

固溶态 Ti-41Nb 合金的微观组织与力学行为研究

侯艳嫔¹, 柳青², 郭顺¹, 沈宝国³, 师平³, 谢中敏³, 张慧慧¹, 吴亭慧¹

(1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

(2. 有研科技集团 有科期刊出版(北京)有限公司, 北京 100088)

(3. 江苏航空职业技术学院, 江苏 镇江 212134)

摘要: 采用光学显微镜、力学性能测试和原位同步辐射高能 X 射线衍射等方法系统地研究了固溶态 Ti-41Nb 合金的微观组织与力学行为。结果表明, Ti-41Nb 合金经 800 °C 固溶淬火处理后, 其等轴 β 基体上分布着微量的板条状 α'' 马氏体, 呈现典型的双相结构。在拉伸过程中, 固溶态 Ti-41Nb 合金除发生弹性变形外, 还发生了 $\beta \rightarrow \alpha''$ 应力诱发马氏体相变。应力诱发马氏体相变在 0.0%~3.3% 应变范围内较剧烈, 在 3.3%~4.0% 应变范围内相对轻微。在随后的卸载过程中, 固溶态 Ti-41Nb 合金发生了弹性回复, 同时伴随着 $\alpha'' \rightarrow \beta$ 逆马氏体相变。卸载后, 固溶态 Ti-41Nb 合金中仍有大量的 α'' 马氏体未转变为 β 母相, 这导致合金仍有 2.9% 的残余应变。

关键词: Ti-Nb 合金; 应力诱发马氏体相变; 力学行为

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3213-05

NiTi 形状记忆合金凭借其优良的耐腐蚀性能、形状记忆效应以及超弹性已广泛用作生物医用植入件, 如血管支架、牙齿矫正丝等^[1,2]。然而许多研究表明, NiTi 合金植入件在人体体液的浸泡下将会溶解出一定量的 Ni 元素, 当人体中的 Ni 含量超过一定量时会引起人体组织的变异与改性, 轻则引发过敏现象和炎症反应, 重则引起癌变^[3,5]。因此, 自 20 世纪 90 年代开始, 材料科学家们开始致力于研发以 Ti-Nb 系形状记忆合金为代表的新型无镍形状记忆合金^[6,7]。

众所周知, Ti-Nb 系形状记忆合金的形状记忆效应和超弹性源于 β 母相与 α'' 马氏体之间的马氏体相变^[8]。通过调控合金中的 β 稳定元素含量 (如 Nb、Mo、Ta 等), Ti-Nb 系形状记忆合金从高温 β 相区水冷淬火过程中可获得单一的 α'' 马氏体或者单一的 β 母相, 前者可获得良好的形状记忆效应, 后者则具备呈现完美超弹性的潜力^[9,10]。当 β 稳定元素含量介于这两者之间时, 亚稳 Ti-Nb 系合金则会呈现一种双相组织 ($\beta + \alpha''$)。通常来讲, 由于这种双相组织的钛合金并不能够呈现优异的形状记忆效应或超弹性, 所以少有学者关注其力学行为^[11,12]。

以往的研究表明, 在 Ti-Nb 二元合金中, 只有当 Nb (β 稳定元素) 的质量分数超过 42% 时, 合金中的高温 β 相经淬火后能稳定保留至室温, 当 Nb 的质量分数低于 42% 时, 高温 β 相在淬火过程中则会发生马氏体相变^[13,14]。

目前的研究主要集中在对室温下为单一 β 母相或单一 α'' 马氏体钛合金力学行为的研究, 而对于具有 β 母相和 α'' 马氏体混合组织钛合金变形行为的关注相对较少。本研究前期对固溶态亚稳 β 型 Ti-33Nb-4Sn 合金 (以 α'' 马氏体为主, 伴有少量 β 母相) 的力学行为进行了研究^[15], 阐明了其变形过程中不同应变范围内的变形机制。然而, 对于略低于临界成分 (Ti-42Nb) 的固溶态 Ti-Nb 二元合金 (以 β 母相为主, 伴有少量 α'' 马氏体) 变形过程中的变形机制研究鲜见报道。

本研究制备了固溶态 Ti-41Nb 合金, 通过金相 (OM) 观察、拉伸测试 (tensile test) 以及原位同步辐射高能 X 射线衍射 (SXRD) 等方法系统地研究了其微观组织与力学行为, 并对拉伸卸载过程中的变形机制进行了探讨。

