高压时效 β 钛合金的微观组织演化及动力学分析

石李祯,傅 莉,林建国,张德闯

(湘潭大学 材料科学与工程学院, 湖南 湘潭 411105)

摘 要:通过真空熔炼、冷变形、固溶处理制备得到 β 钛合金。利用六面顶压机对 β 钛合金进行高压时效处理,研究 高压时效的参数对 β 钛合金显微组织、显微硬度、弹性模量的影响,并对其进行时效动力学分析。结果发现,制备得 到了等轴的β 钛合金,时效压力、时间对显微组织的影响显著。常压时效析出相很少,高压下析出的 α 相和马氏体相 很多。高压时效的压力、时间对显微硬度、弹性模量的影响显著。随着压力的增大,显微硬度先减小后增大,弹性模 量增大;随着时间的延长,显微硬度呈先增大后减小趋势,弹性模量呈先增大后减小再增大的趋势。

关键词: 高压时效; β 钛合金; 马氏体相; 弹性模量; 硬度

中图法分类号: TG146.23

文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2022)06-2090-07

生物医用钛合金因其具有优良的生物相容性、耐腐蚀性、较低的弹性模量及优异的力学性能等优点而成为最受欢迎的生物材料之一^[1-4]。钛合金被大量制作为人工骨骼、人工关节产品、脊柱矫形内的固定系统、骨创伤的产品、牙科种植体、牙矫形丝、牙托、人工心脏瓣膜、心血管支架等代替人体硬组织的生物医用材料^[5]。与其他钛合金相比, β 型钛合金具有更低的弹性模量和更好的形状记忆效应,是最有潜力开发使用的生物医用钛合金^[6]。但是目前所研究的一系列无毒的新型 β 钛合金综合性能较差,需要进行强化处理。大量研究表明^[7-10],一般情况下亚稳钛合金可以通过位错强化、细晶强化、固溶强化、沉淀强化、弥散强化、织构强化等强化机制获得高强度、优异的冷热成型性、深淬透性等性能。

钛合金具有十分复杂的组织形貌,当合金成分一定 时,钛合金的组织和性能对热处理工艺制度非常敏感, 因此可以通过一些热处理工艺改变钛合金的微观组织, 从而一定地影响其力学性能。固溶+时效处理作为钛合 金最常用的热处理制度,对于 β 钛合金的显微组织和性 能起决定性作用。一般情况下固溶处理得到的过饱和固 溶体在室温是亚稳定的,当温度高到足以引起合金中的 组元发生扩散及重新分布时,它将发生脱溶反应,并导 致第二相质点析出。 β 钛合金利用钛合金固态相变析出 沉淀强化相来提高合金的强度和韧性。在时效过程中主 要通过马氏体或亚稳定相的分解使合金强化。

时效热处理工艺参数主要为时效时间和时效温

度。而压力作为独立于温度和化学组分的第3个物理 学参量,也是研究物质特性的一个重要的变量。压力 可以有效地缩短物质的原子间距、增加相邻电子轨道 的重叠,进而改变物质的电子结构、原子间或分子间 的相互作用和晶体结构,使其达到高压平衡态,形成 具有异于常压物质的结构、物理和化学性质的全新的 物质形态^[11-13]。Hu 等^[14]研究了高压扭转对等离子烧结 后 Ti-6Al-4V 合金微观组织性能的影响,发现高压扭 转后合金的晶粒尺寸减小到纳米级,非平衡晶界被证 明存在于大型扭转变形的 TC4 合金的纳米结构中。 Zafari 等^[15]研究了高压扭转使马氏体钛合金产生纳米 级结构,其原因主要是应力诱发马氏体相变。Zhang 等[16]通过高压固溶处理的方法制备低弹性模量的纯 斜方马氏体相的钛合金,发现高压可以降低合金的密 度,随着压力的增大,斜方马氏体的体积分数越来越 大,5 GPa 时合金只含有斜方马氏体相,且弹性模量 最低可达到 34 GPa。

