

旋锻 Mo-Ti-Zr 合金棒材的退火行为

罗 明, 范景莲, 成会朝, 田家敏

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用冷等静压、高温烧结和直接高温旋锻的方法制备 Mo-Ti-Zr 合金棒材, 研究不同退火温度对合金力学性能与显微组织的影响以及对断面收缩率为 30% 的旋锻 Mo-Ti-Zr 合金棒材的退火行为。结果表明: 当退火温度低于 1 000 ℃ 时, 随着退火温度的升高, Mo-Ti-Zr 合金硬度未急剧下降, 抗拉强度和伸长率逐渐提高; 经 900 ℃ 退火后, 合金抗拉强度达到 669 MPa, 伸长率达到 3.1%, 获得良好的综合力学性能; 当退火温度在 800~1 000 ℃ 范围内时, Mo-Ti-Zr 合金晶粒发生再结晶细化; 旋锻态 Mo-Ti-Zr 合金的断口主要为穿晶解理断裂, 随着退火温度的提高, 出现较多细晶粒的穿晶断裂和沿晶断裂。

关键词: Mo-Ti-Zr 合金; 冷等静压; 高温烧结; 旋锻; 退火; 再结晶

中图分类号: TF125.2

文献标志码: A

Annealing behavior of rotary forging Mo-Ti-Zr alloy bars

LUO Ming, FAN Jing-lian, CHENG Hui-chao, TIAN Jia-min

(State Key laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The Mo-Ti-Zr alloy bars were prepared by cold isostatic pressing, high temperature sintering and direct rotary forging. The effects of the annealing temperature on the mechanical properties and microstructure of the alloy and the annealing behavior of this rotary forging Mo-Ti-Zr alloy bars deformed by 30% were investigated. The results show that, with increasing annealing temperature before 1 000 ℃, the hardness of the Mo-Ti-Zr alloy bars decreases slowly whereas the tensile strength and elongation increase. The tensile strength and elongation reach 669 MPa and 3.1%, respectively, at 900 ℃. The recrystallization of the Mo-Ti-Zr alloy bars occurs and the grains are refined at the annealing temperature of 800~1 000 ℃. For the rotary forging Mo-Ti-Zr alloy bars, its fracture is mainly a transcrystalline fracture type. The mixed type of transcrystalline fracture and intergranular fracture in the refined grains increases with increasing annealing temperature.

Key words: Mo-Ti-Zr alloy; cold isostatic pressing; high temperature sintering; rotary forging; annealing; recrystallization

Mo-Ti-Zr合金是应用广泛的钼合金,具有熔点高、强度大、抗蚀性能强以及高温力学性能良好等优点而应用于鱼雷发动机中的配气阀体、火箭喷嘴、燃气管道、喷管喉衬和穿孔顶头等^[1-3]。Mo-Ti-Zr合金的常用制备方法有电弧熔化-铸造法和粉末冶金法^[4]。无论采用哪种方法制备Mo-Ti-Zr合金棒材,都要通过热挤压^[5]或锻造^[6]进一步改善棒材的塑性和加工性能。通常制备Mo-Ti-Zr合金棒材都是采用热挤压和锻造相

结合的方法,只采用热挤压变形是不够的,还必须进行充分的锻造变形使组织得到进一步均匀化^[7]。由于Mo-Ti-Zr合金棒材热变形加工比较困难,烧结后的合金首先应进行热挤压开坯,然后再锻造,而这样的加工工艺工序长、稳定性差^[8]。有研究表明,Mo-Ti-Zr合金通过塑性变形和热处理工艺相结合,有利于合金强度和塑性的提高^[9]。因此,研究不经过热挤压而直接锻造的Mo-Ti-Zr合金棒材,特别是研究退火对直接

锻造Mo-Ti-Zr合金棒材的性能和显微组织的影响,对获得低成本、高性能的Mo-Ti-Zr合金棒材有着重要的实际意义。本文作者采用冷等静压、高温烧结和直接高温旋锻的方法制备Mo-Ti-Zr合金棒材,研究不同退火温度对合金力学性能与显微组织的影响。

