



Ti-39Nb 合金变形行为的原位同步辐射 X 射线衍射研究

孟庆坤^{1,2,5}, 梅碧舟², 张 盼³, 戚继球¹, 隋艳伟¹, 郭 顺⁴

(1. 中国矿业大学 材料与物理学院, 徐州 221116;

2. 浙江易锻精密机械有限公司, 宁波 315702;

3. 北京卫星制造厂有限公司, 北京 100094;

4. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013;

5. 中国矿业大学 化工学院, 徐州 221116)

摘 要: 本文利用原位同步辐射 X 射线衍射(SXRD)技术研究了一种亚稳 β 型 Ti-39Nb 合金的非线性弹性变形行为。结果表明: 当外加应力超过 60 MPa 时, 合金开始出现非线性弹性变形, 此时合金发生应力诱发马氏体相变(SIMT)。因此, Ti-39Nb 合金的非线性弹性变形机制为 SIMT。此外, 加载过程中产生的马氏体衍射峰只出现在同步辐射衍射环的特定角度, 即与加载方向成 26.5° 。这是因为 $\langle 110 \rangle_\beta$ 晶向平行于加载方向的 β 相晶粒最先发生 SIMT, 且产生最大相变应变的马氏体变体优先形成。

关键词: 钛合金; 应力诱发马氏体相变; 同步辐射 X 射线衍射; 非线性弹性

文章编号: 1004-0609(2022)-03-0845-11

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 孟庆坤, 梅碧舟, 张 盼, 等. Ti-39Nb 合金变形行为的原位同步辐射 X 射线衍射研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 845–855. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42418

MENG Qing-kun, MEI Bi-zhou, ZHANG Pan, et al. In situ synchrotron X-ray diffraction study of deformation behavior of Ti39Nb alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 845–855. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42418

钛合金由于具有较高的比强度、优异的耐腐蚀和生物相容性及其无磁特性, 作为重要的结构材料和功能材料, 已经广泛应用于航空、航天、舰船、化工以及医疗器械等工业领域^[1-2]。根据合金元素含量, 钛合金可以分为近 α 型、 $\alpha+\beta$ 型、亚稳 β 型和稳定 β 型^[3]。其中, 亚稳 β 钛合金可以通过成分设计和热机械处理实现优异力学性能, 如高强度、低弹性模量和高塑性等, 近年来受到越来越多的关注, 并正在成为钛合金领域的研究热点^[4-5]。在高

强韧钛合金方面, 研究者开发出 Ti-10V-2Fe-3Al、 β -21S、Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe 和 Ti-2Al-9.2Mo-2Fe-0.1B 等合金^[6-11]。在生物医用钛合金方面, 研究者开发出“口香糖”金属(Gum metal)、Ti-24Nb-4Zr-8Sn 和 Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn 等低弹性模量合金^[12-18]。此外, 研究者还开发出具有形状记忆效应或超弹性合金, 如 Ti-28Ta、Ti-6Mo-3Sn 和 Ti-20Zr-12Nb-2Sn 等^[19-22]。

亚稳 β 钛合金的力学性能与其变形行为密切相

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51601217, 51771082, 51971241); 中国矿业大学大型仪器设备开放共享基金资助项目(DYGX-2021-023)

收稿日期: 2021-09-27; **修订日期:** 2021-10-29

通信作者: 郭 顺, 副教授, 博士; 电话: 13405581352; E-mail: shunguo@ujs.edu.cn

关,通过调控成分和组织,合金可以呈现出线弹性、非线性弹性、超弹性和高加工硬化率等变形行为^[23]。这些变形行为与 β 钛合金丰富的变形机制密切相关。 β 钛合金有三种主要变形机制:应力诱发相变(包括 α'' 和 ω 相变),机械孪晶和滑移^[5]。通常情况下,随合金 β 稳定性增加,三种变形机制依次成为合金的主导变形机制。亚稳 β 钛合金的变形机制更为复杂,经常会出现三种变形机制共同作用的情况。揭示合金的变形机制并调控其变形行为有助于开发新型高性能亚稳 β 钛合金。

近年来,研究者在两种典型低模量钛合金(Gum Metal和Ti-24Nb-4Zr-8Sn)中观察到非线性弹性变形行为,后来这种变形行为也在其他亚稳 β 钛合金中得到证实^[12, 24-25]。由于这类合金通常也呈现出大可回复形变和低弹性模量等优点,其可逆弹性变形机制引起了广泛关注。LI等^[26]通过计算剪切模量与成分的关系发现,Gum metal的常规位错滑移临界力可能超过合金理论强度,导致合金出现无位错滑移。LIANG等^[27-28]在Ti-24Nb-4Zr-8Sn中发现了 O' 相纳米畴,并指出这些随机分布的纳米畴可以抑制长程有序的常规马氏体相变,取而代之,合金呈现出一种连续的 $\beta \rightarrow O' \rightarrow \alpha''$ 玻璃化转变,这会对其力学行为产生显著影响。LIU等^[29]在研究Ti-24Nb-4Zr-8Sn单晶变形行为时,提出了一种变形诱发空间受限马氏体相变机制,指出纳米尺度马氏体畴转向和可逆相变导致了非线性弹性变形和低弹性模量。此外,还有研究表明可逆纳米扰动和均匀产生的位错环也可能是非线性弹性变形的原因^[30]。目前关于非线性弹性变形机制的研究主要针对有限几种材料,且尚未达成共识,仍需对其他体系合金进行深入研究。

相对于半原位实验,原位实验可以直接研究可逆弹性变形机制。这是因为在应力释放后,具有非线性弹性变形行为的合金结构恢复至初始状态。目前,已经有研究利用原位常规X射线衍射(XRD)探索钛合金的变形机制,如发现Ti-13Nb-4Mo和Ti-26Nb合金的超弹性变形均与应力诱发马氏体相变(SIMT)相关^[31-32]。然而合金在非线性弹性变形的过程中的结构变化程度非常小,难以被常规XRD所探测到。而且,常规XRD使用Cu靶产生的X射线波长较大且 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 波长共存,难以区分 β 相和微量新生成相的衍射峰。相比之下,同步辐射X射线衍

射(SXRD)具有单色性好、穿透性高、吸收率低、波长短和分辨率高等优点,适合研究细微的结构演变^[17, 33]。CASTANY等^[34]利用原位SXRD发现Ti-24Nb-0.5O中存在微弱的SIMT,并指出这可能与非线性弹性变形行为密切相关。ZHU等^[35]利用SXRD发现Ti-30Zr-10Nb合金的加工硬化率与加载中的可逆马氏体相变和马氏体变体再取向相关。同步辐射技术在揭示材料微结构演化方面展现出了前所未有的可能性,并在材料、生物、化学等领域取得了众多成果^[36]。

本文制备出一种Ti-39Nb合金,通过热机械处理合金呈现非线性弹性变形,并利用原位同步辐射技术研究合金加载中的变形机制。通过分析一维(1D)和二维(2D)SXRD衍射谱探索加载中的结构演化特征。

