

退火温度对 Gr.4 纯钛薄板微观结构及力学性能的影响研究

俞翔, 袁秦峰, 周青智, 梁必成, 陈岩, 刘涛

(浙江申吉钛业股份有限公司, 浙江 湖州 313306)

摘要: 对冷轧后的 Gr.4 纯钛薄板进行不同温度的退火处理, 利用电子背散射衍射技术 (EBSD) 分析其晶粒尺寸、晶界分布、位错密度和微结构, 并讨论它们与力学性能之间的关系。结果表明: 在 740、780、820 °C 退火温度下, Gr.4 纯钛薄板的晶粒尺寸差别不大; 退火后可能存在 10.53°、60°、60.83°、63.26°、90° 5 种 α/α 取向差角度, 并且表现出随机性; α 晶粒内的位错密度随着过冷度的上升而变小; 在 780 °C 退火条件下, 呈现出最强的 $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ 织构, 即 Ti 原子最密排方向, 其抵抗位错滑移的能力最强, 因而强度最大, 且强塑性匹配较好。

关键词: Gr.4 纯钛; 薄板; 退火热处理; 微观结构; EBSD

中图分类号: TG166.5; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2024)04-017-06

Influence of Annealing Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Gr.4 Pure Titanium Sheet

Yu Xiang, Yuan Qinfeng, Zhou Qingzhi, Liang Bicheng, Chen Yan, Liu Tao

(Zhejiang Shenji Titanium Industry Co., Ltd., Huzhou 313306, China)

Abstract: The cold-rolled Gr.4 pure titanium sheet was annealed at different temperatures, and its grain size, grain boundary distribution, dislocation density, and micro-texture were analyzed in association with mechanical properties by using EBSD (electron backscattering diffraction). The results show that the grain size slightly varies with the annealing temperatures of 740, 780, 820 °C. There may be five unique α/α orientation differences of 10.53°, 60°, 60.83°, 63.26° and 90° after annealing, and the misorientation angles of five unique α/α grain boundaries display a random distribution. The intragranular dislocation density of α grains decreases with increasing under-cooling temperatures. The sample exhibits a strong $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ fiber texture when annealed at 780 °C. This is consistent with the close-packed direction of Ti atoms, indicating the best capability to resist the Ti atom slipping, resulting in the highest strength and good strength plasticity matching.

Key words: Gr.4 pure titanium; sheet; annealing heat treatment; microstructure; EBSD

钛及钛合金具有密度小、比强度高、高温蠕变性能好、热膨胀系数低、耐腐蚀等特点, 广泛应用于航空航天、石油化工、生物医疗等领域^[1-2]。室温下工业纯钛为单相合金, 不能通过热处理强化, 通常依靠固溶强化提高其力学性能, 其中 Fe 作为代位原子、O 作为间隙原子强化, 且后者的强化效果更为显著^[3-4]。Gr.4 工业纯钛是基于 Gr.1 添加 Fe (质量分数 $\leq 0.5\%$)、O (质量分数 $\leq 0.4\%$) 强化后设计出的一种钛材^[5], 而其铸锭一般为粗大的柱状铸造组织, 力学性能差, 影响其使用, 因此需要进行锻造、轧制等变形加工和退火

处理, 以获得理想的组织形态, 并提升性能。钛合金板材制备是通过外力压延和热处理得到具有满足目标要求几何外形和力学性能板材的过程。

室温下, 纯钛是一种密排六方结构金属 (hcp), 其晶格结构对称性较低, 滑移系较少, 在变形加工过程中极易形成强烈的织构^[6]。织构导致的各向异性对纯钛的力学性能有着非常大的影响^[7], 为了控制纯钛的性能, 研究其热处理过程与力学性能的相关性具有重要的意义。热变形能够诱发材料晶体结构变化, 呈现变形织构特征, 变形后的晶体再经退火处理发生重新再结晶, 再结晶晶粒的形核会受到变形织构的影响^[8]。冷轧退火处理后的钛板具有较强的各向

