

拉伸变形诱导 Ti-6Al-4V 钛合金相转变机制

孙 皓^{1,2,3}

(1. 贵州轻工职业技术学院先进电池与材料工程研究中心, 贵州 贵阳 550025; 2. 废旧动力电池梯次利用及资源化省级协同创新中心, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州省普通高等学校石墨烯材料工程研究中心, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 钛合金中的相转变行为对材料的塑性变形以及力学性能起到至关重要的影响。因此, 有必要深入研究钛合金的相转变行为, 并在此基础上揭示相转变的机制。采用一种新颖的热处理工艺成功在 Ti-6Al-4V 钛合金中引入细 β 晶马氏体组织。发现在拉伸载荷条件下存在变形诱导 HCP 相向 FCC 相转变的行为, 并揭示了相转变机制。HCP 相与新形成的 FCC 相之间满足晶体学取向关系: $(0002)\text{HCP} \parallel (11\bar{1})\text{FCC}$ 以及 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle\text{HCP} \parallel \langle 011 \rangle\text{FCC}$ 。通过两相之间的晶体学取向关系提出相转变机制: HCP 相 (0001) 晶面上每两个原子层之间的一个 $1/3\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 肖克莱不全位错滑移。通过第一性原理计算 HCP 相向 FCC 相转变过程中 (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 层错能变化, 成功验证了该相转变机制。

关键词: Ti-6Al-4V 钛合金; 拉伸变形; 马氏体; FCC 相转变

中图分类号: TF823, TG115

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)04-0062-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.04.010

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Phase transformation mechanism of Ti-6Al-4V titanium alloy induced by tensile deformation

Sun Hao^{1,2,3}

(1. Advanced Batteries and Materials Engineering Research Center, Guizhou Light Industry Technical College, Guiyang 550025, Guizhou, China; 2. Provincial Collaborative Innovation Center of Used Power Batteries Recycling, Guiyang 550025, Guizhou, China; 3. Graphene Materials Engineering Research Center of Guizhou Colleges and Universities, Guiyang 550025, Guizhou, China)

Abstract: Phase transition behavior plays a crucial role on the plastic deformation and mechanical properties of titanium alloy. Therefore, it is very necessary to study the phase transition behavior and further reveal the corresponding mechanism of titanium alloy. In this paper, a novel heat treatment process was successfully used to introduce a fine β grain martensite structure into Ti-6Al-4V titanium alloy. Deformation-induced HCP phase to FCC phase transition behavior under tensile loading conditions was discovered, and the corresponding phase transition mechanism was revealed. The crystallographic orientation relationship between the HCP phase and the newly formed FCC phase is: $(0002)\text{HCP} \parallel (11\bar{1})\text{FCC}$ and $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle\text{HCP} \parallel \langle 011 \rangle\text{FCC}$. The phase transition mechanism is proposed based on the crystallographic orientation relationship between the two phases: $1/3\langle 10\bar{1}0 \rangle$ type Shockley partial dislocations slip on every two (0001) atomic basal planes. This phase transition mechanism was further verified by first principles that calculated the change of (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ stacking fault energy during HCP to FCC phase transition.

Key words: Ti-6Al-4V titanium alloy, tensile deformation, martensite, FCC phase transition

收稿日期: 2023-10-17

基金项目: 贵州轻工职业技术学院项目 (项目编号: 23QY04)。

作者简介: 孙皓, 1986 年出生, 男, 博士, 研究方向为金属微观结构与性能, E-mail: shdjtu@126.com。

0 引言

Ti-6Al-4V 钛合金广泛应用于航空航天领域^[1-3]。该合金属于典型的双相钛合金, 室温下由密排六方结构(HCP)的 α 相与体心立方结构(BCC)的 β 两相组成, 其中 α 相占绝大组成部分^[2]。 α 相的变形行为对 Ti-6Al-4V 钛合金力学性能有比较重要的影响。

