

纳米压痕法测量超细晶工业纯钛 室温蠕变速率敏感指数

罗 雷^{1,2}, 赵西成^{1,2}, 刘晓燕^{1,2}, 杨西荣^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 陕西省冶金工程技术研究中心, 陕西 西安 710055)

摘 要: 室温下, 采用复合细化 (ECAP+冷轧+旋锻) 工艺, 制备出平均晶粒尺寸约为 180 nm 的超细晶工业纯钛, 其抗拉强度高达 870 MPa。利用纳米压痕仪对超细晶工业纯钛以恒加载速率/载荷的方式进行测试实验, 通过测定压头保载阶段的压入位移和材料的硬度值计算出室温蠕变速率敏感指数 m 值。结果表明: 超细晶工业纯钛由于晶粒明显细化, 晶界数量增多, 晶界长度增加, 位错增殖, 在室温下表现出优良的抗蠕变能力, 适合在压力环境下长期工作, 其蠕变机理主要为蠕变位错机理。室温蠕变速率敏感指数 m 值与加载条件无关, 主要由材料的微观组织决定。

关键词: 纳米压痕; 复合细化工艺; 超细晶工业纯钛; 蠕变; 蠕变速率敏感指数

中图分类号: TG146.2+3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1365-05

钛及钛合金具有低密度, 高比强度, 良好的耐腐蚀性和生物相容性等一系列优点^[1-3], 使得钛及其合金作为优质的生物医用材料及重要的结构材料, 广泛应用于航空工业、生物医学以及汽车和化工等领域^[4,5]。工业纯钛由于强度低, 耐磨性差等缺点限制了其在生物医学材料中的广泛使用, 而组织超细化是提高工业纯钛强度及综合机械性能的有效方法^[6-8]。等径弯曲通道变形 (equal channel angular pressing, ECAP) 可以细化晶粒提高材料的强度及综合机械性能, 是目前制备块体超细晶工业纯钛的主要技术之一^[9-11]。但工业纯钛经过 ECAP 变形之后的组织不太均匀, 强度还不能够达到 TC4 钛合金的强度水平。为了进一步提高工业纯钛的力学性能, 近年来, 在 ECAP 基础上进行适当的冷加工以提高工业纯钛的强度的研究已经大量展开^[12,13], 付文杰等^[14]采用室温 ECAP 和冷轧复合变形工艺, 将工业纯钛的强度提高到 805 MPa, 发现随着冷轧变形量增大, 工业纯钛的组织细化程度和均匀性均有所提高。目前, 国内外学者对超细晶工业纯钛的研究主要集中在组织性能及常规力学行为方面, 而对于超细晶工业纯钛的蠕变性能研究较少。由于超细晶工业纯钛在室温下具有蠕变特性, 因此, 研究超细晶工业纯钛的室温蠕变性能至关重要, 是目前超细晶材料研究的热点问题之一。

超细晶工业纯钛的室温蠕变能力较低, 用单轴拉伸的方法很难精确测量蠕变速率敏感指数 m 。纳米压痕仪具有极高的载荷及位移分辨率, 可以测量微小载荷及纳米级材料的蠕变性能^[15], 是研究材料室温蠕变性能的一种非常有效的测试方法。

纳米压痕仪测量材料的蠕变速率敏感指数 m 的方法主要有 3 种, 即恒加载速率/载荷法, 恒载荷法, 恒加载速率法^[16]。恒加载速率/载荷法属于稳态的压入过程, 即加载过程中压入应变速率和材料的硬度均为恒定值, 需要通过测量多组数据来测定材料的蠕变速率敏感指数 m , 而恒载荷法和恒加载速率法均属于非稳态的压入过程, 即压入应变速率是变化的, 通过研究压入位移与材料硬度之间的关系测定蠕变速率敏感指数 m ^[17]。

本研究针对室温下采用 ECAP+冷轧+旋锻的复合细化工艺方法制备超细晶工业纯钛, 利用纳米压痕测试技术在室温下采用恒加载速率/载荷法对其进行纳米压痕实验, 测定超细晶工业纯钛的室温蠕变速率敏感指数 m , 研究其蠕变行为及机理。

