文章编号:1004-0609(2010)S1-s0473-05

TiNbTaZr 合金在轧制过程中的马氏体转变

王立强,位倩倩,吕维洁,覃继宁,张 帆,张 荻

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室,上海 200240)

摘 要:利用真空自耗熔炼方法和热加工技术制备 Ti-35Nb-2Ta-3Zr β钛合金,采用单向轧制和交叉轧制对合金进 行冷变形。通过对轧制态试样的微观组织分析,研究不同轧制方式下的马氏体转变特征。结果表明:单向轧制和 交叉轧制过程中产生应变诱发马氏体相,随着变形量的增大,马氏体形貌由针状逐渐转变为粗大的变体;交叉轧 制更有利于马氏体相的转变,当冷变形量为40%时,马氏体的转变量达到79.63%,并在随后的冷变形过程中, 马氏体转变量基本保持不变。

关键词:β钛合金;轧制;马氏体;相变 中图分类号:TG146.4 文献标志码:A

Martensite phase transformation of TiNbTaZr alloy during cold rolling

WANG Li-qiang, WEI Qian-qian, LU Wei-jie, QIN Ji-ning, ZHANG Fan, ZHANG Di

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Ti-35Nb-2Ta-3Zr β titanium alloy was fabricated by vacuum consumable arc melting furnace followed by hot pressing. Direct-rolling and cross-rolling were carried out. Microstructure was investigated to study the characterization of martensite phase transformation during direct-rolling and cross-rolling. The results show that stress-induced martensite phase transformation takes place. With the increase of the deformation, the microstructure of martensite phase changes from acicular to variant crossed and cross-hatched. Cross-rolling is propitious to martensite phase transformation. When the deformation reduction ratio is 40%, the amount of martensite phase arrives at 79.63%, which keeps nearly the same with the increase of deformation reduction ratio.

Key words: beta titanium alloys; rolling; martensite; phase transformation

由于具有好的形状记忆效应,Ti-Ni 形状记忆钛合 金在医用金属材料领域得到广泛的应用。由于 Ni 元素 具有生物毒性,使得 Ti-Ni 合金的长期安全应用受到 一定的限制^[1-3]。目前,含有 Nb、Zr、Pd 和 Ta 等无 毒元素的新型 β 钛合金得到了广泛的关注^[4]。一些 Ti-Nb、Ti-Ta 和 Ti-Zr 等高强度低弹性模量的新型钛 合金相继被开发^[5-7]。由于该类合金为体心立方结构, 因而在冷变形过程中具有很好的加工性。很多学者研 究了 β 钛合金在单向轧制过程中的变形特点^[8-15],但鲜 见关于 β 钛合金在交叉轧制过程中的变形特点的报道。 因此,比较β钛合金在单向轧制和交叉轧制过程中的马 氏体转变和形貌特征具有重要的意义。本文作者系统 研究了 Ti-35Nb-2Ta-3Zr β钛合金在单向轧制和交叉轧 制过程中的马氏体转变特征。

1 实验

采用真空自耗技术熔炼 TiNbZrTa 合金锭,然后 打磨除去表面氧化皮和缺陷。在950 将合金锻为180 mm × 70 mm × 30 mm 的板坯。采用二辊轧机对合金进

基金项目:国家高技术研究发展计划项目(2006AA03Z559);国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613806);国家优秀博士论文资助项目 (200332)

通信作者:王立强;电话:021-34202641;E-mail:wang_liqiang@sjtu.edu.cn

行单向轧制和换向交叉轧制。冷变形量分别为 20%、 40%、60%、80%、90%和 99%,道次冷变形率控制在 2%~5%。根据不同的冷变形率,在轧制前将热锻板坯 用线切割机切成厚度不同的轧制试样,然后经砂纸打 磨,去掉表面缺陷后,进行轧制。利用金相显微镜和 透射电镜观察微观组织、马氏体形貌。利用 X 射线衍 射仪分析合金的相组成。

