

热-机械处理对亚稳 β 钛合金微观组织和力学性能的影响

胡亮, 郭顺, 孟庆坤, 赵新青

(北京航空航天大学, 北京 100191)

摘要: 采用X射线衍射、透射电镜和力学性能测试等手段, 系统研究了热-机械处理对亚稳 β Ti-25Nb-2Mo-4Sn合金微观组织和力学性能的影响。结果表明: 由于合金中 β 稳定化元素含量不足, 固溶处理后的合金中含有大量的 α' 马氏体, 合金呈现低屈服强度。经过相同的时效处理(400 °C/2 h), 固溶态和冷轧态样品的相组成分别为 $\beta+\omega$ 和 $\beta+\alpha$ 相。冷变形引入的大量位错和晶界可有效抑制时效过程中 ω 相的形成, 并促进 α 相的析出。冷轧态样品经475 °C时效15 min后弹性模量为65 GPa, 屈服强度和抗拉强度分别为1033和1113 MPa, 实现了低模量和高强度的良好匹配。

关键词: 亚稳 β 钛合金; 热-机械处理; 相变; 力学性能

中图分类号: TG146.2*3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)01-0146-06

钛及其合金凭借其优良的生物相容性、耐腐蚀性和良好的综合力学性能, 已成为生物医用植入产品的首选金属材料^[1]。其中Ti-6Al-4V合金广泛应用于外科临床^[2]。但是, Ti-6Al-4V合金中的V和Al元素具有细胞毒性, 长期使用可导致老年痴呆和软骨病等^[3-7]。此外, Ti-6Al-4V合金的弹性模量(约为110 GPa)明显高于人骨的弹性模量(10~30 GPa)。这种植入体与人骨间弹性模量的不匹配, 使得载荷不能经植入体有效地传递到相邻骨组织, 造成“应力屏蔽”现象, 从而导致种植失败^[8-12]。为了解决Ti-6Al-4V合金植入人体后存在的细胞毒性和“应力屏蔽”问题, 自20世纪90年代开始, 材料科学家开始致力于研发由无细胞毒性元素构成的低模量 β 型生物医用钛合金^[12-16]。

作为生物植入用钛合金, 除了具备较低的弹性模量外, 高强度也是重要的技术指标^[17]。但是目前研发的低模量 β 型生物医用钛合金一般具有较低的屈服强度, 显著低于传统的生物医用 $\alpha+\beta$ 型Ti-6Al-4V合金^[18-21]。因此, 为了提高生物医用 β 型钛合金的使用性能, 对其进行时效强化是十分必要的。根据时效处理温度和时间不同, 钛合金中 β 基体可析出 α 和等温 ω 两种强化相^[22]。较低的时效温度和较短的时效时间有利于等温 ω 相的形成, 而随着时效温度的升高或者时效时间的延长, 合金易于析出 α 相。这意味着, 适当地提高时效温度或者延长时效时间可抑制有害 ω 相的形成

并促进 α 强化相的析出^[23]。但是, 高温或长时效处理易引起 α 相的粗化, 从而不利于力学性能的提高^[23,24]。因此, 探索适当的热-机械处理工艺获得 ω 相的抑制和细小 α 相的析出, 对研发具有低弹性模量和高强度的新型 β 钛合金具有重要价值。

本实验制备了亚稳 β Ti-25Nb-2Mo-4Sn合金, 系统研究了热-机械处理对合金微观组织和力学行为的影响, 通过优化热-机械处理工艺, 获得了兼具低弹性模量和高强度的 β 钛合金。

1 实验

以高纯Ti(99.99%)、Nb(99.95%)、Mo(99.95%)和Sn(99.95%)为原料, 采用真空电弧熔炼制备亚稳 β Ti-25Nb-2Mo-4Sn(质量分数, %, 简称为Ti-2524)合金。铸锭经950 °C/5 h均匀化后淬水。均匀化后铸锭经过70%冷变形, 轧制成厚度为1 mm的板材; 冷轧样品在800 °C真空固溶处理1 h后淬水处理。冷轧和固溶样品均在400 °C时效2 h后淬水处理, 研究不同预处理对合金时效响应的影响。为了实现高强度和低模量的匹配, 对部分冷轧样品进行475 °C/15 min的短时效处理。

