₩ 热处理温度及冷却速度对 Ti6Al4V组织和力学性能的影响

杨宝震1 田欣洋2

2023年3月27日

¹ **》**:新疆大学机械工程学院教师 ² **ズ**:新疆大学机械工程学院本科学生

摘要

Ti6Al4V 合金又名 TC4 合金,拥有较好的塑韧性、耐热性、成形性、耐蚀性等,在机械、军事、航空航天等领域获得了极为广泛的应用。但 TC4 合金仍存在硬度较低、摩擦磨损系数高、耐磨性能差、较低的塑韧性和力学性能上的各向异性等缺点,制约了其进一步的应用。结构决定组织,组织决定性能。合金的显微组织显然不能轻易被各种冷塑性变形所改变,而热处理恰恰具有这种控制结构、组织的能力。热处理制度的不同会带来不同的组织,进而得到各异的性能。对 Ti6Al4V 合金而言,普通处理方式得到的合金存在着硬度低、摩擦性能差的缺点,经过调研 Ti6Al4V 合金近几十年的研究可以发现固溶 + 时效处理是一种不错的强化手段,可以很好地调控合金的显微组织,提高强度、硬度与耐磨性,从而大幅改善构件的性能。

本文通过固溶时效处理 Ti6Al4V 合金的强度性能研究,分析了不同固溶时效工艺参数下处理 Ti6Al4V 合金的力学性能,旨在确定最佳的固溶温度、时效温度、失效时间等参数,为工程应用提供参考。本文全面系统地描述了 950 ℃附近固溶处理、550℃附近时效处理所得的 Ti6Al4V 合金在室温下 10 240N 施加载荷范围内的力学性能与组织特征。在不同的参数下,确定合金的强度、硬度等力学参数,分析高性能的 Ti6Al4V 合金所处的工艺参数范围。并结合金相特征和电子显微镜分析测试结果,通过分析合金微观组织特征和力学性能变化,探索固溶体组织转变的机理。主要研究成果如下¹:

- 1. (从热处理制度) 在 950℃ 进行固溶、550℃ 进行时效处理时可以得到合金 最佳的力学性能。
- 2. (从微观组织)冷却速率越高,得到组织所含 β 相含量越多,综合性能越好。
- 3. (从转变机理) 时效时间越久,亚稳定 β 相分解的就越充分,得到的组织性能更好。

^{1 ◇}以下几点为胡诌,待实验结束后再整理之!

目 录

第一章	绪论	1
1.1	钛工业的发展历程与国内外现状	1
	1.1.1 引言 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1
	1.1.2 钛与钛合金的特点	1
	1.1.3 国外发展 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2
	1.1.4 国内发展 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2
	1.1.5 应用领域 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	3
1.2	钛合金的分类 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	3
	1.2.1 合金元素	3
1.3	钛合金的显微组织	5
1.4	钛合金相变	6
1.5	钛合金组织分析方法	6
1.6	小结	6
第二章	TC4 钛合金的热处理实验····································	7
2.1	TC4 型钛合金的热处理工艺 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	7
2.2	TC4 钛合金的热处理方案设计····································	7
2.3	TC4 钛合金的热处理方案实验过程 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	7
2.4	小结	7
第三章	TC4 钛合金的力学性能实验与组织表征···········	8
3.1	TC4 钛合金的力学实验过程 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	8
3.2	TC4 钛合金的显微组织表征 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	8
3.3	小结	8
第四章		9
4.1		9
	至 1 机桶子 7 时 並相组 外 月 切 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	_
4.2		9
	性能与热处理的关系	

