

47Zr-45Ti-5Al-3V 合金的应力诱发马氏体转变行为

谭元标^{1,2}, 刘文昌², 石 维¹, 向 嵩¹, 赵 飞¹, 梁益龙¹

(1. 贵州大学 贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

(2. 燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: 采用 Gleeble 3500 热模拟试验机和 D/MAX-2500/PC 型 X 射线衍射仪研究了亚稳态 β 相 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金室温压缩变形过程中的应力诱发马氏体转变行为。结果表明, 在压缩变形过程中, 应力诱发马氏体的数量随应变速率和初始 β 相晶粒尺寸的降低而增加。随应变速率和初始 β 相晶粒尺寸的增加, 应力诱发马氏体的触发应力逐渐增加, 而抗压强度逐渐降低。加工硬化率随真应力的变化曲线可分为 3 个阶段, 第 2 和第 3 阶段的加工硬化率随应变速率和初始 β 相晶粒尺寸的降低而增加。

关键词: 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金; 热处理; 力学性能; 马氏体转变

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3789-06

锆合金因具有低的热中子吸收截面、良好的耐腐蚀性能以及在辐射环境下依然可以保持长期尺寸稳定性在核工业和化学工业应用方面得到大量的关注。另外, 锆及锆合金具有低的密度、适中的强度和延展性以及良好的导热系数, 被认为是航空航天领域中一种非常有潜力的结构材料, 具有替代钢铁、铝合金以及钛合金等成为空间关键活动构件材料的可能性。经过数十年的发展, 已形成 Zr-2、Zr-4、Zr-1Nb、Zr-2.5Nb、Zr-2.5Nb-0.5Cu、Zr-Sn、Zr-Nb-Sn、Zr-Sn-Nb-Fe、Zr-Sn-Nb-Fe-Cr、Zr-Ti、和 Zr-Mo 等系列锆合金。但这些锆合金主要用于核工业和化学工业, 其强度偏低, 在室温下其抗拉强度都不超过 800 MPa, 无法满足航空结构材料的高强度要求。为了拓宽锆合金在航空航天领域的应用, 燕山大学刘日平教授课题组以传统的 Ti-6Al-4V 合金为参照, 利用 Zr 替代部分 Ti 设计发展了一系列高强度 ZrTiAlV 合金^[1-3]。

47Zr-45Ti-5Al-3V 合金是一种典型的亚稳态 β 相合金。当从 β 单相区淬火冷却至室温, 该合金可以获得亚稳态的 β 单相组织。这种具有亚稳态的 β 单相组织的 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金在室温变形过程中就会发生应力诱发马氏体转变。应力诱发马氏体转变行为在一些亚稳态的钛合金中也被观察^[4-10]。它强烈地依赖于马氏体转变的触发应力, 而触发应力主要受初始 β 相晶粒尺寸和应变速率的影响。Cai 等人^[7]报道在

Ti-16V-3.5Al-3Sn 合金中, 随着初始 β 相晶粒尺寸从 1.3 μm 增加到 30 μm , 触发应力先降低, 然后增加。Bhattacharjee 等人^[6]发现在 Ti-10V-2Fe-3Al 合金中随着初始 β 相晶粒尺寸从 130 μm 增加到 475 μm , 触发应力逐渐增加。而在 β -Cez 合金中, Grosdidier 等人^[4]发现随着初始 β 相晶粒尺寸从 130 μm 增加到 220 μm 触发应力呈现降低趋势。关于应变速率对触发应力的作用, 触发应力随着应变速率的增加呈现出逐渐增加的变化趋势。对于可以发生应力诱发马氏体转变的合金, 室温变形时, 合金展现出一个好的塑性和高的抗拉强度或者抗压强度。然而, 关于 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金应力诱发马氏体转变行为的研究鲜见报道。因此, 本工作研究了 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金的应力诱发马氏体转变行为, 分析了初始 β 晶粒尺寸和应变速率对应力诱发马氏体转变行为的作用。