使用D/max 2200pc X射线衍射仪(XRD)分析合金的相组成, 合金的组织形态用JEM 2100 LaB₆透射电子显微镜(TEM)观察, 利用TEM所配备的Oxford

收稿日期: 2014-01-19

基金项目: 国家自然科学基金(51271010)

作者简介: 胡亮, 男, 1987年生, 硕士, 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191, 电话: 010-82338559, E-mail: huliangpm@163.com

IE-350 型 X 射线能量色散谱仪(EDS) 进行线扫描, 表征合金微区成分变化。单轴拉伸试验在 Instron 5565 力学性能试验机上进行, 应变速率为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 使用引伸计记录精确的应变值。拉伸试样加载轴平行于轧制方向, 矩形截面为 $1 \text{ mm} \times 1.46 \text{ mm}$, 标距为 30 mm 。杨氏模量、屈服强度及抗拉强度均由真实应力-应变曲线读取。

2 结果及讨论

2.1 固溶态和冷轧态 Ti-2524 合金的微观组织和力学性能

图 1 为固溶态和冷轧态 Ti-2524 合金的 XRD 图谱。从图 1 的固溶态试样的谱线中可以看出, 由于合金中的 β 稳定化元素含量不足, 合金经 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 固溶处理后, 其 β 相并不能完全保留至室温, 合金中出现了大量的 α'' 马氏体。这也表明, 固溶态的 Ti-2524 合金的马氏体相变开始温度明显高于室温。合金冷变形会导致应力诱发马氏体相变, 但是从图 1 冷轧态样品的谱线上并没有观察到冷轧态样品中 α'' 马氏体的显著增加, 这和轧制过程中导致的织构有关。事实上, 合金经冷轧后 $\beta(200)$ 和 $\beta(211)$ 衍射峰显著弱化, 也表明轧制态样品中存在较强的织构。将图 1 中两谱线进行对比可以发现, Ti-2524 合金经冷轧变形后衍射峰明显宽化, 这归因于冷轧变形导致的内应力和晶粒细化。

图 2a 为固溶态 Ti-2524 合金的 TEM 照片。从明场像可以看出, 合金固溶处理后 β 基体上分布着大量的 α'' 马氏体。从图 2a 中 $[113]_\beta$ 晶带轴选区电子衍射花样可清楚地观察到 α'' 马氏体的存在。图 2b 示出了冷轧态 Ti-2524 合金的 TEM 照片。从明场像观察到, 合金冷轧变形后位错密度急剧增加, 合金中出现了大量由位错缠结导致的不规则深色区域, 部分区域中可以

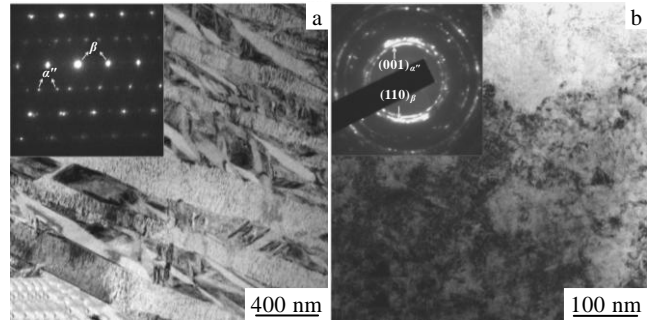


图 2 固溶态和冷轧态样品 TEM 明场像及对应的选区电子衍射花样

Fig.2 TEM bright field images and the corresponding SAED patterns of the solution treated (a) and the cold rolled (b) specimens

观察到位错胞。这些位错缠结及位错胞的产生主要归因于合金剧烈的塑性变形。从图 2b 所示选区电子衍射环可以发现, 合金经冷轧变形后衍射斑点呈现近似连续的环状, 表明合金经冷轧变形后晶粒显著细化。此外, 选区电子衍射花样清楚地表明, 合金冷轧变形后相组成依然为 β 相和 α'' 相, 这与图 1 中的 XRD 结果相一致。