1 实验

利用高纯Ti(99.99%)和Nb(99.95%)原材料,在真空非自耗电弧炉中熔炼出Ti-39Nb(质量分数,%)铸锭。将合金铸锭锻造成截面积为9 mm×60 mm的方锭,然后将方锭在950 °C真空中均匀化退火5 h,最后进行水淬。将均匀化后方锭冷轧至1 mm厚板材,厚度变形率89%。使用电火花线切割从冷轧后板材上切出待测试样,其中拉伸试样的加载方向平行于板材轧向。将待测试样放入管式炉中并在250 °C退火0.5 h,然后水淬。

采用Instron 5982力学性能试验机进行单轴拉伸测试,采用引伸计记录应变数据,拉伸速率 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,拉伸试样截面积1 mm×1.46 mm,标距30 mm。采用FEI Tecnai G2 F20透射电子显微镜(TEM)观察材料微观形貌。使用双喷电化学抛光方法在约-23 °C腐蚀液中制备出用于TEM测试的薄片试样,其中腐蚀液为4%(体积分数)的高氯酸甲醇溶液。

在美国阿贡国家实验室先进光子源的11-ID-C线站进行原位同步辐射实验。高能X射线能量为115 keV,对应波长为0.10798 Å,光斑大小为0.6 mm×0.6 mm。图1所示为原位同步辐射实验装置示意图。将试样加载至250 MPa然后进行卸载,在特定的应力水平下进行SXRD测试。同步辐射X射线垂直于试样冷轧面,穿透试样并在试样背后约1.8

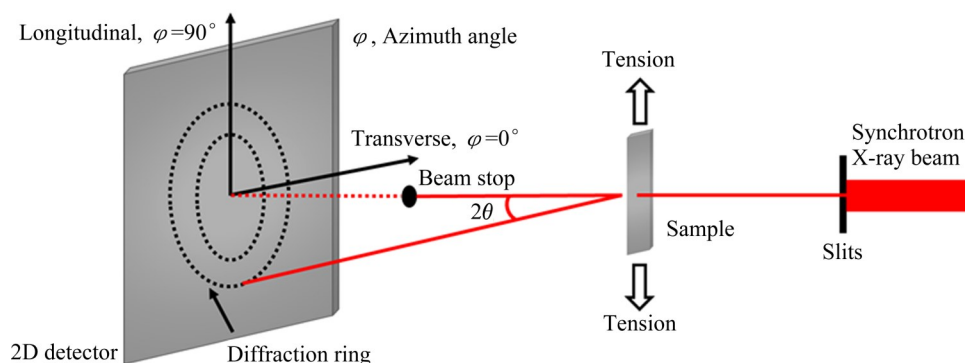


图 1 原位同步辐射 XRD 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of in situ synchrotron XRD experimental set-up

m 处的探测器上形成 2D 衍射环。利用 Fit2d 软件处理 2D 衍射环并采用标准 CeO_2 粉末进行校正。衍射环横向 (Transverse direction, TD) 和纵向 (Longitudinal direction, LD) 的方位角 φ 分别定义为 0° 和 90° , 且纵向平行于加载方向。将 2D 衍射环在特定方位角的 $\pm 10^\circ$ 范围进行积分得到 1D SXRD 谱, 然后通过 Gaussian 拟合来确定衍射峰的位置和面积。晶面点阵应变通过以下公式计算:

$$\varepsilon_{hkl} = (d_{hkl} - d_{hkl}^0) / d_{hkl}^0 \quad (1)$$

式中: d_{hkl}^0 为无外加应力下的晶面间距; d_{hkl} 为在特定外加应力下晶面间距。

2 结果与讨论

2.1 结构与力学行为

将拉伸前试样的同步辐射衍射环在 360° 方位角范围内进行积分, 得到 1D SXRD 谱, 如图 2(a) 所示。从图 2(a) 可以看出, 冷轧退火态的 Ti-39Nb 试样主要由 β 相组成。放大后的 SXRD 谱可以看到非常微弱 α'' 和 ω 相的衍射峰, 表明试样中存在少量这两种相。图 2(b) 所示 TEM 明场像中出现不规则的明暗对比, 这可能源于位错堆积, 且在明场像中没有发现明显的晶粒。这都表明合金在经过低温退火后, 由剧烈冷变形产生的组织并没有发生明显再结晶, 合金中存在着大量缺陷。明场像对应的选区电子衍射图谱证实合金主要由 β 相组成, 在 $1/3$ 和 $2/3$ $\{112\}_\beta$ 的衍射斑点 (图中白色圆圈所示) 表明合金存在着 ω 相。利用 ω 相衍射斑得到 TEM 暗场像 (见图 2(c)), 可以看出基体中分布纳米尺度的 ω 相。事实

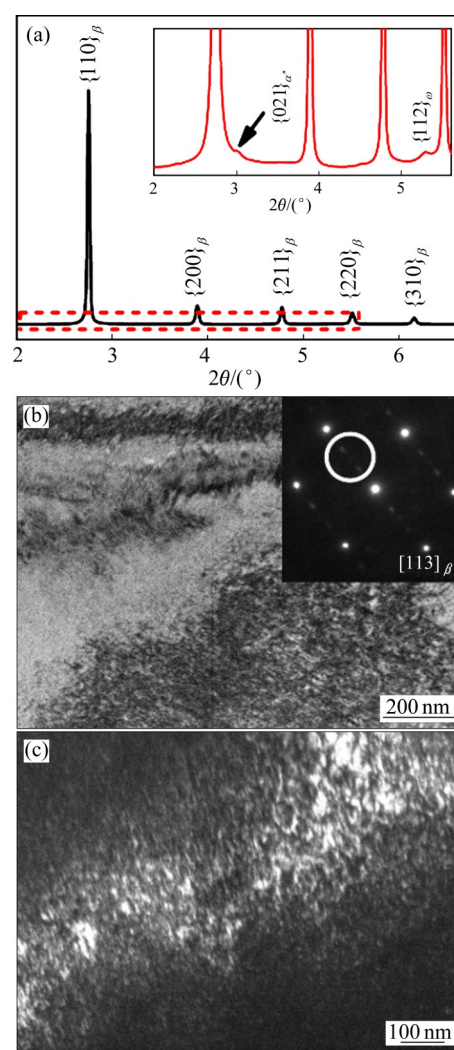


图 2 拉伸前 Ti-39Nb 合金的结构分析

Fig. 2 Structural analysis of Ti-39Nb alloy before tensile loading: (a) 1D SXRD spectrum integrated over entire 360° (Inset shows enlarged view of red boxed area in spectrum); (b) Bright-field TEM image and corresponding selected area diffraction pattern; (c) Dark-field TEM image by using reflections marked by white circle in inset of Fig. 2(b)

上, 亚稳 β 相钛合金在淬火和退火过程中都比较容易形成 ω 相, 通过添加抑制 ω 相生成的元素可以减少以致消除 ω 相析出^[37]。在选区电子衍射图谱中并没有发现 α'' 相的衍射斑点, 这可能是由于少量的 α'' 相存在于试样的表面, 制备TEM试样过程中 α'' 相被腐蚀掉^[38]。

