

亚稳态 β 钛合金的成分设计、变形机制与力学性能研究进展

张崇乐, 包翔云, 张金钰, 刘刚, 孙军

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 本文介绍了当前孪晶塑性/相变塑性(TWIP/TRIP)钛合金的研究现状和设计方法, 统计了 TWIP/TRIP 钛合金中发生 $\{332\}\langle 113\rangle$ 、 $\{112\}\langle 111\rangle$ 双孪晶钛合金 β 相的晶粒尺寸、屈服强度和加工硬化率。讨论了 Bo-Md 图在多组元钛合金设计上的应用和局限性, 特别是析出不同二次相 (α 相与 ω 相) 对基体 β 相稳定性的影响。从基体 β 相稳定性、析出相、 β 相晶粒尺寸和晶体学取向三方面归纳了亚稳态 β 钛合金 TWIP/TRIP 变形机制的影响因素, 并对其中存在的一些问题和不足进行了分析, 简要总结了双孪晶机制对钛合金力学性能的影响。通过综述最新的研究进展及相关问题, 对未来高强度钛合金的发展提出新见解。

关键词: 亚稳态 β 钛合金; 孪晶塑性/相变塑性; 双孪晶; 相稳定性; 变形机制

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)02-0717-08

钛合金被誉为现代金属, 具有密度小、比强度高、耐腐蚀性能好、耐热性优良、无磁等一系列特性, 获得了广泛的应用^[1-3]。按照退火后的组织特点, 可以将钛合金划分为 α 型、 $\alpha+\beta$ 型、 β 型; 根据亚稳定状态相组成可将其分为 α 型、近 α 型、 $\alpha+\beta$ 型、近 β 型、亚稳态 β 型、 β 型钛合金。在各类钛合金中, β 钛合金是目前应用最广泛的一类钛合金^[3]。其中, 亚稳态 β 钛合金表现出比 α 单相和 $\alpha+\beta$ 两相钛合金更好的淬硬性。其不仅具有塑性、强度、疲劳抗力的良好匹配和优异的变形加工性能, 还具有较高的抗腐蚀性能, 因而拥有诱人的应用前景^[3]。

在平衡相图上, 亚稳态 β 钛合金的成分处于 $\alpha+\beta$ 两相区, 但是其 β 稳定元素的含量比较高, 可以抑制淬火冷却过程中 α 相的析出, 从而在室温下获得接近 100% 的 β 相^[3], 随后时效会析出细小的 α 相。经过固溶处理的亚稳态 β 钛合金, 室温下为单一的 β 相结构。众所周知, 这种亚稳态 β 钛合金存在 3 种典型的变形机制, 分别是位错滑移、孪生、应力诱导马氏体相变^[4]。更为重要的是, 在变形过程中, 这些变形机制可能只开动一个, 也有可能多个同时开动, 变形机制之间的转换与相互作用, 赋予了亚稳态 β 钛合金独特的力学性能^[5]。以往的研究表明, 随着 β 相稳定性的增加, 合金的变形机制也会发生相应的转变, 即从应力诱导

马氏体相变 \rightarrow 变形孪晶 \rightarrow 位错滑移^[3], 激活不同变形机制的临界应力也随相稳定性的增加而增加。因此, 通过调控亚稳态 β 钛合金的相稳定性可以激活相应的变形机制^[5]。调控亚稳态 β 钛合金相稳定性主要有 2 种方法, 一种是基于合金化的成分调控方法, 使用钼当量^[5]来定量描述相稳定性, 这是最常用的方法^[3]。钼当量通过经验公式 $Mo_{eq}=[Mo]+0.28[Nb]+0.22[Ta]+0.67[V]...1.6[Cr]+2.9[Fe]-1.0[Al]$ (质量分数, %) 来描述。按照元素对钛的同素异构转变温度的影响, 将其分为三大类, 分别是 α 稳定元素、中性元素、 β 稳定元素。 α 稳定元素有 O、C、N、B、Al 等; 中性元素有 Zr、Sn, 可以提升钛的室温强度, 但使塑性下降^[6]; β 稳定元素有 Mo、Ta、Nb、V、Cr、Mn、Fe 等。另一种是基于热处理过程中的相成分调控方法, 通过时效热处理析出第二相 (等温 ω 或 α 相), 使得不同组成相之间发生成分再分配进而改变 β 基体的稳定性^[7], 据此获得预期的力学性能。

研究发现, 在亚稳态 β 钛合金中变形孪晶根据其位向关系不同可分为 $\{332\}\langle 113\rangle$ 和 $\{112\}\langle 111\rangle$ 变形孪晶。通常来说, 应力诱导马氏体转变和 $\{332\}\langle 113\rangle$ 、 $\{112\}\langle 111\rangle$ 变形孪晶发生在 β 相稳定性较低的钛合金中, 而位错滑移发生在 β 相稳定性较高的钛合金中^[8-10]。影响亚稳态 β 钛合金 TWIP/TRIP 效应的因素有很多,

收稿日期: 2020-04-10

基金项目: 国家自然科学基金创新群体研究资助项目 (51621063); 国家自然科学基金面上项目 (51625103, 51790482, 51722104)

作者简介: 张崇乐, 男, 1995 年生, 硕士生, 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049, 电话: 029-82668610, E-mail: zhangchongle@stu.xjtu.edu.cn

