

复合细化制备超细晶纯钛热稳定性研究

罗 雷^{1,2}, 赵西成^{1,2}, 吴易洋³, 杨西荣^{1,2}, 刘晓燕¹

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 冶金技术国家级教学示范中心(西安建筑科技大学), 陕西 西安 710055;
3. 西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710054)

摘要: 用复合细化方法(ECAP+冷轧+旋锻)制备出超细晶纯钛, 利用透射电镜(TEM)、万能拉伸机、显微硬度计和扫描电镜(SEM)研究了不同退火温度对超细晶纯钛组织性能的影响。结果表明: 复合细化制备超细晶纯钛的晶粒尺寸约为 180 nm, 其抗拉强度达到 870 MPa, 低温退火时(200~350 °C), 组织无明显变化, 位错密度逐渐降低, 晶界逐渐平直清晰, 强度和硬度下降较为缓慢, 超细晶纯钛的再结晶温度为 350~400 °C; 退火温度高于 400 °C 时, 晶粒逐渐长大, 超细晶纯钛的硬度显著下降。观察断口形貌可知, 超细晶纯钛的断裂形式为韧性断裂, 且随着退火温度的升高, 等轴韧窝尺寸增大, 深度变深。

关键词: 复合细化; 超细晶纯钛; 退火; 组织性能

中图分类号: TG166.5

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2017)05-0747-05

Thermal stability of ultra-fine grained titanium by combined refining process

LUO Lei^{1,2}, ZHAO Xicheng^{1,2}, WU Yiyang³, YANG Xirong^{1,2}, LIU Xiaoyan¹

(1. College of Metallurgical Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China;
2. National Demonstration Center for Experimental Metallurgy Technology Education(Xi'an Univ. of Arch. & Tech.), Xi'an 710055, China;
3. Xi'an Thermal Power Research Institute Co. LTD, Xi'an 710054, China)

Abstract: Ultra-fine grained Titanium were processed by Combined Refining Process (Equal channel angular pressing (ECAP), cold rolling (CR), and rotary swaging (RS)) at room temperature. The effect of annealing temperature on microstructure and properties of ultra-fine grained Titanium (UFG Ti) were investigated by Transmission Electron Microscope (TEM), universal testing machine, micro-hardness tester and scanning electron microscope (SEM). The results show that the grain average size of UFG Ti is about 180 nm, and ultimate tensile strength of UFG Ti is over 870 MPa. When annealing at low temperature (200~350 °C), the microstructure has no obvious change, the dislocation density decreased and the grain boundary, ultimate tensile strength and microhardness slightly decreased. The recrystallization temperature ranges from 350 °C to 400 °C. When annealing temperature was higher than 400 °C, grain size of UFG Ti grew significantly, and microhardness decreased obviously. The fracture surface of UFG Ti shows hybrid tough fracture of dimple. With the increase of annealing temperature, the size and depth of dimples increase.

Key words: Combined Refining Process (ECAP+CR+RS); ultra-fine grained titanium (UFG Ti); annealing; microstructure and properties

钛及钛合金具有密度低、比强度高、良好的抗腐蚀性能和抗疲劳性能以及优异的生物相容性。在生物医学、航空航天、汽车化工等领域得到了广泛的应用^[1-5]。但是工业纯钛的强度较低, 耐磨性较差的缺点限制了其在生物医学材料中的应用。材料工作者研究发现, 组织超细化是提高材料强度及综

合机械性能有效的途径^[6-9]。等径弯曲通道变形(Equal Channel Angular Pressing, 简称 ECAP)通过细化材料的组织来提高材料的强度和综合机械性能, 是目前制备块体超细晶材料有效的方法之一^[10-12]。然而 ECAP 制备的超细晶纯钛的组织均匀性较差, 强度也不能达到 Ti-6Al-4V 的强度水平。为了使工

收稿日期: 2017-03-07

修改稿日期: 2017-08-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51474170); 陕西省自然科学基金基础研究计划基金资助项目(2016JQ5026); 陕西省教育厅专项基金资助项目(15JK1409)

作者简介: 罗雷(1985—), 男, 博士生, 工程师, 主要从事超细晶材料制备及组织性能的研究。E-mail: luolei@xauat.edu.cn

业纯钛的强度能够进一步提高,且组织更加均匀,近年来,工业纯钛在 ECAP 基础上进一步进行冷加工以提高工业纯钛的综合机械性能的研究已经展开^[13]. Stolyarov 等^[14]在 400 ℃ 下对工业纯钛进行 ECAP 8 道次变形,然后再进行冷挤压变形,最终得到抗拉强度为 1 050 MPa 的纯钛试样.

