DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.02.009

纯钛表面梯度纳米结构的微观组织研究

屠　涛[1,2],田　军[1,2],李积珍[3],代　盼[4],徐春杰[2,5]

(1. 镁高镁诺奖(铜川)新材料有限公司,陕西 铜川 727031;2.西安谢赫特曼诺奖新材料研究院,陕西 西安 710048;3. 西安北方庆华机电有限公司,陕西 西安 710025;4. 西安石油大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710065;5. 西安理工大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710048)

摘　要:通过机械碾磨加工手段对纯钛表面进行纳米化处理,表征了纯钛表面梯度纳米结构的微观组织变化,探究了其表面纳米化的变形机理。结果表明:纯钛经过机械碾磨后,随着距表面距离的增加,晶粒尺寸由纳米级增大至宏观尺度,且呈现连续梯度变化,其中细晶层及变形层深度分别约为 30 μm 及 110 μm,在机械碾磨过程中细小的孪晶片层的深度细化主要是通过机械剪切碎化形成大量无序的亚微晶粒,这些亚微晶粒通过形核再结晶所实现。

关键词:纯钛;梯度纳米结构;微观组织

中图分类号: TG146.2; TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)02-0120-03

Research on the Microstructure of Surface Gradient Nanostructure on Pure Titanium

TU Tao[1,2], TIAN Jun[1,2], LI Jizhen[3], DAI Pan[4], XU Chunjie[2,5]

(1. Meigaomei Nobel Prize (Tongchuan) New Materials Co., Ltd., Tongchuan 727031, China; 2. Xi'an Shechtman Nobel Prize New Materials Institute, Xi'an 710048, China; 3. Xi'an North qinghua mechanical and electrical co., Ltd., Xi'an 710025, China; 4. China School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 5. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The gradient nano-treatment was carried out on the surface of pure titanium by mechanical milling. The microstructure changes of the gradient nano-structure on the surface of pure titanium were characterized and the deformation mechanism of the surface nano-treatment was discussed. The results show that with the increase of the distance from the surface, the grain size of pure titanium milled by mechanical milling increases from nano-scale to macro-scale with a continuous gradient change, and the depth of fine grain layer and deformation layer is about 30 μm and 110 μm, respectively. The deep refinement of fine twin lamellae in the mechanical milling process is mainly by mechanical shear cutting to form a large number of disordered submicrograins, which are realized by nucleation and recrystallization.

Key words: pure titanium; gradient nanostructure; microstructure

纯钛具有一系列优良的性能,如比强度高、比刚度高、耐蚀性优异、生物相容性良好等,被誉为 21 世纪的“光明材料”[1-2],在航空航天、海洋、医疗等领域得到了日益广泛的应用。传统的钛在航空领域主于制备飞机起落架、航空转子等结构件,在实际应用中不可避免地暴露于高温、高压等恶劣的环境中,这种严苛的服役环境要求纯钛具备抗高速冲击及硬度、高温循环载荷条件下抗氧化及抗疲劳性能等[3]。而纯钛常规的性能优化工艺包括合金化、热处理及塑性加工变形等方法虽然可在一定程度上满足航空服役环境所必需的高强、高韧、耐腐蚀等性能,但高成本、尺寸限制及加工困难等诸多问题制约了其进一步的应用[4-5]。因此,寻求一种更高效的加工工艺改善纯钛综合性能具有重要的实际意义。

金属材料表层的组织结构决定了其使用性能及寿命,表面纳米化(Surface nanocrysrallization, SNC)技术是卢柯教授等人于 20 世纪 90 年代提出的新概念,即在保持基体部分原有的粗晶组织结构不变的基础上,通过物理或化学方法将材料表面的粗晶组织逐渐细化至具有一定厚度的纳米层结构[6]。表面纳米化技术可在不改变基体合金化学成分前提下,提高材料的综合性能,改善最为明显的性能如合金的硬度、表面耐磨性、耐腐蚀性、疲劳强度和材料的损伤容限等[7-8]。

