工程科学学报 第 37 卷 第 3 期: 353-358 2015 年 3 月

Chinese Journal of Engineering , Vol. 37 , No. 3: 353-358 , March 2015 DOI: 10.13374/j.issn2095-9389.2015.03.014; http://journals.ustb.edu.cn

Ti-26Nb-4Zr 合金冷轧板材的织构和力学性能

宋晓云[∞], 叶文君, 王艳玲, 陈芝霖, 惠松骁

北京有色金属研究总院有色金属材料制备加工国家重点实验室,北京 100088 ⊠ 通信作者, E-mail: songxiaoyun82@126.com

摘 要 采用 X 射线衍射和室温拉伸方法研究了冷轧变形和固溶处理对 Ti-26Nb-4Zr 合金板材的织构和力学性能的影响. 研究发现 50% 冷轧时形成了{00} 〈uvw〉织构,随着冷变形量的增加,逐渐形成了{12} 〈111〉和{00} 〈110〉混合织构, 〈110〉方向由与轧制方向垂直转到与轧制方向平行.800℃固溶处理后,随着变形量的增加,{11} 〈110〉再结晶织构形成并 逐渐增强,但〈110〉方向始终保持与轧制方向平行.由于加工硬化及晶粒细化的作用,导致随着变形量增加,冷轧板材的强度 逐渐提高,塑性降低.固溶处理后,由于发生再结晶,使得板材的塑性相比冷轧态明显提高. 关键词 钛铌合金;织构;力学性能;冷轧;固溶处理 分类号 TG146.2⁺3

Texture and mechanical properties of cold-rolled Ti-26Nb-4Zr alloy plates

SONG Xiao-yun[™] , YE Wen-jun , WANG Yan-ling , CHEN Zhi-lin , HUI Song-xiao

State Key Laboratory of Nonferrous Metals and Processes , General Research Institute for Nonferrous Metals , Beijing 100088 , China 🖾 Corresponding author , E-mail: songxiaoyun82@126.com

ABSTRACT The effects of cold rolling and solution treatment on the texture and mechanical properties of Ti-26Nb-4Zr alloy plates were investigated by X-ray diffraction and tensile testing at room temperature. It is found that a {00} $\langle uvw \rangle$ rolling texture appears after 50% cold rolling. With increasing cold rolling reduction, a {121} $\langle 1\overline{11} \rangle$ and {001} $\langle 110 \rangle$ mixed texture forms finally. The $\langle 110 \rangle$ direction turns from perpendicular to parallel to the rolling direction. After solution treatment at 800 °C, a {11} $\langle 1\overline{10} \rangle$ recrystallization texture forms and its intensity increases with cold rolling reduction, while the $\langle 110 \rangle$ keeps parallel to the rolling direction. Due to work-hardening and refined crystal strengthening, the strength of the cold rolled plates increases while the plasticity decreases with the increase of cold rolling reduction. After solution treatment, the plasticity increases markedly because of the occurrence of recrystallization.

KEY WORDS titanium-niobium alloys; texture; mechanical properties; cold rolling; solution treatment

钛合金由于具有较低的弹性模量、优异的耐腐蚀 性能和生物相容性等,作为硬组织替代材料在生物医 学领域得到了大量应用,目前应用最广泛的为 Ti-6Al-4V 合金^[1].为了避免 V、Al 等生物毒性元素对人 体的潜在影响,完全由生物安全元素组成的新型低弹 性模量钛合金受到广泛关注^[2] 如 Ti-Nb^[3],Ti-Mo^[4]、 Ti-Ta^[5]、Ti-Zr^[6]系合金.其中,Ti-Nb 系合金由于具 有可恢复应变量大、弹性模量低等优点,成为研究热点 之一. 研究表明,Ti-Nb 二元合金中,Nb 原子数分数达 到 26% 时,马氏体相变点(Ms) 在 0 ℃ 附近^[7]. 添加 Zr、Ta 等合金化元素,可以有效地强化合金并降低弹 性模量^[8-10].

