

热氧化 TC4 合金静/动态力学性能研究

秦建峰¹, 马永¹, 姚晓红¹, 邹娇娟¹, 林乃明¹, 牛晓燕², 唐宾¹

(1. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(2. 河北大学, 河北 保定 071002)

摘要: 选取 700 °C/10 h 热氧化工艺, 对 TC4 合金进行热氧化处理。通过准静态压缩, 纳米压入及分离式 Hopkinson 压杆冲击等测试, 研究了热氧化对 TC4 静/动态力学性能的影响。此外, 借助扫描电镜 (SEM) 分析了动态冲击后氧化层的形貌。结果表明, 热氧化 TC4 具有较好的静态力学性能和较高的应变率强化效应。氧化层在较低冲击应变率下, 能够提高 TC4 的塑性; 而应变率过大, 则会降低其塑性。最后, 经过对本构模型修正和实验数据拟合, 得到了室温下热氧化 TC4 的 Johnson-Cook (J-C) 本构方程。修正曲线与实验结果对比, 两者在塑性平台区吻合较好。

关键词: 热氧化; TC4; 静/动态力学性能; Johnson-Cook 本构方程

中图分类号: TG146.2⁺3; TG113.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)02-0618-06

钛及钛合金具有密度小、比强度高、耐蚀性好及耐热性高等优点, 被广泛应用于航空航天、船舶和化工等工业领域^[1]。TC4 是目前应用最广、最成熟的一种钛合金。然而, 由于 TC4 硬度低, 耐磨性差, 限制了其应用^[2]。因此, 需要对 TC4 表面进行改性处理, 以提高其服役能力。常用的表面改性方法有: 热氧化^[3]、微弧氧化^[4]、阳极氧化^[5]和化学镀^[6]等。其中热氧化处理是一种简单且有效的表面改性方法, 能够大幅提高 TC4 的耐摩擦磨损性能^[7-10]和耐腐蚀性能^[11-13]。

目前对热氧化 TC4 的研究主要集中在耐摩擦磨损和耐腐蚀方面, 而对其力学性能的研究却鲜有报道。本实验在课题组王娅婷^[14]实验的基础上, 选用热氧化工艺 700 °C/10 h 对 TC4 表面进行热氧化处理, 借助电子万能材料试验机和分离式 Hopkinson 压杆来研究热氧化 TC4 的静/动态力学性能。

1 实验

本实验采用的 TC4 钛合金原始组织为铸态双相组织 (见图 1), 化学成分见表 1。根据试验设备的相关参数及应变率范围, 试样尺寸分为 2 种, $\Phi 6$ mm \times 12 mm 和 $\Phi 5$ mm \times 5 mm, 其中 $\Phi 6$ mm \times 12 mm 的试样用来测试材料准静态力学性能; $\Phi 5$ mm \times 5 mm 用来测试材料的动态力学性能。将加工好的试样, 用丙酮超声清洗 15 min, 干燥后进行热氧化处理。热氧化处理过程为: 将试样放入箱式电阻炉中加热到 700 °C, 保温 10 h, 最

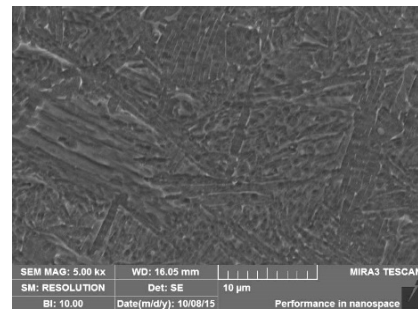


图 1 TC4 合金显微组织的 SEM 像

Fig.1 SEM image of microstructure of TC4 alloy

表 1 TC4 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of TC4 alloy

Al	V	Fe	C	N	H	O	Ti
6.13	4.15	0.08	0.02	0.009	0.003	0.007	Bal.

