☎ Ti-6Al-4V 钛合金热处理工艺的研 究现状及进展

杨宝震1 田欣洋2

2023年4月22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。本文阐述了 TC4 钛合金的热处理工艺研究现状,并分析了不同热处理制度对 Ti6Al4V 合金强度的影响,并解析了组织转变的机理,为工程应用提供了有价值的参考,最后提出了 TC4 钛合金热处理工艺的研究方向。

关键字: Ti-6Al-4V 钛合金, 热处理, 显微组织, 力学性能, 固溶, 时效, 现状

目 录

第一章	前言	1
1.1	优化合金的工艺方法	1
1.2	实验用 TC4 合金的制备与成分·····	2
1.3	热处理后合金的强度特点	2
第二章	固溶处理・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
2.1	相变点与固溶温度的选择	4
	2.1.1 相变点的计算	4
	2.1.2 对强度的影响	5
	2.1.3 对组织的影响	6
第三章	时效处理·····	7
3.1	对组织的影响 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	7
3.2	TC4 合金性能与热处理制度的关系 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	7
3.3	研究现状与展望	7
插图清单	i	9
附表清单	1 1	.0
参考文献	精	1

第一章 前言

TC4 钛合金具有较高的抗拉强度和抗疲劳强度、生物相容性好、耐高温、化学性质性质稳定、高硬度和良好的耐腐蚀性、弹性模量低、低密度等优良特性,在航空航天、汽车工业、医疗健康领域等领域得到了广泛应用,是目前应用最广泛的钛合金。但其室温塑性较低,加工硬化能力较差,冷加工成型困难。

近些年关于提升 TC4 钛合金室温塑性、强度的相关研究中,国内外研究都取得了许多成果^[1]。研究者主要从工艺、组织与性能的关系进行研究,使用的强化手段主要包括添加合金元素、剧烈塑性变形和相变热处理等,对于提高 Ti6Al4V 合金强度、优化加工工艺提供了极具参考价值的建议。但目前关于 TC4 钛合金热处理工艺研究现状并没有被清晰的表述,尤其是并没有使用计算机技术进行分析,存在笼统、与技术脱节等缺点。针对这些不足,本文将从多个方面对 TC4 钛合金的研究现状以及未来的发展方向进行科学全面的展望。

1.1 优化合金的工艺方法

现阶段 Ti6Al4V 合金的热处理工艺主要集中在如下三个方面:

- **1.** 固溶处理:实施固溶处理工艺,是为了得到等轴稳定的 α 相、马氏体弥散的 α' 相、亚稳定状态的 β 相,等轴的 α 相能够让合金的力学性能得到综合性的 提升,马氏体弥散的 α' 相能够让合金,在强度、硬度上得到提高,塑性、韧性被降低 [2]。
- 2. 时效处理:次生的 α 相体积分数在 TC4 钛合金中,会对屈服强度产生很大的影响。在条件相等的情况之下,时效温度越低组织越小,时效温度高低组织越大。研究人员主要是通过控制参数,来影响对次生 α 相的含量,从而来实现 TC4 钛合金在力学的性能上得到更好的提升。
- 3. 深冷处理: 深冷处理是近些年来新兴的一种处理工艺,其可以对金属内部的组织进行改善,在进行深冷处理的时候操作比较方便,对环境也不会造成太大的污染,并且能够让在热处理之后残留的奥氏体被清除掉。实验研究发现,原始的 β 相会在深冷处理的过程当中,逐渐的向 α 相去转变,残余应力在组织中会变少,与此同时网篮状组织的增加,会让 TC4 钛合金的韧性、强度、塑性,在组织上的性能得到提高。

1.2 实验用 TC4 合金的制备与成分

从制备方式上来看。近些年相关热处理实验中的 TC4 钛合金大多数是由多次真空自耗电弧炉熔炼^[3-6]而成,其余的是通过粉末冶金^[7-8]的方式来制备 TC4,此外还有一小部分用的是热轧合金^[9]、电子束选区熔化合金^[10]、商用棒状 TC4 合金^[11]等。其中真空自耗电弧炉熔炼得到的合金强度普遍较高,而粉末冶金法虽然工艺复杂,但其得到的组织晶粒细小、成分偏析少、机加工量减小,是 TC4 合金制备的新趋势。