本研究采用 ECAP,冷轧(Cold Rolling,简称 CR),以及旋锻(Rotary Swaging,简称 RS)复合细化的方法制备出超细晶纯钛.并对复合细化(EACP+CR+RS)制备超细晶纯钛进行不同温度退火处理,分析退火温度对超细晶纯钛组织和性能的影响,研究其热稳定性.

1 实验

1.1 实验材料

实验所用材料规格为 $\Phi 25$ mm 退火态工业纯钛(TA1)棒材,退火工艺为 600 ℃ \times 1 h,其化学成分(质量分数,%)如表 1 所示.工业纯钛的光学显微组织如图 1 所示,其显微组织为等轴状的单相 α 组织,截线法测得平均晶粒尺寸约为 19 μm ,洛氏硬度为 67.5.

1.2 实验方法

在室温下,将工业纯钛切割成 $\Phi 25$ mm \times 150 mm 的棒状试样,放入两通道夹角 $\Phi=135^\circ$,外圆角 $\phi=20^\circ$ 的 ECAP 模具,进行 ECAP 四道次变形,挤压速度为 3.5 mm/s,采用 MoS_2 +石墨乳混合润滑剂进行润滑,获得光滑无裂纹的 ECAP 试样,累积等效应变约为 1.84.将 ECAP 变形试样经二辊冷轧机进行冷轧变形,制备出 15 mm \times 15 mm 的矩形试样,然后将矩形试样在精密旋锻机上进行室温旋锻,最终得到 $\Phi 10$ mm 的超细晶纯钛试样(UFG Ti).

表 1 工业纯钛的化学成分(wt%)

Tab. 1 Chemical composition of the CP Ti (wt%)

Fe	C	N	H	O	Ti
<0.2	<0.14	<0.03	<0.0015	<0.18	Bal.

将超细晶纯钛试样分别采用 200 ℃, 250 ℃, 300 ℃, 350 ℃, 400 ℃, 450 ℃, 500 ℃, 退火 1 h, 空冷.对退火后的超细晶纯钛采用 JEM-200CX 透射电子显微镜进行组织观察,加速电压为 120 kV.在 Instron 8801 型万能拉伸机上进行拉伸实验,应变速率为 10^{-3} s^{-1} ,拉伸试样平行段为 $\Phi 6$ mm 的棒状样品,采用 JSM-6700F 扫描电镜对

拉伸断口形貌进行观察如图 1.利用 401MVD 型数显显微硬度计测试材料的显微维氏硬度值,载荷为 200 gf,保压时间 10 s.

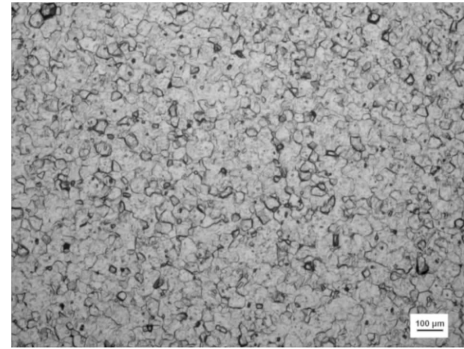


图 1 工业纯钛的显微组织

Fig. 1 Optical microstructure of as-received CP Ti

2 结果与讨论

2.1 超细晶纯钛的显微组织

工业纯钛经过复合细化工艺制备出超细晶纯钛不同区域的透射电镜组织照片及选区电子衍射斑点(SAED)如图 2 所示.