本工作以 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 为研究对象,通过控制合金热处理时的压力(常压、3 GPa、5 GPa)与时间 (0.5、1、2、3 h),在高压时效下对β 钛合金的显微组织 演化及动力学行为进行研究,为改善新型β 钛合金的综 合力学性能提供了一种新的思路。

1 实 验

用高纯 Ti (99.999%)、Nb (99.95%)、Mo (99.9%)、 Sn (99.99%) 作为原材料, 配制名义成分为 Ti_{86.5}Nb_{7.5}-

收稿日期: 2021-06-06

基金项目:国家自然科学基金(51971190,11872053)

作者简介: 石李祯, 女, 2000 年生, 湘潭大学材料科学与工程学院, 湖南 湘潭 411105, E-mail: 201805721108@smail.xtu.edu.cn

Mo₄Sn₂ 合金(原子比),在氩气保护的真空熔炼炉 中熔炼后得到母合金铸锭。为了保证合金在熔炼过程 中成分的均匀性,避免偏析,每熔化1次,待试样凝 固后,将其翻转再熔化,如此反复至少5次。采用 259 二辊热冷轧机将制得的Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn合金 冷轧变形,变形量为93%,厚度约为1mm。利用电 火花切割机将冷轧得到的合金加工成 *Φ*10 mm的圆 片若干,用于X射线衍射(XRD)分析、金相观察以 及力学性能测试。接下来将样品在石英管中氩气保护 下,放入管式电阻炉内进行固溶处理,900℃保温 0.5 h 后取出迅速淬火至室温,最终得到过饱和固溶 体。再使用六面体顶压机将固溶处理后的样品进行时 效处理,之后空冷至室温。采用相同温度700℃和 不同压力(常压、3GPa、5GPa)、不同时间(0.5、1、 2、3 h)时效处理。

采用理学 Riga Ku D/Max-2500PC X 射线衍射 (XRD) 仪对所制备的β型钛合金相成分进行表征。将 不同的试样进行镶样、磨抛和侵蚀,其中固溶处理、 常压时效采用体积比为 1HF:2H₂NO₃:10H₂O 的侵蚀 剂,而高压时效采用体积比为 2HF:1H₂NO₃:13H₂O 的 侵蚀剂,采用 JSM-6700F 型扫描电镜对腐蚀后的样品 显微组织形貌进行观察。采用显微维氏硬度计测量合金 试样的维氏硬度,其加载为 300 g,保载时间为5 s;采 用纳米压痕仪测量合金的弹性模量,加载力为 500 mN, 保载 10 min,对试样的力学性能进行表征。

2 结果与分析

2.1 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn β 钛合金制备

图 1 是 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金固溶处理后的 XRD 图谱。从图中可以看出该合金固溶处理后的主 要组成相为 β 相,对应的衍射晶面为(110)、(211)晶 面, β (110)相的衍射峰较强,占主导地位, β (211)相 衍射峰较弱,说明(110)晶面方向的 β 相分布较多, (211)晶面方向的 β 相分布较少,这是由于冷轧过程 中产生了特定的晶粒取向(即变形织构),从而表 现出材料的各向异性^[17]。同时还有少量的马氏体相 a",对应晶面为(020)。

图 2 为Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金固溶处理后的 SEM 照片。从图中可以清楚地看到合金的组成结构为β基体相,晶粒尺寸比较大,平均晶粒尺寸约为 100 μm, 且相界和相内并没有发现析出相。

由 XRD 和 SEM 结果分析可知, 通过 900 ℃固溶 处理 30 min 制备得到了 β 钛合金。

 2.2 高压时效对固溶态 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金显微 组织的影响 图 3 为 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金 900 ℃/0.5 h 固溶 处理和 700 ℃不同压力 (常压、3 GPa、5 GPa) 下时效 1 h 后的 XRD 图谱。与固溶处理后的 XRD 图谱对比



