

基于应变量耦合的低成本 Ti-Al-V-Fe 合金本构关系

吴晓明^{1,2}, 王 玉¹, 高 斌¹, 苏彦庆²

(1. 西安航天发动机有限公司, 陕西 西安 710100; 2. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 为了获取新型低成本 Ti-Al-V-Fe 合金热成形工艺窗口, 研究了热加工参数为变形温度 875 ~ 1 100 °C、应变速率 0.001 ~ 1 s⁻¹、变形量 70% 的低成本 Ti-Al-V-Fe 合金热变形行为。结果表明: 流变应力与变形温度成反比, 与应变速率成正比, 合金为典型负温度、正应变敏感材料。以热模拟实验数据为依据, 运用多元线性回归方法, 确定了材料常数与应变的函数关系, 建立了基于应变量耦合的 $\alpha + \beta$ 两相区及 β 单相区 Arrhenius 本构方程, 其耦合系数为 0.98, 表明建立的模型在给定任意应变量时可准确预测流变应力。根据热激活能, 判别合金在不同相区软化机制, 单相区为动态回复, 两相区为动态再结晶。

关键词: 低成本钛合金; 热变形行为; 应变量耦合; 本构方程; 热激活能

中图分类号: V463 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374(2020)02-0085-07

Constitutive relationship of low cost Ti-Al-V-Fe alloy based on strain coupling

WU Xiaoming^{1,2}, WANG Yu¹, GAO Bin¹, SU Yanqing²

(1. Xi'an Space Engine Company Limited, Xi'an 710100, China;

2. Harbin Institute of Technology, Haerbin 150001, China)

Abstract: In order to determine the optimal hot deformation process window of the new low-cost Ti-Al-V-Fe alloy, the hot deformation behavior was investigated with the deformation temperature of 875 ~ 1 100 °C, strain rate of 0.001 ~ 1 s⁻¹ and deformation of 70%. The results indicate that the alloy is a typical negative temperature and positive strain sensitive material, the flow stress is inversely proportional to the deformation temperature and positively proportional to the strain rate. Based on the experimental data of thermal simulation, the Arrhenius functional relation between material constant and strain was solved by a multiple linear regression method. The Arrhenius constitutive equations of $\alpha + \beta$ two-phase region and β single-phase region were put forward based on the strain coupling. The coupling correlation coefficient reaches 0.98, which indicates that the established model could accurately predict the flow stress when given any strain. The softening mechanism of the alloy in different phase zones is identified according to the thermal activation energy. The single-phase region is dynamic recovery, and the two-phase region is dynamic recrystallization.

Keywords: low-cost titanium alloy; hot deformation behavior; strain coupling; constitutive equation; thermal activation energy

收稿日期: 2018-12-11; 修回日期: 2019-08-24

基金项目: 国家自然科学基金(51425402, 51331005)

作者简介: 吴晓明(1991—), 男, 硕士, 工程师, 研究领域为钛合金熔模精密铸造

0 引言

钛及钛合金因其高强度、低密度、耐腐蚀等特点,广泛应用于航空航天、船舶等领域^[1-6],在能源、汽车等民用领域,也有巨大的应用潜力,但是与钢铁、铝相比,过高价格成为其大规模应用瓶颈。廉价合金元素替代贵金属元素成为目前研究热点^[7-10],如美国 Timet 公司开发的 Timetal62s 合金、西北有色金属研究院开发的 Ti18Lc 和 Ti12Lc 合金、美国华昌公司开发的 ATI425 合金以及哈工大苏彦庆课题组与云南钛业共同研发的低成本 Ti-Al-V-Fe 合金。

钛合金变形敏感性较高,工艺复杂,变形控制因素多,传统试错模式增加了重复试验量,提高了制造成本。材料流变应力模型通过数值理论模型计算分析加工过程应力场及温度场的变化规律,可预测组织演变规律及缺陷位置,有利于模具设计及改进方案制定,降低试验次数,加快研制进展,降低成本。

