

异步与同步复合轧制法制备纳米晶钛的组织

李志明¹, 孙衍乐¹, 黄继武², 单爱党¹

(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240; 2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用 X 射线衍射表征异步与同步复合轧制法制备的纳米晶钛和退火后微米晶钛的晶体学组织, 并探讨纳米晶纯钛中组织与力学性能的关系。结果表明: 纳米晶 Ti 中主要存在有变形产生的 {0001} 基面织构以及 $\{1\bar{2}1\bar{3}\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ 、 $\{1\bar{2}1\bar{3}\}\langle 10\bar{1}1\rangle$ 和 $\{11\bar{2}2\}\langle 1\bar{1}00\rangle$ 等多种再结晶组织组分, 且变形组织强于再结晶组织。纳米晶 Ti 中再结晶组织较大体积分数的存在表明: 强烈塑性变形过程中发生了较大程度的原位动态再结晶, 从而形成具有大角度晶界的等轴纳米晶组织。纳米晶 Ti 经退火处理后, 变形组织强度降低; 在较高温度(500 °C)退火时, 再结晶组织体积分数因晶粒正常长大而减小。纳米晶 Ti 中 {0001} 基面织构增加板厚方向的变形阻力, 使 RD-TD 面的硬度高于其他各面的硬度; $\{11\bar{2}2\}\langle 1\bar{1}00\rangle$ 和 $\{1\bar{2}1\bar{3}\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ 等织构增加 TD 方向的变形阻力, 使 ND-RD 面的硬度稍高于 TD-ND 面的。

关键词: 钛; 纳米晶; 轧制; 组织; 硬度

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Texture of nano-grained titanium produced by combination of asymmetric and symmetric rolling

LI Zhi-ming¹, SUN Yan-le¹, HUANG Ji-wu², SHAN Ai-dang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. School of Materials Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The textures in nano-grained (NG) Ti produced by combination of asymmetric and symmetric rolling were studied by X-ray diffraction method, and the relationships between textures and mechanical properties were also investigated. The main textures in the NG Ti are basal plane texture {0001} formed by deformation and a multiple recrystallization textures, such as $\{1\bar{2}1\bar{3}\}\langle 10\bar{1}0\rangle$, $\{1\bar{2}1\bar{3}\}\langle 10\bar{1}1\rangle$ and $\{11\bar{2}2\}\langle 1\bar{1}00\rangle$. The orientation density of deformation textures are larger than that of the recrystallization textures in the NG Ti. The large volume fraction of recrystallization textures in NG Ti indicates that in-situ recrystallization occurs during the severe plastic deformation process. The density of deformation textures in this NG Ti decreases after annealing while the volume fraction of recrystallization textures reduces after annealing at relatively higher temperature due to the normal growth of grains. The deformation resistance in normal direction of the plates is increased by the basal plane texture {0001}, leading to the highest hardness of RD-TD plane. Meanwhile, The deformation resistance in transversal direction of the plates is increased by the texture of $\{11\bar{2}2\}\langle 1\bar{1}00\rangle$, $\{1\bar{2}1\bar{3}\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ and other recrystallization textures, therefore, the hardness of ND-RD plane is higher than that of TD-ND plane.

Key words: titanium; nano grain; rolling; texture; hardness

钛材料具有高强度、低密度和耐腐蚀等优良性能, 应用于航空航天和医疗化工等许多重要领域^[1]。其中,

普通纯钛的综合力学性能虽不如新型的优良钛合金, 但其生物相容性及抗腐蚀性等则让钛合金无法超越。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50671062); 上海市金属功能材料开发应用重点实验室开放课题资助

收稿日期: 2013-07-28; **修订日期:** 2013-10-10

通信作者: 单爱党, 教授, 博士; 电话: 021-54747556; E-mail: adshan@sjtu.edu.cn

因此,人们在开发新型钛合金的同时,纯钛的研究与应用也依然受到重视。近些年来,研究者们通过强烈塑性变形(Severe plastic deformation, SPD)方法获得超细晶或纳米晶纯钛,大幅度提高了纯钛的综合力学性能,其强度甚至可与普通钛合金相当。例如,EDALATI等^[2]采用高压扭转(High pressure torsion, HPT)加工99.4%纯钛所得超细晶钛的抗拉强度可达900 MPa以上;ZHANG等^[3]采用等通道角挤压(Equal channel angular pressing, ECAP)处理二级工业纯钛所获超细晶钛的抗拉强度可达750 MPa以上。已有的研究表明^[4-5],通过异步与同步复合轧制方法亦可实现强烈塑性变形并获得纳米晶工业纯钛(TA2),其抗拉强度可达900 MPa以上。由于超细晶或纳米晶纯钛兼具良好的力学性能和生物相容性,可作为医疗器械中植入型部件的优选材料。