1 实 验

以 47Zr-45Ti-5Al-3V(质量分数, %) 合金作为实验材料, 初始组织为锻态组织。为了获得不同初始 β 晶粒尺寸的试样, 将锆合金放在具有氩气保护的管式真空炉中以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度从 20 $^{\circ}\text{C}$ 的初始温度分别加热到 750、850 和 950 $^{\circ}\text{C}$, 保温 30 min, 随后迅速水淬至室温。将经过热处理的锆合金棒材加工成 $\Phi 8 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 的小圆柱。室温压缩变形实验在

收稿日期: 2017-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(51361004); 贵州省百层次创新型人才(黔科合平台人才 20164014, 20165654)

作者简介: 谭元标, 男, 1987 年生, 博士, 讲师, 贵州大学材料与冶金学院, 贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵州 贵阳 550025, E-mail: tanyuanbiao2008@163.com

Gleeble-3500 热模拟试验机上进行, 应变速率范围为 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。采用金相显微镜观察固溶处理的合金的显微组织。将固溶处理试样先进行机械研磨, 然后电解抛光, 电解抛光液为 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ 和 HClO_4 以体积比为 7:2:1 配比的混合溶液。电解抛光后用体积分数为 15% HF 、40% HNO_3 和 45% H_2O 的混合溶液对试样进行化学腐蚀。采用 D/MAX-2500/PC 型 X 射线衍射仪测试变形前和变形后试样的相组成, 扫描的角度范围为 $30^\circ \sim 80^\circ$, 采用连续扫描方式, 步长为 $2^\circ/\text{min}$; 工作电压为 40 kV, 工作电流为 100 mA。

2 结果与讨论

2.1 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金的显微组织和相组成分析

图 1 为在不同温度固溶处理后的 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金金相组织, 从图中可以看出, 固溶处理后合金发生完全再结晶。再结晶晶粒尺寸已采用图像分析 Image-Pro Plus 6.0 软件测量, 其尺寸随固溶温度的增加而增加, 分别为 101、224 和 284 μm 。

图 2 为固溶处理的 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金变形前和变形后的 XRD 图谱。从图 2a 可以看出, 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金固溶处理之后, 其组织由单一的 β 相组成。但是, 在压缩变形之后, 从 XRD 图谱可以看出, 合金中除了 β 相外还有一些 α'' 相, 如图 2b 和 2c 所示。这表明, 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金在室温压缩变形过程中发生了应力诱发马氏体转变。这主要是因为亚稳态 β 相 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金在变形过程中积累了大量的应变能, 这些能量提供了 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金发生应力诱发马氏体转变的相变驱动力, 从而导致应力诱发马氏体转变的发生。为了表征初始 β 相晶粒尺寸和应变速率对应力诱发马氏体转变行为的作用, 我们利用 α'' 相 (111) 面的衍射峰强度与 β 相 (110) 面衍射峰强度的比值对初始 β 相晶粒尺寸和应变速率对应力诱发马氏体转变行为的作用进行半定量分析。从图 2d 可以

看出, α'' 相 (111) 面的衍射峰强度与 β 相 (110) 面衍射峰强度的比值是随初始 β 相晶粒尺寸和应变速率的降低而增加。这表明, 合金中应力诱发马氏体转变的含量也是随初始 β 相晶粒尺寸和应变速率的降低而增加。

2.2 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金变形后的力学性能分析

图 3a~3c 为固溶处理的 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金在不同应变速率压缩变形后的真应力-应变曲线。从图中可以看出, 在应变速率为 10^{-3} s^{-1} 时, 所有的真应力应变曲线都展现出一个典型的双屈服现象, 这种双屈服现象主要与应力诱发马氏体转变的触发应力有关^[6,8]。随着应变速率和初始 β 相晶粒尺寸的增加, 这种双屈服现象逐渐消失。这表明, 应力诱发马氏体对 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金的变形行为有显著的影响^[6,10]。图 3d 为应力诱发马氏体转变的触发应力 (TS) 和合金的抗压强度 (UCS) 随应变速率和初始 β 相晶粒尺寸的变化。从图中可以看出, 触发应力 (TS) 随应变速率和初始 β 相晶粒尺寸的增加而增加。这表明, 应力诱发马氏体转变的触发应力是强烈依赖于初始 β 相晶粒尺寸和应变速率。

