

Ti-6Al-4V 富氧层生长规律及对疲劳性能的影响

刘运玺^{1,2,3}, 陈 玮¹, 刘 杰⁴, 李志强^{1,2,3}, 姚 罡¹, 韩秀全^{1,2,3}

- (1. 中国航空制造技术研究院, 北京 100024;
2. 塑性成形技术航空科技重点实验室, 北京 100024;
3. 数字化塑性成形技术及装备北京市重点实验室, 北京 100024;
4. 空军驻华北地区军事代表室, 北京 100013)

[摘要] 研究了 Ti-6Al-4V 合金在 900℃、930℃ 和 960℃ 下富氧 α 层显微组织和显微硬度的变化及对疲劳行为的影响。在热暴露 0.5~24h 时间内, 富氧层中的 α 相含量远高于基体内部, 其晶粒尺寸也发生长大现象。随着热暴露温度的升高和时间的延长, 富氧 α 层的厚度增大, 氧的固溶强化作用使其显微硬度明显升高。显微硬度随着深度的增加逐渐下降, 在表面 200 μm 以下趋于稳定。热暴露后疲劳试样表面的富氧层造成疲劳裂纹萌生模式发生改变, 由单裂纹源刻面萌生模式变为多裂纹源表面萌生, 裂纹萌生阶段寿命与总寿命均大幅降低。

关键词: Ti-6Al-4V; 富氧层; 显微硬度; 高周疲劳; 热暴露

Evolution of Oxygen-Rich Layer and Its Effect on Fatigue Property of Ti-6Al-4V

LIU Yunxi^{1,2,3}, CHEN Wei¹, LIU Jie⁴, LI Zhiqiang^{1,2,3}, YAO Gang¹, HAN Xiuquan^{1,2,3}

- (1. AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China;
2. Aeronautical Key Laboratory for Plastic Forming Technologies, Beijing 100024, China;
3. Beijing Key Laboratory of Digital Plasticity Forming Technology and Equipment, Beijing 100024, China;
4. The Military Representative of PLA Air Force in North China, Beijing 100013, China)

[ABSTRACT] The microstructure and microhardness of Ti-6Al-4V α -case which experiences thermal exposure at 900℃, 930℃ and 960℃ are investigated. After thermal exposure of 0.5–24h, the volume fraction of α is much higher in α -case than in sample interior, and the grains grow larger comparing with the original material. The α -case thickness increases with time and temperature increasing. Due to the strengthening effect of oxygen, the microhardness of α -case thickness also increases. The microhardness value decreases from the surface to the interior of the sample, and it becomes stable below 200 μm . The α -case on the fatigue sample induces a multi-site fatigue crack initiation mode, which leads to a significant deterioration of fatigue life.

Keywords: Ti-6Al-4V; Oxygen-rich layer; Microhardness; High cycle fatigue; Thermal exposure

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2018.11.074

Ti-6Al-4V 合金具有良好的综合性能, 其应用范围在所有钛合金中最为广泛, 包括航空航天、石油化工、车辆工程等领域^[1-6]。钛与氧的亲合力非常好, Ti-6Al-4V 在空气中会迅速与氧发生反应, 表面很快形成一层致密稳定的氧化物(TiO_2) 薄膜。在高温环境下, 氧化物可以将金属表面与环境隔离, 因此可以减缓进一步的氧化反应并减少金属的消耗^[7-8]。然而, 钛合金表面的氧化会降低零件的承载面积, 限制其在使用温度下能够保持完整性的时间。

在氧化膜下, 氧原子固溶在钛合金内, 形成富氧 α 层(α -case)。由于氧是 α 稳定元素, 富氧层中较高的

氧含量使 α 相比例升高^[8-9] 并且氧对钛合金有固溶强化作用^[10-11]。此外, 富氧 α 相是一种脆性相, 其硬度高但塑性低, 很多研究显示了钛合金表面的富氧层会降低材料的塑性^[12-14]、蠕变^[15-16] 以及疲劳性能^[17-18]。

钛合金富氧 α 层的形成属于热激活行为, 主要受温度和保温时间的影响, 且主要受温度因素控制。目前针对各类钛合金表面氧化行为及富氧层的研究主要集中在钛合金服役温度(650℃) 以下, 但钛合金构件一般在更高的温度条件下成形, 富氧层在高温铸造、锻造、热成形中均可形成, 并对合金性能产生重要影响, 而针对钛合金热加工温度范围内形成的氧化层和富氧层的报