其中最主要的是 β 相稳定性、析出相、 β 晶粒尺寸和晶体学取向^[11-15]。Marteleur 等人^[14]依据 Bo-Md 图预测亚稳态 β 钛合金的相稳定性，并设计出同时包含上述 3 种变形机制的 Ti-12Mo（质量分数，%，下同）合金。此后研究人员设计出了一系列具有 TWIP/TRIP 效应的钛合金，例如 Sun 等人^[13]设计出成分为 Ti-9Mo-6W 的合金，将 TWIP/TRIP 钛合金扩大到三元合金体系，实现了强度和塑性的良好匹配。为了进一步提升亚稳态 β 钛合金的屈服强度，发挥多种元素的固溶强化作用，研究人员又开发了四元、五元、六元具有单一 TWIP/TRIP 效应以及具有双孪晶变形机制的合金体系^[16-18]。总体而言，通过添加合金元素调控相稳定性的 TWIP/TRIP 钛合金，虽然具有较好的加工硬化行为和塑性，但是其屈服强度较低，一般不超过 1000 MPa，从而限制了其在关键结构件中的应用。因此，如何调控亚稳态 β 钛合金的组分与结构，提升激活 TWIP/TRIP 效应的临界应力，进而显著提高此类钛合金的屈服强度是目前亟需解决的关键问题。然而，只有深入理解变形机制的开动条件和抑制条件，通过调控钛合金组织结构进而精确控制合金的变形机制，才能切实有效地设计制备高强韧钛合金。因此，本文从 TWIP/TRIP 钛合金设计的理论基础、影响 TWIP/TRIP 变形机制的因素和最近发展的一系列双孪晶亚稳态 β 钛合金进行总结，期望为发展高强高韧钛合金提供思路和方法。

1 钛合金成分设计的理论基础

目前，电子理论设计钛合金已经成为研究的重点之一，d 电子合金设计理论是由日本学者 Morinaga 和 Abdel-Hady 于 1984 年以 DV-X α Cluster 分子轨道计算方法为基础发展起来的合金设计方法^[19]，不仅为新型钛合金的设计提供了理论指导，还避免了传统的试错法和经验法设计合金的弊端。为了更好地表征不同合金元素与钛元素的合金化效应，d 电子合金设计理论中引入了 2 个特别重要的物理参量：结合次数 Bo 和合金元素 d 电子轨道能级 Md。在现有不同类型钛合金的 Bo 值和 Md 值的基础上，可以将 Bo-Md 图^[20]按照从右下到左上分成 α 、 $\alpha+\beta$ 、 β 这 3 类合金所对应的 3 个区域，如图 1 所示。

其中，在靠近 $\alpha+\beta$ 两相区域的 β 相区出现连续的马氏体和孪晶区。具有 TWIP/TRIP 效应钛合金的 Bo 值一般高于 2.77，这说明马氏体、孪生变形发生于 β 相稳定性较低的区域，据此可以根据合金矢量调控钛合金在 Bo-Md 图上的位置^[21]。根据合金设计经验，强度高、易加工且塑性好的 β 钛合金一般具有更高的 Bo

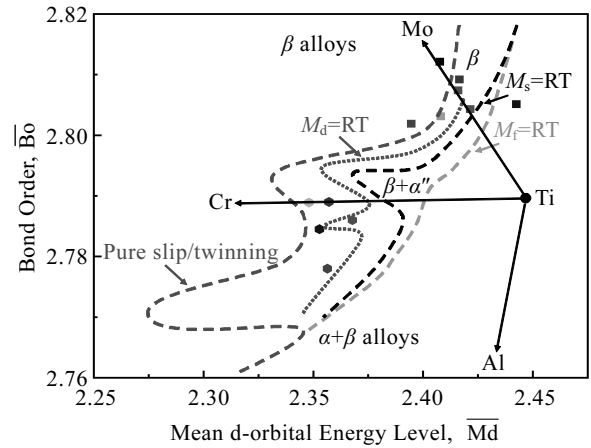


图 1 Bo(结合次数)-Md(d 电子轨道能级)图

Fig.1 Bo (combination times)-Md (d electron orbit energy level) relationship

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^[19]。同时，随着 Bo 值和 Md 值的增加， β 钛合金的弹性模量减小^[19]。目前，基于此 Bo-Md 图设计相应力学性能的钛合金，已经得到了广泛的应用。