后随炉冷却。

基于 Oliver^[15] 和 Pharr^[16] 提出的方法, 通过 Nanoindenter G200 纳米压入硬度计进行测试。加载方式有力加载和位移加载 2 种, 本实验选用位移加载方式, 最大压入深度设定为 2000 nm, 加载应变速率为 0.05 s⁻¹。具体的加载周期包括 4 个阶段: 加载阶段、保载阶段、卸载阶段和热漂移阶段。其中, 热漂移阶段是对载荷位移曲线的修正, 从而避免了因实验中的热效应对材料力学性能测试的影响。测试中同时采用了连续刚度

收稿日期: 2017-02-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51671140, 51501125); 山西省回国留学人员科研资助项目 (2015-034)

作者简介: 秦建峰, 男, 1991 年生, 硕士, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6010540, E-mail: qinjianfeng0@163.com

(continuous stiffness measurement, CSM)测量技术，能够实现硬度和弹性模量随压入深度的连续变化。

采用电子万能材料试验机对试样进行压缩试验，最大施加载荷为 40 kN，加载应变速率为 0.0067 s⁻¹。试验所得应力-应变曲线为工程应力-应变曲线，通过换算得到材料的真实应力-应变曲线。为减小试样和压头间摩擦对试验结果的影响，试验前在试样表面和压头间涂抹润滑剂。

动态压缩试验在分离式 Hopkinson 压杆 (SHPB) 上进行，试验装置见图 2 所示。

它由驱动装置、子弹、入射杆、透射杆、能量吸收装置和数据采集系统 6 部分组成。试件被夹在入射杆和透射杆之间，由驱动装置驱动子弹，子弹撞击入射杆，产生弹性波（入射波）并在入射杆中传播。当入射波传到试件时，整个试件将被压缩。同时，由于杆与试件之间的波阻抗差异，入射波被部分反射（反射波）重新返回入射杆，而另一部分则透过试件（透射波）进入透射杆。利用数据采集系统将入射波，反射波以及透射波记录在数字示波器上。基于一维线弹性波假定与应力均匀性假定，可以得到试件的工程应力σ、工程应变ε及应变率ε̇和时间的关系^[17]：

$$\sigma = E \frac{A_0}{A} \varepsilon_T \tag{1}$$

$$\varepsilon = -\frac{2C_0}{L_0} \int_0^t \varepsilon_R dt \tag{2}$$

$$\dot{\varepsilon} = -\frac{2C_0}{L_0} \varepsilon_R \tag{3}$$

式中，E 为压杆的弹性模量，A₀ 是试样的横截面面积，A 为压杆的横截面面积，ε_T 和 ε_R 分别是透射脉冲和反射脉冲信号，C₀ 为压杆中的弹性波速，L₀ 是试样的原始长度。