目前国内外对 Ti-6Al-4V 钛合金 α 相的变形行为做了大量深入的研究。 α 相的变形行为一般为位错滑移^[4-6]与形变孪生^[7-8]。最近, 有研究人员发现 Ti-6Al-4V 钛合金在大塑性变形条件下, 一部分 α 相可以转变为面心立方结构(FCC)相。目前也有相关文献报道了钛合金中的 FCC 相对力学性能的提升具有重要的作用^[9]。例如 Liu 等^[10]用高能表面喷丸, Ao 等^[11]用超声表面滚压的方式可以在 Ti-6Al-4V 钛合金表层引入 FCC 相。Hamed Shahmir 等^[12]用多次高压扭转的方式在块体 Ti-6Al-4V 钛合金中引入高体积百分比的 FCC 相。然而, Ti-6Al-4V 钛合金通过上述大塑性变形处理后, 合金经过微观组织的细化, 由 HCP 相转变的新 FCC 相基本在纳米尺度。此时 FCC 相与 HCP 相之间的晶体学取向关系无法保留, 难以有效地揭示 FCC 相的转变机制。

最近, Kwasniak 等^[13]研究了各种合金元素对钛中的各个滑移系激活的影响。研究表明, 固溶元素铝与钒均能有效降低(0002)基面的层错能。换言之, 这两种合金元素可以降低(0002)基面 $1/3\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 肖克莱不全位错滑移的阻力, 进而降低 HCP 相向 FCC 相转变的能垒。Ti-6Al-4V 钛合金中的马氏体组织中含有过饱和的固溶元素铝与钒, 那么理论上 Ti-6Al-4V 钛合金中的马氏体组织在变形过程中更容易诱发 HCP 相向 FCC 相转变。然而, Ti-6Al-4V 钛合金中的马氏体组织是非常脆的, 基本上无塑性^[14]。因此也无拉伸条件下诱导 HCP 相向 FCC 相转变的可能。这与粗大的 β 晶粒有关。最近, Chong 等^[15]的研究表明, 如果将 Ti-6Al-4V 钛合金的 β 晶粒显著细化, 则可以大幅度提高其塑性。这也就增大了拉伸变形诱导 HCP 相向 FCC 相转变的可能。

笔者首先利用一种新颖的形变结合热处理工艺, 成功将 Ti-6Al-4V 钛合金的微观组织转化为细 β 晶马氏体组织。然后利用拉伸测试的方法, 通过对变形态微观组织的表征成功观察到微观组织中的 HCP 相向 FCC 相转变的行为。通过分析确定了两相之

间的晶体学取向关系, 建立了相转变机制模型, 并且通过第一性原理计算方法成功验证了该相转变机制。

1 试验

1.1 材料与热处理

试验材料为厚度 2 mm 的 Ti-6Al-4V 钛合金板材。 β 相转变点温度约为 980 °C。将板材切割成板状拉伸试样, 拉伸试样的尺寸如图 1 所示, 图中阴影区域表示热处理区域。用 DIL 805A/D 相变仪以 300 °C/s 将板材加热至 990 °C, 分别保温 1、7、60、1 800 s, 用氦气以 300 °C/s 的高冷却速度将板材冷却至室温。

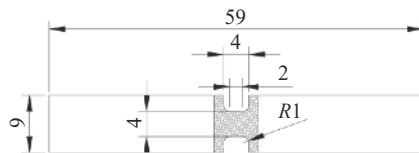


图 1 拉伸试样的尺寸(单位:mm)
Fig. 1 Geometry of tensile specimen

1.2 拉伸测试

拉伸试样经 DIL 805A/D 相变仪热处理后, 用 MTS 万能拉伸试验机测试拉伸性能, 拉伸试验在室温下进行, 拉伸速度为 0.5 mm/min。

1.3 制样与微观组织表征

试样通过标准的制样方式制备后经水砂纸研磨, 纳米硅溶胶抛光, 以及用 HF:HNO₃:H₂O=1:3:7 比例的腐蚀液进行腐蚀, 腐蚀时间约 1~3 s。用 Supra 40 场发射扫描电镜 (SEM) 对材料的微观组织进行表征。在拉伸变形后的样品上切取一定厚度的薄片, 厚度研磨至约 100 μm , 再进行双喷减薄。双喷减薄所用试剂为 HClO₄: CH₃(CH₂)₃OH: CH₃OH=1:7:12, 减薄过程中的温度为 -30 °C。用 FEI Tecnai G2 F20 透射电镜观察表征精细微观组织。