收稿日期: 2024-04-09

通信作者: 刘涛 (1981—), 男, 正高级工程师。

异性,相变处理可明显降低其织构强度,且织构类型也会发生明显变化^[9]。徐国富等^[10]研究了冷轧工业纯钛的退火再结晶行为,发现在晶粒长大的初始阶段,织构变化显著,随着晶粒的长大和退火时间的延长,织构变化越来越慢。虽然科研工作者对纯钛的退火处理过程积累了一些经验,但纯钛的织构较为特殊,其密排六方结构在变形过程中产生的织构很难通过一般工艺消除^[11]。当前,针对钛的研究主要集中在再结晶初始阶段的相变及微结构方面^[12-13],有关冷轧处理后退火温度对纯钛板材再结晶织构影响的研究较少,对于微观结构与织构的演变关系、织构对力学性能的影响还需要进一步研究。为此,通过电子背散射衍射技术(EBSD)等手段,从微观方面系统研究冷轧 Gr.4 纯钛薄板在退火过程中织构的演化规律,并对薄板进行拉伸性能测试,分析织构类型和分布对其各向异性的影响机制,以期对 Gr.4 纯钛薄板的加工应用提供理论指导。

1 实验

实验材料为浙江申吉钛业股份有限公司采用冷轧工艺生产的 3.0 mm 厚 Gr.4 纯钛薄板,其加工流程为:板坯在 830 °C 热轧至 4.6 mm,碱酸洗并修磨后在 700 °C 进行半成品退火,再冷轧至 3.0 mm 厚。采用 SPECTRO BLUE ICP 光谱仪分析金属元素含量,采用 ELTRA ONH-2000 测量 O、N、H 元素含量,采用 ELTRA CS-800 碳分析仪测量 C 元素含量,得到 Gr.4 纯钛薄板的化学成分如表 1 所示。由表 1 可知,其成分均满足 GB/T 3620.1—2016 要求,且 O 元素质量分数接近国标规定的上限值。

表 1 Gr.4 纯钛薄板的化学成分 (w%)

Table 1 Chemical composition of Gr.4 pure titanium sheet

Fe	O	N	H	C	Ti
0.2591	0.3804	0.0149	0.002	0.0135	Bal.

采用箱式退火炉对 Gr.4 纯钛薄板进行退火热处理,退火温度分别为 740、780、820 °C,保温 30 min,空冷至室温。从退火后的薄板上切取金相试样和拉伸试样。金相试样经磨抛后,用氢氟酸、硝酸、水混合试剂浸蚀。利用 Zeiss AX10 光学显微镜进行金相组织观察。扫描电子显微镜(SEM)试样需进行机械和电解抛光处理,电解抛光所用的溶液为体积比 1:9 的高氯酸+甲醇溶液,抛光时间为 20 s。利用赛默飞 Apreo 2 S 场发射扫描电子显微镜分析样品微观结构,用牛津 C-Swift+EBSD 探头获取样品数据信息,并对样品织构、晶粒尺寸、晶界分布、位错密度、微织构进行

分析。

采用 MTS 电子万能材料试验机进行室温拉伸性能测试,拉伸试样尺寸和测试方法按照 ASTM E8/E8M—2016a 《金属材料拉伸试验方法》标准。拉伸机最大载荷为 300 kN,应变速率第一段控制为 0.005 mm/mm/min,第二段控制为 0.4 mm/mm/min;引伸计标距为 50 mm,量程为 10 mm,准确度等级为 0.5 级,测量误差为 0.18%。

2 结果与分析

2.1 退火组织

图 1 为冷轧 Gr.4 纯钛薄板经不同温度退火后的金相组织。从图 1a 可以看出,Gr.4 纯钛薄板经过冷轧变形后,组织中会存在以位错为主的晶体缺陷,这使得变形钛板内残留了一定的储存能,并成为再结晶的驱动力^[4]。图 1b~1d 分别为 Gr.4 纯钛薄板在 740、780、820 °C 退火后的金相组织,可以看出样品退火后组织均呈现明显的等轴晶粒,晶界清晰,且均匀分布,说明样品发生了完全再结晶,冷轧后的拉长带状晶粒完全消除。此外,3 组样品中均可观察到 α 晶粒间的晶间 β 相(图 1 中 α 晶粒间较黑较粗的组织),这是因为 Gr.4 纯钛中掺入了 0.26% (质量分数)的 Fe 元素作为 β 稳定元素,在室温下保留了少量的 β 相。在 740~820 °C 退火温度下,平均晶粒尺寸差异不大(晶粒直径介于 10~20 μm 之间)。这是由于退火温度范围较小,作为晶粒长大驱动力的晶界能、 α 晶粒内部残留的应变能变化不大,故没有形成明显的差异。