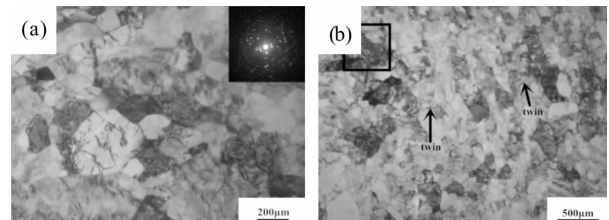


图 2 超细晶纯钛的 TEM 照片和选区电子衍射花样

Fig. 2 TEM images and the corresponding SAED patterns

从图 2 可以看出,工业纯钛经复合细化工艺变形后,组织内部以细小的等轴晶粒为主(图 2(a)),同时存在少量的板条组织(图 2(b)),由于剧烈塑性变形导致组织内部出现大量位错胞,位错由胞内向胞壁处移动,在胞壁处位错密度较高,同时位错在胞壁处发生重组和排列,异号位错相消.对应的选区电子衍射花样呈环状分布,表明超细晶纯钛内部主要以大角度晶界为主,同时存在少量的晶体缺陷.用截线法测量超细晶纯钛的平均晶粒尺寸约为 180 nm,晶粒得到显著细化.

复合细化制备超细晶纯钛组织内部存在极少量的变形孪晶(图 2(b)黑色箭头所指),主要是由于纯钛为密排六方金属,滑移系较少,在变形过程中主要以滑移为主,同时伴随着孪生协调变形^[15].此外,超细晶纯钛组织内部存在位错缠结区(图 2(b)左上角方框内),复合细化变形过程中,剧烈塑性变形导致位错运动并聚集,形成位错

发团。

2.2 退火温度对超细晶纯钛组织及性能的影响

2.2.1 退火温度对显微组织的影响

图3为超细晶纯钛在200℃, 250℃, 300℃, 350℃退火1h处理后的显微组织照片。

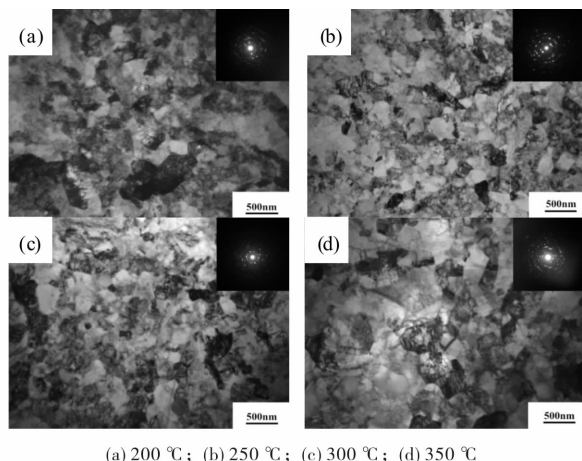


图3 经不同温度退火后超细晶纯钛的显微组织形貌

Fig. 3 Microstructures of UFG Ti after annealing at different temperatures

当退火温度为200~350℃时, 超细晶纯钛变形组织没有发生明显变化, 组织内部的位错逐渐由胞内向胞壁处运动, 在晶界处发生异号相消, 部分位错被高能态晶界所吸收, 位错密度降低。组织内部少量的板条状组织逐渐转变为等轴状, 晶界逐渐平直, 同时组织内部的位错胞吸收能量转变为亚晶, 组织内部发生了原位再结晶^[16]。从对应的选区电子衍射花样可以看出, 衍射斑点近似为环状, 但相对较分散, 说明组织内部小角度晶界合并长大, 形成大角度晶界, 晶粒开始长大, 晶体缺陷减少。

超细晶纯钛经400℃退火1h后(图4(a)), 晶粒内部位错密度进一步降低, 组织内部主要以大角度晶界为主, 晶界平直光滑。此时晶粒尺寸约为580 nm, 仍然属于超细晶组织。从对应的选区电子衍射花样可以看出, 衍射斑点呈环状且连续, 说明组织内部以大角度晶界存在。退火温度为450℃时(图4(b)), 超细晶纯钛的组织内部存在极少量的变形组织, 晶粒明显长大, 且大小不均匀, 晶界更加平直, 同时存在少量的位错, 对应的选区电子衍射花样已不成环状, 表明晶粒开始粗化, 平均晶粒尺寸约为1 μm。当退火温度达到500℃时(图4(c, d)), 晶粒急剧长大, 组织内部已经看

不到位错存在, 平均晶粒尺寸约为3 μm, 此时组织在金相显微镜下可清楚地观察到晶粒, 属于粗晶范畴。从以上分析看出, 超细晶纯钛再结晶温度为350~400℃之间。

