

具有高强高塑性和良好加工硬化行为的 新型亚稳 β 钛合金设计及发展

张金勇^{1,2,3}, 李金山³, 陈 正¹, 孟庆坤¹, 张 平¹, 沈承金¹, 沈宝龙¹, Sun Fan²

(1. 中国矿业大学, 江苏 徐州 221008)

(2. PSL Research University, Chimie ParisTech-CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (UMR 8247), Paris 75005, France)

(3. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 本实验将不锈钢中的 TRIP/TWIP 效应 (TRIP: 相变诱发的塑性变形, TWIP: 孪晶诱发的塑性变形) 引入到 β 钛合金设计中, 采用 d-电子设计方法和控制合金电子浓度(e/a)的策略, 通过控制合金的 β 稳定性, 设计出具有 TRIP/TWIP 效应, 极好的冷加工性能 (冷轧变形率 >95%), 高强 (抗拉强度, UTS: 900~1200 MPa), 优异塑性 (均匀塑性变形能力 ε 约 40%) 和良好的加工硬化行为 (加工硬化区间超过 350 MPa) 的 Ti-Mo 基亚稳 β 钛合金。显微结构分析表明 Ti-Mo 基金属在塑性变形过程中产生了应力诱发马氏体相变 α' 和 {332}<113>机械孪晶, 这导致合金具有以上优异的性能。

关键词: β 钛合金; TRIP/TWIP 效应; 力学性能; 变形机理

中图分类号: TG113.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2787-06

钛合金由于密度低、比强度高、比模量高、低温性能好、耐腐蚀好、无磁、生物相容性好等优异的综合性能, 在航空航天、汽车、石油化工、医疗器械等众多国民经济领域得到了广泛应用^[1-7]。在钛合金中, β 钛合金是目前用途最广的一类钛合金^[6,8]。如高强结构用 β 钛合金 Ti-15Mo-2.6Nb-3Al-0.2Si (β -21S)、Ti-10V-2Fe-3Al (Ti-1023)、Ti-5Al-5V-5Mo-1Cr-1Fe (BT22)、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (Ti-153)等^[8]替代部分铝合金、高强度钢等材料, 被应用于波音 777、空客 A380 等大型飞机的机翼梁、连接接头、紧固件、加强框/梁、接头耳片、发动机支架、起落架等部件。尽管当前常用的结构钛合金具有较高的强度, 如 β -21S、Ti-153、 β -C、BT22 等钛合金, 其强度水平在 1100~1250 MPa 之间, 断裂韧性 K_{IC} 在 45~60 MPa $\cdot\sqrt{m}$ 之间, 然而, 与不锈钢或 Co-Cr 合金相比^[3,9], 钛合金具有两大明显不足: 低的塑性和差的加工硬化能力。比如, 它们的均匀塑性变形能力(ε)一般低于 25%^[1,2], 平均加工硬化区间大约在 80 MPa^[1,2]。这两大不足严重限制了钛合金在超高强和高塑性环境下的应用和发展。因此, 开发和设计具有超高强、高塑性和良好加工硬化能力的新一代钛合金, 探明合金在变形过程的产物形成机制以及变形产物对合金性能的影响规律具有重要的

科学意义和应用价值。

针对当前结构用钛合金低塑性和差的加工硬化行为这两大不足, 本实验将不锈钢的 TRIP/TWIP 效应设计理念引入到钛合金中, 采用 d-电子设计方法和控制合金电子浓度(e/a)的策略, 通过控制合金的 β 稳定性, 设计具有超高强、高塑性和良好加工硬化能力的 TRIP/TWIP 效应的 Ti-Mo 基亚稳 β 钛合金。通过对其综合力学性能的评估及显微结构的分析, 探究其性能提高的微观机制。

1 合金设计方法

本研究采用 d-电子设计方法和控制合金电子浓度(e/a)的策略进行合金设计。d-电子设计方法是日本学者 Morinaga 和 Abdel-Hady 等^[10,11]基于 DV-X α Cluster^[12]分子轨道计算提出的一种新的合金设计理论。利用这种理论可以选择合金化元素和预测合金的性能等。他们和其他学者^[13]逐步完善了这种合金设计理论, 建立了一个半经验的钛合金 $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 设计图(如图 1 所示)。其中 $\overline{Bo}$ 是 Ti 原子与其它合金化元素的原子结合次数, 它代表合金中各元素原子的结合能力; $\overline{Md}$ 是 d 电子轨道能级, 它与金属元素的原子半径和负电性有关。在实际合金设计中, 由于合金元素较多,