1 实验材料及方法

1.1 合金制备

按照设计成分以海绵钛、纯铝、纯钒、铁丝、二氧化钛为原材料进行配料,经过 3 次真空非自耗熔炼制备试样,以达到成分均匀。试样主要化学成分如表 1 所示。

表 1 Ti-6Al-2.5V-1.5Fe-0.15O 合金化学成分

Tab.1 Chemical composition of Ti-6Al-2.5V-1.5Fe-0.15O alloy

单位: %

元素	Al	V	Fe	O	Ti
名义成分	6.000	2.500	1.500	0.15	余量
实际成分	5.651	2.474	1.617	0.21	余量

1.2 热模拟实验

实验设备为 Gleeble-1 500 D,采用真空感应加热,主要参数:升温速率为 10 °C/s;相变点以下变形温度为 875 °C,900 °C,950 °C,相变点以上变形温度为 1 000 °C,1 050 °C,1 100 °C;应变速率为 0.001 s⁻¹,0.01 s⁻¹,0.1 s⁻¹,1 s⁻¹;变形量为 70%。试验结束后立即进行水淬。

1.3 试样尺寸

试样尺寸为 $\phi 6 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$,在其两端加工凹槽储存高温润滑油,以减少摩擦对实验结果的影响。

2 实验结果与讨论

2.1 相变点

为了确定热变形温度设定范围,需要准确测定合金的相变点。金相法、差热分析法、计算法是目前常用的测定方法^[11-12],本文以计算法为参考,差热分析法为主,确定了合金的相变温度。

2.1.1 计算法

计算法以各元素对相变的影响为依据,具体计算方法如下

$$T = 885 + \sum(ab) \quad (1)$$

式中: a 为相变点影响元素含量; b 为相变点影响元素影响值。

表 2 为各元素对于合金相变点的影响值,将表 1 中的化学成分实测值代入式(1),可得相变点为 995.9 °C。

表 2 各元素相变影响值

Tab.2 Effect of chemical composition on phase transition

元素类型	名称	含量/%	影响值
α 相稳定元素	Al	0.0 - 2.0	+14.5 °C/1%
		2.0 - 7.0	+23.0 °C/1%
	N	0.0 - 0.5	+5.5 °C/0.01%
	O	0.0 - 1.0	+2.0 °C/0.01%
β 相稳定元素	H	0.0 - 0.5	-5.5 °C/1%
	Fe	0.0 - 15.0	-16.5 °C/1%
	V	0.0 - 3.8	-13.9 °C/1%
中性元素	Zr	-	-2.0 °C/1%
	Sn	-	-1.0 °C/1%

2.1.2 差热分析法

差热分析法是合金相变点测定常用方法,其通过分析被测试样与标准试样在加热过程中的失重速度的差值,获得热流与温度曲线^[13-14]。图 1 为采用 SDT-Q600 热重分析仪测得合金的 DSC 曲线。 $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ 相转变属于吸热反应,随着温度升高, α 相不断转化为 β 相,这是一个持续转变过程。第一个吸热峰温度区间为 850 ~ 925 °C,与计算法差异较大,其主要与钛合金与坩埚、氮气发生反应有关。第二个吸热峰(975 ~ 1 000 °C)因相变吸热而产生。一般将 DSC 曲线对温度一阶导数的峰值定义为钛合金的 β 相转变点^[13],DSC 曲线一阶导数峰值为 991 °C,与计算法得出的结果接近,可确定合金的相变点为 991 °C。