对纯钛进行强烈塑性变形从而获得优良综合性能的同时,必然也会促使组织中织构的产生。例如,SUWAS等^[6]研究表明,纯钛经ECAP处理后会形成强织构,且不同的挤压工艺会导致不同的织构特征。显然,织构的产生将导致材料性能的各向异性,而且不同的织构类型也会造成材料不同的性能特征。例如,SABIROV等^[7]发现强变形后超细晶Ti的拉伸性能存在显著的各向异性,认为其与变形过程中形成的织构有密切关系;HOSEINI等^[8]的研究则认为织构是控制钛的抗腐蚀性能的主要因素。在本研究中,作者通过X射线衍射技术分析异步与同步复合轧制方法所得纳米晶工业纯钛的宏观织构,进一步完善对该种纳米晶Ti组织特征的研究;并结合其力学性能,揭示该种纳米晶Ti中宏观织构与力学性能特征的内在关系。

1 实验

实验原始材料为热轧态的TA2工业纯钛板条,尺寸为100 mm×12 mm×9 mm。先采用异步轧制方法通过15道次将9 mm厚的Ti板条轧制至厚度为1.5 mm,即异步轧制总轧下量为83%;然后采用同步轧制方法通过4道次将1.5 mm厚的板带轧制至厚度为0.3 mm,即同步轧制总轧下量为80%。其中,异步轧制时采用同径异速的方式,异速比为1.5;所有轧制试验均在室温下进行。为确保退火温度的精确可控,200℃以下的退火在油浴锅中进行;250~400℃的退火在盐浴炉中进行;450℃以上退火在真空炉中进行,本研究中所有退火实验的时间均为30 min。

采用德国Bruker D8 Discover X射线衍射结构仪

对Ti样品进行织构测试,所测部位为试样的1/2厚度处,测试面为RD-TD面,测试前经磨抛处理。透射电镜观察在JEM2100型电镜上进行,样品先经机械磨抛至约50 μm后再采用电解双喷减薄,双喷液为5%高氯酸酒精溶液,电压30 V,温度为-30℃。显微硬度测试在Buehler Micromet[®] 2100系列显微硬度计上进行,分别对试样的RD-TD、TD-ND及ND-RD 3个面进行测试,每个面测试8次以上。

2 结果与讨论

2.1 基本组织形貌

异步与同步复合轧制后Ti样品的TEM照片如图1(a)所示。由图1(a)可见:Ti样品内部为较均匀的纳米晶组织。此前的研究也表明^[4]:该组织中平均晶粒尺寸约为80 nm。选区电子衍射(SAED)花样中斑点的拉长表明组织内部存在较高的残余应力和点阵畸变;斑点环形排列表明组织中存在大量带有高角度晶界的等轴晶。可见Ti样品经异步与同步复合轧制后,其内部形成带有高角度晶界的纳米晶结构。图1(b)所示为纳米晶Ti样品经500℃退火30 min后的典型TEM照片。根据统计测量可知,该退火Ti样品的平均晶粒尺寸约为1.3 μm。

2.2 极图与晶体取向分布函数(CODF)分析

图2和3所示分别为轧制后纳米晶Ti和经500℃退火30 min后微米晶Ti的反算完整极图。本研究中通过X射线衍射方法分别测出了(0002)、(10 $\bar{1}$ 1)、(10 $\bar{1}$ 3)、(10 $\bar{1}$ 0)和(11 $\bar{2}$ 0) 5个晶面极图数据。由图2和3可见:纳米晶Ti和退火后的微米晶Ti样品(0002)极图中均存在法线方向(ND)向横切方向(TD)偏移30°~40°的织构特征,并存在2个峰值。值得注意的是,初始纳米晶Ti经500℃退火30 min后极密度位置分布的变化并不明显,仅大部分极密度值稍有减小。因而可以初步断定,温度低于500℃、时间小于30 min的退火处理并不能促使轧制法所制备纳米晶Ti的组织类型产生显著变化。