1 实验

实验选用高纯 Ti (99.99%) 和高纯 Nb (99.95%) 为原材料, 采用真空电弧熔炼制备名义成分为 Ti-41Nb (质量分数, %) 的钛合金, 最终获得纽扣锭。类似采用真空电弧熔炼制备的钛合金在熔炼前后质量未发现显著偏差。因此, 采用合金的名义成分表示合金的成分^[16]。熔炼后的纽扣锭在真空管式炉中经 800 °C 均匀化处理 4 h, 随后将其锻造为厚度为 8 mm 的板坯。将锻造好的板坯放置于轧机上进行多道轧制, 最终获得厚约 1 mm

收稿日期: 2020-09-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51771082); 镇江市科技计划项目 (GY2020001)

作者简介: 侯艳嫔, 女, 1975 年生, 博士生, 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013, E-mail: 1874430410@qq.com

的板材。将轧好的板材封存于真空石英管中经 800 °C(单一 β 相区^[14]) 固溶处理 1 h 后, 击碎石英管使样品落入水中冷却, 最终得到固溶态样品。同步辐射试样、拉伸试样以及其他测试表征所使用的试样均通过线切割从固溶处理的板材样品上切得。

采用 DMi8C 型倒置材料显微镜对合金进行金相观察, 金相腐蚀液配比为氢氟酸溶液 5%, 硝酸溶液 15%, 清水 80%。采用 Instron-8801 型万能试验机测试合金的力学性能。采用电子引伸计记录试样在拉伸卸载过程中的真实应变值。采用 Bruker D8 Advanced 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析合金的相组成。采用美国阿贡国家实验室同步辐射高能 X 射线衍射仪 (SXRD) 对试样在拉伸过程中的相变过程进行测试。原位同步辐射的光源为 11-ID-C, 光斑大小为 0.6 mm×0.6 mm, 波长为 0.011 73 nm。同步辐射样品为丝材, 其长度方向与轧制方向一致, 丝材横截面为 1 mm×1 mm 的方形。原位同步辐射数据将通过 Fid2D 软件转换成一维衍射图谱 (本研究中直接转换成强度-晶面间距图谱)。

2 结果与讨论

2.1 固溶态 Ti-41Nb 合金微观组织及应力-应变曲线

图 1 为固溶态 Ti-41Nb 合金的微观组织。从图 1 低倍金相照片中可以看到, Ti-41Nb 合金经 800 °C 固溶淬火处理后, 基体晶粒呈现等轴状, 在等轴基体上分布着

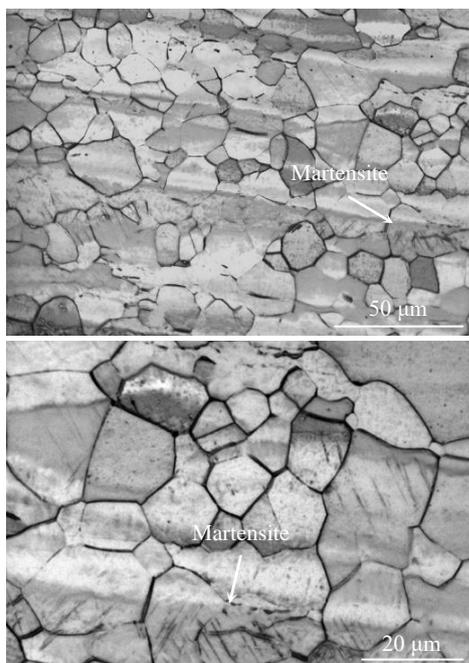


图 1 固溶态 Ti-41Nb 合金的微观组织

Fig.1 Microstructures of solution treated Ti-41Nb alloy

微量的板条状马氏体 (见图中箭头所指)。从图 1 中高倍金相照片更能明显地看现出马氏体细长的板条状形貌。

图 2 为固溶态 Ti-41Nb 合金的拉伸卸载过程中的应力-应变曲线, 曲线上的红色方块示出了原位同步辐射测试时选取的应变点。从图 2 中可以看到, 合金在拉伸过程中呈现出明显的“应力平台” (见图中箭头所指), 类似的“应力平台”曾在单一 β 相钛合金力学行为的研究中广泛报道过^[14,17]。卸载过程中, 合金呈近线性回复。卸载完成后, 固溶态 Ti-41Nb 合金仍保留了 2.9% 的残余应变。