从化学成分上来看。标准的 TC4 钛合金成分有国家标准:

 元素(%)
 Al
 V
 Fe
 C
 O
 N
 H

 标准要求
 5.5 ~ 6.75
 3.5 ~ 4.5
 ≤ 0.30
 ≤ 0.05
 ≤ 0.20
 ≤ 0.03
 ≤ 0.015

表 1.1 TC4 合金化学成分的国家标准

本文统计了近年 Ti6Al4V 钛合金热处理研究方面的近十多篇文献,发现不同实验者在试验中用到的合金成分都有所差异,如表 1.2所示。其中 Al 元素的含量差异较大,从 5.65% 到 6.4% 不等,v 元素的含量差异较小,都在 3.97% 到 4.25% 范围之间,其余的非主要的杂质元素成分如 Fe、C、N、O 等的含量也有不同,总的来讲含量都在国标的范围之内。

元素 (%)	Ti	Al	V	Fe	С	N	О	Н
平均值	89.455	6.118	4.086	0.102	0.028	0.039	0.164	0.007
方差	0.147	0.253	0.104	0.074	0.019	0.078	0.060	0.015
标准差	0.022	0.066	0.011	0.006	0.000	0.006	0.004	0.000
最大值	89.73	6.4	4.25	0.3	0.08	0.2	0.27	0.04
最小值	89.344	5.65	3.97	0.03	0.009	0.001	0.09	0
极差	0.386	0.75	0.28	0.27	0.071	0.199	0.18	0.04

表 1.2 不同实验者所用的 TC4 合金元素统计

1.3 热处理后合金的强度特点

从强度上来看,大多数试样的抗拉强度在 850Mpa 以上,屈服强度在 830Mpa 以上,基本满足国家标准表 1.3。在调研过程中发现,经过固溶、时效等热处理方式处理过后,试样的抗拉强度与屈服强度增加了 200Mpa 左右,分别达到了 900Mpa 与 1200Mpa 之间。其中,最高的强度是鲁媛媛等[11]在 970°Cβ 相变点附近进行固溶处理后,再通过 550°C/300min(AC) 方式下得到的组织,其抗拉强

度 σ_m 达到了 1218Mpa,屈服强度¹为 $\sigma_{0.2}$ 为 1109Mpa,可见热处理对于组织的优化还是很可观的。

表 1.3 TC4 合金力学性能的国家标准

力学性能	抗拉强度 Mpa	屈服强度 Mpa	断后伸长率 %
标准值	≥ 895	≥ 830	≥ 10

表 1.4 不同实验所得的 TC4 强度统计

类型	$\sigma_{0.2}$ 屈服强度/ Mpa	σ_m 抗拉强度/ Mpa	延伸率 $\delta\%$
平均值	953.541	1001.874	12.160
方差	97.116	105.897	4.077
标准差	9656.014	11438.403	16.952
最大值	1110	1218	19
最小值	700	790	3.78
极差	410	428	15.22

¹ 标准术语为"塑性延伸强度",当塑性延伸率为0.2%时即为屈服强度

第二章 固溶处理

固溶处理能够改善其力学性能、激光切割加工性能以及耐热性能等,处理温度的选择对于固溶效果影响非常大。如果固溶温度过低,无法达到充分的原子互溶,难以获得完全的 β 相,导致性能提高有限;如果固熔溶温度过高,会引起 β 相的粗化,导致材料强度降低。

对于 TC4 钛合金来说,最佳的固溶温度范围在 900-1000°C 之间,在这一温度范围内处理的合金,具有最佳的综合性能。在这一温区内,可以实现部分 β 转变,而不会引起明显的晶粒粗化。既可以一定的 β 转变率,同时也维持较小的平均 β 晶粒尺寸,使 TC4 钛合金具有较好的力学性能和塑韧性。

2.1 相变点与固溶温度的选择

2.1.1 相变点的计算

 β 转变温度是钛合金的重要参数之一,它是制定钛合金的热机械工艺和热处理工艺的重要依据,相变过程如表 2.1:。常见的计算方法^[12]有:连续升温金相法、X 射线衍射法、电阻法、等热膨胀法、元素含量法和神经网络模型预测预测法^[3]等。

