

Ti-6Al-4V 组织相变研究进展

许明方, 陈玉华, 陈伟, 邓怀波, 季迪

(南昌航空大学 航空制造工程学院 江西省航空构件成形与连接重点实验室, 南昌 330063)

摘要: 钛合金因具有密度小、延展性好、疲劳性优异和断裂性能以及比强度高优点而被广泛应用于航空航天等领域。综述了近年来国内外学者在 Ti-6Al-4V 固态相变理论和实验研究方面的进展情况, 总结了其由 β 相区在不同冷却速率下所得到的相变组织, 得到了 hcp- α 向 bcc- β 转变时具有伯格取向关系, 介绍了包括马氏体相变、块型转变以及扩散相变的转变温度, 当冷却速率达到 525 °C/s 时发生马氏体相变, β 相将转变为 α' 相, 当冷却速率为 20~410 °C/s 时发生竞争扩散型相变 $\beta \rightarrow \alpha_m$, 低于 20 °C/s 发生扩散控制相变, 原始 β 晶粒中出现不规则的 α_{GB} 、初生 α 集束和魏氏 α 组织。最后探究了新技术在 Ti-6Al-4V 微观相变组织中的应用。

关键词: 钛合金; 显微组织; 固态相变

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2020.02.015

中图分类号: TH16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2020)02-0093-05

Research Progress of Ti-6Al-4V Phase Transition

XU Ming-fang, CHEN Yu-hua, CHEN Wei, DENG Huai-bo, JI Di

(Jiangxi Key Laboratory of Forming and Joining Technology for Aerospace Components, School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: Titanium alloy has been widely used in aerospace and other fields due to the advantages of small density, good ductility, excellent fatigue and fracture performance, and high specific strength. The progress of theoretical and experimental research on solid-state phase transition of Ti-6Al-4V by scholars at home and abroad in recent years was reviewed. The phase change structures obtained from β phase region at different cooling rates were summarized. The Burgers relationship of hcp- α to bcc- β was obtained. The temperature for martensitic phase transformation, block transformation and diffusion transformation was introduced. When the cooling rate of martensitic phase transformation reached 525 °C/s, β phase was converted to α' phase. When the cooling rate was 20~410 °C/s, the massive diffusion transformation of $\beta \rightarrow \alpha_m$ occurred. When the cooling rate was lower than 20 °C/s, a diffused controlled phase transformation occurred. Irregular α_{GB} , primary α Colony and Widmanstätten α structure appeared in the original β grains. Finally, the application of the new technology in the microstructure of Ti-6Al-4V was explored.

KEY WORDS: titanium alloy; microstructure; phase transformation

钛及钛合金是伴随着航空工业快速兴起的一种重要结构金属, 具有密度小、比强度大、热稳定性好、耐蚀性良好以及焊接性能优异等优良特点^[1-2]。有观点认为, 钛合金的用量与航空装备先进性是正

相关的^[3], 钛是继钢铁、铝之后又一种重要的结构材料, 尽管钛的工业化生产只有半个世纪, 但钛及钛合金现在被广泛应用于航空航天、化工及生物医学等领域^[4]。

收稿日期: 2019-07-04

作者简介: 许明方 (1995—), 男, 硕士生, 主要研究方向为增材制造。

通讯作者: 陈玉华 (1979—), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为先进材料连接、增材制造技术等。

1 钛合金分类及 Ti-6Al-4V 组成

在室温下,钛合金微观结构按其化学成分和含量可分为5大类,即 α 钛合金、近 α 钛合金(β 相质量分数小于10%)、 $\alpha+\beta$ 钛合金(β 相质量分数为10%~50%)、亚稳定 β 钛合金和 β 钛合金^[1,5]。对于 $\alpha+\beta$ 钛合金,Ti-6Al-4V是使用最广泛的。Ti-6Al-4V钛合金是双相合金,具有良好的综合性能,组织稳定性好,有良好的韧性、塑性和高温变形性能,能较好地进行热压力加工、淬火和通过时效使合金强化。热处理后的强度约比退火状态提高50%~100%;高温强度高,可在400~500℃的温度下长期工作,其热稳定性次于 α 钛合金。

