

置氢 TC4 钛合金粉末烧结材料高温流变行为及组织演变

田亚强¹, 侯红亮², 任学平³

(1. 河北联合大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063009 2 北京航空制造工程研究所, 北京 100024 3 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用热压缩试验研究了置氢量 0.42% (质量分数) TC4 钛合金粉末烧结材料在温度 850~1000 °C 和应变速率 0.001~0.10 s⁻¹ 范围内的流变行为和组织演变, 分析了该合金烧结材料在试验参数范围内变形的应力-应变曲线特征。动力学分析获得置氢 TC4 钛合金粉末烧结材料高温压缩变形的应力指数和变形激活能分别为 3.97 和 507.35 kJ/mol, 表明置氢 TC4 钛合金粉末制品在高温变形过程中均发生了动态再结晶。组织观察发现, 在 β 相区变形时, β 晶粒随金属流动方向明显被拉长、变形; 在 α + β 相区变形时, β 相的组织变化基本同其在 β 相区变形时一样, 只是 β 相再结晶过程加剧; 在 α 相区变形时, 原始的双态组织中 α 相组织发生再结晶, 初生的 α 相含量逐渐减少。

关键词: 置氢 TC4 钛合金粉末; 高温压缩; 流变应力; 变形温度; 应变速率

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5053.2011.1.001

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2011)01-0001-06

钛合金室温变形塑性低, 而热加工温度高, 流动应力大, 应变速率低, 原子扩散速率低, 因此成形难度大, 多采用热成形方法加工钛合金^[1~3]。氢作为钛合金的一种临时合金化元素, 有很好的吸附能力和扩散迁移能力, 对相变过程和组织结构的形成有着强烈的影响, 置氢可以明显改善钛合金粉末的组织结构及力学和加工性能^[4]。

微观组织特征决定合金的机械性能, 而热加工是改善钛合金微观组织的有效方法。国内外已有利用热模拟试验机研究各种钛合金的高温压缩流变行为和高温力学性能的报道^[5~9]。因此, 本文将采用热模拟试验方法, 研究热变形工艺参数对置氢 TC4 钛合金粉末模压成形烧结材料流变行为和组织演变规律的影响, 建立各种因素条件下的流动应力数学模型, 得到置氢 TC4 钛合金粉末烧结材料在热变形过程中的动态性能和组织变化规律, 为置氢钛合金粉末烧结材料热变形工艺制定及组织性能控制提供

一定的理论和实验依据。

1 实验材料及方法

试验用材料为由置氢量 0.42% (质量分数, 下同) TC4 钛合金粉末 (显微组织如图 1a 所示) 模压烧结成形得到的烧结制件。在 CMT-4305 微电子万能实验机上室温模压成形制成相对密度为 0.8 的粉末压坯, 将压坯置于真空碳管炉中, 先抽真空至 1.0×10^{-3} Pa, 再通入流动氩气保护, 于 1400 °C 烧结保温 3 h, 随炉冷却, 然后 750 °C / 7 h 真空退火后得到 TC4 钛合金粉末烧结制件。热模拟实验圆柱试样尺寸 $\phi 8 \text{ mm} \times 11 \text{ mm}$, 置氢 TC4 钛合金粉末烧结材料组织如图 1b 所示。

高温压缩试验在 Gleeble-1500 热模拟试验机上进行, 变形过程全部由计算机控制并自动采集数据, 压缩时在试样两端均匀涂敷润滑剂以减少摩擦的影响。试样以 5 °C / s 的速率将试样加热到变形温度, 保温 5 min, 以恒定应变速率压缩, 压缩后快速水冷至室温, 其总变形量为 50%, 圆柱试样热模拟实验变形温度分别 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 应变速率分别为 10^{-1} s^{-1} , 10^{-2} s^{-1} , 10^{-3} s^{-1} 。