表面纳米化技术可将纯钛原始微观组织通过塑性变形细化至纳米尺度,有效改善了其硬度不足、耐磨性及疲劳性较差等问题,使之更适应于航空航天

收稿日期:2021-12-27

作者简介:屠　涛(1985—),硕士生.研究方向:有色金属合金组织性能调控及工艺设计.电话:18309260676,Email: tutaomgm@126.com

通讯作者:徐春杰(1971—),博士,教授.研究方向:镁合金强韧化及增材制造.电话:13119153059,Email: xuchunjie@gmail.com

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

等领域[9]。本文作者主要通过机械碾磨加工方式对纯钛表面进行纳米化处理,研究了所获得到的表面梯度纳米结构微观组织变化,进一步揭示了其变形机理,为进一步拓宽纯钛的应用奠定理论基础。

1　试验材料与方法

本试验选用 α 型纯钛 TA1,其成分如表 1,经过 680 ℃×1 h 退火后其原始晶粒尺寸约为 40~70 μm。利用碾磨磨床对其板材表面进行机械碾磨试验,其中外加载荷为 200 N,加工周期为 200 道次。

表1　TA1纯钛的化学成分 w(%)
Tab.1 Chemical composition of TA1 titanium

Fe	Si	C	N	H	O	Ti
0.15	0.10	0.05	0.03	0.015	0.015	余量

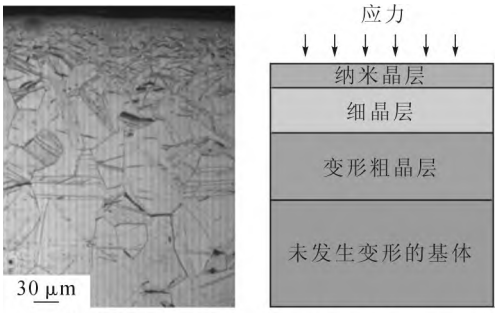
组织观察采用 OM、SEM 及 TEM 进行表征分析。其中 OM 试样通过砂纸逐级磨制后,再进行机械抛光并腐蚀,腐蚀液的成分为 2% HF+3% H_2O_2+95%蒸馏水。TEM 样品采用截面样品制备方法,经离子减薄获得直径为 3 mm 的薄膜样品。本试验所采用的场发射透射电子显微镜的型号为 FEI TecnaiF30 G^2,加速电压为 300 kV。

2　试验结果与分析

2.1　表面梯度纳米结构的光学显微组织

图 1 为纯钛表面梯度纳米机构状态分布,图 1(a) 为 TA1 纯钛经过表面机械碾磨后的光学显微组织,随着距表面距离的增加,晶粒尺寸由纳米级增大至宏观尺度,且呈现连续梯度变化。其原始组织中晶粒尺寸大小约 60 μm 的,经过机械碾磨后,表面发生严重的塑性变形,近表层的大晶粒完全被切割破碎至光学显微镜无法辨别的程度。

TA1 纯钛细化的程度比较明显,根据纯钛中晶粒的细化程度来区分,可以将其组织分为 4 个部分,如图 1(b)所示,即表面纳米晶层、近表面的细晶层、变形粗晶层以及未发生变形的基体。图中显示细晶层及变形层深度分别约为 30 μm 和 110 μm。



(a) 光学显微组织　　(b) 梯度结构示意图

图 1　纯钛表面梯度纳米结构
Fig.1 Optical and schematic surface gradient nanostructure on pure titanium

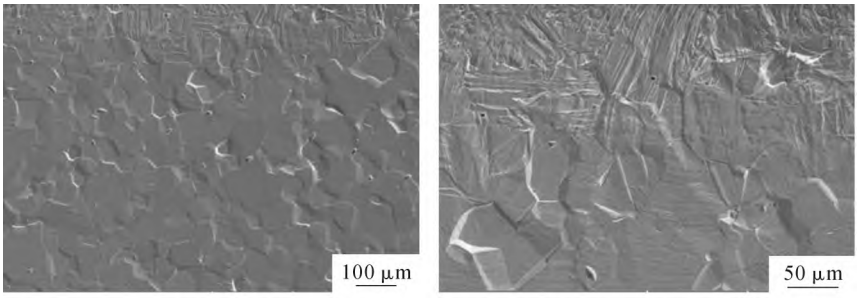
由于 HCP 结构的纯钛主要通过孪生形变方式进行塑性变形,图中可以观察到孪晶的存在,但是其主要存在单独的晶粒中,并未观察到穿晶孪晶。