1 实验

实验采用高纯Mo粉末中添加0.55%Ti、0.1%Zr(质量分数)合金元素粉末,将混合粉末高能球磨5h,采用冷等静压成形棒材,其压力200MPa,保压1min,然后在氢气气氛条件下于1000℃预烧2h,再在钨棒炉中在1800~1900℃时烧结2h,制备得到直径为28mm的Mo-Ti-Zr合金棒材。将烧结态Mo-Ti-Zr合金棒材加热到1400℃保温1h,再依次进行4道次的旋锻变形,制备得到断面收缩率为30%的Mo-Ti-Zr合金棒材。将旋锻后的Mo-Ti-Zr合金棒材分别在650、800、900、1000、1100、1200、1300℃退火处理1h。将旋锻态和退火处理后的Mo-Ti-Zr合金棒材沿轴向线切割成标准工字型拉伸试样,采用HRBVU-1875.8型布洛维光学硬度计测试洛氏硬度,在LJ-3000A型机械式拉力实验机上进行室温拉伸实验,试样抛光后用 $V(\text{HCl}):V(\text{HNO}_3)=3:1$ 的溶液侵蚀后在LeixzMM6金相显微镜下进行显微观察,在日产JSM-5600LV型扫描电镜上观察拉伸试样断口形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 退火温度对旋锻Mo-Ti-Zr合金硬度的影响

为了确定旋锻Mo-Ti-Zr合金的再结晶温度,对合金棒材在不同温度下进行退火。图1所示为旋锻Mo-Ti-Zr合金棒材热处理后硬度随退火温度的变化。

由图1可以看出,随退火温度的升高,旋锻Mo-Ti-Zr合金棒材晶界残余应力和晶格畸变得到部分消除,Mo-Ti-Zr合金棒材硬度逐渐下降,在1000℃以前未硬度急剧下降,当温度高于1000℃后,Mo-Ti-Zr合金棒材硬度迅速下降,此时合金棒材已经开始再结晶。结合Mo-Ti-Zr合金棒材的显微组织分析可知,晶粒在800~1000℃的范围内退火1h,晶粒明显细化,表明再结晶在800℃已经开始,细化的晶粒组织提高合金强度,增加合金棒材抵抗塑性变形的能力,部分抵消退火回复引起的硬度降低。当退火温

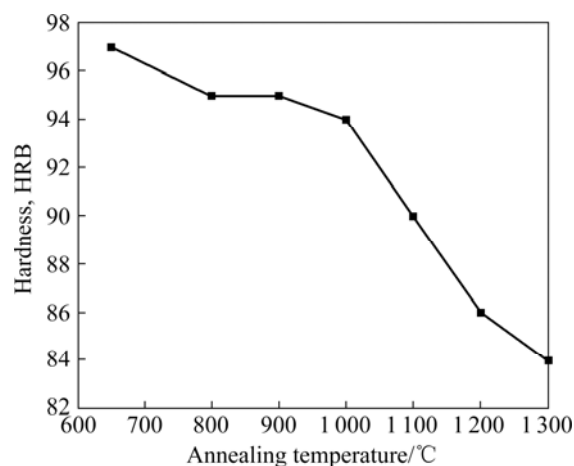


图1 旋锻Mo-Ti-Zr合金棒材热处理后硬度随退火温度的变化

Fig.1 Change of hardness with annealing temperature for rotary forging Mo-Ti-Zr alloy bars after heat treatment

