



TITÁNÖTVÖZETEK HŐKEZELÉSE

HEAT-TREATING PROCESSES OF THE TITANIUM ALLOYS

Ahmad Buhairi Minhalina Binti,¹ Pinke Péter,² Tóth László,² Kovács Tünde Anna²

¹ Óbudai Egyetem, Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola, Budapest, Magyarország,

² Óbudai Egyetem, Bánki Donát Gépész és Biztonságtechnikai Mérnöki Kar, Budapest, Magyarország,
kovacs.tunde@bkgk.uni-obuda.hu

Abstract

Titanium is a metal with a short history and is the ninth most abundant element in the Earth's crust. It is expensive to produce but is increasingly used for its many useful properties. The application of titanium alloys has been increasing in recent decades because titanium is a low-density, high-strength, highly corrosion-resistant and biocompatible material. Its different alloys exhibit different mechanical properties. Heat treatments can be applied to achieve the required mechanical properties. These typical heat treatments achieve the desired properties by phase transformation of the microstructure or reduction of stress. In this summary study, the authors aim to present the typical heat treatments of titanium and its alloys.

Keywords: titanium alloy, heat treatment, precipitation hardening, annealing.

Összefoglalás

A titán egy rövid múlttal rendelkező fém, amely a földkéregben a kilencedik leggyakoribb elem. Előállítása költséges, de számos hasznos tulajdonsága miatt egyre inkább alkalmazzák. A titánötvözetek alkalmazása az utóbbi évtizedekben egyre inkább terjed, mivel a titán kis sűrűségű, nagy szilárdságú, nagy korrózióállóságú és biokompatibilis anyag. Különböző ötvözetek eltérő mechanikai tulajdonságot mutatnak. A mechanikai tulajdonságok elérése érdekében hőkezeléseket lehet alkalmazni. Ezek a jellemző hőkezelések a szövetszerkezet megváltoztatásával vagy feszültségcsökkentéssel érik el a kívánt tulajdonságokat. A szerzők ebben az összefoglaló tanulmányban a titán és ötvözeiteinek jellemző hőkezeléseit kívánták bemutatni.

Kulcsszavak: titánötvözet, hőkezelés, kiválasztott keményítés, lágyítás.

1. Bevezetés

A hőkezelés az anyagok mechanikai, technológiai és/vagy kémiai jellemzőinek módosítására alkalmazott technológiai folyamat.

A hőkezelési technológia az anyag előre meghatározott hőmérsékletre történő hevítéséből, hűtéséből, majd hűtéséből álló folyamat annak érdekében, hogy elérjék a kívánt tulajdonságokat, tulajdonságkombinációkat, pl. az anyag keménységnövekedését, lágyulását vagy egy megfelelő szilárdság/szívósságarányt [1].

A hőkezelés lehet a kémiai összetétel megváltoztatásával vagy anélkül végrehajtott folyamat. A kémiai összetétel megváltoztatása során általában valamilyen kémiai elemet diffundáltatnak az

anyag felületébe, pl. cementálás során karbont, nitridálás során nitrogént, ezzel segítve a kívánt mechanikai tulajdonságok mint a keménység, kopásállóság elérését. A kémiai tulajdonságok megváltoztatása nélkül elvégzett hőkezelések jelentősége a hőkezelések területén irányadó, ebben az esetben a teljes térfogatra kiterjedő szövetszerkezet-változtatással lehet a mechanikai és egyéb tulajdonságok változását elérni.

A titán egy „új” fém, amelyet 1795-ben Martin Heinrich Klaproth német vegyész fedezett fel, és a mitológiai titánokról nevezett el (amelyek az erő és a szívósság szimbólumai voltak). 1932-ben Wilhelm Kroll dolgozott ki egy eljárást titán kinyerésére, majd az 1940-es évektől, ezt az eljárást

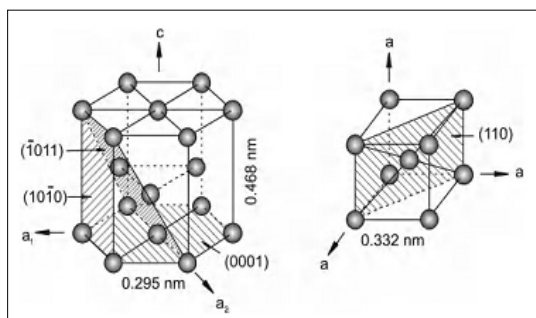
alapul véve, ipari mennyiségben is elkezdtek előállítani a kereskedelmi tisztaságú titánt [2].