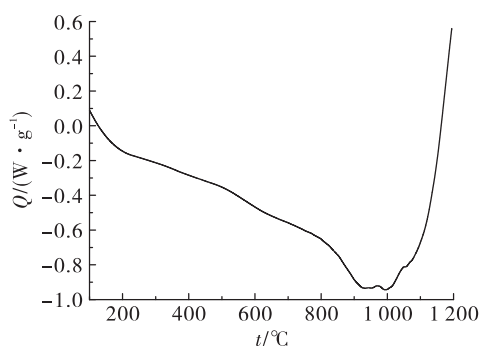


图1 差热分析结果

Fig.1 DSC results

2.2 真实应力应变分析

图2为不同变形温度、应变速率的合金真实应力应变曲线,由图可以看出:合金变形分为非稳态、稳态两个阶段^[15]。变形初期,即 $\varepsilon < 0.5\varepsilon_p$ (峰值应力),流变应力急剧增加,合金呈现非稳态变形特征。当 $0.5\varepsilon_p < \varepsilon < \varepsilon_p$,随着变形程度增加,位错数量急剧增加,组织转变的驱动能量显著增加,有利于动态再结晶及动态回复软化的进行,流动应力增长渐缓。当 $\varepsilon > \varepsilon_p$,合金软化占据主导地位,流变应力出现明显降低。当二者达到平衡时,则达到稳态阶段。

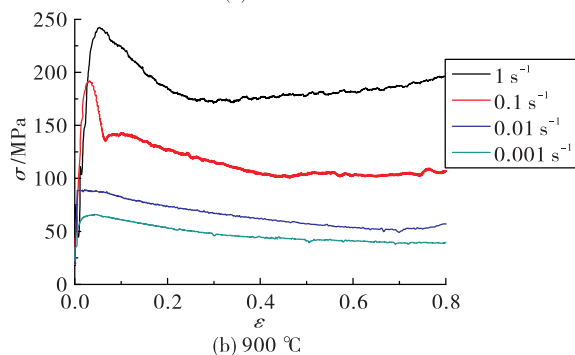
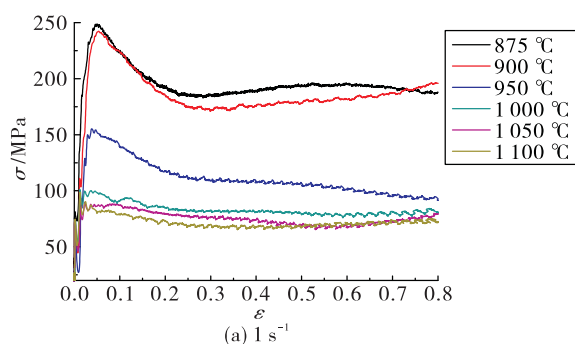


图2 不同变形温度、应变速率的 Ti-6Al-2.5V-1.5Fe-0.15O 合金真实应力应变曲线

Fig.2 True stress-strain curves of Ti-6Al-2.5V-1.5Fe-0.15O alloy under different deformation temperatures and strain rates

流变应力与变形温度、应变速率呈现以下特征:流变应力与变形温度成反比,与应变速率成正比。随着变形温度的提高,再结晶及动态回复驱动力增加,有利于晶粒形核、长大;减小了晶粒以及晶粒间的变形程度,降低了变形阻力,流变应力减小。随着应变速率增加,位错增殖加剧,变形抗力增加,动态再结晶、动态回复时间缩短,软化效果变差,流变应力提高^[16]。

两相区变形(相变点以下变形)以动态再结晶为主,这种方式在达到峰值应力后迅速降低;单相区变形(相变点以上变形)以动态回复为主,这种方式并未出现流变应力骤降,而是以一种相对较低速度缓慢降低。

2.3 建立本构方程

材料的本构方程是利用数学模型描述流变应力与应变速率和变形温度等热变形工艺参数的函数关系,本构方程为

$$\sigma = f(T, \varepsilon, \dot{\varepsilon}, C, S) \quad (2)$$

式中: σ 为应力; T 为变形温度; $\dot{\varepsilon}$ 为应变速率; ε 为应变。

当应力水平较高时,即 $\sigma > 1.2/\alpha$,应变速率使用指数型方程描述,表达式为

$$\dot{\varepsilon} = \sigma^n \quad (3)$$

当应力水平较低时, $\sigma < 0.8/\alpha$,应变速率使用幂函数型方程描述,表达式为

$$\dot{\varepsilon} = \sigma^n \exp(\beta\sigma) \quad (4)$$

Sellars 和 Mcgertag 等人^[17]综合式(3)和式(4),提出了含有热激活能 Q 的双曲正弦函数 Arrhenius 本构方程

$$\dot{\varepsilon} = A [\sinh(\alpha\sigma)]^{n_1} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