Ti-6Al-4V包含体积分数为15%左右的 β 相,平衡温度约800℃。在室温下 α 相占主导地位,但当其加热到高于 β 转变温度,大约998℃时^[6],会作为单独的 β 相存在。当 $\alpha+\beta$ 钛合金从 β 相变温度以上淬火冷却至室温后,只有少量的 β 相保留(体积分数小于10%)。其中铝(Al)是 α 稳定元素,通过固溶强化增加合金的强度和稳定 α 相。钒(V)是 β 稳定元素,除了稳定 β 相,还大大提高了其室温延展性。 β 稳定元素的添加可以延缓 α 相的形成,促进 β 相转变为马氏体,或使组织始终维持在 β 相。通过 β 和 α 稳定元素的加入,使得 α 相和 β 相获得了平衡且良好的力学性能,同时,可以通过控制稳定元素的含量来改变相变温度^[6],所以Ti-6Al-4V合金具有较高的强度、延展性、疲劳性和断裂性能。

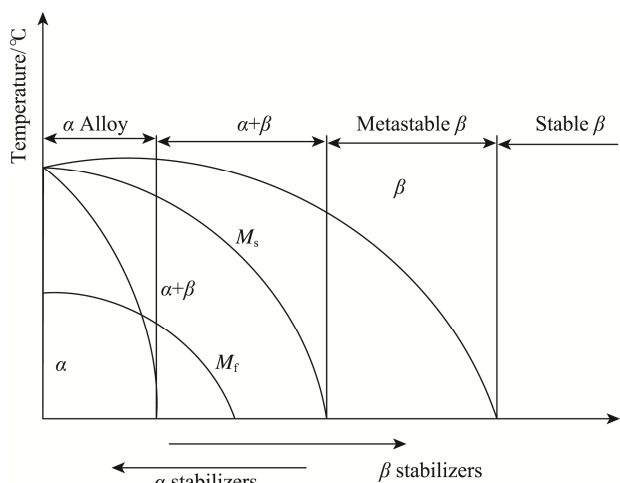


图1 钛合金分类示意图^[7]

Fig.1 Classification diagram of titanium alloy

2 Ti-6Al-4V 马氏体相变

高温 β 相由不同的冷却速率冷却至室温时,可以转变为几种不同类型的 α 相形态。马氏体相变是一种无扩散、无置换的相变^[5],是晶体通过切变方式由一

种结构转变为另外一种结构,是由界面迁移控制的固态相变,可以通过高冷却速率实现。

纯钛加热到882.5℃时会发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变,合金化后该转变温度将随合金元素的性质和含量而变化。钛合金加热转变的主要特点在于 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变的体积变化小(约0.17%),相变应力值低,且因体心立方 β 相自扩散系数高,故转变迅速,不易过热。在 $\alpha+\beta$ 钛合金中, β 相向 α 相转变极大地影响最终的微观结构,从而决定材料的最终性能。根据合金成分和冷却速度的不同,bcc- $\beta \rightarrow$ hcp- α 阶段会发生马氏体相变,或通过扩散相变控制形核和生长过程。Burgers首次^[8]在锆^[8]中研究得到了hcp- α 向bcc- β 转变时具有某种取向关系,后来在钛合金中证实了这种关系,因此这种关系也被称为伯格取向关系(BOR, Burgers orientation relationship)。即: $\{110\}_{\beta} \parallel \{0002\}_{\alpha} \text{ hcp} \parallel <111>_{\beta} \parallel <11\bar{2}0>_{\alpha} \text{ hcp}$ 。

由于晶体的对称性,这种关系决定了在一个 β 晶粒内可以形成12种晶体学取向的 α 相,即12个 α 相变体^[9-11],形成何种取向的 α 相是随机的,即无变体选择。但是在实际材料中,由于各种复杂因素的存在,这一微小空间的原始母相在发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变时受该处周围环境的影响,会造成某一个 α 相变体更容易形成。从热力学角度来说,形成这一 α 相变体所造成的系统能量降低会更多,即发生了变体选择。从表象上来说,实际上是 α 相的局部择优取向生长^[12]。

α' 是 β 相以非扩散转变形成的过饱和非平衡六方晶格 α 相,根据合金元素含量的区别, α' 有两种典型形貌,袋状(Packet)或针状(Acicular)。T. Ahmed和H. J. Rack^[14]通过采用末端冷淬法对Ti-6Al-4V进行相变组织研究发现,当冷却速率达到525℃/s时, β 相将转变为 α' 相,并通过TEM观察得到 α' 相由较长的针状形态并且互相垂直的马氏体板和亚结构组成,亚结构主要包含位错和堆垛层错,少数马氏体板含有孪晶。