图 3 给出了固溶态和冷轧态 Ti-2524 合金的真实应力-应变曲线。从图中可以看出, 固溶态合金拉伸过程中呈现典型的“双屈服”变形特征。第 1 阶段屈服对应于应力诱发马氏体相变或马氏体变体的再取向; 第 2 阶段屈服对应于合金永久的塑性变形。从应力-应变曲线计算所得固溶态合金的初始弹性模量约为 45 GPa , 显著低于传统的 Ti-6Al-4V 合金。但是, 由于合金中 β 稳定化元素含量不足, 合金在较低应力水平 (约 179 MPa) 即发生了应力诱发马氏体相变及马氏体变体再取向。值得注意的是, Ti-2524 合金经冷轧

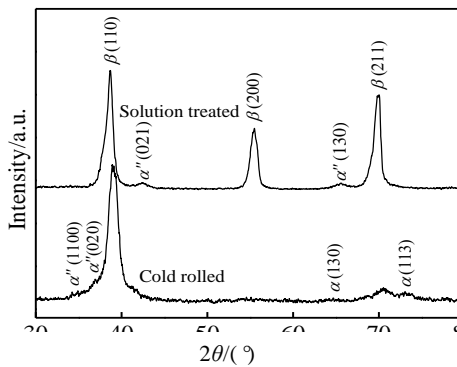


图 1 固溶态和冷轧态样品的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of the solution treated and the cold rolled specimens

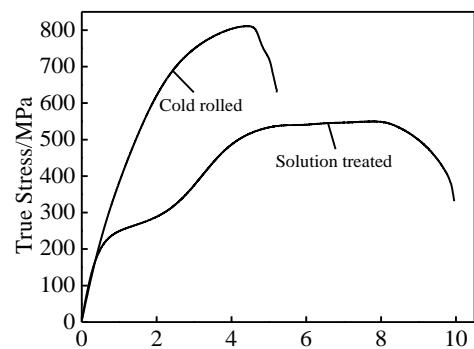


图 3 固溶态和冷轧态样品的真实应力-应变曲线

Fig.3 True stress-strain curves of the solution treated and the cold rolled specimens

变形后其初始弹性模量依然处于较低的水平（约 45 GPa），但是合金经冷轧处理后得到了明显的强化，尤其是抗拉强度显著提高（812 MPa）。结合图 2b 的 TEM 观察，冷轧变形后合金强度的显著提高归因于晶粒细化以及位错导致的强化。

2.2 预处理对 Ti-2524 合金时效相变行为的影响

图 4 为固溶态和冷轧态 Ti-2524 合金经 400 °C 时效 2 h 的 XRD 图谱。从图 4 中可以看到，固溶态合金经 400 °C 时效 2 h 后的相组成为 β +等温 ω ；而冷轧态合金经相同的时效处理后的相组成为 β + α 。

固溶态和冷轧态 Ti-2524 合金经 400 °C 时效 2 h 的 TEM 照片如图 5 所示。从图中可以看出，固溶态合金经 400 °C 时效 2 h 处理后， β 相基体上分布着大量椭球状纳米尺度的析出相。根据 $[113]_{\beta}$ 晶带轴的选区电子衍射结果，可以确定这些纳米尺度的析出物为等温 ω 相。冷轧态合金经历相同的时效处理后，在 β 相基体上没有观察到 ω 相，代之以纳米宽度的 α 强化相（如白色箭头所示）。这表明 Ti-2524 合金经冷轧时效处理后， ω 相的形成得到了有效抑制。此外，冷轧态合金经 400 °C 时效 2 h 后，仍然存在由位错缠结造成的不规则暗区。冷轧时效态合金的选区电子衍射环仍然呈现近似连续的环状，表明冷轧态合金经 400 °C 时效 2 h 后并没有发生明显的再结晶，晶粒尺寸依然非常细小。值得注意的是，从图 5b 中选区电子衍射花样中并没有发现 ω 相衍射斑点的存在，表明 Ti-2524 合金经冷轧时效处理后有害 ω 相的形成得到了有效的抑制。