1.4 第一性原理计算

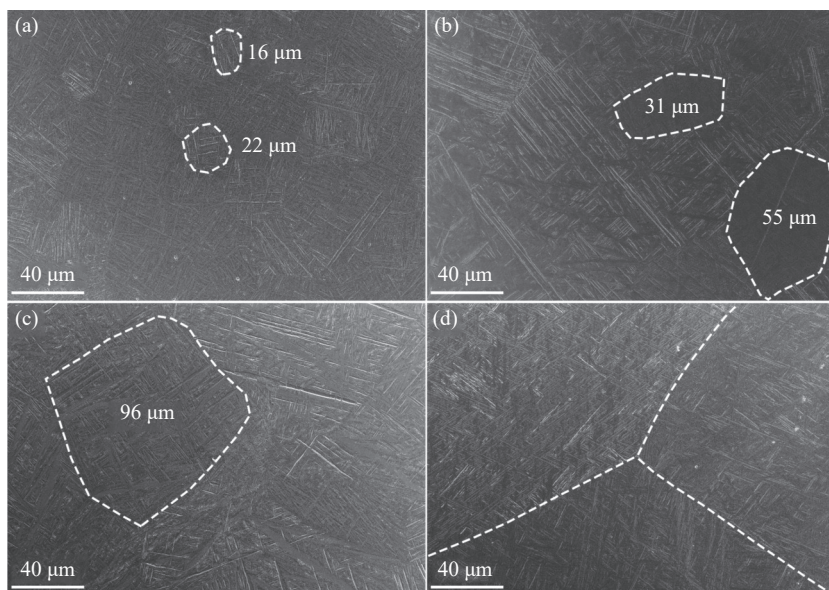
使用维也纳大学开发的 VASP 软件包进行第一性原理计算。在优化结构和自洽计算过程中选用 GGA-PBE 交换关联泛函来描述电子间的相互作用, 并将动能截断能设定为 500 eV。为了对布里渊区进行采样, 采用 $4\times 4\times 1$ Monkhorst Pack 网格 k 点。在结构和电子自洽过程中, 力和能量的收敛标准分别设定为 0.2 eV·nm⁻¹ 以及 10⁻⁵ eV。使用刚性固定法计算 α -Ti 的肖克莱不全位错 ($a/3\langle 10\bar{1}0 \rangle$) 滑移的广义层错能曲线。这种滑移可以改变原先 HCP 相

的局部原子堆垛,形成 B 类 FCC 结构。通过分析能量变化,可以确定相转变过程中所克服的能垒以及体系整体能量变化。为了进行这项研究,首先需要建立相应的模拟胞,并在模拟胞上部设置一个厚的真空区域 (1.5 nm),以避免周期边界条件的影响。模拟胞为 (0001)<10 $\bar{1}$ 0>广义层错能曲线模拟胞,由 11 层 (0001) 面原子组成。其中,最下面的 5 层原子被固定,上面的 6 层原子在 (0001) 滑移面上沿 <10 $\bar{1}$ 0>方向运动,直到位移达到 $a/\sqrt{3}$,其中“a”为 α -Ti 的晶格参数。

2 结果与讨论

2.1 初始微观组织与拉伸力学性能

图 2 为 Ti-6Al-4V 钛合金经相变仪热处理过的微观组织。从图 2 可以看出,样品经过热处理后微观组织呈现马氏体组织形态。经保温 1、7、60、1 800 s 后的马氏体组织 β 晶粒直径依次为 25、43、131、375 μm 。其中,经保温 1 s 的马氏体组织 β 晶粒直径远远小于通过传统热处理工艺处理以后的晶粒直径(约几百微米至几毫米)^[16-17]。



(a) 1 s; (b) 7 s; (c) 60 s; (d) 1 800 s

图 2 合金经 DIL 805A/D 相变仪热处理后的组织

Fig. 2 Microstructures of the alloy after heat treatment by the DIL 805A/D dilatometer

图 3 分别为经保温 1、7、60、1 800 s 后试样的拉伸应力应变曲线及相应拉伸性能指标。从图 3 可以看出 β 晶粒尺寸越小,强塑性匹配关系越好。其中 β 晶粒尺寸为 375 μm 的马氏体组织的拉伸力学性能与通过传统热处理得到的粗大 β 晶粒马氏体组织的拉伸力学性能相符^[14]。

