

深冷处理对钛合金微观组织的影响研究

刘 东 王 新

(北方工业大学机械与材料工程学院, 北京 100144)

文 摘 为探究深冷处理对不同牌号的钛合金微观组织的影响, 本文将TA7、TA6、TC4三种钛合金浸入液氮罐(-196℃)中进行深冷处理(DCT), 分别利用电子显微镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)分析深冷处理前后的钛合金微观组织的变化情况。XRD分析结果表明: 经深冷处理后, TA7和TC4衍射峰谱线强度有较大幅度的增强, 而实验前后TB6的衍射峰谱线强度变化不一, 说明TA7和TC4试样内部发生明显的晶格偏转现象; 三种材料的晶格间距在实验后均发生变化, 说明晶粒大小发生变化。SEM分析结果表明: 深冷处理均会细化三种材料的微观组织, 致密性得到增强, 同时TA7与TC4钛合金析出物数量更多。说明深冷处理可以有效优化钛合金的微观组织。

关键词 钛合金, 微观组织, 深冷处理, 电子扫描, X射线衍射

中图分类号: TG113.12

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2025.01.014

Study on Effect of Cryogenic Treatment on Microstructure of Titanium Alloy

LIU Dong WANG Xin

(College of Mechanical and Material Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144)

Abstract In order to explore the effect of cryogenic treatment on the microstructure of different titanium alloys, three titanium alloys, TA7, TA6 and TC4, were immersed in liquid nitrogen tank (-196℃) for cryogenic treatment (DCT). Electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD) were used to analyze the microstructure changes of titanium alloys before and after cryogenic treatment. XRD analysis results show that the intensity of the diffraction peak lines of TA7 and TC4 is significantly increased after cryogenic treatment, while the intensity of the diffraction peak lines of TB6 before and after the experiment is different, indicating that obvious lattice distortion occurs in the samples of TA7 and TC4. The lattice spacing of the three materials changes after the experiment, indicating a change in grain size. The SEM analysis results show that the cryogenic treatment can refine the microstructure of all three materials and enhance their density. Additionally, the number of precipitates in the TA7 and TC4 titanium alloys increases. Therefore, cryogenic treatment can effectively optimize the microstructure of titanium alloy.

Key words Titanium alloy, Microstructure, Cryogenic treatment, Electron scanning, X-ray diffraction

0 引言

由于钛合金具有高强度、高韧性以及高耐磨性等诸多特点, 钛合金材料在诸多领域都有广泛的应用。因此对钛合金材料进行优化就显得尤为重要, 目前深冷处理作为一项新兴的材料性能强化手段, 具有极优异的实用性。深冷处理能够通过影响难加工材料的微观组织进而提高材料的性能, 因此被逐渐应用于金属材料的加工工艺之中^[1]。

目前有许多国内外学者对合金深冷处理进行研究。LI G R等^[2]对TC4钛合金进行研究, 发现经过深

冷处理后, 样品的拉伸强度和伸长率分别提高了2.57%和8.06%, 在处理时间为12 h时均达到最佳性能, 同时在样品中, (110)晶平面已向(100)和(101)转变。曹栋等^[3]对TC6钛合金进行深冷处理来研究其抗压性能, 结果发现低温处理能提高TC6钛合金的耐高温压缩性能, 与未低温处理试样相比, 经过低温处理的试样压应力提高了19.39%。SONG等^[4]以 β Ti-5Al-3Mo-3V-2Cr-2Zr-1Nb-1Fe钛合金为研究对象进行低温处理研究, 结果显示液氮为介质的低温处理可以促进相的析出, 同时, 在两种试样

收稿日期: 2023-03-30

第一作者简介: 刘东, 1976年出生, 教授, 硕士生导师, 主要从事难加工材料加工工艺研究工作。E-mail: liudong@ncut.edu.cn

中都发现在 β 相中析出 α 相。李晓琛等^[5]对TC4钛合金进行深冷处理,结果发现材料的晶粒尺寸随着深冷处理时间的增长而逐渐下降, β 相含量逐渐降低, α 相的含量逐渐升高。师佑杰等^[6]人对TC4钛合金进行深冷处理,探究深冷时间对试样材料的影响,结果发现深冷处理后试样组织的 α 相的含量上升了28.97%。

目前对多种牌号钛合金的深冷处理的系统研究较少,故本文选取三种不同牌号的钛合金(TA7、TB6、TC4)进行深冷处理,探究深冷处理对该三种钛合金微观组织的影响,并探究深冷处理前后金相组织的变化。