目前 新型低弹模生物医用钛合金的设计理论都 是基于材料的第一性原理计算.本课题组基于 DV Xα 电子轨道理论设计了 Ti-26Nb-4Zr(原子分数,%)低 弹模生物医用钛合金,其电子浓度为4.26.研究发现, 该合金 ϕ 12 mm 棒材固溶处理后,弹性模量为 51 GPa, 但是强度较低,约为 535 MPa^[11]. Ti-26Nb-4Zr 合金是 一种亚稳定的 β 钛合金,其力学性能可以通过形变热 处理进行调整. 金属材料在冷变形过程中会产生变形 织构,例如,在Ti-29Nb-9Ta-10Zr 合金中,随着冷变形 量的增加,出现 γ 纤维织构、{112} 〈111〉、{001} $\langle 0\overline{10} \rangle$ 和{010} 〈001〉织构^[12].随着变形织构的类型 和含量改变,合金的力学性能和弹性模量也可能随之 发生变化^[13]. 因此,本文以Ti-26Nb-4Zr 合金为基础, 研究冷轧变形量及后续热处理对合金板材织构和力学 性能的影响.

1 实验方法

以纯 Ti、纯 Zr、Nb→50Ti (质量分数,%)中间合金 为原材料 按照名义成分配比,采用三次真空自耗熔炼 方法制备 Ti→26Nb→4Zr(原子数分数,%)合金铸锭. 铸锭为 φ210 mm 60 kg,化学成分分析结果见表 1. 采 用淬火金相法测定合金的相变点约为 530 ℃.将 Ti→ 26Nb→4Zr 合金铸锭在 1050 ℃均匀化处理 2 h 后,在 1000 ℃加热开坯锻造,然后经过逐渐降温的中间锻造 加工成 25 mm 厚的板坯,再在 800 ℃加热轧制成厚度 12 mm 冷轧坯料.对冷轧坯料进行 800 ℃/0.5 h/水冷 热处理,去除氧化皮,然后分别进行变形量为 50% ~ 93% 的冷轧变形,得到厚度为 0.8 ~ 6 mm 的冷轧态板 材.对冷轧板材进行 800 ℃/0.5 h/空冷固溶处理,得 到固溶态板材.

表1 Ti-26Nb-4Zr 合金铸锭的化学成分(质量分数)

Table 1	Chemical cor	nposition	of the	Ti-26Nb-4	Zr alloy	ingot
						%

Nb	Zr	С	0	Ν	Ti
39.13	5. 52	0.0065	0.080	0.0038	余量

织构分析在 Philips APD10 X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu K_α射线 电压为 40 kV,电流为 20 mA,测量步 长为 4°•min⁻¹,2θ 角范围为 30°~80°,测试了 β 相 (002)、(110)和(211)三个晶面的不全极图,测试方向 均沿着轧制面方向,然后计算取向分布函数(ODF)图. 所测织构均为表面织构. 室温拉伸试验在岛津 AG-250KNIS 电子万能试验机上进行,试样标距长度为 50 mm,宽度为 12.5 mm,采用 50 mm 引伸计以便测定弹性 模量.为了结果准确,测试三个试样取平均值.

2 实验结果与讨论

2.1 板材冷轧及固溶处理后的织构演变

Ti-26Nb-4Zr 合金板材冷轧时发现,真空自耗熔 炼方法制备的合金具有优异的冷加工性能,12 mm 厚 的板材不经过中间退火可以直接冷轧为 0.8 mm 厚的 薄板,冷变形量达到了 93%.在变形量为 50%、60%、 70%、80%和 93%时取样,测试冷轧态板材的织构分 布,分别记为 50CR、60CR、70CR、80CR和 93CR.图1 给出了 $\varphi_2 = 25^{\circ} \pi \varphi_2 = 45^{\circ}$ 的取向分布函数截面图($\varphi_1 = 0^{\circ} \rightarrow 90^{\circ} \rho = 0^{\circ} \rightarrow 90^{\circ}$).将图中极密度最大值处的欧拉角 { φ_1 , $\sigma \varphi_2$ }对应的低指数晶面和晶向指数列于表 2.