度高于1000℃时,旋锻Mo-Ti-Zr合金棒材晶界残余应力和晶格畸变进一步消除,导致晶粒长大,硬度急剧下降。

2.2 退火温度对旋锻Mo-Ti-Zr合金显微组织的影响

为了详细了解旋锻Mo-Ti-Zr合金棒材退火后性能变化的原因,对其金相显微组织进行观察。图2所示为退火过程中Mo-Ti-Zr合金棒材金相显微组织的变化。由图2可看出,旋锻态Mo-Ti-Zr合金棒材显微组织晶粒形状不规则,有一定程度的合并长大,晶粒大小为12~15μm左右,黑色的颗粒主要是在晶界和晶内均匀弥散分布的第二相粒子 $(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Zr})_x\text{O}_y^{[10]}$ (见图2(a))。经过650℃退火1h后,Mo-Ti-Zr合金棒材晶粒形貌和尺寸变化不大,主要发生加工硬化消除的回复过程(见图2(b))。经过800℃退火1h后,Mo-Ti-Zr合金棒材晶粒明显细化,晶粒大小为5~8μm,表明合金棒材在800℃发生再结晶(见图2(c))。退火温度进一步提高,在1000℃退火1h后,Mo-Ti-Zr合金棒材存在大量更加细小的晶粒,晶粒大小为4~6μm,基本为再结晶组织(见图2(e))。继续升高退火温度,Mo-Ti-Zr合金棒材再结晶晶粒发生明显的长大,在1100℃温度下退火1h,Mo-Ti-Zr合金棒材部分晶粒发生长大,晶粒尺寸为12~15μm,也存在较小的单独晶粒,晶粒尺寸为5~8μm(见图2(f))。随退火温度的升高,晶粒长大越来越明显,在1300℃温度下退火1h后,Mo-Ti-Zr合金棒材显微组织中存在很多粒径30μm以上的大晶粒,合金棒材的硬度、抗拉强度和塑性严重降低(见图2(g)和(h))。退火温度的升高促进