应力诱发马氏体转变的触发应力的影响因素主要有 4 个方面, 包括化学自由能、阻碍 β 和 α'' 相之间界面运动的界面摩擦力、因 α'' 相马氏体形成而储存在基体中的界面弹性能和 β 和 α'' 相之间的界面能^[11]。根据参考文献^[6,8,11], 应变速率和初始 β 相晶粒尺寸的马氏体转变的触发应力的影响可以通过与 $\beta \rightarrow \alpha''$ 相转变相关的自由能变化关系式来表征。自由能变化关系式如下式所示:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \Delta E_{el} + \delta E_{int} - \frac{1}{\rho} \sigma \varepsilon_{tr} - \frac{1}{2\rho} \left[\frac{\sigma^2}{E_M} - \frac{\sigma^2}{E_\beta} \right] \quad (1)$$

式中, ΔH 是焓变化量; T 是测试温度; ΔS 是熵变化量; σ 是拉伸轴向应力; ε_{tr} 是马氏体转变过程在应力方向上的一维线性应变变量; $1/\rho \sigma \varepsilon_{tr}$ 项是马氏体转变过程中马氏体晶格扭曲所产生力位移功; E_M 和 E_β 分别

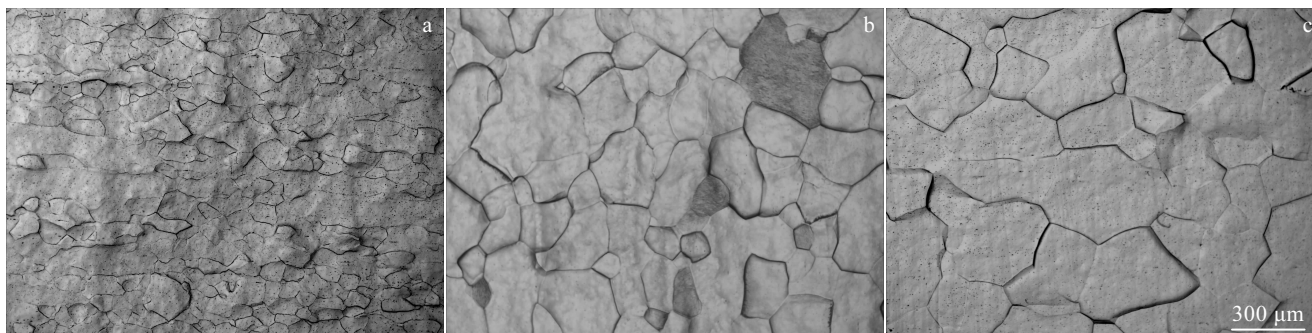


图 1 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金在不同温度保温 30 min 固溶处理后的金相组织

Fig.1 Optical microstructures of the 47Zr-45Ti-5Al-3V alloy solution-treated at 750 °C (a), 850 °C (b), and 950 °C (c) for 30 min