室温相	相变过程	高温相
α – Ti	$\alpha - Ti \rightarrow \beta - Ti$	β – Ti
α – Ti – Al	$\alpha - \mathrm{Ti} - \mathrm{Al} \to \beta - \mathrm{Ti} + \beta - \mathrm{Ti} - \mathrm{Al}$	β – Ti, β – Ti – Al
β – Ti – V	$\beta - \mathrm{Ti} - \mathrm{V} \to \beta^{-} \mathrm{Ti} - \mathrm{V}$	β – Ti – V

表 2.1 Ti6Al4V 合金 $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ 转变时发生的相变及存在的相

1. 元素含量法:根据合金中各元素对相变温度的影响来对相变点进行推算,通过表 2.2所示^[13]的因素,利用经验公式2.1来计算。

$$T_{\alpha+\beta/\beta}$$
 相变点 =872°C - 7.7[Mo] - 5.5[V] - 13.8[W] - 10.6[Nb] - 15.6[Ta]
- 2.8[Cr] - 5.6[Cu] + 4.4[Ni] + 3.3[Co] + 4.4[Mn] + 23.4[Al]
- 4.3[Zr] - 8.4[Fe] + 32.1[Si]

(2.1)

- 2. 膨胀法:根据金属在加热过程中用发生相变时新相与母相的膨胀系数不同或比容发生变化而确定相变点。
- 3. 金相法: 在钛合金理论相变温度附近每隔 5° C 或 10° C 热处理 1 个样品,在金相显微镜下观察到无剩余 α 相的试样,将比该试样热处理温度低 5° C 的温度

计为钛合金的 $\alpha + \beta/\beta$ 相转变温度。

元素名称	元素含量 (Wt%)	差值	累积值
Al	$2.0 \sim 7.0$	23.0°C/1.0%	+143.0°C
V	$0 \sim 10.0$	$-14.0^{\circ}\text{C}/1.0\%$	$-140.0^{\circ}{\rm C}$
Fe	$0 \sim 15.0$	$-16.5^{\circ}\text{C}/1.0\%$	
Si	$0 \sim 0.45$	$-1.0^{\circ}\text{C}/0.1\%$	$-4.5^{\circ}\mathrm{C}$
$^{\mathrm{C}}$	$0 \sim 0.15$	$+2.0^{\circ}\text{C}/0.01\%$	$+30.0^{\circ}{\rm C}$
O	$0 \sim 1.0$	$+2.0^{\circ}\text{C}/0.01\%$	
N	$0 \sim 0.5$	$+5.5^{\circ}\text{C}/0.01\%$	
H	$0 \sim 0.50$	$-5.5^{\circ}\text{C}/0.01\%$	

表 2.2 元素含量对钛合金相变点的影响

关于 β 转变温度的测定,目前广泛认同的是 975°C,但是由于合金元素种类含量的不同,尤其是局部化学成分的差异,使得实际的相变点温度有所差异 [14]。 姚德人等 [15] 表明相变温度为 975°C 到 980°C 之间,此时的合金拥有最低的硬度,当温度略大时会发生 β 晶粒的显著长大;相变点以下 50°C 以内水淬,可以得到不同数量的初生 α 和马氏体 α' ,而后再进行低温退火时,马氏体 α' 又会转变为稳定的次生 α 和 β ,可以得到较好的综合性能 α' 刘伟东等人 [16] 通过连续升温金相法,使用 α' 是某模型建模测得了 α' Ti6Al4V 合金的相变温度为 974.58°C;孙宇、曾卫东等人 α' 通过人工神经网络 α' ANN 技术,运用反向传播算法,建立了三层神经网路-钛合金相变预测模型,最终预测得到在绝对误差为 9.8°C 的情况下,TC4 的相变点为 994.8°C。

可见通过不同手段测得的相变温度都不尽相同,合金元素含量的影响是比较大的,下一阶段应该建立一个通用的计算公式或者模型,简单使用的去计算不同元素含量的 TC4 合金的相变点。