2 结果与分析

2.1 硬度和弹性模量

图 3 是经纳米压入得到的 TC4 基材及热氧化 TC4 硬度和弹性模量随压入深度变化的曲线。由图 3 可以

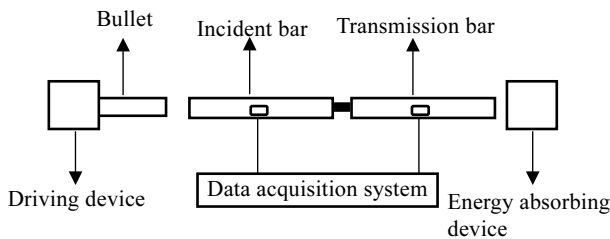


图 2 SHPB 装置示意图

Fig.2 Schematic of the split Hopkinson pressure bar apparatus

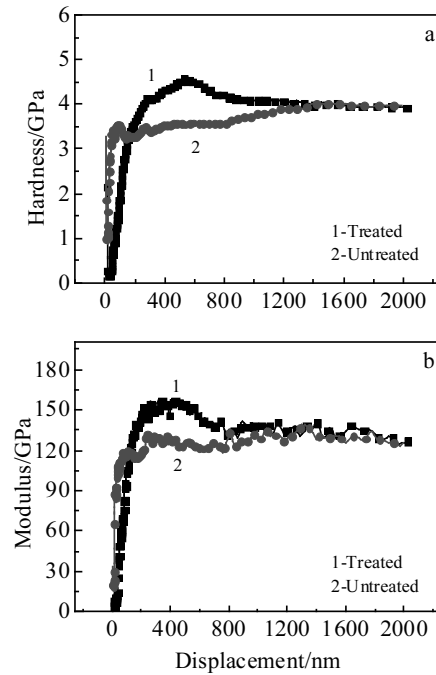


图 3 硬度和弹性模量随压入深度变化的曲线

Fig.3 Hardness (a) and modulus (b) curves with the variation of displacement

看出，初始阶段，在同一压深下 TC4 基材的硬度和弹性模量均高于热氧化 TC4 的硬度和弹性模量。其原因是，热氧化后 TC4 氧化层的最外层疏松多孔，致使其硬度和弹性模量低于相应未处理基体的结果。随着压入深度的增大，氧化层变得致密，由于氧的固溶强化作用使其硬度和弹性模量随之增大，并逐渐超过基材的硬度和弹性模量。随着压深的进一步增大，基体效应逐渐发挥作用，热氧化 TC4 的硬度和弹性模量又开始逐渐降低。当压入深度达到 1500 nm 时，氧化层不再起保护作用，热氧化 TC4 和未处理 TC4 基材的硬度和弹性模量趋于一致。综上，热氧化处理改善了 TC4 表面的硬度和弹性模量，对基体的性能无影响。

2.2 准静态压缩力学性能

图 4 为经过准静态压缩后得到的 TC4 基材及热氧化 TC4 的真实应力-应变曲线，相应的屈服强度分别为 971.5 和 1016.8 MPa。因此，热氧化处理提高了 TC4 的屈服强度。此外，热氧化处理还提高了 TC4 的应变强化率。

2.3 热氧化处理对材料动态力学性能的影响

通过对 Hopkinson 压杆试验结果处理，得到 TC4 基材及热氧化 TC4 在应变率 400~2000 s⁻¹ 范围内的真实应力-应变曲线，如图 5 所示。

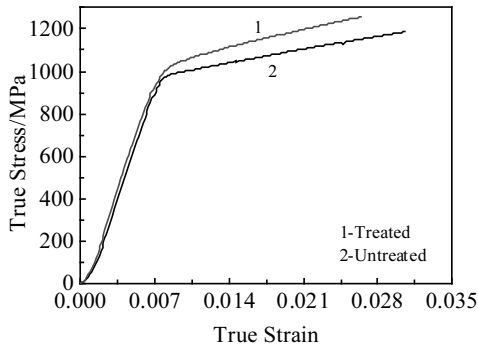


图 4 准静态压缩真实应力-应变曲线

Fig.4 True stress-strain curves under quasi-static compression

当加载应变率控制在 400 s^{-1} 时, 试样发生屈服后, 由于应变较小, 几乎没有硬化现象出现。随着应变率的提高, 应变率分别达到 1200 和 2000 s^{-1} 时, 试样均发生屈服并进入塑性硬化阶段。在同一冲击应变率下, 平均流变应力表征其强度的高低, 材料的应变体现了其塑性的大小。对比可以看出, 低应变率下热氧化 TC4 的塑性在氧化后得到提高, 并随着应变率的增大, 有着逐渐减弱并变差的趋势; 热氧化 TC4 平均流变应力随着应变率的提高增长较快, 应变强化效应提高。

不同冲击应变率下, 材料有不同的响应。不同应变率冲击后试样的宏观变形如图 6 所示。相应的冲击应变率按顺序依次是 0 (未冲击)、 400 、 1200 和 2000 s^{-1} 。

