

热处理对 Ti90 钛合金显微组织及性能的影响

王 可^{1,2}, 赵永庆^{1,2}, 贾蔚菊², 侯智敏³, 李思兰², 毛成亮²

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 西部钛业有限责任公司, 陕西 西安 710201)

摘 要: 对比研究了退火温度、冷却速度及多重退火对一种新型近 α 钛合金 Ti90 显微组织、室温拉伸性能和腐蚀行为的影响。结果表明: 在两相区退火时, 随退火温度升高, 变形组织逐渐球化, 初生 α 相 (α_p) 体积分数降低, 次生 α 相 (α_s) 增多并发生粗化, 合金强度逐渐降低, 塑性提高; β 单相区退火后空冷, 组织中原始 β 晶粒粗大, 且有晶界 α 相析出 (α_{GB}), 合金塑性急剧下降; β 单相区退火后水冷, β 晶粒内部析出细针状 α' 马氏体相, 显著提高了合金强度, 同时保持了较好的塑性; 多重退火后 α_p 和 β (β 转变组织) 尺寸增加, α_s 粗化, 导致合金强度和塑性同时降低; 极化曲线测试结果显示, 具有 4 种不同 α_p 含量显微组织的 Ti90 合金在 3.5% NaCl 溶液中均表现出钝化行为, 且钝化电流密度小, 耐蚀性较好, 耐蚀能力由强到弱依次为双态组织>等轴组织>片层组织。

关键词: 近 α 钛合金; 显微组织; 力学性能; 热处理; 极化曲线

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)02-0552-10

钛合金因具有比强度高、耐蚀性好、无磁等优异性能而成为理想的海洋工程用结构材料, 其在舰船上的应用可有效提高船舶对海洋环境的耐受性, 延长船的使用寿命, 从而减少舰船的维修和维护成本, 同时也有利于舰船的减重和增载^[1-5]。目前中国已初步建成 400~1250 MPa 级舰船用钛合金体系^[6], 其中典型代表有 TC4ELI、Ti80 和 Ti-B19 合金等。TC4ELI 和 Ti80 合金为中等强度水平, 而 Ti-B19 合金强度虽高 (1250 MPa), 但作为一种近 β 型钛合金, 其焊接后需要进行长时间的时效处理才能保证强韧性匹配, 严重影响其使用范围。为此, 西北有色金属研究院设计出一种新型 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-V-Nb 系海洋工程用 900 MPa 高强韧近 α 钛合金 (Ti90), 该合金通过对铝当量和钼当量的调控, 实现了合金强韧性的最佳匹配, 可加工成棒、板、管、丝等不同形式的材料, 具有广阔的应用前景。

研究表明^[7-10], 通过热处理制度的调控可实现对材料力学性能的优化。另外, 不同的显微组织也会呈现出不同的腐蚀行为^[11-13]。本实验针对新型近 α 型 Ti90 合金开展了热处理工艺研究, 对比分析了不同退火温度、冷却速度等对合金显微组织及力学性能的影响。采用 3.5% NaCl 溶液模拟海水服役环境, 分别研

究了 4 种不同组织结构 Ti90 合金的电化学腐蚀行为, 探索了影响合金耐蚀性能的主要因素及其微观机理。研究结果可为 Ti90 合金的热处理工艺及显微组织选择提供依据, 同时可为其他近 α 型钛合金的退火工艺选择提供参考。

1 实 验

实验用材料为西北有色金属研究院制备的 Ti90 钛合金。首先, 采用 3 次真空自耗电弧炉熔炼获得铸锭, 铸锭经 1150 °C 开坯锻造及两相区多次锻造后获得 $\Phi 50$ mm 的棒坯, 最后棒坯经轧制获得 $\Phi 11$ mm 的棒材, 其显微组织如图 1 所示, 由初生 α 相 (α_p) 和 β 转变组织 (β_t) 构成, β_t 中可观察到析出的次生 α 相 (α_s), 为典型的两相区轧制组织。采用金相法测得 Ti90 合金的相变点为 935 ± 5 °C。

热处理试样取自 $\Phi 11$ mm 的轧制棒材, 热处理实验在型号为 HAX-10-12 的高温箱式电阻炉中进行, 具体的热处理工艺如表 1 所示。退火处理后用金相水砂纸将试样的端面磨至 2000#, 进行抛光后腐蚀, 腐蚀液配比为 1 mL HF+3 mL HNO₃+7 mL H₂O。

采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对不同试样进行显微组织观察, 并用 Image Pro

收稿日期: 2020-08-18

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0301201)

作者简介: 王 可, 女, 1994 年生, 博士, 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: wk860223@126.com

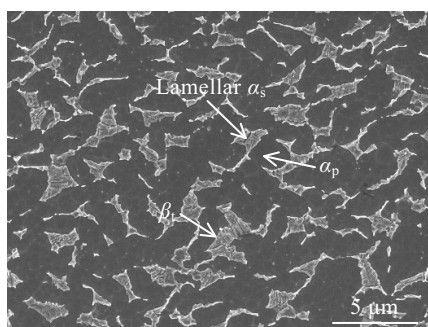


图1 Ti90 合金 Φ11 mm 棒材的原始显微组织

Fig.1 Original microstructure of Ti90 bar in size of Φ11 mm

表1 Ti90 合金的退火工艺制度

Table 1 Annealing processes of Ti90 alloy

Type	Treatment
Single annealing	650 °C/1 h, AC
	700 °C/1 h, AC
	750 °C/1 h, AC
	800 °C/1 h, AC
	850 °C/1 h, AC
	900 °C/1 h, AC
	930 °C/1 h, AC
	950 °C/1 h, AC
	900 °C/1 h, WC
	930 °C/1 h, WC
Double annealing	930 °C/1 h, AC+850 °C/1 h, AC
Triple annealing	930 °C/1 h, AC+850 °C/1 h, AC+650 °C/1 h, AC

Plus 分析软件对不同退火制度处理后试样显微组织中初生 α 相的含量和尺寸、 β 晶粒尺寸、次生 α 相含量和厚度、 β 相含量等数据进行统计。根据 GB/T 228.1—2010《金属材料拉伸试验第1部分: 室温试验方法》标准对试样进行室温拉伸性能测试, 拉伸试样尺寸见图2。每种热处理制度采用3根试样进行测试, 取其平均值为测试结果。