道较少。本文着重研究了 Ti-6Al-4V 合金在分别经历 900℃、930℃、960℃ 热暴露后富氧层厚度与显微组织变化,以及材料表面显微硬度变化。此外,针对富氧层对疲劳裂纹萌生模式与寿命的影响进行讨论。

1 材料与试验方法

本试验采用 25mm 厚 Ti-6Al-4V 合金轧板,化学成分如表 1 所示。通过显微组织定量分析软件 ImageJ 测量发现,显微组织由约 85% 的初生 α 相与 15% 的 α 相转变组织组成(图 1),通过截线法测量多个位置,取平均值得出初生 α 相晶粒平均尺寸约为 12 μm ,其长轴与轧制方向平行。

采用电火花线切割切取 18 个尺寸为 10 \times 8 \times 5 (mm) 试样,经过磨制、抛光、清洗、干燥后置于箱式空气热处理炉中加热到不同温度(900℃、930℃、960℃)并保温不同时间(0.5h、1h、2h、4h、12h、24h),保温后采用空冷的方式进行冷却。金相试样采用传统方法制备,采用光学显微镜(Leica DMI 5000M)观察显微组织并采用扫描电子显微镜 SEM-EDS (Zeiss Supra-55) 分析氧的扩散深度与不同相中的氧含量。

金相试样制备后,对其横截面在 TUKON-2500 显微硬度仪上进行显微硬度(HV)测量,采用正棱锥金刚石压头,从表面向基体内部每隔一定距离进行打点,载荷为 100g,保压时间为 10s,每个试样测试 5 个点以上。

在 Ti-6Al-4V 合金轧板上的同一位置,沿轧向线切割切取两组圆棒,第一组圆棒加工轴向高周疲劳试样,随后在空气中进行 900℃/2h 的热处理,使其表面形成氧化层;第二组为对比组,先进行同样的热处理,然后再进行疲劳试样加工,疲劳试样图纸如图 2 所示。按照国标 GB/T 3075-2008《金属材料疲劳试验轴向外力控制方法》进行轴向疲劳试验,疲劳试验的载荷通过应力水平来控制,疲劳测试在 Zwick Roell Amsler 100 HFP-5100 疲劳试验机上进行,加载频率 100Hz,应力比为 $R=0.1$,疲劳寿命超出 1×10^7 则终止试验。疲劳试验完成后,通过场发射 SEM 对疲劳断口进行微观分析。

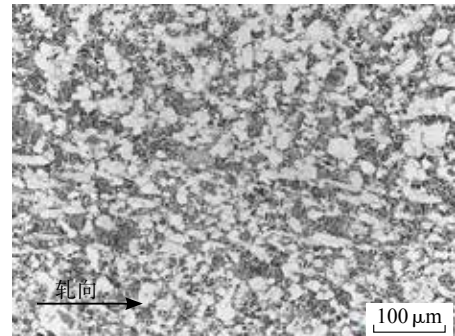
2 试验结果与讨论

2.1 富氧层厚度与显微组织分析

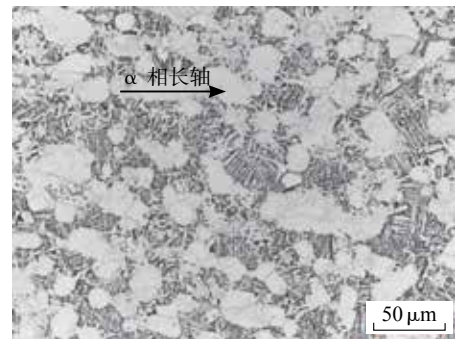
图 3 为 Ti-6Al-4V 合金分别在 900℃、930℃ 和 960℃ 氧化 2h 与 12h 后的剖面组织形貌,图 4 为富氧层显微组织高倍图像,富氧层沿着样品表面分布均匀且厚度相近,与 Ti-6Al-4V 基体之间有较为明显的界面。由于氧是 α 稳定元素,富氧层中的氧含量远远大于内部组织,因此,富氧层中 α 相含量远远高于基体内部,且其晶粒尺寸也大于基体内部的初生 α 相,富氧层仅在