式中: n_1 为应力指数; A 为材料常数; R 为阿伏伽德罗常数; Q 为热激活能。

Zener 和 Hollomon 等人^[18]提出了温度补偿速度 Z 参数,并通过试验验证 Z 参数的影响,该模型考虑变形条件的影响,拓展原有方程的使用范围,成为目前应用最为广泛的流变应力模型,表达式为

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = A \sinh(\alpha\sigma)^n \quad (6)$$

为了表征应变速率和温度的影响,可将式(5)和式(6)结合,导出

$$\sigma = \frac{1}{\alpha} \ln \{ (Z/A)^n + [(Z/A)^{2/n} + 1]^{1/2} \} \quad (7)$$

对于材料常数 A 、热激活能 Q 、应力指数 n 可通过以下步骤完成。

当变形温度一定时,对式(3)和式(4)两边取自然对数,可得

$$\ln \varepsilon = \ln A + n \ln \sigma \quad (8)$$

$$\ln \varepsilon = \ln A + \beta \sigma \quad (9)$$

对式(5)求导、变形,即可求解热激活能

$$Q = R \cdot \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln \sinh(\alpha \sigma)_T} \cdot \frac{\partial \ln \sinh(\alpha \sigma)}{\partial (1/T)} \quad (10)$$

对式(6)取自然对数,可得

$$\ln Z = \ln A + n \sinh(\alpha \sigma) \quad (11)$$

以应变量为 0.45 为例,流变应力如表 3 所示,计算求解过程如图 3 所示,将复杂应力应变问题转化为 Z 参数模型中的 A, α, n 及 Q 常数的求解。

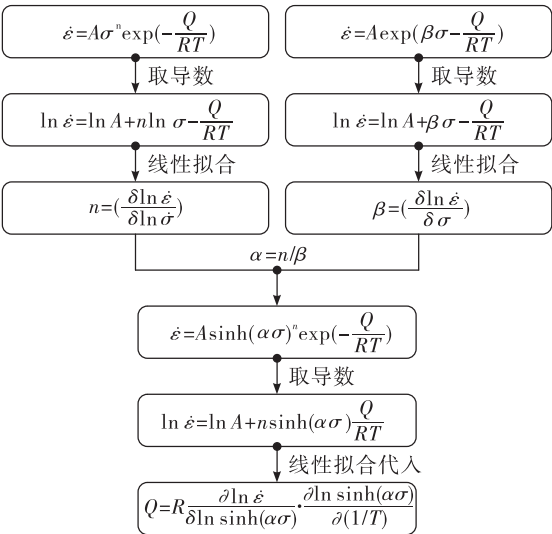


图 3 本构方程求解流程

Fig. 3 Solving procedure of constitutive equation

表 3 应变量为 0.45 时不同应变条件下的流变应力

Tab. 3 True stress under the strain of 0.45 and different deformation conditions

应变速率/ s^{-1}	变形温度/ $^{\circ}C$					
	875	900	950	1 000	1 050	1 100
0.001	50.68	43.60	35.59	33.06	31.53	29.43
0.010	73.31	68.55	51.75	41.12	37.42	36.39
0.100	109.86	102.12	77.18	64.30	53.68	49.61
1.000	192.91	179.12	107.36	81.40	70.40	67.64