图3(a)所示为冷轧退火态Ti-39Nb合金循环加载应力-应变曲线。从图3(a)计算出合金的初始弹性模量为41 GPa。 β 钛合金的模量与其 β 稳定性密切相关, 稳定性越低弹性模量越低。较低的弹性模量意味着Ti-39Nb合金具有较低的结构稳定性, 在外界应力作用下容易发生结构演变^[39]。当合金加载应变为0.5%时, 可以完全回复; 当加载应变提高到1%时, 残余应变为0.09%, 基本可以回复。可回复应变随着加载应变的增加而增加, 当加载应变提高到2.5%时, 可回复应变达到最大, 为1.75%。这个可回复应变已经明显超出常规金属弹性应变的范围, 接近非晶态和纳米晶, 意味着其他变形机制

可能在可回复应变中起着重要作用^[40-41]。此外, 当应变超过初始弹性段之后, 合金呈现明显的非线性弹性变形行为。为了更好地研究这种变形行为, 将试样加载到250 MPa然后卸载, 得到如图3(b)所示的应力-应变曲线。从图3(b)可知, 合金加载到250 MPa可以完全回复, 当应力超过60 MPa后, 应力-应变曲线开始偏离线性区, 合金呈现出明显非线性弹性变形行为。

2.2 原位拉伸中的结构演化

为了揭示Ti-39Nb合金非线性弹性变形机理, 对加载-卸载过程中的试样结构演化进行原位SXRD表征。试样首先加载到250 MPa, 然后卸载到0 MPa, 表征不同应力状态下的2D同步辐射衍射环。图4所示为加载前和最大应力时的2D衍射环。在零应力状态时, 从内到外编号1到5的衍射环分别对应着 $\{110\}_\beta$ 、 $\{200\}_\beta$ 、 $\{211\}_\beta$ 、 $\{220\}_\beta$ 和 $\{310\}_\beta$ 晶面, 表明合金主要由 β 相组成。当应力达到250 MPa后, β 相衍射环没有明显的变化, 但在 $\{110\}_\beta$ 衍射环外侧出现了一个不连续的衍射斑, 通过晶面间距可以确定这属于 α'' 马氏体(021)晶面, 意味着加载中出现了SIMT。有意思的是, (021) $_{\alpha''}$ 晶面的衍射峰只出现在特定方向(SD, specific direction), 这表明Ti-39Nb合金中的SIMT有一个变体选择机制, 即只有特定取向的 β 晶粒发生相变并产生了特定马氏体变体。

为了更好地研究应力诱发马氏体变体与母相的取向关系, 将 $\{110\}_\beta$ 衍射环附近区域在 $0^\circ\sim 360^\circ$ 方位角展开, 如图5(a)所示。从图5(a)可以看出, $\{110\}_\beta$ 衍射峰在不同方位角的强度分布明显不均匀, 从图4(a)中也可以发现, 其他 β 衍射峰的强度分布也不均匀, 这表明冷轧退火态Ti-39Nb合金存在着强烈的织构。图5(b)给出了拉伸前合金 $\{110\}_\beta$ 和 $\{200\}_\beta$ 衍射峰强度与方位角的关系。其中, $\{110\}_\beta$ 衍射峰强度在 90° 和 270° (衍射环纵向, LD)附近都出现极大值。由于衍射环的纵向平行于加载方向, 且加载方向与合金板材轧向(Rolling direction, RD)一致, 这就表明合金存在着 $\langle 110 \rangle_\beta // \text{RD}$ 织构, 即 α -纤维织构。此外, $\{200\}_\beta$ 衍射峰强度在距LD约 45° 方位角出现极大值。考虑到具有体心立方结构 β 相的 $\{110\}$ 和 $\{001\}$ 之间的晶面夹角为 45° , 可以推断出冷轧退火态Ti-39Nb合金存在 $\{001\}$

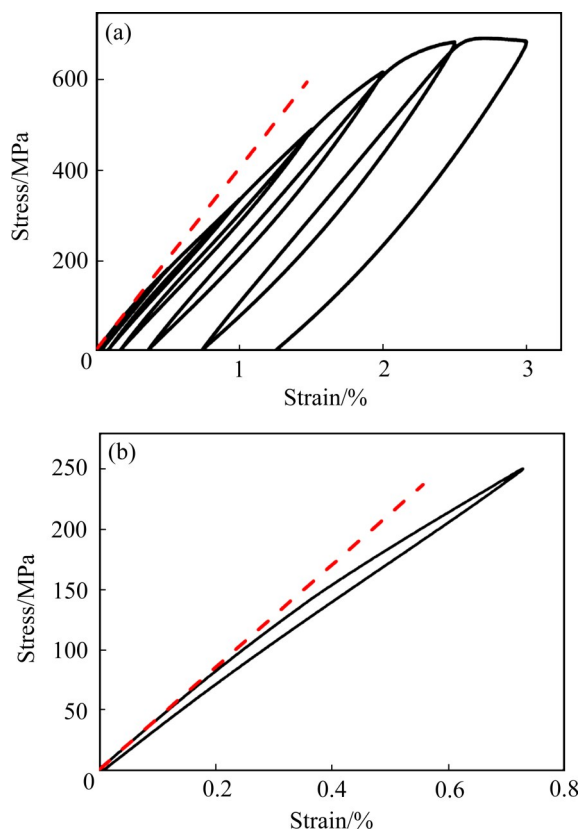


图3 拉伸中Ti-39Nb合金的力学行为

Fig. 3 Mechanical behavior of Ti-39Nb alloy during tensile loading: (a) Cyclic stress-strain curves with 0.5% strain step; (b) Stress-strain curve of single step loading-unloading at a maximum stress of 250 MPa

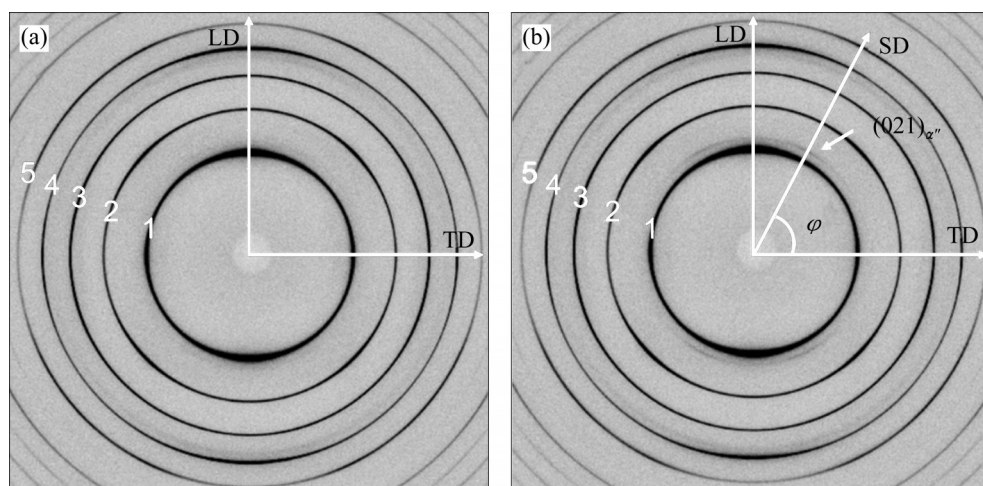


图4 不同加载应力下 Ti-39Nb 合金的 2D 同步辐射衍射环

Fig. 4 2D synchrotron diffraction rings of Ti-39Nb alloy under different loading levels: (a) 0 MPa; (b) 250 MPa (LD—Longitudinal direction; TD—Transverse direction; SD—Specific direction)