图 1 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金固溶处理后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn alloy after solution treatment



图 2 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金固溶处理后的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn alloy after solution treatment



- 图 3 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金固溶处理及不同压力时效的 XRD 图谱
- Fig.3 XRD patterns of Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn alloys after solution treatment and aging treatment under different pressures

可以看出,合金在 700 ℃时效 1 h 后的主要相还是 β 基体相,且其衍射强度有所变化,其中衍射强度变化 最为明显的是晶面(200)和(211),说明 β 相的(200)和 (211)晶面具有择优取向。 β 相的(200)和(211)经高压时 效后的衍射强度比常压时效后的衍射强度总体要弱, 说明高压时效能弱化 β 相(200)和(211)晶面的择优取 向。常压时效后析出了晶面为(100)和(110)的 α 相, 高压下(110) α 相消失。其中马氏体 α "相变化最为明 显,常压时效后,(020)晶面的马氏体 α "相消失了, 这是由于 α "相处于亚稳态,常压下时效后分解为平衡 态的 α 相和 β 相。而 3 和 5 GPa 高压时效后,该晶面 的马氏体 α "相仍然存在,同时形成了(021)晶面的 α " 相,且 α "相含量进一步增多。由此可见,与常压相比, 高压时效下 α "相趋向于稳定。

图 4 为 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金在 700 ℃不同压力 (常压、3 GPa、5 GPa) 下时效 1 h 后的 SEM 照片。从 SEM 照片中可以明显地看到白色的为析出相,黑色的 为β基体相。从图 4a 可以看出常压时效后在晶界处析 出细小的 α 相;从图 4b 可以看出 3 GPa 高压时效后有 非常清晰的细针状的马氏体 α"相优先在晶界处形成^[18], 同时呈一定方向在晶粒内析出,2 个晶粒之间交错分 布,很难看到明显的晶界;从图 4c 可以看出 5 GPa 高压时效后也有细针状的马氏体 α"相形成,与图 4b 对比可以看到 5 GPa 时效后的马氏体 α"相明显比 3 GPa 时效后的马氏体 α"相多,且生长得更细长,从而 布满整个晶粒内部,但是没有 3 GPa 时效后的马氏体 清晰。

综上所述,经过 900 ℃固溶处理 0.5 h 后的 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金在 700 ℃时效处理时,随着压 力的增大,马氏体相也逐渐增多且相互平行并成一定 角度分布,即高压促进马氏体相的形成。这是因为压 应力的施加诱导马氏体相变的形成。本研究所采用的 高压时效实际上就是在加热的同时施加外力,且这个 力还很大,此时就在合金内形成了压应力。外加压力 可以提高马氏体相变温度 *M*_s,那么发生马氏体相变所 需要的能量会降低,利于马氏体的形成^[19]。

2.3 高压时效时间对 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金显微组 织的影响

图 5 为 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金 700 ℃不同压力 (常 压、3 GPa、5 GPa) 不同时间 (0.5、1、2、3 h) 时效后 的 XRD 图谱。可知, 时效会使固溶处理产生的亚稳定 的 β 相和 α "相发生分解,析出第二相而达到一定的效 果,时效就是一个相变的过程。图 5a 与图 1 对比可知, 时效后晶面为(020)的马氏体 α"相的衍射强度整体降 低,这可能是因为马氏体 α"在时效下发生了分解,随 着时效时间的延长,在时效 1 h 后 α "完全分解,同时析 出了 α 相。而此时 β 相仍然比较稳定,没有分解反应, 这是因为合金中β稳定元素较多也较稳定。随着时效时 间的延长, β 相慢慢地发生分解,析出 α "相和 α 相。常 压时效下随着时效时间的增大, α 相呈先增加后减少的 趋势, 1h时效最多; α "相呈先减少后增加再减少的趋 势,2h时效 α"最多,如图 5a 所示。3 GPa 时效下随 着时效时间的延长,α相逐渐增加,α"相呈先增加后减 少再增加的趋势,2h时效最少,如图 5b 所示。5 GPa 时效下随着时效时间的延长, α 相呈增加的趋势, α"相 呈减少的趋势,同时析出了ω相,如图 5c 所示。

