

Mo 含量对钛合金晶粒长大行为及力学性能的影响

邱建科, 马英杰, 吉海滨, 雷家峰, 刘羽寅, 杨 锐

(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要: 研究了不同 Mo 含量的 Ti-6Al-2Sn-4Zr-xMo ($x=2, 4, 6$) 合金在 β 单相区的晶粒长大行为, 分析了 Mo 元素对钛合金显微组织及力学性能的影响。结果表明: Mo 含量高的合金, 晶界迁移激活能大, 晶粒长大速度慢。对于不同 Mo 含量的合金, 其晶粒尺寸的离散程度均随晶粒长大而增大。当合金的平均晶粒尺寸相同时, 晶粒尺寸离散程度相近。当冷却速率相同时, Mo 含量高的合金, 其晶粒内部的 α 集束和片层细小; β 晶粒越大 α 片层越小, 这种趋势在 Mo 含量高的合金中更加明显。另外, Mo 含量升高会降低合金的弹性模量, 提高合金的断裂强度。

关键词: 钛合金; Mo; 晶粒尺寸; α 集束; α 片层

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effect of Mo content on grain growth behaviour and mechanical properties of titanium alloys

QIU Jian-ke, MA Ying-jie, JI Hai-bin, LEI Jia-feng, LIU Yu-yin, YANG Rui

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The grain growth behaviour of Ti-6Al-2Sn-4Zr-xMo ($x=2, 4, 6$) alloys was investigated and the effects of Mo element on the microstructures and mechanical properties were analyzed. The results show that the alloy with high Mo content has low grain growth rate because of the high activation energy for the grain boundary migration. For the alloys with different Mo contents, the levels of grain size dispersion all increase with the grain growth, and when they have the same average grain size their grain size dispersion levels are also similar. For the alloys with the same cooling rate from β phase field, higher Mo content alloy has smaller α colonies and lamellae, larger β grain size has smaller α lamellae which is more obvious for the alloy with high Mo content. Moreover, the alloy has the lower elastic modulus and higher tensile strength with the increasing Mo content.

Key words: Ti alloy; Mo; grain size; α colony; α lamellae

晶粒长大行为是金属材料中最普遍的现象。在一定的温度和时间下, 晶粒会通过原子扩散而长大。晶粒长大的驱动力源自总界面能的降低。随着晶粒长大的发生, 其单位体积的晶界面积、储存能会下降, 最后在一个更高的热力学稳定状态晶粒停止长大^[1]。晶粒长大的动力学过程一般可由式(1)描述^[2]:

$$\bar{D}_t^n - \bar{D}_0^n = kt \exp[-Q_m / (RT)] \quad (1)$$

式中: t 为保温时间, $\bar{D}_t$ 为 t 时间时的平均晶粒尺寸, $\bar{D}_0$ 为初始平均晶粒尺寸, n 为晶粒长大指数, k 为常

数, Q_m 为晶界迁移的激活能或原子扩散通过晶界的激活能, R 为气体常数, T 为热力学温度。

钛合金的力学性能与其显微组织关系密切, 原始 β 晶粒大小作为钛合金显微组织中的一个重要参数, 直接影响合金的性能^[3], 并与 β 晶粒内部的 α 集束和 α 片层大小有直接联系, 间接影响合金后续的加工组织^[4-5]和服役性能^[6-7]。钛合金的晶粒长大行为已有不少研究, 但主要集中在某类合金的动力学过程描述, 而对合金元素的影响、晶粒长大过程的尺寸分布变化研究较少。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2011CB606404); 国家自然科学基金资助项目(51171195)

收稿日期: 2013-07-28; **修订日期:** 2013-10-10

通信作者: 雷家峰, 研究员, 博士; 电话: 024-23971958; E-mail: jflel@imr.ac.cn

本文作者选取 Ti-Al-Sn-Zr-Mo 合金作为研究对象,通过变化 Mo 含量分别制备了 Ti6242、Ti6244 及 Ti6246 合金。Mo 元素作为 Ti 的同晶元素,强烈地稳定 β -Ti,在诸多高温、高强钛合金中,Mo 元素都起着重要的作用^[8-9]。研究不同 Mo 含量下的钛合金晶粒长大行为及力学性能,对合金特性的认识和显微组织的控制都很有帮助。