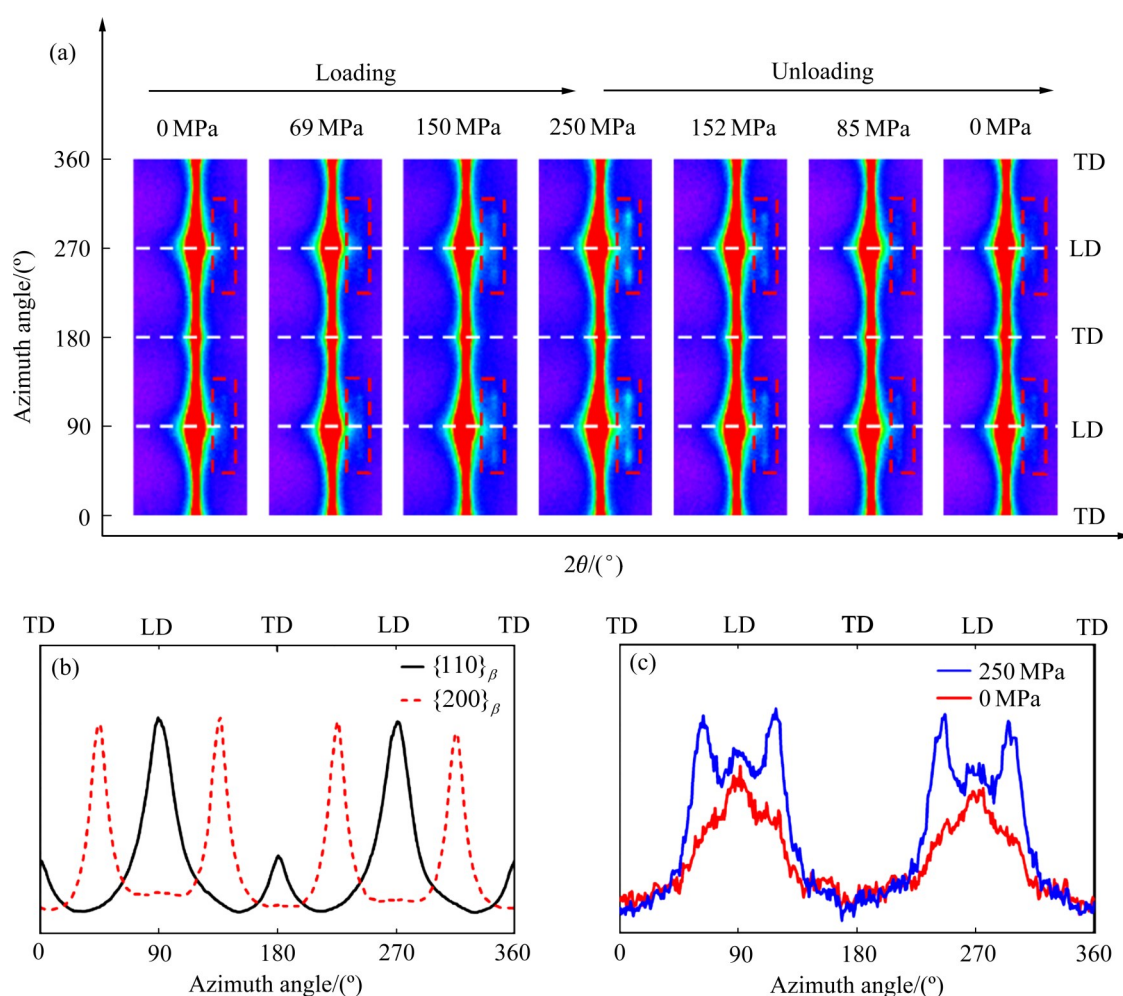


图5 原位同步辐射测试中 Ti-39Nb 合金的微观变形行为

Fig. 5 Microscopic deformation behavior of Ti-39Nb alloy during in situ synchrotron measurements: (a) Unrolled $\{110\}_{\beta}$ diffraction spectrum along azimuthal circle (0° to 360°) at different applied stresses; (b) Intensity distributions of $\{110\}_{\beta}$ and $\{200\}_{\beta}$ diffraction peaks along azimuth angle at zero stress; (c) Intensity distributions of $(021)_{\alpha''}$ diffraction peaks along azimuth angle at 0 MPa and 250 MPa

$\langle 110 \rangle$ 织构^[35]。事实上, 这种织构常见于冷轧退火态或者温轧退火态的Ti-Nb基合金中^[34, 42]。

从图5(a)还可以发现, 在 $\{110\}_\beta$ 衍射峰右侧, LD方位角附近存在着四个衍射斑, 这源于 $(021)_{\alpha'}$ 晶面, 如图5(a)黄色虚线方框所示。当外加应力为0 MPa时, $(021)_{\alpha'}$ 衍射斑非常微弱; 当外加应力增加至69 MPa时, 衍射斑强度稍有增加; 当外加应力增加至150 MPa时, 衍射斑变得清晰可见; 当外加应力达到250 MPa时, 四个 $(021)_{\alpha'}$ 衍射斑强度达到最大值。最后在卸载的过程中, 衍射斑强度逐渐减弱, 最终恢复到加载前状态, 表明加载-卸载过程中SIMT是完全可逆的。为了确定 $(021)_{\alpha'}$ 衍射斑的方位角, 图5(c)给出了0 MPa和250 MPa下 $(021)_{\alpha'}$ 衍射峰强度分布与方位角的关系。拉伸前, 衍射峰强度在LD方向出现极大值。需要指出的是, 这个极大值不是 $(021)_{\alpha'}$ 晶面造成的, 而是由 $\{110\}_\beta$ 衍射峰宽化所致。当外加应力达到250 MPa时, 衍

射峰强度在LD两侧出现了四个极大值, 这对应着四个 $(021)_{\alpha'}$ 衍射斑。通过拟合确定出四个衍射斑的方位角分别为 63.4° 、 117.2° 、 244.2° 和 295.9° 。因此, $(021)_{\alpha'}$ 衍射斑与LD方向的夹角为 $(26.5 \pm 0.7)^\circ$, 这个角度即为图4(b)中的特定取向(SD)。这进一步地表明SIMT具有变体选择性, 本文后续部分将会给出更进一步的解释。