由完整极图可换算得到晶体取向分布函数,图4和5所示分别为轧制后纳米晶Ti和经500℃退火30 min后微米晶Ti的取向分布函数等 ϕ_2 截面图的全截面图。对比图4和5可见:退火后Ti样品取向分布函数截面图中等高线密集的位置与退火前基本相同,仅密集水平总体有所下降,表明退火前后Ti样品中的组织类型基本没有差异,仅织构的强度发生变化。

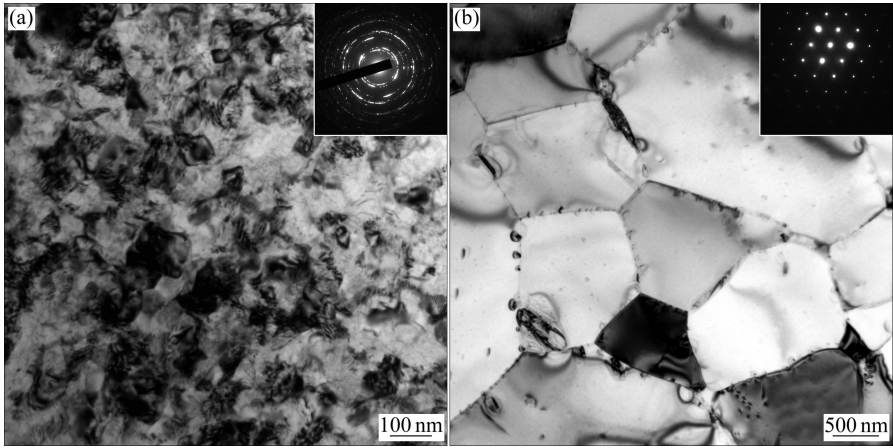


图 1 纯钛样品的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of Ti samples: (a) As-processed nano-grained; (b) 500 °C annealed for 30 min