A Kroll-eljárás során a tiszta titánt érceiből (rutil (TiO_2), ilmenitből (FeTiO_3)) állítják elő. Első lépésként kémiai vagy metallurgiai úton tiszta titán-dioxidot állítanak elő, majd ezt szénnel és klórral együtt hevítik, és titán-tetra-kloridot (TiCl_4) hoznak létre, amelyet magnéziumolvadékkal redukálnak 900°C -on [2]. A redukció eredményeként por alakú vagy szivacszerű titán képződik. A titánszivacsot vagy port a magnéziummaradványoktól vizes mosással és híg sósavas kezeléssel, esetleg vákuumos desztillálással tisztítják meg. A kapott titán 99,4–99,9% tisztaságú melyet további feldolgozás követ. A nagy tisztaságú titánport porkohászati úton egyesítik tömbökké, majd semleges védőgázban vagy vákuumban történő átolvasztásos technológiával dolgozzák fel.

A titán a földkéreg kilencedik leggyakoribb eleme, de előállítási költsége miatt felhasználása nem terjedt el széles körben. Legfontosabb tulajdonságai: kis sűrűség ($\rho = 4500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), jó szilárdság (pl. ASTM Grade 4 esetében $R_m = 550 \text{ MPa}$), nagy fokú korrózióállóság, - biokompatibilitás [2, 3, 4].

Titán és titánötvözeteket napjainkban széles körben alkalmaznak a repülés, az energetika, a vegyipar és az autóipar számos területén. Több titánötvözet, biokompatibilitása folytán, kitűnően alkalmazható sebészeti protézisek, orvostechikai eszközök anyagaként. Az additív technológiák megjelenésével még inkább elterjedt, főként a fogászati implantátumok területén.

A titánból és titánötvözetekből készült termékek hőkezelési technológiája jelentősen fejlődött az elmúlt évtizedekben [5, 6]. Ebben a tanulmányban a gyakorlatban alkalmazott főbb hőkezelési technológiákat kívánták a szerzők összegyűjteni és rendszerezni.



1. ábra. A tiszta titán kristályszerkezete aTi (szoros illeszkedésű, hexagonális kristályrács) és βTi (térben középpontos köbös kristályrács) [7]

2. Titán és ötvözetei

A titán allotróp fém, hőmérséklettől függően αTi (szoros illeszkedésű hexagonális) és βTi (térben középpontos köbös) módosulatai alkotják (1. ábra) [7]. A fázisátalakulás hőmérséklete 900°C [1].

A különböző ötvözők megváltoztatják a kialakuló fázisok átalakulási vagy kiválási hőmérsékletét az ötvöző típusának és mennyiségének függvényében. Az ötvöző elemeket hatásuk alapján három kategóriába sorolhatjuk [2]: α fázist stabilizáló elemek, például Al, O, N és C; $-\beta$ fázist stabilizáló elemek, például Mo, V, Ta, Nb (izomorf elemek), Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H (eutektoidképező elemek) és semleges elemek, például Sn, Zr és Hf. Az O, N, C és H elemek interstíciós szilárd oldatot hoznak létre a titánnal. Az összes többi elem szubsztitúciós szilárdoldatot hoz létre a titánnal. Az α fázist stabilizáló elemek tágítják az α fázis tartományát, a β fázist képező elemek pedig a β fázis tartományát, és egyúttal szűkítik az α fázismezőt. A semleges elemek csak csekély mértékben befolyásolják a β hőmérsékletet. Az ötvözőelemek hatását a titánötvözetek fázisdiagramjaira az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat. Titánötvözet-típusok [7, 8]

Típus	Ötvözők	Jellemző egyensúlyi diagram
Ötvözetlen titán	-	
α szilárd oldatot képező	Al, O, N, C	
β stabilizáló	Mo, V, Ta, Nb	
Eutektoidot képező	Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H	

2.1. α Titánötvözetek

Egyfázisú ötvözet, amely α -fázisú szilárdoldatból áll. Akár szobahőmérsékleten, vagy magasabb gyakorlati alkalmazási hőmérsékleten, α -fázisú, stabil szerkezetű, nagyobb kopásállóságú, stabilabb, mint a tiszta titán, és erős korróziós ellenállással rendelkezik. 500 °C ~ 600 °C hőmérsékleten még mindig megőrzi a szilárdságát és kúszásállóságát, de nem lehet hőkezeléssel növelni a szilárdságát. Az α fázisú ötvözetek egy jelentős csoportját a közelítően α titánötvözetek (near α alloys) alkotják, amelyek kis mennyiségben β fázist képző ötvözőket is tartalmaznak, amelyek esetében szilárdságnövelő hőkezelés már alkalmazható.