图 4 为不同应变速率下流变应力 σ 与 $T/1\ 000$ 之间的关系,两相区与单相区呈现明显不同的曲线特征,因此需要分相区分析。

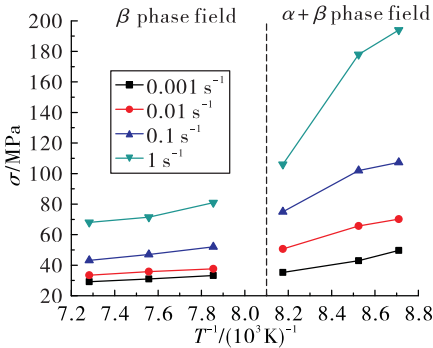


图 4 稳态应力与变形温度关系

Fig. 4 Relationship between steady state stress and deformation temperature

根据式(8)和式(9),绘制相应的 $\ln \varepsilon, \ln \sigma, \ln \varepsilon$ 和 σ ,最小二乘法线性回归得图 5(a)和图 5(b)。两相区: $n=5.435\ 61, \beta=0.062\ 783, \alpha=0.0112\ 84$;单相区: $n=7.550\ 78, \beta=0.155\ 09, \alpha=0.020\ 511$,相关系数 R 大于 0.95,表明拟合良好。

将 α 代入 $\sinh(\alpha \sigma)$,绘制 $\ln \varepsilon - \ln \sinh(\alpha \sigma)$ 以及 $\ln \sinh(\alpha \sigma) - T^{-1}$ 散点图,线性拟合结果如图 5(c)和图 5(d)所示,两相区: $n_1=4.040\ 277, n_2=1.105\ 025, Q=371\ 187.4\ kJ/mol$;单相区: $n_1=5.976\ 323, n_2=0.419\ 398, Q=202\ 110.3\ kJ/mol$ 。

利用式(11)计算 Z 常数,同时绘制 $\ln Z$ 与 $\ln \sinh(\alpha \sigma)$ 曲线,根据其斜率及与纵坐标交接值可得材料常数,两相区 $n=3.791\ 93, \ln A=33.972\ 93$;单相区 $n=5.711\ 09, \ln A=18.371\ 56$ 。其拟合结果如图 5(e)和图 5(f)所示,两相区的相关系数为 0.974,而单相区相关系数为 0.986,表明双曲正弦模型可用于描述合金高温变形行为。

