

中低温退火处理工艺下 Ti40 合金高温蠕变机制的研究(I)—蠕变本构关系

辛社伟, 赵永庆, 吴 欢, 李 倩, 杨海琪

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 对 Ti40 合金环材进行 600 °C, 4 h 退火处理, 并测试合金在 500~550 °C 温度范围不同应力下蠕变性能。结果表明, Ti40 合金在 500~550 °C 的温度范围的蠕变行为应该分为两个区间, 区间 I 为 500~520 °C 温度范围; 区间 II 为 535~550 °C 温度范围, 在两个温度区间内蠕变本构方程不同。分析认为, 在低温区(500~520 °C)应力对位错的滑移影响较大, 热激活控制的位错攀移控制稳态蠕变变形; 当温度升高时, 扩散对蠕变变形的贡献越来越大, 在高温区(535~550 °C), 合金的蠕变可能受自扩散或合金元素的扩散控制。

关键词: Ti40 阻燃钛合金; 蠕变; 本构方程

中图分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0224-05

Ti40 合金作为阻燃钛合金, 高温和承载的综合服役条件要求其具有较好的高温性能, 这也决定了合金的使用寿命和工件的安全可靠性。在已进行的研究中^[1,2], 作者已经研究了该合金在较高温度(550 °C)的热稳定性能, 指出沿晶界形成的析出物带是合金热稳定性能降低的主要原因^[2,3], 并且提出调整目前使用的热处理工艺, 通过中低温退火处理^[4,5], 有效降低析出物对力学性能的影响是一个可行的方法, 推荐合金可以采用中低温退火处理, 比如 600 °C, 4 h+空冷的热处理工艺。众所周知, 在高温力学性能方面, 蠕变性能的研究也是极为重要的, 可以认为, 这种中低温退火的热处理工艺是适用于提高热稳定性能的, 但是这种条件下的蠕变性能也具有重要的参考价值, 研究该热处理工艺下(600 °C, 4 h+AC)合金的蠕变性能和蠕变机制, 有利于认识合金热稳定性能和蠕变性能关系, 找出平衡点, 协调 Ti40 合金在高温使用过程中蠕变和热稳定性能的矛盾, 对合金的进一步高温使用研究提出建议。

1 实 验

试验材料来自西北有色金属研究院采用 500 kg Ti40(Ti-25V-15Cr-0.2Si, ω/%)合金铸锭制备的成品环材, 线切割成 12 mm×12 mm×120 mm 的正方棱柱, 经 600 °C, 4 h+空冷的退火处理, 精加工成工作区为 $\Phi 5$ mm 的标准蠕变试样, 在 RD₂ 型蠕变试验机上进行

500~550 °C 温度范围内不同应力条件下的蠕变试验。

2 实验结果

2.1 蠕变性能及蠕变曲线

图 1 为合金在不同温度、不同应力条件下的蠕变曲线, 表 1 为它们的相关性能参数。从图表中可以看出, 随应力或蠕变温度的升高, 合金抗蠕变性能变差, 并且, 温度起着更为重要的作用。

对比不同温度下合金的蠕变性能参数, 可以看出, 当蠕变温度低于或等于 520 °C 时(以 250 MPa 的应力参数为准, 该应力参数是根据 Ti40 合金实际使用情况提供的), 合金蠕变性能较好, 稳态蠕变持续时间均超过 150 h, 也基本满足实际使用的要求; 当蠕变温度升高到 535 °C 时, 合金蠕变性能急剧恶化, 稳态蠕变持续时间低于 30 h; 蠕变温度为 550 °C 时试样在 72.5 h 后即发生断裂, 600 °C 时根本没有稳态蠕变阶段。试验结果说明, 当蠕变应力为 250 MPa 时, 在 520~535 °C 之间存在一个临界蠕变温度, 在此温度以下合金可以满足蠕变设计需要, 当高于此温度蠕变性能急剧恶化, 同时也暗示合金在这个温度以上以下可能受不同蠕变机制的控制。

2.2 蠕变本构方程

根据图 1 和表 1 提供的数据, 应用大多数合金的稳态蠕变速率的本构方程:

收稿日期: 2009-03-23

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(2007CB613807); 国家科技支撑计划项目(2007BAE07B01)

作者简介: 辛社伟, 男, 1978 年生, 博士, 西北有色金属研究院钛合金研究所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231078, E-mail: nwpu_xsw@126.com

