

# Ti14 合金半固态变形的晶界偏析行为

陈永楠<sup>1</sup>, 魏建锋<sup>1</sup>, 赵永庆<sup>2</sup>, 屈可朋<sup>1</sup>, 王 慧<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘 要:** 以新型阻燃钛合金 Ti14( $\alpha$ +Ti<sub>2</sub>Cu)为对象, 研究了合金在半固态条件下的晶界偏析行为。结果表明, Ti14 半固态变形使得 Cu 元素在晶界偏聚, 冷却后以 Ti<sub>2</sub>Cu 相偏析于晶界, 偏聚和偏析过程与半固态变形温度具有较大的相关性; 同时, 提出了 Ti<sub>2</sub>Cu 相形核和析出长大动力学模式, 并用非经典形核长大理论进行了解释。

**关键词:** Ti14 合金; 半固态变形; 晶界偏析

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0042-04

晶体材料在高温下的塑性变形是材料科学的重要领域之一(高温通常是指晶体点阵中原子具有较大热运动能力的温度环境, 一般  $T/T_m > 0.5$ , 即为高温)。高温塑性变形中, 几乎所有的晶体缺陷(点缺陷、位错、晶界、动态再结晶等)都扮演重要的角色, 其中材料行为最显著的变化就是与晶界有关的各种活动越来越活跃<sup>[1]</sup>。常温下变形, 晶界对位错运动起到很强的阻碍作用, 晶界的存在使位错塞积, 并在晶界处产生应力集中。但在高温下塞积在晶界的位错被晶界吸收, 由位错引起的应力集中会被松弛, 从而引起晶界滑移、晶界转动、扩散或位错等运动<sup>[2,3]</sup>。在半固态变形过程中, 由于液相的存在, 使得晶界的活动更加活跃, 半固态变形条件下的晶界液相特征显著, 低熔点相在晶界的偏聚, 促使晶粒在变形过程中发生变化<sup>[4,5]</sup>。通过对具有枝晶状及等轴状的 Al、Mg 合金进行无约束压缩试验, 表明在液体充满固体骨架的变形过程中, 液相偏析程度强烈地取决于温度和固相的形状<sup>[6-8]</sup>。因此, 研究了不同温度下 Ti14 合金晶界偏析规律, 旨在完善 Ti 合金半固态加工技术的基础研究。Ti14 合金中有 Ti<sub>2</sub>Cu 相, 熔点在 990、1000 °C 之上为半固态<sup>[9,10]</sup>。

## 1 实验方法

所用的材料为将 Ti14 合金的 25 kg 铸锭, 经常规开坯锻造至  $\phi 40$  mm 棒材后, 再半固态锻造至  $\phi 25$  mm, 锻造温度: 950、1000、1050 °C, 试样用喷水冷却, 以保持高温变形组织。用金相显微镜(Optical Microscope, OM)和扫描电子显微镜(Scanning

Electronic Microscope, SEM), 观察合金晶界微观组织结构。

## 2 结果及讨论

### 2.1 Cu 元素在晶界的分布

对采用线扫描对半固态变形(1050 °C)试样晶界和晶内的 Cu 含量进行了测定, 其结果如图 1 所示。可见, 线扫描结果显示 Cu 含量晶界明显高于晶内, 说明在半固态变形过程和冷却的过程中 Cu 元素发生了偏析, 使得晶界大量富 Cu。

不同变形温度下, 合金中 Cu 元素在晶界和晶内分布结果如表 1 所示。可见, Cu 含量随变形温度的变化表现出不同程度的偏聚, 常规加工试样等轴晶内 Cu 含量少于晶界, 说明 Ti14 合金在锻造过程中已经存在偏聚现象, 微观的偏聚现象可由经典的偏聚理论解释: 温度达到半固态时, 合金的晶界显微偏聚程度明显高于常规变形, 说明在半固态条件下 Cu 在晶界的扩散速度明显提高, 按照结晶偏聚经典理论<sup>[11]</sup>:

$$C = kC_0(1 - \xi)^{k-1}$$

式中:  $C$  为结晶时每瞬间溶质组元浓度;  $C_0$  为溶质组元的配比浓度;  $\xi$  为已结晶部分体积分数;  $K$  为溶质组元分布系数。可见, 决定结晶偏聚程度大小的是分布系数  $k$ , 当  $k < 1$  时, 表现为正偏析, 而当  $k > 1$  时则表现为负偏析。由表 1 可知, Cu 的分布与变形温度表现出极大的相关性, 随着温度的升高 Cu 在晶界处偏聚明显; 说明在实际变形过程中溶质组元分布系数  $k$  不是常数, Ti14 合金的偏析为正偏析, 半固态条件下