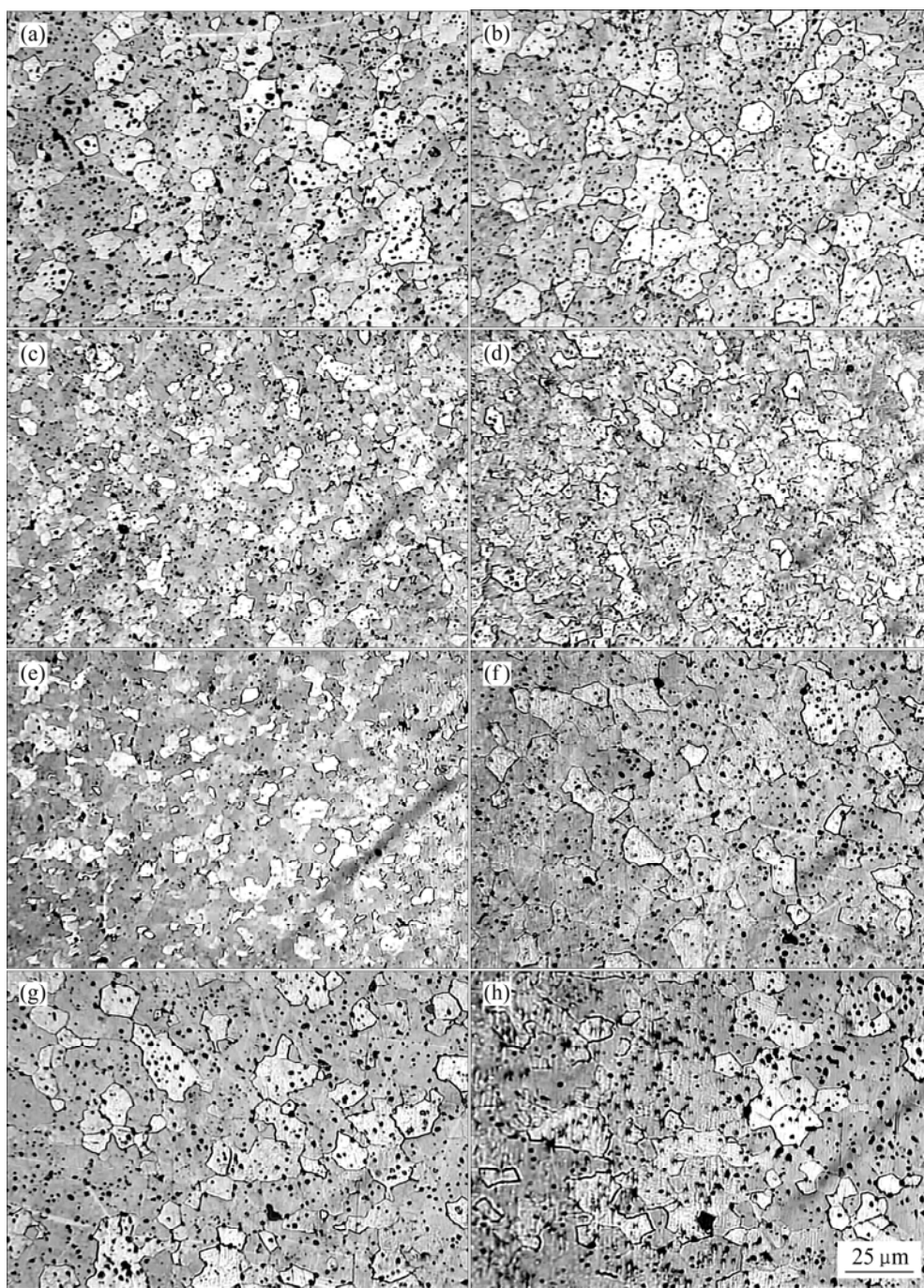


图2 经不同温度退火1 h后 Mo-Ti-Zr 合金棒材的金相组织

Fig.2 Metallographs of Mo-Ti-Zr alloy bars annealed at different temperatures for 1 h (rotary forging by 30%): (a) Rotary forging; (b) 650 ; (c) 800 ; (d) 900 ; (e) 1 000 ; (f) 1 100 ; (g) 1 200 ; (h) 1 300

晶界原子的扩散,处在较高能量的晶粒合并的概率加大,更易于发生晶粒长大。晶粒的长大降低了合金性能,杂质元素更容易在晶界上发生偏聚,从而显著降低钼在晶界的结合强度,最终导致钼的脆断。对于BCC结构的钼合金,常温脆性主要是由晶界脆性产生的,钼合金在高于再结晶的温度下使用,晶界脆性变得更加明显,而且再结晶导致的晶粒粗化会显著提高

钼合金的塑脆转变温度(DBTT),限制钼合金的应用温度范围^[11-12]。

由图2(c)~(e)可以确定,Mo-Ti-Zr合金棒材的再结晶温度范围较宽,再结晶起始温度为800 ,再结晶终止了温度为1 000 ,合金在800~1 000 的温度范围内,再结晶晶粒细小,没有发生明显长大。并且可以看出,经1 000 退火1 h后再结晶晶粒比经800

退火1 h后再结晶晶粒细小。可能是因为晶界和晶内均匀弥散分布的第二相粒子($\text{Mo, Ti, Zr})_x\text{O}_y$ 具有较高的热稳定性,阻碍了位错运动和晶界迁移,使合金再结晶晶粒的长大受到抑制^[13]。旋锻Mo-Ti-Zr合金棒材在退火热处理过程中会发生再结晶形核与长大两个相互竞争的过程,形核扩散激活能(Q_n)大于晶粒长大扩散激活能(Q_g),即 $Q_n > Q_g$,从而在再结晶过程中,800 相对于1 000 更不容易形核,即相对于1 000 晶粒长大而言,800 温度下晶核更容易发生长大,所以再结晶完成时,1 000 的再结晶晶粒比800 的细小^[14]。