1 实验

3 种合金 Ti6242、Ti6244、Ti6246,其名义成分为 Ti-6%Al-2%Sn-4%Zr- x %Mo (Ti624 x , $x=2, 4, 6$, 质量分数,%)。合金先在 β 单相区开坯,温度为 $(t_\beta+150)$ °C,后在两相区变形,温度为 $(t_\beta-30)$ °C,3 种合金的变形量相同。热处理样品为 20 mm×20 mm×10 mm 的试样块。 β 晶粒长大热处理温度为: $t_\beta+20$ 、1 050、1 100、1 200、1 300 °C,保温时间为 1 h,冷却速率为慢冷(SC, 1 °C/min)。

运用 Image-Pro Plus 软件进行晶粒大小统计。采用软件中的面积测量功能,将量取的晶粒面积等效为直径为 D 的圆面积, D 值即为晶粒大小。

选取两组代表性状态进行组织观察和力学性能测试。状态一为 3 种合金的 $(t_\beta+20)$ °C 处理,状态二为 3 种合金具有相同的平均晶粒尺寸 ($\bar{D}=2\ 090\ \mu\text{m}$, Ti6242、Ti6244、Ti6246 的处理温度依次为 1 240、1 300、1 300 °C)。微观组织观察在 Zeiss-Axiover 200MAT 金相设备上。力学性能测试包括拉伸试验和弹性模量测试。拉伸试验在岛津 AG-100KNG 上进行,试样尺寸为夹持段 M16-工作段 $d8$,横梁位移速率为屈服前 0.72 mm/min,屈服后 3.84 mm/min。弹性模量的测试采用动态测量方法——敲击共振法,测试装置为比利时 IMCE 公司生产的 RFDA HTVP 1750-C。

2 结果和分析

2.1 平均晶粒尺寸与温度的关系

图 1 所示为 Ti624 x 3 种合金的平均晶粒尺寸随温度变化的关系。带有误差棒的数据点为实验过程中的实测点,曲线是根据晶粒长大动力学方程拟合获得。用于曲线拟合的方程,由式(2)演变获得。式(2)的推导过程可参考文献[1]。式(1)是式(2)的一般写法。虽然研究发现由于固溶原子对晶界迁移的拖拽作用或组织