表1 Ti-6Al-4V合金的化学成分(质量分数) %

| 元素 | Al | V | O | C | N | Fe | H | Ti |
|----|------|------|------|-------|--------|------|--------|----|
| 占比 | 6.38 | 4.09 | 0.20 | 0.025 | 0.0031 | 0.17 | 0.0010 | 其余 |



(a) 低倍



(b) 高倍

图1 Ti-6Al-4V板材原始显微组织

Fig.1 Microstructure of the as-received Ti-6Al-4V plate

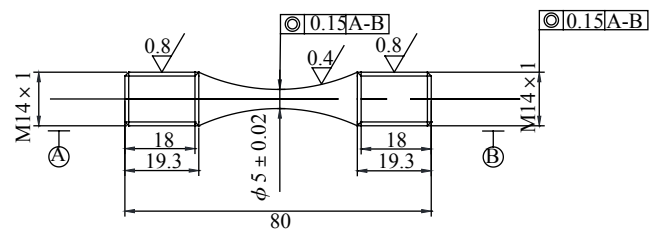


图2 疲劳试样尺寸图

Fig.2 Drawing of the fatigue sample size

晶界处存在 β 相。

通过 EDS 能谱从表面向内部进行 O 元素线扫描分析来确定各温度和保温时间条件下富氧层的深度,氧含量 EDS 线扫描如图 5 所示。富氧层深度与温度/时间的关系如图 6 所示。与氧化层生长规律相似,随着温度的升高与氧化时间的延长,富氧层深度增大。在 900℃ 条件下,富氧层深度从 0.5h 的 22.3 μm 增加到了 24h 的 100.6 μm ,厚度 d 与时间 t 可用对数函数表示,其拟合方程为: $d=21.2\ln t+33.4$; 在 930℃ 条件下,富氧层深度从 0.5h 的 28.4 μm 增加到了 24h 的 132.6 μm ,氧的扩散速

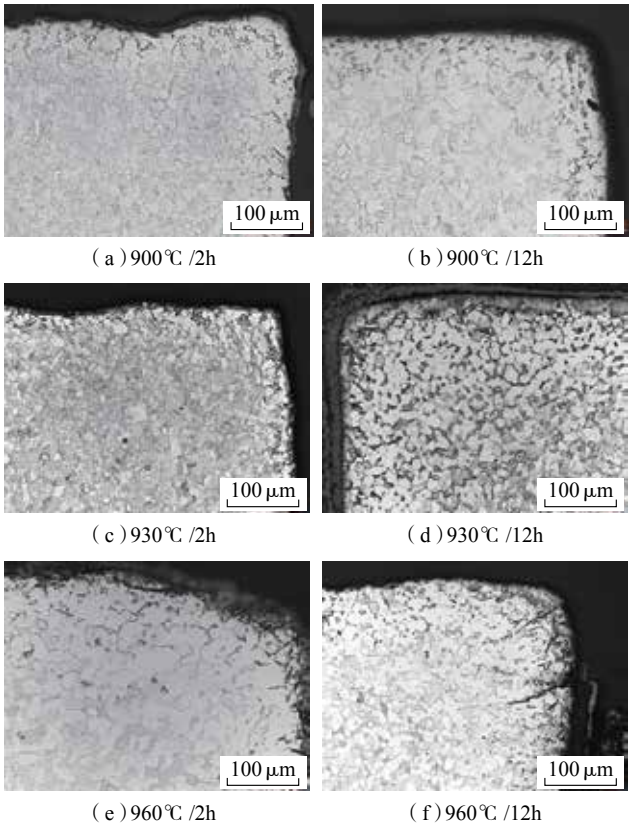


图3 Ti-6Al-4V合金热暴露后剖面金相显微组织

Fig.3 OM microstructure of Ti-6Al-4V after thermal exposure

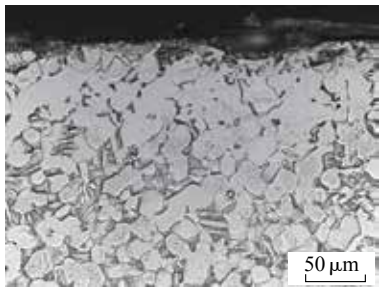


图4 富氧层显微组织 (930°C/6h)

Fig.4 OM microstructure of α-case (930°C/6h)