表 2 Ti-26Nb-4Zr 合金冷轧态板材的主要织构组分 Table 2 Main texture components of the cold-rolled Ti-26Nb-4Zr alloy plates

50CR	60CR	70CR	80CR	93CR
$\{00\}$ $\langle uvw \rangle$	$\{121\}$ $\langle 4\overline{3}2 \rangle$	{12} <111>	{121} <111>	{12} <111 > {00} <110

从图 1 可以看出: 50CR 试样中,主要形成了 {001} 〈uvw〉冷轧织构;变形量达到 60% 后,{001} 〈uvw〉织构消失,主要织构转变为{121} 〈432〉,同时 出现较弱的{121} 〈111〉织构;随着冷变形量进一步增 加 {121} 〈432〉织构消失,{121} 〈111〉织构增强;但 是当变形量达到 93% 后,{121} 〈111〉织构减弱 板材 中出现强化的{001} 〈110〉织构,密度最大值达到 31, 从而形成了{121} 〈111〉和{001} 〈110〉混合织构.

对 50% ~93% 冷变形的冷轧板材进行 800 ℃ /0.5 h/空冷固溶处理,测试固溶态(ST)板材的织构分布, 分别记为 50ST、60ST、70ST、80ST 和 93ST. 图 2 给出了 $\varphi_2 = 0^{\circ}$ 和 $\varphi_2 = 45^{\circ}$ 的 ODF 截面图($\varphi_1 = 0^{\circ} \rightarrow 90^{\circ}$, $\varphi = 0^{\circ} \rightarrow 90^{\circ}$),得到的主要织构组分如表 3 所示.对 Ti-26Nb-4Zr 合金冷轧板材 800 ℃ 固溶处理后发生再结 晶 ,出现了再结晶织构. 对于 50ST 试样 ,固溶处理后 板材的织构明显减弱 织构组分主要为 $\{00\}$ $\langle 110 \rangle$ 密度 最大值为 16. 当变形量达到 70% 后 ,随着变形量增 加 $\{00\}$ $\langle 110 \rangle$ 织构逐渐减弱直至消失 , γ 取向线的 再结晶织构 $\{111\}$ $\langle 1\overline{10} \rangle$ 逐渐增强; 冷变形量从 70% 增加到 93% , $\{111\}$ $\langle 1\overline{10} \rangle$ 织构的极密度由 11 增加 26. 因此 ,Ti-26Nb-4Zr 合金冷轧板材固溶处理形成的 再结晶织构演变特征为 随着冷轧变形量的增加 ,逐渐 形成 $\{111\}$ $\langle 1\overline{10} \rangle$ 织构并加强. 无论冷变形量如何 ,固 溶处理后形成的织构, $\langle 110 \rangle$ 始终与轧制方向平行.

β相具有体心立方(BCC)结构,滑移系多,冷变形能力强.在体心立方金属中,滑移沿着 (111)密排方向进行,主要的滑移面有{110}、{112}和{123},随着变形量增加晶粒取向逐渐向一个或多个取向转动,形



图1 Ti-26Nb-4Zr 合金冷轧态板材不同冷变形量下的取向分布函数截面图($\varphi_2 = 25^{\circ} \pi \varphi_2 = 45^{\circ}$). (a) 50CR; (b) 60CR; (c) 70CR; (d) 80CR; (e) 93CR

Fig. 1 ODF sections of the cold-rolled Ti-26Nb-4Zr alloy plates after various cold rolling reductions ($\varphi_2 = 25^\circ$, $\varphi_2 = 45^\circ$): (a) 50CR; (b) 60CR; (c) 70CR; (d) 80CR; (e) 93CR