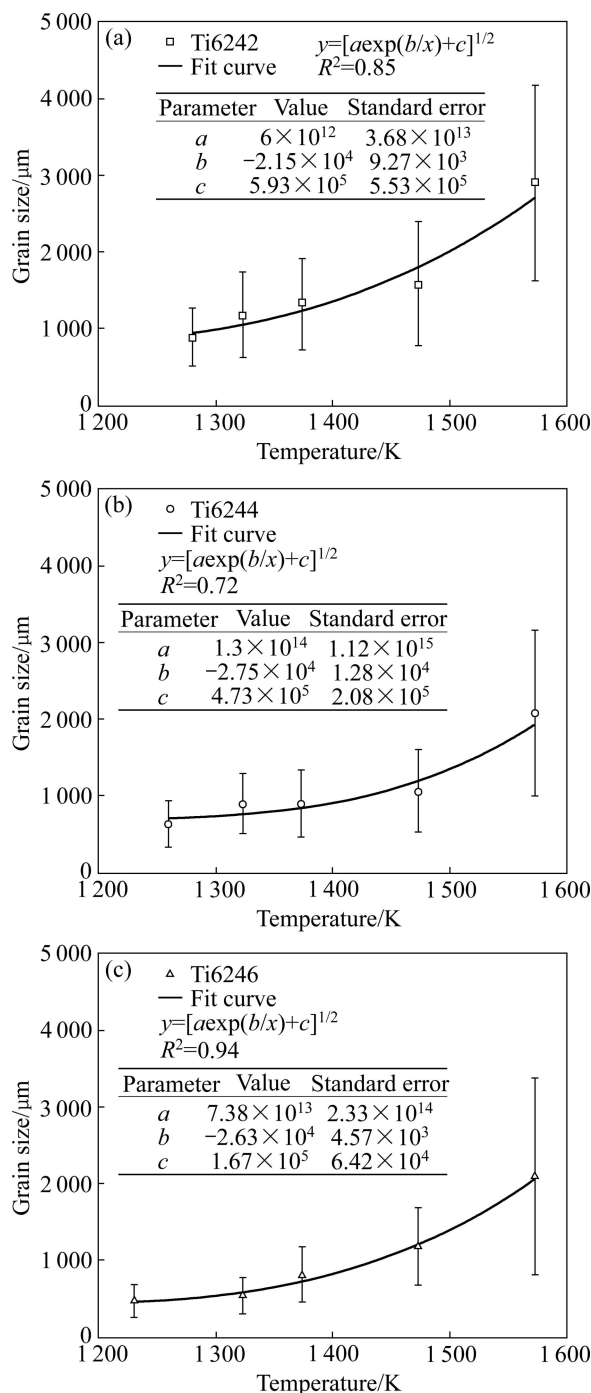


图 1 Ti624 x ($x=2, 4, 6$)合金保温 1 h 时平均晶粒尺寸随温度的变化

Fig. 1 Variation of average grain sizes of Ti624 x ($x=2, 4, 6$) alloys with temperatures held for 1 h

效应导致晶粒长大指数 n 一般大于 2^[2],但其偏差不大,且晶粒长大指数 n 会随着温度的升高有一定的变化^[10-11],因此,为了使平均晶粒尺寸随温度变化关系的描述变为可能,采用 n 值为 2 的式(2)进行曲线拟合。

$$\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2 = kt \exp[-Q_m/(RT)] \quad (2)$$

通过对式(2)进行变形得到式(3):

$$\bar{D}_t = \sqrt{kt \exp[-Q_m/(RT)] + \bar{D}_0^2} \quad (3)$$

令 $\bar{D}_t = y$, $kt = a$, $-Q_m/R = b$, $T = x$, $\bar{D}_0^2 = c$, 得到用于最终曲线拟合的式(4):

$$y = \sqrt{a \exp(b/x) + c} \quad (4)$$

从图 1 可以看出, 随着温度升高, 晶粒尺寸逐渐变大, 且长大速率增加, 整个长大过程呈抛物线增长。将图 1 中的拟合曲线绘制于图 2 进行比较, 可以看出: 在温度较低阶段, Mo 含量低的合金的平均晶粒尺寸明显大于 Mo 含量高的; 在温度较高阶段时仍保持同样的趋势, 但 Ti6244 和 Ti6246 的晶粒尺寸差别缩小。由曲线拟合获得的参数, 可进一步将 3 种合金的晶界迁移激活能(Q_m)值求出, 晶界迁移激活能除了与合金本身有关, 还受到晶粒长大过程中保温时间的影响^[12]。结合式(4)中 $Q_m = -bR$ 可以得出, Ti624x 合金保温 1 h 时的晶界迁移激活能, Ti6242 的为 178.9 kJ/mol, Ti6244 的为 228.8 kJ/mol, Ti6246 的为 218.5 kJ/mol。

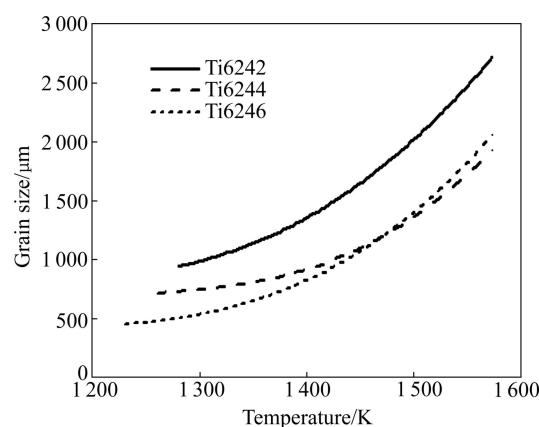


图 2 Ti624x(x=2, 4, 6)合金平均晶粒尺寸随温度变化的拟合曲线

Fig. 2 Fitting curves of average grain size of Ti624x (x=2, 4, 6) alloys varying with temperature