2.2 固溶态 Ti-41Nb 合金的相组成及变形过程中的相变过程

图 3a 为固溶态 Ti-41Nb 合金的常规 XRD 图谱。从图中能够清楚地观察到 β 母相的衍射峰。值得注意的是, 图中的 $\{110\}\beta$ 衍射峰 (见图中红色虚线框中) 存在轻微的不对称现象, 这种不对称现象说明 $\{110\}\beta$ 衍射峰附近似乎存在着某种细微的结构变化。本研究对 $\{110\}\beta$ 衍射峰进行了分峰处理, 结果如图 3a 中内置的插图所示。从插图可以发现, 在 $\{110\}\beta$ 衍射峰的左侧存在 1 个微弱的 $(020)\alpha''$ 衍射峰, 这说明 $\{110\}\beta$ 衍射峰的不对称主要归因于微弱的 $(020)\alpha''$ 衍射峰。为了更精准地分析固溶态 Ti-41Nb 合金的相组成, 本研究采用分辨率更高的原位同步辐射高能 X 射线衍射 (SXRD) 仪对合金变形过程中的相组成进行研究。图 3b 为固溶态 Ti-41Nb 合金的初始 SXRD 德拜-谢乐衍射环拉直图, 图中衍射光斑的亮度代表着其对应衍射峰的强度。从图 3b 中可以看到, 除了常规 XRD 检测到的 $\{110\}\beta$ 、 $\{200\}\beta$ 、 $\{211\}\beta$ 衍射峰 (蓝色字体标注) 外, 原位同步辐射高能 X 射线还探测到了微弱的 $(020)\alpha''$ 、 $(111)\alpha''$ 、 $(021)\alpha''$ 等马氏体衍射峰 (黑色字体标注), 这说明固溶态 Ti-41Nb 合金是一种以 β 母相为主, 伴有少量 α'' 马氏体的双相钛合金。这也表明, 固

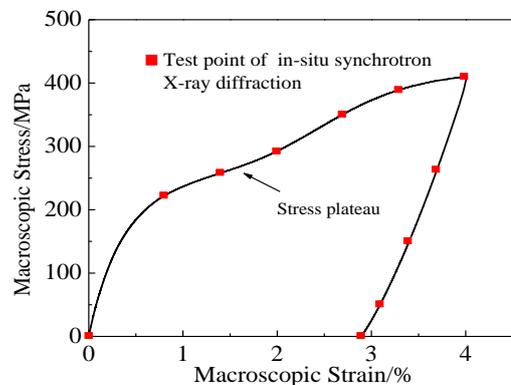


图 2 固溶态 Ti-41Nb 合金的应力-应变曲线

Fig.2 Stress-strain curve of solution treated Ti-41Nb alloy

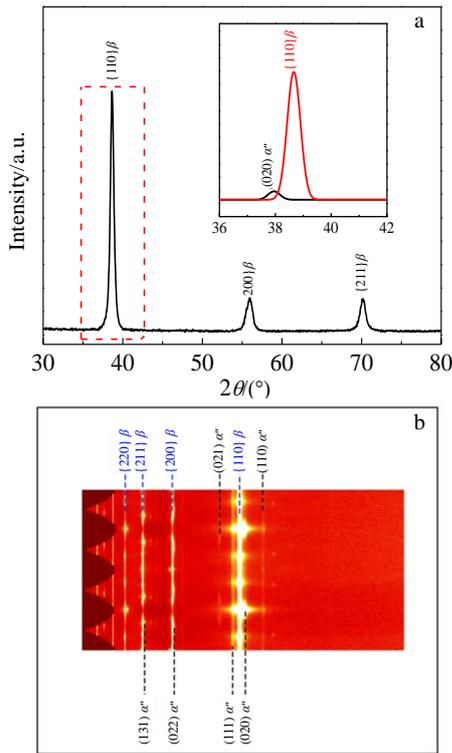


图 3 固溶态 Ti-41Nb 合金的常规 XRD 图谱和初始德拜-谢乐衍射环拉直图
 Fig.3 Conventional XRD pattern (a) and initial straightened Debye-Scherrer diffraction rings (b) of solution treated Ti-41Nb alloy