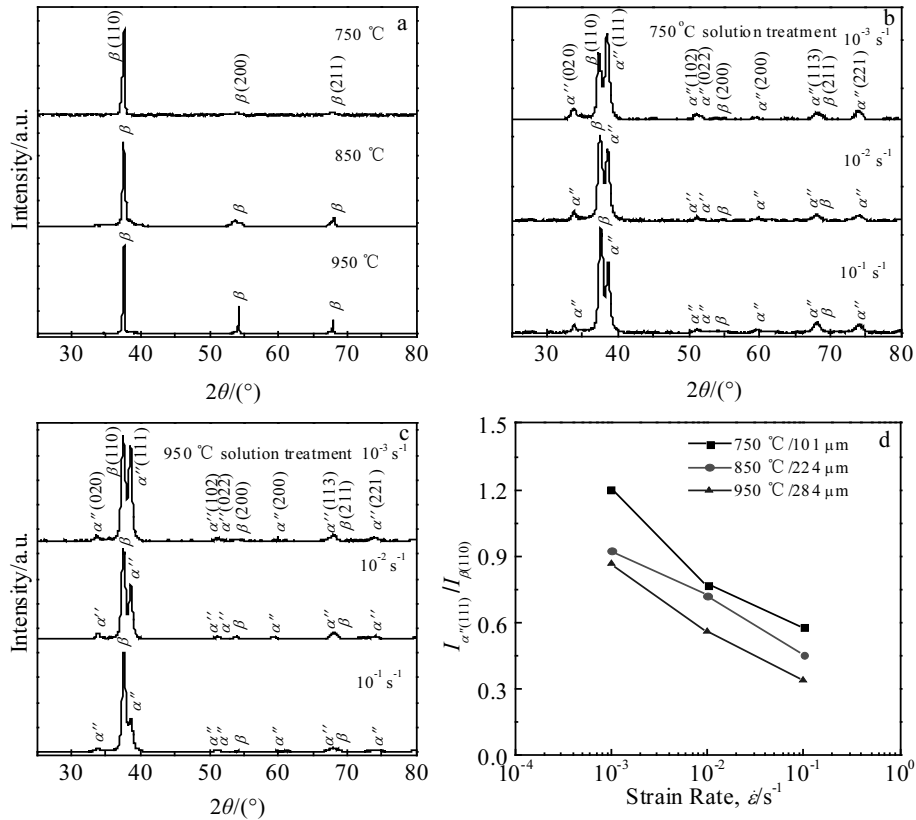


图 2 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金在不同温度固溶处理、在不同应变速率压缩变形后的 XRD 图谱以及 α'' 相 (111) 面与 β 相 (110) 面衍射峰强度比值随初始 β 相晶粒尺寸和应变速率的变化

Fig.2 XRD patterns of the 47Zr-45Ti-5Al-3V alloy solution-treated at different temperatures (a) and deformed at different strain rates: (b) 750 °C solution treatment and (c) 950 °C solution treatment; variation in the peak intensity ratio of the α'' (111) plane to the β (110) plane with initial β grain size and strain rate (d)

为 α'' 和 β 相的弹性模量； ΔE_{el} 为界面弹性能； δE_{ir} 为克服相界面运动而引起的界面摩擦所做的功，称为不可逆能。在拉伸变形过程中应变速率和初始 β 相晶粒尺寸对合金的化学自由能并没有影响，因此， ΔH 和 ΔS 并没有变化。 α'' 相和 β 相的弹性模量大小有差异，在拉伸变形过程中，两者之间会产生一个弹性伸长差。 $1/2\rho(\sigma^2/E_M - \sigma^2/E_\beta)$ 就是由马氏体转变过程中 α'' 相和 β 相的弹性伸长差产生的弹性能。 β 相的密度和 α'' 相的密度可以认为是相同的，则拉伸变形过程中 $1/\rho\sigma\varepsilon_{ir}$ 和 $1/2\rho(\sigma^2/E_M - \sigma^2/E_\beta)$ 两项都不随应变速率和初始 β 相晶粒尺寸的变化而变化。Paradkar 和 Kamat^[8] 认为应力诱发马氏体的含量随应变速率的变化范围为 $\pm 5\%$ ，可以认为界面弹性能 ΔE_{el} 是恒定的，因此，在拉伸变形过程中应力诱发马氏体转变主要受不可逆功 δE_{ir} 的影响。不可逆功被认为是随着应变速率的增加而增加，因此应力诱发马氏体转变的触发应力也随之增加。在给定应变速率条件下，Bhattacharjee

等人^[6] 认为诱发产生的马氏体片的长度和宽度是随着初始 β 相晶粒尺寸的增加而增加，从而界面弹性能 ΔE_{el} 随着初始 β 相晶粒尺寸的增加而增加，而不可逆功 δE_{ir} 降低。但是界面弹性能 ΔE_{el} 增加的幅值要比不可逆功 δE_{ir} 降低的幅值大，因此，随着初始 β 相晶粒尺寸的增加，马氏体转变过程中需要更高的触发应力。从图 3d 可以看出，合金的抗压强度随着初始 β 相晶粒尺寸的降低而增加，尤其是低应变速率条件抗压强度增加下更明显。众所周知，在变形过程中，当移动位错运动到晶界处，晶界通常会阻碍位错从一个晶粒向相邻晶粒滑移，这将导致抗压强度随初始 β 相晶粒尺寸的降低而增加。另外，与晶粒内部相比，在变形过程中晶界处原子的排列更加无序，这有益于 α'' 相在晶界处形核和长大。在变形过程中 α'' 相与移动位错之间的强烈相互作用也会使合金的抗压强度增加。合金的抗压强度随着应变速率的降低而增加，如图 3d 所示。对于未发生应力诱发马氏体转变的合金，其抗拉或抗压强