收稿日期: 2008-01-10

基金项目: 重大基础研究前期研究专项项目(2005CCA06400)和国家 863 项目(2002AA336040)

作者简介: 陈永楠, 男, 1981 年生, 博士, 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049, 电话: 029-82664764, E-mail: chen Yongnan@stu.xjtu.edu.cn

液相的析出促使过冷度增大, 使得  $k$  值减小, 结晶平衡向正偏析方向移动, 微观偏析表现为晶界的正偏析, Cu 在晶界的偏析度增加; 当温度达到一定时(1050 °C) 已结晶组元的体积分数增加, Cu 的分布系数增加, 使得正偏析的趋势减弱, 因此晶界富 Cu 趋势减缓。

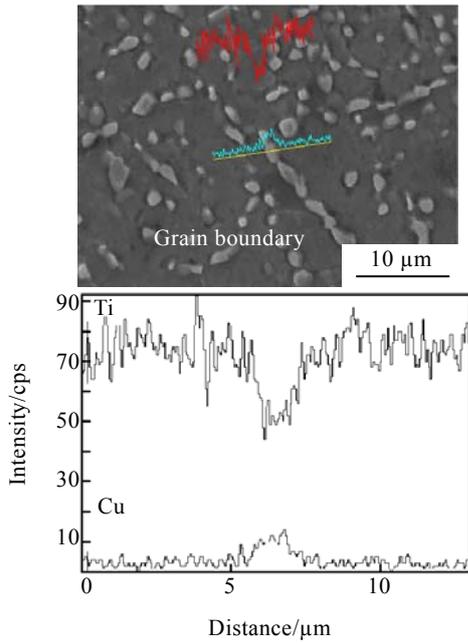


图 1 晶界元素线扫描

Fig.1 Line scanning electronic microstructure of intergrain and grain boundary

表 1 Ti14 合金中 Cu 元素在晶界及晶内的含量

Table 1 Content of Cu of Ti14 alloy in grain boundaries and grain (ω/%)

Contents of Cu	Grain boundaries					Inside-grains
	1	2	3	4	Average	
Conventional 950	22.41	26.18	22.76	21.38	23.18	14.50
Semi-solid 1000	33.18	30.71	30.4	31.07	31.34	9.63
Semi-solid 1050	35.17	38.23	37.34	37.02	36.94	9.45

Notice: 1, 2, 3, 4 are random points on grain boundary respectively

### 2.2 Ti<sub>2</sub>Cu 相晶界的偏析

Cu 元素的偏析不是以单质形式析出, 线扫描结果表明: 晶界处由 Cu 和 Ti 元素以化合物形式组成的。图 2 为试样在不同温度变形后三叉晶界的形态和结构, 图 3 为晶界处析出相的扫描电镜照片。采用 EDS 和 XRD 结论判定析出物为条状的 Ti<sub>2</sub>Cu 相<sup>[12]</sup>(如图 3 中白色箭头所示)。结合图 2 和图 3 分析可知, 半固态变形过程中产生了 Ti<sub>2</sub>Cu 的偏析, 变形温度对析出相的形态

和数量影响较大。常规变形后, 晶界清晰, 由于压力和高温的作用使得晶界发生偏转, 使得晶界处出现了 Ti<sub>2</sub>Cu 的偏析; 在半固态条件下液相(Ti<sub>2</sub>Cu)析出, 并在压力的作用下沿晶界分布, 冷却过程中在晶界处析出大量的条状 Ti<sub>2</sub>Cu, 并随着温度的升高析出相长大。

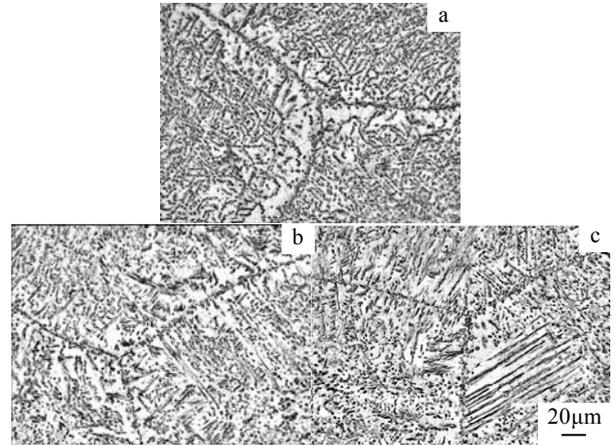


图 2 不同变形温度的三叉晶界的 OM 照片

Fig.2 OM images of the microstructure of trigonal GB:

(a) 950 °C, (b) 1000 °C, and (c) 1050 °C

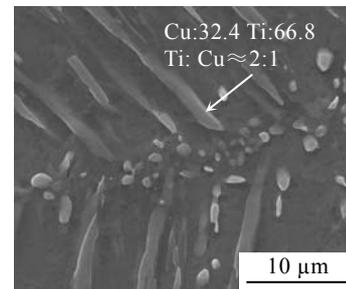


图 3 晶界析出组织的 SEM 照片

Fig.3 The microstructure of precipitates in GB

根据 Ti 基高温合金中 Ti<sub>2</sub>Cu 固溶体的溶解度曲线及 Ti<sub>2</sub>Cu 相析出规律<sup>[13]</sup>可知, 与高温 Ti<sub>2</sub>Cu 平衡的固溶体含有较高的 Ti<sub>2</sub>Cu 形成元素 Cu 等, 在半固态条件下, 液相在压力的作用下沿晶界分布, 因而在连续冷却时固溶体中 Ti<sub>2</sub>Cu 形成元素会处于过饱和状态, 使得在冷却过程中 β 固溶体中进一步析出 Ti<sub>2</sub>Cu 相。存在从 β 固溶体均匀析出 Ti<sub>2</sub>Cu 相和从晶界析出 Ti<sub>2</sub>Cu 相的 2 种情况。在常规加工过程中, 冷却经历的路径短, 扩散困难, 因此低温下由 β 固溶体中均匀析出 Ti<sub>2</sub>Cu 相的尺寸较小, 半固态条件下温度梯度增加, 析出相的生长驱动力增加, 使得析出的 Ti<sub>2</sub>Cu 长大速度较快, 因此形成条状沿晶分布的 Ti<sub>2</sub>Cu 相。但如果低温析出

的  $Ti_2Cu$  相不是以均匀的形核方式从固溶体中析出，而是借助于高温析出  $Ti_2Cu$  相和基体的界面，其形核可以依附于高温析出  $Ti_2Cu$  相界面，从而降低了表面能和弹性应变能。加之此处  $\beta$  固溶体的过饱和度和驱动力较大，使得形核功会大大减小，析出  $Ti_2Cu$  相的临界尺寸将会更小。试验观察到  $Ti_2Cu$  相表面上存在有大量细小  $Ti_2Cu$  二次析出相(如图 4 白色箭头所示)。

### 2.3 $Ti_2Cu$ 相晶界生长动力学

$Ti_2Cu$  相在晶界处形核并生长，其在晶界析出和长大经历了 3 个阶段，试验提出的动力学生长模式如图 5 所示。首先是形核阶段，半固态条件下液相在晶界形成薄膜，使得晶界大量富集了 Cu 元素，使得 Cu 在晶界的  $\beta$  相中过饱和，在随后的共析反应中开始以较快的速度析出  $Ti_2Cu$  相，进入了晶界析出和生长阶段； $Ti_2Cu$  在晶界处以条状析出，使得基体和析出物中的 Cu 含量出现了浓度差，破坏了溶解平衡，使得靠近晶界较小  $Ti_2Cu$  颗粒溶解到基体中，条状的  $Ti_2Cu$  长大，析出进入了粗化阶段，导致了晶界的宏观粗化。

利用非经典形核理论可以解释  $Ti_2Cu$  相在晶界的析出过程，经典的形核理论有 2 个基本的假设：(1)相界面总是明锐的；(2)界面能与晶核曲率无关，可以等同于平界面的界面能<sup>[14]</sup>，而非经典的形核理论强调扩散的重要性，认为界面能同析出相质点的曲率和界面厚度有关，当质点小一定程度时，任何小尺度的已

存在偏聚区都可以作为形核核心，形核在热力学上可以没有正的形核功，即所谓的“物理调幅分解”，形核为一个扩散控制的过程。按照非经典的形核理论，晶界上的高 Cu 和 Ti 区可成为主要形核区，形成  $Ti_2Cu$  相的析出核心，然后扩散控制长大，半固态条件下形成的粗大条状  $Ti_2Cu$  相，其 Cu 的含量要高于晶内细小  $Ti_2Cu$  相颗粒中的含量，由此导致  $\beta$  相中的 Cu 的自由能梯度产生，在连续冷却过程中，Cu 原子可以进行短距离扩散，促使靠近晶界的较小  $Ti_2Cu$  颗粒相互融合或溶解在基体中形成条状的  $Ti_2Cu$  相，该过程表现为  $Ti_2Cu$  相的长大过程。

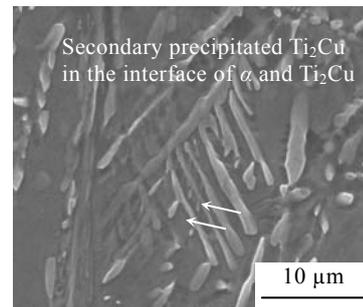


图 4 二次  $Ti_2Cu$  沿基体和初生  $Ti_2Cu$  析出

Fig.4 Secondary precipitated  $Ti_2Cu$  in the interface of  $\alpha$ -Ti and  $Ti_2Cu$