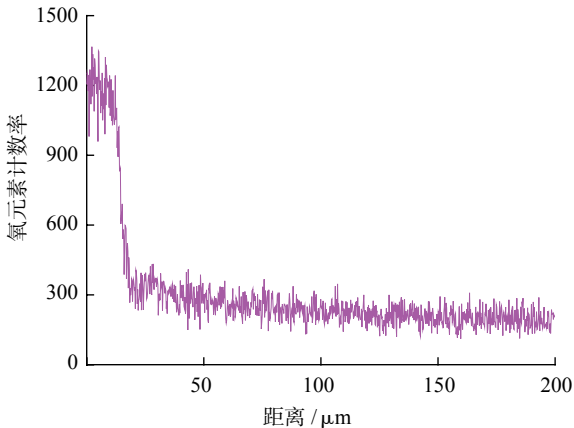


图5 氧含量EDS线扫描 (900°C/0.5h)

Fig.5 EDS line scan of O at 900°C/0.5h

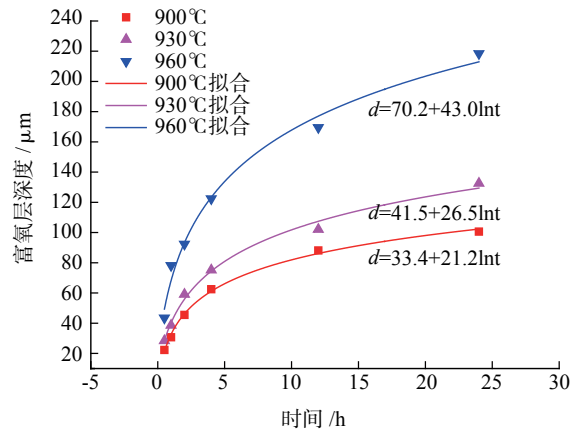


图6 Ti-6Al-4V富氧层深度与热暴露时间的关系

Fig.6 Relation of Ti-6Al-4V α-case depth vs. thermal exposure time

率稍快于 900°C 条件下,富氧层深度与时间仍然较好地遵循了对数函数,其拟合方程为: $d=26.5\ln t+41.5$,但预测曲线在 24h 处与测量值有一定偏离,说明在热暴露时间较长以后,氧扩散深度大于预测值;在 960°C 条件下,富氧层深度的增长速率远远大于 930°C 条件下,富氧层深度从 0.5h 的 43.5 μm 增加到了 24h 的 218.4 μm,其拟合方程为: $d=43.0\ln t+70.2$,在 0.5~12h 内预测值与测量值符合较好,而 24h 的测量值超出预测值较多,可能是由于在 960°C 时合金内部约有 50% 的 β 相,而 O 在 β 相中的扩散速率远远大于在 α 相中^[1]。

2.2 富氧层显微硬度分析

分别对 900°C(图 7(a)),930°C(图 7(b)),960°C(图 7(c))温度条件下,对保温 0.5~24h 的样品横断面从表面向内部进行了显微硬度分布测量,测量起点距富氧层表面 20 μm 处,各测试点间距为 40 μm。

由于合金的表层固溶了大量的氧,固溶强化作用使其硬度明显高于基体内部。氧浓度随着深度的增加而减小,因此显微硬度也随之减小。与图 5 中氧含量的分布类似,在表面处硬度也有一个较为急剧的下降,随后下降平缓,距离表面 200 μm 以下硬度趋于稳定。此外,相同温度条件下,显微硬度随保温时间的增加而增大。例如,在 900°C 保温 0.5h 后,第一个点的硬度值为 429HV,而第二个降为 349HV,之后各点硬度值下降缓慢;在 900°C 保温 24h 后,第一个点的硬度值为 624HV,而第三个点则降为 436HV,之后各点硬度值趋于稳定(图 7(a))。对比图 7(c)可以看出,960°C 条件下显微硬度整体升高,直到距离表面 200 μm 深度以下硬度值才趋于稳定,而图 7(a)中深度为 100 μm,图 7(b)中深度为 150 μm。对比之前得到的氧扩散层深度与氧化温度/时间的关系(图 6)可知,富氧 α 层中的氧含量与显微硬度值有较好的对应关系,显微硬度值随着富氧