收稿日期: 2017-09-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51601216); 中国矿业大学学科前沿科学研究专项 (2015XKQY01)

作者简介: 张金勇, 男, 1982 年生, 博士, 中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221008, 电话: 0516-83897715, E-mail: jyzhang@cumt.edu.cn

通常采用平均 Bo 值 ($\overline{Bo}$) 和平均 Md 值 ($\overline{Md}$)。在图 1 中, 根据这 2 个数值可以明显地区分出 α 、 $\alpha+\beta$ 和 β 相区, 此外钛合金的变形方式 (按发生滑移或孪晶变形的难易程度) 也可被区分开来。强度高、易加工且塑性好的 β 钛合金一般具有更高的 Bo 值和更小的 Md 值, 因为 Bo 值越大固溶强化效果越好, Md 值越小 β 相越稳定。同时, 随着 Bo 值和 Md 值的增加, β 钛合金的弹性模量减小。此外, 为了合金设计的方便, 作者把合金矢量也同时绘制在此 $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 图上。根据合金矢量, 可以看出 Ti-M (M 代表金属元素) 二元合金的成分变化对合金 Bo 值和 Md 值的影响。对于多元合金来说, 一旦确定了合金元素及其在 $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 图中所处的位置, 按照矢量和规则就可以很容易地确定相应的合金成分。

在半经验的钛合金 $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 图中, 有两条重要的边界线: Slip/Twin 和 $M_s=RT$ (room temperature)。在这两条边界线围成的区域内 (阴影部分), 合金在变形过程中易产生应力诱发相变和机械孪晶。也就是说当合金成分落在此区域内, 合金在塑性变形阶段极可能发生应力诱发相变引起的塑性变形 (TRIP 效应) 和机械孪晶引起的塑性变形 (TWIP 效应), 理论上来说最有可能设计出具有 TRIP/TWIP 效应的钛合金。

因此, 基于 d-电子设计方法, 设计出 Ti-12Mo^[14]、Ti-9Mo-6W^[15] 和 Ti-12Mo-4Zr 3 种合金。这 3 种合金

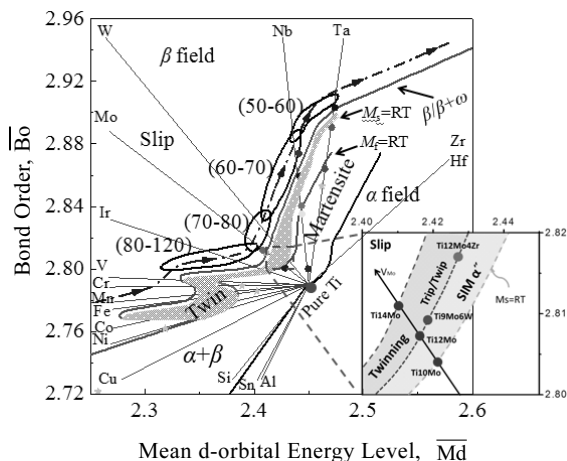


图 1 利用半经验的 $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 图设计出不同成分的 TRIP/TWIP 钛合金

Fig.1 Semi-empirical $\overline{Bo}-\overline{Md}$ map for titanium alloys with alloying vectors of several elements. The magnified part of the map is the design place of interest (the red dash-line rectangle), where the composition of as-designed Ti-12Mo, Ti-9Mo-6W and Ti-12Mo-4Zr is presented

的 Mo 当量值几乎相同, 且他们的电子浓度 (e/a)^[16] 也几乎相等 (表 1 所示)。从放大的 $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 图上 (图 1 右下角), 可以看出 Ti-12Mo 合金与 Ti-9Mo-6W 合金的 Bo 值和 Md 值在 $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 图中的位置处在两边界线 (Slip/Twin 和 $M_s=RT$) 的中间线上, 而 Ti-12Mo-4Zr 合金的 Bo 值和 Md 值也几乎落在这条中间线上。这暗示出所设计的合金极有可能在变形过程中产生机械孪晶和应力诱发马氏体相变, 表现出优异的力学性能, 从而实现设计目的。