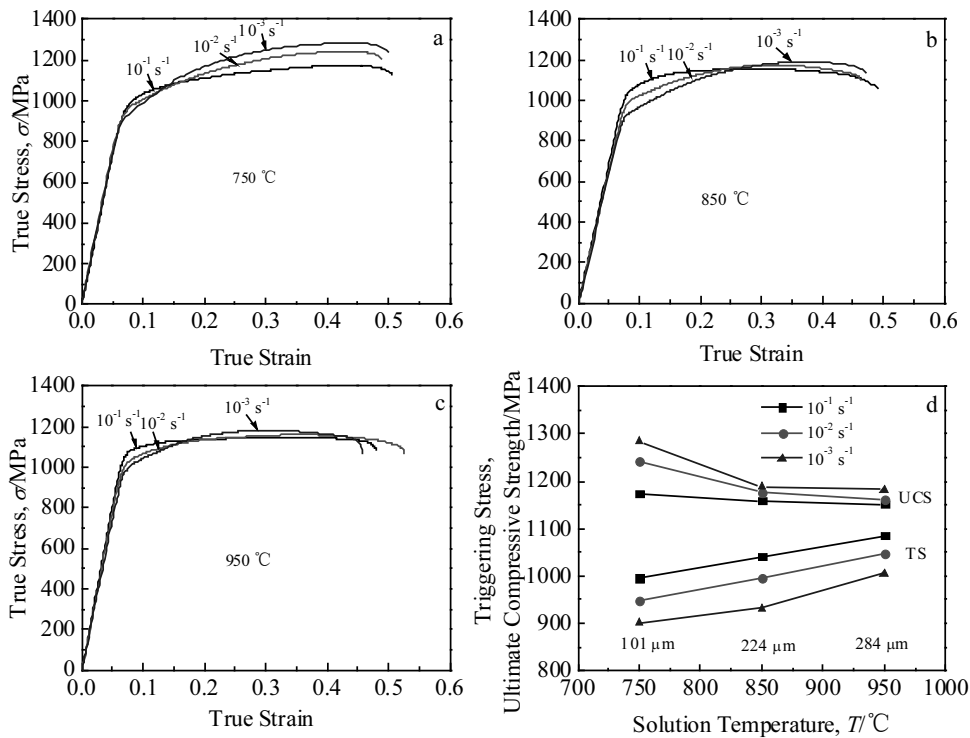


图 3 不同温度固溶处理的 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金在不同应变速率变形后的真应力-应变曲线及不同应变速率条件下应力诱发马氏体转变触发应力和抗拉强度随初始 β 相晶粒尺寸的变化曲线

Fig.3 True stress-strain curves of the 47Zr-45Ti-5Al-3V alloy with different solution treatment temperatures at different strain rates: (a) 750 °C, (b) 850 °C, and (c) 950 °C; variation in triggering stress and ultimate compressive strength with initial β grain size at different strain rates (d)

度是随着应变速率的降低而降低，与本研究的结果是相反的。这主要归因于变形过程中合金中应力诱发马氏体的含量随应变速率的降低而增加，从而导致合金的抗压强度的增加。

2.3 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金变形的加工硬化行为分析

图 4 为不同初始 β 相晶粒尺寸的 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金在不同应变速率压缩变形后加工硬化率 ($\theta = d\sigma/d\varepsilon$) 随真应力的变化。从图 4a 可以看出，在应变速率为 10^{-3} s^{-1} 时，750 °C 固溶处理的试样的加工硬化率曲线可划分为 3 个阶段，图中已标记为 I、II 和 III。在阶段 I(初始过渡阶段)，加工硬化率随真应力的增加而快速下降。类似的结果在亚稳态 β 相钛合金室温变形过程中也可观察到。Olson 等人^[12]研究了 Trip 钢中应力诱发马氏体转变的形核动力学，结果表明，在变形初期阶段，仅仅有少量的 β 相转变成 α'' 马氏体相。Grosdidier 和 Philippe^[5]研究了亚稳态 β 相钛合金的室温变形行为，他们也表明在变形初期阶段仅有少量的应力诱发马氏体形成。因此，应力诱发马氏体 α'' 相对该阶段加工硬化率的作用非常小。Kocks 和 Mecking^[13]报道阶段 I 中加工硬化率的下降主要归因