收稿日期: 2010-01-31; 修订日期: 2010-07-08

基金项目: 11AZ6305 河北省现代冶金技术省重点实验室

作者简介: 田亚强 (1980—), 博士, 讲师, 河北理工大学冶金与能源学院, (E-mail) tyqwylliv@163.com。

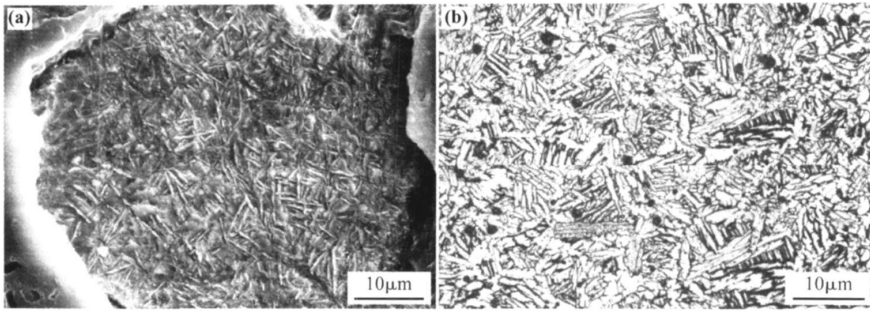


图 1 置氢 TC4 钛合金粉末颗粒 (a) 显微组织和粉末烧结材料显微组织 (b)

Fig 1 Microstructures of grain size (a) and sintered body (b) of TC4 alloy with hydrogen content of 0.42wt%

2 实验结果与分析

2.1 真应力-应变曲线

若不考虑置氢钛合金粉末材料在塑性变形过程中粉末冶金材料表现出体积整体缩小, 宏观密度提高, 则利用试样在压缩过程中的体积不变原则, 可以得到如图 2 所示的置氢量 0.42% TC4 钛合金粉末烧结材料高温压缩真应力-应变曲线, 将此结果分别进行回归处理和比较分析, 可建立变形条件对流动应力影响的数学模型。

从图 2 中可看出变形过程中的规律为: 在低应变速率条件下变形时, 由于加工硬化导致流变应力随着变形过程迅速升至峰值, 然后出现动态软化特征, 动态软化过程逐渐占据主导地位, 应力逐步降低到稳态流变应力, 温度越高, 变形速率越小, 应力峰越不明显, 随着应变速率的增加和变形温度的降低, 应力峰宽化, 峰值应力和峰值应变均增大, 应变曲线基本只具有一个峰值。另外, 流动应力和变形初期的加工硬化率随着变形温度的升高而减小, 这是由于变形温度的升高而降低了位错密度和增值率, 致使流动应力降低, 材料的延展性增加, 故为达到强化极限, 随着变形温度的升高, 变形程度需增大。

2.2 流变应力模型的建立和动力学分析

金属高温热变形是一个受热力学参数所支配的热激活控制的过程, 有多种经验公式可描述应变速率 $\dot{\epsilon}$ 、变形温度 T 和流变应力 σ 之间的关系。热加工参数 Z (温度补偿的变形速率因子) 可表示为 (1) 式, 即 Zener-Hollomon 参数^[10]:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = f(\sigma) \quad (1)$$

Sellars 等研究高温蠕变时发现, 流变应力 σ 与应变速率、变形温度之间满足下列关系式:

$$\dot{\epsilon} = AF(\sigma) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, $F(\sigma)$ 是应力的函数, 可表示为以下三种形式:

当 $\alpha\sigma > 1$ 2 时:

$$F(\sigma) = \exp(\beta\sigma) \quad (3)$$

当 $\alpha\sigma < 1$ 2 时:

$$F(\sigma) = \sigma^{n_1} \quad (4)$$

对所有应力值:

$$F(\sigma) = [\sinh(\alpha\sigma)]^n \quad (5)$$

且

$$\alpha = \beta/n_1 \quad (6)$$

式中, α , β , n_1 和 A 为常数, Q 为变形激活能, R 为气体常数, $\dot{\epsilon}$ 为应变速率, T 为绝对温度。

当 Q 与 T 无关的情况下, 在高应力和低应力状态时, 将 (3), (4) 式分别代入 (2) 式可得到:

$$\dot{\epsilon} = B' \exp(\beta\sigma) \quad (7)$$

$$\dot{\epsilon} = B' \sigma^{n_1} \quad (8)$$

式中, B' 为常数。对式 (7) 和 (8) 两边分别取对数并整理得:

$$\sigma = -\frac{\ln B'}{\beta} + \frac{\ln \dot{\epsilon}}{\beta} \quad (9)$$

$$\ln \sigma = -\frac{\ln B'}{n_1} + \frac{\ln \dot{\epsilon}}{n_1} \quad (10)$$

将图 2 中的试验结果真应力-真应变数据按照式 (9) 和 (10) 进行处理可得图 3。图 3 结果表明: σ , $\ln \dot{\epsilon}$ 和 $\ln \sigma$, $\ln \dot{\epsilon}$ 都成直线关系, 对直线斜率取倒数并平均即可得到: $\beta = 0.06502 \text{ MPa}^{-1}$, $n_1 = 6.034968$, 此时对应的 $\alpha = 0.01077 \text{ MPa}^{-1}$ 。

通常应力状态有:

$$\dot{\epsilon} = A [\sinh(\alpha\sigma)]^n \exp(-Q/RT) \quad (11)$$

对式 (11) 两边取自然对数可得:

$$\ln [\sinh(\alpha\sigma)] = \frac{\ln \dot{\epsilon}}{n} + \frac{Q}{nRT} - \frac{\ln A}{n} \quad (12)$$

式 (12) 中, 设 $x_1 = \ln \dot{\epsilon}$, $x_2 = \frac{1}{T}$, $y =$

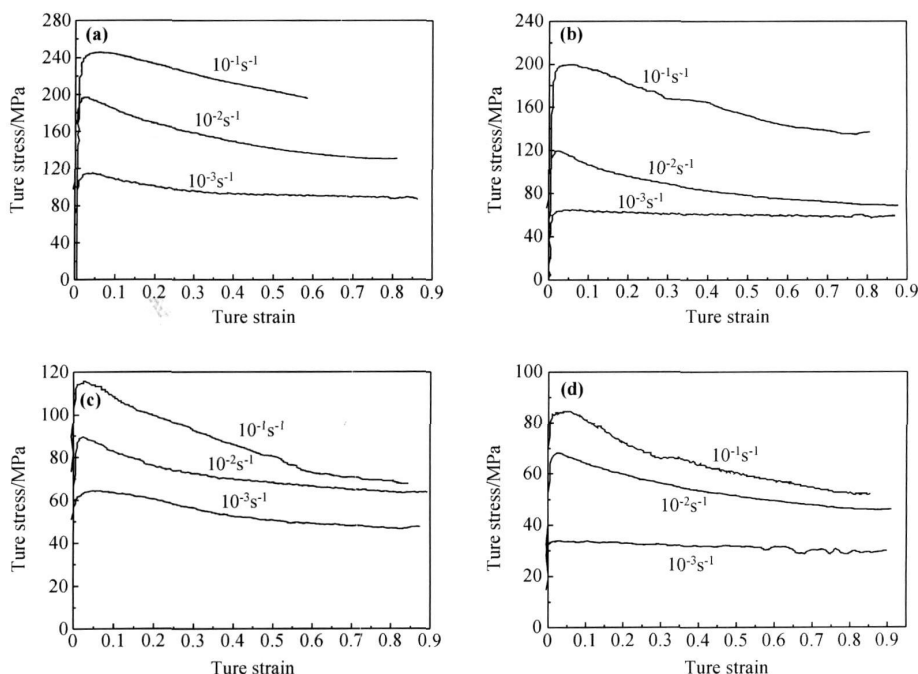


图 2 置氢量 0.42% TC4 钛合金粉末高温压缩真应力-应变曲线 ($\varepsilon = 50\%$) (a) 850°C; (b) 900°C; (c) 950°C; (d) 1000°C

Fig. 2 Stress-strain curve of TC4 sintered alloy in hot compression at a hydrogen content of 0.42%