图 2 Ti-26Nb-4Zr 合金冷轧板材固溶处理后的取向分布函数截面图(*φ*₂ = 0°和 *φ*₂ = 45°). (a) 50ST; (b) 60ST; (c) 70ST; (d) 80ST; (e) 93ST

Fig.2 ODF sections of the cold-rolled Ti-26Nb-4Zr alloy after solution treatment ($\varphi_2 = 0^\circ$, $\varphi_2 = 45^\circ$): (a) 50ST; (b) 60ST; (c) 70ST; (d) 80ST; (e) 93ST

表 3 Ti-26Nb-4Zr 合金板材 800 ℃ /0.5 h/空冷固溶处理后的主要织构组分

 $Table \ 3 \quad \text{Main texture components of the Ti-26Nb-4Zr alloy plates after 800 \ \% \ /0.5 \ h/AC \ solution \ treatment}$

50ST	60ST	70ST	80ST	93ST
{00} <110>	{001} <110>	$ \{111\} \langle 1\overline{10} \rangle \{223\} \langle \overline{122} \rangle \{001\} \langle 110 \rangle $	$\{11\}$ $\langle \overline{110} \rangle$ $\{00\}$ $\langle 110 \rangle$	{11} <110>

900

成特定的形变织构组分. 体心立方金属的轧制织构主 要有 $\{112\}$ $\langle 110 \rangle$, $\{111\}$ $\langle 110 \rangle$, $\{111\}$ $\langle 112 \rangle$ 和 $\{001\}$ (110) 等^[14-15]. 根据图 1 ,冷变形量为 60% 时 ,冷轧板 材主要形成{121} 〈432〉 织构,在{121} 晶面上〈432〉 和 (111) 晶向之间的夹角大约是 15° 因此增加冷变形 量 晶粒取向进一步转动,使得{121} 〈432〉 织构转变 为{121} 〈111〉 织构. 随着冷变形量进一步增加 {121} (111)织构减弱 {001} (110)织构增强. 在变形体心立 方金属中 {001} 〈110〉 是一个重要的织构组分 ,Ti-26Nb-4Zr 合金冷轧板较强的{001} (110) 织构反应出 轧制变形时外来切应力和{112}面滑移的作用^[15].板 材中形成{121} 〈111〉 织构时, 〈110〉 与轧制方向垂 直 而形成{001} 〈110〉 织构后, 〈110〉 与轧制方向平 行 因此随着冷轧变形量的增加 ,Ti-26Nb-4Zr 合金晶 粒的(110)方向由与轧制方向垂直逐渐转到与轧制方 向平行. 这与 Ti-35Nb-2Ta-3Zr(质量分数 %) 合金 的织构演变结果一致^[16].

变形金属在热处理过程中会发生回复和再结晶. 冷变形金属的组织中存在大量的晶体缺陷,储存的能量是再结晶的驱动力,冷变形织构直接影响再结晶织构的取向.根据定向形核理论,再结晶过程形核必须与周围环境有足够大的取向差才会自发生长,亚晶界位错密度高,其两侧亚晶的位向差较大,加热过程容易作为再结晶核心而长大^[15].在大变形板材中存在较强织构,各亚晶的位向相似,再结晶形核靠晶界弓出,使再结晶形核具有择优取向,并逐渐长大形成与原有织构相一致的再结晶织构.即在有冷变形织构存在时,产生定向形核^[17].因此,导致Ti-26Nb-4Zr 合金冷轧板材中的{001} 〈110〉冷轧织构在固溶处理过程中逐渐转化成{111} 〈1 10〉再结晶织构.

2.2 力学性能

图 3 是冷轧态 Ti-26Nb-4Zr 合金板材的室温拉伸 性能与冷变形量的关系曲线. 随着冷变形量的增加, 冷轧态板材的屈服强度和抗拉强度逐渐增加,延伸率 逐渐降低. 93% 冷变形时,抗拉强度达到 870 MPa,屈 服强度达到 820 MPa,这主要是由加工硬化引起的. 冷 变形导致合金中的位错等缺陷密度增加,随着冷轧变 形量的增加,位错密度急剧增加,位错运动阻力增大, 促使抗拉强度和屈服强度急剧升高,延伸率降低. 同 时,变形量的增加,使合金组织不断细化,细晶强化作 用增强,也使合金的强度提高.