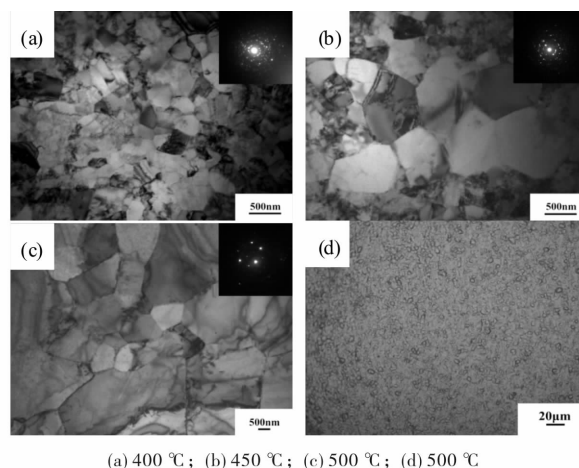


图4 经不同温度退火后超细晶纯钛的显微组织形貌

Fig. 4 Microstructures of UFG Ti after annealing at different temperatures

2.2.2 退火温度对拉伸性能的影响

超细晶纯钛在不同温度退火后的室温拉伸曲线如图5所示。从图中可以看出, 粗晶纯钛经复合细化变形后, 由于位错密度增大, 晶界数量增加, 屈服强度和抗拉强度均明显提高。超细晶纯钛试样的抗拉强度为870 MPa, 是粗晶纯钛试样的2.8倍, 屈服强度由粗晶纯钛试样的194 MPa提高到788 MPa, 提高幅度达到75%。

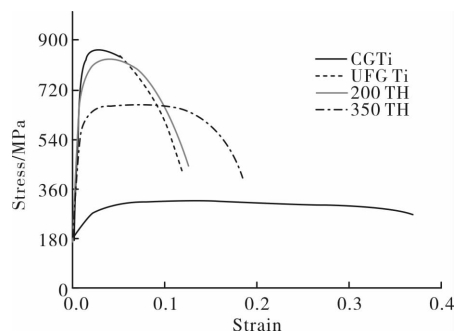


图5 超细晶纯钛不同温度退火拉伸性能曲线

Fig. 5 Tensile tests curves of UFG Ti with annealing at different temperature

随着退火温度的升高, 超细晶纯钛的屈服强度和抗拉强度降低, 而断后延伸率上升。从图5可以看出, 经过200℃退火1h后, 超细晶纯钛的屈服强度由788 MPa降低至684.5 MPa, 抗拉强度由870 MPa下降至829.5 MPa, 表明在低温退火时, 超细晶钛的强度下降趋势平缓。当退火温度为350℃时, 超细晶纯钛的屈服强度下降为536

MPa, 抗拉强度下降为 674 MPa, 下降幅度为 22.5%, 下降趋势较大. 结合超细晶纯钛的组织可以看出, 超细晶纯钛在 200 °C 退火时, 组织内部的晶粒主要以等轴晶形式存在, 且组织分布均匀, 组织内部位错密度逐渐减少, 晶粒发生了回复^[17], 没有明显长大. 当退火温度达到 350 °C 时, 组织内部晶粒发生再结晶并且长大, 且均匀性较差, 导致超细晶纯钛的强度降低趋势显著.

2.2.3 退火温度对硬度的影响

复合细化制备超细晶纯钛经不同温度退火显微硬度的变化曲线如图 6 所示.