2.3 退火温度对旋锻 Mo-Ti-Zr 合金拉伸性能的影响

图3所示为旋锻Mo-Ti-Zr合金棒材抗拉强度、伸长率和退火温度的关系。由图3可看出,旋锻Mo-Ti-Zr合金棒材的抗拉强度为580 MPa,伸长率只有0.7%。在900 之前退火,随着退火温度的升高,Mo-Ti-Zr合金棒材的抗拉强度逐渐提高。在900 退火1 h后,

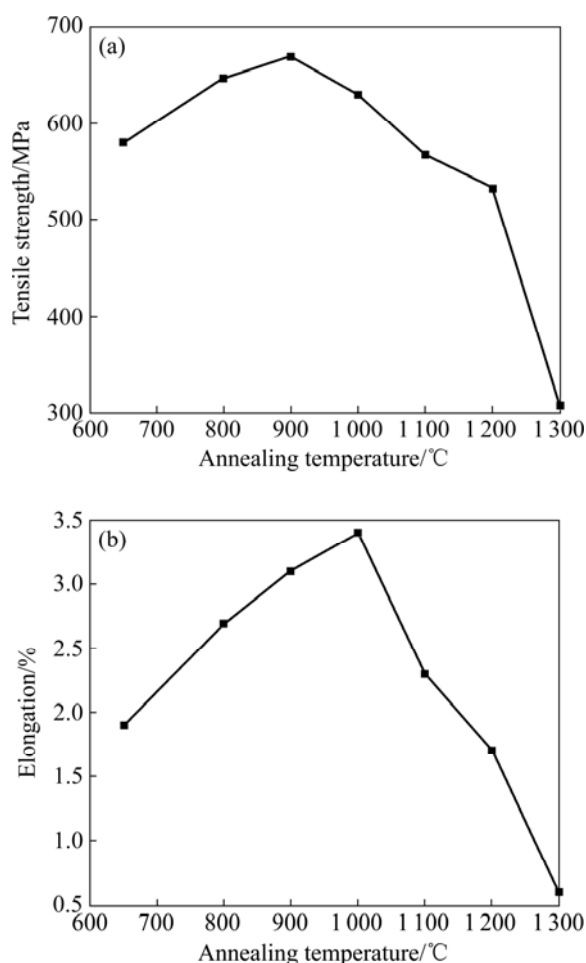


图3 Mo-Ti-Zr合金棒材抗拉强度、伸长率和退火温度的关系
Fig.3 Relationships among tensile strength (a) and elongation (b) of Mo-Ti-Zr alloy bars and annealing temperature

Mo-Ti-Zr合金棒材抗拉强度达到最大值669 MPa。旋锻Mo-Ti-Zr合金棒材经过退火处理后,在比较大的温度范围其抗拉强度进一步提高,且这种作用随退火温度的升高而加强,这是由于高温退火处理使得晶粒发生回复消除旋锻Mo-Ti-Zr合金的残余内应力和晶格畸变,晶界结合强度增加。并从显微组织可知,合金由于再结晶,晶粒发生明显的细化,提高合金抗拉强度。退火温度大于900 时,随退火温度的提高,Mo-Ti-Zr合金棒材抗拉强度逐渐下降,并且在1 000

