

青年园地

富氮网状核壳结构 Ti-6Al-4V 合金组织 和力学性能研究

张 波¹, 周 宣², 董龙龙², 曹辉辉³, 张于胜²

(1. 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 采用放电等离子烧结 (SPS) 技术将经过高温渗氮处理的 Ti-6Al-4V (TC4) 粉末制备成致密的核壳 (core-shell, CS) 结构 TC4。并对核壳结构 TC4 合金在 1000 °C 下进行固溶处理, 研究了采用不同冷却速度的冷却方式以及不同温度时效处理对核壳结构 TC4 合金微观组织和力学性能的影响。利用光学显微镜 (OM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对核壳结构 TC4 合金的显微组织和截面形貌进行分析。发现壳层具有接近单一的 α 相, 而核心为 $\alpha+\beta$ 相, 并且 β 相连续分布在 α 相之间, 最终形成了这种新颖的核壳结构。在氮的固溶强化和核壳结构的双重作用下, 核壳结构 TC4 合金屈服强度达 1180 MPa, 断裂延伸率约为 10%, 力学性能显著提高。通过固溶和时效处理调节壳和核的微观结构, 可以进一步提升材料的性能。

关键词: 核壳结构; TC4 钛合金; 强度; 力学性能; 烧结

中图分类号: TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)07-0532-06

Microstructure and Mechanical Properties of a High-Nitrogen Core-Shell Network Structured Ti-6Al-4V Alloy

ZHANG Bo¹, ZHOU Xuan², DONG Longlong², CAO Huihui³, ZHANG Yusheng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

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

(3. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Completely densified core-shell (CS) structured Ti-6Al-4V (TC4) compact was fabricated by powders nitriding and subsequent spark plasma sintering (SPS) technique. The microstructures and mechanical properties of CS-TC4 after solution treatment and ageing were investigated. The cross-section microstructures of nitrated TC4 powder and sintered core-shell structured TC4 compact were characterized by optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). The mechanical properties of the compacts were also measured. Results showed that the shell consists of near single α phase while core is mainly composed of α laths and β lamellae. Phase transformation from ($\alpha+\beta$) phase to a near single α phase in shell is attributed to the nitrogen diffusion, which results in such a novel CS structure. The CS-TC4 compact exhibits yield strength of about 1180 MPa and a fracture elongation of 10%. Such mechanical properties should be attributed to the effects of solid strengthening of nitrogen and the unique core-shell structure. The mechanical properties can be further enhanced through solution and aging treatment for a reasonable microstructure controlling.

Key words: core-shell structure; TC4; strength; mechanical property; sintering

1 前 言

钛及钛合金被称为 21 世纪金属, 具有比强度高、耐腐蚀性好、断裂韧性好等特点, 在航空航天、生物医药、海洋船舶、化学化工等领域应用广泛^[1,2]。其中, Ti-6Al-4V (TC4) 作为一种马氏体型 $\alpha-\beta$ 两相钛合金, 含有质量分数 6% 的铝和 4% 的钒^[3], 具有优异的综合性能, 如较小的密度、高的比强度、优异的耐腐蚀性、优良的焊

收稿日期: 2018-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51271152); 陕西省重点领域创新团队基金项目 (2016KCT-30)

第一作者: 张 波, 男, 1993 年生, 硕士研究生

通讯作者: 张于胜, 男, 1979 年生, 教授, 硕士生导师, Email: y. sh. zhang@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.07.05

接性能以及热工艺塑性等^[4]。

为了满足不同用途的需要,常常利用变形或/和热处理的方法调整 TC4 组织,获得诸如网篮、等轴、双态、魏氏等组织,进而获得不同的强度和塑性。材料的强度和塑性往往在力学性能中是此消彼长的制约关系。通过固溶、弥散强化等传统的强化方法,可以显著提升材料的强度,但往往会降低塑性^[5-7]。因此,科研人员一直致力于通过调整材料的微观结构,设计出同时具有高强度和高韧性的结构材料。