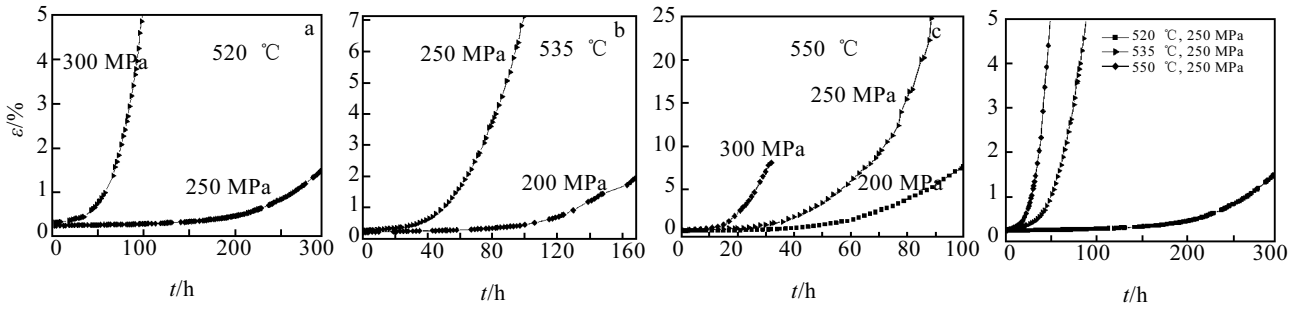


图 1 合金不同条件的蠕变曲线及其对比

Fig 1 Creep curves of the alloy under various stress and temperature conditions: (a) 520 °C, 250 and 300 MPa, (b) 535 °C, 200 and 250 MPa, (c) 550 °C, 200, 250 and 300 MPa, and (d) comparison of the alloy under 250 MPa at 520, 535 and 550 °C

表 1 Ti40 蠕变性能及相关工艺参数

Table 1 Creep properties of Ti40 under different creep conditions

$T/^\circ\text{C}$	σ/MPa	t/h	$\varepsilon_t/\%$	$\varepsilon_r/\%$	$\dot{\varepsilon}_s / \text{s}^{-1}$	t_s/h
500	250	100	0.304	0.024	8.503×10^{-8}	-
520	250	295	1.506	1.242	1.925×10^{-7}	155
	300	100	5.059	4.816	9.857×10^{-7}	45
535	200	169	1.920	1.590	6.042×10^{-7}	97
	250	100	7.128	6.802	1.302×10^{-6}	27
550	200	100	7.628	7.345	1.494×10^{-6}	29
	250	72.5	17.98	Breakdown	3.651×10^{-6}	19
	300	32	8.060	7.925	5.185×10^{-6}	10
600	250	5.5	10.77	10.29	/	/

Note: T —creep temperature; σ —creep stress; t —creep testing time; ε_t —total strain; ε_r —residual strain; $\dot{\varepsilon}_s$ —steady-state creep rate; t_s —duration time of steady-state creep; /—performance can not be tested for non-full date

$$\dot{\varepsilon}_s = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_{app}}{RT}\right) \quad (1)$$

式中 $\dot{\varepsilon}_s$ 是稳态蠕变速率(steady creep rate), σ 是外加应力, n 为应力因子(stress exponent), Q_{app} 是表观蠕变激活能(apparent creep activation energy), R 是普适气体常量($R=8.341 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T 是绝对温度, A 是材料常数。当温度或应力不变时, 可以得到应力因子 n 和表观蠕变激活能 Q_{app} 的表达式:

$$n = \left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}_s}{\partial \ln \sigma}\right)_T \quad (2)$$

$$Q_{app} = -R \left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}_s}{\partial (1/T)}\right)_\sigma \quad (3)$$

根据表 1 的数据, 绘出 $\ln \dot{\varepsilon}_s$ 与 $\ln \sigma$ 和 $1/T$ 的关系图, 如图 2 和图 3 所示。根据图 2 和图 3 斜率可以计算合金在不同条件下的应力因子和表观蠕变激活能。

由图 2 所得应力因子计算值可知, 在 520 °C 时, 合金蠕变应力因子为 8.95, 随温度的升高, 应力因子降低, 在 535 °C 和 550 °C 时, 应力因子相差不大。