A közelítően α ötvözetekre jellemző példák a Ti-8Al-1Mo-1V- és a Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,2Si-ötvözetek [9].

2.2. (α + β) Titánötvözet fázisai

Ez egy kétfázisú ötvözet, jó szerkezeti stabilitással, jó szívóssággal, jó képlékenységgel és magas hőmérsékletű, képlékeny tulajdonságokkal, amely megalakítással feldolgozható, és öregítéssel az ötvözet szilárdsága növelhető. A hőkezelés utáni szilárdság körülbelül 50-100%-kal magasabb, mint lágyított állapotban.

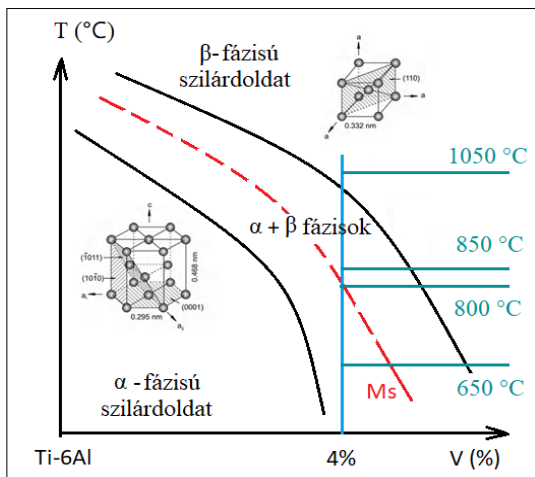
Ez az ötvözet magas hőmérsékleten is megtartja szilárdságát, így hosszú ideig 400 °C és 500 °C közötti hőmérsékleten is képes dolgozni [10, 11].

Az α fázist az Al stabilizálja, a fő β stabilizátorok a V, Mo, Nb és Cr, az ötvözetek gyakran tartalmaznak semleges elemeket is, pl. Zr-t és Sn-t. A jelentősebb kétfázisú (α + β) ötvözetek közé tartoznak a Ti-6Al-4V, Ti-6Al-6V-2Sn és a Ti-6Al-4Zr-2Sn-1Mo [9].

A Ti6Al4V-ötvözet egy tipikus (α + β) fázisú ötvözet. A sematikus fázisdiagram (2. ábra) mutatja a fázisokat az ötvöző tartalom függvényében.

2.3. β titánötvözet-fázis

A metastabil β titánötvözetek, amelyek jellemzően β -fázisú szilárd oldatból állnak, már hőkezelés előtt nagy szilárdsággal rendelkeznek. Oldó izzítás és az azt követő öregítés (kiválasztás keményítés) után az ötvözet szilárdsága tovább növelhető, és szobahőmérsékleten mért szilárdságuk elérheti az 1400 MPa értéket is. A leggyakoribb β fázisképző ötvözők a V, Mo, Nb, Cr és Si, az α fázisképzők közül 3% Al-t és a semleges ötvözők közül Sn-t és Zr-t is tartalmazhatnak. A széles körben alkalmazott β titánötvözetek közé sorolhatók: Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo (Beta C), Ti15Mo-3Nb-3Al-0,2Si (Timetal 21S) és a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al [5]. A 2. ábra a Ti6Al4V-ötvözet β -fázisú szilárd oldatának területét mutatja. Ebben az ötvözetben a β stabilizátor a vanádium.



2. ábra. A Ti6Al4V-ötvözet sematikus fázisdiagramja

3. Titánötvözetek hőkezelése

3.1. Feszültségcsökkentés

A feszültségcsökkentő hőkezelés fontos a titánötvözeteknél, főként az α szilárdoldatos ötvözetek esetében. A gyártási lépésekből származó feszültségek csökkenthetők ezzel a hőkezeléssel. A feszültségmentesítő hőkezelés 500 °C-os semleges atmoszférán történő izzításból, majd lassú hűtésből áll. Az (α + β) ötvözetek feszültségcsökkentő izzítási hőmérséklete 500 °C ~ 700 °C közötti, a metastabil β ötvözeteké magasabb, 700 °C ~ 800 °C [12].

3.2. Lágyító izzítás

Az izzítás növeli a törési szívósságot, a képlékenységet, a méret- és hőstabilitást, valamint a kúszásállóságot. A lágyítás olyan hőkezelési folyamat, amelyben a fémötvözetet az oldó izzítás hőmérsékletéhez közeli, valamivel magasabb hőmérsékleten hevítik, majd hagyják, hogy nagyon lassan lehűljön. A lágyítási folyamat fő célja a képlékenység növelése és a feszültségek eltávolítása az anyagból [12].