钛合金中氮(N)含量的变化对合金组织及性能有显著的影响^[8]。含氮钛合金的硬度、抗压强度和弹性模量均高于其基体合金。随着氮含量的增加,合金的硬度、抗压强度和弹性模量均会增加,塑性会随之下降^[9, 10]。此外,常规 TC4 合金断口组织为韧窝和解理断口混合型断口,宏观表现为韧性断裂,但是随着氮含量的增加,断口中的解理形态所占的比例增加。若氮含量进一步增加,材料将逐渐从韧性断口转变为脆性解理断口^[11]。

钛基体中间隙固溶的氮原子有益于增强材料的强度,但是通常会降低其塑性。在对钛合金进行的高温渗氮试验中也得到了同样的结论^[12]。Zhang 等制备了3种不同N含量的核壳结构致密体^[13, 14],通过控制退火温度,实现了对壳层厚度的调节。在塑性基本保持不变的前提下,可以提高材料的屈服强度。这种富氮核壳结构 TC4 与粗晶和超细晶钛合金相比,显示出更好的强度与塑性组合。本文在作者团队前期工作的基础上,设计出一种新型网状核壳结构,利用硬相(壳)包覆软相(核),实现钛合金性能的大幅度提高,为钛合金的开发提供新思路。

2 实验材料和方法

实验原料为直径 100~250 μm 的商业 TC4 球形粉末,其化学组成成分如表 1 所示。将粉末装入特制的多孔不锈钢模具中,然后将模具放入加热到 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的氮气氛围式炉中氮化处理 10 min,同时匀速旋转模具,以保证氮化均匀。为保证氮气氛围,从进行氮化处理的前 1 h 开始在管式炉中通入氮气。将渗氮后的粉末装入内径为 60 mm 的圆柱形石墨模具中,使用 SPS-1050T 型放电等离子烧结(SPS)系统将粉末制备成致密的块状体。SPS 的工艺参数为:真空度 10^{-1} Pa、压力 45 MPa、烧结温度 1200 $^{\circ}\text{C}$ 、升温速率 150 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、烧结时间 5 min。烧结完成后释放负载,并炉冷至室温。

表1 TC4 粉末成分

Table 1 Composition of TC4 powder($\omega/\%$)

Element	Al	V	Fe	O	N	H	Ti
Content	6.15	4.03	0.074	0.071	0.006	0.004	Bal.

将烧结体在 SGM. M10-13A 马弗炉中 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下固溶热处理 1 h,随后采用炉冷(FC)、空冷(AC)和水冷(WQ)3种不同的冷却方式冷却处理。再将经水冷的烧结体分别在 450, 550 和 650 $^{\circ}\text{C}$ 下进行时效处理。根据美国材料试验学会(ASTM)的压缩力学性能测试标准制备宽高比为2:1的样品,在 CMT5105 电子万能试验机上做室温压缩试验,压缩速率为 5×10^{-4} mm/s。压缩测试前,将试样两端进行磨抛处理,保证两端水平。

使用 XQ-1 型金相试样镶嵌机将 TC4 粉末和 SPS 样品制备为金相试样,样品进行磨抛后用体积比为 HF:HNO₃:H₂O=1:1:3 的溶液进行腐蚀。使用 JXA-8230 电子探针(EP)和配备有 X 射线能谱仪(EDS)的 JEOL-JSM6460 扫描电子显微镜(SEM)在二次电子像(SEI)和电子背散射衍射(EBSD)模式下观察粉末和 SPS 样品的横截面微观结构。