2.2 晶粒尺寸分布与温度的关系

除了平均晶粒尺寸, 晶粒尺寸分布也是反映金属材料微观组织在晶粒长大过程中变化的重要特征量^[13]。随着温度升高, 平均晶粒尺寸和晶粒尺寸分布均发生变化。图 3 所示为 Ti624x (x=2, 4, 6)合金在不

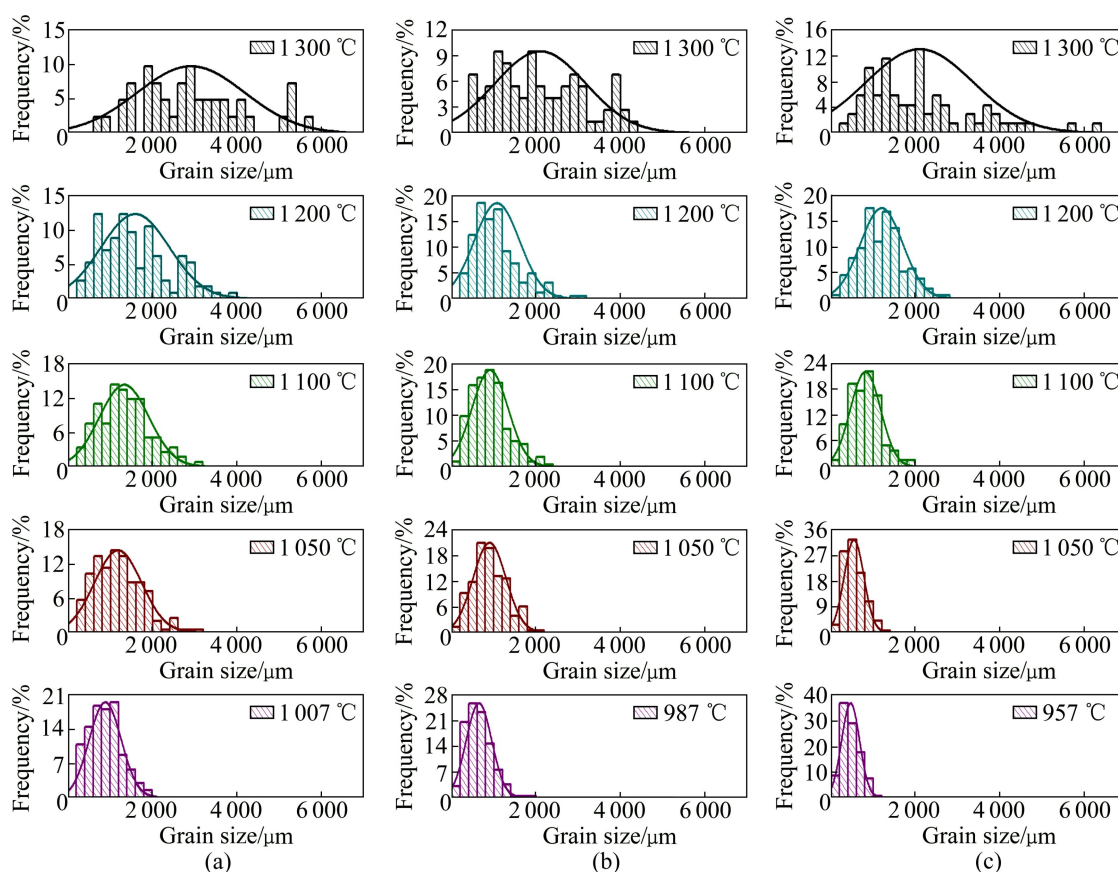


图 3 Ti624x (x=2, 4, 6)合金在不同温度下晶粒尺寸分布及正态分布曲线拟合

Fig. 3 Grain size distribution and normal distribution fitting curves of Ti624x (x=2, 4, 6) alloys after different temperatures: (a) Ti6242; (b) Ti6244; (c) Ti6246