图 4 是 50% ~93% 冷变形板材 800 ℃ /0.5 h/空冷



图 3 冷轧态 Ti-26Nb-4Zr 合金板材的力学性能与变形量的 关系

Fig. 3 Relationship between the cold rolling reduction and mechanical properties of the cold-rolled Ti-26Nb-4Zr alloy plates

固溶处理后的力学性能变化曲线. 与冷轧态板材相 比 固溶处理后板材的屈服强度和抗拉强度明显降低, 塑性显著提高. 例如 50CR 试样固溶处理后,其抗拉 强度由冷轧态时的 750 MPa 降低至 575 MPa ,降幅达到 25% 同时延伸率由 11% 提高至 24%. 这是由于冷轧 板材固溶处理后发生再结晶,合金中大部分内应力在 回复再结晶过程中消除,合金的位错等缺陷密度大幅 度下降,因此使得合金强度降低,而延伸率增加. 随着 冷变形量增加,固溶态合金的抗拉强度也是增加的,变 形量为 93% 变形时的抗拉强度增加较明显,达到 640 MPa,这也是细晶强化作用的结果.



图 4 Ti-26Nb-4Zr 合金板材固溶处理后的力学性能与冷变形量 的关系

Fig. 4 Relationship between the cold rolling reduction and mechanical properties of the Ti-26Nb-4Zr alloy plates after solution treatment

体心立方金属中,滑移总是沿着 (111) 密排方向 进行,由于位错核心的特殊结构,一般不遵守 Schmid

32

抗拉强度

定律. 从各个方向拉伸时,滑移面{110}、{112}和 {123}与拉伸方向的夹角都不大,此时可开动的滑移 系很多. Ti-26Nb-4Zr 合金冷轧后固溶处理,随着冷变 形量的增加 {111}〈110〉织构形成并增强,此时密排 方向〈111〉垂直于板面,基于上述分析,{111}〈110〉 织构形成后,拉伸过程中很容易发生屈服. 图4中,随 着冷轧变形的增加,固溶处理后合金的抗拉强度和屈 服强度的差值逐渐增大,这种现象就是{111}〈110〉织 构逐渐形成并加强的结果.

此外, 弹性模量测试结果发现:不同冷变形量的冷 轧板材的弹性模量基本不变,约为65~67 GPa; 固溶处 理后合金的弹性模量降低,约为60 GPa.体心立方金 属中不同方向的弹性模量的变化趋势为[001] < [110] < [111] ~ [112]^[17].Ti-26Nb-4Zr 合金板材固 溶处理形成的再结晶退火织构,〈110〉始终与轧制方 向平行,晶粒取向没有发生明显变化,因此拉伸弹性模 量基本不变.但是,对于冷轧态板材,随着变形量的增 加,织构的〈110〉方向由与轧制方向垂直逐渐变为与 轧制方向平行,弹性模量应该有所降低,但测试的弹性 模量并没有反映出这种变化.这可能是由于拉伸方法 测试的弹性模量并不是材料的本征弹性模量,而且拉 伸测试时弹性模量的测试精度不高导致的.

3 结论

(1) Ti-26Nb-4Zr 合金具有优异的冷轧性能,不 经过中间退火冷加工变形量可达93%.随着变形量增加,冷轧板材的强度逐渐提高,塑性降低.当冷变形量 达到93%时,冷轧态板材的抗拉强度可达870 MPa,弹 性模量约为65 GPa.固溶处理后,由于发生再结晶,使 得板材的强度相比冷轧态明显降低,塑性提高.