溶态 Ti-41Nb 合金的马氏体相变开始温度略高于室温。此外，从图 3b 还可以看到，{110}β 和(020)α''衍射光斑的亮度最强，这说明合金中{110}β 和(020)α''衍射峰强度最强。因此，选取{110}β 和(020)α''衍射峰来研究合金在变形过程中的马氏体相变。

图 4 为固溶态 Ti-41Nb 合金在不同应变时的同步辐射一维谱线图（晶面间距 0.225~0.245 nm）。从图中可以发现，{110}β 和(020)α''衍射峰的晶面间距在拉伸过程中随宏观应变的增大而逐渐增加，在后续卸载过程中随宏观应变的减小而逐渐减小，这表明 β 母相和 α''马氏体在拉伸过程中发生了弹性变形，在卸载过程中发生了弹性回复。此外，{110}β 衍射峰的强度在拉伸过程中逐渐减弱，同时伴随着(020)α''衍射峰强度的增强，这表明合金在拉伸过程中发生了连续的应力诱发马氏体相变。在卸载过程中，{110}β 衍射峰的强度随宏观应变的减小而逐渐增强，同时伴随着(020)α''衍射峰的强度的减弱。然而直至卸载完成，两者都未恢复到初始值。这表明在卸载过程中，合金中仅有部分 α''马氏体通过逆相变转变成了 β 母相。

图 5 和图 6 分别为固溶态 Ti-41Nb 合金在变形过程

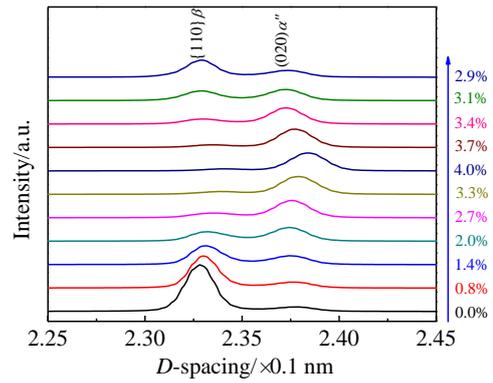


图 4 固溶态 Ti-41Nb 合金在不同应变时的同步辐射一维谱线图
 Fig.4 Evolution of SXRD 1-D patterns of solution treated Ti-41Nb alloy at different strains

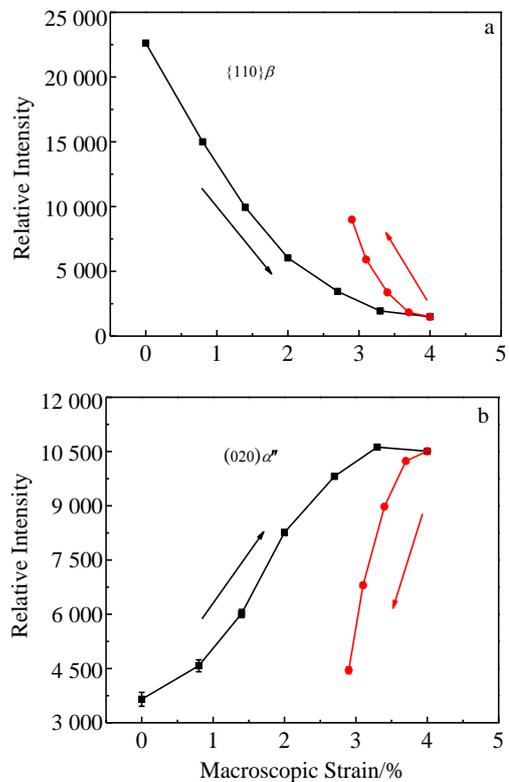


图 5 不同衍射峰相对强度随宏观应变的变化图
 Fig.5 Evolution of the relative intensity of different diffraction peaks with macroscopic strain: (a) {110}β and (b) (020)α''

中{110}β 和(020)α''衍射峰的相对强度和晶面间距随宏观应变的变化曲线。从图 5 中可以发现，{110}β 衍射峰的相对强度在 0.0%~3.3%应变范围内迅速减弱，同时伴随着(020)α''衍射峰相对强度的迅速增强。在 3.3%~4.0%应变范围内，{110}β 和(020)α''衍射峰相对强度几乎不变。这表明应力诱发马氏体相变在 0.0%~3.3%应变范围内较