实际上，也有部分钛合金的变形机制与 Bo-Md 图预测结果不符，特别是 Bo、Md 值位于图 1 边界区的钛合金。例如，具有相同 Bo、Md 值的合金，用合金元素 Nb 代替 V，表现出完全不同的变形机制^[22]，这也说明亚稳态 β 钛合金的变形机制不仅和 Bo、Md 值有关，同时还与合金元素有很大关系。Wang 等人^[23]设计了 Ti-4Mo-4Co (at%)和 Ti-6Mo-4Zr (at%) 2 种钛合金，经过实验发现，这两类钛合金的变形机制不符合 Bo-Md 图的预测结果，进而通过统计大量钛合金成分和相应的变形机制，提出了一种基于平均成分的电子/原子比 (e/a) 和原子半径的判据^[23]，用于预测 β 钛合金发生的变形机制是马氏体/孪生还是位错滑移。另一方面，也有研究者期望将 Bo-Md 图进一步推广到时效态的钛合金中，前提是 β 基体仍然保持亚稳态，已经对 Ti-10V-3Fe-3Al 合金做了深入研究^[7]。Ahmed 等人^[7]首次在含有 α 相的亚稳态 β 钛合金 Ti-10V-3Fe-3Al 中通过压缩试验获得 TRIP 和 TWIP 变形机制的结合，并且认为随着时效温度 ($\alpha+\beta$ 两相区) 的降低， α 相体积分增加，Md 值将会降低，Bo 值变化较小。因此 Ahmed 等人建议在 Bo-Md 图中扩大应力诱发的马氏体区域，特别是在 Bo-Md 图的下部区域。Mantri 等人^[24]也探索了低温时效的 TWIP/TRIP 钛合金 Ti-12Mo，通过原子探针检测了充分时效热处理后 β 基体的稳定

性,发现时效后合金的变形机制和 Bo-Md 图相吻合。不同于长时间时效热处理析出 α 相,短时低温时效一般析出等温 ω 相。Lai 等人^[25]将 Ti-25Nb-0.7Ta-2Zr (at%) 合金经低温时效处理后,发现尽管 β 基体成分几乎没有变化,仍然保持低稳定性,但变形机制由固溶状态下的应力诱导马氏体相变、变形孪晶和位错滑移协同变形转变为时效状态下的位错滑移变形。同样,Mantri 等人^[26]对商业亚稳态 β 钛合金 β -21S 也进行了低温热处理,得出与 Lai 等人^[25]相同的结论,即时效后在 β 基体稳定性不变的情况下,变形机制由 TWIP/TRIP 转变为滑移。尽管 Ti-10V-3Fe-3Al、Ti-25Nb-0.7Ta-2Zr 和 β -21S 钛合金时效后都析出了第二相,但是析出 α 和 ω 相对基体相稳定性和变形机制的影响明显不同。

由此可见,完善和发展具有 TWIP/TRIP 变形机制的钛合金设计理论十分重要,不仅要关注 Bo、Md 值和 Bo-Md 图中的 3 个相区,更要考虑与钛交互作用(共析、同构、异构)的合金元素之间的作用规律与机理,及其对具有相同 Bo-Md 数值钛合金力学性能的影响。

2 亚稳态 β 钛合金变形机制的影响因素

如上所述,亚稳态 β 钛合金能够表现出 3 种不同的变形机制^[3],而且不同变形机制之间的相互作用,使得亚稳态 β 钛合金具有优异的力学性能。然而,其变形机制受多种因素的影响,如: β 相的稳定性、析出相、 β 晶粒尺寸和晶体学取向。以下将简要介绍这 3 种因素对亚稳态 β 钛合金变形行为的影响。

2.1 β 相稳定性的影响

通过添加合金元素,可以调控钛合金的稳定性并改变其在 Bo-Md 图中的位置,进而调控合金的变形机制。由于亚稳态 β 钛合金的力学性能与其变形机制有很大的关系,因此,可以通过调控变形机制,设计出特定性能的合金^[17,18]。例如:时效过程中 Mo、V 等 β 稳定元素倾向于在 β 相中富集,而 α 稳定元素会被 β 相排斥进入 α 相,这是成分再分配效应^[27]。不同的合金元素可以改变 β 相的稳定性,Al 元素作为 α 相稳定元素,可以强化亚稳态 β 钛合金^[28],添加一定量的 Al 元素会阻碍绝热 ω 相变,并使变形机制从应力诱导 ω 相变转变为应力诱导马氏体相变。一些元素虽然没有具体的 Bo、Md 值,如 O、H、B 等非金属元素,但会显著影响 β 相的稳定性 and 合金的力学性能。其中,O 元素可以抑制淬火过程中正交 α'' 马氏体的形成。此外,一些中性元素 Zr、Sn 通过降低马氏体的临界变形温度抑制马氏体的形成^[3,28]。

亚稳态 β 钛合金相稳定性和合金变形机制之间的

关系已经得到了较好的研究。如图 2 所示,随着 β 相稳定性的增加,合金的变形机制也会发生相应的转变,即从应力诱导马氏体相变 \rightarrow 变形孪晶 \rightarrow 位错滑移^[3]。由于 Mo、V 等元素对 bcc 晶格的稳定作用,随着 β 稳定元素的增加,即随着钼当量的增加, β 相的稳定性增大,变形所需的临界分切应力增加,将会抑制应力诱导马氏体的发生,这时通常以变形孪晶为载体进行塑性变形。由于马氏体和孪晶可以作为位错运动的障碍,降低位错的平均自由程,产生动态 Hall-Petch 效应,使得加工硬化率显著升高,塑性也大大增加^[29]。当钼当量继续增加,即随着 β 相稳定性的提高,应力诱导马氏体和变形孪晶都被抑制,变形机制又转变为以滑移为主导,此时合金的加工硬化率较低,塑性较差。

2.2 析出相的影响

以往的研究表明,析出相的形态与尺寸不仅影响其自身的力学行为,还对合金基体的变形机制与力学响应具有决定性的影响^[30]。这一结论不仅在钛合金中得到验证,在广泛使用的铝合金中也同样适用。其根本原因在于:热处理过程中,析出相的出现导致基体成分发生变化,进而导致其相稳定性发生改变;同时析出相的性质也能够显著影响塑性变形载体的行为^[7,25,26]。