2.1.2 对强度的影响

先考虑固溶温度对性能的影响。如图 2.1所示,通过分析可得: 研究者集中在 900 到 1000°C 之间进行研究,且在温度达到 960°C 附近的时候,合金拥有相对较大的屈服强度与抗拉强度。

2.1.3 对组织的影响

对于固溶处理过程,一般出现的组织为典型双态组织: 球状的初生 α_p 相、板条状 a 相、细小的 b 相转变组织以及部分粗大的 b 相转变组织 $^{[7]}$,固溶温度对 Ti6Al4V 钛合金显微组织形貌的影响主要在于初生 α_p 相含量、片层 α 相厚

¹ 此文写自 1975 年,但是仍然非常有参考价值

² Empirical Electron Theory of solids and molecules "固体与分子经验电子理论" (简称余氏理论)

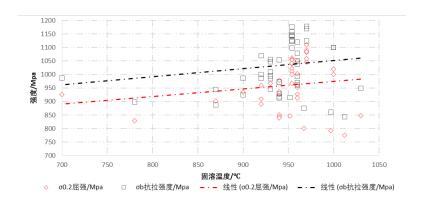


图 2.1 固溶温度与强度

度以及 β 晶粒尺寸,其中粗大的初生 $_p$ 相组织,对性能的影响较大,是不利因素; 片层状 α 相是有利组织,可以很好地提高组织的的强度 $^{[4]}$ 。

取向越无序、性能越差,最佳组织为**板条状 \alpha 相组织之间分布着较为细小** 的 β 相转变组织、越粗大、取向越不规律。则性能越差。

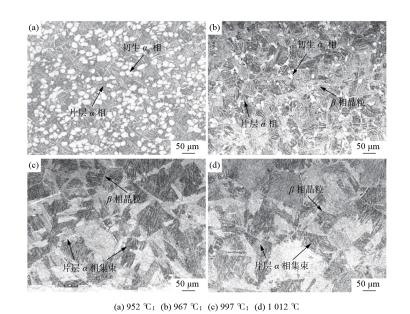


图 2.2 不同固溶温度下 TC4 合金的显微组织

总的来讲,固溶的作用是将粗大的双态组织均匀化,减小不同相之间的取向差异,从性能上来看,得到恰当成分的**b** 相最有利于强度。

第三章 时效处理

3.1 对强度的影响

如图 3.1所示,通过分析可得,研究者集中在 500℃ 与 725℃ 附近,且前者 温度附近时效处理得到的合金强度较大。

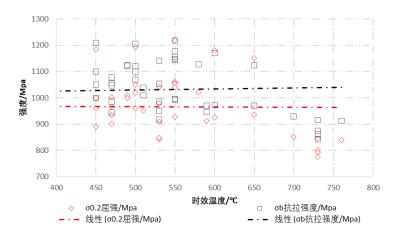


图 3.1 时效温度与抗拉屈服强度

3.2 对组织的影响

对于时效处理过程,出现的组织为 a' 相,a' 相脱溶出来的等轴 a 相与 b 相、变粗大的 a 相与 b 相 a' 。 同时效的作用就是将固溶后得到的亚稳定组织低温热处理,促使亚稳定组织 β 相、 α' 相及 α'' 相转变为细小、稳定的等轴组织与片层组织以起到弥散强化作用。

经过调研发现,在大多数实验中当固溶温度选取在低于 β 相变温度 50 度左右时,得到的性能最好。

¹ 固溶后钛合金中马氏体仍保持 α 相软而韧的性能,在随后进行的时效强化使得马氏体分解,获得弥散的 $\alpha + \beta$ 组织,从而进一步提高其抗拉强度。随着时效温度的升高,伸长率逐渐上升,但是抗拉强度则呈下降趋势。

3.3 TC4 合金性能与热处理制度的关系

3.4 研究现状与展望

刘婉颖、林元华等人通过实验发现:在 960 °C/1 h + WQ 进行固溶处理和 500 °C/4 h + AC 下进行时效处理得到的 Ti6Al4V 具有最佳的力学性能^[9];陈冠宇通过实验表明,在 850°C 进行退火处理时,在 600°C 进行时效处理可以使合金得到更好的耐腐蚀性能^[18];李宸宇证明 Ti6Al4V 合金在 900°C 空冷固溶两小时在 530°C 时效四小时后具有更好的强硬度,而且固溶后冷速越快,合金的强硬度越高、塑韧性越差^[19]。