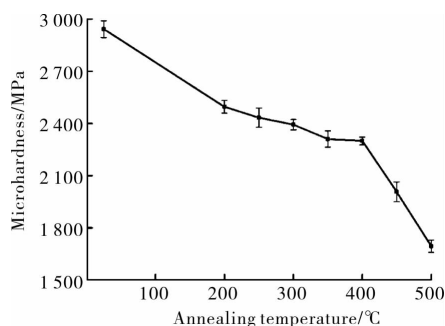


图 6 超细晶纯钛退火温度与显微硬度关系

Fig. 6 Microhardness of UFG Ti after annealing at different temperatures

分析图 6 可知, 超细晶纯钛的显微硬度随退火温度的升高逐渐降低. 当退火温度为 200~350 °C 时, 超细晶纯钛的硬度下降缓慢, 材料组织内部发生回复, 位错密度逐渐降低. 而 350~400 °C 之间, 超细晶纯钛发生再结晶, 热激活能增强, 点缺陷向晶界处移动并消失, 使得超细晶纯钛变形过程中形成的晶体点缺陷减少, 点缺陷的消失对超细晶材料的硬度影响较小^[18], 硬度变化较小. 当退火温度高于 400 °C 时, 超细晶纯钛的显微硬度快速下降, 由于组织内部大量的亚晶开始合并, 晶粒长大, 超细晶纯钛的硬度快速下降, 退火温度为 500 °C 时, 显微硬度值下降至 1 690 MPa, 此时组织内部的晶粒尺寸急剧长大至 3 μm , 复合细化过程中的纯钛变形晶粒全部转化为粗大的等轴晶粒, 塑性变形储能完全释放^[19], 导致材料的显微硬度降至最低.

2.3 退火温度对超细晶纯钛拉伸断口形貌的影响

粗晶纯钛经过复合细化变形制备超细晶纯钛, 不同退火温度室温拉伸断口形貌如图 7 所示. 从图中可以看出, 粗晶纯钛的拉伸断口形貌存在大量的等轴韧窝(图 7(a)), 且韧窝的面积较大, 深度

较深, 呈现出显著地韧性断裂形貌. 而超细晶纯钛的韧窝较小, 且韧窝分布不均匀(图 7(b)), 说明经过复合细化变形后, 超细晶纯钛的韧性较好, 仍然表现为韧性断裂.

超细晶纯钛经过 200 °C, 350 °C 退火处理后, 室温拉伸断口形貌分别如图 7(c), (d) 所示. 超细晶纯钛在微观区域发生拉伸塑性变形时, 在材料内部产生显微空洞, 随着拉伸的进行, 显微空洞长大并最终聚集连接导致超细晶纯钛发生断裂^[20], 断裂表面上形成圆形等轴韧窝, 断口上的等轴韧窝尺寸越大, 则材料的塑性越好, 等轴韧窝的深度越深, 表明材料的塑性变形能力越强. 从图中可以看出, 随着退火温度的升高, 断裂韧窝的尺寸逐渐变大, 深度逐渐变深, 说明超细晶纯钛的塑性变形能力随着退火温度的升高而增加.

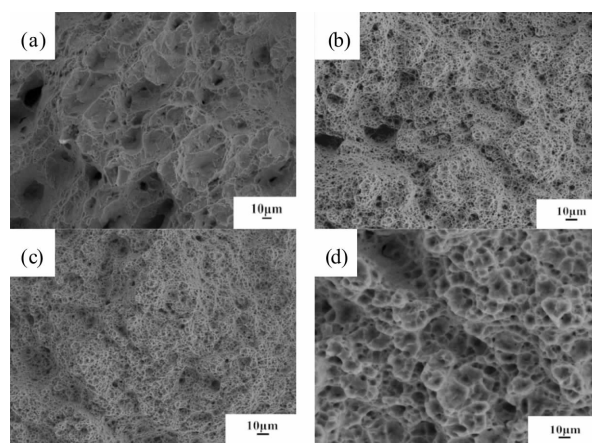


图 7 超细晶纯钛不同退火温度拉伸断口形貌

Fig. 7 SEM fractograph of tensile specimens of UFG Ti

3 结论

(1) 工业纯钛经复合细化变形制备出超细晶纯钛, 晶粒尺寸约为 180 nm, 抗拉强度提高至 870 MPa. 随着退火温度的升高, 强度降低, 塑性提高, 显微硬度下降.

(2) 低温退火时, 晶体缺陷减少, 位错密度降低. 退火温度高于 350 °C 时, 变形组织发生再结晶, 晶粒开始长大, 400~500 °C 之间, 晶粒急剧长大, 最终达到 3 μm .

(3) 超细晶纯钛经过不同温度退火处理后, 表现出显著的韧性断裂形貌, 且随着退火温度的升高, 等轴韧窝尺寸增大, 韧窝深度变深.