同温度下晶粒尺寸分布及正态分布曲线拟合。从图 3 中可以看出, 3 种合金的晶粒尺寸分布随温度变化的趋势一致。晶粒尺寸分布的离散程度均随着温度的升高而增大。

比较了 Ti624x 3 种合金在两组代表性状态热处理下的晶粒尺寸分布情况。如前所述, 状态一为 3 种合金的($t_{\beta}+20$) °C 处理; 状态二为 3 种合金具有相同平均晶粒尺寸(2 090 μm)的处理。两组状态下的晶粒尺寸分布拟合曲线分别如图 4(a)和(b)所示。从图 4(a)可以看出, Ti6242、Ti6244、Ti6246 合金经($t_{\beta}+20$) °C 处理后, 其平均晶粒尺寸随着 Mo 含量升高而依次减小, 晶粒尺寸的离散程度也依次减小。而当 3 种合金具有相同的平均晶粒尺寸时, 如图 4(b)所示, 其晶粒尺寸离散程度相近。这表明不同类型的钛合金, 无论是近 α 的 Ti6242 还是近 β 的 Ti6246, 其晶粒长大规律是基本一致的。只是由于合金元素添加量的不同, 不同类型合金的晶界迁移激活能发生变化, 因此在某一热处理区

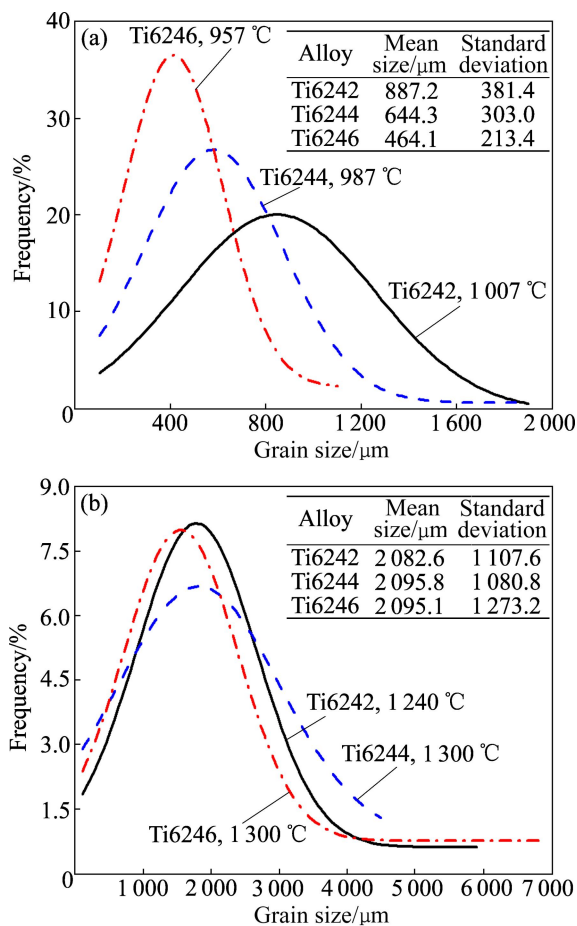


图 4 Ti624x($x=2, 4, 6$)合金在两组代表性状态热处理下的晶粒尺寸正态分布拟合曲线

Fig. 4 Normal fitting curves of grain size distribution of Ti624x ($x=2, 4, 6$) alloys under two typical conditions: (a) ($t_{\beta}+20$) °C; (b) With same average grain size of about 2 090 μm