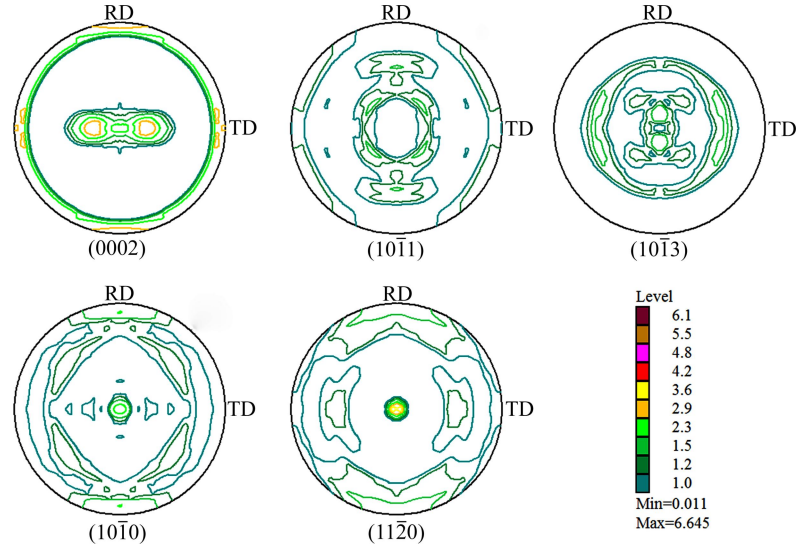


图 2 轧制后纳米晶 Ti 样品的反算完整极图

Fig. 2 Complete pole figures of as-processed nano-grained Ti

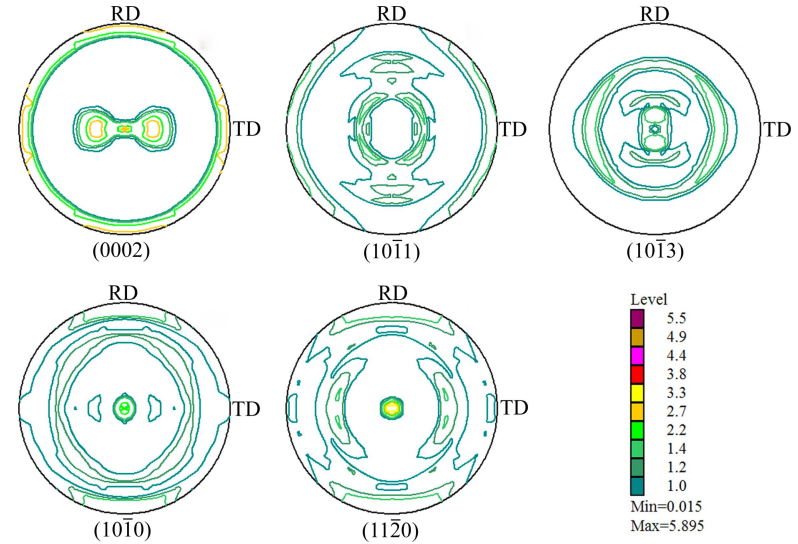


图 3 轧制后经 500 °C 退火 30 min 的 Ti 样品的反算完整极图

Fig. 3 Complete pole figures of Ti samples after annealing at 500 °C for 30 min

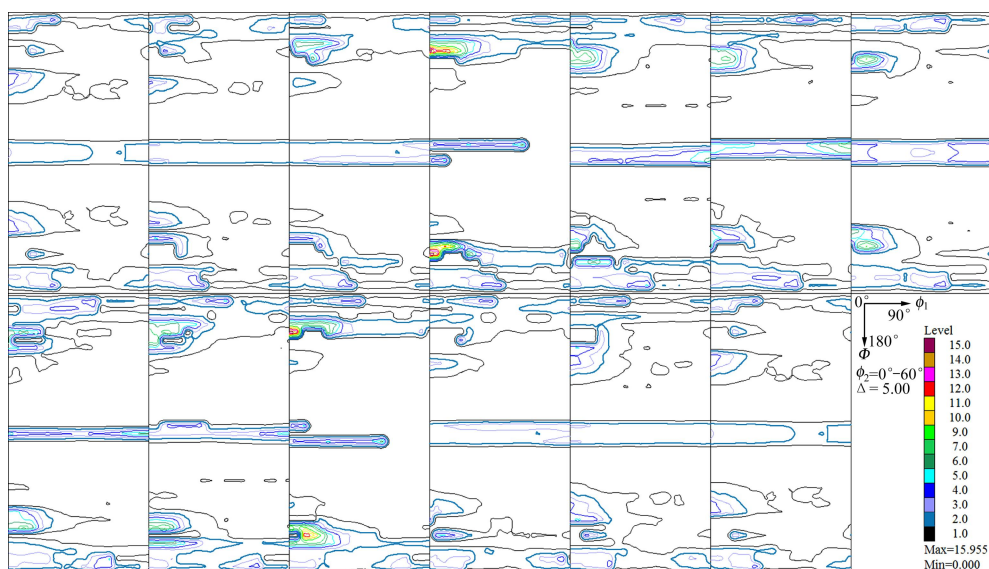


图4 轧制后纳米晶 Ti 样品取向分布函数等 ϕ_2 截面图的全截面图

Fig. 4 ODF section draws of as-processed nano-grained Ti ($0^\circ \leq \phi_1 \leq 90^\circ$, $0^\circ \leq \Phi \leq 180^\circ$, $0^\circ \leq \phi_2 \leq 60^\circ$)