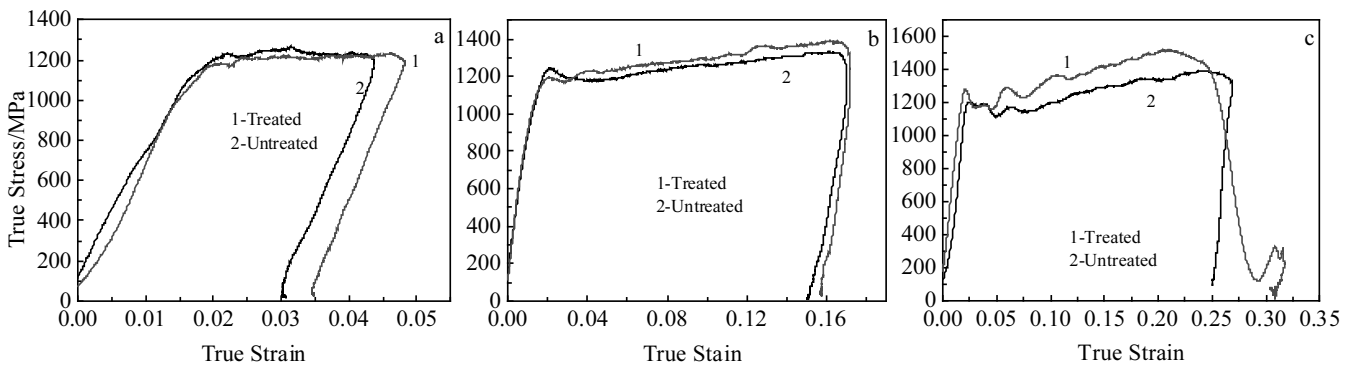


图 5 不同应变率下 TC4 基材及热氧化 TC4 的真实应力-应变曲线

Fig.5 True stress-strain curves of TC4 substrate and TC4 after thermal oxidation at different strain rates: (a) 400 s^{-1} , (b) 1200 s^{-1} , and (c) 2000 s^{-1}

随着冲击强度的增大, 试样由圆柱状逐渐变为鼓状。在 2000 s^{-1} 高应变率下, 未处理 TC4 试样未发生断裂, 而热氧化 TC4 则发生了断裂。高应变率下热氧化 TC4 较未处理 TC4 塑性变差, 这与真实应力-应变曲线分析结果相一致。

为了进一步了解 TC4 热氧化层在动态冲击下的微观变形, 图 7 给出了其冲击后的边界形貌。由其可以看出, 经过 400 s^{-1} 应变率下冲击后氧化物薄膜产生了塑性

变形, 向内形成了比较钝的凸起; 1200 s^{-1} 应变率下试样边界的氧化物薄膜向内形成了尖锐的凸起; 2000 s^{-1} 应变率下则基本没有什么变化。

经氧化处理在试样表面形成一层氧化物层, 在低应变率压缩下, 由于变形较慢, 不足以直接破坏氧化层。位错在遇到这层薄膜时便停止运动, 聚集塞积, 同时在试样内部组织的协调下, 位错增殖继续发生塑性变形。位错在薄膜处塞积越来越多, 产生的应力也就越大, 薄膜开始发生塑性变形, 氧化层薄膜和基体组织相互协调变形, 形成如图 7a 所示的形貌。在此过程中氧化层的存在提高了材料的塑性变形能力。

随着冲击应变率的增大, 瞬间产生的冲击能量就增大, 薄膜在高能量的冲击下变形较快 (如图 7b), 甚至来不及变形 (如图 7c)。由于氧化层较硬, 裂纹优先在氧化层处形成, 扩张, 继而发生断裂。因此热氧化形成的氧化层在低冲击应变率下, 能够起到缓冲作用, 使得材料的塑性得到改善。当应变率过大, 材料表面的氧化层优先破裂形成裂纹, 导致材料破坏, 塑性降低。