图 $6a_1 \sim 6d_1$ 分别为 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金 700 ℃常压下时效不同时间 (0.5、1、2、3 h) 后的 SEM 照片。由图 6 可以看出常压时效下晶界上析出 了细小颗粒状的第二相 α 相。时效 0.5 h 后,只在少 量 β 相的相界处析出 α 相,时效 1 h 后析出量增多, 时效 2 h 后析出量与 1 h 时效的相当,而时效 3 h 后



图 4 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金在不同压力下 700 ℃时效 1 h 后的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn alloys after aging at 700 °C for 1 h under different pressures: (a) normal pressure, (b) 3 GPa, and (c) 5 GPa



图 5 固溶处理后的 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金在 700 ℃不同压力时效不同时间的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn alloys after aging at 700 °C for different time under different pressures: (a) normal pressure, (b) 3 GPa, and (c) 5 GPa



图 6 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金不同压力及不同时效时间的 SEM 照片 Fig.6 SEM images of Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn alloys under different pressures for different aging time

虽然仍然有析出相,但是含量相对其他时间很少。 说明常压下随着时效时间的增加析出相 α 相的含量 是先增加后减少的。析出相在晶界和晶界附近析出 较多,这是因为在晶界处的能量较高,新相容易在 这些地方完成形核。

图 $6a_2 \sim 6d_2$ 为 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金在 700 °C/ 3 GPa 下时效不同时间 (0.5、1、2、3 h) 后的 SEM 照 片。从图中可以清楚地看到, 3 GPa 时效由基体 β 相 和 α "相组成, 0.5 h 时效后在晶界处形成马氏体 α "相, 时效 1 h 后马氏体相明显增多,时效 2 h 后有明显减少, 时效 3 h 后形成了非常清晰的针状的马氏体,形成趋 势基本与图 5b 中的 XRD 图谱一致。

图 6a₃~6d₃为 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金在 700 ℃/ 5 GPa 下时效不同时间 (0.5、1、2、3 h) 后的 SEM 照 片。可以清楚地看到马氏体 a"相自晶界处延伸,交错 纵横地分布在晶粒内。随着时效时间的延长,马氏体 相刚开始越来越多,分布清晰,时效 3 h 后马氏体量 明显减少,即 5 GPa 下时效后的马氏体 a"相随时间的 延长呈现先增多后减少的趋势。

综合分析,可知时效压力和时间对 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金显微组织的影响显著。通过固溶处理淬 火后得到了主要有马氏体 α" 相和 β 相组成的合金 组织。时效处理可以使这些 β 相和 α "相分解,最终 形成平衡的 α+β 相的组织。斜方马氏体 α"在分解为 最终 α+β 相的过程之前, 要经历一系列复杂的中间 过渡阶段,并且其分解过程与合金成分和状态有关。 马氏体 α"的分解主要有 2 种机制, 第 1 种是先经历 马氏体 α' 的中间阶段, 然后再向 α 相发生转变; 第 2种则是首先 a'' 发生马氏体逆转变,即 a''→亚稳 β , 亚稳 β 再分离为溶质原子的富集区 β_{a} 和贫化区 β_{a} , β 富转变为稳定的 β 相, 而 β 统转变为 ω 相, 然后进 一步向α相转变。通过一系列的分析表明,本研究中 的 α"分解机制可能为第1种,如公式(1)所示。由于 β相属于体心立方结构,α相属于密排六方结构,时 效时间比较短时,很难由 β 相直接析出 α 相,此时马 氏体相 α'' 发生分解形成了少量的 α 相和 α' 相, 随着 时效时间的延长,马氏体 α"重新出现并呈现上升的 趋势,说明亚稳 β 相发生分解形成了马氏体 α "相, 最终会形成 α+β相,这里没有进一步的研究更长时间 的时效行为,此时说明分解机制还存在 β 亚稳的分 解,如公式(2)所示。

$$\alpha'' \to \alpha' + \beta_{W^{\text{th}}} \to \alpha + \beta \tag{1}$$

$$\beta_{\Psi \tilde{\mathcal{H}}} \to \beta' + \beta \to \alpha'' + \beta \to \alpha + \beta \tag{2}$$