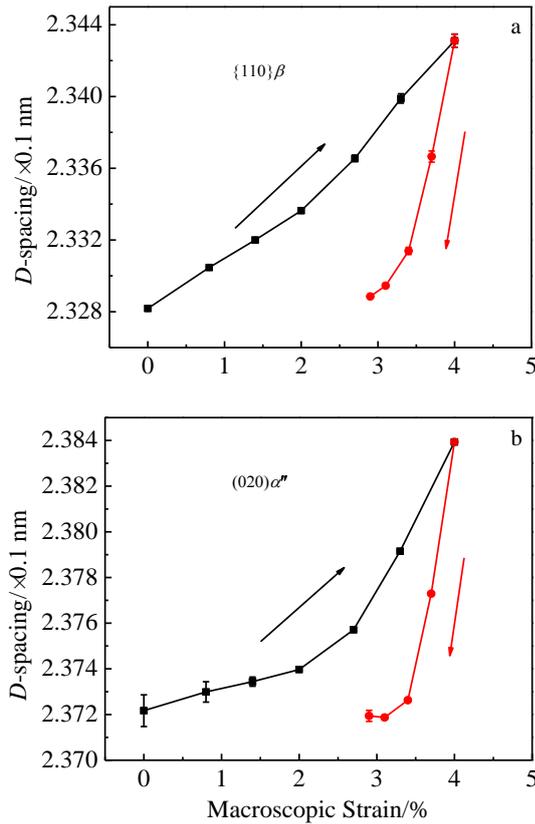


图 6 不同衍射峰晶面间距随宏观应变的变化

Fig.6 Evolution of the *D*-spacing of different diffraction peaks with macroscopic strain: (a) {110}β and (b) (020)α''

为剧烈，在 3.3%~4.0%应变范围内相对平缓。在卸载过程中，{110}β 衍射峰的相对强度轻微增强，同时伴随着 (020)α'' 衍射峰的相对强度的减弱，这表明合金在卸载过程中发生了轻微的逆马氏体相变。此外，卸载完成后，{110}β 和 (020)α'' 衍射峰的相对强度都未恢复到初始值，这表明大量的 α'' 马氏体未转变为母相，这也导致合金卸载后保留了 2.9% 残余应变。

从图 6 中可以看到，拉伸过程中，{110}β 衍射峰和 (020)α'' 衍射峰的晶面间距在拉伸过程中随着应变的增大而增大，这表明 β 母相和 α'' 马氏体在拉伸过程中发生了弹性变形。在卸载过程中，{110}β 和 (020)α'' 衍射峰的晶面间距随着应变的减小而减小，这表明 β 母相和 α'' 马氏体在卸载过程中发生了弹性回复。

2.3 固溶态 Ti-41Nb 合金变形过程中的变形机制

综合上述分析结果，图 7 为固溶态 Ti-41Nb 合金在拉伸卸载过程中的变形机制。在拉伸过程中，Ti-41Nb 合金除发生弹性变形外，还发生了 β→α'' 应力诱发马氏体相变。在 0%~3.3% 应变范围内，β 母相的相对强度迅速减弱，同时伴随着 α'' 马氏体相对强度的迅速增强，这

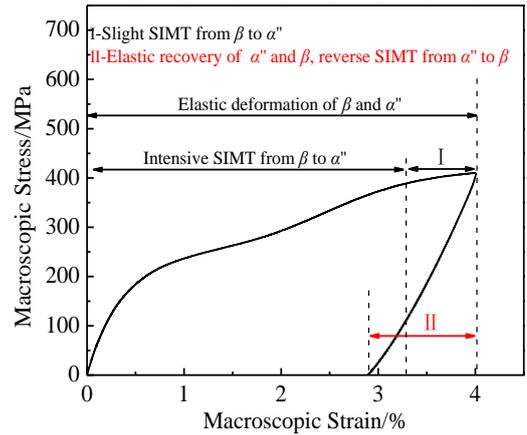


图 7 固溶态 Ti-41Nb 合金不同应变阶段的变形机制

Fig.7 Deformation mechanism of solution treated Ti-41Nb alloy in different strain levels

说明合金在该应变范围内发生的应力诱发马氏体相变比较剧烈，这也是造成“应力平台”的主要原因。在 3.3%~4.0% 应变范围内，β 母相和 α'' 马氏体相对强度的变化相对平缓，这说明合金在该应变范围内发生的应力诱发马氏体相变较为轻微。在卸载过程中，β 母相和 α'' 马氏体的晶面间距随着应变的减小而减小，同时伴随着 β 母相相对强度的增强以及 α'' 马氏体相对强度的减弱，这表明合金在卸载过程中发生了弹性回复和 α''→β 逆马氏体相变。