2.2 变形态组织中激发的 B 类 FCC 相

β 晶粒尺寸分别为 25、131 μm 及 375 μm 的马氏体组织拉伸变形 TEM 形貌如图 4 所示。由图可知,在 β 晶粒尺寸为 25 μm 和 131 μm 的马氏体组织拉伸变形过程中发现了 FCC 相,而在 β 晶粒尺寸为 375 μm 的马氏体组织拉伸变形过程中没有发现 FCC 相。由此说明 β 晶粒的大小对 FCC 相的形成具有重要的影响。

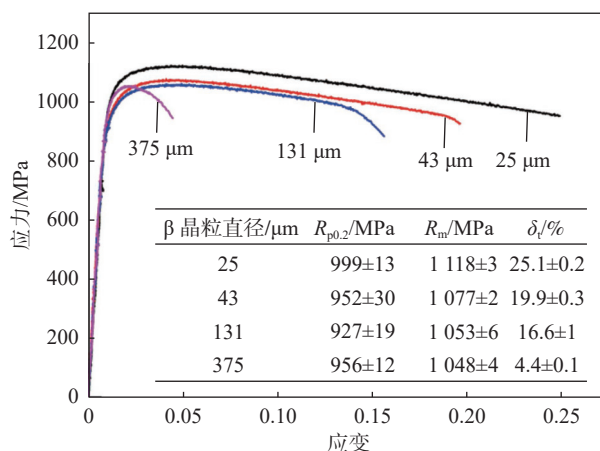
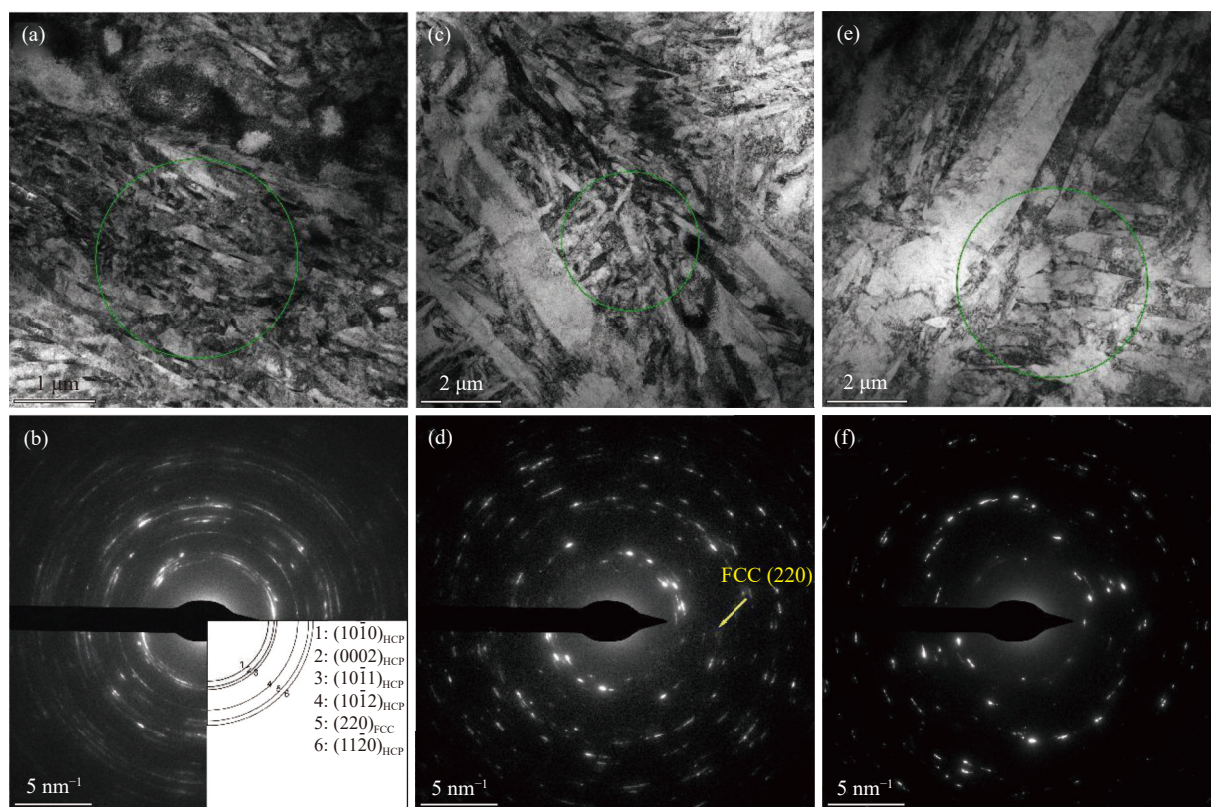