2 实 验

以高纯 Ti (99.999%)、纯 Mo (99.95%)、纯 Zr (99.99%) 和纯 W (99.95%) 为原料, 在高纯 Ar 保护环境下在真空电弧炉中进行至少 5 次熔炼, 以便每种合金化元素能够充分溶解, 获得成分较为均匀的铸锭 (纽扣状铸锭, 平均厚度 10~15 mm)。然后, 将铸锭在高真空退火炉中 900 °C (超过其 T_β 温度) 经过 24 h 均质化处理, 促进合金元素进一步均匀分布。接下来, 大约 100 g 均匀化处理后的铸锭经过双辊冷轧设备在室温下进行冷轧, 其冷轧变形量超过 95%, 得到 0.5 mm 厚的薄板。采用线切割制备拉伸试样, 拉伸试样的尺寸为 50 mm×5 mm×0.5 mm。将拉伸试样在立式真空淬火炉中进行固溶处理 (900 °C, 30 min 后淬火)。最后, 在室温下将固溶处理后的试样在 INSTRON 5966 进行单轴拉伸试验, 应变速率选取为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。每组实验采用 3 个试样重复进行。

采用金相显微镜 (OM)、JEOL 2000FX 和 JEOL 3010 透射电子显微镜 (TEM) 观察合金的显微结构。金相样品经机械抛光后采用 H_2O 、 HNO_3 和 HF (5:3:1) (vol%) 的溶液进行腐蚀。TEM 样品通过双喷电解抛光法制得。此外通过 PANalytical X'Pert Pro 设备测试合金的相组成 (工作条件: 45 kV, 40 mA), 所得数据利用该设备自带的 X'pert Highscore Plus 软件进行分析。

3 结果与讨论

图 2 是所设计合金的真应力应变曲线和加工硬化率曲线。为了能够充分了解和认识该类合金的力学性

表 1 所设计合金的 Bo、Md、 e/a 值和 Mo 当量值

Table 1 Calculated Bo, Md, e/a ratio and Mo equivalent of each composition

Alloys	Bo	Md	e/a	[Mo]eq
Ti-12Mo	2.807	2.416	4.127	12
Ti-9Mo-6W	2.809	2.417	4.133	11.6
Ti-12Mo-4Zr	2.817	2.427	4.130	12

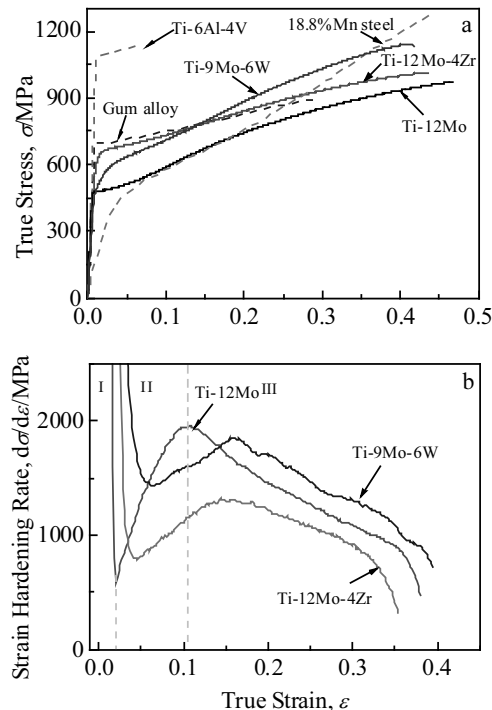


图2 设计合金及 Ti-6Al-4V 合金(退火态)、Gum alloys 和 18.8%Mn TRIP/TWIP 钢的真应力应变曲线和合金的加工硬化率曲线

Fig.2 True stress-strain curves of as-designed Ti-Mo based alloys, Ti6Al4V, Gum alloy and 18.8%Mn steel (a); strain-hardening rate curves of so-designed Ti-Mo based alloys (b)