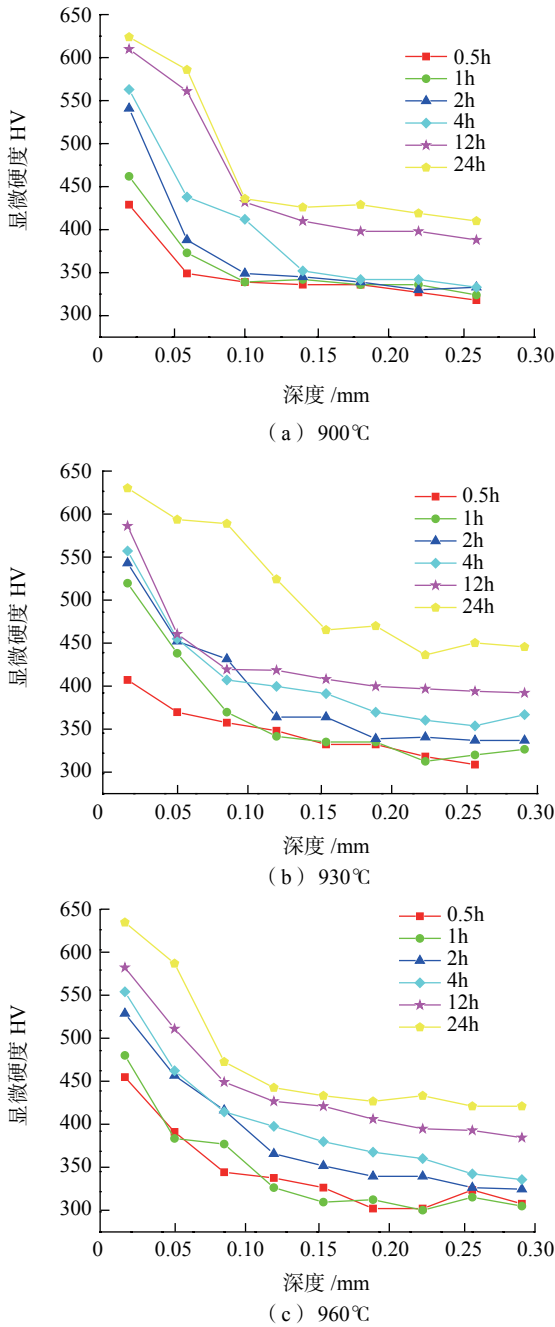


图7 Ti-6Al-4V合金不同温度下显微硬度与富氧层深度的关系
Fig.7 Relationship between microhardness and oxygen-rich layer depth of Ti-6Al-4V exposed at deferent temperatures

α 层中的氧含量的增加而增大,通过显微硬度测量的方法可以较准确地得出 Ti-6Al-4V 合金热暴露后富氧层的深度变化。

2.3 富氧层对疲劳寿命与裂纹萌生模式的影响

热暴露组和对比较组的疲劳 $S-N$ 曲线如图 8 所示。将试验数据按照升降法进行配对处理,计算中值疲劳强度,即存活率为 50% 的疲劳强度:

$$S_{50} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^m v_i s_i \quad (1)$$

式中, S_{50} 是存活率为 50% 的中值疲劳强度; n 是有效试样数量; m 是应力水平的级数; v_i 是第 i 级应力水平下有效的试验次数; s_i 是第 i 级应力水平。

由上述公式计算得到的热暴露组和对比较组的中值疲劳极限分别为 256MPa 和 430MPa,热暴露组材料的中值疲劳极限与对比较组试样相比有大幅度下降。由图 8 (a) 可知, Ti-6Al-4V 合金经过热暴露后,相同应力水平下疲劳寿命的分散性较大,表现为一部分试样的疲劳寿命超出 1×10^7 周次,而另一部分试样的疲劳寿命则集中在 1×10^5 周次附近,相差两个数量级。

在应力比 $R=0.1$ 的条件下,轴向高周疲劳试样在循环加载过程中只受拉应力,疲劳断口上下两部分没有接触磨损,断口原始形貌特征得以保留。对比较组试样断口具有典型的高周疲劳断口特征,具有清晰的河流状扩展纹路和疲劳条纹,整个断口分为裂纹源区、稳定扩展区和瞬断区 3 个区域,大部分试样疲劳裂纹萌生在试样表面,且只有一个裂纹源区。图 9 (a) 显示了其中一个试