2.3 纵向和特定方向的原位同步辐射表征

将2D同步辐射衍射环在LD附近($\varphi=80^\circ \sim 100^\circ$)进行积分, 得到原位加载/卸载中的1D SXRD谱, 如图6(a)和(b)所示。初始态合金没有明显的 α' 马氏体衍射峰; 当外加应力达到122 MPa时, 可以分辨出微弱的 $(021)_{\alpha'}$ 衍射峰, 表明此时开始出现SIMT。随外加应力进一步增加, $(021)_{\alpha'}$ 衍射峰强度略有增加, 但整体保持非常低的水平。卸载过程中 $(021)_{\alpha'}$ 衍射峰逐渐下降, 并最终恢复到初始状态, 再次证

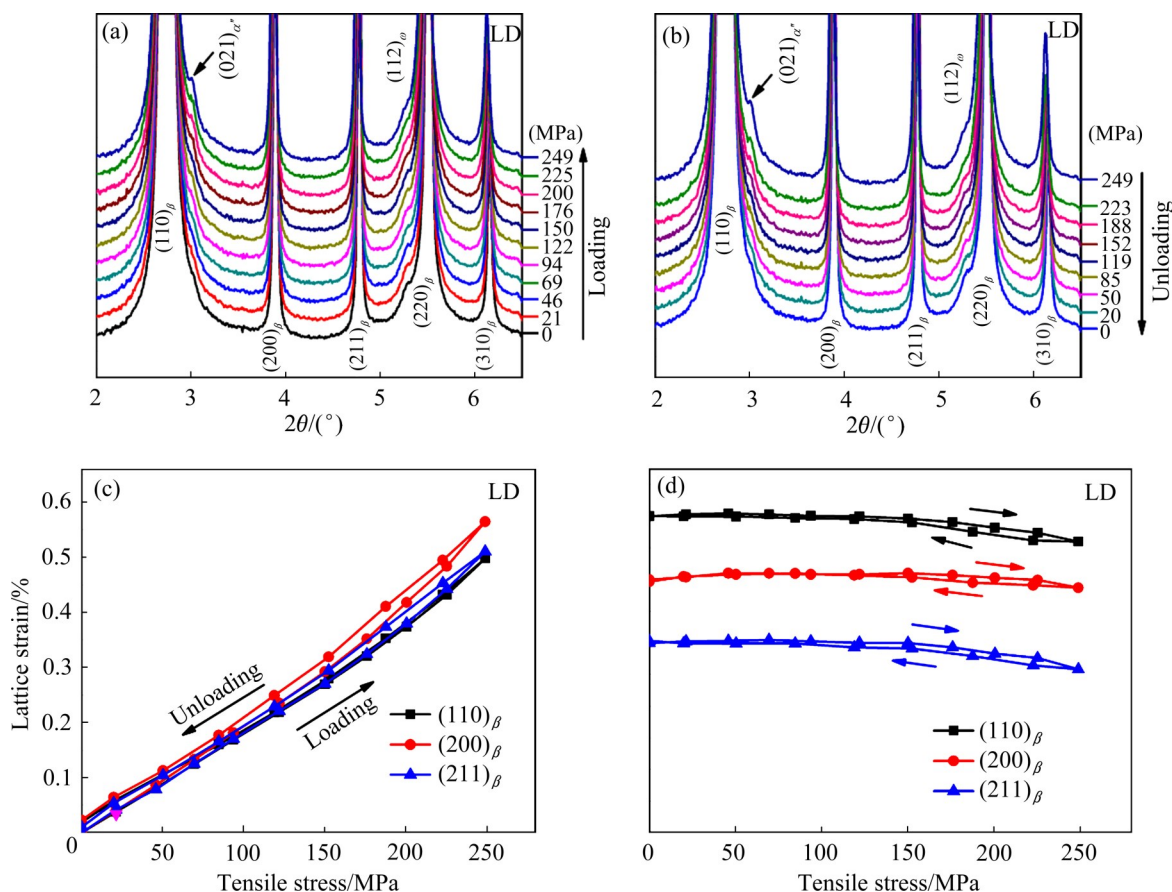


图6 Ti-39Nb合金微观结构特征的原位SXRD研究(纵向, $\varphi=80^\circ \sim 100^\circ$)

Fig. 6 In situ SXRD studies of microstructural characteristics of Ti39Nb alloy (LD, $\varphi=80^\circ \sim 100^\circ$): (a) 1D SXRD spectrums upon loading; (b) 1D SXRD spectrums upon unloading; (c) Evolution of lattice strains of $(110)_\beta$, $(200)_\beta$ and $(211)_\beta$ crystal planes as functions of tensile stress; (d) Evolution of diffraction peak intensities of $(110)_\beta$, $(200)_\beta$ and $(211)_\beta$ crystal planes as functions of tensile stress

实 Ti-39Nb 合金马氏体相变的可逆性。图 6(c)和(d)给出了 $(110)_\beta$ 、 $(200)_\beta$ 和 $(211)_\beta$ 晶面的点阵应变和衍射峰强度与外加应力的关系, 由于 $(021)_{\alpha'}$ 衍射峰太弱, 无法精确拟合出其位置和强度, 图中没有给出马氏体峰的点阵应变和衍射峰强度。在初始阶段, β 相三个晶面的点阵应变随外加应力线性增加, 此时合金的变形机制为弹性变形; 随后点阵应变-外加应力曲线开始偏离线性区, 表明其他变形机制开始作用。由图 6(d)可知当应力超过 122 MPa 时, β 相衍射峰强度随着外加应力增加而轻微下降, 表明超过此应力后发生了 SIMT。值得注意的是, 图 3(b)中加载/卸载应力-应变曲线显示, 当应力超过约 60 MPa 时, 曲线开始偏离线性区, 而 LD 方向在超过 100 MPa 后才发现 SIMT, 因此有必要研究其他方位角的相变信息。

图 7(a)和(b)所示为将 2D 同步辐射衍射环在 SD

附近($\varphi=53.5^\circ\sim 73.5^\circ$)进行积分所得 1D SXRD 谱。从图中可以看出, 拉伸前试样的 SXRD 衍射谱中含有微弱的 $(021)_{\alpha'}$ 和 $(112)_\omega$ 衍射峰, 表明冷轧退火态合金含有少量 α'' 和 ω 相。在加载的初期阶段, $(021)_{\alpha'}$ 衍射峰基本不变; 此后随着外加应力的增加, $(021)_{\alpha'}$ 衍射峰继续增强; 随后在卸载过程中, 马氏体衍射峰逐渐下降, 并最终恢复到加载前状态。这表明加载-卸载过程中出现了可逆马氏体相变。图 7(c)中 β 相三个晶面的点阵应变-外加应力曲线与 LD 类似, 初始阶段为线性, 表明弹性变形机制主导合金变形; 当应力水平比较高时, 开始偏离线性区, 表明其他变形机制参与变形。得益于 SD 马氏体衍射峰强度比较高, 可以得到加载过程中 $(021)_{\alpha'}$ 晶面与外加应力的关系, 如图 7(d)所示。从图 7(d)中可以看出, 当加载应力达到 69 MPa 时, $(021)_{\alpha'}$ 衍射峰强度开始升高, 表明此时发生开始出现