能,在图 2a 中也同时画出 Ti-6Al-4V 合金(退火态)^[17]、Gum alloy^[18]和 18.8%Mn TRIP/TWIP 钢^[19]的真应力应变曲线。可见,所设计的 Ti-Mo 基合金具有较高的强度(其抗拉强度 UTS: 900~1200 MPa),优异的塑性(其均匀塑性变形能力 ϵ 为 40%)和良好的加工硬化区间(加工硬化区间超过 350 MPa),且该类合金的屈强比在 0.5~0.65 之间。比起 Ti-6Al-4V 合金(退火态),尽管该系列合金的屈服强度比 Ti-6Al-4V 合金低,但是其均匀塑性变形率几乎是 Ti-6Al-4V 合金的 4 倍。引人注目的是 Ti-9Mo-6W 合金的抗拉强度几乎和 Ti-6Al-4V 相当。而对比于 Gum alloy,所设计的合金具有更好的强度和塑性。与 18.8%Mn TRIP/TWIP 钢相比,尽管该系列合金的塑性低于 18.8%Mn 钢,但是该合金的屈服强度高于 18.8%Mn 钢。正如图 2b 所示,所设计合金的最大加工硬化率高达 1300~2000 MPa,其加工硬化率的演变过程与 TRIP 钢极其相似,呈现出非单调增减的演变趋势,大体上可以分为 3 个演化阶段。以 Ti-12Mo 合金为例(图 2b 所示),根据加工硬化率演变过程,其加工硬

化区间可分为弹塑性过渡部分、加工硬化率逐渐增大部分和加工硬化率逐渐减小部分 3 个明显的演变阶段(灰色虚线标出)。

合金在塑性变形过程中所体现出的优异性能取决于其变形机制。 β 钛合金在变形过程中,其变形机理通常包括机械孪晶(deformation twinning)、应力诱发 α' 相变(stress-induced martensitic transformation α')和位错滑移(dislocation slip)3 种方式^[20]。这 3 种变形产物的出现与合金的 β 稳定性密切相关。本实验利用 OM 和 TEM 等表征手段研究合金变形过程中的微观组织演化,进而探讨合金的变形机理。

图 3 是 Ti-12Mo 合金在不同应变下的显微结构图。Ti-12Mo 合金在固溶态($\epsilon=0$)由单一均匀的等轴晶组成,其晶粒平均尺寸约 80 μm 。TEM 结果显示该合金在固溶态除了单一的 β 相外,在 β 相基体上还析出了大量的淬火 ω 相^[21]。合金在塑性变形初始阶段($\epsilon=0.02$),在受力的晶粒内部形成变形带。随着应变增加($\epsilon=0.05, 0.15$),大量的变形带进一步形成和增长,在初生的变形带上面又形成密集的细小的变形产物,形成错综复杂的网状结构。在更大的应变作用下($\epsilon=0.25$),变形带更密集,且晶界和初生的变形带发生严重畸变。为了分析变形结构演化过程以及确认变形产物的类型,利用 TEM 做了大量的结构分析^[14],结果表明在塑性变形过程中发生应力诱发相变和机械孪晶变形。

图 4 是 Ti-12Mo-4Zr 合金在初始塑性变形阶段的 TEM 照片。显微结构分析表明该阶段产生了应力诱发的变形 ω 相和极细小的滑移带。图 4a 和 4b 分别是变形 ω 相的明、暗场像。细小的针状变形 ω 相产生于晶粒内部,此外 TEM 衍射斑显示有两种 ω 变体产生(图 4b)。目前关于这种钛合金应力诱发 ω 相的产生机理研究较少。一些学者在研究 Ta 基合金在冲击变形时^[22]和纯 Mo 纳米晶材料在变形时^[23]发现应力诱发 ω 相,其变形机理类似 $\{112\}<111>$ 孪晶的产生机理,即 $<111>$ 沿着 $\{112\}$ 面发生切变而产生。

图 5 是 Ti-9Mo-6W 合金在 $\epsilon=0.1$ 时的显微结构分析图^[15]。从图 5b 和 5d 可以看出机械孪晶和应力诱发的马氏体相变出现在同一个晶粒内部。根据选区的 TEM 衍射花样(图 5c)分析可知变形过程中生成的孪晶是 $\{332\}<113>$ 类型的孪晶。图 5d 是利用 ACOM TEM 技术确定应力诱发马氏体相变以及该产物的取向和分布。可以看出有 3 种不同取向的应力诱发马氏体。通过计算它们两两之间的取向差(图 5e)可以知道,有两种马氏体变体产生于 β 基体中(作者把产生在 β 基体中的应力诱发马氏体称为初生马氏体)。而第