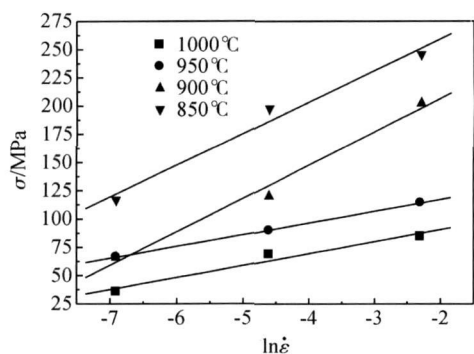


图 3 置氢量 0.42% TC4 钛合金粉末制品高温压缩应力 σ 与应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 之间的关系

Fig. 3 Relationship between stress and strain rate of TC4 sintered body in hot compression at a hydrogen content of 0.42%

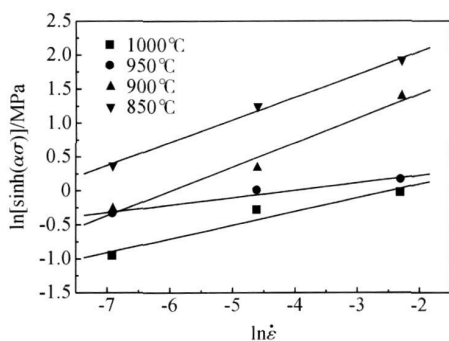


图 4 置氢量 0.42% TC4 钛合金粉末制品高温压缩热模拟试验结果

Fig. 4 Hot compression deformation results of TC4 sintered body at a hydrogen content of 0.42%

$\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$, $b_1 = \frac{1}{n}$, $b_2 = \frac{Q}{nR}$, $a = -\frac{\ln A}{n}$, 则式 (12) 可表示为:

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + a \quad (13)$$

置氢量 0.42% TC4 钛合金粉末高温压缩变形试验得到的不同温度和变形速率下的峰值应力值如图 3(a) 所示, 经计算变换得到的不同温度和变形速率下的 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 值如图 4 所示。

根据最小二乘法原理^[11], 将图 4 中的数据代入

(13) 式, 计算即可得到: $a = -11414$, $b_1 = 0.252$, $b_2 = 15387.985$, 再经换算可得到: $n = 3.966$, 变形激活能 $Q = 507.351 \text{ kJ/mol}$ 其中相关系数 $R = 0.963$, 回归方程结果较理想, 与文献 [12] 得到的 TC4 钛合金高温压缩变形激活能结果基本相当。将计算结果代入 (13) 式, 经变换计算后可得到置氢量 0.42% TC4 钛合金粉末高温压缩变形时的应力-应变速率关系方程为:

$$\ln[\sinh(0.01077\sigma)] = 0.252 \ln \dot{\varepsilon} + 1.539 \times 10^4 \frac{1}{T} - 11414 \quad (14)$$

由 (14) 式可知: 在同一变形温度下, 变形速率越高, 流变峰值应力越大, 流变应力随着应变速率的增大而增大, 说明置氢 TC4 钛合金粉末烧结材料是正应变速率敏感材料; 在同一变形速率下, 温度越高, 流变峰值应力越小, 回归方程结果与实验所得数据变化趋势基本一致。这是因为, 当应变速率一定时, 随着变形温度的升高, 热激活的作用增强, 原子间的动能增大, 临界剪切应力减弱, 而且动态回复及动态再结晶引起的软化程度也随温度的升高而增大, 这些都导致流变应力的降低; 当变形温度一定时, 应变速率越大, 塑性变形进行得越不充分, 弹性变形量增大, 则发生软化过程的时间越不够充分, 回复与再结晶的时间越不充分, 塑性变形也越不充分, 则弹性变形量增大从而导致流变应力增大。

利用 (14) 式计算得到的置氢量 0.42% TC4 钛合金粉末制品高温压缩峰值应力值与实测结果值比较结果见图 5。由图 5 可知: 实测值和计算值个数据点几乎平均分布于直线的两侧, 计算值和实验数据间的误差相对较小, 基本都控制在 5% 以内, 只是个别点误差超过 10%, 说明利用应力-应变关系方程 (14) 式计算的峰值应力与实测结果符合的较好。