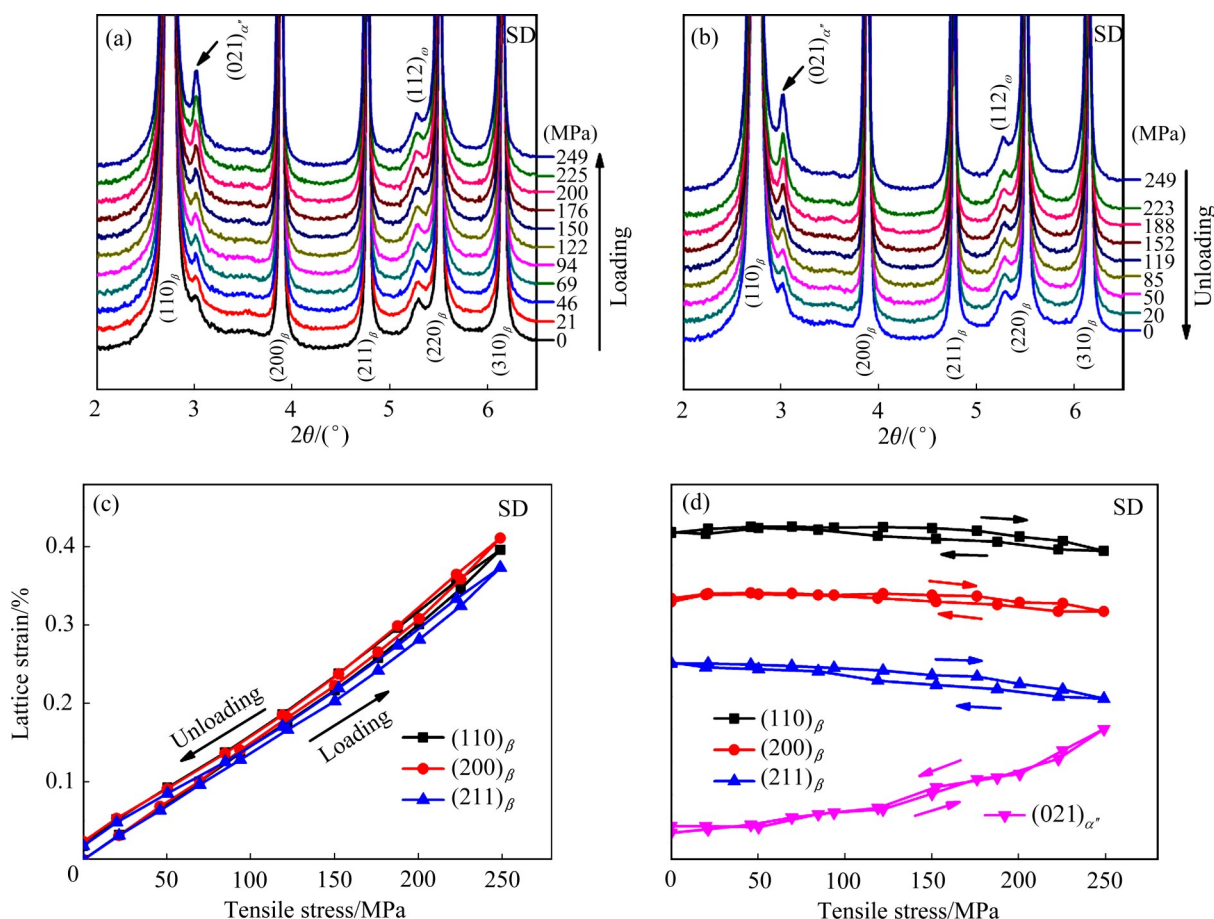


图7 Ti-39Nb 合金微观结构特征的原位 SXRD 研究(特定取向, $\varphi=53.5^\circ\sim 73.5^\circ$)

Fig. 7 In situ SXRD study results of microstructural characteristics of Ti39Nb alloy (Special direction, $\varphi=53.5^\circ\sim 73.5^\circ$): (a) 1D SXRD spectrums upon loading; (b) 1D SXRD spectrums upon unloading; (c) Evolution of lattice strains of $(110)_\beta$, $(200)_\beta$ and $(211)_\beta$ crystal planes as functions of tensile stress; (d) Evolution of diffraction peak intensities of $(110)_\beta$, $(200)_\beta$ and $(211)_\beta$ crystal planes as functions of tensile stress

SIMT; 当加载应力达到 150 MPa 时, $(021)_{\alpha''}$ 衍射峰强度明显升高; 随着加载应力继续升高, $(021)_{\alpha''}$ 衍射峰强度继续升高; 随后卸载过程中, $(021)_{\alpha''}$ 衍射峰强度逐渐下降, 并在完全卸载后恢复至初始水平。

与 LD 相比, SD 马氏体相衍射峰更加明显, 表明存在马氏体变体的择优取向。而且, SD 上 SIMT 对应的最低外加应力约为 69 MPa, 明显低于 LD 的 122 MPa, 这意味着不同取向 β 相晶粒具有不同的 SIMT 的临界应力。值得注意的是, 由图 3(b) 可知, 当外加应力超过 60 MPa 后, 应力-应变曲线开始偏离线性区, 这和 SD 上开始出现 SIMT 的外加应力基本一致。因此, 冷轧退火态 Ti-39Nb 合金的非线性弹性变形机制可以归因于特定取向 β 相晶粒的 SIMT。此外, Ti-39Nb 合金较大的可回复应变应该源于合金弹性变形和可逆马氏体相变共同作用。

2.4 SIMT 的变体选择

从能量角度而言, 应力诱发 $\beta \rightarrow \alpha''$ 马氏体相变的临界应力取决于母相的晶粒取向^[43]。当母相晶粒 $\langle 110 \rangle_{\beta}$ 晶向平行于拉伸方向时, 此时临界应力最小。由图 5(b) 可知, 冷轧退火态 Ti-39Nb 合金存在 $\{001\} \langle 110 \rangle$ 织构, 这表明合金中有大量 $\langle 110 \rangle_{\beta}$ 晶向平行于拉伸方向的晶粒, 这部分晶粒在加载中将会首先发生马氏体相变。此外, 与冷却过程中可以生成多种马氏体变体不同, 在 SIMT 中, 可以产生最大相变应变的变体将会优先形成^[35, 44]。当 $\langle 110 \rangle_{\beta}$ 晶向平行于加载方向时, 产生最大相变应变的马氏体变体与 β 相将满足以下位相关系: $[100]_{\alpha''}/[001]_{\beta}$, $[010]_{\alpha''}/[110]_{\beta}$, $[001]_{\alpha''}/[\bar{1}10]_{\beta}$ 。考虑到合金中的织构, 在 2D 同步辐射衍射环上, $(110)_{\beta}$ 和 $(020)_{\alpha''}$ 衍射峰应该在 LD 上出现极大值。其他 α'' 衍射峰位置可以根据马氏体晶胞参数计算出来。由于 1D SXR 图谱中仅有一个 α'' 衍射峰, 无法计算出其晶胞参数。本文利用文献中一个相近成分 (Ti-38.2Nb) 的晶胞参数来计算 α'' 衍射峰位置。Ti-38.2Nb 的晶胞参数为: $a=3.296 \text{ \AA}$, $b=4.787 \text{ \AA}$, $c=4.673 \text{ \AA}$ ^[45]。由此可以计算出 $(020)_{\alpha''}$ 和 $(021)_{\alpha''}$ 的晶面夹角约为 27° , 即 $(021)_{\alpha''}$ 衍射峰出现在与 LD 成 27° 角的位置, 这与 $(26.5 \pm 0.7)^\circ$ 的实验值比较吻合。相比之下, LD 上出现的 $(021)_{\alpha''}$ 衍射峰源于 $\langle 110 \rangle_{\beta}$ 晶向与拉伸方向成 27° 晶粒的 SIMT, 需要更大临界