(2) Ti-26Nb-4Zr 冷轧态板材 50% 冷轧时形成 了{001} 〈uvw〉织构,增加冷变形量,织构逐渐转变为 {121} 〈111〉织构并不断增强,93% 冷轧时形成了 {121} 〈111〉和{001} 〈110〉混合织构. 随着冷变形量 的增加,晶粒的〈110〉方向由与轧制方向垂直逐渐转 为与轧制方向平行.

(3) 800 ℃固溶处理后 板材形成了{111}〈110〉 再结晶织构 并且随着变形量的增加 织构强度逐渐增 加 但 〈110〉方向始终保持与轧制方向平行.

参考文献

- Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Sci Technol Adv Mater*, 2003, 4(5): 445
- [2] Miyazaki S , Kim H Y , Hosoda H. Development and characteriza-

tion of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys. *Ma-ter Sci Eng A*, 2006, 438-440: 18

- [3] Kim H Y , Ikehara Y , Kim J I , et al. Martensitic transformation , shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys. *Acta Mater* , 2006 , 54(9): 2419
- [4] Oliveira N T C , Aleixo G , Caram R , et al. Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: microstructure and electrochemical characterization. *Mater Sci Eng A* , 2007 , 452-453: 727
- [5] Buenconsejo P J S , Kim H Y , Miyazaki S. Effect of ternary alloying elements on the shape memory behavior of Ti-Ta alloys. *Acta Mater*, 2009, 57(8): 2509
- [6] Li Y, Cui Y, Zhang F, et al. Shape memory behavior in Ti-Zr alloys. Scripta Mater, 2011, 64(6): 584
- [7] Ahmed T, Rack H J. Martensitic transformations in Ti-(16-26 at. %) Nb alloys. J Mater Sci , 1996, 31: 4267
- [8] Kim H Y , Hashimoto S , Kim J I. Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti-22Nb alloy. *Mater Sci Eng A* ,2006 ,417: 120
- [9] 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. *Mater Sci Eng* A , 2006 , 441(1-2): 112
- [10] Kim J I, Kim H Y, Inamura T, et al. Shape memory characteristics of Ti=22Nb=(2-8) Zr (at. %) biomedical alloys. *Mater Sci* Eng A, 2005, 403(1-2): 334
- [11] Wang Y L, Hui S X, Ye W J, et al. Study on microstructure and mechanical properties of Ti-39Nb-6Zr alloy for biomedical applications. *Hot Work Technol*, 2009, 38(14): 36
 (王艳玲,惠松骁,叶文君,等.新型医用钛合金 Ti-39Nb-6Zr 显微组织和力学性能的研究.材料热处理技术,2009, 38(14): 36)
- [12] Cojocaru V D, Raducanu D, Gloriant T, et al. Effects of coldrollingdeformation on texture evolution and mechanical properties of Ti-29Nb-9Ta-10Zr alloy. *Mater Sci Eng A*, 2013, 586: 1
- [13] Matsumoto H , Watanabe S , Hanada S. Microstructures and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled and heat treated. J Alloys Compd , 2007 , 439(1-2): 146
- [14] You L, Song X P. Effects of rolling and annealing on the texture of Ti-18Nb-4Sn alloy. Acta Metall Sin, 2008, 44(11): 1310 (尤力,宋西平. 轧制与退火对Ti-18Nb-4Sn 合金织构的影响. 金属学报, 2008, 44(11): 1310)
- [15] Mao W M. Crystallographic Textures and Anisotropies of Metal Materials. Beijing: Science Press, 2002
 (毛卫民.金属材料的晶体学织构与各向异性.北京:科学 出版社,2002)
- [16] Wang L Q , Lu W J , Qin J N , et al. Texture and superelastic behavior of cold-rolled TiNbTaZr alloy. *Mater Sci Eng A* , 2008 , 491(1-2): 372
- [17] Wang L Q. Characteristics of Cold Deformed and Superelasticity of TiNbZrTa Beta Titanium Alloy [Dissertation]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009

(王立强. TiNbTaZr β 形钛合金冷变形特点及超弹性机理研 究[学位论文]. 上海: 上海交通大学,2009)