

退火温度对 ECAP+CR 制备的超细晶钛组织及性能影响

乔 珍^{1,2}, 刘晓燕^{1,2}, 赵西成^{1,2}, 杨西荣^{1,2}, 罗 雷^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 陕西省冶金工程技术研究中心, 陕西 西安 710055)

摘 要: 工业纯钛经 105 °模具 1 道次 ECAP (equal channel angular pressing, ECAP) 变形与冷轧 (cold rolling, CR) 复合变形获得超细晶钛, 通过透射电子显微镜 (TEM)、单向拉伸测试及显微硬度测试等方法, 研究退火温度对 ECAP+CR 制备的超细晶钛组织及性能的影响。结果表明: 超细晶钛平均晶粒尺寸约为 130 nm, 抗拉强度高达 813 MPa; 当试样的退火温度低于 400 °C 时, 组织内部无明显变化, 强度、硬度下降缓慢, 延伸率提高幅度不大; 退火温度高于 400 °C 时, 晶粒尺寸逐渐长大, 晶粒内部位错密度降低, 强度、硬度快速下降; 当退火温度达到 500 °C 时, 晶粒急剧长大, 平均晶粒尺寸约为 2 μm。

关键词: 超细晶钛; ECAP 变形; 冷轧; 退火

中图分类号: TG146.2+3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2618-05

钛及钛合金作为质轻、耐蚀性及综合力学性能良好的先进材料, 在航海、航天、工业等各个领域都占重要地位^[1-3], 但由于纯钛的强度低、变形能力差等缺点, 局限了其应用范围。ECAP 变形是通过细化晶粒来提高材料的强度^[4-6]。目前关于 ECAP 技术应用于纯钛的研究已有扎实的理论基础, 采用 ECAP 技术制备的超细晶钛及钛合金, 通过增加晶粒内部位错密度和细化晶粒, 使其在组织及力学性能方面得到改善及提高^[7-10]。然而, ECAP 变形纯钛的强度还不及 Ti-6Al-4V 的强度水平^[11], 且 ECAP 变形后的组织不均匀, 既有拉长的粗大板条, 又有经过连续动态再结晶的等轴晶。为了使 ECAP 变形纯钛的力学性能进一步得到提高, 使组织更均匀, 近来在 ECAP 变形的基础上, 通过进一步冷加工提高纯钛力学性能^[12,13]的研究已逐步开展。Stolyarov 等^[14]对 400 °C 下 ECAP 变形 8 道次纯钛再进行冷挤压 (CE) 变形, 获得抗拉强度高达 1050 MPa 的试样。付文杰等^[15]研究室温单道次 ECAP+CR 变形后纯钛的组织及性能, 发现变形组织的细化程度及均匀性提高, 抗拉强度高达 805 MPa。但国内外学者对 ECAP+CR 后纯钛的热稳定性研究较少, 为了充分利用超细晶钛的良好性能, 本实验对超细晶钛进行不同温度的退火处理, 分析退火温度对其组织及性能的影响。

1 实 验

本实验所用材料为热轧退火态工业纯钛 (两次 700 °C, 1 h), 其化学成分见表 1, 试样光学显微组织如图 1 所示。由图 1 可知, 显微组织为等轴状的单相组织, 平均晶粒尺寸约为 62 μm。

表 1 工业纯钛的化学成分

Table 1 Chemical composition of the CP-Ti (wt%)					
Fe	C	N	H	O	Ti
0.03	0.01	0.01	0.003	0.10	Balance

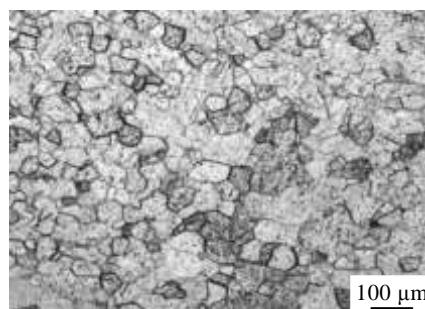


图 1 实验材料的原始组织

Fig.1 Optical microstructure of as-received CP-Ti

收稿日期: 2016-08-25

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51474170); 陕西省教育厅专项科研项目 (14JK1390)