应力才可以诱发相变, 这就解释了 LD 上原位 SXR 图谱中 $(021)_{\alpha''}$ 衍射峰在更高的应力水平出现。

3 结论

1) 本文利用原位同步辐射技术研究了 Ti-39Nb 合金在拉伸过程中的变形行为。冷轧退火态 Ti-39Nb 合金呈现出 41 GPa 的模量、1.75% 的可回复应变和非线性弹性变形行为。当拉伸应力超过 60 MPa 时, 应力-应变曲线开始偏离线性区, 此时 SXR 谱显示 SIMT 开始发生。因此, 合金非线性弹性变形行为源于可逆的 SIMT。

2) 应力诱发产生马氏体的 $(021)_{\alpha''}$ 衍射峰最先出现同步辐射衍射环的特定角度, 即与加载方向成 26.5° , 这是由于合金存在明显的 $\{001\} \langle 110 \rangle$ 织构, 加载中 $\langle 110 \rangle_{\beta}$ 晶向平行于拉伸方向的晶粒最先出现马氏体相变, 且产生最大相变应变的马氏体变体优先形成。

REFERENCES

- [1] BOYER R R, BRIGGS R D. The use of β titanium alloys in the aerospace industry[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2005, 14(6): 681-685.
- [2] 肖文龙, 付雨, 王俊帅, 等. 高强度高弹性钛合金的研究进展[J]. 航空材料学报, 2020, 40(3): 11-24.
XIAO Wen-long, FU Yu, WANG Jun-shuai, et al. Recent development in titanium alloys with high strength and high elasticity[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2020, 40(3): 11-24.
- [3] BANERJEE D, WILLIAMS J C. Perspectives on titanium science and technology[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 844-879.
- [4] 赖敏杰, 李金山. 亚稳 β 钛合金的变形孪晶和应力诱发相变[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2185-2191.
LAI Min-jie, LI Jin-shan. Deformation twinning and stress-induced phase transformation in metastable β titanium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 2185-2191.
- [5] 张崇乐, 包翔云, 张金钰, 等. 亚稳态 β 钛合金的成分设计、变形机制与力学性能研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(2): 717-724.
ZHANG Chong-le, BAO Xiang-yun, ZHANG Jin-yu, et al. Research progress on composition design, deformation

- mechanism and mechanical properties of metastable β titanium alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(2): 717–724.
- [6] QI L, QIAO X, HUANG L, et al. Effect of structural stability on the stress induced martensitic transformation in Ti-10V-2Fe-3Al alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 756: 381–388.
- [7] MANTRI S A, CHOUDHURI D, BEHERA A, et al. Influence of fine-scale alpha precipitation on the mechanical properties of the beta titanium alloy Beta-21S[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, 46(7): 2803–2808.
- [8] 赵秦阳, 陈永楠, 徐义库, 等. 铸态亚稳 β 钛合金高应变速率动态再结晶机理[J]. *中国有色金属学报*, 2021. DOI:10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42006.
- ZHAO Qin-yang, CHEN Yong-nan, XU Yi-ku, et al. Dynamic recrystallization mechanism of as-cast metastable β titanium alloy during high-strain-rate deformation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021. DOI:10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42006.
- [9] CHENG K W, PAN S P, LIU H Q, et al. Effect of α phase morphology on fatigue crack growth behavior of Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(9): 2459–2471.
- [10] 尤中源, 刘文言, 陈荣, 等. α 相含量对新型亚稳 β 钛合金动态力学性能的影响[J]. *稀有金属*, 2021, 45(7): 891–896.
- YOU Zhong-yuan, LIU Wen-yan, CHEN Rong, et al. Dynamic mechanical properties of new type of metastable titanium alloy with different α phase content[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2010, 34(2): 166–171.
- [11] 肖树龙, 陈兆琦, 荆科, 等. 热处理对亚稳 β 钛合金显微组织与性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2021. DOI:10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42090.
- XIAO Shu-long, CHEN Zhao-qi, JING Ke, et al. Effect of heat treatment on the microstructure and properties of a metastable β titanium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42090.
- [12] SAITO T, FURUTA T, HWANG J H, et al. Multifunctional alloys obtained via a dislocation-free plastic deformation mechanism[J]. *Science*, 2003, 300(5618): 464–467.
- [13] YANG Y, CASTANY P, HAO Y L, et al. Plastic deformation via hierarchical nano-sized martensitic twinning in the metastable β Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy[J]. *Acta Materialia*, 2020, 194: 27–39.
- [14] 张金睿, 张晏玮, 郝玉琳, 等. 生物医用 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 单晶合金塑性变形行为研究[J]. *金属学报*, 2017, 53(10): 1385–1392.
- ZHANG Jin-rui, ZHANG Yan-wei, HAO Yu-lin, et al. Plastic deformation behavior of biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn single crystal alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(10): 1385–1392.
- [15] 麻西群, 于振涛, 刘汉源, 等. SPS法制备 Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 合金的组织与性能[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(1): 74–80.
- MA Xi-qun, YU Zhen-tao, LIU Han-yuan, et al. Microstructure and properties of Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb alloy prepared by SPS method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(1): 74–80.
- [16] HUSSEIN M, Y. ADESINA A, KUMAR M, et al. Improvement of in vitro corrosion, wear, and mechanical properties of newly developed Ti alloy by thermal treatment for dental applications[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(4): 952–966.
- [17] MENG Q K, LI H, ZHAO C H, et al. Synchrotron X-ray diffraction characterization of phase transformations during thermomechanical processing of a Ti38Nb alloy[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(11): 3269–3278.
- [18] ZHANG L C, CHEN L Y. A Review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(4): 1801215.
- [19] HASHMI M L, WADOOD A. Microstructural, mechanical and shape memory characterizations of Ti-Mo-Sn alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(3): 688–700.
- [20] 赵少阳, 王利卿, 谈萍, 等. Ti-28%Ta 合金的拉伸性能[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(11): 2570–2577.
- ZHAO Shao-yang, WANG Li-qing, TAN Pin, et al. Tensile properties of Ti-28%Ta alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(11): 2570–2577.
- [21] GAO J J, THIBON I, CASTANY P, et al. Effect of grain size on the recovery strain in a new Ti-20Zr-12Nb-2Sn superelastic alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2020, 793: 139878.
- [22] QU W T, GONG H, WANG J, et al. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-xZr-(30-x)Nb-4Ta alloys[J]. *Rare Metals*, 2019, 38(10): 965–970.
- [23] GUO S, SHANG Y, ZHANG J, et al. In situ synchrotron X-ray diffraction study of deformation behaviour of a metastable β -type Ti-33Nb-4Sn alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 692: 81–89.
- [24] MENG Q, LI H, WANG K, et al. In situ synchrotron X-ray diffraction investigations of the nonlinear deformation