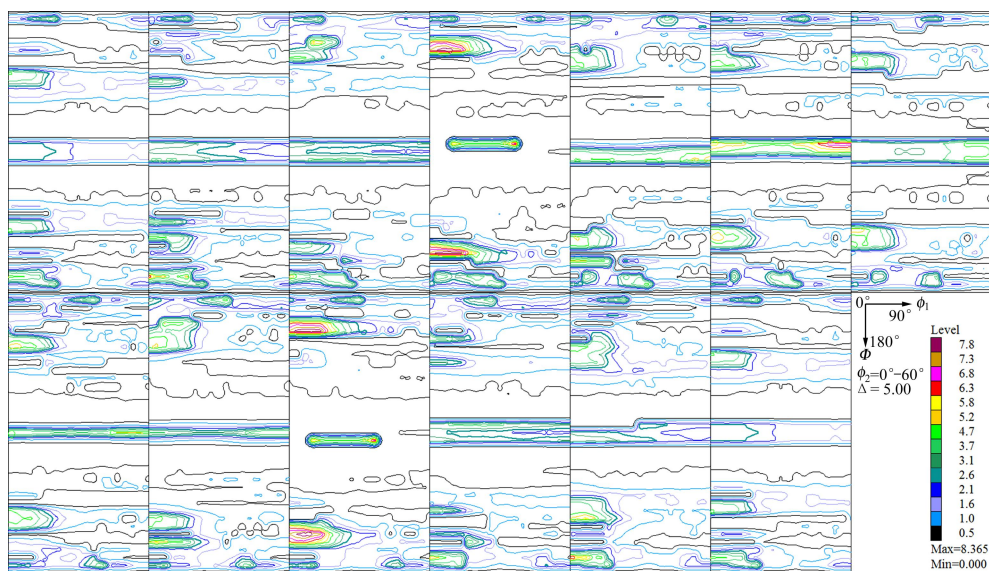


图5 轧制后经 500 °C 退火 30 min 的 Ti 样品取向分布函数等 ϕ_2 截面图的全截面图

Fig. 5 ODF section draws of Ti samples after annealing at 500 °C for 30 min ($0^\circ \leq \phi_1 \leq 90^\circ$, $0^\circ \leq \Phi \leq 180^\circ$, $0^\circ \leq \phi_2 \leq 60^\circ$)

对取向分布函数截面图数据分析可得出织构类型所对应的 Euler 角, 再经式(1)和式(2)可将 Euler 角数据换算为对应的 Miller 指数^[9]。经换算并分析得到初始纳米晶及退火后微米晶 Ti 样品的主要织构成分以及相应的取向密度和体积分数, 列于表 1 中。

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ i \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & c/a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \phi_2 \sin \Phi \\ \cos \phi_2 \sin \Phi \\ \cos \Phi \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ t \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & -1/3 & 0 \\ 0 & 2/3 & 0 \\ -1/\sqrt{3} & -1/3 & 0 \\ 0 & 0 & a/c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \phi_1 \cos \phi_2 - \sin \phi_1 \sin \phi_2 \cos \Phi \\ -\cos \phi_1 \sin \phi_2 - \sin \phi_1 \cos \phi_2 \cos \Phi \\ \sin \phi_1 \sin \Phi \end{bmatrix} \quad (2)$$

由表 1 可见: 经轧制法制备的纳米晶 Ti 中, 最主要的织构类型为基面织构 $\{0001\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$, 其取向密度

表 1 初始纳米晶及退火后 Ti 样品的主要织构成分

Euler angle, (f_1, Φ, f_2)/($^{\circ}$)	Texture orientation	Orientation density		Volume Fraction/%	
		As-processed (ASR+SR)	Annealed (500 $^{\circ}$ C, 30 min)	As-processed (ASR+SR)	Annealed (500 $^{\circ}$ C, 30 min)
(0, 25, 45)	$\{0001\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$	15.0	7.8	9.65	8.11
(0, 18, 0)	$\{0001\}\langle 10\bar{1}0 \rangle$	3.0	2.1	3.85	1.82
(0, 45, 0)	$\{1\bar{2}1\bar{3}\}\langle 10\bar{1}0 \rangle$	4.0	4.7	11.45	6.17
(45, 90, 0)	$\{1\bar{2}1\bar{3}\}\langle 10\bar{1}1 \rangle$	3.0	2.6	10.04	4.85
(23, 50, 56)	$\{11\bar{2}2\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$	3.0	2.1	2.33	3.21
(0, 55, 45)	$\{01\bar{1}2\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$	2.0	1.6	6.17	6.03
(90, 55, 45)	$\{01\bar{1}2\}\langle 0\bar{1}12 \rangle$	2.0	1.6	3.14	3.10

达 15.0, 体积分数约为 9.65%。此外, 另一基面织构 $\{0001\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 的取向密度为 3.0, 体积分数约为 3.85%。基面取向 $\{0001\}$ 为密排六方结构 Ti 变形产生的主要取向, 纳米晶 Ti 样品中以基面织构为主即表明其主要表现为强烈塑性变形产生的变形织构特征。经 500 $^{\circ}$ C 退火 30 min 后, 织构 $\{0001\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 的取向密度为 7.8, 下降了约一半, 其体积分数也稍有减小 (8.11%); $\{0001\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 的取向密度则下降为约 2.1, 体积分数减小至约 1.82%。可见, 经 500 $^{\circ}$ C 退火 30 min 后, Ti 样品中的变形织构有相当程度的减弱。