根据钛合金中 ω 相的形成机制^[25,26]， ω 相的析出通过 $1/2[111]$ 全位错分解得到的 $1/3[111]$ 、 $1/6[111]$ 和 $1/12[111]$ 不全位错的运动来实现^[26]。这意味着，任何

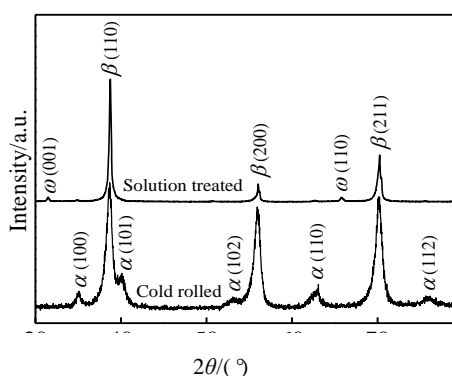


图 4 固溶态和冷轧态样品 400 °C 时效 2 h 的 X 射线衍射图谱

Fig.4 XRD patterns of the solution treated and the cold rolled specimens aged at 400 °C for 2 h

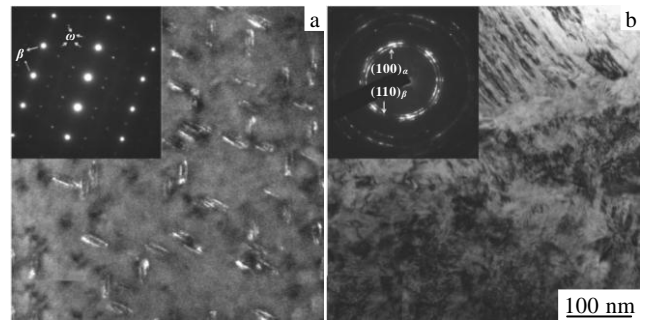


图 5 固溶态和冷轧态样品 400 °C 时效 2 h 的 TEM 明场像和选区电子衍射花样

Fig.5 TEM bright field images and the corresponding SAED patterns of the solution treated (a) and the cold rolled (b) specimens aged at 400 °C for 2 h

能够阻碍位错运动的因素都将对 ω 相的形成起到抑制作用。Qazi 等人的研究结果表明，间隙氧原子能够钉扎位错，通过阻碍位错运动抑制了时效过程中 ω 相的析出^[27]。事实上，位错缠结和晶界等结构因素也能够对位错的运动产生阻碍作用^[28-30]。如上所述，Ti-2524 合金经冷轧处理后，合金中存在大量的位错和晶界（见图 2b），这些位错和晶界经 400 °C 时效 2 h 后依然存在（如图 5b）。因此可以认为，冷轧态样品中大量存在的位错和晶界有效地阻碍了位错的运动，从而抑制了时效过程中等温 ω 相的形成。而固溶态合金由于其位错和晶界密度低，位错运动不能得到有效抑制，从而在时效时形成了大量的等温 ω 相（如图 5a）。

与 ω 相的形成机制不同，钛合金 α 相易于在位错和晶界等缺陷处形核^[31]。如图 2b 所示，合金冷变形中引入的大量位错和晶界可为 α 相的形成提供形核位点，从而促进时效过程中 α 相的析出。因此，通过热-机械处理在亚稳 β 钛合金中引入大量的位错和晶界，可有效抑制时效过程中 ω 相的形成，并同时促进弥散细小的 α 强化相的析出。这将为获得兼具低弹性模量和高强度的亚稳 β 钛合金奠定基础。