3 结果与讨论

3.1 烧结态微观结构表征与力学行为

如图 1a 所示,每个 TC4 粉末颗粒在氮化后都会形成具有核壳微结构的复合结构,每个颗粒即为一个晶粒。图 1b 是 SPS 烧结后的块体在二次电子模式下的 SEM 照片,没有观察到明显的孔洞,表明烧结体致密,且每个核区域即为一个晶粒。氮化 TC4 粉末经 SPS 烧结后获得了独特的网状核壳结构特征,单个粉末颗粒尺寸烧结前后基本保持不变,但形状有所变化,其中突出的壳区域包覆着每个晶粒的核区域。与之相比,在未经氮化处理的 TC4 粉末烧结体中并未观察到这种网状核壳结构。在 SPS 烧结过程中,初始氮化组织在壳中得以保留,起到了阻碍晶界迁移的作用,从而阻止了晶粒长大。因此核壳结构 TC4 的晶粒尺寸(100~230 μm)相较于纯 TC4 钛合金粉末 SPS 烧结体的晶粒尺寸(>400 μm)更小(作者团队此前工作已有报道^[13]),表现出明显的晶粒细化趋势,在 Ti-O 合金核壳结构的文献中也有过类似报道^[15, 16]。

图 2 为核壳结构 TC4 的 EBSD 标定结果。图 2a 为核壳结构 TC4 在背散射模式下的 SEM 照片,可以看出合金呈现明显的核壳结构,对其中壳位置(点 1 处)进行衍射花样标定,结果如图 2b 所示,可知壳处呈明显的 α -Ti 结构(与数据库中 α -Ti 结果吻合)。图 2c 和 2d 分别给出了核壳结构 TC4 未做降噪处理的 EBSD 质量图和晶粒取向图,其中点 1 为未标定区域,如图 2d 中圈出的区域所示。图 2c 中黑色线条表示大角晶界(>15 $^{\circ}$),白色未标定区域有规律地处于晶界处及 α -Ti 片层之间, α -Ti 片层之间区域与 SEM 结果呈现的 β 相出现位置相吻合,同时考虑到 α 相和 β 相之间的凹凸不平,因此推测为 β 相。

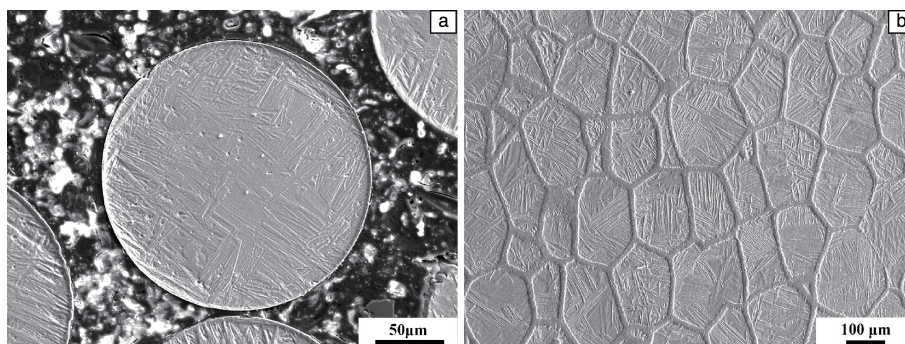


图 1 氮化的 TC4 粉末(a)和 SPS 样品(b)的截面形貌 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of cross-sectional nitrided TC4 powder (a) and its corresponding compact prepared by SPS (b)