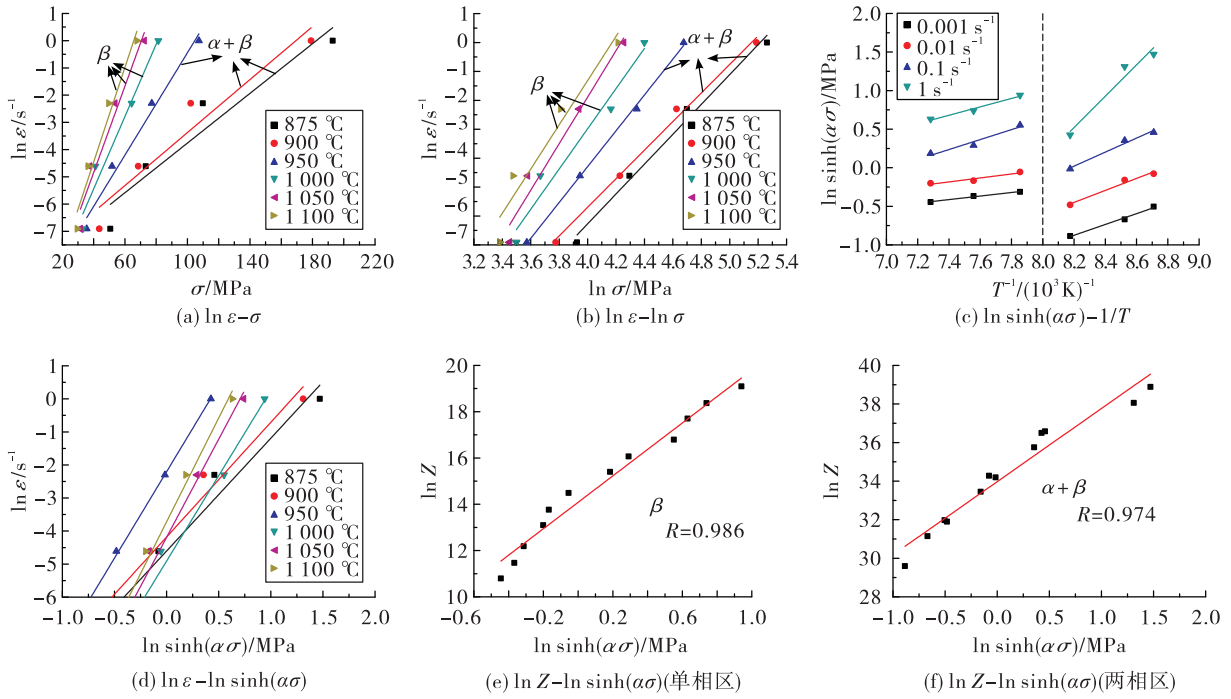


图5 应力与应变率、温度之间拟合关系

Fig. 5 Fitting relationships between stress and temperature, stress and strain

通过以上计算可求得应变量为 0.45 的应力 - 应变关系方程

$$\varepsilon = e^{18.37} (\sinh(0.021\sigma))^{5.71} \exp\left(-\frac{202110}{RT}\right) \quad (12)$$

$$\varepsilon = e^{33.97} (\sinh(0.011\sigma))^{3.79} \exp\left(-\frac{371187}{RT}\right) \quad (13)$$

两相区模型

$$\alpha = 0.01609 + 0.00488\varepsilon + 0.00899\varepsilon^2 + 0.02175\varepsilon^3 - 0.0509\varepsilon^4$$

$$n = 5.85 + 7.17\varepsilon - 22.51\varepsilon^2 + 7.21\varepsilon^3 + 12.811\varepsilon^4$$

$$Q = 182162 + 417126\varepsilon - 34372\varepsilon^2 - 2.6692 \times 10^6 \varepsilon^3 + 2.96531 \times 10^6 \varepsilon^4 \quad (14)$$

$$\ln A = 13.19 + 33.85\varepsilon + 40.28\varepsilon^2 - 364.25\varepsilon^3 + 374\varepsilon^4$$

单相区模型

$$\alpha = 0.01593 + 0.01066\varepsilon - 0.097\varepsilon^2 + 0.0402\varepsilon^3 - 0.0545\varepsilon^4$$

$$n = 5.99 + 9.94\varepsilon - 43.165\varepsilon^2 + 51.65\varepsilon^3 - 15.72\varepsilon^4$$

$$Q = 2810768.6 - 593896.2\varepsilon - 2.59 \times 10^6 \varepsilon^2 - 5.50 \times 10^6 \varepsilon^3 + 3.07 \times 10^6 \varepsilon^4 \quad (15)$$

$$\ln A = 21.24 - 49.63\varepsilon + 194.63\varepsilon^2 -$$

$$353.88\varepsilon^3 + 192.05\varepsilon^4$$

2.4 基于应变率耦合的本构模型分析

双曲本构方程中并未包含应变量的影响,使用范围较窄。本文以热压缩模拟实验和本构方程建立步骤为依据,求得不同应变下 ($\varepsilon = 0.05 \sim 0.55$, 间隔为 0.05) 的材料常数,建立了应变率耦合的本构模型。

Pilehva F, Char R^[19-20] 采用四次多项式成功拟合多种合金的真实应力-应变关系。本文借鉴其研究方法,采用四次多项式线性回归方法,获得材料常数、应变关系,表 4、表 5 为试验结果,图 6 为各

材料常数与应变关系,其中各参数拟合误差系数 R 为 0.97 ~ 0.99。将上述材料常数计算结果代入式(7),即可得到应力应变关系,该方程的耦合系数为 0.98,表明此方程预测效果良好。

表 4 β 相区材料常数回归结果

Tab.4 Regression results of material constants on β phase

项目	α	n	$Q/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln A$
B_0	0.015 93	5.990 02	281 076.86	21.245 98
B_1	0.010 66	9.935 60	-593 896.2	-48.638 10
B_2	-0.097 00	-43.165 93	$2.593 51 \times 10^6$	194.625 10
B_3	0.040 42	51.654 25	$-5.502 99 \times 10^6$	-353.882 10
B_4	-0.054 50	-15.718 88	$3.069 59 \times 10^6$	192.048 95

