

doi:10.3969/j.issn.1007-2012.2013.06.003

低温冷轧工艺制备纳米晶纯钛及其力学性能*

(上海理工大学 机械工程学院, 上海 200093) 李跃凯

(上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093) 刘芳

(香港理工大学 机械工程系, 香港) 郑广平

摘要: 为研究低温冷轧工艺对商业纯钛 (CP-Ti) 组织和性能的影响, 在液氮温区对商业纯钛 TA2 进行冷轧。利用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、透射电镜 (Transmission electron microscope, TEM) 表征变形后的组织; 使用纳米压痕技术研究其力学性能。结果表明, 低温冷轧工艺能有效的将晶粒从 $57\mu\text{m}$ 细化到 75nm ; 细化后的纳米晶纯钛的硬度高达 3.36GPa 。

关键词: 低温冷轧; 组织结构; 晶粒尺寸; 硬度

中图分类号: TG337.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2012 (2013) 06-0017-04

Mechanical properties of nanostructured titanium prepared by cryogenic rolling

LI Yue-kai

(School of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093 China)

LIU Fang

(School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093 China)

ZHENG Guang-ping

(Department of Mechanical Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong)

Abstract: Commercial-pure titanium (CP-Ti) was subjected to cryogenic rolling at liquid nitrogen temperatures. The microstructures of the samples were investigated by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The mechanical properties of Ti prepared by cryogenic rolling were measured using nano-indentation. The experimental results showed that the mean grain size of Ti was refined from $57\mu\text{m}$ to 75nm after cryogenic rolling. The hardness of the nanostructured Ti is as high as 3.36GPa .

Key words: cryogenic rolling; microstructure; grain size; hardness

引言

近年, 在学术界及工业界, 利用剧烈塑性变形工艺 (severe plastic deform, SPD) 制备超细晶/纳米晶材料引起了广泛关注^[1]。在块体超细晶/纳米晶

材料的制备方面, SPD 工艺是一种非常有效的加工工艺, 目前研究最广泛的 SPD 工艺有等通道转角挤压 (Equal Channel Angular Pressing, ECAP)、高压扭转 (High Pressure Torsion, HPT)、轧制 (Rolling) 等; 与其他的塑性加工工艺相比, 轧制工艺是一种应用广泛的冷加工工艺, 在工业应用上更有优势。基于块体超细晶/纳米晶材料的制备工艺, 又发展形成对称与反对称轧制、叠轧 (Accumulative roll-bonding, ARB) 等加工工艺。文献 [2] 利用室温冷轧的剧烈塑性加工工艺, 将晶粒尺寸为 $60\mu\text{m}$ 的商业纯钛板材, 从 12mm 厚轧至 2mm , 并用光学及电子显微技术, 系统研究了室温轧制过程中纯钛的晶粒细化过程。研究发现, 在实验条件

* 深圳创新科技委员会基础研究资助项目。

李跃凯 E-mail: liyuekai1988@hotmail.com

作者简介: 李跃凯, 男, 1988 年生, 贵州兴义人, 上海理工大学, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料力学性能及微观结构

收稿日期: 2013-01-07; 修订日期: 2013-04-22

下, 板料内部形成了绝热剪切带, 其内部的平均晶粒尺寸约 70nm。但该研究没有进行轧制后钛材的力学性能表征。文献[3]利用室温冷轧工艺, 对厚度 4mm、平均晶粒尺寸 15 μm 的粗晶商业纯钛板材进行轧制, 轧制后沿厚度方向应变为 2.6, 并用电子背散射 (EBSD) 技术研究其晶粒及内部组织变化, 发现轧制后平均晶粒尺寸约为 200nm, 亚晶尺寸约为 100nm。文献[4]在室温条件下, 利用对称与反对称轧制工艺, 将厚 9mm 的商业纯钛板材轧至 0.3mm, 获得平均晶粒尺寸约为 80nm 的纳米晶纯钛。本文采用低温冷轧制备块体纳米晶纯钛, 并通过纳米压痕技术研究其力学性能。