以后显著下降。这是由于退火温度过高,旋锻Mo-Ti-Zr合金棒材晶粒发生再结晶后,晶粒发生长大,导致强度急剧减小。

在1 000 之前退火时,随着退火温度的升高,Mo-Ti-Zr合金棒材的伸长率逐渐提高,Mo-Ti-Zr合金棒材发生回复和再结晶,加工硬化产生的位错等缺陷大量消除和晶粒尺寸的细化提高了合金棒材的变形能力,伸长率显著提高。在900 退火1 h时,Mo-Ti-Zr合金棒材伸长率达到3.1%;在1 000 退火1 h时,Mo-Ti-Zr合金棒材伸长率达到3.4%,此时,合金棒材的塑性最好。一方面,退火温度越高,Mo-Ti-Zr合金棒材内部的残余内应力和晶格畸变的消除越明显;另一方面,再结晶产生的晶粒细化提高合金的抗拉强度和塑性。再结晶晶粒细小,产生细晶强化效应,界面增加使裂纹在产生后,通过裂纹偏转和生成微裂纹消耗更多的能量,延缓裂纹的扩展,并且晶界相对面积增大,分布在晶界上的杂质元素(如C、N和O等)的浓度就会显著降低,从而使合金塑性得到提高^[15]。当退火温度大于1 000 时,随着退火温度的提高,Mo-Ti-Zr合金棒材再结晶晶粒发生长大,合金棒材伸长率急剧下降,并且在1 300 退火1 h以后,合金棒材伸长率下降至0.5%,此时,合金棒材呈现典型的脆性断裂。旋锻Mo-Ti-Zr合金棒材在900 温度退火时,其抗拉强度和伸长率达到最佳配合,获得良好的综合力学性能。以上结果表明,退火温度对旋锻Mo-Ti-Zr合金棒材性能产生很大的影响,合适的退火温度对改善旋锻Mo-Ti-Zr合金棒材抗拉强度和伸长率非常重要。

图4所示为旋锻态和不同温度退火后Mo-Ti-Zr合金棒材断口表面的SEM像。由图4可以看出,旋锻态和不同退火温度Mo-Ti-Zr合金棒材断口均存在大量的穿晶解理断裂,有明显的河流状花样和解理台阶,表明旋锻后和经不同温度退火后,晶界强度都要大于晶内强度。从图4(a)可以看出,旋锻态Mo-Ti-Zr合金棒材的断口主要是穿晶解理断裂,晶粒尺寸大,数量多,断口面连续地穿过晶界,这是由于旋锻后发