3 结论

1) 固溶态 Ti-41Nb 合金是一种以 β 母相为主，伴有少量 α'' 马氏体的双相钛合金。合金中 β 母相基体晶粒呈现等轴状，在等轴基体上分布着微量的细长的 α'' 马氏体板条。

2) 在拉伸过程中，固溶态 Ti-41Nb 合金除发生弹性变形外，还发生了 β→α'' 应力诱发马氏体相变。应力诱发马氏体相变在 0.0%~3.3% 应变范围内较为剧烈，在 3.3%~4.0% 应变范围内相对平缓。在随后的卸载过程中，固溶态 Ti-41Nb 合金发生了弹性回复，同时伴随着 α''→β 逆马氏体相变。

3) 卸载完成后，固溶态 Ti-41Nb 合金中仍有大量的 α'' 马氏体未转变为母相，这导致合金仍有 2.9% 的残余应变。

参考文献 References

[1] Yi X, Sun K, Gao W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 735: 1219
 [2] Tadayyon G, Mazinani M, Guo Y *et al.* *Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2016, 662: 564
- [3] Gdz L, Papageorgiou S N, Jger A. *Contact Dermatitis*[J], 2015, 73: 1
- [4] Beyersmann D, Hartwig A. *Archives of Toxicology*[J], 2008, 82(8): 493
- [5] Yamamoto A, Kohyama Y, Hanawa T. *Journal of Biomedical Materials Research*[J], 2010, 59(1): 176
- [6] Yu Zhentao(于振涛), Zheng Yufeng(郑玉峰), Zhou Lian(周 廉) *et al. Rare Metal Materials & Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 1
- [7] Kim J I, Kim H Y, Inamura T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 403(1-2): 334
- [8] Inamura T, Yamamoto Y, Hosoda H *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(7): 2535
- [9] Buenconsejo P J S, Kim H Y, Miyazaki S *et al. Scripta Materialia*[J], 2011, 64(12): 1114
- [10] Fu J, Yamamoto A, Kim H Y *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2015, 17: 56
- [11] Chai Y W, Kim H Y, Hosoda H *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57(14): 4054
- [12] Wu S Q, Ping D H, Yamabe-Mitarai Y *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2013, 577: S423
- [13] Kim H Y, Hashimoto S, Kim J I *et al. Materials Transactions*[J], 2004, 45(7): 2443
- [14] Kim H Y, Miyazaki S. *Materials Transactions*[J], 2015, 56(5): 625
- [15] Guo S, Shang Y, Zhang J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 692: 81
- [16] Matsumoto H, Watanabe S, Hanada S. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2007, 439(1-2): 146
- [17] Li S, Nam T H. *Intermetallics*[J], 2019, 112: 106 545

Study on Microstructure and Mechanical Behavior of Solution Treated Ti-41Nb Alloy

Hou Yanpin¹, Liu Qing², Guo Shun¹, Shen Baoguo³, Shi Ping³, Xie Zhongmin³, Zhang Huihui¹, Wu Tinghui¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(2. Youke Publishing Co., Ltd, GRINM Group, Beijing 100088, China)

(3. Jiangsu Aviation Technical College, Zhenjiang 212134, China)

Abstract: The microstructure and mechanical behavior of solution treated Ti-41Nb alloy were systematically investigated by optical microscope, tensile test and in situ synchrotron high-energy X-ray diffraction. The results show that after solution treatment at 800 °C +water quenching, Ti-41Nb alloy presents a typical dual-phase structure which is characterized by exiguous lath-shaped α'' martensite distributed on the equiaxed β matrix. The stress induced martensitic transformation (SIMT), together with elastic deformation, takes place concurrently during loading. The stress-induced martensitic transformation from β to α'' takes place intensively in the strain range from 0.0% to 3.3% but slightly from 3.3% to 4.0%. In the subsequent unloading process, the solution treated Ti-41Nb alloy undergoes elastic recovery, accompanied by the reverse martensitic transformation from α'' to β . After unloading, a large amount of α'' martensite is not transformed into β parent phase, which results in a residual strain of 2.9% in the alloy.

Key words: Ti-Nb alloy; stress induced martensitic transformation; mechanical behavior

Corresponding author: Guo Shun, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, E-mail: shunguo@ujs.edu.cn