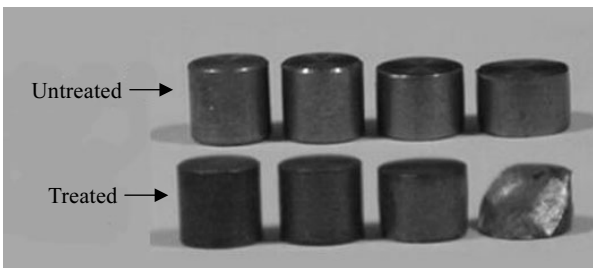


图 6 不同应变率下冲击后试样的宏观形貌

Fig.6 Macro-characteristics of samples at different strain rates

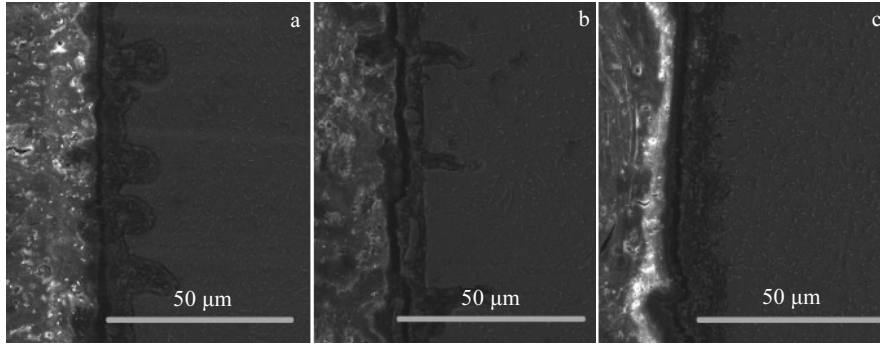


图 7 不同应变率下冲击后试样的边界形貌

Fig.7 Boundary characteristic of the samples at different strain rates: (a) 400 s⁻¹, (b) 1200 s⁻¹, and (c) 2000 s⁻¹

2.4 热氧化 TC4 的动态本构方程

Johnson-Cook 本构方程 (J-C 模型) 是 Johnson 和 Cook 于 1983 年提出的一个描述不同高应变率和不同温度下的本构模型^[18]。J-C 模型是一类典型的经验本构方程, 引入了材料的应变强化、应变率强化和温度软化效应, 三项连乘来表示材料的动态响应。由于其形式简单, 使用方便, 该模型得到了广泛的应用^[19-21]。本研究用其来确定热氧化 TC4 的动态本构方程。J-C 模型公式如下:

$$\sigma = (A + B\varepsilon^n) \left[1 + C \ln \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \right] \left[1 - \left(\frac{T - T_{room}}{T_{melt} - T_{room}} \right)^m \right] \quad (4)$$

式中, $(A + B\varepsilon^n)$, $\left[1 + C \ln \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \right]$ 和 $\left[1 - \left(\frac{T - T_{room}}{T_{melt} - T_{room}} \right)^m \right]$

分别表示应变强化、应变率强化与温度软化效应。其中 A 、 B 、 C 、 n 、 m 为待定常数, σ 为 von Mises 流变应力, ε 为等效塑性应变, $\dot{\varepsilon}$ 为塑性应变率, $\dot{\varepsilon}_0$ 为参考应变率, T 为实验温度, T_{room} 为室温, T_{melt} 是金属熔点。

J-C 模型中 A 、 B 和 n 3 个参数可以通过对室温下准静态试验中的真实应力-应变曲线拟合得到。通过准静态与动态试验所得数据, 可得屈服应力与应变率的关系, 通过对其拟合可得 C 。因本实验在室温下进行, 所以不考虑温度软化效应影响, 拟合所得 J-C 本构方程如下:

$$\sigma = (1018 + 2121\varepsilon^{1.70}) [1 + 0.034 \ln \dot{\varepsilon}] \quad (5)$$

图 8 所示为拟合本构曲线和实验结果的对比。由其可以看出, 拟合结果略大于实验结果。主要原因是材料在高应变率冲击下绝热升温, 发生温度软化效应, 致使应力降低。高应变率冲击下, 材料塑性变形的绝热温升