2.3 冷轧短时时效态合金的相组成、微观组织和力学行为

就生物医用 β 型钛合金而言，时效过程中析出的 α 强化相对提高合金的强度有利，但是 α 相过高的弹性模量会导致合金弹性模量的明显提高。因此，为了使合金获得较低的弹性模量，合金中 α 强化相的体积分数不宜过高^[24]。从图 4 所示的冷轧态 Ti-2524 合金 400 °C 时效 2 h 后的 XRD 图谱中可以看出，合金中 α 强化相的体积分数较高。为了获得较低体积分数的 α 相，对冷轧态合金进行了短时时效处理，并系统地研

究了短时时效处理对冷轧态合金相组成、微观组织和力学性能的影响。

图 6 为冷轧态 Ti-2524 合金经 475 °C 时效 15 min 的 XRD 图谱和真实应力-应变曲线。将图 6 中的 XRD 图谱和图 4 中冷轧态样品 400 °C 时效 2 h 的 XRD 图谱进行对比可以发现，与 400 °C 时效 2 h 的实验结果类似，冷轧态合金经短时时效后合金中的 α' 马氏体消失，同时析出了 α 强化相。值得注意的是，冷轧态合金经短时时效后 α 相衍射峰的强度明显低于时效 2 h 的合金样品。这表明，适度缩短时效时间能够有效降低 α 强化相的体积分数。从图 6 中真实应力-应变曲线可以看到，冷轧态合金经短时时效后呈现出正常的线弹性变形，表明短时时效后合金中 β 相具有较高的稳定性，拉伸过程中没有发生明显的应力诱发马氏体相变。合金经 475 °C 时效 15 min 后弹性模量约为 65 GPa，屈服强度和抗拉强度分别为 1033 和 1113 MPa，实现了低弹模和高强度的良好匹配。

图 7 为冷轧态合金经 475 °C 时效 15 min 后的 TEM 明场像和选区电子衍射花样。合金经短时时效后，细小的 β 晶粒上分布着大量的位错缠结和纳米尺度的 α 强化相。大量位错和晶界的存在有效地阻碍了拉伸过程中应力诱发 $\beta \rightarrow \alpha'$ 马氏体相变的发生，从而避免了合金因应力诱发马氏体相变而产生的屈服现象。同时，细小的 α 强化相能够有效地阻碍位错的运动，使合金进一步强化。从图 7 中选区电子衍射花样可以看出，经短时时效的 Ti-2524 合金样品中没有等温 ω 相的存在。如前所述，这主要归因于冷轧过程中引入的大量位错和晶界对 ω 相形成所起的抑制作用。

一般来说，钛合金经高温长时间时效后， α 相的析出会伴随 β 稳定化元素的再分配，并使得残余 β 相中 β 稳定元素含量增加，从而导致 β 相的弹性模量升

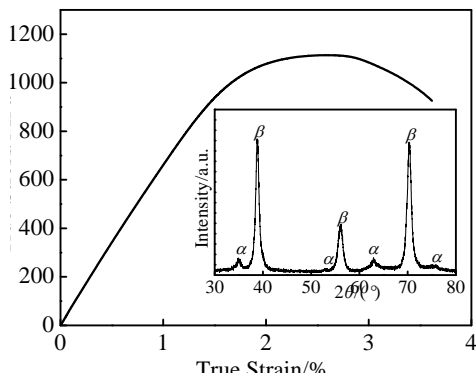


图 6 冷轧态样品经 475 °C 时效 15 min 的 XRD 图谱和真实应力-应变曲线

Fig.6 XRD pattern and true stress-strain curve of cold rolled specimens aged at 475 °C for 15 min

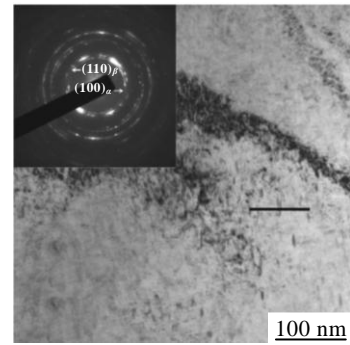


图 7 冷轧态样品经 475 °C 时效 15 min 后 TEM 明场像和选区电子衍射花样

Fig.7 TEM bright field image and the corresponding SAED pattern of cold rolled specimens aged at 475 °C for 15 min