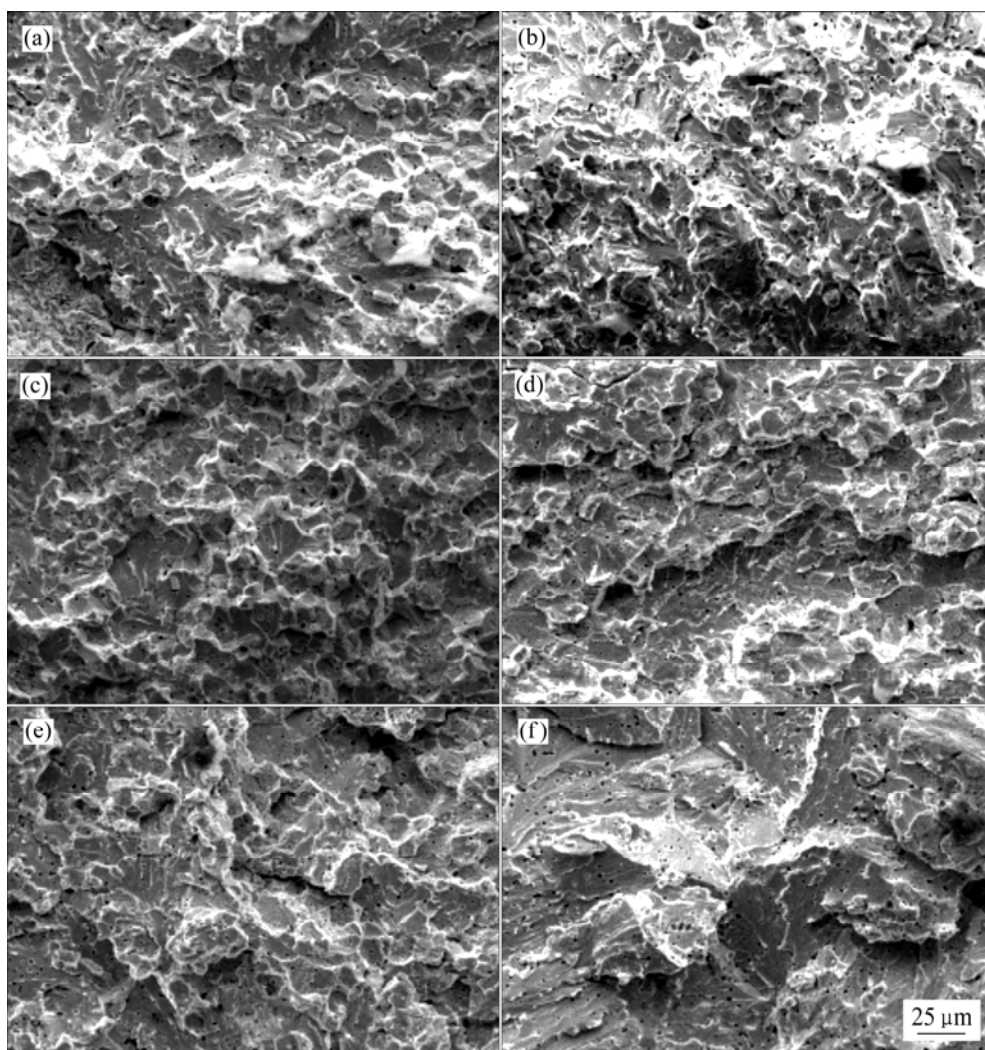


图4 不同温度退火1 h后 Mo-Ti-Zr 合金棒材断口表面的 SEM 像

Fig.4 SEM images of fracture surfaces of Mo-Ti-Zr alloy bars at different annealing temperatures for 1 h (rotary forging by 30%): (a) Rotary forging; (b) 650 °C; (c) 1000 °C; (d) 1100 °C; (e) 1200 °C; (f) 1300 °C

生合并形成较多的大晶粒,合金棒材塑性较差。在 650 °C 退火 1 h 后,Mo-Ti-Zr 合金棒材主要发生回复消除加工硬化,断口特征变化不大(见图 4(b))。将退火温度提高到 1000 °C 后,Mo-Ti-Zr 合金棒材由于再结晶出现较多的细小晶粒,连续穿晶解理断裂的区域变小,存在明显的分界线,并且出现较多细晶粒的穿晶断裂和沿晶断裂(见图 4(c)),合金棒材强度和塑性都较好。从图 4(d)~4(f)可以看出,退火温度提高到 1100 °C,Mo-Ti-Zr 合金棒材晶粒发生长大,并且随退火温度温度的提高,晶粒长大更加严重,穿晶解理断裂的区域不断扩大,退火温度升高至 1300 °C 时,Mo-Ti-Zr 合金棒材部分晶粒达到 50 μm 以上,断口几乎看不到沿晶断裂,严重长大的晶粒导致钼合金的硬度、抗拉强度和塑性急剧下降,不利于 Mo-Ti-Zr 合金棒材的后续

加工,因而,必须严格地控制旋锻 Mo-Ti-Zr 合金棒材的退火温度。

3 结论

1) 当退火温度低于 1000 °C 时,随退火温度的升高,Mo-Ti-Zr 合金棒材硬度未急剧下降,抗拉强度和伸长率逐渐提高,在 900 °C 退火,合金棒材抗拉强度达到 669 MPa,伸长率达到 3.1%,获得良好的综合力学性能。继续升高退火温度,合金硬度、抗拉强度和伸长率显著下降。

2) Mo-Ti-Zr 合金棒材在 650 °C 发生回复,在 800~1000 °C 的范围内退火 1 h,晶粒发生再结晶产生

细化。继续升高退火温度,合金棒材再结晶晶粒逐渐长大。

3) 旋锻态 Mo-Ti-Zr 合金棒材的断口主要是穿晶解理断裂,退火温度提高到 1 000 后,连续穿晶解理断裂的区域缩小,出现较多细晶粒的穿晶断裂和沿晶断裂。继续升高退火温度,Mo-Ti-Zr 合金棒材晶粒长大,穿晶解理断裂的区域不断扩大。