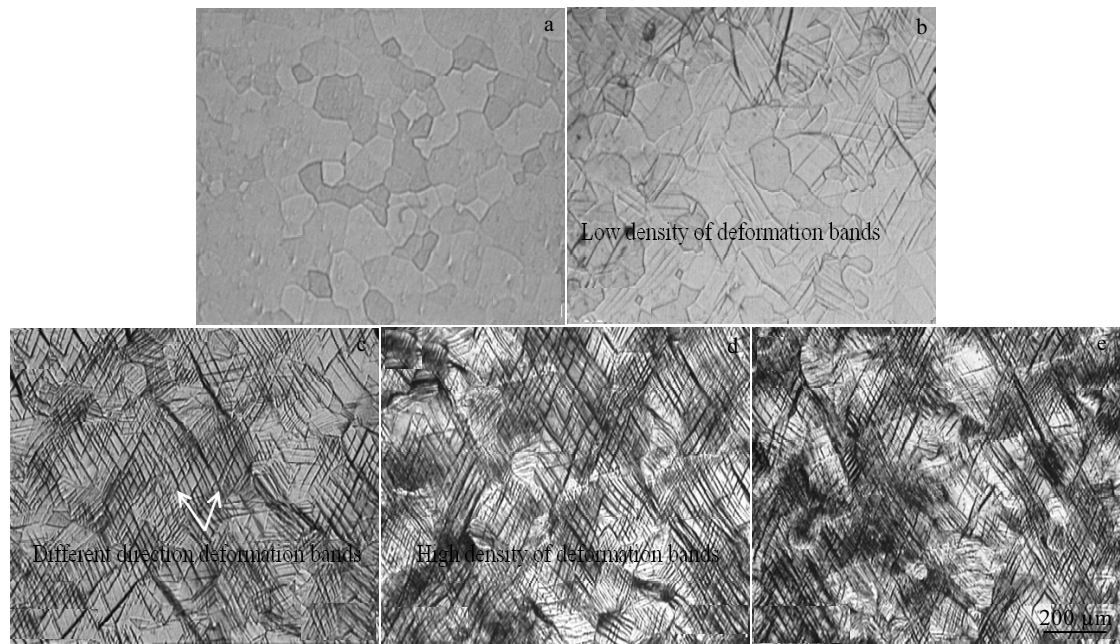


图 3 Ti-12Mo 合金在不同应变下的 OM 照片

Fig.3 Typical optical micrographs of ST Ti-12Mo alloy at strains of 0 (a), 0.02 (b), 0.05 (c), 0.15 (d) and 0.25 (e)