高^[31-33]。为了阐明 α 强化相析出对残余 β 相成分的影响，作者采用能谱 (EDS) 研究了 α 相析出后 β 相中的 β 稳定化元素的变化。

图 8 给出了冷轧态 Ti-2524 合金短时时效的 EDS 线扫描结果，扫描区域对应于图 7 中黑线所示区域。从 EDS 结果中没有观察到 Ti、Nb、Mo 和 Sn 元素成分的显著波动，表明短时时效后合金 α 相与 β 相的成分没有显著的区别。这说明冷轧态合金经短时时效后 α 相的析出并没有引起 β 稳定元素的再分配，这与 Nag 等人最近在 β 型 Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe 合金中的研究结果相一致。Nag 等人认为，低温或短时时效过程中细小 α 相的形成初期属于切变式转变，并不发生 β 稳定元素的再分配^[31]。Ti-2524 合金短时时效过程中细小的 α 相析出并没有引起 β 稳定元素的再分配，使得残余 β 相中的 β 稳定元素含量处于较低水平，确保残余 β 相依然保持较低的弹性模量。同时，由于时

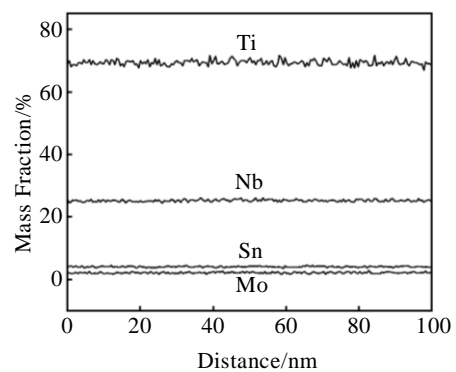


图 8 冷轧态样品 475 °C 时效 15 min 的 EDS 线扫描结果

Fig.8 EDS linear scanning results of cold rolled specimens aged at 475 °C for 15 min

效时间较短, α 强化相的体积分数明显偏低。这二者的共同作用导致了短时时效态 Ti-2524 合金较低的弹性模量。

3 结论

1) 固溶态 Ti-2524 合金中由于 β 稳定化元素含量不足, 生成了大量的 α'' 马氏体; 合金经冷轧处理后引入了大量的位错, 同时 β 相和 α'' 马氏体得到了明显细化, 从而使合金强化。

2) 固溶态和冷轧态合金经 400 °C 时效 2 h 后, 合金的相组成分别为 β +等温 ω 和 β + α 相。表明冷轧预处理能够有效地抑制时效过程中 ω 相的形成, 并有助于细小 α 强化相的析出。这主要归因于 Ti-2524 合金冷轧变形引入的大量位错和晶界有效地抑制了 ω 相的形成, 并为 α 相的形成提供了大量的形核点。

3) 冷轧态 Ti-2524 合金经 475 °C 时效 15 min 后弹性模量为 65 GPa, 屈服强度和抗拉强度分别为 1033 和 1113 MPa, 实现了低模量和高强度的良好匹配。