为测试不同微观组织试样在海水中的耐蚀性能, 使用 CS310 型电化学工作站对不同显微组织的试样进行电化学性能测试。腐蚀介质为室温常压下的 3.5% NaCl 溶液。采用三电极系统, 合金试样为工作电极

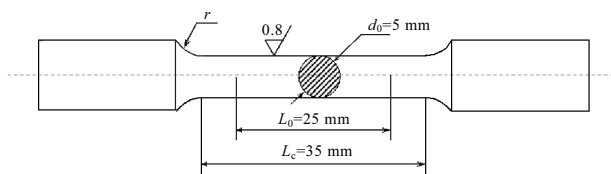


图2 Ti90 合金拉伸试样尺寸

Fig.2 Dimensions of Ti90 alloy tensile specimens

(WE), 饱和甘汞电极为参比电极 (RE), 铂片为辅助电极 (CE)。合金试样经牙托粉溶液封镶, 背面用金属导线连接, 整体仅留出 1 cm² 的暴露面积。该暴露表面首先打磨至 2000# 石英砂纸, 再经抛光去除表面划痕, 最后经乙醇超声清洗 5 min, 干燥后用于试验。电化学试验首先对合金试样进行开路电位测试, 待开路电位稳定后, 采用动电位扫描法测试极化曲线。扫描范围为 -2~2 V, 扫描速率为 1 mV/s。最后通过 Tafel 方法对极化曲线进行拟合分析。不同组织重复试验 3 次以保证测试结果的可靠性。

2 结果与讨论

2.1 热处理制度对 Ti90 合金显微组织的影响

2.1.1 退火温度对 Ti90 合金组织的影响

图3为 Ti90 合金试样在不同温度退火空冷后的 SEM 组织。在 650~750 °C 低温退火时, 随退火温度增加, α 和 β 两相均出现球化趋势, 合金组织更加均匀。实验所用棒材的成形经历了在 $\alpha+\beta$ 相区的轧制, 塑性变形使合金组织中的位错密度急剧增加, 同时部分变形能量被储存为应变能。因此, 低温退火时合金首先发生回复, 使合金中的变形储能部分释放, 进而促进原子扩散, 使位错密度降低。随退火温度继续升高, 原子扩散能力增强, 在畸变晶粒与无畸变晶粒内能差的驱动下, 再结晶发生, 变形晶粒逐渐变为无应变且具有低位错密度的等轴晶粒, 进一步释放变形储能。750 °C 退火空冷后, 组织中已发生明显再结晶。800 °C 退火时, α 和 β 晶粒进一步长大。850 °C 退火后, 部分 β 晶粒中开始析出细小的 α_s 片层, 形成 β_t , 合金的微观组织类型由全等轴组织向双态组织转变。进一步提高退火温度, 在 850~930 °C 中高温退火时, 随着退火温度的增加, α_s 的含量和尺寸均不断增加, 同时 α_p 的含量显著降低, 球化更加明显, 由等轴组织转变为双态组织。当退火温度超过相变点, 在 950 °C 退火时, 原有的 α 相完全转变为 β 相, 表现为 α_p 的完全消失, β 晶粒急剧长大, 冷却过程中有大量的片层 α_s 从 β 相中析出, 相同取向的 α_s 并列平行排布形成 α 束域, 残余 β 相 (β_r) 分布在不同的 α_s 片层之间, 且原始 β 晶界上析出晶界 α 相 (α_{GB}), 合金的显微组织由双态组织转变为片层组织。

表2对 750~950 °C 退火后合金显微组织的显微结构特征进行了系统的统计。可以看出, 在相变点以下, 随着退火温度的增加, $\alpha \rightarrow \beta$ 相变使组织中 α_p 相的含量逐渐降低, β_r 相或 β_t 相的含量则逐渐增加。同时 α_p 和 β 晶粒的尺寸均不断增大。在 750~800 °C 退火时, 组织中无 α_s 相析出, 而在 850 °C 以上退火时, β 相中开

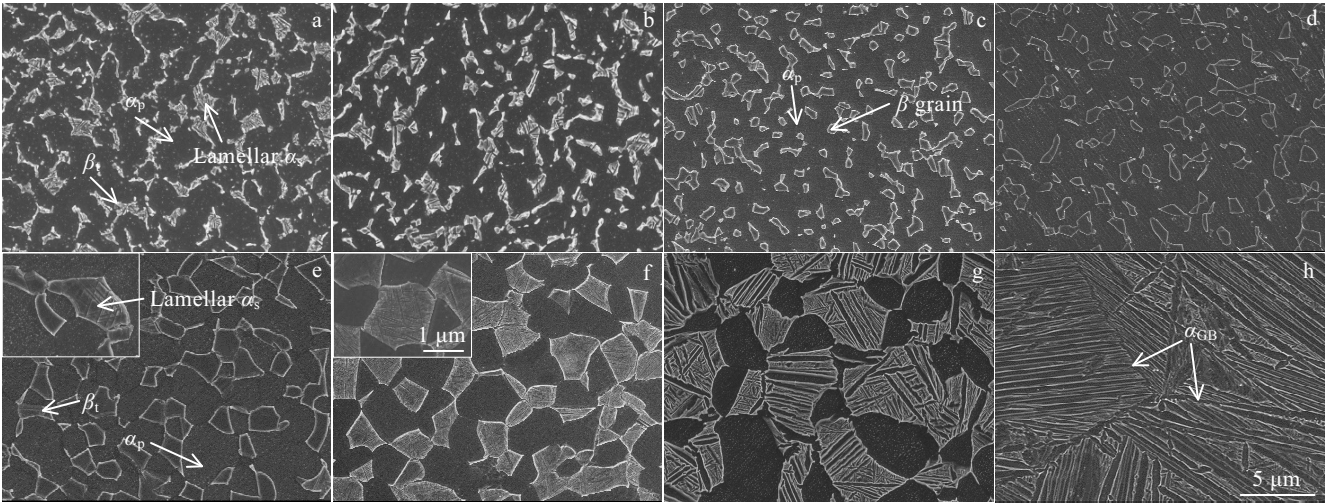


图 3 不同温度退火空冷后 Ti90 合金 SEM 显微组织

Fig.3 SEM images of Ti90 alloy after different temperatures annealing for 1 h and air-cooling: (a) 650 °C/1 h, AC; (b) 700 °C/1 h, AC; (c) 750 °C/1 h, AC; (d) 800 °C/1 h, AC; (e) 850 °C/1 h, AC; (f) 900 °C/1 h, AC; (g) 930 °C/1 h, AC; (h) 950 °C/1 h, AC