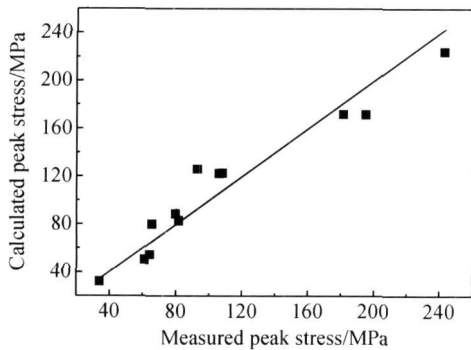


图 5 置氢量 0.42% TC4 钛合金粉末制品高温压缩峰值应力计算结果与试验结果的比较

Fig 5 Comparison of the measured and calculated peak stress in hot compression of TC4 sintered body at a hydrogen content of 0.42%

2.3 置氢 TC4 钛合金粉末烧结材料高温变形组织演变

TC4 钛合金的再结晶温度为 750~850℃, 而金属的热变形激活能与自扩散激活能相近, 适合于发生动态回复, 对于发生动态再结晶的情况, 热变形激活能往往比自扩散激活能大得多^[13], 本研究中置氢量 0.42% TC4 钛合金粉末制品高温变形激活能为 507.351 kJ/mol 远远高于纯钛在 β 相区变形激活能 152.8 kJ/mol 可知置氢量 0.42% TC4 钛合金粉

末制品在 β 相区变形过程中发生了动态再结晶, 故在本实验中高温变形条件都发生了动态再结晶。

图 6 为置氢量 0.42% TC4 钛合金粉末制品高温压缩金相组织。在 β 相区变形时, 发生了动态回复和动态再结晶, 由于变形速率较大, β 晶粒随金属流动方向明显被拉长、变形, 大的 β 晶粒中产生了弯曲的变形带, 在变形晶粒的交叉点和变形带上出现细小的等轴晶粒, 如图 6b 所示。在 α + β 相区变形时, β 相的组织变化基本同其在 β 相区变形时一样, 只是 β 相再结晶过程加剧, 新的 β 晶粒不仅沿变形的原始 β 晶界上, 而且在 β 晶粒内, 在 α 片层间的 β 相中间层出现^[14], 并且随着变形速率的降低, 发生动态回复和再结晶的时间愈发充分, 变形条带变得模糊, 晶粒尺寸被拉长、长大, 如图 6a e 和 h 所示。在 α 相区变形时, 随着变形温度的增加和变形速率的降低, 原始的双态组织中 α 相组织发生再结晶, 初生的 α 相含量逐渐减少, 再结晶组织沿变形方向被拉长的程度增强, 如图 6c d f 和 g 所示。

3 结论

(1) 置氢 TC4 钛合金粉末烧结材料高温变形的应力-应变特征为: 在低应变速率条件下变形时, 流变应力随着变形过程迅速升至峰值, 然后出现动态软化特征, 动态软化过程逐渐占据主导地位, 应力逐步降低到稳态流变应力, 随着应变速率的增加和变形温度的降低, 应力峰宽化, 只具有一个峰值, 流动应力和变形初期的加工硬化率随着变形温度的升高而减小。

(2) 置氢量 0.42 w% TC4 钛合金粉末烧结材料是正应变速率敏感材料, 在高温变形区内动力学分析可得其应力指数和变形激活能分别为 3.97 和 507.35 kJ/mol 说明置氢 TC4 钛合金粉末烧结材料在该温度区间变形过程中均发生了动态再结晶, 置氢量 0.42 w% TC4 钛合金粉末高温压缩变形时的应力-应变速率关系方程为: $\ln[\sinh(0.01077\sigma)] = 0.252 \ln \dot{\epsilon} + 1.539 \times 10^4 \frac{1}{T} - 11.414$