于弹-塑性变形阶段的逐渐过渡。Mitra^[14]认为在该阶段，位错控制应变硬化机制扮演了一个非常重要角色。由于此时位错增值的速率是逐渐降低的。因此，加工硬化率随应力的增加而逐渐降低。

在加工硬化率曲线的阶段 II，加工硬化率随真应力的增加而几乎保持一个恒定值。这主要与合金塑性变形过程中的位错密度和应力诱发马氏体的含量有关。随着合金塑性变形的继续进行位错密度会快速增加，从而使合金积累的变形存储能增加，而增加的变形储存能为应力诱发马氏体转变提供了一个强大的驱动力，因此， α'' 马氏体相的含量随应变量的增加快速增加到一个最大值。Grosdidier^[5]和 Cai^[7]等人在研究亚稳态 β 相钛合金变形过程中也证实了在阶段 II，合金中应力诱发马氏体的含量将达到一个最大值，并且合金中会产生一个高密度的位错。此时，应力诱发马氏体 α'' 相对应变硬化的贡献显著增加。在塑性变形过程中， α'' 马氏体相与位错之间的相互作用以及位错与位错之间的作用也会显著增强，从而提高了合金的应变硬化能力。因此加工硬化率随真应力的增加而几乎保持一个恒定值。在阶段 III，随着真应力的进一步增加，

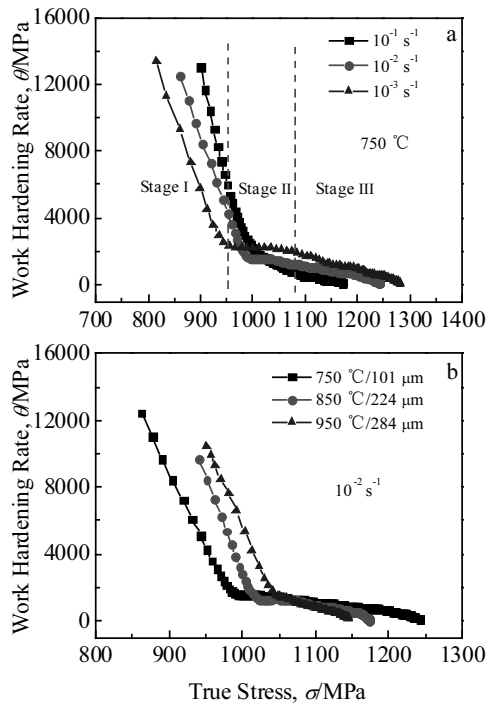


图 4 不同初始 β 相晶粒尺寸的 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金在不同应变速率变形后的加工硬化率随真应力的变化曲线

Fig.4 Variation in the work hardening rate with true stress at different strain rates (a) for the 47Zr-45Ti-5Al-3V alloy with different initial β grain sizes (b)

应力诱发马氏体的含量达到一个恒定值, 由于回复过程发生, 位错密度会降低^[12,15]。因此, 随着真应力的进一步增加, 加工硬化率随真应变的增加而逐渐降低。随着应变速率从 10^{-3} s^{-1} 增加到 10^{-1} s^{-1} , 加工硬化率-真应力曲线中的阶段 II 逐渐被阶段 III 取代, 且阶段 II 或 III 的加工硬化率值逐渐降低。当应变速率为 10^{-1} s^{-1} 时, 加工硬化率-真应力曲线中仅仅出现 I 和 III 两阶段。初始 β 相晶粒尺寸对 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金的加工硬化行为也有显著的影响。在一个给定应变速率条件下, 阶段 II 或 III 的加工硬化率值随初始 β 相晶粒尺寸的降低而逐渐增加, 如图 4b 所示。然而, 在其他未发生应力诱发马氏体转变的 Mg 和 Ti 合金中, 阶段 II 或 III 的加工硬化率值随初始 β 相晶粒尺寸和应变速率的降低而逐渐降低, 与本研究所得到的结果是相反的^[16,17]。这种差异主要归因于变形过程中应力诱发马氏体转变对 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金的加工硬化行为的作用。