作者简介: 乔 珍, 女, 1989 年生, 硕士生, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, 电话: 029-82201750, E-mail: nancy_qz@163.com

将实验材料切割成 $18.0\text{ mm} \times 18.0\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ 的试样, 涂抹自制的油基石墨复合润滑剂后, 放入两通道夹角 $\Phi=105^\circ$, 外圆角 $\Psi=20^\circ$ 的模具中, 在室温进行 1 道次 ECAP 变形, 挤压速度为 3.5 mm/s , 累积应变约为 $0.83^{[16]}$ 。将 1 道次 ECAP 变形后的试样经 $\Phi 160\text{ mm} \times 170\text{ mm}$ 二辊轧机进行冷轧变形, 制备出截面为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, 长度约为 240 mm 的方形超细晶钛试样。将超细晶钛试样分别在 $200, 300, 400, 450$ 和 500°C 退火 1 h , 并通过透射电子显微镜、力学拉伸和显微硬度等实验检测方法, 研究不同温度退火处理对超细晶钛组织和力学性能的影响。

在试样中心处沿轧制方向截取 TEM 试样及拉伸试样。先将截取的 $\Phi 9\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ TEM 试样粗磨至 0.1 mm , 再精磨至厚 0.04 mm , 之后在型号为 MTP-1A 电解双喷仪上进行减薄, 其电压 30 V , 电流 50 mA , 温度约为 -30°C , 电解液为 59.7% 甲醇、 33.5% 正丁醇、 4.8% 高氯酸混合而成。最后在 JEM-200CX 透射电子显微镜下进行观察, 加速电压为 120 kV 。拉伸试样标距段尺寸为 $\Phi 3\text{ mm} \times 20\text{ mm}$, 试验在 Instron 5985 型拉伸机上进行, 拉伸应变速率为 $7 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 。在 401MVD 型数显显微硬度计上测试显微硬度, 载荷 1.96 N , 保压时间 10 s 。

2 结果与分析

2.1 变形试样的宏观形貌

图 2 是 ECAP 变形和 ECAP+CR 变形后的试样宏观形貌, 其中图中 1 号样是室温 105° 模具 1 道次 ECAP 变形后的工业纯钛, 2 号样是 ECAP+CR 变形后的工业纯钛。变形后的试样表面光滑无裂痕, 说明工业纯钛不仅能够进行室温 105° 模具 1 道次 ECAP 变形, 且 ECAP 变形后还可进一步实现冷轧变形, 获得尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 240\text{ mm}$ 的超细晶钛。

2.2 超细晶钛的组织与性能

ECAP+CR 变形试样的 TEM 形貌如图 3 所示。从



图 2 室温 ECAP 及 ECAP+CR 变形后的试样

Fig.2 Macrograph of CP-Ti processed by ECAP at room temperature (1) and ECAP followed by CR (2)

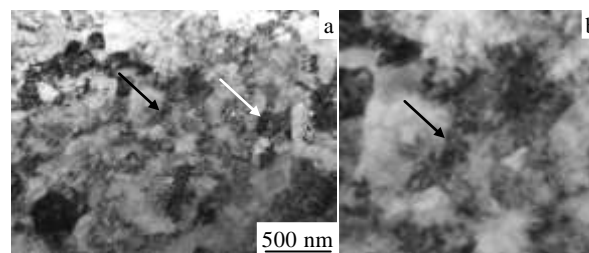


图 3 超细晶钛 TEM 形貌

Fig.3 TEM images of ultra-fine grained CP-Ti by ECAP followed by CR: (a) grain structure and (b) continuous recrystallization

图 3a 可知, 此时试样内部主要是边界模糊不清的胞状结构, 以及位错发团和少量板条 (图 3a 中白色箭头所指)。经分析可知, 在 ECAP 变形的基础上, ECAP+CR 变形的应变增加, 组织内部经 ECAP 变形所形成的板条进一步碎化而形成胞状亚结构, 剧烈的塑性变形导致位错聚集, 并且相互缠结形成位错发团, 其中高密度的位错易集中于胞的周围, 形成胞壁, 使得胞壁模糊不清。进一步观察, 可以看出在部分胞状组织的胞壁处存在大量项链状的细小晶粒 (图 3a 中黑色箭头所指), 这可能是由于在剧烈变形过程中, 组织内部累积大量的储存能, 驱动胞状组织的胞壁处发生了连续再结晶, 这些细小晶粒就是再结晶晶粒 (如图 3b 所示)。此时平均晶粒尺寸约为 130 nm , 比文献[9]ECAP 变形 8 道次纯钛的晶粒细化效果更加显著。