表 2 不同温度退火空冷后 Ti90 合金微观组织的多尺度组织特征参数统计

Table 2 Statistics of multi-scale microstructure parameters of Ti90 alloy after different temperatures annealing and air-cooling							
Annealing temperature/°C	Volume fraction of α_p /%	α_p size/ μm	β grain size/ μm	Volume fraction of β_t /%	Volume fraction of α_s /%	α_s width/ μm	Volume fraction of β /%
750	79.3	1.54 (0.82~2.27)	0.64 (0.34~1.08)	0	0	0	20.7
800	75.5	1.71 (0.81~2.98)	1.03 (0.54~2.00)	0	0	0	24.5
850	64.4	2.11 (0.81~4.30)	1.51 (0.70~2.32)	35.6	3.5	0.05 (0.03~0.08)	32.1
900	52.1	2.46 (1.05~4.79)	1.93 (0.87~3.55)	47.9	18.1	0.07 (0.05~0.10)	29.8
930	25.9	3.61 (1.59~6.19)	5.54 (2.20~9.70)	74.1	37.1	0.29 (0.18~0.49)	37.0
950	0	0	> 128	100	76.0	0.30 (0.16~0.48)	24.0

始析出片层状的 α_s 相，形成由 α_s 相和 β_t 相组成的 β 转变组织。随温度增加， β_t 中片层 α_s 相的含量和厚度也不断增加。在相变点以上 950 °C 退火， β 晶粒尺寸急剧增加，虽然 α_s 次生相长度随原始 β 晶粒尺寸增加而明显增加，但其厚度与 930 °C 退火相比并未明显增大。

值得注意的是，在 750 °C 退火空冷后，原始组织中不规则的 β_t 变为小的等轴 β 晶粒。这是由于低温退火时 α 相的平衡体积分数足够高，使 α 相沿 β/β 晶界渗透到再结晶的 β 片层中，从而导致了 β 晶粒的分离^[14]。同时自该温度退火后在 β 相中未观察到 α_s 片层，这是

由于 α_s 中的 α 稳定元素含量低于 α_p 相，故 α_s 更不稳定，在加热过程的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变中优先发生转变为 β 相。此外，退火温度也对 α_s 的析出行为有着明显的影响。在 750~800 °C 退火后， β 相中均未观察到 α_s 的析出，直至 850 °C 退火后，才能够从部分 β 晶粒中观察到细小的 α_s 片层。通常情况下，钛合金中 α_s 析出是由 β 相基体中稳定元素含量及冷却速度决定^[14]，因此退火温度主要从以下两方面影响 α_s 的析出：一方面是退火温度对合金元素再分配过程的影响，由钛合金的伪平衡相图^[14]可知，随着退火温度的升高，更多的 α 相转变

为 β 相, 合金元素的再分配导致高温 β 相中的 β 稳定元素含量降低, α 稳定元素含量升高, 从而降低了冷却过程中 β 相的稳定性, 促进了 α_s 片层在冷却过程中的析出; 另一方面则与冷却时间有关, 在相同的冷速下, 冷却时间由退火温度决定, 退火温度越高, 相对应的冷却时间就越长, 从而越有利于 α_s 的析出。

2.1.2 冷却速度对 Ti90 合金组织的影响

图 4 为 Ti90 合金在不同温度退火水冷后的显微组织。前文研究结果表明, 空冷时显微组织中 β_t 由片层 α_s 和 β_t 构成, 与 900 °C 相比, 提高退火温度后, 930 °C 退火空冷的显微组织中片层 α_s 粗化, 等轴 α_p 的体积分数明显降低, 尺寸则稍有增加。与空冷相比 (见图 3f 和 3g), 900 和 930 °C 水冷后的合金组织中 β_t 均由细针状马氏体 α' 相和 β_t 构成, 初生 α_p 相的尺寸和体积分数均有所降低; 相比于 900 °C, 930 °C 水冷后马氏体 α' 相的尺寸略有增加。

钛合金在冷却过程中发生由高温 β 相向低温 α 相的转变, 冷却速度可以通过影响 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变来影响合金最终的组织结构。以低冷速 (空冷) 冷却时, 合金元素可以进行充分的扩散, 从而使 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变以扩散的形式发生, 此时 β 相发生扩散转变析出片层状的 α_s 相; 此外, 冷速的降低也可以在一定程度上促进 α 稳定元素向 α_p 相的富集^[15], 从而使冷却过程中部分 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变以 α_p 相长大的形式发生, 表现为与水冷相比空冷后

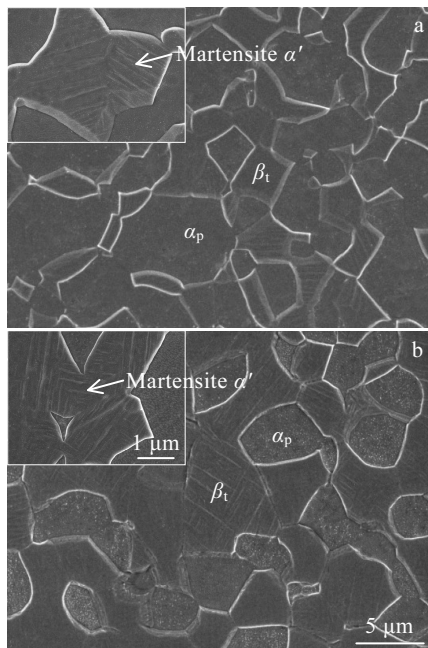


图 4 不同温度退火水冷后的 Ti90 合金 SEM 显微组织

Fig.4 SEM images of Ti90 alloy after 900 °C/1 h, WC (a) and 930 °C/1 h, WC (b)

显微组织中初生 α_p 相的尺寸和体积分数的提高。提高冷速 (水冷) 后, 冷却过程中合金元素的扩散难以进行, 导致 β 相的成分浓度基本不变, 但其晶体结构仍可发生快速的切变, 从而形成六方结构的过饱和固溶体, 即淬火马氏体 α' 相。冷却前 β 基体中的 β 稳定元素浓度是影响淬火马氏体 α' 相的形貌、尺寸及晶格参数的主要因素。提高退火温度后, 冷却前合金中 β 相内的 β 稳定元素浓度降低, 导致冷却时 β 相的稳定性降低, 从而降低了 β 相的体心立方晶格改组为 α' 相的六方晶格的阻力, 使转变所需的过冷度减小, M_s 和 M_f 点升高, 进而促进了 $\beta \rightarrow \alpha'$ 相转变的进行, 导致组织中淬火马氏体 α' 相粗化。