图 3 显示, 在 500~550 °C 温度的区间 $\ln \dot{\varepsilon}_s$ 和 $1/T$ 的 Arrhenius 关系几乎不能用一条直线来拟合, 如果仍然用拟合直线(图 3 中的虚线)作为该温度范围内的表观激活能求值(423 kJ/mol)显然是不科学的。式(3)是建立在 σ^n 不变的前提条件下, 即认为应力(σ)和应力因子都是随温度的不变值。在测试过程中, 虽然应力保持 250 MPa 的不变值, 但是图 2 显示在此温度区间内, 应力因子随温度而变化, 在 520 °C 以下是 8.95, 在 535~550 °C 为 3.24(考虑到测量误差, 认为在 535~550 °C 区间内应力因子为恒定值, 取 535 °C 和 550 °C 应力因子的平均值)。所以将 Ti40 合金在 500~550 °C 的温度范围的蠕变行为分为两个区间更为合理。

区间 I: 500~520 °C 温度范围, 此温度范围内合金蠕变应力因子 $n=8.95$, 表观激活能 $Q_{app}=206 \text{ kJ/mol}$,

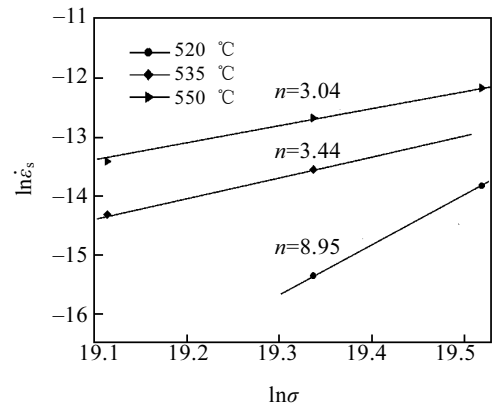


图 2 600 °C, 4 h 退火处理试样的蠕变应力因子求值

Fig 2 Minimum creep rate versus applied stress showing the creep apparent stress exponent for the samples after annealed at 600 °C for 4 h

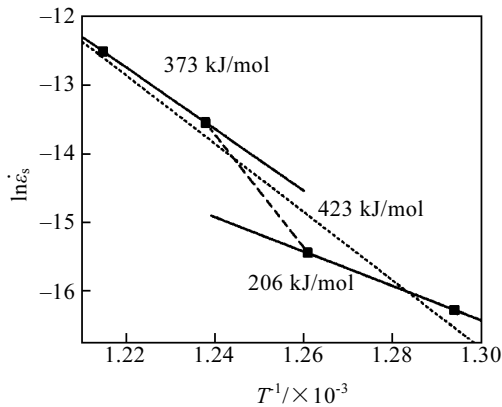


图 3 600 °C, 4 h 退火处理试样的蠕变激活能求值

Fig.3 Arrhenius plot of minimum creep rate versus temperature showing the creep apparent activation energy for the samples after annealed at 600 °C for 4 h

蠕变本构方程为:

$$\dot{\epsilon}_s = A \sigma^{8.95} \exp\left(-\frac{206}{RT}\right) \quad (4)$$

区间 II: 535~550 °C 温度范围, 该区间内合金蠕变应力因子 $n=3.24$, 表观激活能 $Q_{app}=373$ kJ/mol, 蠕变本构方程为:

$$\dot{\epsilon}_s = A \sigma^{3.24} \exp\left(-\frac{373}{RT}\right) \quad (5)$$

可以看到, 合金在两个温度范围内对应不同的蠕变本构方程, 证明合金在这两个温度区间范围内受不同的蠕变机制影响, 这和表 1 数据的分析结果是一致的。

3 分析与讨论

在前文蠕变性能分析中曾提到合金在 520 °C 以上和以下温度范围内合金可能受不同的蠕变机制控制, 这在蠕变本构方程中得到了验证。由式(4)和(5)知, 合金在 500~550 °C 对应不同的蠕变本构方程, 即随着蠕变温度的升高, 蠕变应力因子降低, 蠕变表观激活能增加。

在蠕变本构方程中, 蠕变应力指数更多的是反映应力对合金蠕变行为的影响, 应力指数所体现的蠕变机制的不同正是蠕变应力影响权重不同的体现。应力指数越大, 应力对蠕变影响越强。在 500~520 °C 温度范围内, 合金蠕变应力指数 $n = 8.95$, 这和大多数文献提到的合金在较低温度具有较高的蠕变应力指数一致^[6,7]。并且, n 值体现合金在 500~520 °C 温度范围内为位错攀移控制的蠕变行为。在此温度范围内, 合金蠕变表观激活能 $Q_{app}=206$ kJ/mol。目前资料广泛提到的 α