ECAP+CR 变形后工业纯钛的力学性能如表 2 所示。ECAP+CR 试样与 ECAP 试样相比在强度、伸长率及硬度方面都显著提高。ECAP+CR 试样的抗拉强度及屈服强度分别为 813 和 740 MPa , 抗拉强度是原始试样的 2 倍, 是 ECAP 试样的 1.3 倍。伸长率为 14.5% , 相比 ECAP 试样塑性有所提高。显微硬度从 1387 MPa 升高至 1932 MPa 。王成等^[5]在室温采用 120° 模具, 按 Bc 方式实现了工业纯钛的 8 道次 ECAP 变形, 变形后试样的抗拉强度为 791 MPa 。相比之下, ECAP+CR 复合变形后的工业纯钛抗拉强度更高, 强化效果更明显。这是由于试样在 ECAP 变形的基础上

表 2 超细晶钛的力学性能

Table 2 Mechanical properties of ultra-fine grained CP-Ti by ECAP followed by CR

Material	As-received	ECAP	ECAP+CR
σ_s/MPa	254	552	740
σ_b/MPa	403	622	813
Microhardness, HV/MPa	1387	1799	1932
$\delta/\%$	48	11.5	14.5

再次进行大塑性变形,使得晶粒进一步碎化,晶粒更加细小,晶界增多,并且位错密度也显著升高,位错运动的阻力进一步增加,从而使材料的强度更高,同时塑性也有所改善。

2.3 退火温度对超细晶钛组织及性能的影响

2.3.1 显微组织分析

退火处理后的超细晶钛组织如图 4 所示,200 至 300℃退火时,组织内部仍是胞状结构,存在高密度位错,但胞壁与未退火组织相比更为清晰,晶粒尺寸无明显变化,如图 4a、4b 所示。图 4c 是 400℃退火后超细晶钛的组织形貌,组织内部主要是变形晶粒,但晶粒内部位错密度降低(如图 4c 中白色箭头所示),同时也可看到有部分晶粒已经发生回复,形成亚晶,且晶界逐渐变得清晰(如图 4c 中黑色箭头所示)。同时还发现胞壁处的位错线变得平直,见图 4c 中方框所示,将其放大可看出胞壁处的位错线相互交错形成位错网格(见图 4d),此时晶粒已成等轴状,晶粒尺寸保持在 500 nm 以下,属于超细晶范畴。450℃退火后(如图 4e 所示),晶粒明显长大,平均尺寸在 1 μm 以内,已发生回复的晶粒随温度升高进一步回复,使晶界更加平直、清晰且明亮,但仍存在少量变形晶粒,其边界依然模糊不清且弯曲,晶粒内部存在少量位错。退火温度升高至 500℃时(如图 4f 所示),晶粒急剧长大,此时平均晶粒尺寸约为 2 μm,晶粒内部基本看不到位错。

综上观察与分析可知,超细晶钛在 200℃时发生

低温回复,此时晶粒内部主要是消除由于变形产生的空位和间隙原子,它们需要的激活能较低,所以低温时,它们能够向胞壁移动,与胞壁处位错相互作用使得其消失,因此胞壁略微清晰。300 至 400℃时,胞内位错向胞壁处移动,使得胞内位错密度降低,而胞壁处位错相互作用,异号位错相互抵消,重新整合,形成由位错排列的相对稳定的组态,构成具有一定取向差的亚晶晶界,图 4d 中的位错网格是由于相邻亚晶的晶界处位错相互作用而形成的。随温度升高至 450℃时,可清晰地看出晶粒长大并且晶界较 400℃时的减薄程度更大,说明此时相邻亚晶晶界处的位错相互抵消,位错网格通过解离、拆散而消失不见,使相邻亚晶合并为一个大的亚晶,合并后的亚晶晶粒尺寸增大,且晶界处位错密度升高,使相邻的亚晶位向差相应增大,逐渐转化为大角度晶界,并且成为无畸变的晶体,从而构成再结晶核心。由文献[17]可知,这是一般剧烈塑性变形的金属在再结晶过程中呈现亚晶合并机制形核。而 500℃时晶粒急剧长大,晶粒内部基本无位错存在,全部形成无畸变的等轴晶,说明此时再结晶过程已基本完成。