Jellemző lágyító izzítások:

1. Újrakristályosító lágyítás: az ötvözetet a felső α - β tartományba hevítik, ott tartják, és lassan lehűti.
2. Duplex lágyítás: javítja a kúszásállóságot vagy a törési szívósságot. Jellemzően T_{β} hőmérséklet alatti oldó izzításból és azt követő 320 °C ~ 500 °C közötti öregítésből áll.
3. Béta lágyítás: a törési szívósság javítása érdekében végrehajtott hőkezelés, T_{β} hőmérséklet

feletti hőn tartás és azt követő lassú lehűtés jellemzi [13].

3.3. Oldó izzítás

Az oldó izzítás olyan eljárás, amelynek során az ötvözetet megfelelő hőmérsékleten, meghatározott ideig hevítik, hogy a kívánt összetevő szilárdoldatba kerüljön, majd gyors lehűlés következik [5].

Az oldó izzítás három lépése a következő:

a) az anyag magas hőmérsékletre történő hevítése, hogy az ötvözőelemek a β -fázisban oldatba kerüljenek,

b) ezen a hőmérsékleten tartás a homogenizáció elérése érdekében,

c) gyors lehűtés szobahőmérsékletre.

A β titánötvözetek esetében az oldó izzítás hőmérséklete T_β hőfok feletti általában, ($\alpha + \beta$) ötvözetek esetében szokványosan T_β hőmérséklet alatti.

3.4. Öregítés

Az öregítési hőkezelést kiválasztott hőkezelésnek is nevezik. Ez egy olyan hőkezelési eljárás, amelyet a titánötvözetek folyáshatárának növelésére használnak. Az öregítés során az ötvözőkben túltelített β fázis bomlásával egy fáziskiválási folyamat megy végbe. A β mátrixban finomszemcsésen elszórt α fázis kiválási mechanizmusán keresztül az ötvözet szilárdsága.

Az öregedésnek alapvetően három típusa van:

- nagy hőmérsékleten történő öregítés,
- kis hőmérsékleten történő öregedés,
- duplex öregítés [9].

3.4.1. Nagy hőmérsékleten történő öregítés

A szemcsehatárok a β -fázis bomlása során viszonylag magas öregedési hőmérsékleten (500 °C felett) történő folyamata.

3.4.2. Kis hőmérsékleten történő öregedés

A β -Ti-ötvözetek viszonylag alacsony (~320 °C) öregítési hőmérsékleten történő öregítése során köztes bomlástermékek (ω vagy β' fázisok) keletkeznek. Ha az öregítési hőmérséklet különösen alacsony, az átalakulás befejezése hosszú időbe telik; a csak α és β fázisokból álló egyensúlyi mikroszerkezetté váló átalakulás nem feltétlenül valósul meg. Az ω fázis (hexagonális rács) az ötvözet súlyos ridegségét okozza. Az összefüggő ω -részekké az alakváltozás során nyíródnak, ami intenzív csúszáslokalizációt és törést okoz, kevés vagy igen kis alakíthatóság mellett.

3.4.3. Duplex öregedés

Az oldó izzítás (~840 °C) utáni gyors hűtést (víz) követően, a kezelés hosszú ideig tartó, alacsony hőmérsékletű öregítésből (~320 °C), majd rövid ideig tartó magas hőmérsékletű (~500 °C) öregítésből áll. Az oldó izzításhoz, valamint a két lépéshez választott tényleges hőmérsékletet és időt a speciális ötvözet összetételére kell optimalizálni. A hőkezelés eredménye nagyobb szilárdság és szívósság.

3.5. Kriogén hűtési lágyítás

A kriogén hőkezelés a homogenizáló izzítás hőmérsékletéről történő gyors hűtés -196 °C hőmérsékletre nitrogéngőz segítségével (a nitrogén forráspontja légköri nyomáson -195,8°C) [14]. Ez a hőkezelés a Ti6Al4V-ötvözetek esetében jelentősen megnöveli a képlékeny alakváltozó képességet (5,3%-ról 8,3%-ra), miközben a folyáshatár kismértékben csökken (2%-kal) [15]. A hosszú ideig és alacsony hőmérsékleten végzett kriogén kezelés stabilizálja a Ti6Al4V-ötvözetet azáltal, hogy csökkenti a belső feszültség hatását, az instabil fázisokat stabil fázisokká alakítja át, és javítja az anyag mechanikai tulajdonságait és alakíthatóságát [16].