间呈现出平均晶粒尺寸和晶粒尺寸分布的差异性, 如图 4(a)所示的 $t_{\beta}+20$ °C 处理。

2.3 Mo 含量对合金显微组织的影响

钛合金魏氏组织中 α 集束和 α 片层对合金的力学性能有重要的影响^[14], 影响集束和片层大小的因素主要有合金类型、原始 β 晶粒尺寸及 β 相区处理后的冷却速率。对比 Ti624x 3 种合金分别在($t_{\beta}+20$) °C 处理和相同平均晶粒尺寸(2 090 μm)处理的高倍金相组织, 如图 5 所示。由图 5 可以看出, 随着 Mo 含量升高, 无论是在($t_{\beta}+20$) °C 的热处理状态下, 还是相同平均 β 晶粒尺寸的热处理状态下, α 集束和 α 片层都明显变小。这是因为 Mo 元素作为 β 稳定元素, 其含量的升高使得 β 相到 α 相的转变温度下降, α 集束的形核位置变多^[15]。另外, 由于相转变温度下降, 在 β 相转变为 α 相的过程中原子扩散能力变弱, 再加上 Mo 含量高的合金残留 β 相多, 故其 α 片要细小。对比图 5(c)和(d)、(e)和(f)还可以发现, 同种合金在冷却速率相同的情况下, β 晶粒尺寸大的 α 片层要细小。并且随着 Mo 含量的升高, 这种 β 晶粒尺寸大, α 片层厚度反而细小的情况变得更显著, 如图 5 中的 Ti6246 合金。有人将该现象解释为晶粒尺寸对 β 相到 α 相的转变存在影响^[15-16]。他们认为大 β 晶粒尺寸的相转变温度要低于小 β 晶粒尺寸的, 故而大 β 晶粒内部形成 α 相的原子扩散能力变弱, 因此出现了大 β 晶粒的 α 片层厚度小于小 β 晶粒的 α 片层厚度。而作者认为这种原子扩散能力变弱的更本质原因应该是来自空位浓度的影响, 大晶粒内部的空位浓度低于小晶粒, 进而影响 β 到 α 相这一扩散型相变的速率, 因此出现大 β 晶粒内部 α 片层厚度小的现象。

2.4 Mo 含量对合金力学性能的影响

Mo 元素作为 β 稳定元素, 其含量的变化会影响合金的相比和显微组织, 同时影响合金的力学性能。表 2 给出了 Ti624x 3 种合金在两组代表性状态下的弹性模量(E)、泊松比(μ)、断面收缩率(RA)及屈服强度($\sigma_{0.2}$)、抗拉强度(σ_b)等力学性能测试结果。从表 2 可以看出, 随着 Mo 含量升高, 两组状态下合金的弹性模量(E)和泊松比(μ)均略有下降, 而强度则明显升高。这是因为 Mo 含量升高, 增加了合金中的 β 相含量, β 相含量增加会降低合金的弹性模量和泊松比^[5]。同时, 添加 Mo 元素会细化 α 集束和片层, 并起到一定的固溶强化效果, 因此高 Mo 含量的合金断裂强度高。另外, β 晶粒的大小^[17](晶界的多少)也会对合金的性能产生影响。 β 晶粒越大, 其强度和塑性都会有所下降。