2.3.2 力学性能分析

超细晶钛在不同温度退火后的强度及伸长率变化如图 5 所示,其显微硬度与退火温度关系如图 6 所示。屈服强度和抗拉强度随着退火温度升高而降低,而伸长率随温度升高而升高。低温退火时,屈服强度和抗拉强度下降的速度较为缓慢,伸长率也逐渐升高;当

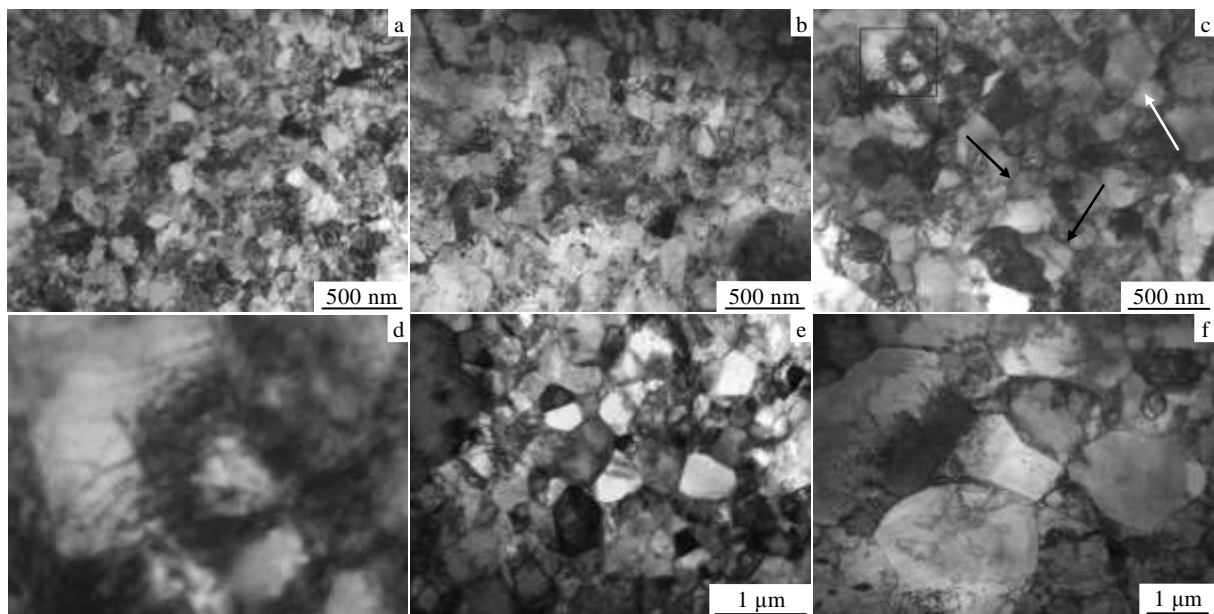


图 4 经不同温度退火后超细晶钛的 TEM 形貌

Fig.4 TEM images of ultra-fine grained CP-Ti by ECAP followed by CR after annealing at different temperatures:

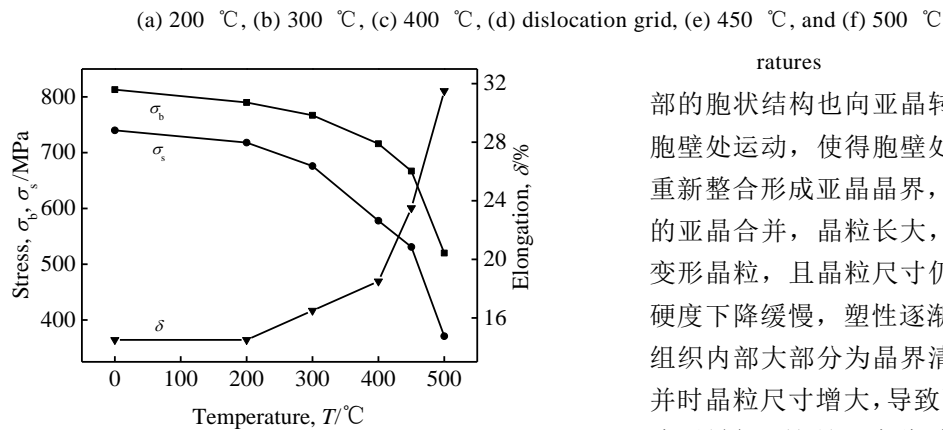


图5 超细晶钛经不同温度退火的力学性能

Fig.5 Mechanical properties of ultra-fine grained CP-Ti by ECAP followed by CR after annealing at different temperatures

退火温度达到 450 °C 时, 强度急剧下降, 500 °C 时降至最低, 抗拉强度为 520 MPa, 屈服强度为 371 MPa, 而此时伸长率显著升高, 500 °C 时高达 31.5%。由图 6 可知, 显微硬度随退火温度升高呈现出先升高后降低的趋势。200 °C 时显微硬度升高至峰值为 1962 MPa, 300 °C 时基本没有变化, 400 至 450 °C 时缓慢下降, 高于 450 °C, 显微硬度快速下降至最低 1490 MPa, 这与 ECAP 变形纯钛的硬度随温度升高单纯下降不同^[18]。

实验结果表明, 超细晶钛力学性能的变化与退火温度有关。结合组织分析可知, 当退火温度达到 200 至 300 °C 时, 试样的显微硬度达到峰值, 由于此时的组织与未退火时的相比无明显变化, 晶粒内部仍存在大量位错及变形晶粒, 并且由于温度的影响, 晶粒内部的位错与位错间、位错与晶界间交互作用导致硬度增大, 试样发生了硬化效应, 故而硬度升高至峰值, 强度略微下降。退火温度在 400 至 450 °C 时, 组织内

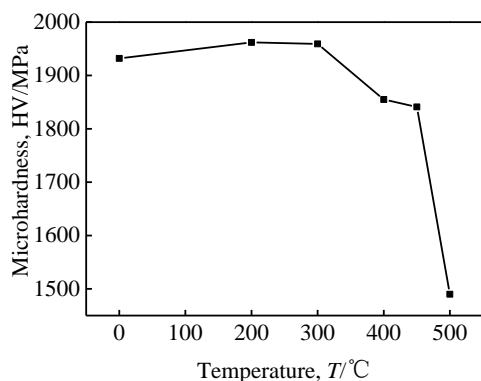


图6 超细晶钛经不同温度退火的显微硬度

Fig.6 Microhardness of ultra-fine grained CP-Ti by ECAP followed by CR after annealing at different temperatures

部的胞状结构也向亚晶转化, 胞内的位错通过攀移向胞壁处运动, 使得胞壁处位错两两作用, 相互抵消, 重新整合形成亚晶晶界, 随温度升高至 450 °C, 相邻的亚晶合并, 晶粒长大, 但仍存在部分小角度晶界的变形晶粒, 且晶粒尺寸仍属于超细晶范畴, 故强度和硬度下降缓慢, 塑性逐渐提高。高于 450 °C 退火时, 组织内部大部分为晶界清晰的亚晶结构, 并且亚晶合并时晶粒尺寸增大, 导致强度和硬度快速下降, 500 °C 降至最低, 这是因为此时晶粒尺寸约为 2 μm , 变形晶粒已基本全部转化为粗大等轴状且具有大角度晶界的晶粒, 塑性显著提高。

3 结 论

1) 成功实现 105 °模具 1 道次 ECAP+CR 复合变形, 获得具有高密度位错似等轴状的胞状亚晶, 抗拉强度高达 813 MPa。

2) 低于 400 °C 退火时, 超细晶钛组织内部无明显变化, 仍为胞状结构, 且晶粒内部存在大量位错。400 至 450 °C 时, 胞状结构向亚晶转化, 随温度升高, 亚晶合并, 晶粒长大。500 °C 时晶粒急剧长大至 2 μm , 并且组织内部基本无变形晶粒, 表现为具有大角度晶界的等轴状晶粒。

