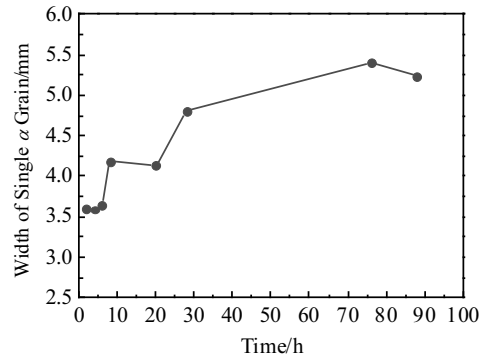


图 8 910 °C 固溶保温不同时间下的初生 α 相片层宽度变化

Fig.8 Change of the primary α-phase layer after 910 °C solution treatment held for different time

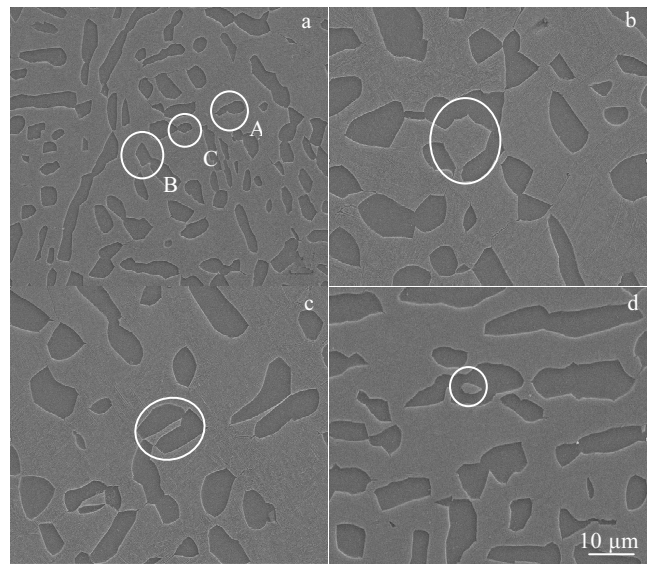


图 9 910 °C 固溶保温 28 h 下钛合金 SEM 照片

Fig.9 SEM images of Ti alloy solution treated at 910 °C held for 28 h: (a) three processes of α spheroidization A, B, C; (b, c, d) represents the beginning, the middle and the final stages of the β-sphere, respectively

了球化过程，如图 9b、9c、9d，分别代表球化开始、中间及最终阶段。

实际上，初生 α 相与 β 相的球化过程，都是两相界面曲率的变化过程，两者原理基本相同。

3 结 论

1) 随着固溶时间的增加，α 的球化率变化规律为先逐渐增加，至 28 h 之后基本趋于稳定。

2) 随着固溶时间的增加，α 片层的宽度一直增加。其中在 28 h 之前，宽度增加速率大，至其之后增加率略

有降低。

3) 在固溶 28 h 之后, 球化率增加率非常缓慢, 但是由片层转变为球状的过程一直在进行。

4) 球化过程包括 2 部分, 一部分是界面分离及片层终止转化效应, 另一部分是显微粗化效应。界面分离是发生在固溶时间较短时, 片层终止转化及显微粗化效应则发生在整个固溶过程中。界面分离与显微粗化效应是 2 个竞争的过程, 但是都促进球化过程。

5) 球化过程不仅发生在初生 α 相内, 同时也出现在 β 相中。 α 相与 β 相的球化本质上都是界面曲率的变化过程。

参考文献 References

- [1] Prakash D G L, Honniball P, Rugg D *et al.* *Acta Materialia*[J], 2013, 61(9): 3200
- [2] Patil S, Kekade S, Phapale K *et al.* *Procedia Manufacturing*[J], 2016, 6: 63
- [3] Zhao Z B, Wang Q J, Liu J R *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 131: 305
- [4] Gao X X, Zeng W D, Zhang S F *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 298
- [5] Lütjering G. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 243(1-2): 32
- [6] Mironov S, Murzinova M, Zherebtsov S *et al.* *Acta Materialia*[J], 2009, 57(8): 2470
- [7] Eylon D, Fujishiro S, Postans P J *et al.* *JOM*[J], 1984, 36(11): 55
- [8] Sun Z C, Guo S S, Yang H. *Acta Materialia*[J], 2013 61(6): 2057
- [9] Froes F H. *Titanium: Physical Metallurgy Processing and Applications*[M]. Ohio: ASM Int, 2015: 113
- [10] Stefansson N, Semiatin D L. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2003, 34(3): 691
- [11] Semiatin S L, Seetharaman V, Weiss I. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 263(2): 257
- [12] Wu C B, Yang H, Fan X G *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(9): 1963
- [13] Xu J W, Zeng W D, Jia Z Q *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2014, 92: 224
- [14] Fan X G, Yang H, Yan S L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 533(25): 1
- [15] Pan Jinsheng(潘金生), Tong Jianmin(全建民), Tian Minbo(田民波). *Fundamental of Materials Science(材料科学基础)*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011: 423

Effect of Solution Treatment on Globularization Evolution of α Lamellae of High Strength and High Toughness Titanium Alloy

Qi Min, Ma Yingjie, Huang Sensen, Qiu Jianke, Lei Jiafeng, Yang Riu
(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The alloy of Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Cr-V-Fe system was used as the research object. Different solution heat treatments were designed to establish the foundation of the best match optimization between the toughness and hardness of the alloy. The influence of holding time of solution treatment on the globularization of α layer was studied by metallographic microstructure and lamellae size analysis. Results show that with the increase of the holding time, the globularization rate increases to the highest and then it becomes stable. The phenomenon was also analyzed by boundary splitting and termination migration. It is demonstrated that the study provides experimental basis for the design of thermal processing parameters and the matching between strength and toughness in α/β two-phase zone.

Key words: titanium; globularization; solution treatment

Corresponding author: Ma Yingjie, Ph. D., Associate Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-83978025, E-mail: yjma@imr.ac.cn