2.2 微观结构

采用 EBSD 扫描样品横截面的中部,扫描区域为 200 μm × 160 μm ,步长 0.2 μm ,利用牛津 AZTEC CRYSTAL 软件统计样品的晶体学信息,得到如图 2 所示的 α 晶粒取向分布图及核平均取向差(KAM)。由于晶间 β 相的比例非常低,且尺寸较小,故 EBSD 扫描过程中忽略其相标定,该实验策略不影响对样品 α 相尺寸、晶界及其晶粒内部点阵畸变分析。从图 2a~2c 可以看出,3 组样品组织均为典型的 α 型钛合金退火后的等轴晶,晶粒取向(不同颜色代表取向不同的晶粒)呈多样性分布;3 组样品均呈现较大比例的 {0001} 取向(红色晶粒),表明在 740~820 °C 退火温度下,退火过程中 α 晶粒在趋于基面 {0001} 取向有较快的生长速率,这与轧制过程中形成的柱面织构({10 $\bar{1}$ 0} // 轧面 // 密排面, <11 $\bar{2}$ 0> // 轧向 // 密排方向)明显不同。

2.2.1 晶粒尺寸

针对上述 EBSD 扫描数据,将大角度晶界(>10°)且像素点大于 50 (对应 α 晶粒面积为 2 μm^2)的晶粒

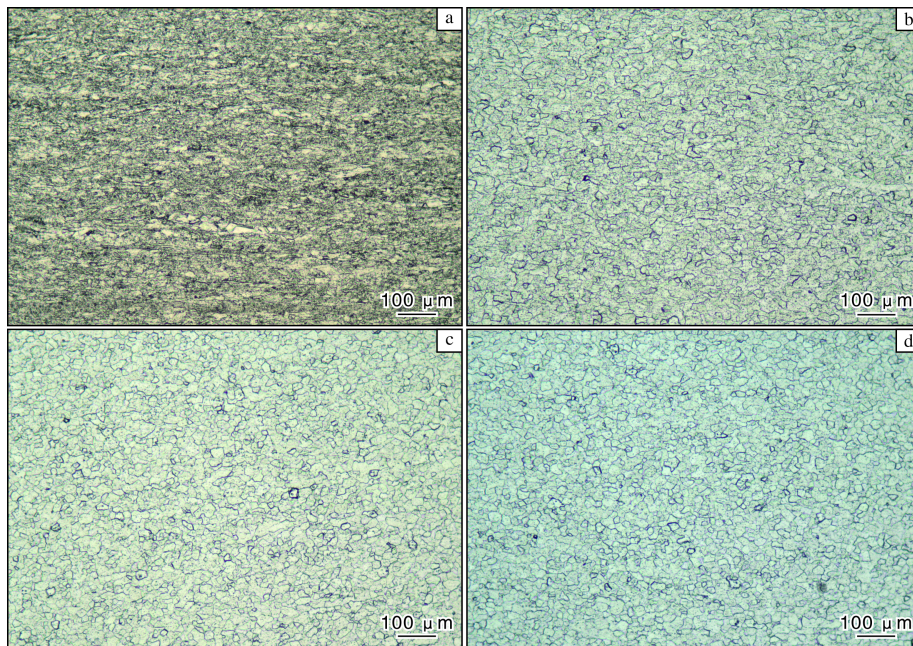


图 1 冷轧 Gr.4 纯钛薄板经不同温度退火后的金相组织

Fig.1 Metallographic structures of cold-rolled Gr.4 pure titanium sheet after annealing at different temperatures: (a) as cold-rolled; (b) 740 °C; (c) 780 °C; (d) 820 °C