除了合金元素之外,固溶处理温度对于 β 相的稳定性也有重要影响。这是由于当固溶处理温度低于 β 相变温度时,在保温过程中会析出 α 相或 ω 相,析出相的体积分数和尺寸与热处理温度有关^[3]。亚稳态 β 钛合金析出 α 相的过程中,会发生成分再分配,随着 β 相稳定性的增加(增加 α 析出相的比例),基体的变形机制从应力诱导马氏体转变为位错滑移^[31]。这种变形机制改变的原因是随着合金中 α 相体积分数的增

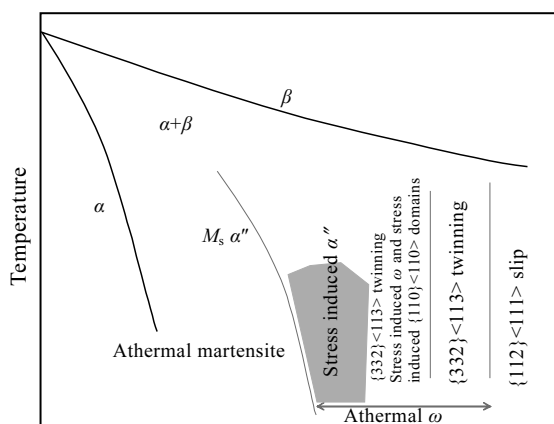


图2 β 稳定元素含量对 β 相变响应影响的示意图

Fig.2 Schematic diagram of the effect of β -stabilizing element content on β -phase deformation response^[3]

加, β 相的稳定性增加, 并减小了 β 晶粒尺寸, 因此在外加应力的作用下 β 相转变为马氏体变得困难。这可以从 Ahmed^[7]和 Grosdidier 等人^[31,32]的实验中得到证实, 他们在 Ti-10V-3Fe-3Al 和 β -CEZ 合金中通过时效析出 α 相, 当 α 相体积分数超过 50%时, 不会产生其他变形产物。这是由于此时 β 基体已经非常稳定, 因此只能发生滑移。随后, 研究人员发现在含有少量 α 相的 Ti-3Al-5Mo-4.5V 和 Ti-3Mo-3Cr-2Fe-2Al 亚稳态 β 钛合金具有 TRIP 和 TWIP 变形机制协同促进塑性变形^[33,34]。据此可以认为, 包含 α 相的亚稳态 β 钛合金, 当 α 相体积分数较少, β 基体依然保持亚稳态时, 其相稳定性和变形机制的关系依然符合。析出相 α 对合金力学性能的影响可归因于以下两方面: (1) 随着淬火温度 (低于 β 转变温度) 的变化, α 和 β 相的比例发生了变化, 析出的 α 相体积分数随着淬火温度的升高而逐渐减少; (2) 当淬火温度低于 β 转变温度时, α 相的析出和长大会导致在 α 相和 β 相之间发生成分再分配, β 相中成分的变化导致 β 相稳定性改变。这 2 种因素对亚稳态 β 钛合金的变形机制与力学性能都具有显著的影响。

除了析出 α 相, 在低温时效过程中, 亚稳态 β 钛合金也会析出等温 ω 相^[3]。Sun 等人^[35]发现在短时间内进行低温时效 (LTA) 处理后, ω 相的存在不仅提高了屈服强度, 同时在塑性变形过程中出现了 $\{332\}\langle 113\rangle$ 、 $\{112\}\langle 111\rangle$ 2 个孪晶体系。随后通过对低温时效样品进行三维原子探针分析, 证实 ω 相和 β 基体之间发生了明显的成分再分配, ω 相排出 β 稳定元素, 富含 Ti 元素。虽然 ω 相和 β 基体之间成分差异很大, 但是时效后 β 基体和时效前相比, 其稳定性几乎没有发生变化。这与 Wang 等人^[36]在 Ti-12V-2Fe-1Al 合金中有关 ω 相演化行为的研究结果一样。可能的原因是虽然组成相之间发生了成分再分配, 但等温 ω 相尺寸太小且体积分数较低, 难以造成 β 基体成分的显著波动。然而, 随着时效温度的增加, 等温 ω 相的尺

寸与体积分数均发生变化, 从而使得合金的变形机制发生了变化, 如图 3 所示。由此可见, 对于析出等温 ω 相的亚稳态 β 钛合金来说, β 基体的成分变化不是导致变形孪晶和马氏体相变被抑制的主要原因。Lai 等人^[25]认为 ω 相充当亚稳态 β 钛合金中位错通道、孪生和相变诱导塑性之间的开关, 认为 ω 相的存在改变了合金的剪切模量, 从而抑制了应力诱导马氏体的产生。此外, $\{332\}\langle 113\rangle$ 孪晶可以从应力诱导马氏体中形核^[37,38], 当应力诱导马氏体的形成被抑制时, 该孪晶的形成也会被抑制。这就从原子尺度揭示了 ω 相抑制 $\{332\}\langle 113\rangle$ 孪晶和应力诱导 $\beta \rightarrow \alpha''$ 马氏体相变的原因。