2.2　表面梯度纳米结构的扫面电镜组织

图 2 为 TA1 纯钛经过表面机械碾磨后的 SEM 组织,图 2(a)为较低倍数下纯钛表面梯度纳米结构的全貌图,从图中可以看出从表面到心部的微观结构呈梯度变化,随着距离表面深度的减小晶粒逐渐被“碎化”,尺寸从数百微米逐渐减小至纳米级别。图中包含表面(I)纳米晶层、(II)近表面的细晶层、(III)变形粗晶层以及(IV)未发生变形的基体等 4 部分组织,图 2(b)为图 2(a)中局部的放大图,可看出在(I)、(II)及(III)区域看不到明显的晶粒,细晶层的形貌如水波状,且存在一定量的形变孪晶,说明晶粒的细化程度较高,采用传统的金相腐蚀方法已无法准确辨识晶粒的细化程度。

2.3　表面梯度纳米结构的透射电镜组织

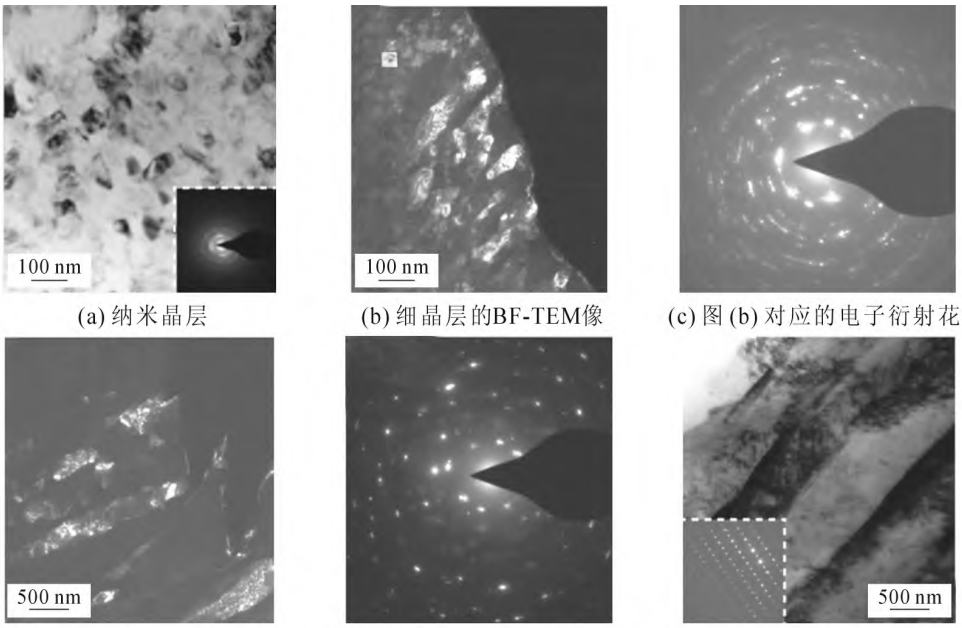
根据图 1 和图 2 中 TA1 纯钛表面梯度纳米结构的形貌规律,为了更进一步表征其微观组织特征,将其分为 4 个部分进行 TEM 组织观察,结果如图 3 所示,图 3 (a) 为距离表层约 4 μm 左右区域的 BF-TEM 像,可以看出大量的等轴或近似等轴状的纳米晶粒,其晶粒尺寸范围为 30~90 nm,右下角的多晶衍射环连续性好,也进一步说明了此区域晶粒的细化程度很高。图 3(b)为距离表层约 15 μm 左右