表 5 $\alpha + \beta$ 相区材料常数回归结果

Tab.5 Regression results of material constants on $\alpha + \beta$ phase

项目	α	n	$Q/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln A$
B_0	0.016 09	5.850 74	182 162.59	13.186 68
B_1	0.004 88	7.168 38	417 126.08	33.891 48
B_2	0.008 99	-22.510 08	-34 372.471	40.079 42
B_3	0.021 75	7.213 65	$-2.666 92 \times 10^6$	-364.247 49
B_4	-0.050 90	12.813 61	$2.965 31 \times 10^6$	374.062 47

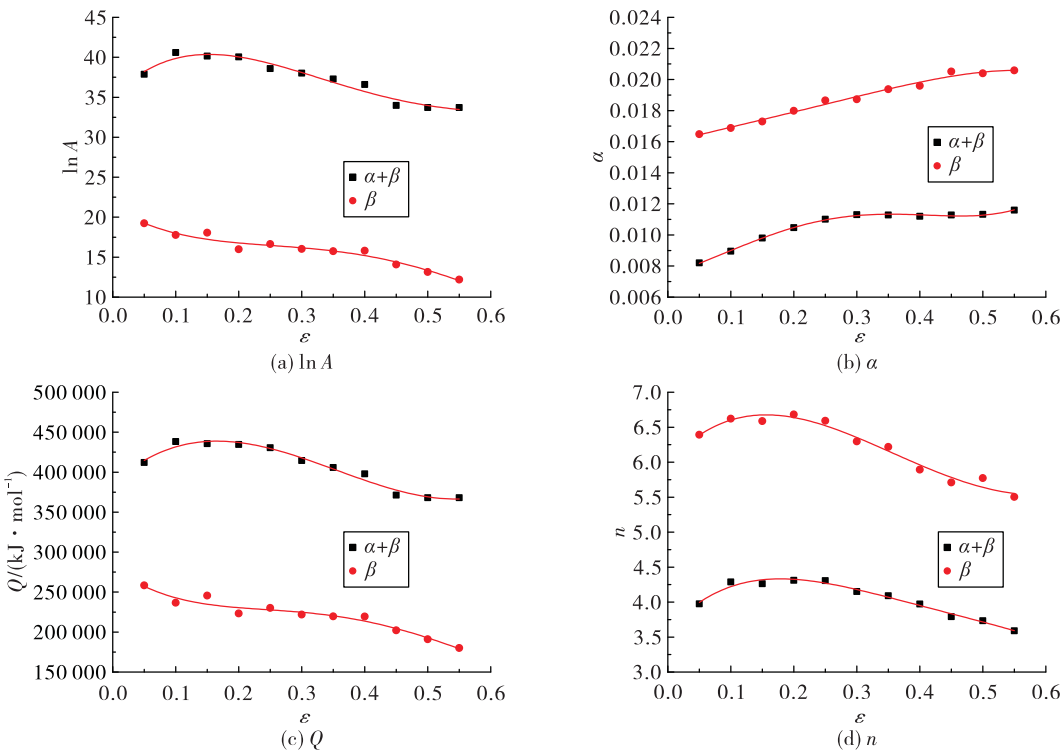


图 6 材料常数与应变关系

Fig.6 Relationship between material constants and strain

2.5 热激活能

热激活能显著影响变形速度,从而影响合金软化机制。材料热激活能与自身激活能数值相近时,动态回复占据主导地位,当变形激活能远大于自扩散激活能时,以动态再结晶为主^[21]。

上述结果显示,两相区、单相区热激活能分别为 398 kJ/mol, 211 kJ/mol, 而纯钛热激活能 169 kJ/mol, 结合真实应力应变曲线特征,可推断两相区软化机制为动态再结晶,而单相区为动态回复。因此两相区变形为该合金最佳工艺窗口。