图 3 样品的拉伸应力应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of tensile specimens



(a)(b) 25 μm; (c)(d) 131 μm; (e)(f) 375 μm

图 4 不同 β 晶粒大小的合金拉伸变形过程中 TEM 形貌及相应选区电子衍射花样Fig. 4 TEM morphologies and the corresponding diffraction patterns of the selected area in alloy with different β grain sizes

目前在密排六方结构的金属中, 根据 HCP 相与新形成的 FCC 相的晶体学取向关系, 变形诱导 HCP 相向 FCC 相转变存在两种类型。分别被称为 B 类 FCC 相转变以及 P 类 FCC 相转变^[18-19]。B 类 FCC 相转变两相之间满足的晶体学取向关系为: $(0002)_{\text{HCP}} \parallel (11\bar{1})_{\text{FCC}}$ 以及 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\text{HCP}} \parallel \langle 011 \rangle_{\text{FCC}}$ 。P 类 FCC 相转变两相之间满足的晶体学取向关系为: $(01\bar{1}0)_{\text{HCP}} \parallel (0\bar{1}1)_{\text{FCC}}$ 以及 $\langle 0002 \rangle_{\text{HCP}} \parallel \langle 200 \rangle_{\text{FCC}}$ 。为了确定 FCC 相的类型, 需要对 β

晶粒为 25 μm 的马氏体拉伸变形组织进行进一步的分析。图 5 为一张 TEM 高分辨照片以及相应区域的快速傅立叶变换结果。图 5 结合相应区域的快速傅立叶变换结果可以确定此区域中存在两种相, 即 HCP 相以及 FCC 相。它们之间的晶体学取向关系为: $(0002)_{\text{HCP}} \parallel (11\bar{1})_{\text{FCC}}$ 以及 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\text{HCP}} \parallel \langle 011 \rangle_{\text{FCC}}$ 。由此可以证明拉伸变形过程中形成的 FCC 相属于 B 类。

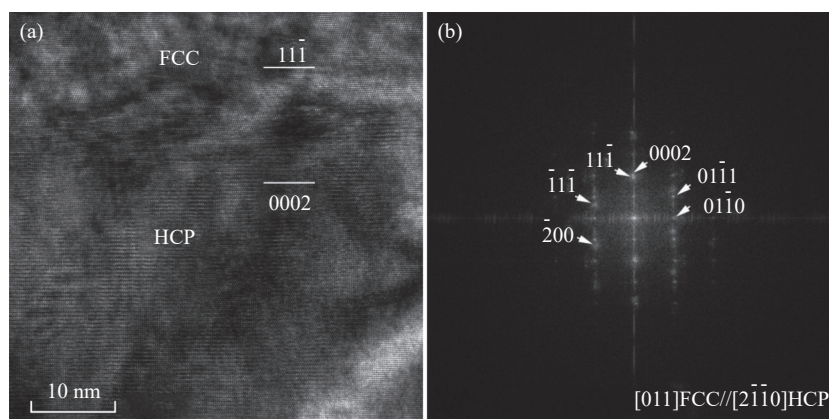


图 5 拉伸变形诱导的 B 类 FCC 相转变

Fig. 5 Tensile deformation induced by B type FCC phase transformation

2.3 相转变机制

Chen 等^[20]通过密度泛函理论计算出 HCP 结构钛的结合能为 5.51 eV/atom, 该结合能比面心立方结构的钛低约 50 meV/atom。这可以充分证明面心立方结构的钛是亚稳相, 密排六方晶体的 (0001) 面和面心立方晶体的 (111) 面上原子排布相同。不同的是密排六方晶体原子堆垛顺序为 ABAB, 面心立方结构为 ABCABC。由此可以说明面心立方结构相是密排六方结构相经过一定原子切变从而形成的不稳定相。

根据两相原子堆垛顺序以及晶体取向关系, 密排六方结构相转变为面心立方结构相的机制为: 密排六方结构相中每两个 (0001) 原子面上的 $1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 型肖克莱不全位错在相应滑移面上完成滑移。图 6 为相应的转变示意。黑、白、灰三种颜色分别表示原子层 A、B、C, 箭头所在处表示每两个 (0001) 原子面上的 $1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 型肖克莱不全位错, 这些不全位错分别滑移后即可完成相转变, 从而形成面心立方结构相。