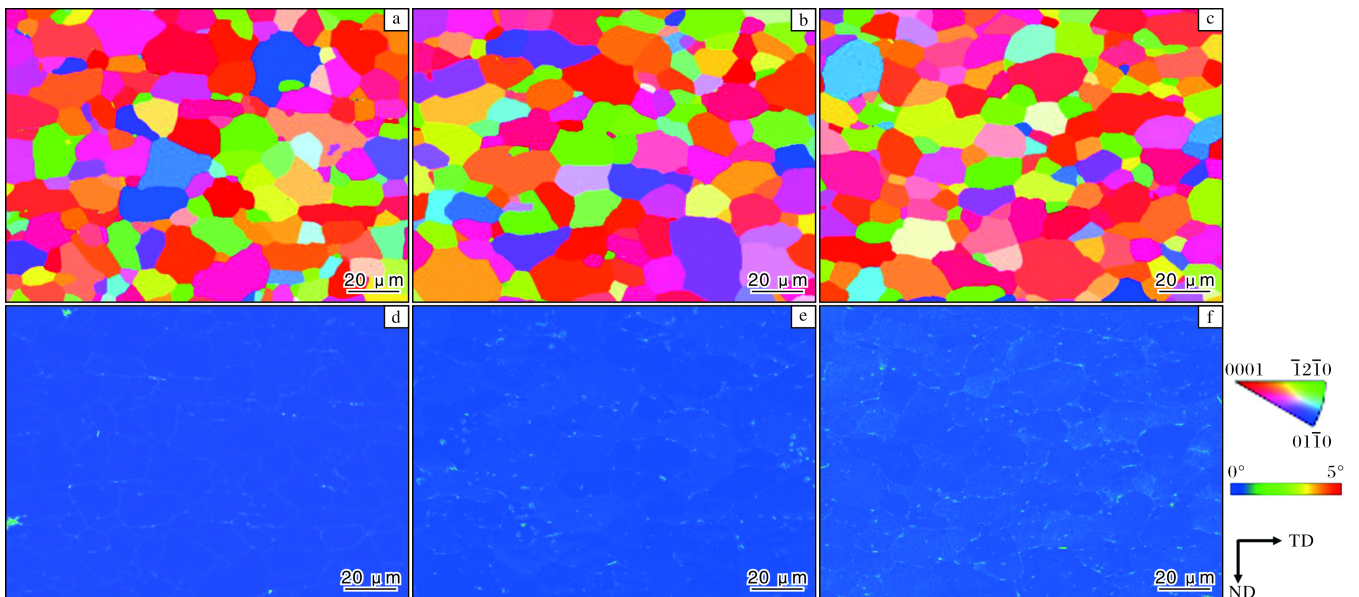


图 2 不同退火温度下 Gr.4 样品中 α 晶粒的取向分布图及核平均取向差 (KAM) 图

Fig.2 Orientation distribution and corresponding kernel average misorientation (KAM) maps of α grains in Gr.4 sample at different annealing temperatures: (a, d) 740 °C; (b, e) 780 °C; (c, f) 820 °C

标定为 α 晶粒。经统计，740、780、820 °C 退火 Gr.4 样品的 α 晶粒个数分别为 234、189、230。以等效圆直径的方式，统计晶粒的平均尺寸，结果如图 3 所示。在 740、780、820 °C 退火时，3 组 Gr.4 样品的平均晶粒直径分别为 11.25、12.64、11.5 μm，可见不同退火

温度下的晶粒尺寸相差不大。该晶粒尺寸的定量值与图 1 中由金相组织观察到的晶粒尺寸基本一致。

2.2.2 晶界

钛合金 β→α 相变过程中，其取向遵从伯格斯特取向关系 (BOR)^[14]，即 $\{110\}_\beta \parallel \{0001\}_\alpha$ ， $\langle 1\bar{1}1 \rangle_\beta \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ ，