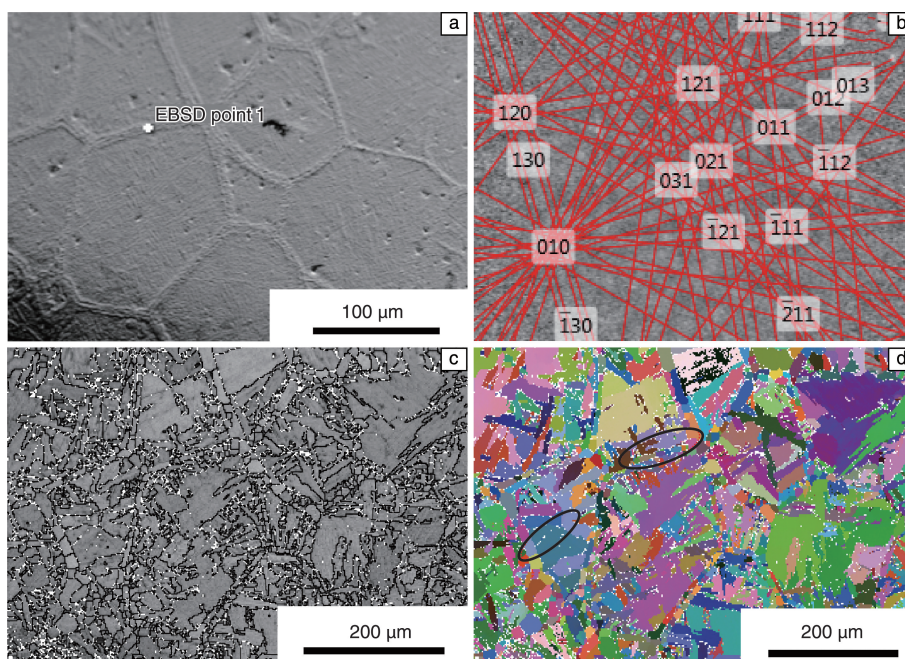


图 2 核壳结构 TC4 在背散射模式下的 SEM 照片(a), 对应图 2a 中点 1 处的菊池线(b), 核壳结构 TC4 未做降噪处理的 EBSD 质量图(c)和晶粒取向图(d)

Fig. 2 SEM image of the core-shell network structured TC4 (a), Kikuchi lines corresponding to point 1 in Fig. 2a (b), EBSD image quality map (c) and orientation map (d) of the CS-TC4

图 3a 和 3b 为网状核壳结构的 SEM 显微照片, 发现壳中存在一些等轴晶, 这些等轴晶可能是烧结过程中通过再结晶形成的。壳层为接近单一的 α 相, 核内部以 α 相为主, 如图 3b 中的白色箭头所示, 此结论也与图 2a 和 2b 相符。壳层区域由最初的 $(\alpha+\beta)$ 两相转变为接近单一的 α 相, 从而形成了这种新颖的核壳结构, 因此相变是形成这种核壳结构的关键。图 3c 是图 3b 对应元素 V 的面分布图, 由图可知, 与核心相比, 壳中 V 含量明显下降。这种现象主要与 TC4 钛合金在相变过程中的化学分离有关。 β 相连续分布在 α 相之间, 如图 3a 所示。

综上所述, 元素 N 富集于壳中的 α 相, V 富集于核中的 β 相。由于 N 是有效的 α 相稳定剂, 所以高含量的 N 赋予了壳更高的相变温度。元素 N 将元素 V (β 相稳定

剂)排挤到核中, 并且在后续的烧结过程中: 第一, 大部分 V 进入到了核中, 壳中 V 的含量几乎耗尽 (如图 3c 所示), 随后, 与室温下的 $\alpha+\beta$ 双相不同, 壳从 $\alpha+\beta$ 相逐渐转变为近乎单一的 α 相^[13] (如图 3b 所示), 壳周围生成了连续的 β 相, 所以观察到的核-壳边界也是 $\alpha-\beta$ 相边界; 第二, 由于 N 的进一步扩散, 从而使得壳的厚度增加。随后在核冷却过程中, 元素 V 会优先扩散进入到相邻的 β 相中, 这也能从图 3c 中 V 的元素分布图中得到证实。

图 4a 为核壳结构 TC4 与常规 TC4 的压缩应力-应变曲线。与常规的 TC4 烧结体相比, 核壳结构 TC4 烧结体的屈服强度显著提升, 从 720 MPa 提高到 1180 MPa, 屈服强度增加了 60% 左右, 并且具有 10% 的断裂延伸率。发生屈