REFERENCES

- [1] SHI HUI-JI, KORN C, PLUVINAGE G. High temperature isothermal and thermomechanical fatigue on a molybdenum-based alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, 247: 180–186.
- [2] KURISHITA H, KITSUNAI Y, SHIBAYAMA T. Development of Mo alloys with improved resistance to embrittlement by recrystallization and irradiation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1996, 233/237: 557–564.
- [3] MADAY M F. Low cycle fatigue behaviour of TZM molybdenum alloy in divertor water coolant[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1996, 233/237: 1397–1402.
- [4] 吴新光, 杜晓斌. TZM 合金及其特性[J]. *中国铝业*, 2005, 29(5): 30–31.
WU Xin-guang, DU Xiao-bin. TZM alloy and its properties[J]. *China Molybdenum Industry*, 2005, 9(5): 30–31.
- [5] WARREN J. The 700 tensile behavior of Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.025(TZM)extruded bar measured transverse and parallel to the billet extrusion axis[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 1998, 16: 149–157.
- [6] COCKERAM B V. The mechanical properties and fracture mechanisms of wrought low carbon arc cast (LCAC), molybdenum–0.5pct titanium–0.1pct zirconium(TZM), and oxide dispersion strengthened (ODS) molybdenum flat products[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 418:120–136.
- [7] 郑欣, 张清, 张军良. Mo-Ti-Zr 棒材加工方法的分析[J]. *稀有金属快报*, 2004, 23(7): 29–31.
ZHENG Xin, ZHANG Qing, ZHANG Jun-liang. Analysis of Mo-Ti-Zr rods fabrication methods[J]. *Rare Metals Letters*, 2004, 23(7): 29–31.
- [8] 蔡宗玉. 高性能 TZM 钼合金棒研制[J]. *上海钢研*, 1993, 3: 9–12.
- CAI Zong-yu. Manufacture of the TZM molybdenum alloy sticks with high property[J]. *Shanghai Steel Study*, 1993, 3: 9–12.
- [9] 陈桦. 热处理温度对 0.35 mm TZM 板材性能和组织的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2002, 31(S2): 89–93.
CHEN Ye. Influence of annealing temperature on mechanical properties and microstructures of the 0.33 mm TZM sheets[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2002, 31(S2): 89–93.
- [10] FAN Jing-lian, LU Ming-yuan, CHENG Hui-chao. Effect of alloying elements Ti, Zr on the property and microstructure of molybdenum[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2009, 27: 78–82.
- [11] NAGAEA M, TAKEMOTO Y, YOSHIO T. Preparation of structurally controlled dilute molybdenum–titanium alloys through a novel multi-step internal nitriding technique and their mechanical properties[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 406(1/2): 50–56.
- [12] MUELLER A J, BIANCO R, BUCKMAN R W. Evaluation of oxide dispersion strengthened (ODS)molybdenum and molybdenum–rhenium alloys[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2000, 18: 205–211.
- [13] MROTZEK T, HOFFMANN A, MARTIN U. Hardening mechanisms and recrystallization behaviour of several molybdenum alloys[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2006, 24: 298–305.
- [14] 郭明星, 汪明朴, 李周. 低浓度 Cu-Al₂O₃ 弥散强化铜合金退火特性的研究[J]. *材料热处理学报*, 2005, 26(1): 36–39.
GUO Ming-xing, WANG Ming-pu, LI Zhou. Annealing behavior of low content Cu-Al₂O₃ dispersion strengthened copper alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2005, 26(1): 36–39.
- [15] 王德志, 刘心宇, 周美玲. Mo-La₂O₃ 烧结坯的韧化机制研究[J]. *粉末冶金技术*, 2002, 20(2): 75–78.
WANG De-zhi, LIU Xin-yu, ZHOU Mei-ling. Study on toughening mechanism of Mo-La₂O₃ sintered bars[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2002, 20(2): 75–78.

(编辑 李艳红)