除变形产生的基面织构以外, 纳米晶 Ti 中还存在多种再结晶织构, 如 $\{1\bar{2}1\bar{3}\}\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 、 $\{1\bar{2}1\bar{3}\}\langle 10\bar{1}1 \rangle$ 、 $\{11\bar{2}2\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 、 $\{01\bar{1}2\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 和 $\{01\bar{1}2\}\langle 0\bar{1}12 \rangle$ 等。值得注意的是, 虽然再结晶织构 $\{1\bar{2}1\bar{3}\}\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 和 $\{1\bar{2}1\bar{3}\}\langle 10\bar{1}1 \rangle$ 的取向密度并不高 (4 以下), 但这两者的体积分数均在 10% 以上, 表明在强烈塑性变形形成纳米晶 Ti 的过程中发生了很大程度的原位动态再结晶, 从而形成具有大角度晶界的等轴纳米晶组织, 这一发现进一步验证了之前的透射电镜研究结果。经 500 $^{\circ}$ C 退火 30 min 后, Ti 样品中这 2 种织构成分的体积分数均减小了约一半, 这是由晶粒在退火过程中正常长大所导致。

2.3 纳米晶 Ti 织构与力学性能关系

织构是多晶材料产生各向异性的主要作用因素, 由于密排六方结构 Ti 的晶体学对称性较差, 其各向异性受织构的影响会更为显著。本研究中主要以 Ti 样品不同方位的显微硬度值作为力学性能的主要特征与织构特征进行结合分析。图 6 中所示为初始纳米晶和经不同温度退火 30 min 后 Ti 样品各面 (RD-TD、TD-ND 及 ND-RD) 的显微硬度比较, 其中 RD 为轧向, TD 为

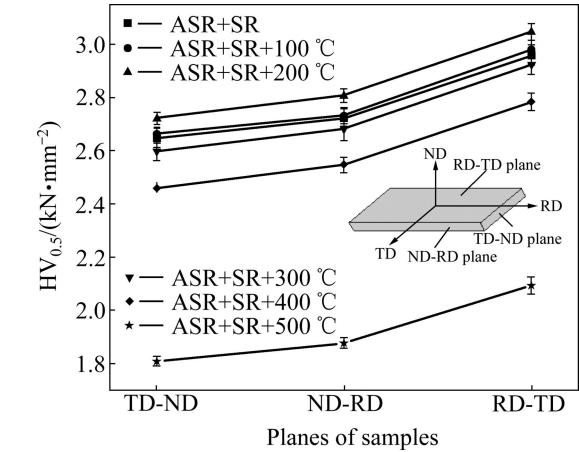


图 6 钛样品不同面的显微硬度(HV)测试值

Fig. 6 Microhardness tested on different planes of Ti samples

沿板面垂直轧向, ND 为板面法线方向, RD-TD 即为板面, TD-ND 即为垂直于轧向的面, ND-RD 即为横切面。可见, 对于所有样品, 板面的显微硬度值高于轧向面, 两者均高于横切面的显微硬度值, 即满足 $HV_{RD-TD} > HV_{ND-RD} > HV_{TD-ND}$ 的变化规律。此处, 经 100 $^{\circ}$ C 和 200 $^{\circ}$ C 退火 30 min 的试样的显微硬度值相比初始纳米晶的 Ti 略高, 表现为反常退火硬化效应, 这一点在之前的研究中已阐明^[4]。

如上所述, 纳米晶 Ti 中 $\{0001\}$ 基面织构的取向密度较高且体积分数较大, 而 $\{0001\}$ 基面织构会使大部分晶粒的 c 轴垂直于板面 (RD-TD 面), 增加板厚度方向的变形阻力, 产生织构强化效应, 从而使 RD-TD 面的显微硬度值高于其他各面。另外, $\{11\bar{2}2\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 和 $\{1\bar{2}1\bar{3}\}\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 等织构类型的存在会使部分晶粒的 c 轴取向在 TD-ND 面内向 TD 方向倾斜, 增加 TD 方向的变形阻力, 因而使 ND-RD 面的显微硬度值高于 TD-ND 面。