第一章 绪论

1.1 钛工业的发展历程与国内外现状

1.1.1 引言

钛(Titanium),原子序数为 22,最早于 1791 年由格雷戈尔在英国康沃尔郡发现,是一种银白色的金属,具有密度小、比强度高、耐高温、化学性质性质稳定等明显优于传统金属的特性而备受重视。钛及钛合金常用来制造飞机、火箭等航天机械,一直以来都是航空航天工业的"脊柱"之一,被誉为"太空机械"^[1]。与纯钛一同发展起来的钛合金也毫不逊色,钛合金是在纯钛的基础上添加了各种各样的合金元素而形成的合金,凭借其更高的强度、耐蚀性、抗高温性能,得到了广泛的应用,尤其是在机械制造、航空航天、化工、军工等领域,钛合金的占比更大。钛工业的发展水平在一定程度上是衡量一个国家航空航天、汽车工业等发展水平的重要标志^[2]。

1.1.2 钛与钛合金的特点

钛合金具有密度小,强度高的显著特点,相较于高强度钢而言,不仅强度相 差无几,而且还具有更大的比强度。

表 1.1 不同合金比强度比较表

合金	镁合金	铝合金	高强钢	钛合金
比强度	16	21	23	29

钛合金的特点如下[3]:

- 1. 熔点高,钛的熔点为 1668℃,比铁的熔点还高出 138℃。加入合金元素后可以获得极佳的热强性。
- 2. 弹性模量低,屈服强度高,适合做弹簧材料,高端赛车内部的弹簧大多数都 是由钛合金制成,它同时还具有较好的耐磨性。
- 3. 表面极易生成致密的氧化层,在氧化性或中性介质中有较强的耐腐蚀能力。
- 4. 此外还有无磁性,, 形状记忆性等优良特点。
- 5. 化学活性高,当钛加热到 500℃ 以上时,氧化膜变得稀松且易脱落,在熔融 状态下,极易发生自然。
- 6. 此外,某些钛合金还具有储氢、超导、低阻尼性,生物相容性、形状记忆、超 弹、高阻尼等特殊功能。

由于钛合金具有以上诸多特点,目前已广泛应用于自动化、能源、航空航天、 医疗卫生、汽车和家电等领域。

1.1.3 国外发展

钛工业的发展充满曲折。从钛元素的发现 (1791) 到第一次制得较纯的金属钛 (1910) 经历了 120 年的历程。又由实验室第一次获得纯钛 (1940) 到首次进行工业生产,又花费了近 30 年的时间。钛在自然界中主要以钛矿石的形式存在,如钛铁矿、金红石(TiO2)等,需要进行精炼(refining)才能获得纯金属。起初,钛的提取是通过高温还原法,但这种方法费时费力,成本高昂。直到了二十世纪四十年代,一种利用氯化钛矿与氯气进行反应来制备四氯化钛,然后通过还原反应(比如 Na、Mg等)来得到纯钛的精炼工艺方法终于以其低廉的成本、高效的回收率得到了广泛的商业化应用。

第二次世界大战之后,世界上许多国家都开始意识到钛工业的重要性,钛工业在数年间便迅速发展成为航空、航天、军事等领域的关键材料。1954年,美国成功研发出一种 Ti-6Al-4V 合金,这种合金在耐热性、强度、塑性、韧性、成形性、可焊性、耐蚀性和生物相容性方面均达到较高水平,使它成为钛工业的主要合金,并占据全部用钛量的 50%以上,可以说,许多其他型号钛合金也可以作为 Ti-6Al-4V 的改良版^[4]。

1.1.4 国内发展

我国的钛工业发展起源于 20 世纪 50 年代,在六七十年代,成为了世界上第四个拥有完整钛工业体系的国家。自 21 世纪以来我国钛工业进入高速发展阶段,产能与产量已经连续多年占据世界第一的位置,目前海绵钛产量占全球比重已经达到六成,钛加工材产量稳定增长,钛产品消费端需求旺盛^[5],无论是在生产还是在加工领域均保持在世界前列,我国已成为名副其实的世界钛工业大国。2014 年,浙江余杭高端钛材的研发投产,标志着中国彻底摆脱了对国外的依赖,填补了中国高端钛材的技术空白。^[6]