(a) SEM组织　　(b)(a) 图局部放大图

图 2　纯钛表面梯度纳米结构的 SEM 组织
Fig.2 The SEM microstructure of gradient nanostructures titanium

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) 纳米晶层 (b) 细晶层的BF-TEM像 (c) 图 (b) 对应的电子衍射花样

(d) 变形粗晶层的DF-TEM像 (e) 图 (d) 对应的电子衍射花样 (f) 靠近基体区域的BF-TEM像

图 3 纯钛表面梯度纳米结构的 TEM 图像

Fig.3 The TEM images of the surface gradient nanostructure on pure titanium

的区域，该区域为细晶层区域，此区域的晶粒尺寸较表面纳米晶层有所增加，尺寸约为 100~300 nm，图 3(c)中显示的多晶环衍射环也较连续，在衍射环上出现了个别异常明锐但断续的点，说明此区域纯钛的细化程度比纳米晶区的差。图 3(d)为距离表层约 35 μm 左右区域的 DF-TEM 像，可以看出此区域主要存在条状的变形晶粒，其宽度约为 350 nm，图 3(e)中显示的衍射环连续性很差，也进一步表明此区域的晶粒细化程度较低。图 3(f)为距靠近基体区域的 BF-TEM 像，可以看出此区域的晶粒尺寸明显增大，条状晶粒的平均宽度约为 450 nm，左下角的衍射斑点为单晶衍射斑，此时可观察到位错等晶体缺陷。TA1 纯钛在机械碾磨过程中晶粒细化的初始方式是形变诱导晶粒细化机制中的孪生变形机制[10]，而细小的孪晶片层的深度细化主要是通过机械剪切碎化形成大量无序的亚微晶粒，这些亚微晶粒是通过形核再结晶所实现的。

3 结论

（1）在 TA1 纯钛经过机械碾磨后的组织中，随着距表面距离的增加，晶粒尺寸由纳米级增大至宏观尺度，且呈现连续梯度变化，主要分为表面纳米晶层、近表面的细晶层、变形粗晶层以及未发生变形的基体，其中其中纳米层深度约为 4 μm，尺度为 30~90 nm，细晶层深度约为 30 μm，变形层深度约为 110 μm。

（2）纯钛在机械碾磨过程中细小的孪晶片层的深度细化主要是通过机械剪切碎化形成大量无序的亚微晶粒，这些亚微晶粒是通过形核再结晶所实现的。

参考文献：

[1] 徐圣航，沈凯杰，张惠斌，等. 钛及钛合金表面自纳米化行为研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021，31(11): 3141-3160.

[2] 高鹏. 表面自纳米化对钛及钛合金性能影响的研究现状 [J]. 西部皮革, 2016, 38(20): 29-32.

[3] 沈楚，冯庆，王思琦，等. 退火温度对旋压工业纯钛 TA1 组织演变与力学性能的影响[J]. 材料导报, 2021, 35(S2): 452-455.

[4] 李建，陆磊，周昌玉，等. 热处理对裂尖不同塑性变形状态下工业纯钛疲劳裂纹扩展行为的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(11): 3745-3752.

[5] 许道玉，李永林，韩伟松，等. 大变形量对纯钛斜轧管坯组织演变和力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2019, 48 (5): 49-51.

[6] LU K, LU J. Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials-presentation of the concept behind a new approach [J]. Journal of Materials Science & Technology, 1999, 15(3): 193-197.

[7] 卢柯，刘学栋. 纳米晶体材料的 Hall-Petch 关系[J]. 材料研究学报, 1994, 8(5): 385-391.

[8] 贺琼瑶，吴桂林，刘聪. 表面纳米化技术制备梯度纳米结构金属材料的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 267-276.

[9] 肖旭东，李勇，乔丹，等. 金属材料表面自纳米化技术研究进展[J]. 塑性工程学报, 2021, 28(10): 9-18.

[10] ZHU K Y, VASSEL A, BRISSET F, et al. Nanostructure formation mechanism of α-titanium using SMAT [J]. Acta Materialia, 2004, 52(14): 4101-4110.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net