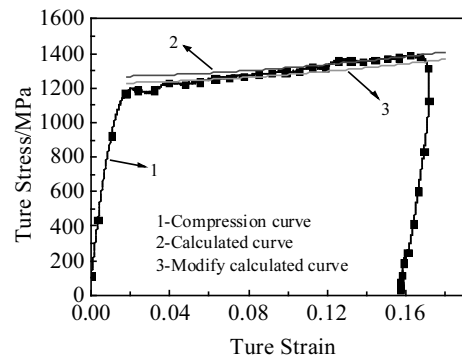


图 8 在 1200 s⁻¹ 应变率下拟合和实验真实应力-应变曲线的对比

Fig.8 True stress-strain curves of data fitting and experimental results for sample at 1200 s⁻¹

ΔT 可以表示为^[17]:

$$\Delta T = \frac{\beta}{\rho C_v} \int_0^\gamma \tau d\gamma \quad (6)$$

式中: β 是功热转换系数, 一般取 0.9。 ρ 是材料密度, C_v 是材料的比热容, τ 、 γ 分别是真实应力和应变。 $\int_0^\gamma \tau d\gamma$

是在塑性变形过程中流变应力所做的功, 可以通过真实应力-应变曲线图中塑性阶段曲线与坐标轴所围成的面积计算得出。故室温下的 J-C 本构模型转化为:

$$\sigma = (A + B\varepsilon^n) \left[1 + C \ln \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \right] \left[1 - \left(\frac{\Delta T}{T_{melt} - T_{room}} \right)^m \right] \quad (7)$$

其中 m 值按参考文献[22]取 1.1。图 9 为由试验结果所计算得到的不同应变率下的绝热温升。绝热温升 ΔT 和应变率 $\dot{\varepsilon}$ 的关系, 可以表示为:

$$\Delta T = 0.05\dot{\varepsilon} - 7.14 \quad (8)$$

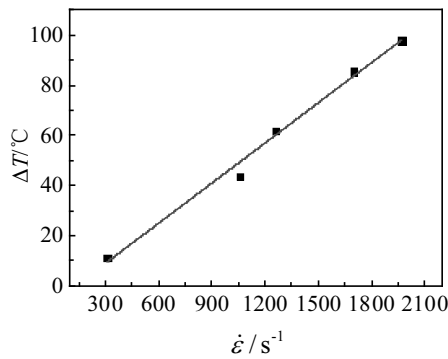


图 9 不同应变率下的温升

Fig.9 Increasing temperature of sample at various strain rates

综合(5), (7), (8), 可得热氧化 TC4 的修正本构方程:

$$\sigma = (1018 + 2121e^{1.70}) \left[1 + 0.034 \ln(\dot{\epsilon}) \right] \left[1 - \left(\frac{0.05\dot{\epsilon} - 7.14}{1660 - 20} \right)^{1.1} \right] \quad (9)$$

修正本构方程曲线如图 8 中线 3 所示, 考虑绝热升温后, 修正拟合曲线和实验曲线吻合程度更好。

3 结 论

1) 热氧化形成的热氧化层使得热氧化 TC4 具有较好的静态力学性能和较高的应变率强化效应。

2) 动态冲击过程中, 热氧化形成的氧化层在较低应变率下, 能够产生适当变形来缓冲基体变形, 使得塑性提高。当应变率过大时, 氧化层优先形成裂纹, 裂纹扩展, 导致材料断裂, 使得塑性降低。

3) 拟合得到的热氧化 TC4 的修正本构方程能够准确描述材料在塑性平台区的变形行为。

参考文献 References

[1] Chunxiao C. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2002, 38(S): 4
 [2] Zhou Peng(周 鹏), Lin Naiming(林乃明), Tian Wei(田 伟) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2015, 44(11): 14
 [3] Borgioli F, Galvanetto E, Iozzelli F *et al. Materials Letters*[J], 2005, 59(17): 2159
 [4] Wang Yaming(王亚明), Jiang Bailing(蒋百灵), Lei Tingquan(雷廷权) *et al. Journal of Tribology*(摩擦学学报)[J], 2003, 23(5): 371
 [5] Li Lin(李 琳). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013