目前,我国的钛产品消费正处于上升期,如工业、航空航天、海洋船舶和体育休闲等中高端领域的钛材料的需求量平均增长约 20%,而医疗行业受疫情影响,需求有所减少,电力和制盐等行业仍有小幅增长,整体盈利水平也有所改善[7]。

此外,近年来计算机技术的发展也为钛工业带来了新的发展机遇。计算机模拟技术用于优化钛合金的生产工艺,显著提高了产品质量。邵一涛等通过采用BP人工神经网络方法建立 TC17 钛合金组织与性能的关系模型,克服了传统 BP人工神经网络训练高精度而预测低精度的过拟合问题^[8];计算机辅助设计和制

造技术也为钛制品的设计和生产带来了更多的可能,李淼泉等人对 TC6 合金叶片在等温锻造过程中初生 α 晶粒尺寸的演变进行了数值模拟^[9],将有限元法与 Yada 微观组织模型结合起来,并给出了 TC6 合金叶片在等温锻造过程中初生 α 相的分布和晶粒尺寸的变化。在未来,随着物联网、大数据、人工智能、AIGC 等技术的不断发展,钛工业也将迎来更多新的机遇和挑战。

1.1.5 应用领域

进入21世纪以来,钛工业在多个领域遍地开花。

- 在航空航天领域中,大型客机的研制如火如荼、军机也处于过渡时期,世界航空工业对钛合金的需求也随之迅猛增长。
- 在医疗健康领域,由于钛合金生物相容性良好,可以降低人体对植入物的排斥 反应和感染风险,它也被广泛用于制造人工关节、牙科种植体和其他医疗设备。
- 在汽车制造领域,钛合金的应用主要集中在高档汽车的制造中。钛合金零部件可以减少车辆的自重,从而提高燃油效率和运行性能。同时,钛合金也具有优异的耐腐蚀性能,可以延长汽车零部件的使用寿命。
- 在建筑工程领域, 钛合金被广泛应用于大型建筑的外墙幕墙、顶棚和立面系统。钛合金具有良好的耐候性和抗腐蚀性能,可以抵御各种恶劣气候条件的侵蚀,并且具有高度的可塑性和装饰性,可以为建筑带来更加优美的外观。

1.2 钛合金的分类

由于纯钛的塑性高,但强度很低,限制了其在工业生产中的应用。为了满足实际生产中高强度、耐腐蚀性等要求,可以向纯钛中添加一些合金元素形成钛合金。

1.2.1 合金元素

工业钛合金的主要合金元素为铝、钒、钼三种,此外还有 Cr、Mn、Fe、Cu、Sn、Zr、W等元素组成,可以根据合金元素对钛多晶型转变温度的影响可将其分为三大类: α 稳定元素、 β 稳定元素、中性元素,形成的四种类型的相图示意图如下:

具体来讲,就是根据 β 相稳定元素系数 $K_β$ 来划分, $K_β$ 是指合金中各 β 稳定元素与各自的临界浓度的比制之和,即:

$$K_{\beta} = \frac{C_1}{C_{k1}} + \frac{C_2}{C_{k2}} + \frac{C_3}{C_{k3}} + \dots + \frac{C_n}{C_{kn}}$$

根据 β 相稳定系数划分合金类型为:

1. α 型合金 K_B 为 $0 \sim 0.07$

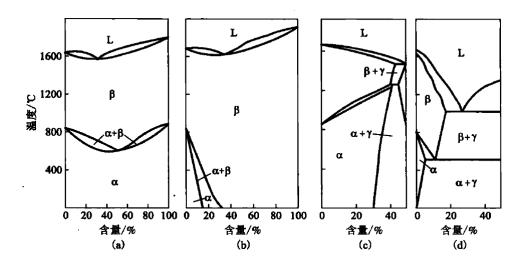


图 1.1 合金元素对钛合金相图的影响示意图

- 2. 近 α 型合金 K_B 为 $0.07 \sim 0.25$
- 3. $\alpha + \beta$ 型合金 K_{β} 为 $0.25 \sim 1.0$
- **4.** 近 β 型合金 K_{β} 为 1.0 ~ 2.8
- 5. β型合金 K_β 为 > 2.8