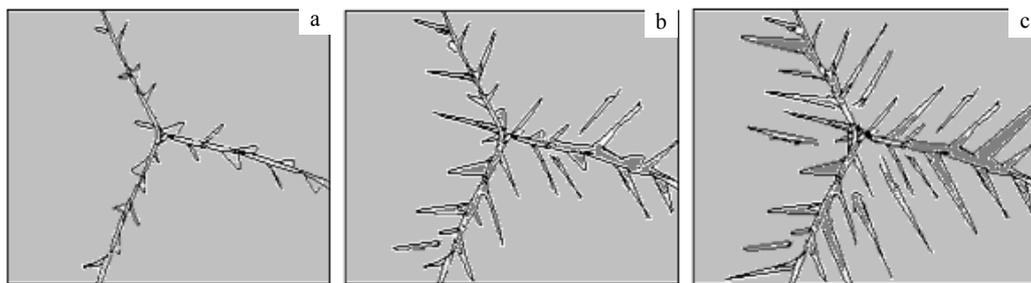


图 5  $Ti_2Cu$  沿晶界析出生长模式

Fig.5  $Ti_2Cu$  precipitated in grain boundary(GB): (a) nucleate in GB, (b) precipitates growing, and (c) GB coarsen

## 3 结 论

1) 半固态变形过程中 Cu 元素发生了偏聚，并在冷却过程中产生了  $Ti_2Cu$  相的偏析，Cu 元素偏聚和  $Ti_2Cu$  相的偏析均与变形温度有极大的相关性。

2) 提出了  $Ti_2Cu$  相在冷却过程中形核及生长模式，冷却过程的偏析可以分为：形核、生长和粗化 3 个阶段。该过程符合非经典形核理论关于晶界偏析现象的解释。

### 参考文献 References

[1] Iwashita C H, Wei R P. *Acta Mater*[J], 2000 48: 3145  
 [2] Song Yujiu(宋余九). *The Grain Boundary and Mechanical Behavior of Materials*(金属的晶界与强度)[M]. Xi'an : Xi'an Jiaotong University Press, 1986  
 [3] Wu Ping. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2002, 1: 6  
 [4] Ringeval S, Piot D. *Acta Mater* [J], 2006, 54: 3095  
 [5] Sergiy Divinski , Jens Ribbe. *Acta Mater*[J], 2007, 55: 3337

- [6] Mabuchi M, Iwasaki H, Higashi K. *Acta Mater*[J], 1998, 46: 5335
- [7] Chino Y, Kobata M, Iwasaki H. *Acta Materialia*[J] 2003, 51, 3309
- [8] Eskin D G, Suyitno, Katgerman L. *Progress in Materials Science*[J], 2004, 49: 629
- [9] Zhao Y Q, Zhu K Y, Zhao X M, *Chinese Patent*, No. 9711 2302.0[P], 1997
- [10] Zhao Yongqing(赵永庆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1998, 26(6): 360
- [11] Zhou Yiaohu(周尧和), Hu Zhuangqi(胡壮麒), Jie Wanqi(介万奇). *Consolidation Technology*(凝固技术)[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1998: 56
- [12] Zhao Y Q, Wu W L, Chang H. *Materials Science and Engineering A*[J] 2006, 416:181
- [13] Zhao Yongqing(赵永庆). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(4): 531
- [14] Hu Qihan(胡汉起). *Metal Consolidation*(金属凝固)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1985: 307

## Grain Boundary Segregation Behavior of Ti14 Alloy after Semi-Solid State Deformation

Chen Yongnan<sup>1</sup>, Wei Jianfeng<sup>1</sup>, Zhao Yongqing<sup>2</sup>, Qu Kepeng<sup>1</sup>, Wang Hui<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

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

**Abstract:** The grain boundary segregation behavior of Ti14, a new typical  $\alpha$ +Ti<sub>2</sub>Cu alloy, was investigated after semi-solid forging at different temperatures. The results reveal that Cu is segregated in grain boundary during semi-solid deformation and precipitated as Ti<sub>2</sub>Cu phase during the solidification. Temperature has effects on the microstructures of precipitates. A nucleation and precipitation model of Ti<sub>2</sub>Cu was raised to express the processing of nucleation and precipitation, which can be explained by a nonclassical nucleation and growth theory.

**Key words:** Ti14 alloy; semi-solid state deformation; grain boundary segregation

---

Biography: Chen Yongnan, Ph. D., State Key Laboratory of Metal Strength, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710028, P. R. China Tel: 0086-29-82664764, E-mail: chenyoungnan@stu.xjtu.edu.cn