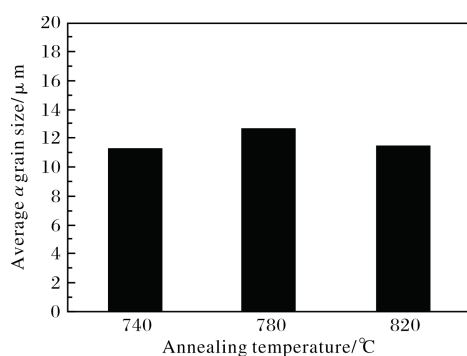


图3 不同退火温度下 Gr.4 样品的平均 α 晶粒尺寸

Fig.3 Average α grain size of Gr.4 samples at different annealing temperatures

且每一个 β 相可最多产生 12 个 α 变量以及 11 种 a/a 晶界, 这 11 种晶界中有 5 种固定的取向差^[15]: $10.53^\circ/[0001]$ 、 $60^\circ/[11\bar{2}0]$ 、 $60.83^\circ/[\bar{1}.377\ \bar{1}\ 2.377\ 0.359]$ 、 $63.26^\circ/[\bar{1}0\ 5\ 5\ 3]$ 、 $90^\circ/[1\ 2.38\ 1.38\ 0]$ 。图 4 为根据 EBSD 数据统计出的不同取向差角对应的晶界占比。由图 4 可以看出, 3 组 Gr.4 样品晶界的取向差角占比均呈现近似正态分布, 低于 10° 的晶界数量较少, 这是由于 Gr.4 样品经过退火后发生了完全再结晶, 晶粒之间的晶界以大角度晶界为主。图 4 中红色虚线标注了上述 5 种固定的取向差角度: 10.53° 、 60° 、 60.83° 、 63.26° 、 90° 。在这 3 组 Gr.4 样品中, 5 种固定的取向差角度均没有表现出明显的峰值, 表明经过退火过程中的大角度晶界迁移, 晶粒已完全再结晶, 晶界表现出随机性。

2.2.3 核平均取向差

核平均取向差 (kernel average misorientation, KAM) 是 EBSD 数据分析中一种基于核心像素点表征局部错配角的方法, 用来说明晶体材料晶界处局部应变分布。每个数据点的 KAM 值是以该数据点为中心在一定的半径范围内所有其他数据点与该中心数据点的错配角平均值, 可以反映晶体材料中的几何必需位错 (geometrically necessary dislocations, GND) 密度。

图 2d~2f 为 3 组 Gr.4 样品的 KAM 图, 其中计算范围为 $0^\circ\sim 5^\circ$, 蓝色对应的最低值 0° , 红色对应的最高值 5° 。3 组 Gr.4 样品中均没有亚晶界的残留, 说明样品均呈现出完全再结晶的晶粒与晶界特性。Gr.4 样品在 740°C 退火时 (图 2b), 除了晶界处有由重合晶格点 (coincidence site lattice, CSL) 产生的晶核取向差, 大部分晶粒内部显示为蓝色, 表明在 740°C 退火时, 晶粒内部的局部畸变低, 即位错密度低; 在 780°C 退火时 (图 2e), 有更多的晶粒内部存在较高的局部