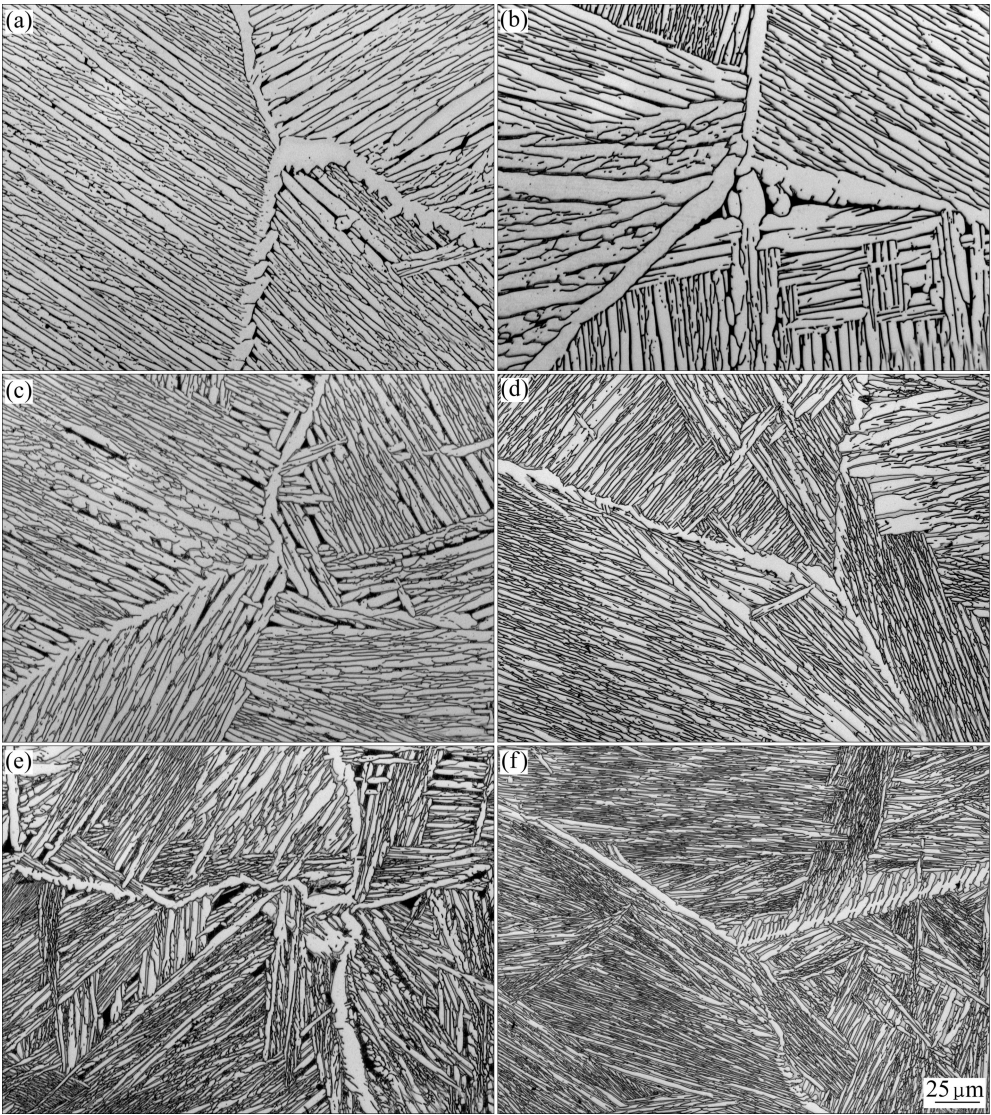


图 5 Ti624 x ($x=2, 4, 6$)合金在两组代表性状态下的高倍金相组织

Fig. 5 OM microstructures of Ti624 x alloys under two typical conditions of ($t_{\beta}+20$) °C ((a), (c), (e)) and with same average grain size of about 2 090 μm ((b), (d), (f)): (a), (b) Ti6242; (c), (d) Ti6244; (e), (f) Ti6246

表 1 Ti624 x ($x=2, 4, 6$)合金在两组代表性状态下的力学性能

Alloy	$(t_{\beta}+20\text{ }^{\circ}\text{C}, 1\text{ h SC})+(595\text{ }^{\circ}\text{C}, 8\text{ h AC})$					$(1\text{ }240\text{ (}1\text{ }300)\text{ }^{\circ}\text{C}, 1\text{ h SC})+(595\text{ }^{\circ}\text{C}, 8\text{ h AC})$				
	E/GPa	μ	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$RA/\%$	E/GPa	μ	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$RA/\%$
Ti6242	119	0.32	776	853	20	121	0.30	764	826	17
Ti6244	119	0.30	808	889	22	120	0.30	826	886	14
Ti6246	114	0.25	863	944	25	120	0.28	831	921	16

3 结论

1) 给出了 Ti624 x ($x=2, 4, 6$)合金晶粒尺寸随着温

度变化的关系, 获得了 Ti6242、Ti6244、Ti6246 合金保温 1 h 的晶界迁移激活能, 依次为 178.9、228.8、218.5 kJ/mol。

2) 随着 Mo 含量的变化, Ti624 x ($x=2, 4, 6$)合金的 β 晶粒长大规律基本一致; 随着温度的升高, 合金的 β

晶粒迅速长大, 晶粒尺寸的离散程度也增大。Mo 含量高的合金, 其晶界迁移的激活能大, 晶粒长大速度慢。

3) 相同冷却速率条件下, Mo 含量高的合金, 其晶粒内部的 α 集束和 α 片层要细小; 同种合金中 β 晶粒大的 α 片层厚度越小, 该现象在 Mo 含量高的合金中更明显。

4) Mo 作为 β 稳定元素, 增加其含量会改变合金的相比例, 从而使得合金的弹性模量和泊松比下降; 另外, 通过组织细化和固溶强化, Mo 会增加合金的断裂强度。