参考文献 References

- [1] GOWTHAM S, ARUNNELLAIPAN, RAMESHB-

- ABU N, et al. An investigation on pulsed DC plasma electrolytic oxidation of cp-Ti and its corrosion behaviour in simulated body fluid [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 301: 63-73.
- [2] MAHDI Babaei, CHANGIZ Dehghanian, MOJTABA Vanaki. Effect of additive on electrochemical corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings formed on CP Ti under different processing frequency [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357:712-720.
- [3] BARTŁOMIEJ Wysocki, PIOTR Maj, AGNIESZKA Krawczyńska, et al. Microstructure and mechanical properties investigation of CP titanium processed by selective laser melting (SLM) [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 241: 13-23.
- [4] PENG J, ZHOU C Y, DAI Q, et al. Dwell fatigue and cycle deformation of CP-Ti at ambient temperature [J]. *Materials & Design*, 2015, 71:1-16.
- [5] SELIM Kaan Yazıcı, FAIZ Muhaffel, MURAT Baydogan. Effect of incorporating carbon nanotubes into electrolyte on surface morphology of micro arc oxidized Cp-Ti [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 318: 10-14.
- [6] MORADGHOLI J, MONSHI A, FARMANESH K. An investigation in to the mechanical properties of CP Ti/TiO₂ nanocomposite manufactured by the accumulative roll bonding (ARB) process [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(1): 201-207.
- [7] JUSTIN L Milner, FADI Abu-Farha, CRISTINA Bunget, et al. Grain refinement and mechanical properties of CP-Ti processed by warm accumulative roll bonding [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 561:109-117.
- [8] RIMMA Lapovok, VICTOR Mendoza, VENKATA N. Anumalasetty, et al. Prediction of ductile failure in CP-Titanium as criterion of SPD process design [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, 229: 678-686.
- [9] PACHLA W, KULCZYK M, PRZYBYSZ S, et al. Effect of severe plastic deformation realized by hydrostatic extrusion and rotary swaging on the properties of CP Ti grade 2 [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, 221: 255-268.
- [10] AN Baili, LI Zhirui, DIAO Xiaou, et al. In vitro and in vivo studies of ultrafine-grain Ti as dental implant material processed by ECAP [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 67: 34-41.
- [11] HAJIZADEH K, EGHBALI B, TOPOLSKI K, et al. Ultra-fine grained bulk CP-Ti processed by multi-pass ECAP at warm deformation region [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 143(3): 1032-1038.
- [12] CALVILLO P Rodriguez, CABRERA J M. Microstructure and mechanical properties of a commercially pure Ti processed by warm equal channel angular pressing [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 625: 311-320.
- [13] GUNDEROV D V, POLYAKOV A V, SEMENOVA I P, et al. Evolution of microstructure, macrotexture and mechanical properties of commercially pure Ti during ECAP-conform processing and drawing [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 562: 128-136.
- [14] STOLYAROV Vladimir V, ZHU Yuntian T, LOWE Terry C, et al. Microstructure and properties of pure Ti processed by ECAP and cold extrusion [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 303 (1/2): 82-89.
- [15] 雷娜,赵西成,杨西荣,等. 工业纯钛电子背散射衍射试样的制备[J]. *材料导报*, 2011(25): 203-204.
- LEI Na, ZHAO Xicheng, YANG Xirong, et al. Ultra-fine grained bulk CP-Ti processed by multi-pass ECAP at warm deformation region [J]. *Mater Rev*, 2011(25):203-204.
- [16] ALEKSANDR Fomin, SERGEY Dorozhkin, MARINA Fomina, et al. Composition, structure and mechanical properties of the titanium surface after induction heat treatment followed by modification with hydroxyapatite nanoparticles [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(9): 10838-10846.
- [17] WANG Song, MA Zheng, LIAO Zhenhua, et al. Study on improved tribological properties by alloying copper to CP-Ti and Ti-6Al-4V alloy [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, 57: 123-132.
- [18] SHAH Furqan A, TROBOS Margarita, THOMSEN Peter, et al. Commercially pure titanium (cp-Ti) versus titanium alloy (Ti6Al4V) materials as bone anchored implants- is one truly better than the other [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 62: 960-966.
- [19] ZHANG Baicheng, LIAO Hanlin, CODDE Christian. Microstructure evolution and density behavior of CP Ti parts elaborated by Self-developed vacuum selective laser melting system [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 279: 310-316.
- [20] MILNER Justin L, FADI AbuvFarha, KURFESS Thomas, et al. Effects of induced shear deformation on microstructure and texture evolution in CP-Ti rolled sheets [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 619:12-25.

(编辑 沈 波)