1 实验

实验材料为 TA2 商业纯钛板材, 平均晶粒尺寸为 57 μm 。将厚 3mm 的板材在液氮温度下轧至 0.35mm, 厚度方向总下轧量 88.3%。通过计算累积 Von Mises 等效应变:

$$\varepsilon_v = -\frac{2}{\sqrt{3}} \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (1)$$

式中, t_0 和 t 分别为轧制前后的板料厚度, 计算得出其厚度方向等效应变约为 2.48。用 X 射线衍射 (XRD) 仪研究轧制前后的样品, XRD 在 Bruker (Co 靶, $k_\alpha = 1.79$) 上完成, 2θ 从 $13^\circ \sim 136^\circ$, 通过 Jeol Model JEM-2100F 电子显微镜观察变形后样品的微观组织, 加速电压为 200kV, 观察截面垂直于轧制方向。将样品表面抛光到镜面后, 在 Hysitron high-load 纳米压痕系统上完成纳米压痕实验。

2 实验结果

2.1 XRD 图谱分析

图 1 所示为变形前后的 XRD 曲线, 由图可知, 轧制前后各衍射峰都发生不同程度的宽化, 说明样品内部存在较多的缺陷和晶格畸变。

从变形后的衍射曲线可以看出, $(10\bar{1}1)$ 的强度减弱, 说明择优取向结构减少。轧制过程中发生了 $(10\bar{1}1) \sim (10\bar{1}2)$ 和 $(0002) \sim (0004)$ 的二级衍射, 轧制后, (0004) 峰变宽化现象尤其明显, (0002) 峰的强度比 (0004) 高很多, 说明轧制过程极大程度的细化了晶粒。

2.2 TEM 结构表征

图 2 所示为变形量为 88.3% 时的微观组织结

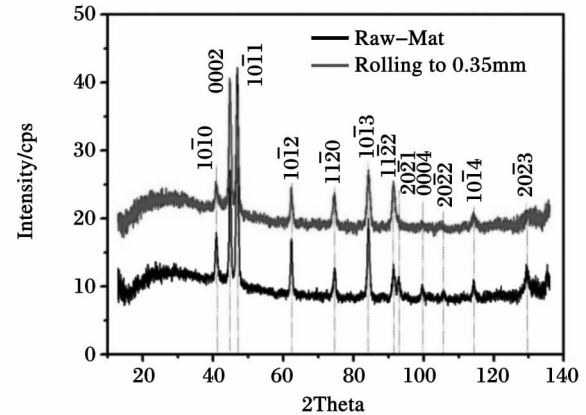


图 1 轧制前后的 XRD 曲线

Fig. 1 The XRD curves of deformed and undeformed sample

构, 图 2a 为明场像及相应的选区衍射, 图 2b 为对应的暗场像。

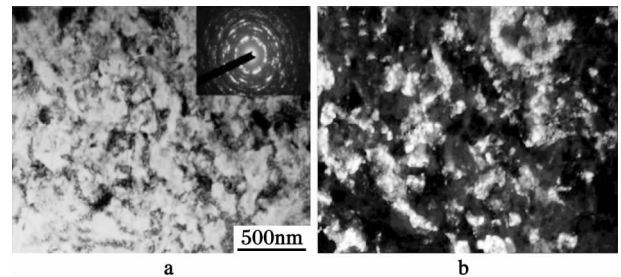


图 2 轧制以后的组织结构明场像和暗场像及选区衍射图

Fig. 2 The microstructure bright field a) dark field b) and inserted SAD pattern (selected area diffraction pattern) of deformed sample

由图可知, 轧制后材料内部组织混乱无序, 位错密度较高, 且无序均匀的分布在材料中。材料内部组织均匀, 没有孪晶, 如图 2a 中箭头所示, 细小等轴状的晶粒镶嵌在基体中, 晶粒内部缺陷密度较小, 晶粒分布没有明显取向关系, 晶界清晰且形状比较平滑; 衍射斑成环状, 一些斑点被拉长, 说明存在较高的内应力, 晶格扭曲比较严重。