综上所述, 析出 α 和 ω 相对亚稳态 β 钛合金 TWIP/TRIP 影响的原因不同。在析出 α 相的过程中出现了成分再分配, 导致 β 基体稳定性发生改变, 因此可以通过调控 α 相的体积分数来调控基体的稳定性与相应的变形机制; 而 ω 相的存在对变形机制的影响需要从原子尺度的滑移或剪切过程去理解, 可以通过热处理调控 ω 相的性质 (无热、等温) 对钛合金的塑性变形机制进行控制^[39]。一般而言, 少量而细小的 α 和 ω 相可以显著增强合金的强度, 但由于 α 相一般在晶界处析出, 会导致合金的塑性降低。因此, 如何构建多尺度、多层级的微观组织结构优化钛合金的力学性能是当前研究的热点, 也是钛合金应用过程中亟待解决的关键问题。

2.3 β 晶粒尺寸和晶体学取向的影响

亚稳态 β 钛合金的 β 晶粒尺寸和强度符合 Hall-Petch 公式, 即 β 晶粒越小, 合金的强度越高。但是, β 晶粒尺寸改变的过程中, 对亚稳态 β 钛合金的 TWIP/TRIP 也产生了影响。同样, 不仅位错滑移符合施密特定律, 孪生变形也同样符合施密特定律, 激活相应变形机制所需的应力和晶粒的取向因子密切相关^[4]。而且, 当亚稳态 β 钛合金中的 $\{332\}\langle 113\rangle$ 、 $\{112\}\langle 111\rangle$ 2 个孪晶系统具有一样的施密特因子时, $\{332\}\langle 113\rangle$ 孪

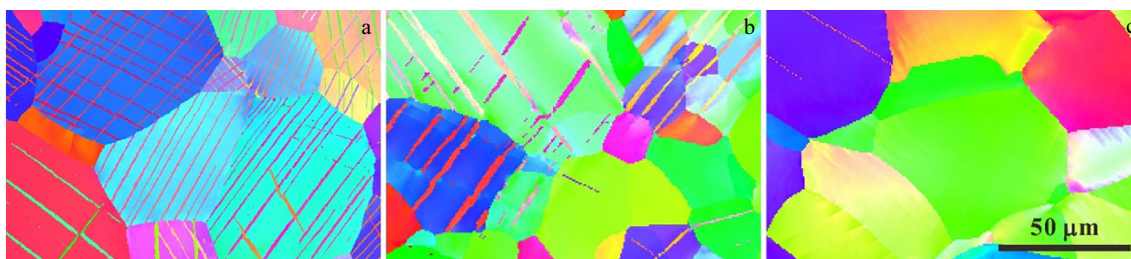


图 3 ST 合金和分别在 393 和 423 K 时效合金的反极图

Fig.3 Inverse pole figure maps of the ST alloy (a) and the alloy aged at 393 K (b) and 423 K (c)^[36]

晶是优先激活的，这是因为与 $\{332\}\langle 113\rangle$ 孪晶相比，激活 $\{112\}\langle 111\rangle$ 孪晶所需的临界切应力更大^[3,4]。

随着 β 晶粒尺寸的减小， $\beta \rightarrow \alpha'$ 相变造成晶格之间的形状变化适应更加困难。另外，减小 β 晶粒尺寸不仅限制了马氏体形核位点的数量，还降低了马氏体的界面能，从而降低了马氏体的相变起始温度 M_s 。由于降低 M_s 会增加临界应力，因而需要更高的应力来诱发马氏体相变。同样，当剧烈塑性变形产生纳米级 β 晶粒时，形成应力诱导马氏体所需的能量急剧升高，马氏体的转变被抑制^[40]。应力诱导马氏体与变形孪晶之间具有密切的联系^[37,38]，因此晶粒尺寸能够显著影响合金的变形机制。这些结果为高强高韧钛合金设计提供了新的思路，即微纳尺寸的小晶粒随机嵌入粗大晶粒之中形成双峰态晶粒分布的异构材料，较大晶粒和较小晶粒之间的协同变形可以适应局部应力应变的集中，从而有利于实现高应变硬化速率和大塑性。相应地，根据 Hall-Petch 公式，孪生将优先发生在大晶粒中，变形孪晶的出现又为位错运动增加了障碍，这样使得大晶粒可以硬化到小晶粒的屈服点，提升合金的屈服强度^[41]。与此同时，纳米晶粒中难以产生应力诱导马氏体^[40]，可以考虑引入变形孪晶，通过发生 TWIP 效应使得材料保持较好的塑性和加工硬化，同时纳米晶粒也可以进一步提高材料的强度。实际上，减小 β 晶粒尺寸会抑制应力诱导马氏体的产生，从而增加亚稳态 β 钛合金的屈服强度。但是如果 TWIP/TRIP 效应不发生，则合金的拉伸延性可能较差。因此，需要合理地控制晶粒尺寸，利用 TWIP/TRIP 效应，实现亚稳态 β 钛合金强度与塑性的良好匹配。

应力诱导马氏体似乎不受施密特因子的影响，在先发生 TRIP 变形机制的晶粒中，没有孪晶和其他变形产物产生，但是先发生变形孪晶的合金中，随着应变的增加，随后出现了二次应力诱导马氏体和一系列变形产物^[41]。这是由于二次应力诱导马氏体具有比孪晶更大