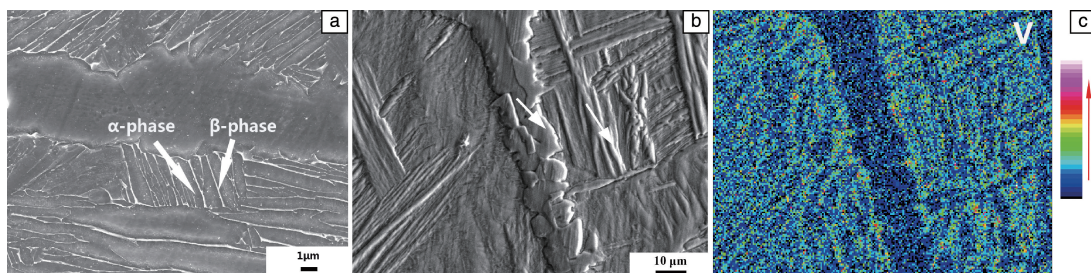


图3 网状核壳结构 TC4 的电子探针低倍显微照片(a)和高倍照片(b), 对应图 3b 中元素 V 的 EDS 面分布图(c)

Fig. 3 SEM images of the CS-TC4 at low magnification (a) and high magnification (b), wavelength dispersive X-ray analysis elemental mapping of V corresponding to Fig. 3b (c)

服后流变应力也明显增加, 从 1060 MPa 增加到 1484 MPa, 提高了 40%。核壳结构 TC4 的压缩断口微观形貌如图 4b 和 4c 所示, 由于 TC4 合金中的 α 相为密排六方结构, 滑移系较少, 从图 4b 中可以观察到河流花样解理阶, 这是典型的解理断裂特征, 且在最后断裂区(如图 4c)观察到了较浅的卵形韧窝形貌。因此, 核壳结构 TC4 的断裂机制为解理-韧窝混合型断裂, 裂纹扩展区以解理台阶为主。

上述断裂机制与图 4a 的压缩应力应变曲线所表现的

特征相吻合。这种异质结构对材料的强化起主导作用, 其强化作用可以用 Hashin Shtrikman(HS)理论来解释^[17]。合金中增强的壳状富 N 相包覆钛合金基体软相, 形成具有最高强化比例的理想上限结构。在高 N 含量的 TC4 钛合金中能够实现一定的塑性应变, 主要是核中软相的作用。微观结构显示, 塑性变形的裂纹萌生于较硬的壳处, 止于核壳交界处。因此核壳结构 TC4 具有非常高的屈服强度, 同时具有 10% 的断裂延伸率。

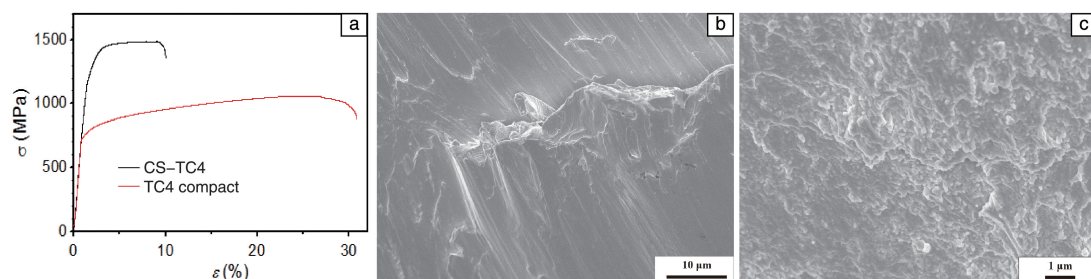


图4 TC4 与核壳结构 TC4 压缩应力-应变曲线(a), 核壳结构 TC4 压缩断口微观形貌高倍(b)和低倍(c)SEM 照片

Fig. 4 Typical true compressive stress-strain curves of different compacts at room temperature (a), SEM images of compressive fracture surface morphologies of CS-TC4 at high magnification (b) and low magnification (c)