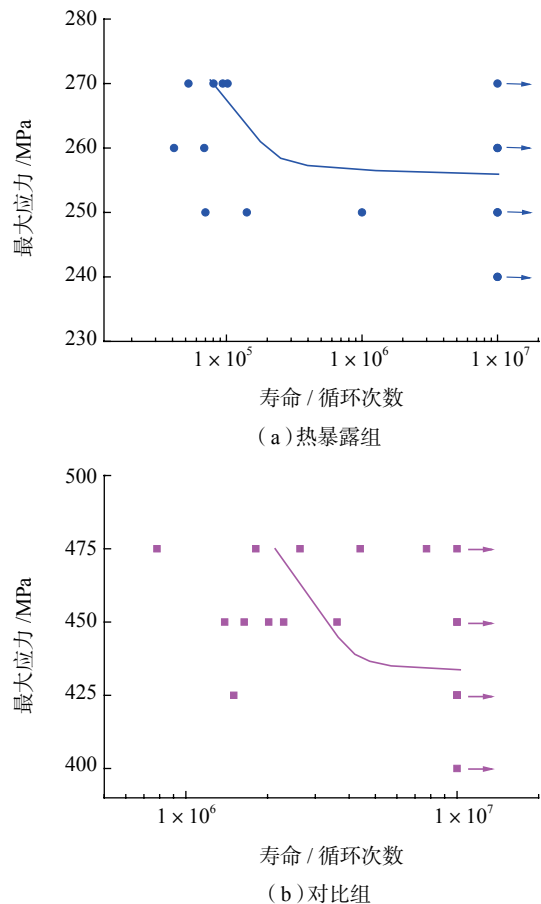


图8 Ti-6Al-4V合金热暴露组和对比较组疲劳 $S-N$ 曲线
Fig.8 Fatigue $S-N$ curves of thermal exposure samples and comparison samples

样的断口形貌,其裂纹源区如图9(b)所示,具有光滑平整的多个裂纹萌生刻面(最大应力 $\sigma_{max}=450\text{MPa}$,疲劳寿命 $N_f=3609500$)。

热暴露组试样的疲劳断口形貌与对比组试样相比具有明显差别,试样疲劳裂纹萌生和扩展的模式发生改变,由单源刻面萌生转变为多源表面萌生(图10(a)中箭头所示)且裂纹迅速扩展至内部,造成试样疲劳寿命显著降低图10($\sigma_{max}=375\text{MPa}$, $N_f=33000$)。在这几个裂纹源区没有发现疲劳刻面这一典型特征^[19],这可能是由于较脆的表面富氧层导致裂纹萌生阶段很短暂,裂

纹迅速进入试样内部形成稳定扩展的疲劳条纹区域,疲劳条纹清晰可见,具有与对比组疲劳试样断口扩展区相似的特征。对于钛合金高周疲劳来说,疲劳裂纹萌生阶段通常占据大部分寿命(可达90%以上),热暴露后试样表面富氧层硬度高、塑性差,容易产生裂纹,因此大大缩短了裂纹萌生过程,造成疲劳寿命大幅下降。瞬断区所占比例相比对比组的试样大幅度减小(图10(c)),在其靠近外表面有多个二次裂纹(图10(d)),这些裂纹应当是疲劳测试早期形成的,说明表面富氧层更容易产生裂纹,但是仅有一个主裂纹扩展造成最终断裂。

3 结论

(1)通过空气热暴露试验分析了Ti-6Al-4V合金在900℃、930℃、960℃温度下富氧层厚度与显微组织随时间的变化。富氧层中的 α 相含量远高于基体内部,其晶粒尺寸也有明显长大。随着温度的升高与热暴露时间的延长,富氧层深度增加。采用对数函数可较好地拟合富氧层深度与热暴露时间的关系。

(2)由于氧的固溶强化作用,富氧 α 层的显微硬度大幅提高,且随热暴露温度的升高和时间的延长而增大。显微硬度从样品表面到内部逐渐下降,与氧含量变化一致。

(3)经过热暴露后的疲劳试样表面形成富氧 α 层,其疲劳裂纹萌生和扩展的模式发生改变,由单源刻面萌生模式变为表面多裂纹源萌生和扩展,相比于未经热暴露的样品,其疲劳性能显著降低。