- behavior of a low modulus β -type Ti36Nb5Zr alloy[J]. *Metals*, 2020, 10(12): 1619.
- [25] HAO Y L, LI S J, SUN S Y, et al. Elastic deformation behaviour of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical applications [J]. *Acta Biomaterialia*, 2007, 3(2): 277–286.
- [26] LI T, MORRIS J W, NAGASAKO N, et al. "Ideal" engineering alloys[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(10): 105503.
- [27] LIANG Q, ZHENG Y, WANG D, et al. Nano-scale structural non-uniformities in gum like Ti-24Nb-4Zr-8Sn metastable β -Ti alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 158: 95–99.
- [28] LIANG Q, WANG D, ZHENG Y, et al. Shuffle-nanodomain regulated strain glass transition in Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy[J]. *Acta Materialia*, 2020, 186: 415–424.
- [29] LIU J P, WANG Y D, HAO Y L, et al. High-energy X-ray diffuse scattering studies on deformation-induced spatially confined martensitic transformations in multifunctional Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy[J]. *Acta Materialia*, 2014, 81: 476–486.
- [30] CUI J P, HAO Y L, LI S J, et al. Reversible movement of homogeneously nucleated dislocations in a β -titanium alloy[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(4): 045503.
- [31] AL-ZAIN Y, KIM H Y, KOYANO T, et al. Anomalous temperature dependence of the superelastic behavior of Ti-Nb-Mo alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(4): 1464–1473.
- [32] TAHARA M, KIM H Y, HOSODA H, et al. Cyclic deformation behavior of a Ti-26 at.% Nb alloy[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(8): 2461–2469.
- [33] ZHAO C H, KISSLINGER K, HUANG X J, et al. Bi-continuous pattern formation in thin films via solid-state interfacial dealloying studied by multimodal characterization [J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(10): 1991–2002.
- [34] CASTANY P, RAMAROLAHY A, PRIMA F, et al. In situ synchrotron X-ray diffraction study of the martensitic transformation in superelastic Ti-24Nb-0.5N and Ti-24Nb-0.5O alloys[J]. *Acta Materialia*, 2015, 88: 102–111.
- [35] ZHU Z W, XIONG C Y, WANG J, et al. In situ synchrotron X-ray diffraction investigations of the physical mechanism of ultra-low strain hardening in Ti-30Zr-10Nb alloy[J]. *Acta Materialia*, 2018, 154: 45–55.
- [36] LIN C-H, SUN K, GE M, et al. Systems-level investigation of aqueous batteries for understanding the benefit of water-in-salt electrolyte by synchrotron nanoimaging[J]. *Science Advances*, 2020, 6(10): 7129.
- [37] HAO Y L, LI S J, SUN S Y, et al. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 441(1/2): 112–118.
- [38] ZHU Y, MENG Q, GUO S, et al. Anomalous phase stability of surface and interior in a metastable Ti-Nb-Zr alloy[J]. *Materials Letters*, 2016, 169: 210–213.
- [39] MENG Q, GUO S, REN X, et al. Possible contribution of low shear modulus C44 to the low Young's modulus of Ti-36Nb-5Zr alloy[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(13): 131907.
- [40] JEON C, KIM C P, JOO S H, et al. High tensile ductility of Ti-based amorphous matrix composites modified from conventional Ti-6Al-4V titanium alloy[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(8): 3012–3026.
- [41] ZHANG J, LIU Y, YANG H, et al. Achieving 5.9% elastic strain in kilograms of metallic glasses: Nanoscopic strain engineering goes macro[J]. *Materials Today*, 2020, 37: 18–26.
- [42] SANDER B, RAABE D. Texture inhomogeneity in a Ti-Nb-based β -titanium alloy after warm rolling and recrystallization[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 479(1): 236–247.
- [43] MORRIS J W, HANLUMYUANG Y, SHERBURNE M, et al. Anomalous transformation-induced deformation in $\langle 110 \rangle$ textured Gum Metal[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(9): 3271–3280.
- [44] TAHARA M, KIM H Y, INAMURA T, et al. Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added β -Ti alloys [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(16): 6208–6218.
- [45] BONISCH M, CALIN M, GIEBELER L, et al. Composition-dependent magnitude of atomic shuffles in Ti-Nb martensites[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2014, 47(4): 1374–1379.

In situ synchrotron X-ray diffraction study of deformation behavior of Ti39Nb alloy

MENG Qing-kun^{1,2,5}, MEI Bi-zhou², ZHANG Pan³, QI Ji-qiu¹, SUI Yan-wei¹, GUO Shun⁴

(1. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

2. Zhejiang Yiduan Precision Machinery Co., Ltd., Ningbo 315702, China;

3. Beijing Spacecraft Manufacturing Factory Co., Ltd., Beijing 100094, China;

4. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

5. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: In this paper, the nonlinear elastic deformation behavior of a metastable β -type Ti-39Nb alloy was studied by in situ synchrotron X-ray diffraction (SXRD) technique. The results indicate that the onset of the nonlinear elastic deformation appears at an applied stress higher than 60 MPa, and stress-induced martensitic transformation (SIMT) occurs simultaneously. As a result, the nonlinear elastic deformation behavior of the Ti-39Nb alloy could be attributed to the SIMT mechanism. Besides, the diffraction peaks of martensite appeared at specific azimuth angles of the SXRD rings initially, i.e., 26.5° from the loading direction. This is because that SIMT will firstly occur in the β grains with $\langle 110 \rangle_\beta$ parallel to the loading direction and the variants that give the maximum strain are preferentially formed.

Key words: Ti alloys; stress-induced martensitic transformation; synchrotron X-ray diffraction; nonlinear elasticity

Foundation item: Projects(51601217, 51771082, 51971241) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(DYGX-2021-023) supported by the Open Sharing Fund for the Large-scale Instruments and Equipments of China University of Mining and Technology (CUMT), China

Received date: 2021-09-27; **Accepted date:** 2021-10-29

Corresponding author: GUO Shun; Tel: +86-13405581352; E-mail: shunguo@ujs.edu.cn

(编辑 龙怀中)