钛合金自扩散激活能为 150 kJ/mol, β 钛合金的自扩散激活能为 153 kJ/mol^[8,9], 也有资料显示钛合金自扩散激活能为 303 kJ/mol^[7,10]。对 Ti40 合金, 认为, 后者更为可信。在已发表的文献曾提到, Ti40 合金中固溶大量的 β 稳定元素, 其降低合金自扩散系数^[11,12]。而目前资料广泛提供的 153 kJ/mol 是没有杂质合金元素作用下的 β 钛合金自扩散激活能, 显然 Ti40 合金的自扩散激活能应该远高于 153 kJ/mol, 而且受固溶元素种类和量的影响。目前没有给出 Ti40 合金自扩散激活能, 但根据资料判断, 认为其应该在 250~320 kJ/mol 之间。所以 Ti40 合金在 500~520 °C 温度范围内的蠕变表观激活能是小于合金自扩散激活能的, 其应该是等于或超过管道扩散和 Si 元素在合金中的扩散激活能(管道扩散激活能是在一定范围内浮动, 并小于合金自扩散激活能; 资料报道固溶元素在 Ti 中的扩散激活能通常在 85~127 kJ/mol 量级^[13], 考虑到 Si 元素原子半径小, 在钛合金中属于快共析元素, 所以其扩散激活能应该小于 Ti 合金自扩散激活能, 在 85~127 kJ/mol 之间)。这样不难分析合金在 500~520 °C 温度范围内稳态蠕变行为: 在应力作用下, 合金主位错在主滑移面上滑移, 在滑移过程中位错受到障碍阻挡发生塞积, 这些塞积的位错通过管道扩散和 Si 元素的扩散(析出)而发生攀移, 从而引起合金蠕变变形, 在此过程中位错攀移(应力得到释放, 只有释放了应力, 新的位错才能产生)控制着蠕变变形。

当蠕变温度升高到 535~550 °C 温度范围, 合金应力指数降低到 3.24, 蠕变激活能升高到 373 kJ/mol。应力指数值的变化反映了应力对合金蠕变应变的影响权重降低, 扩散的贡献越来越大。大多资料认为, 对纯金属或单相合金, 应力因子 n 为 4.0~4.5 时, 合金蠕变表观激活能等于自扩散激活能; 并且, 在高温下合金的蠕变受单一的扩散因素影响^[14]。对 Ti40 合金, 372 kJ/mol 的表观蠕变激活能认为是接近于或高于合金自扩散激活能(因为 Ti40 具体自扩散激活能未知)。假如这一表观激活能接近于 Ti40 合金自扩散激活能, 则在 535~550 °C 温度范围内, 合金的蠕变受自扩散因素控制。假如这一蠕变表观激活能大于合金自扩散激活能, Sherby 等人将这一现象归因于存在多个蠕变激活过程^[15], 而对 Ti40 合金而言, 认为此种情况下蠕变受 V 元素扩散控制。在文献中作者曾指出^[16], V 元素作为同晶型 β 相稳定元素, 加入钛合金中, 不但降低合金的扩散激活能, 而且自身的扩散也较为困难。根据扩散机制推断, V 元素在 Ti40 合金中的扩散激活能更高, 所以更高的蠕变表观激活能是可能激活 V 元素的扩散。

无论那种假设情况成立, 其趋势是相同的, 即当

蠕变温度升高, 应力对合金蠕变变形的影响变弱, 温度导致的扩散过程越来越占主导地位, 合金蠕变变形也从低温时的热激活和扩散联合控制的位错攀移机制(低温下激活能不足, 位错攀移是慢过程, 控制蠕变变形)逐渐过渡到较高温度的扩散控制的位错滑移机制(在较高温度下, 合金蠕变是自扩散过程和合金元素本身的扩散, 扩散较为强烈, 位错塞积的程度大为降低, 所以控制蠕变变形是位错源产生的新位错的滑移过程, 此过程为慢过程)。

所以对Ti40合金来说, 在500~550 °C存在两种不同的蠕变机制。在500~520 °C温度范围内, 位错塞积产生的应力集中主要依靠管道扩散来进行回复, 由于激活能不足, 参与回复的位错较少, 这就是为什么在低应力情况下合金稳态蠕变速率较低, 持续时间较长。在535~550 °C温度范围内, 合金自扩散和合金元素的扩散被激活, 扩散加剧, 参与回复的位错攀移急剧增多, 使得稳态蠕变速率相对增加, 并且稳态蠕变持续时间变短。