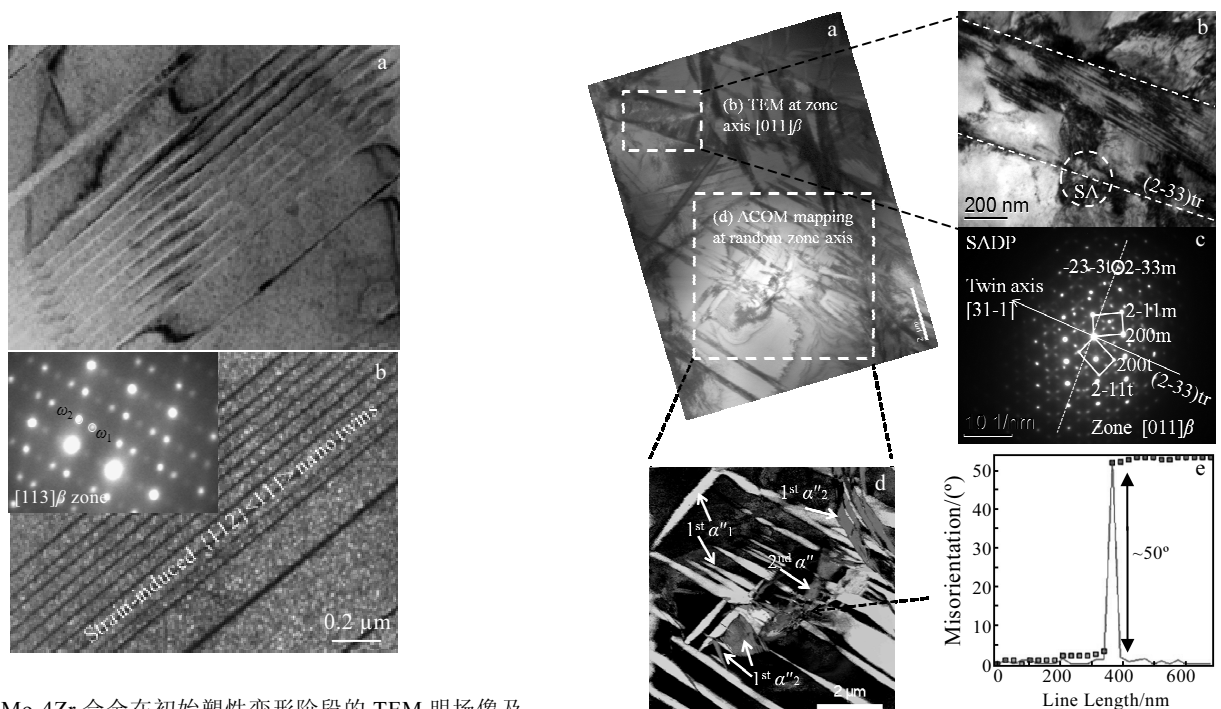


图 4 Ti-12Mo-4Zr 合金在初始塑性变形阶段的 TEM 明场像及暗场像

Fig.4 TEM images of the deformation-induced ω phase at the onset of plastic deformation of the Ti-12Mo-4Zr alloy: (a) bright-field image and (b) dark-field image (the corresponding diffraction patterns are presented in the insets of dark-field image, showing a difference of the diffraction intensity between the two variants (ω_1 and ω_2 of the four variants) of ω precipitates)

图 5 Ti-9Mo-6W 合金在变形过程中所形成的变形产物 TEM 照片及晶体取向差

Fig.5 TEM images of a deformed zone: (a) bright-field image; (b) a $\{332\} \langle 113 \rangle$ twinning interface with (c) identification from the SADP; (d) ACOMTEM mapping of α'' phase distribution and orientation; (e) misorientation measured between the primary and secondary α''

3 种马氏体与另外两种马氏体取向差大约 51° , 与 $\{332\}<113>$ 类型的孪晶的取向差 (理论值是 50.57°) 极为相近, 这意味着第 3 种马氏体产生在孪晶内部 (作者把这种马氏体称为次生马氏体)。有关初生马氏体和次生马氏体的结构分析详见 Ti-12Mo 文章^[14, 24, 25]。随着应变进一步增加, 应力诱发马氏体相变和机械孪晶将同时产生于 β 相基体内, 并且在初生孪晶内部产生新的二次孪晶和二次应力诱发马氏体。这些变形产物将 β 基体分成星罗密布的网状亚结构。正是由于这些亚结构的产生使合金的基体发生动态结构细化 (dynamic microstructural refinement), 缩短了位错的平均自由程 (dislocation mean free path), 引起动态的 Hall-Petch 效应 (dynamic Hall-Petch effect)^[26], 导致加工硬化率不断增加, 造成材料的强度不断增强。

总之, 所设计的钛合金在塑性变形过程中发生应力诱发马氏体相变、机械孪晶和滑移, 这使得该合金表现出优异的高塑性特点。

4 结 论

1) 所设计的 Ti-Mo 基合金具有较高的强度 (其抗拉强度, UTS: 900~1200 MPa), 优异的塑性 (其均匀塑性变形能力 ε 为 40%) 和良好的加工硬化能力 (加工硬化区间超过 350 MPa)。

2) 所设计合金的优异性能归结于变形过程中产生的应力诱发马氏体相变、 $\{332\}<113>$ 机械孪晶和滑移的综合作用。

3) 具有 TRIP/TWIP 效应的亚稳 β 钛合金设计方法不仅可以指导二元合金设计, 同时也适合三元合金的设计。因其获得的优异性能, 将成为新一代的钛合金。

致谢: 本文作者张金勇非常感谢 Prof. F. Prima (PSL Research University, Chimie ParisTech-CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (UMR 8247), 75005 Paris, France) 在合金设计中给予的建议。