2 结果和讨论

2.1 马氏体微观组织

图 1 所示为单向轧制冷变形 20%和 60%后的马氏 体微观组织。如图 1(a)所示,在单向轧制过程中,当 冷变形量为 20%时,可以看到平行分布的细小微孪晶。 当合金冷变形 60%时,"蝴蝶状"马氏体被拉长,其外 观形貌为平行于轧制方向的粗大片体。由于大的冷变 形率,马氏体逐渐粗化,同时具有明显的取向特征。 相比较于 20%冷变形马氏体特征,当冷变形量为 60% 时,马氏体逐渐粗化,并呈现交叉、镶嵌的特征。

图 2 所示为交叉轧制冷变形 20%、60%后的马氏 体微观组织。可以看出,应变诱发马氏体外观形貌表 现为"蝴蝶状"马氏体。这种马氏体微观形貌与单向轧



图 1 单向冷轧后的马氏体微观组织

Fig.1 OM microstructures of TiNbTaZr plates cold rolled with reductions of 20% (a) and 60% (b)



图 2 交叉轧制后的马氏体金相微观组织 Fig.2 OM microstructures of TiNbTaZr plates cross rolled with reductions of 20% (a) and 60% (b)

制过程中的马氏体微观形貌相似。20%冷变形试样中 出现针状无取向的马氏体相。在变形过程中,在应变 诱发马氏体相出现的同时,由于母相的塑性变形也会 出现位错、孪晶等缺陷,它们的交截作用为马氏体的 形核提供了更多的位置。随着变形率的增大,在轧制 切应力的交错作用下,诱发形成的马氏体相也出现交 截作用,并且在这种交错切应力下,片状的规则马氏 体相被剪切为细层状。在图 2(b)所示的 60%冷变形样 中可看到流水状的不连续层状组织。同时,在交织切 应力的作用下,马氏体变体沿单一方向的取向不是很 明显。

图 3 所示为单向轧制 20%的马氏体形核 TEM 像。 从图 3 可以看到宽度小于 100 nm 的针状马氏体组织。 由于马氏体形核位置的不连续分布,使得应变诱发产 生的马氏体不连续分布于基体上。在马氏体较早形核 的区域,如箭头所示 A 区域,存在较多的马氏体针状 组织,这种平行分布的针状马氏体的平均厚度为 40 nm 左右。在箭头所示 B 区域,出现少量的应变诱发 马氏体相。由于 B 区域马氏体形核时间较晚,这种针 状组织长大迹象不明显。这种平行分布的针状马氏体 相的平均厚度为 20 nm 左右。在 A 区域和 B 区域之间 的过渡区域,没有马氏体形核特征。在马氏体相周围 第20卷专辑1

有较为密集的位错线,同时出现明显的位错缠结的特征,如图3中箭头所示。从应变诱发马氏体相的形核 位置可看到,位错缺陷处有利于马氏体的形核。



图 3 单向轧制 20%的马氏体形核 TEM 像

Fig.3 TEM image of specimen direct rolled at reduction of 20% showing nucleation of martensite

2.2 应变诱发马氏体转变量

采用一种简单的 X 射线法测算混合物中各个相的 相对含量。根据衍射强度理论,各个不同相的衍射线 条的强度随着该相在混合物中的相对含量的增加而增 强。衍射强度计算公式为

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi r} \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{V}{V_c^2} P \left|F\right|^2 \varphi(\theta) A(\theta) e^{-2M}$$
(1)

式中 P、F、 $\varphi(\theta)$ 和 e^{-2M} 为一种晶体的单相物质的衍射 参量。按照衍射强度公式,令:

$$K = \frac{I_0 e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3}{32\pi r}$$
(2)

$$R = \left(\frac{1}{V_c^2}\right) \left[\left|F\right|^2 P\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}\right)\right] \left(e^{-2M}\right) \tag{3}$$