(3) 置氢 TC4 钛合金粉末烧结材料在 β 相区变形时, β 晶粒随金属流动方向明显被拉长、变形, 大的 β 晶粒中产生了弯曲的变形带, 在变形晶粒的交叉点和变形带上出现细小的等轴晶粒; 在 α + β 相区变形时, β 相的组织变化基本同其在 β 相区变形时一样, 只是 β 相再结晶过程加剧, 新的 β 晶粒不仅沿变形的原始 β 晶界上, 而且在 β 晶粒内, 在 α 片

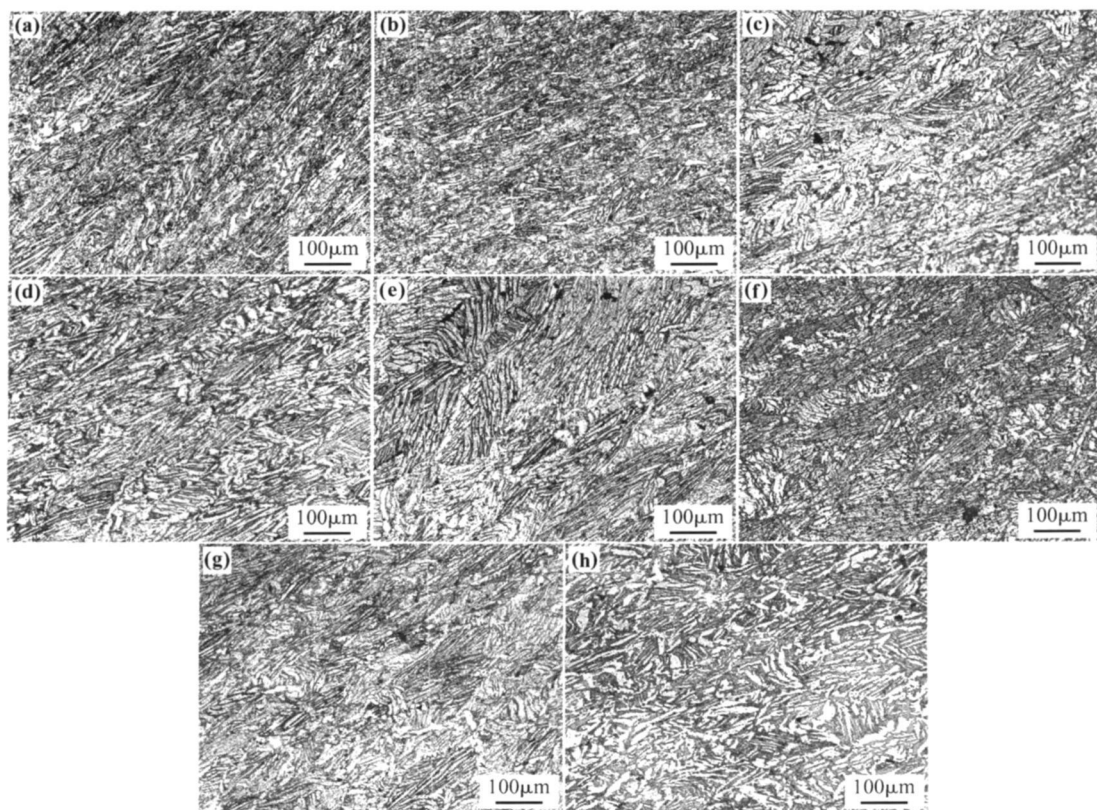


图 6 置氢量 0.42% TC4 钛合金粉末制品高温压缩金相组织

Fig. 6 Micrographs of TC4 sintered body in hot compression at a hydrogen content of 0.42% (a) 0.1 s^{-1} , 950°C ; (b) 0.1 s^{-1} , 1000°C ; (c) 0.01 s^{-1} , 850°C ; (d) 0.01 s^{-1} , 900°C ; (e) 0.01 s^{-1} , 950°C ; (f) 0.001 s^{-1} , 850°C ; (g) 0.001 s^{-1} , 900°C ; (h) 0.001 s^{-1} , 950°C