图 5 为 Ti90 合金不同温度退火后在不同冷却速度下的 XRD 图谱。可以看出, 合金空冷后的组织由 α 相和 β 相两相组成。与空冷相比, 水冷试样的 XRD 谱中出现了 α 相的 $(0002)_\alpha$ 和 $(10\bar{1}1)_\alpha$ 峰位的偏移, 黄森森等^[16]在 TC4 合金进行退火水冷时也发现了类似的

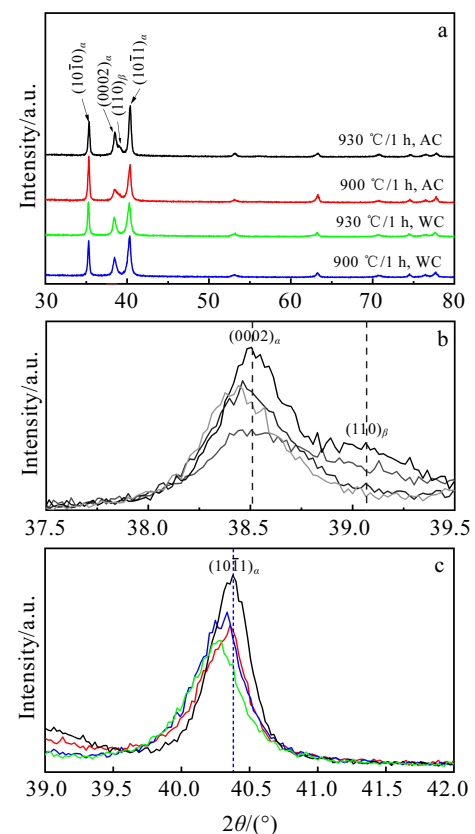


图 5 不同温度退火后不同冷却速度下 Ti90 合金的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of Ti90 alloy after different temperatures annealing and different cooling rates: (a) original XRD patterns, (b) enlarged view of original XRD pattern from 37.5° to 39.5°, and (c) enlarged view of original XRD pattern from 39.0° to 42.0°

现象,认为衍射峰的偏移与原始 β 晶粒内析出相的变化密切相关。结合图4中水冷后的显微组织形貌进行分析可以看出,提高冷速后, α' 相的析出应是导致XRD谱中 α 相(0002) $_{\alpha}$ 和(10 $\bar{1}$ 1) $_{\alpha}$ 峰发生偏移的主要原因。 α' 相虽具备与 α 相相同的密排六方型晶体结构,但是由于快冷时原始 β 相的成分浓度变化很小,在 α' 相中仍保留着与原始 β 相相当的 β 稳定元素浓度,合金元素的过饱和和固溶使 α' 相晶格参数与 α 相相比发生变化,从而导致了 α 相衍射峰的偏移。此外,水冷后 β 相的衍射峰强度也出现了明显减弱,空冷时可以在XRD谱中观察到(110) $_{\beta}$ 衍射峰,而水冷后则无法观测到该衍射峰。这一变化的主要原因在于水冷时 α' 相析出所需的晶格结构转变可以迅速发生,不易被冷却速度抑制^[17], $\beta \rightarrow \alpha'$ 的马氏体相变能够充分进行,导致 β 相近乎完全转变为 α' 相,从而使水冷后XRD谱中 β 相的(110) $_{\beta}$ 衍射峰强度显著降低。

2.1.3 多重退火对 Ti90 合金组织的影响

对 Ti90 合金分别进行 930 °C/1 h, AC、930 °C/1 h, AC+850 °C/1 h, AC 双重退火和 930 °C/1 h, AC+850 °C/1 h, AC+650 °C/1 h, AC 三重退火,退火后试样的显微组织如图 6 所示。可以看出,与 930 °C 单重退火相比,随退火次数的增加,组织中原始 β 晶粒不断长大, α_p 相的尺寸逐渐增加,尤其是在三重退火后,合金组织发生明显粗化,且在部分 β 晶界处可观察到沿原始 β 晶界析出的粗条状 α 相。此外,多重退火后在 β 相中析出的 α_s 相的形态和尺寸也发生了明显变化。930 °C 单重退火时, β_t 中的 α_s 相呈现出 2 种片层形态,

一种是贯穿 β 晶粒的粗片层,另一种是分布在交错的粗片层 α_s 之间的细片层 α_s 。其中,粗片层 α_s 大多呈平行排布,形成贯穿 β 晶粒的 α 束域,但也存在相互交错的独立片层,而细片层则多呈交错排布。双重退火后, α_s 均呈粗片层形态,宽度明显增加,长度仍贯穿了整个 β 晶粒。值得注意的是,在双重退火制度下,粗片层 α_s 之间的残余 β 相中进一步析出了细小致密的 α 相(α_{finer}),其宽度远小于粗片层 α_s 相;与双重退火相比,三重退火后的组织明显粗化, α_p 相的数量减少,但单个 α 晶粒明显增大, β 晶粒以及 β_t 内 α_s 和 α_{finer} 的尺寸也显著增加。以上研究结果表明,双重退火可以使残余的亚稳 β 相进一步进行 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变,析出更加细小 α 片层,但同时也导致原有的 α_s 长大粗化;在此基础上继续进行三重退火可以使双重退火中析出的细 α 片层进一步长大,强化组织中的 β_t ,但是 β 晶粒明显长大,原有的粗片层 α_s 也进一步粗化,不利于合金的强度和塑性,合金的力学性能取决于这两者的综合作用结果。

2.2 热处理制度对 Ti90 合金拉伸性能的影响

2.2.1 退火温度对合金拉伸性能的影响

图 7 为 Ti90 合金在不同温度退火空冷后的室温拉伸性能。在两相区退火时,随退火温度增加,合金的屈服强度和抗拉强度整体上呈下降趋势,断后伸长率和断面收缩率则呈上升趋势。 β 单相区退火后,合金的强度变化不大,但塑性急剧恶化。值得注意的是,当退火温度上升至 750 °C 时,强度随温度增加的降低幅度加大,断后伸长率明显提高;另外,在 850 °C 退火时,屈服强度和塑性较 800 °C 退火基本不变,但抗