[6] Lin Cui(林 翠), Wu Qunying(吴群英), Zhao Xiaobin(赵晓斌) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J]. 2015, 36(5): 412
 [7] Dalili N, Edrisy A, Farokhzadeh K *et al. Wear*[J], 2010, 269(7-8): 590
 [8] Biswas A, Dutta Majumdar J. *Materials Characterization*[J], 2009, 60(6): 513
 [9] Zhang Chunyan(张春艳), Li Chuntian(李春天), Zhang Jin(张津) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2008, 37(6): 18
 [10] Wang Song(王 松), Liao Zhenhua(廖振华), Liu Weiqiang(刘伟强) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metal*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(6): 1466
 [11] Kumar S, Narayanan T S N S, Raman S G S *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2010, 30(6): 921
 [12] Kumar S, Narayanan T S N S, Raman S G S *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2009, 29(6): 1942
 [13] Wang Yan(王 燕), Ni Jing(倪 静), Liu Cheng(刘 澄) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 434
 [14] Wang Yating(王娅婷). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014
 [15] Oliver W C, Pharr G M. *Journal of Materials Research*[J], 1992, 7(06): 1564
 [16] Pharr G M. *Materials Science and Engineering*[J], 1998, 253(1): 151
 [17] Liu Qinghau(刘清华), Hui Songxiao(惠松晓), Ye Wenjun(叶文君) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2012, 36(4): 517
 [18] Peng Jianxiang(彭建祥). *Thesis for Doctor*(博士论文)[D]. Beijing: China Academy of Engineering Physics, 2006
 [19] Liu Lijuan(刘丽娟), Lv Ming(吕 明), Wu Wenge(武文革) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(6): 1367
 [20] Lin Musen(林木森), Pang Baojun(庞宝君), Zhang Wei(张 伟) *et al. Explosion and Shock Waves*(爆炸与冲击)[J], 2009, 29(3): 306
 [21] Yang Yang(杨 扬), Zeng Yi(曾 毅), Wang Bingfeng(汪冰峰) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2008, 18(3): 505
 [22] Liu Chuanchao(刘传超). *Journal of Xi'an Aeronautical College*(西安航空技术高等专科学校学报)[J], 2012, 30(3): 32

Static and Dynamic Mechanical Behaviors Characterization of Oxidized TC4

Qin Jianfeng¹, Ma Yong¹, Yao Xiaohong¹, Zou Jiaojuan¹, Lin Naiming¹, Niu Xiaoyan², Tang Bin¹

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Thermal oxidation process was performed on TC4 alloy at 700 °C for 10 h. The static and dynamic mechanical behaviors of the thermal oxidized TC4 were investigated by quasi-static compression, nanoindentation and split Hopkinson pressure bar impact tests. Moreover, the micro-morphology of the oxide layer after impact tests was analyzed by scanning electron microscope (SEM). The results indicate that thermal oxidation improves the static mechanical properties of TC4 and enhances its strain rate hardening effect. Under a relatively low strain rate, the oxide layer could increase the plastic deformation ability of TC4. At a large strain rate, however, the oxidation layer reduces its plastic deformation ability. Through fitting of the impact test data and constitutive model correction, the Johnson-Cook (J-C) constitutive equation of the thermal oxidized TC4 was obtained. Compared to experimental results, the correction and experimental curves have a good agreement in the plastic deformation region.

Key words: thermal oxidation; TC4; static and dynamic mechanical behaviors; Johnson-Cook constitutive equation

Corresponding author: Ma Yong, Ph. D, School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010540, E-mail: mayongtyut@163.com