 2.4 高压时效过程中 β 钛合金的弹性模量和硬度演变 规律及动力学分析

图 7 为合金在 700 ℃不同压力下硬度随时间的变 化曲线。从图中可以看出,硬度随时效时间的变化趋 势为先增大后减小。在短时间时效后硬度先增加是由 于固溶处理后所存在的少量 α "相在短时间时效之后, 经历马氏体 α '的中间阶段后生成了 α 相,细小的 α 相可以阻碍位错运动,提高位错运动的阻力而达到 强化的效果。随着时效时间的延长硬度又减小一方 面是由于 α 相的晶粒开始长大使得合金的硬度开始 下降;另一方面是由于 α"相经短时间时效后所生成 的亚稳 β相随着时效时间的延长发生了分解,形成 了马氏体 α"相, 而马氏体 α"的体积分数占比较大, 其对硬度的贡献远小于细小α相的强化效果^[20],所 以硬度整体表现为下降趋势。对不同压力下的硬度 分析可知,高压下析出了更多的马氏体,所以3GPa 时效的硬度对比常压时效更低。而5 GPa 时效的硬 度比常压和 3 GPa 更高,这是因为 5 GPa 时效析出 更多的强化相。

图 8 为 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金 700 ℃时效不同 压力下弹性模量与时间的变化。从图中可以看出, 弹性模量随时间的变化趋势大体为先增大后减小再 增大。许多学者通过研究马氏体 α"转变对 β 型钛合 金弹性模量的影响,揭示出 α"相比 β 相表现出更低 的弹性模量。刚开始增大是因为时效处理析出了第 二相强化相 α 相;随着时效时间的延长,β 亚稳相 分解形成了马氏体 α"相,从而降低弹性模量;进一 步时效,马氏体 α"析出了更多的 α 相,强化效果更 明显,弹性模量又增大。同时从图中还可以看出高 压下使弹性模量的峰值整体往前推移,且弹性模量 整体高于常压。



图 7 合金在 700 ℃不同压力时效后维氏硬度随时间的变化曲线

Fig.7 Variations of Vickers hardness of Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn alloy aged at 700 °C under different pressures with aging time



- 图 8 合金在 700 ℃不同压力时效后弹性模量随时间的变化 曲线
- Fig.8 Variations of elastic modulus of Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn alloy aged at 700 ℃ under different pressures with aging time

3 结 论

 制备得到β钛合金。经真空熔炼、冷变形、固 溶处理后合金相组成主要为β相,且得到等轴的晶粒, 平均晶粒尺寸约为100 μm。

2) Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金在高压下析出了大量的 马氏体相,呈细针状,交错纵横地分布在β相。马氏 体相随压力的增加而逐渐增多,其原因是外加压力提 高了马氏体相变温度 *M*_s,降低了马氏体相变所需要能 量,有利于马氏体的形成。

3) 在时效过程中,一方面马氏体 α"发生分解析出 细小的 α 相,另一方面亚稳 β 相发生分解形成马氏体 α"相。二者综合作用的结果,3 GPa 时马氏体随时效 时间的延长而先增多后减少再增多;5 GPa 时马氏体 相随时间的延长呈现先增多后逐渐减少的趋势。

4) 高压时效后β 钛合金的显微硬度随压力的增大 而呈先减小后增大的趋势,随着时效时间的延长,硬 度先增大后减小;高压下弹性模量明显增大,随时效 时间的延长,呈先增大后减小再增大的趋势。