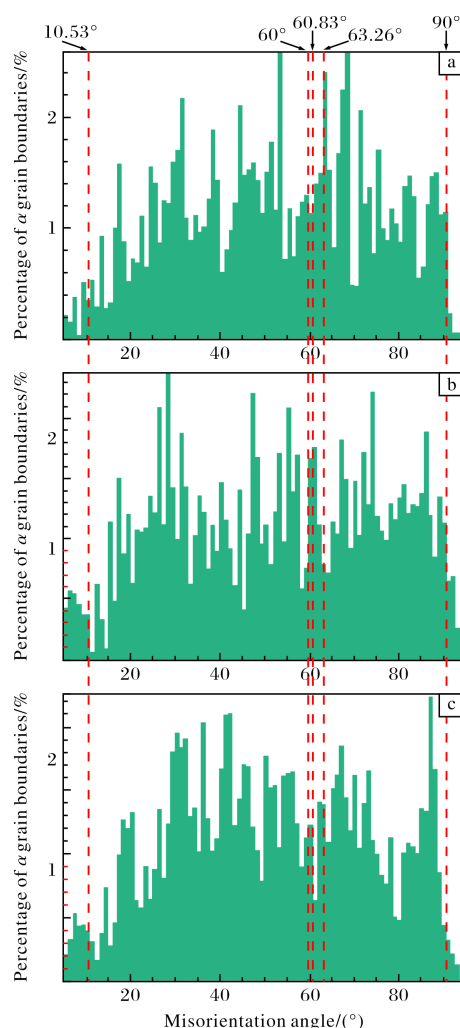


图 4 不同温度退火 Gr.4 样品中的 α 晶界占比

Fig.4 Percentage of α grain boundaries in Gr.4 samples at different annealing temperatures (red dashed-lines indicating 5 unique a/a grain boundary angles): (a) 740°C ; (b) 780°C ; (c) 820°C

畸变; 在 820°C 退火时 (图 2f), 几乎所有的晶粒内部呈现较高的位错密度。根据报道^[16], 在较高过冷度下, 加快钛合金相变存在 2 个可能的因素: 第一, 允许多个 α 片层同时且更快地形核和生长; 第二, 在晶粒内部形核处存在小片层形核。在 740°C 、 780°C 、 820°C 退火时, 对应的过冷度分别为 160°C 、 120°C 、 80°C , 即 740°C 时过冷度最大, $\beta\rightarrow\alpha$ 相变最彻底, α 晶粒长大残留的局部畸变最少; 820°C 退火时残留的局部畸变最多。

2.3 微结构

图 5 为由 EBSD 数据计算得到的不同退火温度条件下 Gr.4 样品中 α 晶粒的 $\langle 0001 \rangle$ 、 $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ 、 $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ 反极图。在较低温度 740°C 退火时, 晶粒取向向 $\langle 0001 \rangle$ 方向偏转, 其最大织构强度为 3.88 (图 5a); 在 780°C

退火时, 晶粒取向向 $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ 聚集, 其织构强度达到 5.02 (图 5b); 而在 820 °C 退火时, 晶粒取向向 $\langle 0001 \rangle$ 聚集, 其最大织构强度为 4.59 (图 5c)。3 组 Gr.4 样品均表现出典型的退火织构, 经过退火过程中晶粒形核与长大、晶界迁移等, 其织构强度并不高。对于六

方密排结构的 α 晶粒, 其 Ti 原子最密排方向为 $[11\bar{2}0]$ 、 $[10\bar{1}0]$ 、 $[01\bar{1}0]$ 。Gr.4 样品在 780 °C 退火条件下, 呈现出最强的织构, 且取向为 $\langle 01\bar{1}0 \rangle$, 为 α 晶粒的最密排方向; 而在 740 °C 和 820 °C 退火温度下, 其织构偏向于 $\langle 0001 \rangle$, 为 α 晶粒的次密排方向。