3.2 热处理态的微观结构与力学性能

图 5 为核壳结构 TC4 以不同的冷却速率从 1000 °C 冷却到室温的微观结构显微照片及相应的力学性能, 其中, 图 5a~5c 对应的冷却方式分别为炉冷(FC)、空冷(AC)和水冷(WQ)。固溶处理的冷却方式对壳的厚度影响不大, 平均值都为 21.7 μm , 但明显大于未经固溶处理的核壳结构 TC4 壳的厚度 15.9 μm 。图 5d 分别给出了烧结态核壳结构 TC4 样品以及对其进行固溶处理后炉冷、空冷以及水冷样品的屈服强度和断裂应变率。可以看出, 屈服强度随着冷却速率的增加而增加, 从烧结态的 1180 MPa 和炉冷的 1300 MPa 增加到水冷处理后的 1500 MPa。断裂应变率从烧结态的 10% 增加到炉冷的 12% 和空冷的 13%, 在水冷后显著下降到 11%。

作者团队前期的研究工作已证实核壳结构 Ti-N 和 Ti-O 合金中壳具有明显的强化作用^[18]。核壳结构 TC4 热

处理后的强度的增加主要归因于高温下元素扩散引起的壳厚度增加。同时, 有效的扩散能够改善核与壳的接触面, 有利于提高断裂应变率。晶粒内部的微观结构在很大程度上也影响着 TC4 的力学性能。 α 相板条厚度增加, 会使有效滑移长度增加, 从而导致塑性提升。也有报道显示当 α 相板条厚度为 0.5~3 μm 时, TC4 的塑性会随着厚度的增长而下降^[19]。但是因为这种特殊的异质结构, 使得硬相的壳弥补了核的这种缺陷, 从而得到塑性与强度更加匹配的异质结构材料。

由图 5a~5c 可知, 随着冷却速率的加快, 组织进一步细化, 强度进一步提高。水冷样品的断裂应变率与空冷样品相比有明显的下降, 这是因为在水冷处理的样品中出现了 α' 马氏体, 如图 5c 中箭头所示。水冷过程的冷却速率高达 410 °C/s^[20], 符合从 β 钛合金快速冷却获得 α' 马氏体钛合金的条件, 亦即过饱和的 α 相的理论^[21]。

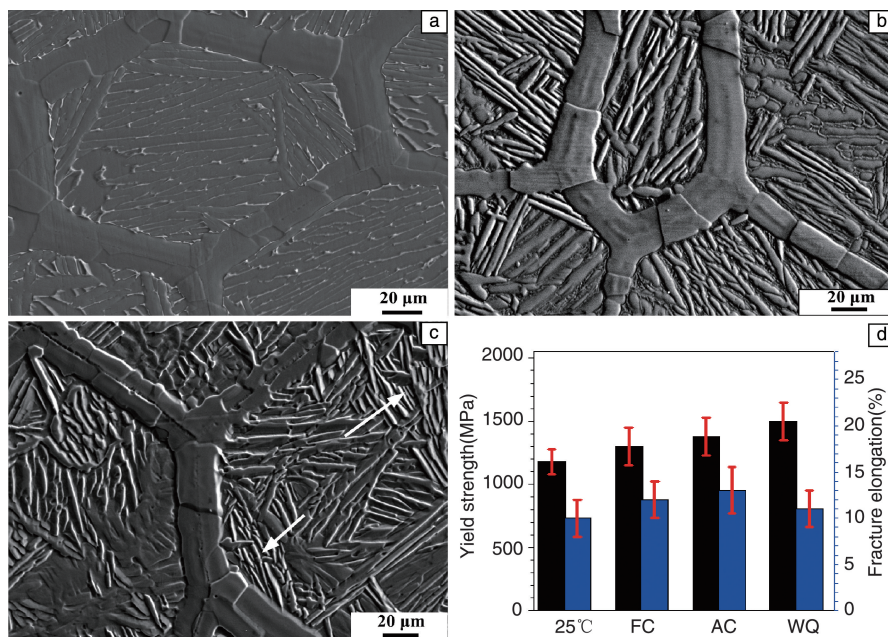


图 5 1000 °C 固溶处理后炉冷(a), 空冷(b), 水冷(c)组织的 SEM 照片以及对应的力学性能(d)