参考文献 References

- [1] Lütjering G, Williams J C. *Titanium*[M]. Manchester, UK: Springer, 2003: 1
- [2] Welsch G, Boyer R, Collings E. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*[M]. Ohio: ASM International, 1994: 1
- [3] Williams J C, Starke Jr E A. *Acta Mater*[J], 2003, 51: 5775
- [4] Hao Y L, Li S J, Sun S Y *et al.* *Acta Biomater*[J], 2007(3):

277

- [5] Bedi R S, Beving D E, Zanello L P *et al.* *Acta Biomater*[J], 2009(5): 3265
- [6] Banerjee D, Williams J C. *Acta Mater*[J], 2013, 61: 844
- [7] Zhang J Y, Sun F, Hao Y L *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2013, 563: 78
- [8] Wu Xiaodong (吴晓东), Yang Guanrun (杨冠军) *et al.* *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2008, 25(5): 1
- [9] Weiss I, Semiatin S. *Mater Sci Eng A*[J], 1998, 243: 46
- [10] Morinaga M, Yukawa N, Maya T *et al.* *Sixth World Conference on Titanium*[C]. France: Edition de Physique, 1988, 1601
- [11] Abdel-Hady M, Hinoshita K, Morinaga M. *Scripta Mater*[J], 2006, 55: 477
- [12] Morinaga M, Adachi H, Tsukada M. *J Phys Chem Solids*[J], 1983, 44: 301
- [13] Kuroda D, Niinomi M, Morinaga M *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 1998, 243: 244
- [14] Sun F, Zhang J Y, Marteleur M *et al.* *Acta Mater*[J], 2013, 61: 6406
- [15] Sun F, Zhang J Y, Marteleur M *et al.* *Scripta Mater*[J], 2015, 94: 17
- [16] Hao Yulin (郝玉琳), Yang Rui (杨锐). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2005, 41(11): 1183
- [17] Gilles G, Hammami W, Libertiaux V *et al.* *Int J Solids Struct*[J], 2011, 48: 1277
- [18] Plancher E, Tazan C C, Sandloebes S *et al.* *Scripta Mater*[J], 2013, 68: 805
- [19] Ding H, Ding H, Song D *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2011, 528: 868
- [20] Grosdidier T, Philippe M J. *Mater Sci Eng A*[J], 2000, 291: 218
- [21] Zhang J Y, Li J S, Chen Z *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2017, 699: 775
- [22] Hsiung L M, Lassila D H. *Acta Mater*[J], 2000, 48: 4851
- [23] Cheng G M, Yuan H, Jian W W *et al.* *Scripta Mater*[J], 2013, 68: 130
- [24] Marteleur M, Sun F, Gloriant T *et al.* *Scripta Mater*[J], 2012, 66: 749
- [25] Sun F, Zhang J Y, Brozek C *et al.* *Materials Today: Proceedings*[J], 2015(2): S505
- [26] Min X, Chen X, Emura S *et al.* *Scripta Mater*[J], 2013, 69: 393

Design and Development of New β Titanium Alloys with High Strength, Large Ductility and Improved Strain-hardening Behavior

Zhang Jinyong^{1,2,3}, Li Jinshan³, Chen Zheng¹, Meng Qingkun¹, Zhang Ping¹,
Shen Chengjin¹, Shen Baolong¹, Sun Fan²

(1. China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

(2. PSL Research University, Chimie ParisTech-CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (UMR 8247), Paris 75005, France)

(3. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Inspired from the superior mechanical properties of TRIP/TWIP steels (TRIP for transformation induced plasticity and TWIP for twinning induced plasticity), a new type of metastable β Ti-alloys showing combined TRIP/TWIP effects through controlling the β stability of Ti-alloys was reviewed. The alloys were designed based on the “d-electron alloy design method” and controlling of electron/atom ratio (e/a). The results show that so-designed alloys display excellent combination of high strength (ultimate tensile strength 900~1200 MPa), high ductility (uniform elongation 40%) and improved work-hardening behavior. The detailed microstructural analysis indicates that the superior performances arise from the synergic effects between α'' phase transformation induced plasticity (TRIP) and $\{332\}<113>$ twinning induced plasticity (TWIP).

Key words: β Ti-alloys; TRIP/TWIP effects; mechanical behavior; deformation mechanism

Corresponding author: Zhang Jinyong, Ph. D., School of Material Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, P. R. China, E-mail: jy Zhang@cumt.edu.cn