3) 超细晶钛的强度随退火温度升高而降低, 伸长率随退火温度升高而升高。在 200 至 300 °C 时, 超细晶钛发生硬化效应, 显微硬度先随温度升高达到峰值, 然后随温度升高降低。

参考文献 References

- [1] Yang H, Fan X G, Sun Z C *et al. Science China: Technological Sciences*[J], 2011, 54(2): 490
- [2] Chen F K, Chiu K H. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2005, 170(1): 181
- [3] Zhao X, Yang X, Jia J *et al. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*[J], 2014, 29(3): 578
- [4] Kang Zhixin(康志新), Peng Yonghui(彭勇辉), Lai Xiaoming(赖晓明) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(4): 587
- [5] Wang Cheng(王 成), Zhao Xicheng(赵西成), Yang Xirong(杨西荣) *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2009(9): 1138
- [6] Chen Kehua(陈克华), Liang Wei(梁 伟), Wang Shunqi(王顺旗) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(2): 352

- [7] Stolyarov V V, Zhu Y T, Alexandrov I V *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2001, 299(1): 59
- [8] Zhao X, Fu W, Yang X *et al. Scripta Materialia*[J], 2008, 59(5): 542
- [9] Zhao Xicheng(赵西成), Wang Xingyun(王幸运), Yang Xirong(杨西荣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 007
- [10] Zhao X, Yang X, Liu X *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2010, 527(23): 6335
- [11] Gazder A A, Hazra S S, Pereloma E V. *Materials Science and Engineering*[J], 2011, 530: 492
- [12] Stolyarov V V, Zhu Y T, Alexandrov I V *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2003, 343(1): 43
- [13] Zheng Yanxia(郑艳霞). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2007
- [14] Stolyarov V V, Zhu Y T, Lowe T C *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2001, 303(1): 82
- [15] Fu Wenjie(付文杰), Zhao Xicheng(赵西成), Yang Xirong(杨西荣) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2009, 22(3): 303
- [16] Iwahashi Y, Wang J, Horita Z *et al. Scripta Materialia*[J], 1996, 35(2): 143
- [17] Hu Gengxiang(胡赓祥), Cai Xun(蔡 珣), Rong Yonghua(戎咏华). *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2006
- [18] Liu Xiaoyan(刘晓燕), Zhao Xicheng(赵西成), Yang Xirong(杨西荣) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2013, 38(1): 032

Effect of Annealing Temperature on Microstructure and Properties of Ultra-fine Grained Commercial Purity Titanium by ECAP+CR

Qiao Zhen^{1,2}, Liu Xiaoyan^{1,2}, Zhao Xicheng^{1,2}, Yang Xirong^{1,2}, Luo Lei^{1,2}

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Metallurgical Engineering Technology Research Center of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China)

Abstract: Ultra-fine grained commercial purity (CP) Titanium was processed by equal channel angular pressing (ECAP) at room temperature and ECAP followed by cold rolling (CR). Effect of annealing temperature on microstructure and properties of ultra-fine grained commercial purity Ti were investigated by transmission electron microscopy (TEM), uniaxial tensile test and microhardness test. The results show that the average size of ultra-fine grain is about 130 nm, and ultimate tensile strength is 813 MPa. When the annealing temperature is below 400 °C, the microstructure has no obvious change. Ultimate tensile strength and microhardness slightly decrease. At the same time, elongation increases. When the annealing temperature is higher than 400 °C, grain size of ultra-fine grained CP Ti grows slowly, and dislocation density decreases; besides, ultimate tensile strength and microhardness decreases obviously. When the annealing temperature is 500 °C, grain size of ultra-fine grained CP Ti grows rapidly, and the average grain size is ~2 μm.

Key words: ultra-fine grained commercial purity (CP) titanium; equal channel angular pressing (ECAP); cold rolling (CR); annealing

Corresponding author: Liu Xiaoyan, Ph. D., Associate Professor, College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82201750, E-mail: xauat-lxyan@hotmail.com