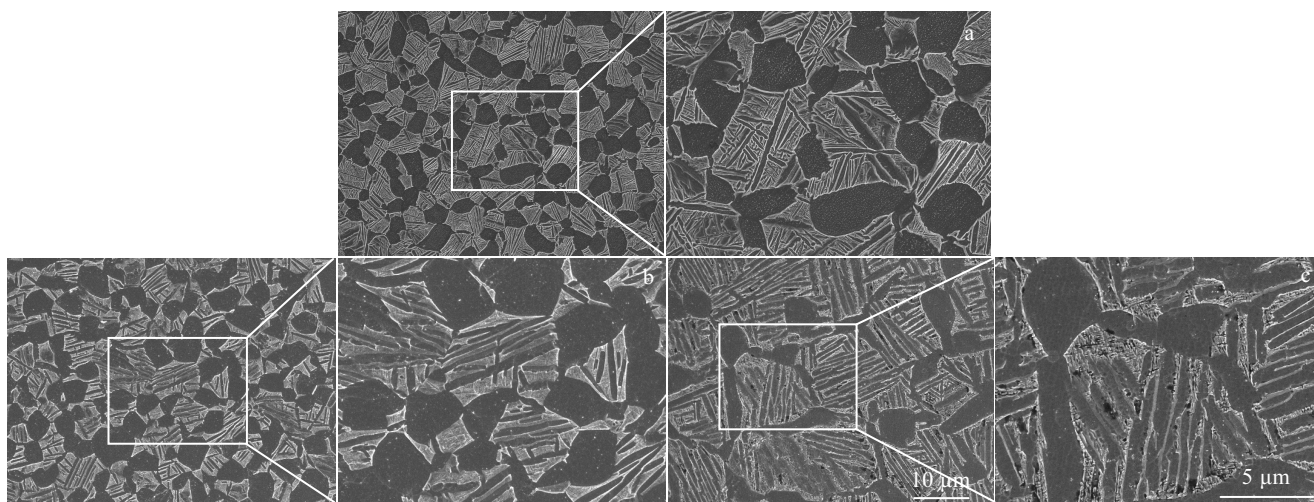


图 6 单重、双重及三重退火下 Ti90 合金的显微组织

Fig.6 Microstructures of Ti90 alloy after multiple annealing: (a) 930 °C/1 h, AC; (b) 930 °C/1 h, AC+850 °C/1 h, AC; (c) 930 °C/1 h, AC+850 °C/1 h, AC+650 °C/1 h, AC

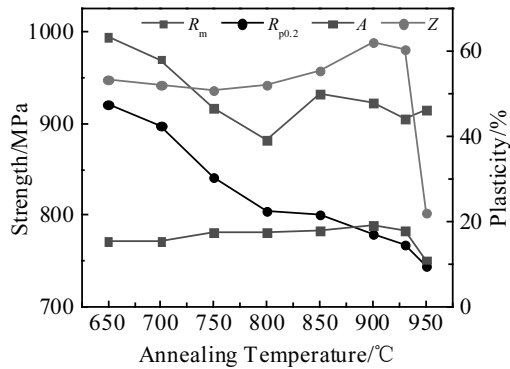


图7 不同温度退火空冷后 Ti90 合金的室温拉伸性能

Fig.7 Tensile properties of Ti90 alloy at room temperature after different temperatures annealing and air-cooling

拉强度却显著增加;最后,在 930 °C 退火时,合金的强度进一步降低,但塑性也有所下降。

退火温度对 Ti90 合金拉伸性能的影响分为 2 个阶段:第 1 阶段是在 800 °C 以下退火时,随退火温度升高,除发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变外,变形的组织中还会发生两相的回复及再结晶。其中,在 700 °C 以下退火时,主要发生回复,复杂组态的位错无法消除,因此,强度降低程度较小,塑性仅稍有提高^[18]。与此相比,750 °C 退火时合金的拉伸性能受以下两方面因素影响:首先,组织中 α 相和 β 相均发生明显再结晶,使合金强度降低,塑性提高;其次,由于 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的发生,组织中次生 α_s 片层溶解,使 β 相软化,导致强度进一步下降,塑性进一步提高。因此,提高退火温度至 750 °C 后,材料的强度和塑性发生了更为明显的变化。与 750 °C 退火相比,800 °C 退火时 α_p 和 β_t 尺寸的增加抑制了合金塑性的上升趋势,并使其强度进一步降低至最小值。

第 2 阶段是在 800 °C 以上退火时,退火温度主要通过直接影响 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变改变组织中 α_p 相的形态及比例和间接影响冷却过程中由 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变引起的 α_s 相的析出行为对合金的力学性能产生影响。在拉伸过程中,塑性变形首先在等轴 α_p 相的个别晶粒中以滑移开始,随着变形程度的增加,滑移占据越来越多的 α_p 晶粒,并向周围的 β_t 扩展,等轴 α_p 晶粒的存在有利于减小滑移带间距,降低晶界处的位错塞积,从而推迟空洞的形核和发展,加大断裂前合金可承受的变形程度,起到改善合金塑性的作用^[19-21]。随退火温度升高,开始时合金组织中 α_p 相的含量虽有所降低但仍保持着相当大的数值,此时 α_p 相在形态上明显等轴化,提高了材料变形的协调性,从而改善了合金的塑性;但是当退

火温度升高至 930 °C 后,组织中 α_p 的含量出现明显下降,这使塑性变形在 α_p 中的滑移程度降低,滑移带的间距增加,易出现微区变形不均匀,导致塑性值出现降低。此外在合金的强度变化上,由于在包含等轴 α_p 和 β_t (片层 α_s) 成分的微结构中,滑移起始于等轴 α_p ,屈服应力不受 β_t 成分的影响只与等轴 α_p 相有关^[22],因此在 850 °C 退火后,虽然片层 α_s 的析出起到强化 β 基体的作用,提高了抗拉强度,但由于 α_p 相含量较高且变化较小,屈服强度基本保持不变。继续提高退火温度后, β_t 中 α_s 片层和 α 束域的尺寸逐渐增加,使得 α_s 的强化效果有所减弱,合金强度稍有降低。950 °C 单相区退火后,组织中初生 α_p 相完全消失,形成原始 β 晶粒显著粗化的片层组织,在具有相同惯习面的 α 束域中,位错可以轻易穿过平行的 α 片层,易出现粗滑移带和微区变形不均匀,促进空洞形核和发展,造成了其塑性的急剧恶化^[21]。