的启动应力，并且孪晶增殖和长大过程中产生的反复剪切作用会进一步诱导二次马氏体的形成^[42]。因此，可以设计一种初始变形机制为变形孪晶的亚稳态 β 钛合金，在发生孪生变形之后再引入二次应力诱导马氏体，以便在增加材料屈服强度的同时可以提升其塑性^[42]。

3 双孪晶钛合金的力学行为

在体心立方金属和合金中， $\{112\}\langle 111\rangle$ 孪晶是最常见的孪晶体系。相比之下， $\{332\}\langle 113\rangle$ 孪晶体系很少见。自 1971 年在 Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn 合金中发现 $\{332\}\langle 113\rangle$ 孪晶以来， $\{332\}\langle 113\rangle$ 变形孪晶一直被认为是亚稳态 β 钛合金中独特的变形方式。最近，在冲击载荷实验中，bcc 结构 α -Fe 和 Fe 合金中也发现了 $\{332\}\langle 113\rangle$ 孪晶^[43]。发生这一孪晶体系的金属材料有一个共同特征^[44]，即在淬火和变形期间都会经历无扩散相变。例如亚稳态合金中的 $\beta \rightarrow \omega$ 、 $\beta \rightarrow \alpha'$ 的转变，无扩散相变和孪生都和剪切过程有关，但是目前彼此之间的关系还不清楚，仍需开展大量的研究工作进行深入探索，揭示其内在的机理。

大多数情况下，孪晶在晶界处形核。但 Lai 等人^[37]在 Ti-36Nb-2Ta-3Zr 合金中发现，与 β 变形孪晶相邻的应力诱导马氏体变形带最终转变为孪晶而不是 β 基体，这表明 $\{332\}\langle 113\rangle$ 孪晶在马氏体中形核，如图 4 所示。Cho 等人^[38]在 Ti-12Mo 合金中也获得了马氏体辅助孪晶生长的直接证据，发现应力诱导马氏体直接作为 $\{332\}\langle 113\rangle$ 孪晶的形核位点，随着变形继续进行，孪晶逐渐取代马氏体。这也从另一方面解释了激活变形孪晶所需的应力高于激活应力诱导马氏体的应力。因此，应力诱导马氏体一般会与变形孪晶共存于亚稳 β 钛合金中，这更有助于加工硬化率的提高^[8]。研究发现，Ti-12Mo 和 Ti-6Cr-4Mo-2Al-2Sn-1Zr 这 2 个合金在塑性变形过程中都产生了 $\{332\}\langle 113\rangle$ 、 $\{112\}\langle 113\rangle$ 双孪晶体系^[14,18]。如表 1 所示，对发生双孪晶体系的

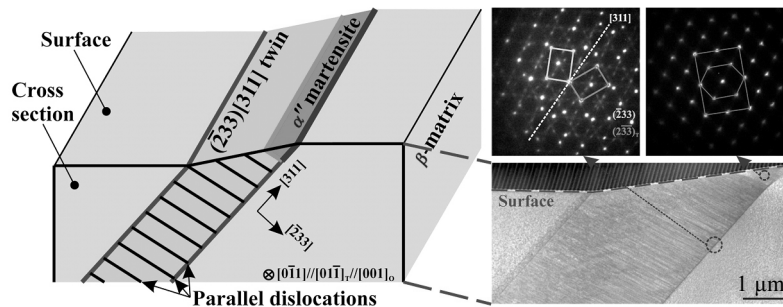


图 4 $\{332\}\langle 113\rangle$ 孪晶形成示意图及 TEM 分析

Fig.4 Schematic diagram and TEM analysis of internal microstructures of $\{332\}\langle 113\rangle$ ^[37]

表 1 双孪晶钛合金相组成、晶粒大小、力学性能统计

Table 1 Phase composition, grain size, and mechanical properties of the double-twins titanium alloys

Alloy composition ($\omega/\%$)	Phase	Grain size/ μm	Yield strength/MPa	Work hardening rate/MPa	Ref.
Ti-10V-3Fe-3Al	Metastable β	136 \pm 8	973	-	[7]
Ti-10V-4Cr-1Al	Metastable β	46	420	1200	[41]
Ti-7Mo-3Cr	Metastable β	20~160	695	1900	[42]
Ti-12Mo	Metastable β	40	490	-	[4]
Ti-25Ta-24Nb (at%)	Metastable β	50	-	-	[47]
Ti-3Al-5Mo-4.5V	Primary α +Metastable β	-	490	620	[33]
Ti-6Cr-4Mo-2Al-2Sn-1Zr	Metastable β	140~180	670	1400	[18]
Ti-13Mo-18Zr	Metastable β	49	800	1500	[6]
Ti-22.4Nb-0.73Ta-2Zr-1.34O	Metastable β	70~100	910	-	[46]

钛合金进行了统计。统计结果表明,其屈服强度远远达不到高强状态。根本原因在于该合金体系塑性变形过程中发生了应力诱导马氏体,产生该马氏体的临界应力范围只有 190~360 MPa^[45],如典型的亚稳态 β 钛合金 Ti-22.4Nb-0.73Ta-2Zr-1.34O 和 Ti-25Ta-24Nb (at%) 等^[46,47],这些材料的屈服强度还达不到 1 GPa。