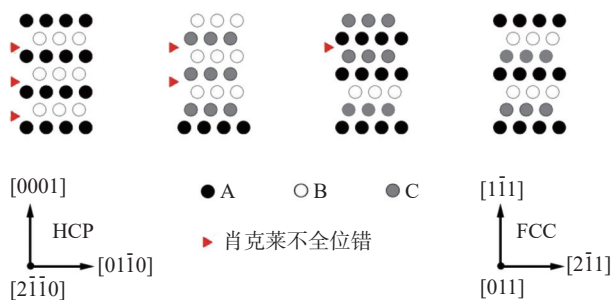
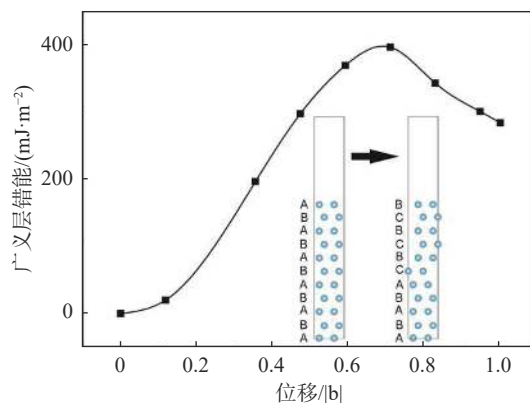


图 6 HCP 相向 FCC 相转变机制示意

Fig. 6 Schematic diagram of HCP to FCC phase transformation mechanism

以上这种原子切变模型可以有效揭示 Ti-6Al-4V 钛合金中的 B 类 FCC 相转变机制。然而, 由于 FCC 相属于亚稳相, 通过这样的原子位移切变以后, FCC 相应该是处于局部能量稳定的状态。因此, 为了更充分地证实此切变机制, 采用了第一性原理计算方法, 从能量学角度进一步证实了此切变机制。目前, 大量研究表明广义层错能曲线是衡量金属材料中全位错以及肖克莱不全位错在各个滑移面上滑移难易程度非常有用的工具^[21]。从广义层错能曲线上可以得出局部最高点以及局部最低点所对应的能量值, 这两个值分别称为不稳定层错能 (γ_{usf}) 以及固

有层错能 (γ_{isf})。其中 γ_{usf} 表示位错滑移所需要克服的能量势垒, γ_{isf} 表示整个位错滑移以后体系内存在亚稳态的相, 且这种亚稳态的相是肖克莱不全位错滑移形成的。图 7 为基于密度泛函理论计算的 α -Ti 的 (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 广义层错能曲线, 模拟胞中的原子在 (0001) 晶面上呈...ABAB...式分布, 当第 5 层与第 6 层 (0001) 晶面之间按照图 7 中的原子运动形式完成运动后, 第 5、6、7 层原子堆垛变为 ACB, 这三层原子正好是一个面心立方结构的堆垛形式。第一性原理计算结果表明, 经过该切变后体系能量高于未切变时, 体系能量同时稳定在该曲线的低点处。因此, 通过第一性原理计算方法从能量的角度进一步证实了该原子切变机制。



肖克莱不全位错的值 $b = a/\sqrt{3}$, 其中“a”为 α -Ti 的晶格参数; 插图所示为钛转变前后模拟胞

图 7 利用密度泛函理论计算得到的钛的 (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 广义层错能曲线

Fig. 7 (0001) $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ GSFE curve of the HCP-Ti calculated by DFT

3 结论

1) β 晶粒的大小对 Ti-6Al-4V 钛合金的力学性能影响显著, 尤其是塑性, β 晶粒越小, 合金的强塑性匹配关系越好。

2) 小 β 晶粒是形成 FCC 相的必要条件。小 β 晶粒组织拉伸变形过程中形成的新 FCC 相属于 B 类, FCC 相与 HCP 之间满足晶体学取向关系: $(0002)\text{HCP} \parallel (11\bar{1})\text{FCC}$ 以及 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle\text{HCP} \parallel \langle 011 \rangle\text{FCC}$ 。

3) HCP 相向 FCC 相转变机制为 $1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 肖克莱不全位错沿每两个 (0001) 原子面滑移。