2.2.2 冷却速度对合金拉伸性能的影响

Ti90 合金退火后在不同冷却速度下的室温拉伸性能如图 8 所示。可以看出,冷却速度对合金强度影响较大,对塑性的影响很小。与空冷相比,水冷时 900 和 930 °C 退火后合金试样的屈服强度和抗拉强度均有明显的提高。900 °C 退火时合金的断后伸长率稍降,断后收缩率基本不变,而 930 °C 退火时,断后伸长率和断后收缩率反稍有增加,但整体上水冷后塑性变化不大。

冷却速度提高后合金力学性能上的变化与冷却过程中 $\beta \rightarrow \alpha$ 相的转变方式和转变程度有关。在钛合金中当冷却速度快到一定程度时将发生非扩散性相变,受 β 稳定元素含量的影响生成不同的亚稳过渡相^[14],前面已通过 SEM 在合金的水冷组织中观察到了这种亚稳相即针状 α' 相的析出(图 4)。一方面, α' 相具有六方晶体结构,相当于过饱和固溶的 α 相,合金元素的过饱和固溶对析出相本身起到了一定的固溶强化作用。另一方面,空冷时,对于 β_t 内析出的片层 α_s 相,虽然 α/β 界面为非共格界面,但是 α 束域中平行取向的 α 相中的滑移系与相邻 β 相中的滑移系呈完全平行或小角度差异关系,因此在同一 α 束域中的 α/β 相界面对滑移传递的阻碍作用很小^[14],所以此时 β_t 中位错的有效滑移长度主要由 α 束域的尺寸决定。而水冷后滑移长度则受限于单个 α' 片层的尺寸,水冷后细小的针状 α' 相析出显著减小了位错在 β_t 中的有效滑移长度和组织微区变形不均匀程度,从而在强化合金的同时也保证了合金的塑性。

2.2.3 多重退火对合金拉伸性能的影响

图 9 中给出了多重退火后 Ti90 合金的室温拉伸性

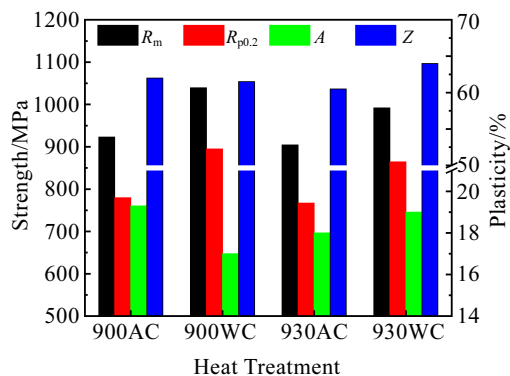


图 8 不同温度退火后不同冷却速度下 Ti90 合金的室温拉伸性能
Fig.8 Tensile properties of Ti90 alloy at room temperature after different temperatures annealing and different cooling rates

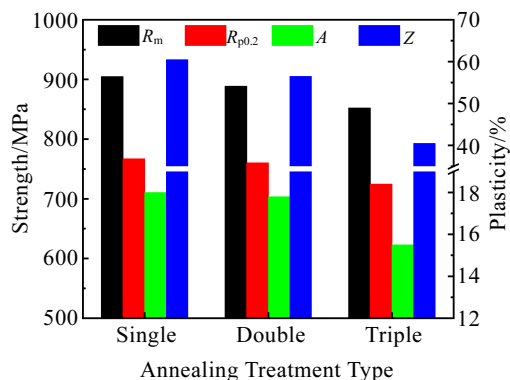


图 9 多重退火后 Ti90 合金的室温拉伸性能
Fig.9 Tensile properties of Ti90 alloy after multiple annealing

能。与 930 °C/1 h, AC 单重退火相比, 930 °C/1 h, AC+850 °C/1 h, AC 双重退火和 930 °C/1 h, AC+850 °C/1 h, AC+650 °C/1 h, AC 三重退火处理后材料的强度和塑性均逐步降低。双重和三重退火制度选用的目的在于使残余 β 相中进一步析出细小的片层 α 相, 形成双片层微结构, 从而起到保持塑性, 强化合金的作用, 而在对 Ti90 合金的热处理中, 这一目的却并未达到, 反而对合金的性能产生了不利的影响。由前文分析可知, 经双重退火及三重退火处理后, 合金的微观

组织结构发生了明显的晶粒长大和条状次生 α 相的粗化, 抵消了与残余 β 基体中细小杂乱析出的次生 α 相的强化作用, 这应是合金的强度和塑性均明显降低的主要原因。

2.3 不同组织 Ti90 合金的腐蚀行为

分别对 Ti90 合金进行 700、900、930 和 950 °C 空冷退火, 得到 4 种不同的显微组织 (图 3b、3f、3g、3h), 其初生 α 相含量分别为 80.9%、52.1%、25.9% 和 0%, 为方便分析依次编号为 A80、A50、A25 和 A0, 对各个显微组织对应的组成相含量进行统计, 结果如表 3 所示。

4 种显微组织的 Ti90 合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线如图 10 所示。4 种组织的合金在 3.5% NaCl 溶液中均表现出了钝化行为, 且钝化电流密度很小, 这说明 Ti90 合金在 3.5% NaCl 溶液中具有较好的耐蚀性。A80、A50 和 A25 试样的阳极极化曲线变化趋势相近, 随着扫描电位的增加, 均呈现出钝化-活化-再钝化的变化趋势。在电压值达到 -1 V 附近时, 3 种组织的 Ti90 试样都进入了钝化区, 说明合金很快就在表面形成了一层稳定的钝化层。随后, 在 -0.8 V 附近出现一小段活化区, 这时, 电子透过氧化层发生迁移, 钝化层被部分溶解。当电压高于 -0.5 V 后, 这 3 种试样都维持钝化状态, 随着电压的增加, 电流密度基本保持稳定不变。与此不同, 当扫描电压超过其自腐蚀电位后, A0 试样直接进入并一直维持在钝化状态, 未出现活化现象。采用 Tafel 法对图 10 中的极化曲线进行拟合, 结果如表 4 所示。其中 B_a 和 B_c 分别为阳极和阴极的 Tafel 斜率, I_{corr} 为腐蚀电流密度, E_{corr} 为腐蚀电位, 同时根据拟合结果计算年腐蚀速率。可以看出, 随着退火温度的增加, Ti90 合金的 I_{corr} 减小, E_{corr} 增加, 腐蚀速率降低。但是当退火温度超过相变点, 组织转变为片层组织后, 合金的 I_{corr} 增加, E_{corr} 降低, 腐蚀速率增加。4 种微观组织的 Ti90 合金的耐蚀性由强到弱排序依次为 A25>A50>A80>A0, 表现为双态组织>等轴组织>片层组织。Atapour 等^[23]在对 TC4 合金显微组织与腐蚀行为关系的研究中也得出了相似的结果。