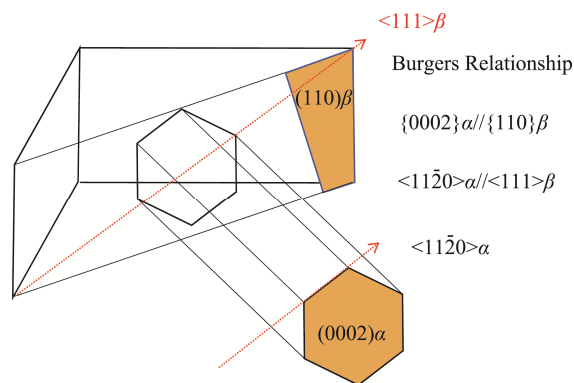


图2 α 相和 β 相之间的伯格取向关系(BOR)^[13]
Fig.2 Burgers relationship between α and β (BOR)

3 竞争扩散型相变 $\beta \rightarrow \alpha_m$

一般认为,块型转变(Massive transformation)是热激活的,遵循形核和生长规律。新相通常在母相的晶界发生形核。块型相变虽是以原子不相协作方式,但通过非共格界面进行短程扩散后,母相即直接形成同成分新相,因此,块型转变具有无扩散相变的某些特点,但又不同于马氏体相变,即不是马氏体。

Ahmed 和 Rack^[14]通过研究发现,Ti-6Al-4V 在中等冷却速率下存在 $\beta \rightarrow \alpha_m$ 的块型转变。块型转变后形成的 α_m 组成仍然与母相 β 相同,只是晶体结构从 bcc \rightarrow hcp 发生变化。Plichta^[15-16]等分别对 Ti-Ag、Ti-Au 和 Ti-Si 的共析体连续冷却,证实了由于 α 相的扩散限制生长使得这种转变通常发生在一个足够低的温度。两者表明在高冷却率下,块状 α 优先在 β 晶粒边界形核,紧随其后的是 β 晶粒边界附近形成板条状马氏体,最后在 β 晶粒内部形成独立的板条状马氏体, α_m 出现不规则晶界沉淀且具有严重的位错结构。

4 扩散控制相变

扩散相变是通过较慢的冷却速率实现,如炉冷或空冷,较慢的冷却速率给予晶粒充分的形核和生长,并且其中涉及到溶质的分区。原始 β 晶粒中的不规则 α_{GB} 、初生 α 集束(primary α , α_p)和魏氏 α 组织(Widmanstätten α)都是由扩散控制相变的。

当钛合金在 β 相变点上以相对较慢的冷却速度冷却时, α 相优先在原始 β 晶界形核,形成连续或间断的层,即晶界 α (Grain boundary α , α_{GB})。Banerjee 等^[17]通过对 Ti-8Al-xV 进行激光近净成形实验,得出了间断 α_{GB} 层出现的主要原因是由于较快的冷却速率和较多的 β 稳定元素。

在 β 相冷却区域, α 相依附原始 β 晶界形核,因为晶界的存在能够作为一个有效的形核位点。Bhattacharyya 等^[18]和 Stanford 等^[19]分别通过对 Ti-6Al-4V 和 Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo 在 β 相变点以上后缓冷使其发生扩散转变,研究结果表明重要的变量选择是发生在扩散转变对原始 β 晶界上产生的 α 变体的研究表明,变体在转化过程中的选择高度依赖于这些原始晶界。在大多数情况下, α_{GB} 总是与原始 β 晶粒表现出一定的伯格取向关系。

随着冷却时间的增加,在原始 β 晶粒中,魏氏组织(Widmanstätten)开始以大量的片层状即 α 集束形式从 α_{GB} 开始生长,且始终保持伯格取向关系。初生 α 集束由高纵横比的 α 片层组成。每个 α 片层彼此平行排列,同时与相应的母相 β 晶粒保持一定方向。 β 晶粒内初生 α 集束逐渐形核并保持生长,直到与另一侧的初生 α 集束相遇。从另一方面看,这可能属于

伯格关系的不同变体。随着冷却速率增加,部分 α 片层宽度变窄的同时数量也在减少,这使得集束的规模也在减小。

在较高的冷却速率下,由于驱动力的增加, α 的形核不仅发生在晶界,还包括晶粒内部的 α 片上。最后,原始晶界基本破碎, α 片或 $\alpha+\beta$ 小片短而歪曲,并具有较小的纵横比, α 集束交错排列,形成网篮组织^[1]。