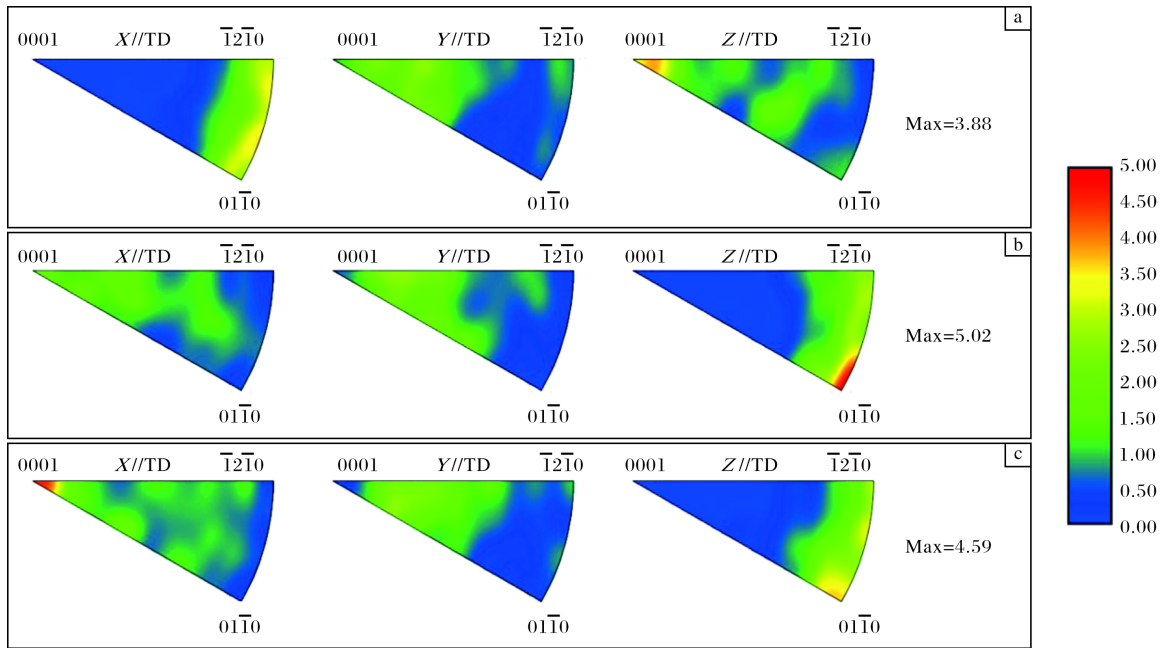


图 5 不同温度退火 Gr.4 样品中 α 晶粒的反极图

Fig.5 Inverse pole figures of α grains in Gr.4 samples at different annealing temperatures: (a) 740 °C; (b) 780 °C; (c) 820 °C

2.4 力学性能

图 6 为 Gr.4 样品经不同温度退火后的室温拉伸应力-应变曲线。退火温度为 780 °C 时, 其抗拉强度 (784 MPa)、屈服强度 (700 MPa) 最高, 伸长率 (23%) 最低, 这一结果与图 5 中的晶粒取向相关。780 °C 退火后, 其 α 晶粒呈现 $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ 取向, 即 Ti 原子最密排方向, 在拉伸载荷下, 其抵抗位错滑移的能力最

强, 表现出最大的屈服强度和抗拉强度。相反, 在 740、820 °C 退火后, α 晶粒的取向为 $\langle 0001 \rangle$ 方向, 为次密排方向, 其阻止位错滑移的能力比较弱, 表现出较低的屈服强度和抗拉强度。综合来看, Gr.4 样品在 780 °C 退火时的强度和塑性匹配较好, 综合性能优异。

3 结 论

(1) Gr.4 纯钛薄板冷轧后分别在 740、780、820 °C 退火, 其平均 α 晶粒尺寸差别不大, 介于 11.25~12.64 μm 之间; 可能存在 10.53°、60°、60.83°、63.26°、90° 5 种 a/a 取向差角度, 并且没有表现出明显的峰值, 表明样品经过完全再结晶后的晶界具有随机性; 经过 740 °C 退火时, 其过冷度最大, $\beta \rightarrow \alpha$ 相变最彻底, α 晶粒长大残留的局部畸变最少, 而 820 °C 时残留最多。

(2) 780 °C 退火时, α 晶粒取向向 $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ 偏转, 与 Ti 原子最密排方向一致, 其织构强度达到 5.02。在拉伸载荷下, 其抵抗位错滑移的能力最强, 表现出最大的屈服强度 (700 MPa) 和抗拉强度 (784 MPa), 此时伸长率为 23%, 强塑性匹配较好, 综合性能优异。

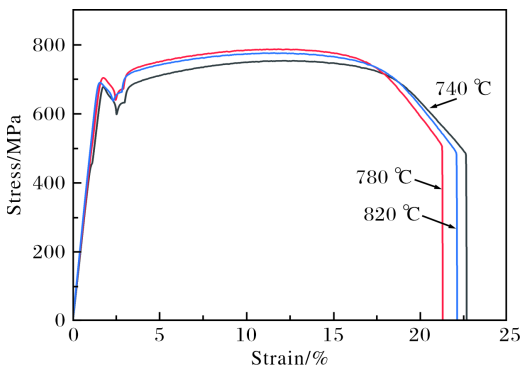


图 6 不同温度退火 Gr.4 样品的室温拉伸应力-应变曲线
Fig.6 Room temperature stress-strain curves of Gr.4 sample at different annealing temperatures