参考文献 References

- [1] Ren Yibin(任伊宾), Yang Ke(杨柯), Liang Yong(梁勇). *Materials Review*(材料导报)[J], 2002, 16(2): 12
- [2] He Baoming(何宝明). *Advanced Materials Industry*(新材料产业)[J], 2003, 7: 23
- [3] Long M, Rack H J. *Biomaterials*[J], 1998; 19(18): 1621
- [4] Ning Congqin(宁聪琴), Zhou Yu(周玉). *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2002, 10(1): 100
- [5] Okazaki Y, Ito Y, Kyo K *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 213(1-2): 138
- [6] Kuroda D, Niinomi M. *Materials Science and Engineering A* [J], 1998, 243: 244
- [7] Niinomi M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2002, 33: 477
- [8] Zhou Yu(周宇), Yang Xianjin(杨贤金), Cui Zhenduo(崔振铎). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2005, 30(1): 47
- [9] Huiskes R, Weinans H, Riebergen B. *Clinical Orthopaedics and Related Research*[J], 1992, 274: 124
- [10] Sumner D, Gatante J. *Clinical Orthopaedics and Related Research*[J], 1992, 274: 202
- [11] Ho W F, Ju C P, Lin J H C. *Biomaterials*[J], 1999, 20: 2115
- [12] Wang K. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 213: 134
- [13] Ahmed T, Long M, Silverstri J *et al. Titanium 1995 Science and Technology*[C]. London: The Institute of Materials, 1996: 1760
- [14] Niinomi M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 243: 231
- [15] Saito T, Furuta T, Hwang J *et al. Science*[J], 2003, 300: 464
- [16] Zhu Kangping(朱康平), Zhu Jianwen(祝建雯), Qu Henglei(曲恒磊). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2058
- [17] Geetha M, Singh A K, Asokamani R *et al. Progress in Materials Science*[J], 2008, 54(3): 397
- [18] Hao Y L, Niinomi M, Kuroda D *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2003, 34: 1007
- [19] Gu Guiyue(顾桂月), Chen Feng(陈锋), Zhang Qiang(张强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(4): 678
- [20] Lian Caihao(廉才浩), Yi Danqing(易丹青), Liu Huiqun(刘会群) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(9): 1633
- [21] Zhao Lichen(赵立臣), Cui Chunxiang(崔春翔), Liu Shuangjin(刘双进) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 1089
- [22] Ivasishin O M, Markovsky P E, Semiatin S L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 405: 296
- [23] Moffat D L, Larbalestier D C. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1988, 19: 1687
- [24] Zhou Y L, Niinomi M, Akahori T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 384: 92
- [25] Zhao X, Niinomi M, Nakai M *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2011, 7: 3230
- [26] Hsiung L M, Lassila H. *Acta Materialia*[J], 2000, 48: 4851
- [27] Qazi J I, Marquardt T B, Allard L F *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2005, 25: 389
- [28] Richeton T, Weiss J, Louchet F. *Acta Materialia*[J], 2005, 53: 4463
- [29] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*[M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 2004: 585
- [30] Meer S D, Drury M R, Bresser J H *et al. Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics: Current Status and Future Perspectives*[C]. London: Geological Society, 2001: 149
- [31] Nag S, Banerjee R, Srinivasan R *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57: 2136
- [32] Sakaguchi N, Niinomi M, Akahori T *et al. Materials Science Forum*[J], 2004, 1269: 449
- [33] Kim H Y, Satoru H, Kim J I *et al. Materials Transactions*[J], 2004, 45: 2443

Effect of Thermo-Mechanical Treatment on Microstructure and Mechanical Property in Metastable β Titanium Alloys

Hu Liang, Guo Shun, Meng Qingkun, Zhao Xinqing

(Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: The influence of thermo-mechanical treatment on microstructure and mechanical property of Ti-25Nb-2Mo-4Sn alloy was systematically investigated by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and tensile test. Results show that the high-temperature β phase cannot be fully stabilized and a large amount of α'' martensites forms after a solution treatment at 800 °C for 1 h followed by water quenching, which is caused by the low content of β -stabilizers (Nb and Mo) in Ti-25Nb-2Mo-4Sn alloy. In this case, the alloy exhibits low yield stress. It is also found that even under the same aging treatment of 400 °C for 2 h, the aging products for the solution treated specimen and the cold-rolled specimen are $\beta + \omega$ and $\beta + \alpha$, respectively. Cold rolling deformation induces a mass of dislocations and grain boundaries could suppress the formation of ω and alternatively promote α phase precipitation. Upon a cold rolling and aging at 475 °C for 15 min, superior mechanical properties are achieved in Ti-25Nb-2Mo-4Sn alloy, with yield strength of 1033 MPa and tensile strength of 1113 MPa, combining with a low elastic modulus of 65 GPa.

Key words: metastable β titanium alloys; thermo-mechanical treatment; transformation; mechanical property

Corresponding author: Zhao Xinqing, Professor, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, P. R. China, Tel: 0086-10-82338559, E-mail: xinqing@buaa.edu.cn