参考文献 References

- [1] Wang Y B, Zheng Y F. Materials Letters[J], 2009, 63(15): 1293
- [2] Chávez J, Jimenez O, Diaz-Luna J et al. Materials Letters[J],

2021, 284(2): 129 041

- [3] Guo S, Meng Q K, Cheng X N et al. Materials Letters[J], 2014, 133: 236
- [4] Ijaz M F, LailléD, Héraud L et al. Materials Letters[J], 2016, 177: 39
- [5] Geetha M, Singh A K, Asokamani R et al. Progress in Materials Science[J], 2009, 54(3): 397
- [6] Frick C P, Lang T W, Spark K et al. Acta Materialia[J], 2006, 54(8): 2223
- [7] Ge Peng(葛 鹏), Zhao Yongqing(赵永庆), Zhou Lian(周 廉) et al. Materials Reports(材料导报)[J], 2005, 19(12): 52
- [8] Song Zhenya(宋振亚), Sun Qiaoyan(孙巧艳), Xiao Lin(肖林) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2010, 39(5): 791
- [9] Zhou Wei(周 伟), Ge Peng(葛 鹏), Zhao Yongqing(赵永庆) et al. Hot Working Technology(热加工工艺)[J], 2007, 22: 18
- [10] Mantri S A, Choudhuri D, Alam T et al. Scripta Materialia[J], 2018, 154: 139
- [11] Schilling J S. Journal of Physics and Chemistry of Solids[J], 1998, 59(4): 553
- [12] Lomonosov I V, Fortov V E, Khishchenko K V et al. AIP Conference Proceedings[J], 2002, 620: 111
- [13] Paszkowicz W. Beam Interactions with Materials and Atoms[J], 2002, 198(3-4): 142
- [14] Hu Z Y, Cheng X W, Zhang Z H et al. Materials Science and Engineering A[J], 2017, 684: 1
- [15] Zafari A, Wei X S, Xu W et al. Acta Materialia[J], 2015, 97: 146
- [16] Zhang Y, Liu Z, Zhao Z et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 695: 45
- [17] Cui Wenfang(崔文芳), Jin Lei(金 磊), Ma Yan(马 艳) et al.
 Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(10): 2034
- [18] Mantani Y, Tajima M. Materials Science and Engineering A[J], 2006, 438: 315
- [19] Ning Baoqun(宁保群), Liu Yongchang(刘永长), Qiao Zhixia(乔志霞) et al. Iron & Steel(钢铁)[J], 2007(9): 68
- [20] Xu Yanfei(许艳飞), Wen Jing(文 璟), Xiao Yifeng(肖逸锋) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金 属学报)[J], 2016, 26(9): 1912

Microstructure Evolution and Dynamic Analysis of β Titanium Alloy During High Pressure Aging

Shi Lizhen, Fu Li, Lin Jianguo, Zhang Dechuang

(School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: β titanium alloy was prepared by vacuum melting, cold deformation, and solution treatment. A six-anvil high press was used to perform high-pressure aging treatment on β -titanium alloy, and the effects of high-pressure aging parameters on the microstructure, microhardness and elastic modulus of β titanium alloy were studied, and the aging kinetics were analyzed. It is found that the effects of aging pressure and time on microstructure, hardness and elastic modulus are significant. With the increase of pressure and time, the precipitation of α phase and martensite phase increases. The pressure and time of high-pressure aging have significant effects on the modulus of microhardness and elasticity. As the pressure increases, the microhardness first decreases and then increases, and the elastic modulus increases; as time increases, Vickers hardness first increases and then decreases, and elastic modulus increases first, then decreases and then increases.

Key words: high pressure aging; β titanium alloy; martensite phase; elastic modulus; hardness

Corresponding author: Zhang Dechuang, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, P. R. China, E-mail: dczhang@xtu.edu.cn