图 3 所示为明场像及相应的晶粒尺寸分布, 利用截线法统计能够清晰分辨出晶界的晶粒, 至少统计 150 个晶粒并计算平均晶粒尺寸, 结果显示, 平均晶粒尺寸约为 75nm。形成液氮温区冷轧的典型结构, 可能的原因是较低的轧制温度抑制了材料内部的温度升高, 从而抑制了轧制过程中的动态回复和再结晶, 且密排六方结构的纯钛滑移系有限, 在低温条件下, 孪晶较位错更容易开动, 因此低温轧制时, 由于低应变阶段孪晶的剪切作用, 能够有效

细化晶粒，当晶粒尺寸达到纳米量级后，细小的晶粒内部没有足够的空间储存孪晶，孪晶结构又逐渐消失，因此，在大变形后的样品中不存在孪晶。

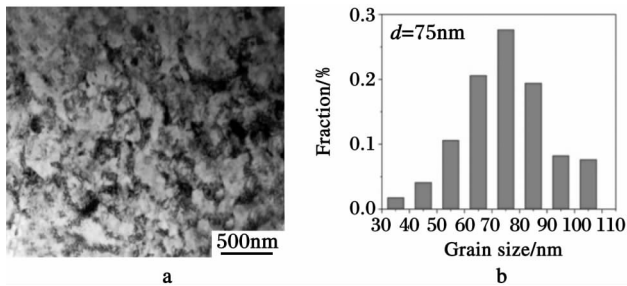


图 3 轧制以后的典型结构及晶粒尺寸统计

a) 结构; b) 晶粒尺寸

Fig. 3 The typical deformed microstructure

a) and grain size distribution histogram b)

与低温冷轧相比，ECAP 工艺制备的样品内部往往会沿挤压方向形成拉长的晶粒，同时高角晶界与低角晶界混合存在，位错缠结成胞状结构，晶界不清晰且比较尖锐^[5]。对于静水挤压工艺，当累积挤压应变达 5.47 时，晶粒尺寸可达 47nm，但沿挤压方向晶粒呈拉长的条状形态，宽度为 50nm~100nm，变形后的组织内没有孪晶^[6]。另外，在室温轧制及反对称轧制过程中，会形成分布不均匀的剪切带，剪切带内部组织比较均匀，但剪切带外部的晶粒被拉长，形成与轧制方向一致的取向结构^[7]。对 ECAP 处理的样品进行室温轧制和液氮温区轧制发现，在室温条件下，轧制后的样品内部出现孪晶结构，而液氮温度下轧制则不存在孪晶^[8]。ECAP 过程中纯钛的组织演化过程中，低应变阶段的孪晶非常重要。尤其是挤压一道次后，(10 $\bar{1}1$)孪晶起主要作用，结果显示，在低应变阶段孪晶的出现有利于晶粒的细化^[9]。

2.3 力学性能

微小样品的力学性能检测，纳米压痕是一种行之有效的手段，图 4 所示为轧制后纳米晶纯钛的纳米压痕曲线，试验中使用载荷控制，在恒定的载荷速率下加载卸载，最大载荷 350mN，加载速率 0.001s⁻¹，加载到最大载荷后直接卸载。在样品表面利用 Berkovich 压头压出 3×5 的一个点阵区域，点与点之间的间隔距离为 50 μ m。由图 4 可知，加载卸载曲线的重合性较好，因此，采用 15 个点的硬度平均值代表样品的硬度值。在纳米压痕理论中，硬度值可由式 (2) 计算：