REFERENCES

- [1] 胡赓祥, 蔡 珣, 戎咏华. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2010: 206–208.
HU Geng-xiang, CAI Xun, RONG Yong-hua. Fundamentals of materials science [M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2010: 206–208.
- [2] SEMIATIN S L, SOPER J C, SUKONNIK I M. Short-time beta grain growth kinetics for a conventional titanium alloy [J]. *Acta Materialia*, 1996, 44(5): 1979–1986.
- [3] 马英杰, 刘建荣, 雷家峰, 刘羽寅, 杨 锐. 钛合金 β 晶粒生长规律及晶粒尺寸对损伤容限性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(6): 976–981.
MA Ying-jie, LIU Jian-rong, LEI Jia-feng, LIU Yu-yin, YANG Rui. β -grain growth and influence of its grain size on damage-tolerance property in titanium alloy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(6): 976–981.
- [4] ARI-GUR P, SEMIATIN S L. Evolution of microstructure, macrotexture and microtexture during hot rolling of Ti-6Al-4V [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1998, 257(1): 118–127.
- [5] BIELER T R, SEMIATIN S L. The origins of heterogeneous deformation during primary hot working of Ti-6Al-4V [J]. *International Journal of Plasticity*, 2002, 18(9): 1165–1189.
- [6] BANTOUNAS I, DYE D, LINDLEY T C. The effect of grain orientation on fracture morphology during high-cycle fatigue of Ti-6Al-4V [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(12): 3584–3595.
- [7] BANTOUNAS I, LINDLEY T C, RUGG D, DYE D. Effect of microtexture on fatigue cracking in Ti-6Al-4V [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(16): 5655–5665.
- [8] 朱绍祥. 同晶 β 稳定元素对高温钛合金显微组织和抗氧化性能的影响[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2008: 24–26.
ZHU Shao-xiang. Effect of isomorphous β -stabilizing elements on microstructures and oxidation resistance of high temperature titanium alloy [D]. Shenyang: Shenyang University, 2008: 24–26.
- [9] 张尚洲, 雷家峰, 关少轩, 刘羽寅, 李 东. 热处理对高弹高强高韧钛合金性能的影响[J]. *金属学报*, 2002, 38(s1): 74–77.
ZHANG Shang-zhou, LEI Jia-feng, GUAN Shao-xuan, LIU Yu-yin, LI Dong. Influence of heat treatment on mechanical properties of high elastic modulus, high strength, high toughness and weldable titanium alloys [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, 38(s1): 74–77.
- [10] SEMIATIN S L, SOPER J C, SUKONNIK I M. Grain-growth in a conventional titanium-alloy during rapid, continuous heat-treatment [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 30(7): 951–955.
- [11] GIL F J, PLANELL J A. Grain growth kinetic of the near alpha titanium alloys [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2000, 19(22): 2023–2024.
- [12] WANG T, GUO H Z, TAN L J, YAO Z K, ZHAO Y, LIU P H. Beta grain growth behaviour of TG6 and Ti17 titanium alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(21): 6375–6380.
- [13] 毛卫民, 赵新兵. 金属的再结晶与晶粒长大[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 242–265.
MAO Wei-min, ZHAO Xin-bing. Recrystallization and grain growth of metals [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994: 242–265.
- [14] LÜTJERING G, WILLIAMS J C. Titanium [M]. Berlin: Springer, 2007: 216–226.
- [15] LENAIN A, CLEMENT N, VERON M, JACQUES P J. Characterization of the alpha phase nucleation in a two-phase metastable beta titanium alloy [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2005, 14(6): 722–727.
- [16] GIL F J, GINEBRA M P, MANERO J M, PLANELL J A. Formation of α -Widmanstätten structure: Effects of grain size and cooling rate on the Widmanstätten morphologies and on the mechanical properties in Ti6Al4V alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 329: 142–152.
- [17] GIL F J, PLANELL J A. Behaviour of normal grain growth kinetics in single phase titanium and titanium alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 283(1/2): 17–24.

(编辑 李向群)