层间的 β 相中间层出现;在 α 相区变形时,原始的双态组织中 α 相组织发生再结晶,初生的 α 相含量逐渐减少,再结晶组织沿变形方向被拉长的程度增强。

参考文献:

- [1] SEMIATIN S L, DELO D P. Equal channel angular extrusion of difficult-to-work alloys [J]. *Materials & Design*, 2000, 21(4): 311-322
- [2] KABYSHEV O A. Grain refinement in commercial alloys due to high plastic deformations and phase transformations [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, 117(3): 300-306
- [3] 王清, 李中华, 孙东立, 等. TC4 钛合金的热变形行为及其影响因素 [J]. *材料热处理学报*, 2005, 26(4): 10-12
- [4] 田亚强, 陈晓辉, 侯红亮, 等. 置氢对 TC4 钛合金粉末物理性能和压制性能的影响 [J]. *北京科技大学学报*, 2008, 30(8): 893-897
- [5] SESHACHARYULU T, MEDEIROS S C, FRAZIER W G,

et al. Microstructural mechanisms during hot working of commercial grade Ti-6Al-4V with lamellar starting structure [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 325(122): 112-125

- [6] SESHACHARYULU T, MEDEIROS S C, MORGAN J T. Hot deformation and microstructural damage mechanisms in extra low interstitial (ELI) Ti-6Al-4V [J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, A279(122): 289-299
- [7] ROSEN R S, PADDON S P, KASSNER M E R. The variation of the yield stress of Ti alloys with strain rate at high temperatures [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1999, 8(3): 361-367
- [8] HUANG C, LAIK L, LEE C S. Deformation characteristics of Ti-24Al-14Nb-3V-0.5Mo alloy during hot compression [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1998, 73(123): 119-124
- [9] PRASAD Y V R K, SESHACHARYULU T, MEDEIROS S C, *et al.* Effect of prior β -grain size on the hot deformation behavior of Ti-6Al-4V: coarse vs coarse [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1999, 09(2): 153-160
- [10] ZENR C, HOLLOMAN J H. Effect of strain rate upon the

- plastic flow of steel [J]. *J Appl Phys*, 1944, 15: 22 - 29.
- [11] 中国科学院数学研究所统计组. 常用数理统计方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1973. 100-102.
- [12] 曲银化, 孙建科, 孟祥军. TC4 钛合金高温压缩变形行为的研究 [J]. *材料开发与应用*, 2006, 21(2): 24
- [13] KANTER J J. The problems of a temperature coefficient of tensile creep rate [J]. *Trans AME*, 1938, 131: 385
- [14] 丁桦, 宋丹, 杜云蕙, 等. Ti+Nb 合金超塑压缩变形的研究 [J]. *钢铁研究学报*, 1999, 11(3): 34-37

Hot Deformation Behavior and Microstructure Evolution of Sintered TC4 Alloy Using Hydrogenated Powder

TIAN Ya-qiang¹, HOU Hong-liang², REN Xue-ping³

(1 College of Metallurgy and Energy, Hebei United University, Tangshan 063009, Hebei China; 2 Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China; 3 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract The hot deformation behavior and microstructure evolution of TC4 alloy by die forming and sintering using hydrogenated powder with hydrogen content of 0.42% were studied in the temperature range 850~1000°C and strain rate range 0.001~0.1 s⁻¹ by hot compression tests. Characteristics of stress-strain curves of the alloy deformed with the test parameters were analyzed. Kinetics analyses indicate that the stress exponent and deformation activation energy were 3.97 and 507.35 kJ·mol⁻¹ respectively, which indicate that dynamic recrystallization occurred. Microstructure observation indicates that the β grains were elongated along metal flow direction in β region, the same microstructure change of β phase as β region besides recrystallization aggravated in α+β region deformation. It takes place recrystallization of α phase original duplex structure which the mass fraction of primary α phase content showed a decreasing trend.

Key words hydrogenated TC4 alloy powder; hot compression; flow-stress; deformation temperature; strain rate