3 结 论

1) 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金从高温 β 单相区淬火至

室温, 其组织由亚稳态的 β 相组成。在室温拉伸变形后, β 相组织发生应力诱发马氏体转变, 形成正交晶系的 α'' 相。应力诱发马氏体的含量随应变速率和初始 β 相晶粒尺寸的增加而降低。

2) 应力诱发马氏体转变显著影响了 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金的变形行为。在合金的真应力-应变曲线中可观察到一个双屈服现象。随着应变速率和初始 β 相晶粒尺寸的增加, 应力诱发马氏体转变的触发应力增加, 而抗压强度逐渐降低。

3) 加工硬化率-真应力曲线展现了 3 个显著不同的阶段, 阶段 II 或 III 的加工硬化率值随应变速率和初始 β 相晶粒尺寸的降低而逐渐增加, 这主要归因于变形过程中应力诱发马氏体转变对 47Zr-45Ti-5Al-3V 合金的加工硬化行为的作用。

参考文献 References

- [1] Liang S X, Ma M Z, Jing R *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2012, 532: 1
- [2] Liang S X, Ma M Z, Jing R *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2012, 541: 67
- [3] Liang S X, Yin L X, Liu X Y *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2013, 582: 374
- [4] Grosdidier T, Combres Y, Gautier E *et al. Metall Trans A*[J], 2000, 31(4): 1095
- [5] Grosdidier T, Philippe M J. *Mater Sci Eng A*[J], 2000, 291(1-2): 218
- [6] Bhattacharjee A, Bhargava S, Varma V K *et al. Scripta Mater* [J], 2005, 53(2): 195
- [7] Cai M H, Lee C Y, Lee Y K. *Scripta Mater*[J], 2012, 66(8): 606
- [8] Paradkar A, Kamat S V. *J Alloy Compd*[J], 2010, 496(1-2): 178
- [9] Li C, Chen J H, Wu X *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2013, 573: 111
- [10] Tang B, Tang B, Han F B *et al. J Alloy Compd*[J], 2013, 565: 1
- [11] Liu Y N, Yang H. *Mater Sci Eng A*[J], 1999, 260(1-2): 240
- [12] Olson G B, Cohen M. *Metall Trans A*[J], 1975, 6A: 791
- [13] Kocks U F, Mecking H. *Prog Mater Sci*[J], 2003, 48: 171
- [14] Mittra J, Dubey J S, Kulkarni U D *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2009, 512(1-2): 87
- [15] Feaugas X. *Acta Mater*[J], 1999, 47(13): 3617
- [16] Guo L L, Chen Z C, Gao L. *Mater Sci Eng A*[J], 2011, 528(29-30): 8537
- [17] Wang S Q, Liu J H, Chen D L. *Mater Des*[J], 2014, 56: 174

Stress-induced Martensite Transformation in 47Zr-45Ti-5Al-3V Alloy

Tan Yuanbiao^{1,2}, Liu Wenchang², Shi Wei¹, Xiang Song¹, Zhao Fei¹, Liang Yilong¹

(1. Guizhou Key Laboratory of Materials Structure and Strength, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(2. Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The stress-induced martensite transformation in β solution treated 47Zr-45Ti-5Al-3V alloy was investigated using Gleeble 3500 thermomechanical simulator and D/MAX-2500/PC X-ray diffractometer. Results show that the amount of stress-induced martensite in compressive deformation increases with the decrease of strain rate and initial β grain size. The triggering stress increases with the increase of strain rate and initial β grain size, while the ultimate compressive strength decreases. The curve of work-hardening rate vs. true stress can be divided into three stages. The work-hardening rate at stage II or III increases with the decrease of strain rate and initial β grain size.

Key words: 47Zr-45Ti-5Al-3V alloy; heat treatment; mechanical properties; martensitic transformations

Corresponding author: Liu Wenchang, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, College of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, P. R. China, Tel: 0086-335-8074795, E-mail: wcliu@ysu.edu.cn