1 实验

1.1 观察前处理

所用钛合金材料为由钛合金棒材(TA7、TB6、TC4)原始材料切割为10 mm×10 mm×8 mm的立方体试样。将试样浸入液氮罐(-196 °C)中浸泡,保温48 h后,待恢复至室温进行后续实验。

为保证样品的表面平整度与洁净度,试验样品需先用砂纸进行打磨和抛光。最终需要对样品进行腐蚀以便于SEM与XRD表征,其中TA7腐蚀液为3 mL HF(40%)、5 mL HNO₃和100 mL H₂O的混合溶液,TB6及TC4腐蚀液为5 mL HF、10 mL HNO₃和85 mL H₂O的混合溶液。

1.2 X射线衍射分析(XRD)

XRD分析是利用X射线的衍射,通过衍射峰参数的变化,来观察主要晶面与晶粒变化的情况,进而研究试验样品的晶体结构。由于温度变化较大,内部晶粒可能发生晶格偏转现象,采用XRD分析可以很好的分析这种现象。采用XRD分析仪器型号为岛津LabX XRD-6100,其实验参数为Cu标靶、电压40 kV;连续扫描、试样的扫描速度为5°/min、扫描角度范围为5°~90°。

1.3 扫描电镜分析(SEM)

采用扫描电子显微镜(SEM)在1 000倍数下对三种牌号钛合金试样的腐蚀进行微观组织的观察。对试样进行形貌表征,可以分析其微观组织变化特点。所用SEM分析仪器的型号为Thermo Scientific Apreo 2。

2 XRD分析

图1为实验前后TA7钛合金的XRD图谱对比图。图1上所反应的反射角和谱线强度与由文献^[7]中 α 和 β 相标准衍射图谱所提供的反射角 2θ 和谱线强度 I 基本吻合。由该图谱可知,图1中所标注的7个峰,均可对应图中 α 相的7个晶面。

表1为经Jade软件分析得到的实验前后TA7钛

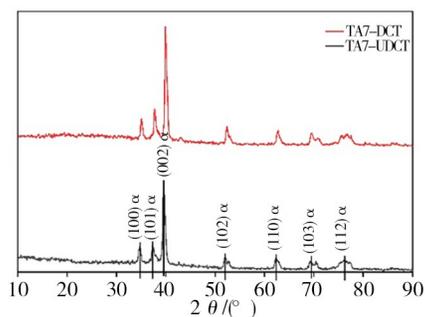


图1 实验前后TA7钛合金的XRD图谱对比图

Fig. 1 Comparison of XRD patterns of TA7 titanium alloy before and after the experiment

合金XRD分析对比数据。通过表1中的对比数据可知,深冷处理前后的TA7的反射角几乎未发生改变,说明各峰峰位均未发生偏移。实验后最高峰及各峰的谱线强度顺序同样未发生改变。深冷处理后的几个衍射峰的谱线强度均有不同程度的增强,增幅最小的为第5峰,幅度为8.33%,其中第2、3晶面衍射峰强度增强最为明显,强度分别增加了58.96%及39.65%,说明深冷处理后晶粒沿着其最小阻力的方向转动,向这两晶面发生偏转^[8]。

表1 实验前后TA7钛合金XRD衍射数据表

Tab. 1 XRD data of TA7 titanium alloy before and after the experiment

序号	晶面	UDCT/ (°)	DCT/ (°)	UDCT/ Å	DCT/ Å	UDCT	DCT
1	(100) _α	34.78	35.08	2.57	2.55	76.00	86.00
2	(101) _α	37.33	37.71	2.40	2.38	78.00	124.00
3	(002) _α	39.60	39.91	2.27	2.25	232.00	324.00
4	(102) _α	52.09	52.40	1.75	1.74	44.00	58.00
5	(110) _α	62.35	62.81	1.48	1.47	48.00	52.00
6	(103) _α	69.40	69.58	1.35	1.34	33.00	44.00
7	(112) _α	76.28	76.91	1.24	1.23	37.00	46.00

图2是试验前后TB6钛合金的XRD图谱对比图。图2上所反应的反射角 2θ 和谱线强度 I 与 α 和 β 相标准衍射图谱所提供的反射角和谱线强度基本吻合。由该图谱可知,图2中所标注的8个峰,均可对应该图谱中 α 相与 β 相的8个晶面。其中第3峰为(101)_α和(110)_β的重合晶面。