- 1. 对于组织
- 2. 对于力学性能
- 3. 对于其他性能

插图清单

图 2.2	固溶温度与强度	6
图 2.2	不同固溶温度下 TC4 合金的显微组织 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	6
图 3.1	时效温度与抗拉屈服强度	7

附表清单

表 1.3	TC4 合金化学成分的国家标准 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2
表 1.3	不同实验者所用的 TC4 合金元素统计······	2
表 1.4	TC4 合金力学性能的国家标准 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	3
表 1.4	不同实验所得的 TC4 强度统计····································	3
表 2.1	Ti6Al4V 合金 $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ 转变时发生的相变及存在的相······	4
表 2.2	元素含量对钛合金相变点的影响	5

参考文献

- [1] 郭凯, 何忝锜, 和蓉. TC4 钛合金热处理工艺的研究现状及进展[J]. 世界有色 金属, 2021(7): 16-17.
- [2] 王新英, 谢成木. ZTC4 钛合金固溶时效热处理工艺研究[J]. 金属学报, 2002 (z1): 4.
- [3] 任驰强, 丁一明, 李佳佳, 等. 固溶-时效对 TC4 钛合金显微组织和力学性能的影响[J]. 湖南有色金属, 2022, 38(2): 44-46+55.
- [4] 冉兴, 王哲, 李海宾, 等. 固溶温度对 Ti6Al4V ELI 钛合金显微组织及性能的 影响[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(6): 66-71.
- [5] 李露. 固溶时效对 TC4 合金组织与机械性能的影响[J]. 特钢技术, 2014, 20 (1): 29-31.
- [6] 景然. 固溶时效对 TC4 合金组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2018, 43(8): 152-156.
- [7] 张豪胤, 王文焱, 祝要民, 等. 固溶、时效对 TC4 钛合金组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34(6): 659-661.
- [8] 徐坚, 王文焱, 张豪胤, 等. 固溶时效工艺对 TC4 钛合金组织及性能的影响 [J]. 粉末冶金工业, 2014, 24(5): 29-32.
- [9] 刘婉颖, 林元华, 陈宇海, 等. 不同热处理工艺对 Ti6Al4V 钛合金微观结构和力学性能影响(英文)[J]. 稀有金属材料与工程, 2017(634-639).
- [10] 雷军乐, 尹诗豪, 刘电霆, 等. 电子束选区熔化成形 TC4 合金显微组织与性能的研究进展[J]. 机床与液压, 2022, 50(5): 179-184.
- [11] 马保飞, 刘源仁. 时效处理对 TC4 钛合金微观组织和力学性能的影响[J]. 金属热处理, 2019, 44(7): 34-38.
- [12] 朱红, 廖鸿. 钛合金 $\alpha+\beta/\beta$ 相变点的几种测试方法探讨[J]. 现代机械, 2013 (3): 85-87.
- [13] ANANYA S, VENKATALAKSHMI B. Location Based Intelligent Mobile Organizer[C]//2011 International Conference on Computer Science and Service System (CSSS). Nanjing, China: IEEE, 2011: 488-491.
- [14] 王涛, 白新房, 王松茂, 等. TC4 合金相变温度检测中结果不一致原因分析[J]. 西安文理学院学报 (自然科学版), 2013, 16(3): 80-83.
- [15] 姚德人. Tc_4 钛合金相变点的测定[J]. 稀有金属合金加工, 1975(10): 19-23.
- [16] 刘伟东, 屈华. TC4 合金 (α+β)/β 转变温度的金相法测定与理论计算[J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34(11): 1210-1213.

- [17] 孙宇,曾卫东,赵永庆,等. 应用人工神经网络研究化学元素对钛合金相变点的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(6): 1031-1036.
- [18] 陈冠宇. 热处理工艺对 TC4 钛合金腐蚀性能的影响[D]. 河北: 石家庄铁道大学, 2021.
- [19] 李宸宇. 热处理对 TC4 钛合金组织结构及铣削加工性能的影响[D]. 合肥工业大学, 2021.