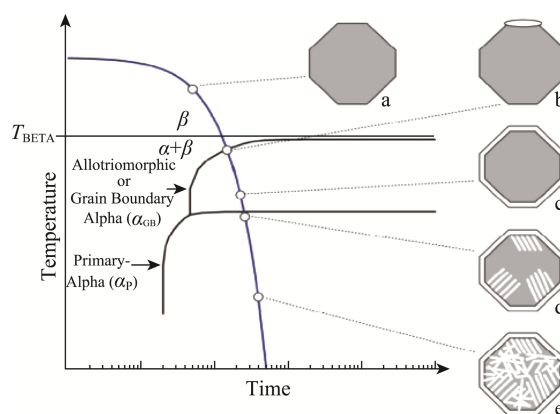


图 3 扩散控制相变顺序示意图^[16]

Fig.3 Schematic illustration of the transformation sequence of diffusion controlled phase

5 新方法在研究 Ti-6Al-4V 微观组织的运用

随着科技的不断进步,越来越多的先进设备被广泛用于研究,如 EBSD (电子背散射衍射, Electron Backscattered Diffraction) 技术和实验与数学模型相结合的方法逐渐兴起。目前,EBSD 技术已经能够实现全自动采集微区取向信息,如织构和取向差分析、晶粒尺寸及形状分布分析、晶界/亚晶及孪晶界性质分析、应变和再结晶的分析等。G. C. Obasi 等^[13]通过向 Ti-6Al-4V 中加入质量分数为 0.4% 的钇,并运用 EBSD 技术印证了伯格理论的成立以及证实了 α 集束是从 α_{GB} 上形核和生长。Stanford 等^[19]通过 EBSD 研究发现当从室温加热到 β 相变点时, Ti-6Al-4V 中的 β 相从已有的 β 相继续外延生长,而不是形核生成新的 β 晶粒(尽管织构将被晶粒长大所改变)。Biswaranjan Dash 等^[20]利用 EBSD 定位成像显微镜得到了亚稳定 β 钛合金中母相晶界三结处(Triple junctions)相的形成与母相的晶界处形成的 α 相一样,三结处的 α 相也与相邻的 3 个晶粒中的一个形成伯格取向关系。SEMIATIN 等^[21]通过在 Ti-6Al-4V 上进行精心控制的感应加热试验,并结合基于扩散控制生长的数学模型,该建模方法测定了初生 α 相的体积分数和冷却过程中形成的次生 α 相的形核位点以及生长行为,笔者通过这一手段验证了建模方法的有效性。

王栋等^[22]基于集成计算材料工程的思想,提出了CAPHAD和相场模拟的临界实验方法,这一方法有助于设计具有超细和均匀沉淀组织的新一代钛合金(合金化学和工艺条件),从而可能大大改善性能平衡。在这种方法中,合金的发展将以计算模型为主导,以便快速发现传统的试错方法可能已经错过的新型合金。

6 结论

总结了 $\alpha+\beta$ 钛合金组织相变的研究情况,得到了不同冷却速度下Ti-6Al-4V内部微观组织,并提到了EBSD技术在钛合金微观组织中的应用以及实验与数学模型相结合的研究的兴起,为以后钛合金微观结构和相变的研究提供了新的研究思路和方法。

参考文献:

- [1] 赵永庆. 钛及钛合金相图谱[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2011.
ZHAO Yong-qing. Metallography of Titanium and Titanium Alloys[M]. Changsha: Central South University Press, 2011.
- [2] 张建斌, 余冬梅. 钛及钛合金的激光表面处理研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(1): 247—254.
ZHANG Jian-bin, YU Dong-mei. Research Progress on Laser Surface Treatment of Titanium and Titanium Alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(1): 247—254.
- [3] 李晓龙, 潘建东, 乔忠生, 等. 钛合金加强框真空电子束焊接应用研究[J]. 航空工程进展, 2019, 10(1): 124—131.
LI Xiao-long, PAN Jian-dong, QIAO Zhong-sheng, et al. Electron Beam Welding Application on Titanium Alloy Bulkhead Frame[J]. Advances in Aeronautical Science and Engineering, 2019, 10(1): 124—131.
- [4] 张飞奇, 陈文革, 田美娇. Ti-6Al-4V 丝材电弧增材制造钛合金的组织与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(6): 1890—1895.
ZHANG Fei-qi, CHEN Wen-ge, TIAN Mei-jiao. Microstructure and Properties of Ti-6Al-4V Wire Arc Additive in Titanium Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(6): 1890—1895.
- [5] 常辉, 周廉, 张廷杰. 钛合金固态相变的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(9): 1505—1510.
CHANG Hui, ZHOU Lian, ZHANG Ting-jie. Review of Solid Phase Transformation in Titanium Alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(9): 1505—1510.
- [6] 何伟, 杜小平, 马红征, 等. TC4 钛合金相变温度的测定与分析[J]. 理化检验(物理分册), 2014, 50(7): 461—464.
HE Wei, DU Xiao-ping, MA Hong-zheng, et al. Measurement and Analysis of Phase Transformation Temperature of TC4 Titanium Alloy[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing), 2014, 50(7): 461—464.
- [7] LUETJERING G. Titanium[M]. New York: Springer, 2007.
- [8] BURGERS W G. On the Process of Transition of the Cubic-Body-Centered Modification into the Hexagonal-Close-Packed Modification of Zirconium[J]. Physica, 1934, 1(7): 561—586.
- [9] 杨义, 黄爱军, 计波, 等. 钛合金 $\beta\rightarrow\alpha$ 相变的变体选择[C]//中国有色金属工业协会钛锆钨分会, 2014.
YANG Yi, HUANG Ai-jun, JI Bo, et al. Variant Selection of Titanium Alloy $\beta\rightarrow\alpha$ Phase Change[C]//Titanium, Zirconium and Hafnium Association of China Non-ferrous Metal Industry Association, 2014.
- [10] BURGERS W G, DIPPEL C J. On the Crystalline State of Thin Calciumfluoride Films[J]. Physica, 1934, 1(7): 549—560.
- [11] BANERJEE R, BHATTACHARYYA D, COLLINS P C, et al. Precipitation of Grain Boundary α in a Laser Deposited Compositionally Graded Ti-8Al-xV Alloy-An Orientation Microscopy Study[J]. Acta Materialia, 2004, 52(2): 377—385.
- [12] BOHEMEN S M C V, KAMP A, PETROV R H, et al. Nucleation and Variant Selection of Secondary α Plates in a β Ti Alloy[J]. Acta Materialia, 2008, 56(20): 5907—5914.
- [13] OBASI G C, BIROSCA S, QUINTA D F J, et al. Effect of β Grain Growth on Variant Selection and Texture Memory Effect during $\alpha\rightarrow\beta\rightarrow\alpha$ Phase Transformation in Ti-6Al-4V[J]. Acta Materialia, 2012, 60(3): 1048—1058.
- [14] AHMED T, RACK H J. Phase Transformations during Cooling in $\alpha+\beta$ Titanium Alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 243(1): 206—211.
- [15] PLICHTA M R, AARONSON H I, PEREPEZKO J H. The Thermodynamics and Kinetics of the $\beta\rightarrow\alpha_m$ Transformation in Three Ti-X Systems[J]. Acta Metallurgica, 1978, 26(8): 1293—1305.
- [16] PLICHTA M R, WILLIAMS J C, AARONSON H I. On the Existence of the $\beta\rightarrow\alpha_m$ Transformation in the Alloy Systems Ti-Ag, Ti-Au, and Ti-Si[J]. Metallurgical Transactions A, 1977, 8(12): 1885—1892.
- [17] BHATTACHARYYA D, VISWANATHAN G B, DENKENBERGER R, et al. The Role of Crystallographic and Geometrical Relationships between α and β Phases in an α/β Titanium Alloy[J]. Acta Materialia, 2003, 51(16): 4679—4691.
- [18] WANG S C, AINDOW M, STARINK M J. Effect of Self-accommodation on α/α Boundary Populations in

- Pure Titanium[J]. Acta Materialia, 2003, 51(9): 2485—2503.
- [19] STANFORD N, BATE P S. Crystallographic Variant Selection in Ti-6Al-4V[J]. Acta Materialia, 2004, 52(17): 5215—5224.
- [20] DASH B, JANGID R, KONERU S R, et al. The Formation of α at Triple Junctions of Parent β Phase in Titanium Alloys[J]. Philosophical Magazine, 2019, 99(8): 956—970.
- [21] SEMIATIN S L, KNISLEY S L, FAGIN P N, et al. Microstructure Evolution during Alpha-beta Heat Treatment of Ti-6Al-4V[J]. Metallurgical and Materials Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science), 2003, 34(10): 2377—2386.
- [22] 王栋, 王云志. 集成计算材料工程在钛合金微观结构设计中应用的进展[J]. 中国材料进展, 2015, 34(4): 282—288.
- WANG Dong, WANG Yun-zhi. Progress in ICME Approach to Design of Novel Microstructures for Ti-Alloys[J]. Materials China, 2015, 34(4): 282—288.