表 3 用于腐蚀行为测试的 Ti90 合金的 4 种不同显微组织的相组成

Table 3 Phase composition of four different microstructures of Ti90 alloy for corrosion test (volume fraction, $\phi/\%$)

Sample	α_p	β_t	α_s	β_r	α
A80	80.9	19.1	5.5	13.6	86.4
A50	52.1	47.9	18.1	29.8	70.2
A25	25.9	74.1	37.1	37.0	63.0
A0	0	100	76.0	24.0	76.0

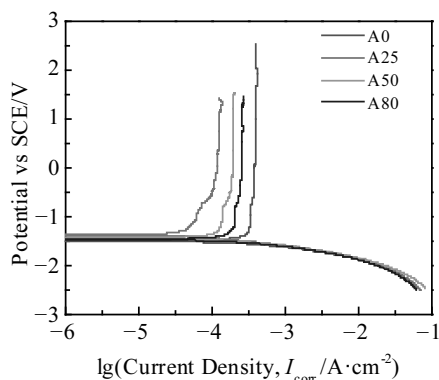


图 10 不同显微组织的 Ti90 合金的动电位极化曲线

Fig.10 Potentiometric polarization curves of Ti90 alloy with different microstructures

表 4 不同显微组织的 Ti90 合金的电化学腐蚀性能

Table 4 Electrochemical corrosion properties of Ti90 alloy with different microstructures

Sample	B_a/mV	B_c/mV	$I_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	E_{corr}/V	Corrosion rate/ $mm \cdot a^{-1}$
A80	77.165	55.044	40.125	-1.4772	0.778 97
A50	76.711	59.328	29.873	-1.4467	0.579 94
A25	84.626	43.167	10.544	-1.3891	0.091 99
A0	73.457	63.096	61.607	-1.5136	0.984 81

元素的再分配行为,从而减小 β_t 和 α_p 之间的成分差异。因此,在等轴组织中与 A80 相比,提高退火温度后得到的 A50 中 β_t 和 α_p 之间的成分差异明显减少,合金组织中元素分配更加均匀,这使得 β_t 和 α_p 之间的电位差减小,从而抑制了组织中腐蚀微电池的形成,有利于提高合金耐蚀性。对于更高温度退火得到的双态组织 A25,该作用更为显著。另外,相比于 A80, A50 和 A25 中 α_p 含量的降低也有利于减少组织中 α_p 与 β_t 之间微腐蚀原电池的数量; α_p 与 β_t 尺寸的增加也使两者之间的界面数量有所减少,进一步改善了合金的抗腐蚀性能^[24]。

与等轴和双态组织不同,片层组织 A0 主要由 α_s 和 β_r 片层组成,腐蚀原电池反应主要在相邻的条状 α_s 和 β_r 之间发生。由于片层组织 A0 形成的退火温度已超过相变点,合金微观组织中 α 相在高温下完全转变为 β 相, β 晶粒尺寸显著增加,大 β 晶粒晶界处析出 α_{GB} , β 晶粒内部细片层 α_s 充分析出,其宽度与 A25 中的 α_s 相相当,但长度却明显增加(图 3 和表 2),这些变化显著增加了合金显微组织中的 α/β 相界面数量。由于界面是腐蚀发生的薄弱区域,其数量的增加应是合金的耐蚀性降低的主要原因。此外, A0 中 β_r 中的 β 稳定元素含量明显要高于前三者中 β_t 中的 β 稳定元素

在钛合金中, α 与 β 区域之间的成分差异使组织中相邻的两相在腐蚀介质中存在电位差,导致两相间发生有害的微腐蚀原电池反应,加速合金的腐蚀,其反应强烈程度受相邻各相自身的成分和各相之间有效界面面积的影响^[24];此外,晶界、相界等界面处由于缺陷密度高、杂质偏析、两侧氧化膜形成速度不同等原因往往作为高能量位置发生优先腐蚀,不利于合金耐蚀性能^[24-26]。因此,对于固定成分的 Ti90 钛合金,其腐蚀行为主要由组织中合金元素在 α 和 β 两相中的分配均匀性及 α/β 相界面的数量和分布决定。

等轴和双态组织分别对应的 A80、A50 和 A25 试样是由 Ti90 合金在两相区不同温度退火获得,三者均由 β_t 和 α_p 组成。由钛合金相图和相关研究结果^[13,15,23,27]可知,提高退火温度可以影响 α 与 β 相的比例和合金

含量,因为后者实质上是 β_t 中 β 与 α 相中 β 稳定元素浓度的均值。而且从表 3 可以看出, A0 中 β 相含量降低,而高温退火过程中 β 稳定元素向 β 相偏析,这也导致片层组织中 β_t 相中 β 稳定元素浓度增加,从而导致相邻片层 β 相与 α 相之间的成分差异增加,微腐蚀原电池反应加剧,合金的腐蚀恶化。同时,显著增大的 β 晶粒也不利于合金的耐蚀性,粗大的晶粒易引发晶间腐蚀,并且严重时会导致晶粒直接腐蚀表面脱落,显著增加合金的腐蚀速率^[28]。上述原因共同导致了片层组织 A0 耐蚀性的降低。

在 Ti90 合金中 Al 为 α 稳定元素, Sn、Zr 为中性元素, Mo、V、Nb 为 β 稳定元素,虽然目前已有大量关于这些合金化元素对钛合金腐蚀行为影响的研究,但其结果往往随合金显微组织和成分因素的不同而发生变化,一些研究^[29-33]发现, β 稳定元素的添加有利于提高 β 相的表面钝化膜的稳定性,造成 α 相的优先腐蚀;但也有另外一些研究发现,V 的添加会在最外表面形成钒的氧化物,降低钝化膜的稳定性^[13,23];1% Mo 的添加反而对耐蚀性能不利,造成 β 相的优先腐蚀^[33]。因此,要想彻底掌握 Ti90 合金的腐蚀行为必须针对其在腐蚀过程中具体的钝化膜比例及成分变化及其腐蚀缺陷的形核与发展机制进行更为系统的研究。