3 结论

1) 流变应力与变形温度呈反比,与应变速率呈正比,合金为典型负温度、正应变敏感材料。

2) 基于热压缩试验数据,计算材料的热激活能,通过热激活能数据,判别不同相区的软化机制,两相区软化机制为动态再结晶,单相区为动态回复。

3) 基于实验数据,通过理论计算建立了基于应变耦合的 $\alpha + \beta$ 两相区及单相区 Arrhenius 本构方程,两相区变形为最佳变形工艺窗口。

参考文献:

- [1] 刘全明,张朝晖,刘世锋,等. 钛合金在航空航天及武器装备领域的应用与发展[J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(3):1-4.
- [2] 石玉峰,江河,刘振球. 钛技术与应用[M]. 西安:陕西科学技术出版社,1990:147.
- [3] 庾晋,周洁. 金属钛的性能、发展与应用[J]. 南方金属, 2004(1):17-23.
- [4] 朱知寿. 我国航空用钛合金技术研究现状及发展[J]. 航空材料学报, 2014, 34(4):44-50.
- [5] 许晓勇,赵世红,王召. 轻质钛合金喷管在氢氧发动机上的应用研究[J]. 火箭推进, 2016, 42(4):1-6.
XU X Y, ZHAO S H, WANG Z. Application of lightweight titanium alloy nozzle in LOX-LH₂ rocket engine[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2016, 42(4):1-6.
- [6] 吴晓明,王玉,郭蓓,等. 钛合金裂纹产生原因及改进工艺[J]. 火箭推进, 2019, 45(6):78-83.
WU X M, WANG Y, GUO B, et al. The research on defect analysis of titanium alloy and improved process[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2019, 45(6):78-83.
- [7] 朱知寿,商国强,王新南,等. 低成本高性能钛合金研究进展[J]. 钛工业进展, 2012, 29(6):1-5.
- [8] 冯秋元,佟学文,王俭,等. 低成本钛合金研究现状与发展趋势[J]. 材料导报, 2017, 31(9):128-134.
- [9] 赵永庆,李月璐,吴欢,等. 低成本钛合金研究[J]. 稀有金属, 2004, 28(1):66-69.
- [10] 葛鹏. 陆军用低成本钛合金发展现状[C]//第六届海内外中华青年材料科学技术研讨会暨第十五届全国青年材料科学技术研讨会论文集. 西安:西北有色金属研究院, 2015.
- [11] 王松茂,白新房,朱波,等. 钛合金相变点概述[J]. 西安文理学院学报(自然科学版), 2017, 20(4):92-96.
- [12] 李玉涛,耿林,徐斌,等. TC11 钛合金相变点的测定与分析[J]. 稀有金属, 2006, 30(2):231-234.
- [13] 田飞,曾卫东,马雄,等. 物理分析法与金相法测定 BT25 钛合金相变点[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(5):1-5.
- [14] 陈绍楷,田弋纬,常璐,等. 钛合金 $\alpha + \beta/\beta$ 转变温度测定的金相法与差热分析法对比研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(11):1916-1919.
- [15] 罗皎,李淼泉,李宏,等. TC4 钛合金高温变形行为及其流动应力模型[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(8):1395-1401.
- [16] 王静怡. 高强高导 Cu-Cr-Zr 合金的热变形行为研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2013.
- [17] SELLARS C M, MCLEGGART W J. On the mechanism of hot deformation[J]. Acta Metallurgica, 1966, 14(9):1136-1138.
- [18] ZENER C, HOLLOMON J H. Effect of strain rate upon plastic flow of steel[J]. Journal of Applied Physics, 1944, 15(1):22-32.
- [19] PILEHVA F, ZAREI-HANZAKI A, GHAMBARI M, et al. Flow behavior modeling of a Ti - 6Al - 7Nb biomedical alloy during manufacturing at elevated temperatures[J]. Materials & Design, 2013, 51:457-465.
- [20] CHAI R X, GUO C, YU L. Two flowing stress models for hot deformation of XC45 steel at high temperature[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 534:101-110.
- [21] 董纪. 热处理工艺对 25CrMo₄V 超高强度钢组织及碳化物演变的影响[D]. 天津:天津大学, 2017.