参考文献

- [1] LEYENS C, PETERS M. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications[M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [2] LÜTJERING G, WILLIAMS J C. Titanium[M]. Berlin: Springer, 2003.
- [3] 周廉. 美国、日本和中国钛工业发展评述[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(8): 577-584.
ZHOU Lian. Review of titanium industry progress in America, Japan and China[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(8): 577-584.
- [4] 杨英丽, 罗媛媛, 赵恒章, 等. 我国舰船用钛合金研究应用现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(S2): 538-544.
YANG Yingli, LUO Yuanyuan, ZHAO Hengzhang, et al. Research and application status of titanium alloys for warships in China[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(S2): 538-544.
- [5] BOYER R R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry[J]. Materials Science & Engineering A, 1996, 213(1/2): 103-114.
- [6] 李煜佳, 轩福贞, 涂善东. 应力比和残余应力对Ti-6Al-4V高周疲劳断裂模式的影响[J]. 机械工程学报, 2015(6): 45-50.

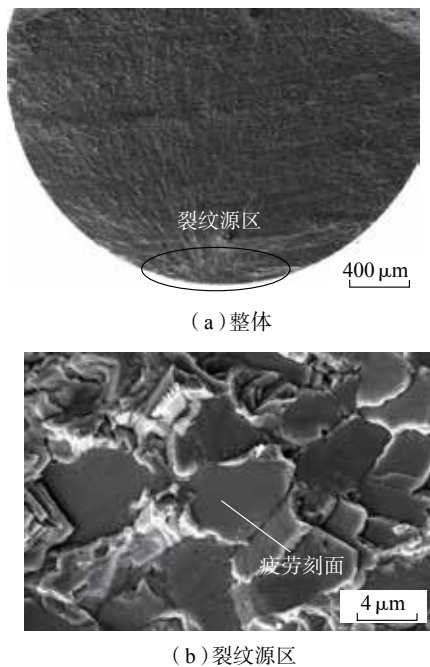


图9 对比组疲劳断口形貌
Fig.9 Fatigue fracture surface of a sample without thermal exposure

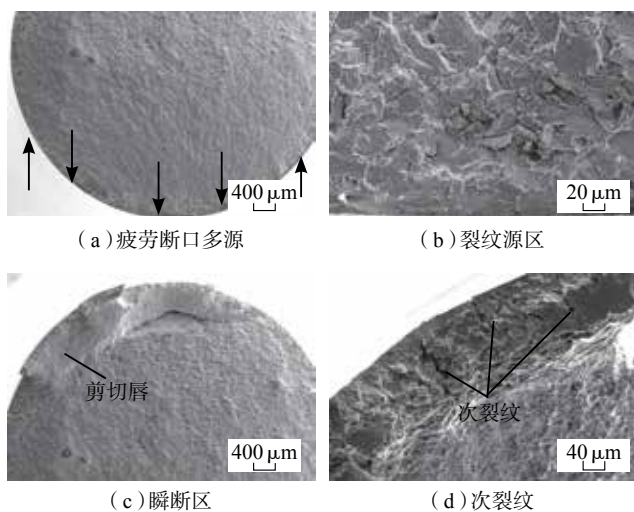


图10 热暴露后疲劳断口SEM照片
Fig.10 Fatigue fracture SEM photos of exposure group

(下转第87页)

Cocoa Beach, 1988.

[35] NASLAIN R R. SiC-matrix composites: nonbrittle ceramics for thermo-structural application[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2005, 2(2): 75–84.

[36] 焦健, 刘善华. 化学气相渗透工艺 (CVI) 制备陶瓷基复合材料的进展研究[J]. *航空制造技术*, 2015, 58(14): 101–104.

JIAO Jian, LIU Shanhua. Progress in ceramic matrix composites fabricated by chemical vapor infiltration (CVI) Process[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2015, 58(14): 101–104.

[37] LACKEY W J, VAIDYARAMAN S, MORE K L. Laminated C-SiC matrix composites produced by CVI[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(1): 113–116.

[38] KRENKEL W. Ceramic matrix composites. Fiber reinforced ceramics and their applications[M]. Hoboken: John Wiley and Sons Ltd., 2008.

[39] HSUEH C H. Evaluation of interfacial properties of fiber-reinforced ceramic composites using a mechanical properties microprobe[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(12): 3041–3050.

[40] KERANS R J, HAY R S, PAGANO N J, et al. The role of the fiber-matrix interface in ceramic composites[J]. *Ceramic Bulletin*, 1989, 68(2): 429–442.

[41] MARSHALL D B, LANGE F F, MORGAN P D. High-strength zirconia fibers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, 70(8): 187–188.