表2为分析得到的实验前后TB6钛合金XRD衍射对比数据表。通过表2对比数据可知,深冷处理前后的TB6峰衍射角基本未发生改变,说明各峰峰位均未发生偏移。这与TA7深冷处理实验的结果一致。但深冷处理后的各峰强度均发生了一定的变化,但幅度相较于TA7,幅度比较小,其中第1、5、7、8晶面的强度有一定的增强,最大增强幅度为17.3%;

2、3、4、6 晶面强度有一定的减弱,最大减弱幅度为 11.76%。

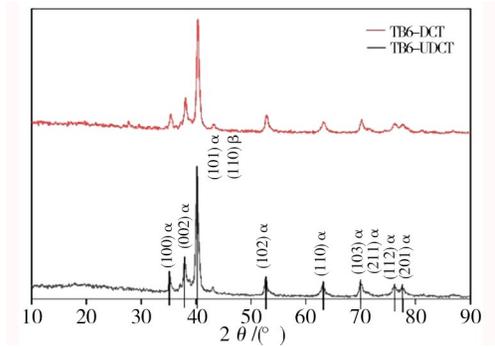


图2 实验前后TB6钛合金的XRD图谱对比图

Fig. 2 Comparison of XRD patterns of TB6 titanium

图3是试验前后TC4钛合金的XRD图谱对比图。图3上所反应的反射角和谱线强度与 α 和 β 相标准衍射图谱所提供的反射角和谱线强度基本吻合。由该图谱可知,图3中所标注的8个峰,均可对应该图中 α 相与 β 相的所有晶面。其中第3峰为 $(211)_\alpha$ 和 $(110)_\beta$ 的重合晶面。

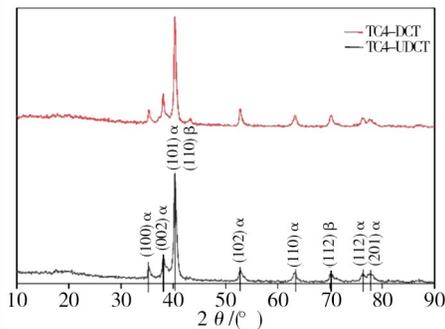


图3 实验前后TC4钛合金的XRD图谱对比图

Fig. 3 Comparison of XRD patterns of TC4 titanium alloy before and after the experiment alloy before and after the experiment

表3为分析得到的实验前后TC4钛合金XRD衍射对比数据表。通过表3的对比数据可知,实验前后TC4钛合金的晶面衍射角、最高峰及各峰的谱线强度顺序均未发生变化。实验后的第1、2晶面衍射峰的强度发生较大的变化,强度分别增加了52.94%及33.33%,说明深冷处理后晶粒沿着最小阻力的方向转动,向这两晶面偏转。

通过以上三种钛合金实验材料的XRD衍射数据的分析可以看出:

(1)对TA7、TB6及TC4钛合金来说,三种钛合金在深冷处理后的最高衍射峰较深冷处理前没有发生变化,强度顺序也没有发生变化,说明深冷处理并不会改变材料的主要晶面结构。

(2)相较深冷处理前,TA7与TC4钛合金的衍射峰强度均有增强。这可能由于材料经过深冷处理后,由

表2 实验前后TB6钛合金XRD衍射数据表

Tab. 2 XRD data of TB6 titanium alloy before and after the experiment

序号	晶面	UDCT/ (°)	DCT/ (°)	UDCT/ Å	DCT/ Å	UDCT	DCT
1	$(100)_\alpha$	35.21	35.08	2.54	2.55	52.00	61.00
2	$(002)_\alpha$	37.98	37.71	2.36	2.38	102.00	95.00
3	$(101)_\alpha/(110)_\beta$	40.18	39.91	2.24	2.25	350.00	334.00
4	$(102)_\alpha$	52.74	52.40	1.73	1.74	49.00	47.00
5	$(110)_\alpha$	63.16	62.81	1.47	1.47	37.00	41.00
6	$(103)_\alpha/(211)_\beta$	69.89	69.58	1.34	1.34	34.00	30.00
7	$(112)_\alpha$	76.08	75.71	1.24	1.25	23.00	29.00
8	$(201)_\alpha$	77.53	77.58	1.23	1.22	25.00	26.00