4 结 论

1) 对于 600 °C, 4 h 退火处理的合金, 在 500-550 °C温度范围的蠕变行为应该分为两个区间:

区间 I, 500~520 °C温度范围, 此温度范围内合金蠕变应力因子 $n=8.95$, 表观激活能为 $Q_{app}=206$ kJ/mol, 蠕变本构方程可以表示为:

$$\dot{\epsilon}_s = A\sigma^{8.95} \exp\left(-\frac{206}{RT}\right)$$

区间 II, 535~550 °C温度范围, 该区间内合金蠕变应力因子 $n=3.24$, 表观激活能为 $Q_{app}=373$ kJ/mol, 蠕变本构方程为:

$$\dot{\epsilon}_s = A\sigma^{3.24} \exp\left(-\frac{373}{RT}\right)$$

2) 在低温区(500~520 °C)应力对位错的滑移影响较大, 热激活控制的位错攀移控制稳态蠕变变形; 当温度升高时, 扩散对蠕变变形的贡献越来越大, 在高温区(535~550 °C), 合金的蠕变可能受自扩散或合金元素的扩散控制。

参考文献 References

- [1] Xin Shewei (辛社伟), Zhao Yongqing (赵永庆), Zeng Weidong (曾卫东) *et al. Metal Heat Treatment*(金属热处理)[J], 2007, 32(9): 55
- [2] Xin Shewei (辛社伟), Zhao Yongqing (赵永庆), Zeng Weidong (曾卫东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(3): 423
- [3] Xin S W, Zhao Y Q, Zeng W D *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2008, 477: 372
- [4] Xin Shewei (辛社伟), Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Weidong (曾卫东). *Metal Heat Treatment*(金属热处理)[J], 2008, 33(5): 68
- [5] Xin Shewei, Zhao Yongqing, Zeng Weidong. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2007, 17(s): 526
- [6] Barboza M J R, Neto C Moura, Silva C R M. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 369: 201
- [7] Barboza M J R, Perez E A C, Medeiros M M *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2006, 428: 319
- [8] Bourell D L, Mcqueen H J. *J Appl Mater Shaping Techno*[J], 1987, 15: 53
- [9] Dymeny E, Libarati C M. *J Mater Sci*[J], 1968, 3: 349
- [10] Köppers M, Herzig Chr, Friesel M *et al. Acta Materialia*[J], 1997, 45(10): 4181
- [11] Xin Shewei (辛社伟), Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Weidong (曾卫东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36 (11): 2031
- [12] Xin Shewei (辛社伟), Zhao Yongqing (赵永庆), Zeng Weidong(曾卫东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(2): 232
- [13] Wang Minmin (王敏敏). *Research on Creep Behavior of Burn-resistant Titanium Alloy*(阻燃钛合金蠕变行为研究)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2002
- [14] Zhang Junshan(张俊善). *Materials High-temperature Deformation and Failure*(材料的高温变形与断裂)[M]. Beijing: Science Press, 2006
- [15] Sherby O D, Lytton J L, Dorn J E. *Acta Metall*[J], 1957, 5: 219
- [16] Xin Shewei (辛社伟), Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Weidong(曾卫东). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2008, 18(7): 1216

Creep Mechanism of Ti40 Alloy after Annealing Treatment at Moderate or Low Temperature (I) — Constitutive Equation

Xin Shewei, Zhao Yongqing, Wu Huan, Li Qian, Yang Haiying

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The creep experiment of Ti40 alloy after annealing treatment at 600 °C for 4 h was carried on in a temperature range from 500 °C to 550 °C with various stresses. The experimental results indicate that the creep behavior can be analyzed in two temperature intervals in this creep temperature range. The first temperature interval is ranging from 500 °C to 520 °C; the second one is ranging from 535 °C to 550 °C. In different temperature intervals, the alloy has different creep constitutive equations. Judging by the analysis, it is deduced that the stress has obvious effect on dislocations glide and climbing controlled by heat activation when the temperature interval was at lower temperatures (500-520 °C). With increasing temperature, the diffusion has more and more effect on the creep deformation. In higher temperature range (535-550 °C), the creep deformation may be determined by self-diffusion or alloying element diffusion.

Key words: Ti40 burn resistant titanium alloy; creep; constitutive equation

Corresponding author: Xin Shewei, Ph. D., Titanium Research Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231078, E-mail: nwpu_xsw@126.com