3 结 论

1) Ti90 合金两相区退火时, 随退火温度升高, 组织中初生等轴 α 相 (α_p) 体积分数减少, 次生 α 相 (α_s) 增多且发生粗化, 合金强度降低, 塑性提高。 β 单相区退火后空冷, 组织中原始 β 晶粒粗大, 且有晶界 α 相析出 (α_{GB}), 合金塑性急剧下降; β 单相区退火后水冷, β 晶粒内部析出细针状 α' 马氏体相, 显著提高了合金强度, 同时保持了较好的塑性。

2) 采用双重退火和三重退火工艺后, 显微组织中 α_s 片层逐步粗化, α_p 和 β_1 尺寸明显增大, 显微组织的明显粗化导致合金强度和塑性同时降低。

3) 不同显微组织的 Ti90 合金在 3.5% NaCl 溶液中均表现出钝化行为, 且钝化电流密度小, 耐蚀性较好。各组织间耐蚀性的差异主要由组织中合金元素在 α 和 β 两相中的分配及 α/β 相界面的数量和分布决定。耐蚀能力由强到弱依次为双态组织 > 等轴组织 > 片层组织。

参考文献 References

- [1] Jia Hong(贾 翊), Lu Fusheng(逯福生), Hao Bin(郝 斌). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2020, 37(3): 33
- [2] Jiang Hong(江 洪), Chen Yayang(陈亚杨). *Advanced Materials Industry*(新材料产业)[J], 2018(12): 11
- [3] Xia Shenlin(夏申琳), Wang Gang(王 刚), Yang Xiao(杨 晓) *et al.* *Metal Working*(金属加工)[J], 2016(19): 40
- [4] Oryshchenko A S, Gorynin I V, Leonov V P *et al.* *Inorganic Materials: Applied Research*[J], 2015, 6(6): 571
- [5] Yang Yingli(杨英丽), Luo Yuanyuan(罗媛媛), Zhao Hengzhang(赵恒章) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 538
- [6] Zhao Yongqing(赵永庆). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2014, 33(7): 398
- [7] Puja Y, Kuldeep K S. *Materials Today: Proceedings*[J], 2020, 26: 2546
- [8] Yue Ke, Liu Jianrong, Zhu Shaoxiang *et al.* *Materialia*[J], 2018(1): 128
- [9] Wang Jian, Lin Xin, Wang Meng *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2020, 776: 139 020
- [10] Shashank S, Vivek B. *Materials Letters*[J], 2020, 267: 127 532
- [11] Li Jiaqiang, Lin Xin, Guo Pengfei *et al.* *Corrosion Science*[J], 2018, 142: 161
- [12] Lu Jinwen, Ge Peng, Li Qian *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 727: 1126
- [13] Yang Yahui, Xia Chaoqun, Feng Zhihao *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 101: 56
- [14] Lütjering G, Williams J C. *Titanium*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2007: 202
- [15] Huang Sensen, Zhang Jinhu, Ma Yingjie *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 791: 575
- [16] Huang Sensen(黄森森), Ma Yingjie(马英杰), Zhang Shilin(张仕林) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(6): 741
- [17] Zhang Zhu(张 翥), Wang Qunjiao(王群骄), Mo Wei(莫 畏). *Metallography and Heat Treatment of Titanium*(钛的金属学和热处理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 48
- [18] Pan Jinsheng(潘金生), Quan 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: 512
- [19] Huang L J, Geng L, Li A B *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 489(1-2): 330
- [20] Shi Xiaohui, Zeng Weidong, Long Yu *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 727: 555
- [21] Zhou Y G, Zeng W D, Yu H Q. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 221(1): 58
- [22] Banerjee D, Williams J C. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(3): 844
- [23] Atapour M, Pilchak A, Frankel G S *et al.* *Corrosion*[J], 2010, 66(6): 65 004
- [24] Levy M, Sklover G N. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1969, 116(3): 323
- [25] He X, Nol J, Shoesmith D. *Corrosion*[J], 2004, 60(4): 378
- [26] Codaro E N, Nakazato R Z, Horovistiz A L *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2003, 341(1-2): 202
- [27] Huang Shixing, Zhao Yongqing, Yu Jiashi *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 826: 154 128
- [28] Ralston K, Birbilis N. *Corrosion*[J], 2010, 66(7): 75 005
- [29] Capela M V, Acciari H A, Capela J M V *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 465(1-2): 479
- [30] Mohan L, Anandan C, Grips V K W. *Applied Surface Science* [J], 2012, 258(17): 6331
- [31] Wang Qianzhi, Zhou Fei, Zhou Zhifeng *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 112: 603
- [32] Pham M T, Zyganow I, Matz W *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1997, 310(1): 251
- [33] Atapour M, Pilchak A L, Shamanian M *et al.* *Materials & Design*[J], 2011, 32(3): 1692

Effect of Heat Treatment on Microstructures and Properties of Ti90 Alloy

Wang Ke^{1,2}, Zhao Yongqing^{1,2}, Jia Weiju², Hou Zhimin³, Li Silan², Mao Chengliang²

(1. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

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

(3. Western Titanium Technologies Co., Ltd, Xi'an 710201, China)

Abstract: The effects of annealing temperature, cooling rate and multiple annealing processes on microstructures, tensile properties and corrosion behavior of a new near- α titanium alloy-Ti90 were comparatively investigated. The results show that when specimens are annealed in the $\alpha+\beta$ phase region, as the annealing temperature increases, the deformed structure gradually spheroidizes with a decreasing fraction of primary α phase (α_p) and an increasing fraction of β -transformation structure (β_t), and the secondary α phase (α_s) precipitates and coarsens gradually. These changes result in the reduced strength and improved plasticity. When specimens are annealed, followed by air cooling, in the single β phase zone, a fine lamellar microstructure with fairly coarse original β grains is obtained, which results in a sharp decrease in the plasticity of the alloy. After water-cooling, the acicular α' martensite phase precipitates inside β grains, which significantly improves the strength while maintaining good plasticity. With multiple annealing, the size of α_p and β_t increases, and α_s coarsens, leading to a simultaneous decrease in the both strength and plasticity. The polarization curve test results show that samples with four different microstructures all exhibit passivation behavior in 3.5% NaCl (mass fraction) solution with low passivation current densities, implicating a good corrosion resistance of Ti90 alloy. The corrosion resistance of different microstructures is in the order of bimodal microstructure>equiaxed microstructure>lamellar microstructure.

Key words: near- α titanium alloy; microstructure; mechanical properties; heat treatment; polarization curve

Corresponding author: Zhao Yongqing, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, E-mail: trc@c-nin.com