对于亚稳态 β 钛合金屈服强度较低的问题,除了通过热处理析出 α 相调控变形机制^[48],还可以通过提高马氏体相变的诱发应力或者抑制马氏体相变并激活双孪晶体系协同作用的方式加以解决^[49]。2018 年, Gao 等人^[42]成功设计出双孪晶体系的高强韧钛合金,并且发现其可以提供较高的屈服强度、加工硬化能力、延伸率。在 Gao 等人^[42]设计的钛合金中,初始变形机制为 $\{332\}\langle 113\rangle$ 和 $\{112\}\langle 111\rangle$ 2 个变形孪晶体系,在应变到达 5% 之前,一直没有发生应力诱导马氏体相变。当应变为 5% 时发生了应力诱导马氏体相变,导致后续的塑性变形出现了显著的加工硬化并提升了材料的塑性。有趣的是,该合金体系先发生机械孪晶,而后才发生了应力诱导马氏体^[42]。这显然和应力诱导马氏体辅助 $\{332\}\langle 113\rangle$ 孪晶成核相矛盾^[37,38]。但却和 Ti-10V-4Cr-1Al 合金中发生 TWIP 变形机制的晶粒中,随着应变增加再产生二次应力诱导马氏体的结果相似^[41]。这可能是由于不同合金元素使晶格产生不同程度的畸变,加之其晶粒尺寸范围很大 (20~160 μm),大、小晶粒间不同应变导致了相同的变形产物。同样,在亚稳态 β 钛合金 Ti-13Mo-18Zr 中,抑制了应力诱导马氏体的产生,但却同时激活了 $\{332\}\langle 113\rangle$ 、 $\{112\}\langle 113\rangle$ 2 个孪晶体系,同时还发现了另外一种 $\{5811\}\langle 513\rangle$ 变形孪晶^[6],产生显著的加工硬化现象,大幅度提高材料的屈服强度。该合金塑性变形过程没有发生应力诱导马氏体,只产生了多种体系的孪晶,因此其屈服强度较高,但是塑性相对较低。多种孪晶的相互剪切作用也没有产生二次马氏体^[42],因此马氏体和变形孪晶之间具体的关系还要进一步探索。

4 结语与展望

自 20 世纪 50 年代以来,钛及钛合金在航空航天、军事领域获得了大量的应用。钛合金的应用水平反映了一个国家武器装备的现代化程度,也是其军事水平和军事实力的重要体现。目前中国自主研发的钛合金难以满足航空航天、军事领域越来越高的要求,特别是高强高韧(强度和塑性的良好匹配)的力学性能不足、过高的成本、热加工窗口过窄和对工艺参数敏感等问题是钛合金的研发过程中面临的难题。

亚稳态 β 钛合金具有强度与塑性的良好匹配, TWIP/TRIP 效应为其带来优异的加工硬化性能,有望成为下一代应用型轻质合金。但是,目前亚稳态 β 钛合金的性能仍未达到理想的高强高韧状态,因此有必要进一步研究影响其 TWIP/TRIP 变形机制的因素,通过调控组织结构实现预期的力学性能。

发展成分设计原则或 d 电子合金设计理论等相关的理论模型,实现对钛合金的结构与力学性能的准确预测,不仅对合金微观结构设计和力学性能优化具有重要的指导意义,而且对工程应用中缩短新材料的开发时间和降低其成本也尤为重要。亚稳态 β 钛合金中的变形机制和力学性能紧密相关,其中变形孪晶和应力诱发相变的研究,近年来已取得了显著的进展,但其多种变形机制之间的次序和相互作用及内在机理还没有得到统一的结论,因此理解变形机制间的相互作用及其对性能影响的规律与机理十分重要。同时, Bo-Md 图、相稳定性和变形机制与合金力学性能之间的内在关系还需要进一步的完善,这有助于优化合金性能和开发高性能新型钛合金。

参考文献 References

- [1] Shang Guoqiang(商国强), Zhu Zhishou(朱知寿), Chang Hui (常辉) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2011, 35(2): 286