4. Következtetések

A titánötvözetek alkalmazása egyre szélesebb körben terjed annak ellenére, hogy előállításuk költséges. A titán és ötvözei számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek. A megfelelő mechanikai, korrózióállósági és kopásállósági tulajdonságok elérésének érdekében egyre újabb ötvözeteket fejlesztenek és tesztelnek. A kémiai összetétel beállítása azonban nem elegendő, mivel szükséges a megfelelő mikroszerkezet létrehozása is, melyet hőkezeléssel lehet elérni. A titán esetében az ötvözőktől függő mikroszerkezet jön létre egyensúlyi körülmények között, ahogyan azt az 1. táblázatban bemutattuk. A titán allotróp fém, ezért a hőmérséklet változásának hatására egyensúlyi hűlés esetén is bekövetkezhetnek fázisátalakulások. A megfelelő hőkezeléssel azonban stabil szerkezet hozható létre, amely az adott alkalmazási hőmérsékleten megbízhatóan biztosítja a mechanikai, korrózióállósági és kopásállósági tulajdonságokat.

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] W. D. Callister, Jr., D.G. Rethwisch: *Materials Science and Engineering. An Introduction*. 10th edition, Wiley, 2018.
- [2] Leyens C., Peters M.: *Titanium and Titanium Al-*

- loys: *Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, Germany, 2003.
- [3] Seward G. G. E., Celotto S., Prior D. J., Wheeler J., & Pond R. C.: *In Situ SEM-EBSD Observations of the Hcp to Bcc Phase Transformation in Commercially Pure Titanium*. *Acta Materialia*, 52/4. (2004) 821–832.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.10.049>
- [4] Tarin P. et al.: *Caracterización de las transformaciones $\alpha \rightarrow \beta$ de la aleación Ti–6Al–4V y de las características mecánicas y microestructurales obtenidas*. *Cerámica y Vidrio*.
- [5] Dipankar Banerjee, J. C. Williams: *Perspectives on Titanium Science and Technology*. *Acta Materialia*, 61. (2013) 844–879,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.043>
- [6] Nihal Yumak, K. Aslantas: *A Review on Heat Treatment Efficiency in Metastable β Titanium Alloys: the Role of Treatment Process and Parameters*. *Journal of Materials Research and Technology*, 9/6. (2020) 15360–15380.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.088>
- [7] The Crystal Structure of Titanium. V., 43 [2] 267–272 (2004). (letöltve: 2024. október 10.).
<http://www.metalspiping.com/the-crystal-structure-of-titanium.html>
- [8] Semiatin S. L.: *An Overview of the Thermomechanical Processing of α/β Titanium Alloys: Current Status and Future Research Opportunities*. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, 51A. (2020) 2020–2593.
<https://doi.org/10.1007/s11661-020-05625-3>
- [9] Pallavi Pushp, S.M. Dasharath, C. Arati: *Classification and Applications of Titanium and Its Alloys*. *Materials Today: Proceedings*, 54. (2022) 537–542.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.008>
- [10] Basic Titanium Metallurgy. (letöltve: 2024. október 10.).
<https://usa-titanium.com/basic-titanium-metallurgy/>
- [11] Types of Titanium Alloys and Their Uses
<https://www.refractorymetal.org/types-of-titanium-alloys-uses/> (letöltve: 2024. október 10.).
- [12] M. J. Donachie (ed.): *Titanium a Technical Guide*, 2nd edition, ASM International, 2000.
- [13] Heat Treating of Titanium and Titanium Alloys
<https://www.totalmateria.com/en-us/articles/heat-treating-titanium-and-titanium-alloys/> (letöltve: 2024. október 10.).
- [14] Tushar Sonar, Sachin Lomte, Chandrashekhar Gogte: *Cryogenic Treatment of Metal – A Review*. *Materials Today: Proceedings*, 5/11. Part 3, (2018) 25219–25228.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.324>
- [15] M. Vijayakumar, A.M. Shanawaz, N. Prabhu, K. Arunprasath, C. Ramesh, Midhun Mohan: *The Influence of Cryogenic Treatment on Titanium Alloys Mechanical Properties*. *Materials Today: Proceedings*, 66/3. (2022) 883–888.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.513>
- [16] Shiteng Zhao et al.: *Cryoforged Nanotwinned Titanium with Ultrahigh Strength and Ductility*. *Science* 373. (2021) 1363–1368.
<https://doi.org/10.1126/science.abe7252>