织构取向的类型、体积分数和强度等共同影响纳米晶 Ti 板材的力学性能各向异性。经 500 °C 退火 30 min 的 Ti 试样的织构类型基本没有变化,但总体的强度和体积分数有一定程度的下降,因而各面的显微硬度差值相比初始纳米晶 Ti 的略小。此外,根据之前对 500 °C 退火 30 min 的 Ti 试样的研究发现,该种微米晶 Ti 在拉伸变形时存在屈服平台现象^[10],其内部还存有极少量的面心四方结构钛氢化合物^[11],织构的存在是否会影响该屈服现象以及是否会与钛氢化合物产生相互作用还并不知道,有待进一步研究。

3 结论

1) 异步与同步复合轧制法制备的纳米晶 Ti 中,主要存在有变形产生的 {0001} 基面织构以及 $\{1\bar{2}1\bar{3}\}\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{1\bar{2}1\bar{3}\}\{10\bar{1}1\}$ 和 $\{11\bar{2}2\}\{1\bar{1}00\}$ 等多种再结晶织构组分,且变形织构强于再结晶织构。再结晶织构较大体积分数的存在表明强烈塑性变形形成纳米晶 Ti 的过程中发生了较大程度的原位动态再结晶,从而形成具有大角度晶界的等轴纳米晶组织。

2) 纳米晶 Ti 经退火处理后,变形织构组分的强度降低;在较高温度(500 °C)退火时,由于晶粒的正常长大,再结晶织构的体积分数有一定程度的减小。

3) 纳米晶 Ti 中 {0001} 基面织构的存在增加了板厚度方向的变形阻力,使 RD-TD 面的显微硬度高于其他各面的硬度; $\{11\bar{2}2\}\{1\bar{1}00\}$ 和 $\{1\bar{2}1\bar{3}\}\{10\bar{1}0\}$ 等织构类型的存在增加了 TD 方向的变形阻力,使 ND-RD 面的显微硬度高于 TD-ND 面。

REFERENCES

- [1] LUTJERING G, WILLIAMS J C. Titanium [M]. Berlin: Springer, 2007: 3–11.
- [2] EDALATI K, MATSUBARA E, HORITA Z. Processing pure Ti by high-pressure torsion in wide ranges of pressures and strain [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40(9): 2079–2086.
- [3] ZHANG Y, FIGUEIREDO R B, ALHAJERI S N, WANG J T, GAO N, LANGDON T G. Structure and mechanical properties of commercial purity titanium processed by ECAP at room temperature [J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(25/26): 7708–7714.
- [4] LI Z, FU L, FU B, SHAN A. Effects of annealing on microstructure and mechanical properties of nano-grained titanium produced by combination of asymmetric and symmetric rolling [J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 558: 309–318.
- [5] 蒋建华, 丁毅, 单爱党. 冷轧工业纯钛的微观组织及力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(增刊 1): s58–s61.
JIANG Jian-hua, DING Yi, SHAN Ai-dang. Microstructures and mechanical properties of commercial purity Ti rolled at room temperature [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(Suppl 1): s58–s61.
- [6] SUWAS S, BEAUSIR B, TH L S, FUNDENBERGER J J, GOTTSTEIN G. Texture evolution in commercially pure titanium after warm equal channel angular extrusion [J]. Acta Materialia, 2011, 59(3): 1121–1133.
- [7] SABIROV I, PEREZ-PRADO M T, MOLINA-ALDAREGUIA J M, SEMENOVA I P, SALIMGAREEVA G K, VALIEV R Z. Anisotropy of mechanical properties in high-strength ultra-fine-grained pure Ti processed via a complex severe plastic deformation route [J]. Scripta Materialia, 2011, 64(1): 69–72.
- [8] HOSEINI M, SHAHRYARI A, OMANOVIC S, SZPUNAR J A. Comparative effect of grain size and texture on the corrosion behaviour of commercially pure titanium processed by equal channel angular pressing [J]. Corrosion Science, 2009, 51(12): 3064–3067.
- [9] DAVIES G J, GOODWILL D J, KALLEND J S. Charts for analysing crystallite orientation distribution function plots for hexagonal materials [J]. Journal of Applied Crystallography, 1971, 4(3): 193–196.
- [10] LI Z, FU L, FU B, SHAN A. Yield point elongation in fine-grained titanium [J]. Materials Letters, 2013, 96: 1–4.
- [11] LI Z, OU P, SUN N, LI Z, SHAN A. Face-centered tetragonal titanium hydrides in fine-grained commercial pure (grade 2) titanium [J]. Materials Letters, 2013, 105: 16–19.

(编辑 陈爱华)