参考文献

- [1] Banerjee D, Williams J C. Perspectives on titanium science and technology[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(3): 844-879.
- [2] Lütjering G G, Williams J C. Titanium[M]. Springer, 2007.
- [3] Lei Ting. Titanium and titanium alloy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2018.
(雷霆. 钛及钛合金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2018.)
- [4] Lainé S J, Knowles K M, Doorbar P J, *et al.* Microstructural characterisation of metallic shot peened and laser shock peened Ti-6Al-4V[J]. *Acta Materialia*, 2017, 123: 350-361.
- [5] Castany P, Pettinari Sturmel F, Crestou J, *et al.* Experimental study of dislocation mobility in a Ti-6Al-4V alloy[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(18): 6284-6291.
- [6] Guo Zhouqiang, Ge Liling, Yuan Hang, *et al.* Surface nano-crystallization of TC4 titanium alloy and its thermal stability[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, 33(3): 5.
(郭周强, 葛利玲, 袁航, 等. 钛合金 TC4 表面纳米化及其热稳定性 [J]. 材料热处理学报, 2012, 33(3): 5.)
- [7] Sun J L, Trimby P W, Si X, *et al.* Nano twins in ultrafine-grained Ti processed by dynamic plastic deformation[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68(7): 475-478.
- [8] Bao L, Lecomte J, Schuman C, *et al.* Study of plastic deformation in hexagonal metals by interrupted in-situ EBSD measurement[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2010, 12(10): 1053-1059.
- [9] Li Y, Ni S, Liu Y, *et al.* Phase transition induced high strength and large ductility of a hot rolled near β Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 170: 34-37.
- [10] Liu Y G, Li M Q, Liu H J. Deformation induced face-centered cubic titanium and its twinning behavior in Ti-6Al-4V[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 119: 5-8.
- [11] Ao N, Liu D, Liu C, *et al.* Face-centered titanium induced by ultrasonic surface rolling process in Ti-6Al-4V alloy and its tensile behavior[J]. *Materials Characterization*, 2018, 145: 527-533.
- [12] Shahmir H, Langdon T G. Using heat treatments, high-pressure torsion and post-deformation annealing to optimize the properties of Ti-6Al-4V alloys[J]. *Acta Materialia*, 2017, 141: 419-426.
- [13] Kwasniak P, Garbacz H, Kurzydowski K J. Solid solution strengthening of hexagonal titanium alloys: Restoring forces and stacking faults calculated from first principles[J]. *Acta Materialia*, 2016, 102: 304-314.
- [14] Matsumoto H, Yoneda H, Sato K, *et al.* Room-temperature ductility of Ti-6Al-4V alloy with α' martensite microstructure[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(3): 1512-1520.
- [15] Chong Y, Bhattacharjee T, Yi J, *et al.* Mechanical properties of fully martensite microstructure in Ti-6Al-4V alloy transformed from refined beta grains obtained by rapid heat treatment (RHT)[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 138: 66-70.
- [16] Chao Q, Hodgson P D, Beladi H. Ultrafine grain formation in a Ti-6Al-4V alloy by thermomechanical processing of a martensitic microstructure[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, 45(5): 2659-2671.
- [17] Zhang Runqi, Cai Qin, Li Zhuang, *et al.* Microstructural evolution of Ti-6Al-4V alloy during water quenching under different processing conditions[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(9): 3005-3011.
(张润奇, 蔡钦, 李壮, 等. Ti-6Al-4V 合金在不同工艺条件下水淬后的组织演变 [J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(9): 3005-3011.)
- [18] Zhao H, Song M, Ni S, *et al.* Atomic-scale understanding of stress-induced phase transformation in cold-rolled Hf[J]. *Acta Materialia*, 2017, 131: 271-279.
- [19] Wei B, Ni S, Liu Y, *et al.* Phase transformation and structural evolution in a Ti-5at.% Al alloy induced by cold-rolling[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 49: 211-223.
- [20] Chen P, Wang F, Li B. Transitory phase transformations during {101-2} twinning in titanium[J]. *Acta Materialia*, 2019, 171: 65-78.
- [21] Jiang S, Huang L, Gao X, *et al.* Interstitial carbon induced FCC-Ti exhibiting ultrahigh strength in a Ti₃₇Nb₂₈Mo₂₈-C₇ complex concentrated alloy[J]. *Acta Materialia*, 2021, 203: 116456.