那么,多晶体的衍射强度可以表示为

$$I = \frac{KR}{2u}V\tag{4}$$

式中: *K* 为与衍射物质种类及含量无关的常数; *R* 取 决于 θ 、*hkl* 以及待测物质的种类; *V* 为该物质的体积; *u* 为试样的吸收系数。当样品中存在母相奥氏体和马 氏体相时,用含有角标_v的组分表示奥氏体;用含有角 标*a*的组分表示马氏体。那么,母相奥氏体和马氏体相 的衍射强度表达式为

$$I_{\gamma} = \frac{KR_{\gamma}}{2u}V_{\gamma} \tag{5}$$

$$I_{\alpha} = \frac{KR_{\alpha}}{2u}V_{\alpha} \tag{6}$$

计算两相相对含量时可将上面两式相除。同时, 可把材料近似为只由奥氏体和马氏体相组成,于是得 到:

$$\frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}} = \frac{R_{\gamma}V_{\gamma}}{R_{\alpha}V_{\alpha}} = \frac{R_{\gamma}C_{\gamma}}{R_{\alpha}C_{\alpha}}$$
(7)

$$C_{\alpha} + C_{\gamma} = 1 \tag{8}$$

$$C_{\gamma} = \frac{1}{1 + \frac{R_{\gamma}I_{\alpha}}{R_{\alpha}I_{\gamma}}} \times 100\%$$
⁽⁹⁾

由式(9)可计算奥氏体和马氏体的相对体积分数。 式中 *I_a/I_y*可由实验直接测出,*R_y/R_a*可以由计算求得。

对于钛合金,由于母相和马氏体相单细胞体积近 似相等,同时可忽略温度因素和吸收因素的影响,*R_{hkl}* 可以近似表示为

$$R_{hkl} = \left|F\right|_{hkl}^{2} P_{hkl} \left(\frac{1 + \cos^{2} 2\theta}{\sin^{2} \theta \cos \theta}\right)$$
(10)

本实验采用一种简单的方法即从母相和马氏体相 中各测2条衍射线,组合成不同线对,再对所有线对 的测算值进行平均,以消除择优取向的影响。在单向 轧制和交叉轧制过程中的各相的相对含量的计算中, 选择(110)和(200)为母相衍射线条,以(020)和(220)为 与其对应的马氏体衍射线条。

图 4 和 5 所示分别为单向轧制和交叉轧制后的相 组成。冷变形量和马氏体相对含量的关系曲线如图 6



图 4 固溶和单向轧制后的 XRD 谱





图 5 交叉冷轧制变形后的 X 射线衍射谱





图 6 冷轧过程中冷变形率和马氏体相对含量的关系

Fig.6 Relationship between ratio of cold deformation and volume fraction of martensite during cold rolling: (a) direct rolling; (b) cross rolling

所示。对于单向轧制,冷变形量 20%时,α"马氏体相 的转变量超过 56%。在轧制力作用下,随着变形率的 增加,不稳定的 β 相逐渐转变为 α "相,使得马氏体转变 量逐渐增多;当累计变形量达到99%时,马氏体转变 量达到 78.93%。在交叉轧制过程中,在 40%冷变形率 时,合金中的马氏体转变量已经达到79.63%;随着变 形率的增加, β相和α"相的相对体积含量基本不变;当 冷变形量在 99%时,马氏体的体积相对含量为 79.29%,与40%冷变形时的含量相差不大。由上面的 数据分析可以看出,冷变形方式和冷变形率对应变诱 发产生的马氏体的转变量有重要的影响。交叉轧制更 有利于马氏体的产生。在相对低的冷变形率下,交叉 轧制过程中相互交错的剪切应力更有利于马氏体的形 核,使得在40%冷变形时诱发马氏体转变量就达到了 最大值。在残余 β 相转化为 α "相的同时,母相出现机械 稳定化,母相的逐渐硬化使得马氏体相变困难。所以 在大变形率时,稳定化的β相很难继续转化为马氏体 相。从上面的计算中发现,对于单向和交叉轧制的 TiNbZrTa 合金,马氏体的极限转化率均为79%左右。