α型

 α 型钛合金经退火处理,其组织常以**单相的 α 固溶体**或者以含微量金属化合物的 α 固溶体形式存在,主要合金元素为铝、锡、锆等 α 稳定元素,并少量含有钒、钼、铌等中性元素,各个元素均可起到固溶强化的作用。

常用的 α型钛合金包括 TA1、TA2、TA7 等。

α型钛合金的 β 相转变温度较高,因而具有良好的热强性、高温稳定性。焊接性性能好,并在高温环境下具有极好的组织稳定性和抗蠕变性能,在低温环境下也依然保持良好的延展性,因而适合制作各种飞行器形状复杂的外层板材。但它对热处理和组织类型不敏感,故不能采用热处理的方式强化其组织。

β型

β 型钛合金中主要有钒、钼、铌、钽等 β 相稳定元素,若在合金中加入少量的铝、铝、锡,可提高 β 型钛合金的塑性并改善其热稳定性。

常见的 β型钛合金有 TB1 TB5、TB7、TB10 等。

β 型钛合金的显微组织一般比 α 型、α+β 型钛合金的显微组织更粗大。β 型 钛合金常表现出良好的冷成形、冷加工性能,较好的淬火态塑性以及可焊接性,但是亚稳态 β 型钛合金热稳定性较差 β 型钛合金含有较高的 β 稳定元素,主要分为稳定 β 型钛合金和亚稳定 β 型钛合金。稳定 β 型钛合金在平衡状态下全部

由稳定的 β 相, 热处理后不易产生变化。

α+β型

 $\alpha+\beta$ 型钛合金经退火处理,所得到的室温组织为不同比例的 α 和 β 相。该类型的钛合金中除含有定量的铝元素外,还含有少量的其它元素。可采用适当的热处理方法对 $\alpha+\beta$ 型钛合金进行组织强化, $\alpha+\beta$ 型钛合金的强度和淬透性随着 β 相稳定元素含量增加而提高,其锻造和轧制等加工成型性能优于 α 型、 β 型钛合金。

最常用的 α+β型钛合金包括 TC4、TC6、TC12 等,其中 TC4 钛合金(等轴 马氏体型两相合金)作为做早被应用的钛合金,该合金以其优越的性能占据了钛工业的大量市场,现在占到 Ti 合金总产量的 50%,占到全部 Ti 合金加工件的 95%。

1.3 钛合金的显微组织

众所周知,材料的最终性能是由显微组织的形态决定的,不同的组织对应于不同的力学性能,而微观组织形态主要取决于合金的化学成分、变形工艺和热处理方式等。

前面提到过: 钛合金的基本组织是由密排六方的低温 α 相和体心立方的高温 β 相构成。而且除了少数稳定 β 型钛合金之外,体心立方的高温 β 相一般都无法保留到室温,冷却过程中会发生 β 相向 α 相的多晶转变,以片状形态从原始 β 晶界析出。片状组织由片状 α 与片状 α 之间的残余 β 相构成,由于其与母相之间存在着一定的结晶学位向关系,称为 β 转变组织。片状组织在 α + β 两相区承受足够大的塑性变形后再结晶球化得到等轴组织。因此,按照晶内 α 相的形状变化, α + β 型钓合金的显微组织大致分为 4 类:

- 等轴组织: 在 β 转变温度以下 30 ~ 100°C 加热, 经过充分的塑性变形和再结晶 退火形成。具有较好的塑性, 延伸率和较高的断面收縮率, 且抗缺口敏感性和 热稳定性最好。综合性能好, 使用广泛。
- 网篮组织: 在 β 区加热或开始变形, 在 α + β 两相区的变形量不太大时形成。具有高的持久强度和蠕变强度, 在热强性方面具有明显的优势, 具有高的断裂韧性、低的疲劳裂纹扩展速率。缺点是塑性和热稳定性较低。
- 双态组织: 在 α + β 两相区的上部加热或者进行变形可以获得。双态组织兼顾了等轴组织和片状组织的优点,等轴 α 含量在 20% 左右的双态组织具有强度 塑性 韧性 热强性的最佳综合匹配。与片状组织相比,双态组织具有更高的屈服强度、塑性、热稳定性和疲劳强度;与等轴组织相比,双态组织具有较高的持久强度、蜻变强度和断裂韧性,以及较低的疲劳裂纹扩展速率 da/dN。

• 魏氏组织: 在较高温度的 β 区加热或变形量不够,时可以形成。魏氏组织具有最高的蠕变抗力、持久强度和断裂韧性,但是其致命的弱点是塑性低,尤其是断面收缩率远低于其他组织类型。类似于钢中的过热组织,在实际生产过程中没有特殊的需求应尽量避免。

表 1.2 不同组织的性能

机械性能	抗拉强度 σ MPa	延伸率 $\delta\%$	冲击韧性	断裂韧性
片层组织	1020	9.5	355.3	102
网篮组织	1010	13. 5	533	-
双态组织	980	13	434.3	-
等轴组织	961	16.5	473.8	58.9

1.4 钛合金相变

钛合金中的相变主要包括:多晶转变、共析转变、有序化、亚稳相等稳转变、 非等温转变等。

1.5 钛合金组织分析方法

1.6 小结

第二章 TC4 钛合金的热处理实验

- 2.1 TC4 型钛合金的热处理工艺
- 2.2 TC4 钛合金的热处理方案设计
- 2.3 TC4 钛合金的热处理方案实验过程
- 2.4 小结

第三章 TC4 钛合金的力学性能实验与组织表征

- 3.1 TC4 钛合金的力学实验过程
- 3.2 TC4 钛合金的显微组织表征
- 3.3 小结

第四章 综合分析

- 4.1 基于机器学习的金相组织分析
- 4.2 性能与热处理的关系
- 4.3 微观机理
- 4.4 结论

参考文献

- [1] 李玲玲. 用碘化物精炼高纯钛[J/OL]. 新疆有色金属, 2001(48). DOI: 10.162 06/j.cnki.65-1136/tg.2001.02.015.
- [2] 马蕊王鹏, . TC4 钛合金电子束焊接头性能研究[J/OL]. 焊接技术, 2021(20-23). DOI: 10.13846/j.cnki.cn12-1070/tg.2021.09.012.
- [3] EZUGWU E, WANG Z. Titanium alloys and their machinability—a review[J]. Journal of materials processing technology, 1997, 68(3): 262-274.
- [4] 高敬姚丽. 国内外钛合金研究发展动态[]]. 世界有色金属, 2001(4-7).
- [5] 申晨. 我国钛工业技术进展及趋势[J]. 中国金属通报, 2022(1-3).
- [6] 李梁孟祥军. 钛合金的应用现状及发展前景[]]. 钛工业进展, 2004(19-24).
- [7] AMP; YUFENG GUO G Q. Current situation and development trend of titanium metal industry in china[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022(599-610).
- [8] 邵一涛韩远飞周建华王晓英; 周义刚. 基于 BP 人工神经网络的 TC17 钛合金显微组织-力学性能关系预测[]]. 稀有金属材料与工程, 2011(225-230).
- [9] 史延沛李淼泉; 罗皎. TC4 钛合金叶片锻造过程中晶粒尺寸的数值模拟[J/OL]. 锻压装备与制造技术, 2009(101-104). DOI: 10.16316/j.issn.1672-0121.20 09.02.014.