参考文献 References

- [1] Schutz R W, Watkins H B. Recent developments in titanium alloy application in the energy industry[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1998, 243(1/2): 305-315.
- [2] Shabani M O, Mazahery A. Application of GA to optimize the process conditions of Al matrix nano-composites[J]. *Composites Part B*, 2013, 45: 185-191.
- [3] 张宝昌. 有色金属及其热处理[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1993.
- [4] 余永宁. 金属学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [5] 邹武装, 郭晓光, 谢湘云, 等. 钛手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [6] Sun Y X, Yang X R, Liu X Y, et al. Analysis of microstructure, texture evolution, and the mechanism of grain refinement of commercially pure titanium during cold rolling: experiment and simulation[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2024, 26: 2301525.
- [7] 彭文雅, 潘波, 赵春玲, 等. 微织构对 Ti150 合金锻件拉伸性能的影响[J]. *钛工业进展*, 2022, 39(3): 1-6.
- [8] 毛卫民. 金属材料的晶体学织构与各向异性[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [9] Liu J M, Chen I G, Chou T S, et al. On the deformation texture of square-shaped deep-drawing commercially pure Ti sheet[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 77(3): 765-772.
- [10] 徐国富, 崔雪敏, 彭小燕, 等. 冷轧工业纯钛的退火再结晶行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(11): 2263-2268.
- [11] Liu X L, Wang P Z, Shi Y M, et al. Discontinuous dynamic recrystallization behavior and texture evolution of large-size pure titanium flat ingot via electron beam cold hearth melting during short process direct hot rolling[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 28: 3333-3348.
- [12] Liu T, Germain L, Teixeira J, et al. Hierarchical criteria to promote fast and selective α GB precipitation at β grain boundaries in β -metastable Ti-alloys[J]. *Acta Materialia*, 2017, 141: 97-108.
- [13] Liu T, Germain L, Teixeira J, et al. Criteria for fast and selective α precipitation at β grain boundaries in Ti-alloys consequence for in-service microstructure[J]. *MATEC Web of Conferences*, 2020, 321: 12040.
- [14] Germain L, Gey N, Humbert M. Reliability of reconstructed β -orientation maps in titanium alloys[J]. *Ultramicroscopy*, 2007, 107(12): 1129-1135.
- [15] Beladi H, Chao Q, Rohrer G S. Variant selection and intervariant crystallographic planes distribution in martensite in a Ti-6Al-4V alloy[J]. *Acta Materialia*, 2014, 80: 478-489.
- [16] Aeby-Gautier E, Bruneseaux F, Da Costa Teixeira J, et al. Microstructural formation in Ti alloys: in-situ characterization of phase transformation kinetics[J]. *JOM*, 2007, 59: 54-58.

行业动态

新疆阿图什市将建 4 万吨航空级海绵钛及钛基新材料项目

6 月 27 日下午, 在第八届中国—亚欧博览会期间举行的投资新疆—产业合作推介对接暨签约活动中, 阿图什市政府与宝鸡市育才玻璃(集团)有限公司签订投资协议。该公司将投资 128 亿元在阿图什市哈拉峻乡建设 4 万吨航空级海绵钛及钛基新材料项目。

航空级海绵钛主要用于航空、航天等领域高精尖产品的生产, 钛基新材料主要用于飞机结构件、发动机零部件和医疗器材等制造。本次签约项目建设周期为 5 年, 建设内容包括对阿图什托斯莫钒钛磁铁矿的改扩建, 以及新建年产 4 万吨全流程海绵钛生产线、配套建设 2.5 万吨钛熔炼及 2 万吨钛合金等项目。

宝鸡市育才玻璃(集团)有限公司副总裁杨波讲到, 阿图什市不仅拥有高品质、大储量的钒钛磁铁矿, 还有加工航空级海绵钛和钛基新材料所需的白云石、石英石等矿产, 这对于公司延伸上下游产业链、拓展新产品具有先天优势。

(来源: 新疆日报)