Fig. 5 SEM micrographs of CS-TC4 after 1000 °C solution treatment obtained through different cooling rates: FC (a), AC (b), WQ (c) and their corresponding mechanical performances (d)

马氏体相也是水冷样品强化的部分原因, 但是马氏体相对塑性有不利影响, 因此会降低断裂应变^[12]。

图 6a~6c 分别为 450, 550 和 650 °C 时效处理后的 β 片层。从图 6a~6c 可以看出, 时效处理后 β 相内出现析出相。图 6d 为不同温度时效处理后合金的力学性能和断裂应变率, 由图可知, 通过时效处理后合金力学性能进

一步提高。特别是经 450 °C 时效处理后, 屈服强度由水冷处理后的 1500 MPa 提高到了 1720 MPa, 这主要是由于时效过程中 β 片层内析出了大量的第二相的缘故。但是, 随着时效温度增加到 550 和 650 °C, 析出相也显著长大粗化, 引起屈服强度略有下降, 分别为 1700 和 1630 MPa。断裂应变率也略有下降, 从烧结态的 10% 下降到 450 °C 时效

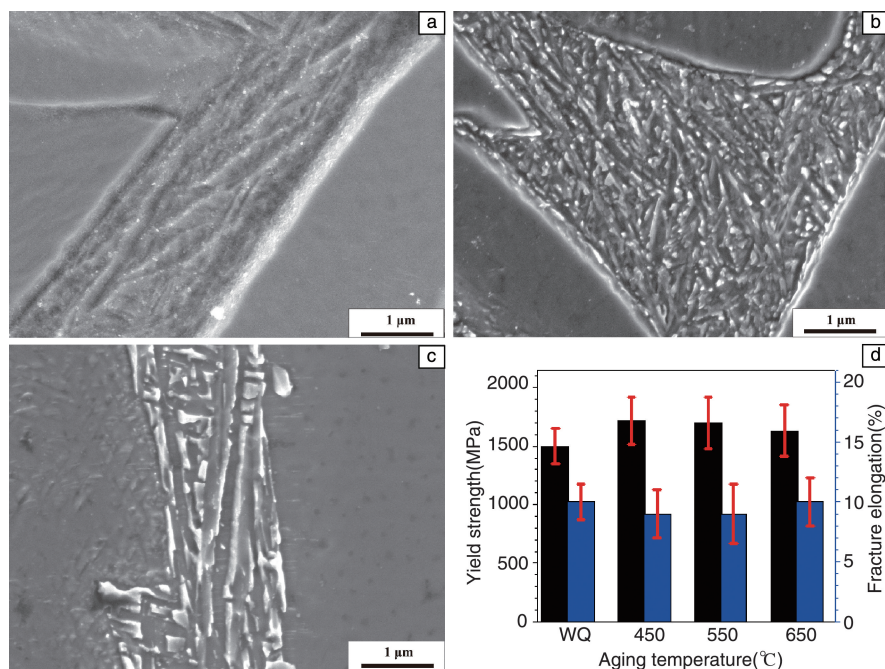


图 6 450 °C (a), 550 °C (b), 650 °C (c) 时效处理后微观组织 SEM 照片以及对应的力学性能(d)

Fig. 6 SEM micrographs after ageing at 450 °C (a), 550 °C (b), 650 °C (d) and their corresponding mechanical performances (d)