$$H = \frac{P_{\max}}{Yh_c^2} \quad (2)$$

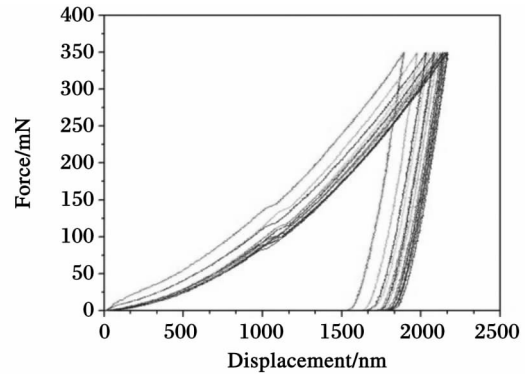


图 4 纳米压痕载荷位移曲线

Fig. 4 The typical load-displacement curves

式中 P_{\max} ——加载的最大载荷/N

Y ——与压头形状有关的常数，对于 Berkovich 压头，取 $Y=24.5$

h_c ——卸载后的接触深度，为扣除保载阶段的蠕变位移以及热漂引起的位移后的接触值，

$$h_c = h_{\max} - \frac{CP}{dP/dh}$$

式中 h_{\max} ——在最大载荷 P_{\max} 时的压痕深度/N

C ——与压头形状有关的常数，取 $C=0.75$

P ——压入过程中施加于样品的最大载荷/N

dP/dh ——接触刚度，由开始卸载时的数据拟合得出

根据上述计算过程，对纳米压痕过程中的每个点做计算，并对所有点的硬度值取平均值作为该样品的硬度值，计算结果为 3.36GPa。根据公式：

$$H = 3\sigma_y \quad (3)$$

近似算出该轧制样品的屈服强度为 1.12GPa，远远高于纯钛的屈服强度^[7]，同时也高于用 ECAP 工艺制备的超细晶纯钛的强度^[10]，说明该工艺在细化晶粒的同时，也极大的提高了纯钛的强度。文献 [11] 在液氮温度下，通过对超细晶结构的纯钛轧制，拉伸结果表明轧制后的钛板材强度为 1.218GPa。因此，利用液氮温区冷轧的工艺，能有效提高纯钛的力学性能。

3 结论

1) 与粗晶纯钛相比，压下量为 88.3% 的材料各个衍射峰明显宽化，说明低温深冷轧制工艺能有效细化晶粒。

2) 商业纯钛板料经深冷轧制后，晶粒明显细化，变形量为 88.3% 时，平均晶粒尺寸约为 75nm。

3) 商业纯钛经大塑性变形低温冷轧后, 其硬度值达 3.36GPa。

参考文献

- [1] Andrew Magee, Leila Ladani, Troy D Topping, et al. Effects of tensile test parameters on the mechanical properties of a bimodal Al-Mg alloy[J]. *Acta Materialia*, 2012. 60:5838-5849
- [2] D K Yang, P Cizek, P D Hodgson, et al. Microstructure evolution and nanograin formation during shear localization in cold-rolled titanium[J]. *Acta Materialia*, 2010. 58:4536-4548
- [3] P Luo, D T McDonald, W Xu, et al. A modified Hall-Petch relationship in ultrafine-grained titanium recycled from chips by equal channel angular pressing[J]. *Scripta Materialia*, 2012. 66:785-788
- [4] Krzysztof Topolski, Halina Garbacz, Waclaw Pachla, et al. Bulk nanostructured titanium fabricated by hydrostatic extrusion[J]. *Phys. Status Solidi C*, 2010. (5): 1391-1394
- [5] Vladimir V Stolyarov, Y Theodore Zhu, Igor V Alexandrov, et al. Influence of ECAP routes on the microstructure and properties of pure Ti[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001. 299:59-67
- [6] Wacek Pachla, Mariusz Kulczyk, Malgorzata Sus-Ryszkowska, et al. Nanocrystalline titanium produced by hydrostatic extrusion[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008. 205:173-782
- [7] W J Kim, S J Yoo, J B Lee. Microstructure and mechanical properties of pure Ti processed by high-ratio differential speed rolling at room temperature [J]. *Scripta Materialia*, 2010. 62:451-454
- [8] Vitor L Sordi, Maurizio Ferrante, Megumi Kawasaki, et al. Microstructure and tensile strength of grade 2 titanium processed by equal-channel angular pressing and by rolling[J]. *J Mater Sci*, 2012. 47:7870-7876
- [9] J Kim, J Kim, D H Shin, et al. Deformation twins in pure titanium processed by equal channel angular pressing[J]. *Scripta Materialia*, 2003. 48:813-817
- [10] V V Stolyarov, L Zeipper, B Mingler, et al. Influence of post-deformation on CP-Ti processed by equal channel angular pressing[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008. 476:98-105
- [11] Zhiguo Fan, Hong Jiang, Xiaogang Sun, et al. Microstructures and mechanical deformation behaviors of ultrafine-grained commercial pure (grade 3) Ti processed by two-step severe plastic deformation[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009. 527:45-51