[42] MANDELL J F, GRANDE D H, TSIANG T H, et al. Modified micro-debonding test for direct in situ fiber/matrix bond strength determination in fiber composites[J]. *ASTM Special Technical Publication A*, 1986, 893: 87–108.

[43] BRIGHT J D, SHETTY D K, GRIFFIN C W, et al. Interfacial bonding and friction in silicon carbide (filament)-reinforced ceramic-and glass-matrix composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72(10): 1891–1898.

[44] BETRAN S, FORIO P, PAILLER R, et al. Hi-Nicalon/SiC minicomposites with (pyrocarbon/SiC)_n nanoscale multilayered interphases[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(9): 2465–2473.

[45] DUPEL P, BOBET J L, PAILLER R, et al. Influence d'interphases pyrocarbone deposees sur les caracteristiques mecaniques de materiaux composites unidirectionnels[J]. *Journal de Physique III*, 1995, 5(7): 937–951.

[46] BANSAL N P. ed. Handbook of ceramic composites[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2005.

[47] BERTRAND S, PAILLER R, LAMON J. Influence of strong fiber/coating interfaces on the mechanical behavior and lifetime of Hi-Nicalon/(PyC/SiC)_n/SiC minicomposites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(4): 787–794.

[48] REBILLAT F, LAMON J, GUETTE A. The concept of a strong interface applied to SiC/SiC composites with a BN interphase[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(1819): 4609–4618.

通讯作者: 焦健, 博士、高级工程师, 研究方向为陶瓷基复合材料, E-mail: jiaojian_2010@sina.com。

(责编 逸飞)

(上接第 78 页)

LI Yujia, XUAN Fuzhen, TU Shandong. The influence of stress ratio and residual stress on the fracture mode of high cycle fatigue of Ti-6Al-4V[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2015(6): 45–50.

[7] BROCKMAN R A, PILCHAK A L, III W J P, et al. Estimation of grain boundary diffusivity in near- α titanium polycrystals[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65(6): 513–515.

[8] LÜTJERING G, WILLIAMS J C. Titanium[M]. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.

[9] WRIEDT H A, MURRAY J L. Binary alloy phase diagrams[M]. Massalski T B, ed. 2nd ed. Ohio: ASM International, 1990.

[10] GADDAM R, ANTTI M L, PEDERSON R. Influence of alpha-case layer on the low cycle fatigue properties of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2014, 599(2): 51–56.

[11] LIU Z, WELSCH G. Literature survey on diffusivities of oxygen, aluminum, and vanadium in alpha titanium, beta titanium, and in rutile[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 1988, 19(4): 1121–1125.

[12] LEYENS C, PETERS M, KAYSSER W A. Influence of microstructure on oxidation behavior of near-alpha titanium alloys[J]. *Materials Science and Technology A*, 1996, 12(3): 213–218.

[13] JIA W, ZENG W, ZHOU Y, et al. High-temperature deformation behavior of Ti60 titanium alloy[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2011, 528(12): 4068–4074.

[14] PARTHASARATHY T A, PORTER W J, BOONE S, et al. Life prediction under tension of titanium alloys that develop an oxygenated brittle case during use[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65(5): 420–423.

[15] EVANS R W, HULL R J, WILSHIRE B. The effects of alpha-case formation on the creep fracture properties of the high-temperature titanium alloy IMI834[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1996, 56(1): 492–501.

[16] ABDALLAH Z, PERKINS K, WILLIAMS S. Advances in the Wilshire extrapolation technique—full creep curve representation for the aerospace alloy titanium 834[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2012, 550(6): 176–182.

[17] PILCHAK A L, PORTER W J, JOHN R. Room temperature fracture processes of a near- α titanium alloy following elevated temperature exposure[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(47): 7235–7253.

[18] FUKAI H, IIZUMI H, MINAKAWA K N, et al. The Effects of the oxygen-enriched surface layer on mechanical properties of alpha+beta type titanium alloys[J]. *ISIJ International*, 2005, 45(1): 133–141.

[19] JHA S K, SZCZEPANSKI C J, GOLDEN P J, et al. Characterization of fatigue crack-initiation facets in relation to lifetime variability in Ti-6Al-4V[J]. *International Journal of Fatigue*, 2012, 12(12): 1–10.

(责编 李丹)