处理后的9%,并且在550℃保持不变,在650℃时效处理后恢复到10%。

4 结 论

(1)利用TC4粉末高温渗氮处理及放电等离子烧结,可以制备出独特的富N核壳结构钛合金。与普通TC4粉末烧结钛合金相比,屈服强度提高60%,断裂极限提高40%。

(2)核壳结构TC4中的壳由富N的 α 相组成,而核则由 $\alpha+\beta$ 片层组成。单相 α 壳层的形成主要是由于元素N(α 相稳定剂)将元素V(β 相稳定剂)排挤进核中的 β 相中,促使壳层转变为单一的 α 相。

(3)通过固溶和时效处理,可以进一步优化富N核壳结构钛合金的力学性能。合金的屈服强度随冷却速率的增加而提高,从炉冷的1300 MPa到水冷后的1500 MPa,塑性也有所改善。但在水冷后,由于发生马氏体相变,断裂延伸率相较于炉冷和空冷变差。时效处理在不牺牲塑性的情况下,也可以显著提升强度,由固溶处理后的1500 MPa增加到1720 MPa。

参考文献 References

- [1] Leyens C, Manfred P. *Titanium and Titanium Alloys* (钛与钛合金) [M]. Translated by Chen Zhenhua (陈振华译). Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 1-5, 25-30.
- [2] Zhou Wei(周伟), Yang Yingli(杨英丽), Yu Zhentao(于振涛), et al. *Rare Metals Letters* (稀有金属快报) [J], 2003, 22(06): 721-725.
- [3] Zhang Zhu(张翥), Xie Shuisheng(谢水生), Zhao Yunhao(赵云豪). *Plastic Processing Technology of Titanium Material* (钛材塑性加工技术) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 10-15.
- [4] Wei Xin(魏鑫), Zhao Xingdong(赵兴东), Li Changyong(李昌永), et al. *Materials China* (中国材料进展) [J], 2017, 36(7): 588-593.
- [5] Qi J Q, Sui Y W, Chang Y, et al. *Vacuum* [J], 2016, 126: 1-4.
- [6] Li Y H, Yang C, Wang F, et al. *Materials & Design* [J], 2015, 85: 7-13.
- [7] Chen W, Huang Z W, Cao S, et al. *Materials & Design* [J], 2018, 137: 404-413.
- [8] Zhang Y S, Zhang W, Wang X, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017, 710: 418-423.
- [9] Teppernegg T, Czettel C, Michotte C, et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2018, 72: 83-88.
- [10] Li M G, Matsuura H, Tsukihashi F, et al. *Materials Characterization* [J], 2018, 136: 358-366.
- [11] Zhao Di(赵迪), Yang Yongshun(杨永顺), Yao Yongwei(姚永伟), et al. *Southern Metals* (南方金属) [J], 2015, 36(06): 18-20.
- [12] Zhang Y S, Wang X, Zhang W, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2017, 696: 360-365.
- [13] Zhang Y S, Hu J J, Zhao Y Q, et al. *Vacuum* [J], 2018, 149: 140-145.
- [14] Zhang Y S, Zhang W, Huo W T, et al. *Vacuum* [J], 2017, 139: 44-50.
- [15] Wu X L, Jiang P, Chen L, et al. *Materials Research Letters* [J], 2014, 2: 186-188.
- [16] Zhang Y S, Han Z, Wang Z, et al. *Tribology International* [J], 2017, 111: 192-196.
- [17] Hashin Z, Shtrikman S. et al. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* [J], 1963, 11(2): 127-140.
- [18] Zhang Y S, Zhao Y H, Zhang W, et al. *Scientific Reports* [J], 2017, 7: 40039.
- [19] Galarraga H, Warren R J, Lados D A, et al. *Materials Science and Engineering* [J], 2017, 685: 417-428.
- [20] Vrancken B, Thijs L, Kruth J P, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2012, 541: 177-185.
- [21] Chong Y, Bhattacharjee T, Yi J, et al. *Scripta Materialia* [J], 2017, 138: 66-70.

(编辑 张雨明 惠琼)