3 结论

 1) 在单向轧制和交叉轧制过程中产生应变诱发 马氏体相,随着冷变形率的增大,马氏体微观形貌发 生变化。在单向轧制过程中,马氏体由针状的具有平 直边界的细小层状组织逐渐变化为"蝴蝶状"马氏体, 当冷变形量大于 60%时,"蝴蝶状"马氏体被拉长,外 观形貌为平行于轧制方向的粗大片体,并随着冷变形 率的继续增大,这种粗大的片体沿着轧制方向呈交织 状扩展。在交叉轧制过程中马氏体的变化特点与单向 轧制有相似的规律,但是由于交叉轧制切应力的作用, 使得马氏体生长没有明显的方向性。

2) 在单向轧制过程中,随着冷变形率的增大,马 氏体转变量逐渐增大。当冷变形量为99%时,马氏体 的最大转变量保持在78.93%左右。在交叉轧制过程 中,在较小的冷变形量下(40%),马氏体的转变量达到 79.63%,并且随着冷变形量的增大,马氏体的相对含 量基本保持不变,在99%冷变形量时的马氏体相对含 量为79.29%。

REFERENCES

- DUERIG T W, RICHTER D F, ALBRECHT J. Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al[J]. Acta Metall, 1982, 30: 2161–2172.
- [2] TAKAHASHI E, SAKURAI T, WATANABE S, MASAHASHI

N, HANADA S. Effect of heat treatment and Sn content on superelasticity in biocompatible TiNbSn alloys[J]. Mater Trans 2002, 43: 2978–2983.

- [3] KIM J I, KIM H Y, INAMURA T, HOSODA H, MIYAZAKI S. Shape memory characteristics of Ti-22Nb-(2-8)Zr(at.%) biomedical alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 403: 334–339.
- [4] NINOMI M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1998, 243: 231–236.
- [5] ILYIN A A, KOLLEROV M Y, GOLOVIN I S. Hydrogen influence on plastic deformation mechanism of β-titanium alloys of Ti-Nb system[J]. J Alloys Compd, 1997, 253/254: 144–147.
- [6] MIYAZAKI S, KIM H Y, HOSODA H. Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 438/440: 18–24.
- [7] SAITO T, FURUTA T, HWANG J H, KURAMOTO S, NISHINO K, SUZUKI N, et al. Multifunctional alloys obtained via a dislocation free plastic deformation mechanism[J]. Science, 2003, 300: 464–467.
- [8] FURUTA T, KURAMOTO S, HWANG J H, NISHINO K, SAITO T. Elastic deformation behavior of multi-functional Ti-Nb-Ta-Zr-O alloys[J]. Mater Trans, 2005, 46: 3001–3007.
- [9] GROSDIDIER T, PHILIPPE M J. Deformation induced martensite and superelasticity in a β -metastable titanium alloy[J].

Mater Sci Eng A, 2000, 291: 218-223.

- [10] KRENN C R, ROUNDY D, MORRIS J W, COHEN M L. Ideal strengths of bcc metals[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 319/321: 111–114.
- [11] GUTKIN M Y, ISHIZAKI T, KURAMOTO S, OVID'KO I A. Nanodisturbances in deformed gum metal[J]. Acta Mater, 2006, 54: 2489–2499.
- [12] EISENBARTH E, VELTEN D, MÜLLER M, THULL R, BREME J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys[J]. Biomaterials, 2004, 25(26): 5705–5713.
- [13] NIINOMI M, AKAHORI T, NAKAI M. In situ X-ray analysis of mechanism of nonlinear super elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr system beta-type titanium alloy for biomedical applications[J]. Mater Sci Eng C, 2008, 28(3): 406–413.
- [14] KARASEVSKAYA P, IVASISHIN O M, SEMIATIN S L, MATVIYCHUK Y V. Deformation behavior of beta-titanium alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 354(1/2): 121–132.
- [15] YU Zhen-tao, ZHOU Lian. Influence of martensitic transformation on mechanical compatibility of biomedical β type titanium alloy TLM[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 438/439/440: 391–394.

(编辑 袁赛前)