表3 实验前后TC4钛合金XRD衍射数据表

Tab. 3 XRD data of TC4 titanium alloy before and after the experiment

序号	晶面	UDCT/ (°)	DCT/ (°)	UDCT/ Å	DCT/ Å	UDCT	DCT
1	$(100)_\alpha$	35.39	35.31	2.53	2.53	51.00	78.00
2	$(002)_\alpha$	38.14	38.04	2.35	2.36	84.00	112.00
3	$(101)_\alpha/(110)_\beta$	40.31	40.24	2.23	2.25	331.00	334.00
4	$(102)_\alpha$	52.87	52.83	1.73	1.73	42.00	66.00
5	$(110)_\alpha$	63.39	63.36	1.46	1.46	36.00	54.00
6	$(211)_\beta$	70.16	70.26	1.34	1.38	35.00	50.00
7	$(112)_\alpha$	72.26	76.22	1.24	1.24	30.00	34.00
8	$(201)_\alpha$	77.87	77.62	1.22	1.22	32.00	34.00

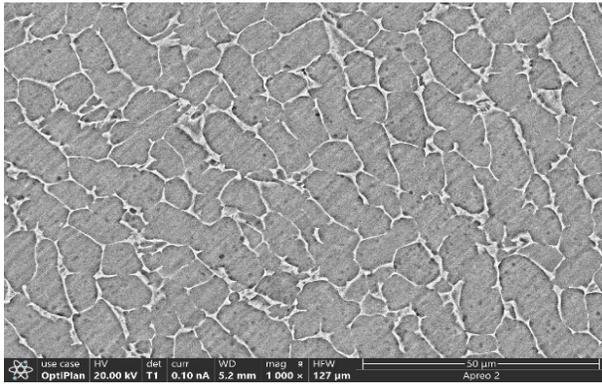
于冷缩内应力,材料出现了体积收缩的现象,导致晶粒发生偏转。同时晶面偏转产生大量的位错,形成了再结晶织构,增强了材料的显微硬度^[9]。而深冷处理前后,TB6的衍射峰强度变化不一,这可能是由于TB6中的 β 相含量较高,阻碍了TB6钛合金的择优取向。

(3)上述表中的 d 值(晶格间距)均发生了一定的变化。这可能是由于晶粒大小发生变化引起了晶格畸变。深冷处理的温度变化或导致晶粒大小发生变化,进而会造成晶格畸变,晶格畸变会形成方向性的位错网络,降低晶体发生偏移的可能性,从而增强金属材料的综合力学性能。

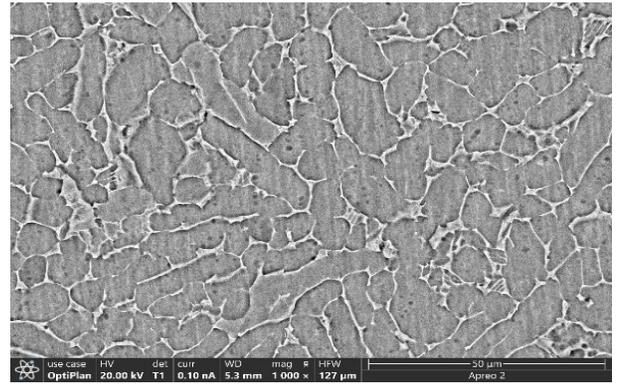
3 显微组织观察(SEM)

如图4-图6所示,各图分别为TA7、TB6、TC4钛合金材料实验前后的微观组织结构对比图。其中TA7主要由大片 α 相组成,TB6由大片 β 相及少量 α 相组成,TC4主要由 α 与 β 相组成。