- [2] Li Zhonghe(李重河), Zhu Ming(朱明), Wang Ning(王宁) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2009, 33(1): 84
- [3] Banerjee D, Williams J C. *Acta Materialia*[J], 2013, 61: 844
- [4] Sun F, Zhang J Y, Marteleur M *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(17): 6406
- [5] Zhang Wangfeng(张旺峰), Huang Xu(黄旭), Li Xingwu(李兴无) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2005(3): 1
- [6] Zhang J, Sun F, Chen Z *et al. Materials Research Letters*[J], 2019, 7: 251
- [7] Ahmed M, Wexler D, Casillas G *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 84: 124
- [8] Chen Bin(陈斌), Sun Wei(孙威), Zhao Jie(赵颀) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2017, 45(1): 111
- [9] Lai Minjie(赖敏杰), Li Jinshan(李金山). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2019, 29(9): 2185
- [10] Yan Chenkan(闫辰侃), Qu Shoujiang(曲寿江), Feng Aihan(冯艾寒) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2019, 43(5): 449
- [11] Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Weidong(曾卫东), Lin Cheng(林成). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2009, 28(6): 51
- [12] Huang C, Zhao Y, Xin S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 693: 582
- [13] Sun F, Zhang J Y, Marteleur M *et al. Scripta Materialia*[J], 2015, 94: 17
- [14] Marteleur M, Sun F, Gloriant T *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 66: 749
- [15] Danard Y, Poulain R, Garcia M *et al. Materialia*[J], 2019, 8: 100 507
- [16] Oh J M, Park C H, Yeom J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 772: 138 813
- [17] Sadeghpour S, Abbasi S M, Morakabati M *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 145: 104
- [18] Ren L, Xiao W, Ma C *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 156: 47
- [19] Morinaga M, Yukawa N, Maya T *et al. Sixth World Conference on Titanium*[C]. Cannes: Edition de Physique, 1988: 1601
- [20] Lütjering G, Williams J C. *Titanium*[M]. Manchester: Springer, 2003: 1
- [21] Brozek C, Sun F, Vermaut P *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 114: 60
- [22] Talling R J, Dashwood R J, Jackson M *et al. Scripta Materialia*[J], 2009, 60: 1000
- [23] Wang C H, Russell A M, Cao G H. *Scripta Materialia*[J], 2019, 158: 62
- [24] Mantri S A, Choudhuri D, Alam T *et al. Scripta Materialia*[J], 2017, 130: 69
- [25] Lai M J, Li T, Raabe D. *Acta Materialia*[J], 2018, 151: 67
- [26] Mantri S A, Choudhuri D, Behera A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 767: 138 397
- [27] Huang Sensen(黄森森), Ma Yingjie(马英杰), Zhang Shilin(张仕林) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(6): 741
- [28] Abdel-Hady M, Hinoshita K, Morinaga M. *Scripta Materialia*[J], 2006, 55(5): 477
- [29] Zhang Jinyong(张金勇), Chen Guanfang(陈冠方), Zhang Shuai(张帅) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(1): 370
- [30] Zhao Bin(赵彬), Wu Jinping(吴金平), Luo Yuanyuan(罗媛媛) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2020, 37(1): 17
- [31] Grosdidier T, Philippe M J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 291: 218
- [32] Grosdidier T, Roubaud C, Philippe M *et al. Scripta Materialia*[J], 1997, 36: 21
- [33] Xue Q, Ma Y J, Lei J F *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34: 2507
- [34] Lee S W, Park C H, Hong J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 813: 152 102
- [35] Sun F, Zhang J Y, Vermaut P *et al. Materials Research Letters*[J], 2017, 5: 547
- [36] Wang W, Zhang X, Mei W *et al. Materials and Design*[J], 2020, 186: 108 282
- [37] Lai M J, Tazan C C, Raabe D. *Acta Materialia*[J], 2016, 111: 173
- [38] Cho K, Morioka R, Harjo S *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 177: 106
- [39] Chen W, Cao S, Kou W *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 170: 187
- [40] Zafari A, Wei X S, Xu W *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 97: 146
- [41] Liliensten L, Danard Y, Brozek C *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 162: 268
- [42] Gao J, Huang Y, Guan D *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 152: 301
- [43] Wang S J, Sui M L, Chen Y T *et al. Scientific Reports*[J], 2013, 3(1): 1086

- [44] Zhang Jinyong(张金勇), Li Jinshan(李金山), Chen Zheng(陈正) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2787
- [45] Ahmed M, Wexler D, Casillas G *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 104: 190
- [46] Yang Y, Wu S Q, Li G P *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58: 2778
- [47] Bertrand E, Castany P, Péron I *et al. Scripta Materialia*[J], 2011, 64(12): 1110
- [48] Yang Dongyu(杨冬雨), Fu Yanyan(付艳艳), Hui Songxiao(惠松骁) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2011, 35(4): 575
- [49] Ma E, Zhu T. *Materials Today*[J], 2017, 20(6): 323

Research Progress on Composition Design, Deformation Mechanism and Mechanical Properties of Metastable β Titanium Alloy

Zhang Chongle, Bao Xiangyun, Zhang Jinyu, Liu Gang, Sun Jun

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: This article introduced the current research progress and theoretical basis of designing the twin induced plasticity (TWIP)/transformation induced plasticity (TRIP) metastable β titanium alloys, and summarized β -grain sizes, yield strength and work hardening capability of the double twined $\{332\}\langle 113\rangle$ and $\{112\}\langle 111\rangle$ metastable β titanium alloys. The application and limitation of combination times (Bo)-d electron orbit energy level (Md) diagram in the design of multi-component titanium alloys were further discussed, especially the effect of different secondary phases (α -phase and ω -phase) on the stability of the matrix β -phase. The factors that influence the deformation mechanisms of TWIP/TRIP metastable β titanium alloys are emphasized in terms of the matrix β phase stability, precipitated phases, β -grain sizes and crystallographic orientations. And the current deficiencies of this field were analyzed. Furthermore, the effect of double twinning mechanisms on the mechanical properties of titanium alloys was briefly discussed as well. Finally, by summarizing the research progress and related issues, this article conveyed the new insights for the development of high-strength and tough titanium alloys.

Key words: metastable β titanium alloy; TWIP/TRIP; double-twins; phase stability; deformation mechanism

Corresponding author: Zhang Jinyu, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82668610, E-mail: jinyuzhang1002@mail.xjtu.edu.cn