如图4-图6所示,各图分别为TA7、TB6、TC4钛合金材料实验前后的微观组织结构对比图。其中TA7主要由大片 α 相组成,TB6由大片 β 相及少量 α



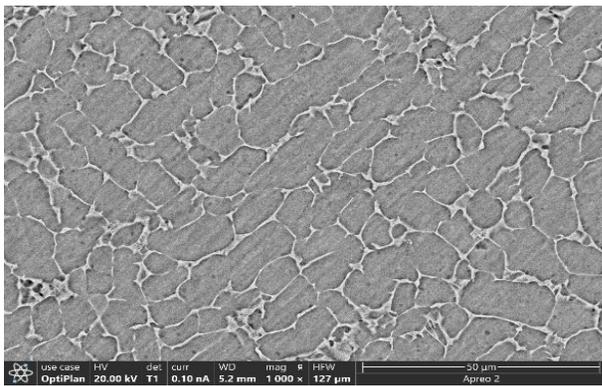
(a) 实验前



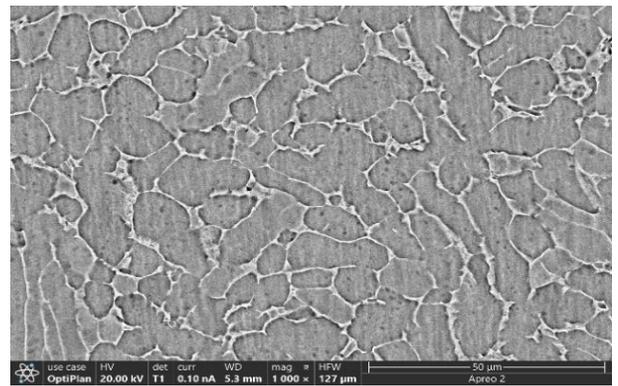
(b) 实验后

图4 实验前后TA7钛合金的电子扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of TA7 titanium alloy before and after the experiment



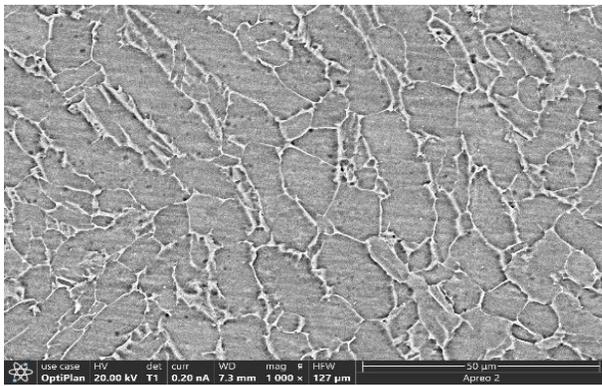
(a) 实验前



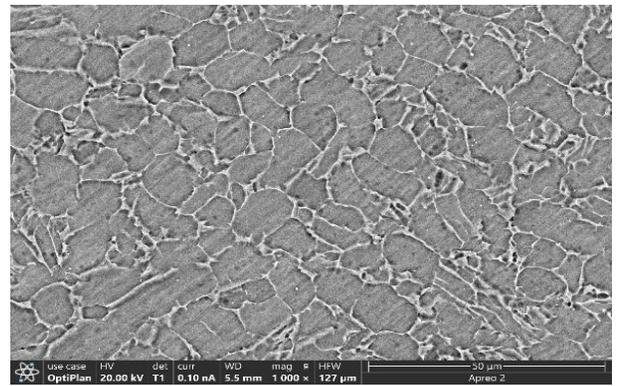
(b) 实验后

图5 实验前后TB6钛合金的电子扫描电镜图

Fig. 5 SEM images of TB6 titanium alloy before and after the experiment



(a) 实验前



(b) 实验后

图6 实验前后TC4钛合金的电子扫描电镜图

Fig. 6 SEM images of TC4 titanium alloy before and after the experiment

相组成,TC4主要由 α 与 β 相组成。

分别由图4(a)与图4(b)、图5(a)与图5(b)、图6(a)与图6(b)对比可知,实验前的金相组织由大片微观组织组成,分布并不均匀,晶粒体积较大;深冷处理后,晶粒尺寸均有一定的变化,由于温度降低,冷压缩力增大,导致晶粒受到挤压,故尺寸发生了变化,微观组织变得更加密集。与此同时由于晶粒受到挤压,在晶体的局

部上出现了一定量细小的亚晶^[10]。从以上实验结果可以发现,深冷处理对三种牌号钛合金均可起到细化晶粒,促进产生析出物的作用。

晶粒细化的现象的原因是,在实验过程中,温度降低,产生的冷缩内应力增强,导致材料产生了收缩的趋势,部分晶粒受到压缩后破碎,产生更多的细小晶粒,因此晶粒得到了一定程度的细化^[11]。

同时三种材料在深冷处理之后,均有黑色析出物析出现象,其中TA7与TC4钛合金析出物数量增加最为明显。对于TA7钛合金来说,这是由于晶粒存贮的能量被释放,发生再结晶现象,产生新的转化物,而这些转化产物颗粒较小并吸附在原基体之上。对于TC4钛合金来说,不仅有上述原因,同时由于低温促使尚不稳定的 β 相转化为次生 α 及 β 相稳态组织并附于 α 的基体之上^[12]。

4 结论

深冷处理可以有效细化钛合金的微观组织,但不同牌号合金的处理效果并不完全一致。本文对三种钛合金进行深冷处理实验,结论如下:

(1)深冷处理并未改变钛合金材料的主要晶体结构,TA7和TC4在深冷处理之后衍射峰强度得到了一定程度的增强,有明显的晶粒择优偏转现象产生。其中实验所用的TA7材料第2、3峰晶面衍射峰强度增强最明显,强度分别增加了58.96%及39.65%;实验所用的TC4材料的第1、2晶面衍射峰强度增强同样明显,强度分别增加了52.94%及33.33%。而TB6钛合金在深冷前后的衍射峰强度变化不大。

(2)三种钛合金经深冷处理之后,晶格间距均发生了一定的变化。这是由于深冷处理的温度变化或导致晶粒大小发生变化,进而会造成晶格畸变,增大了位错运动的阻力,增加了晶粒发生相对移动的难度,从而增强了材料的综合性能。

(3)深冷处理均可使三种牌号的钛合金的显微组织得到均匀细化,三种牌号在深冷处理之后均有析出物析出,其中相较于TB6,TA7和TC4钛合金的晶粒细化程度更高,析出物的量也更大。

参考文献

[1] 纪志军,李桂荣,叶宇融,等. 深冷处理钛合金的研究进展[J]. 航空制造技术,2022,65(11):70-75.

JI Z J, LI G R, YE Y R, et al. Cryogenic processing titanium alloys [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2022,65(11):70-75.

[2] LI G R, QIN T, FEI A G, et al. Performance and microstructure of TC4 titanium alloy subjected to deep cryogenic treatment and magnetic field [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 802:50-69.

[3] 曹栋,贾昭,谌岩. 深冷处理对TC6钛合金高温抗压能力的影响[J]. 金属热处理,2017,42(2):160-162

CAO D, JIA Z, CHEN Y. Effect of cryogenic treatment on high temperature compression resistance of TC6 titanium alloy [J]. Heat Treatment of Metals, 2017,42(2):160-162.

[4] SONG B, XIAO W L, WANG J S, et al. Effects of cryogenic treatments on phase transformations, microstructure and mechanical properties of near β Ti alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 879: 160495

[5] 李晓琛,王世颖,陈智栋. 深冷处理时间对TC4钛合金微观组织结构及力学性能的影响[J]. 常州大学学报(自然科学版),2022,34(4):7-13.

LI X C, WANG S Y, CHEN Z D. Effect of cryogenic treatment time on microstructure and mechanical properties of TC4 titanium alloy [J]. Journal of Changzhou University (Natural Science Edition), 2022,34(4):7-13.

[6] 师佑杰,李永刚,李文辉,等. 深冷处理对TC4钛合金表面性能的影响[J]. 金属热处理,2022,47(2):183-187.

SHI Y J, LI Y G, LI W H, et al. Cryogenic treatment on the properties of TC4 titanium alloy surface effect [J]. Metal Heat Treatment, 2022,47(2): 183-187.

[7] (苏)鲍利索娃著,陈石卿译. 钛合金金相学[M]. 北京:国防工业出版社,1980.

(The Soviet Union) Борисова, E. A. CHEN S Y Translated. Titanium Alloys Metallography [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1980.

[8] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构:X射线衍射在材料科学中的应用(下册)[M]. 北京:科学出版社,2011.

LIANG J K. Determination of crystal structure by powder diffraction: application of X-ray diffraction to materials science (Part II)[M]. Beijing: Science Press, 2011.

[9] 陈鼎,黎文献. 深冷处理下铝和铝合金的晶粒转动[J]. 中南工业大学学报:自然科学版,2000(6):544-547.

CHEN D, LI W X. Grain rotation of aluminum and aluminum alloy under cryogenic treatment [J]. Journal of Central South University of Technology: Science and Technology Edition, 2000(6): 544-547.

[10] 张良,于小健. 深冷处理对TC4钛合金摩擦磨损性能及微观组织的影响[J]. 材料保护,2021,54(8):114-117,149.

ZHANG L, YU X J. The influence of cryogenic treatment of TC4 titanium alloy friction and wear properties and the microstructure [J]. Materials protection, 2021, 54(8): 114-117, 149.

[11] 雷达,李永刚,李文辉,等. 深冷处理对钛合金力学性能及摩擦磨损性能的影响[J]. 机械科学与技术,2021,40(4):566-571.

LEI D, LI Y G, LI W H, et al. Cryogenic treatment on the mechanical properties of titanium alloy and the effect of friction and wear performance [J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2021,40(4): 566-571.

[12] LI G R, QIN T, FEI A G. Performance and microstructure of TC4 titanium alloy subjected to deep cryogenic treatment and magnetic field[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019: 50-69.