1 实 验

实验材料为室温下采用 ECAP+冷轧+旋锻的复合细化工艺方法制备的超细晶工业纯钛以及 200 °C 退

收稿日期: 2016-03-22

基金项目: 国家自然科学基金资助 (51474170); 陕西省教育厅专项项目 (14JK1390)

作者简介: 罗 雷, 男, 1985 年生, 博士生, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, 电话: 029-82205104, E-mail: luolei@xauat.edu.cn

火 60 min 的超细晶工业纯钛，其化学成分（质量分数，%）见表 1。其中复合细化工艺方法制备的超细晶工业纯钛的平均晶粒尺寸约为 180 nm，抗拉强度为 870 MPa；200 °C 退火 60 min 后的超细晶工业纯钛的抗拉强度为 850 MPa，平均晶粒尺寸约为 190 nm。

实验所采用的纳米压痕仪为 MST Nano Indenter XP 型，设备的载荷分辨率为 50 nN，位移分辨率为 0.01 nm，采用 Berkovich 型金刚石压头，针尖曲率半径为 100 nm。实验过程中采用恒加载速率/载荷法加载，恒加载速率分别为 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 s⁻¹，以考察不同加载速率对超细晶工业纯钛 *m* 值的影响。当压头压入位移 *h*=1000 nm 时，改为恒载荷加载，保载 10 s，获得超细晶工业纯钛的蠕变特征，然后以 0.1 s⁻¹ 的卸载速度卸载至最大载荷的 10%，保压一定时间以消除热漂移的影响，最后完全卸载。整个实验过程在室温下进行，并对每个恒加载速率的压入实验均重复 8 次，以保证实验数据的重复性，测量产生的偏差较小，约为 10%，在误差可接受范围内，本实验偏差主要由样品的表面光洁度以及实验过程中的背景噪音，温度波动，热漂移和位移示值误差等造成的^[18]。

2 结果与分析

2.1 超细晶工业纯钛的微观组织

超细晶工业纯钛退火前后的透射电镜组织照片和选区电子衍射花样如图 1 所示。

从图中可以看出，复合细化制备的超细晶工业纯钛（图 1a）的组织内部存在大量的高密度位错缠结的胞状结构，且边界模糊不清。这是由于剧烈塑性变形导致材料内部的位错大量聚集，高密度的位错聚集形成胞壁，位错聚集缠结形成位错发团，胞状结构的边界模糊不清，随着胞壁的位错密度增加，相邻位错胞之间的取向差逐渐增大，形成亚晶^[19]。从对应的选区衍射花样可以看出，衍射斑点近似为环状分布但是不连续，表明组织之间存在着较小的取向差。

由图 1b 可以看出，经过 200 °C 退火 60 min 后，超细晶工业纯钛内部位错密度降低，还存在着少量的位错胞，晶界逐渐清晰、平直，晶粒略微长大（~190 nm），逐渐演变为等轴状，说明变形组织发生回复，应力得到释放。对应的选区衍射花样呈明显环状，说明晶粒之间的取向差增大，晶界演变为大角度晶界^[20]。

表 1 超细晶工业纯钛的化学成分

Table 1 Chemical composition of UFG CP Ti (wt%)

Fe	C	N	H	O	Ti
<0.20	<0.014	<0.03	<0.0015	<0.18	Bal.

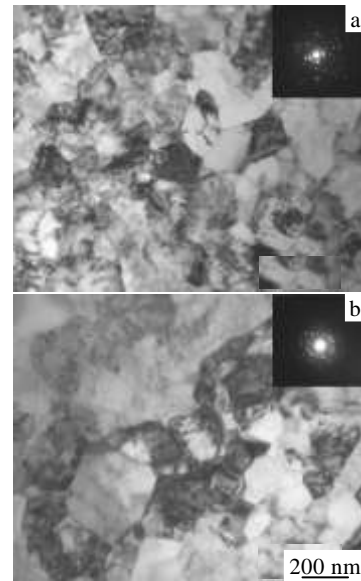


图 1 超细晶工业纯钛的透射电镜组织照片和选区电子衍射花样

Fig.1 TEM images and the corresponding SAED patterns: (a) UFG CP Ti and (b) UFG CP Ti after annealing at 200 °C for 60 min

2.2 纳米压痕实验结果

根据实验数据绘制出不同恒加载速率下 2 种状态的超细晶工业纯钛的载荷-位移曲线如图 2 所示。

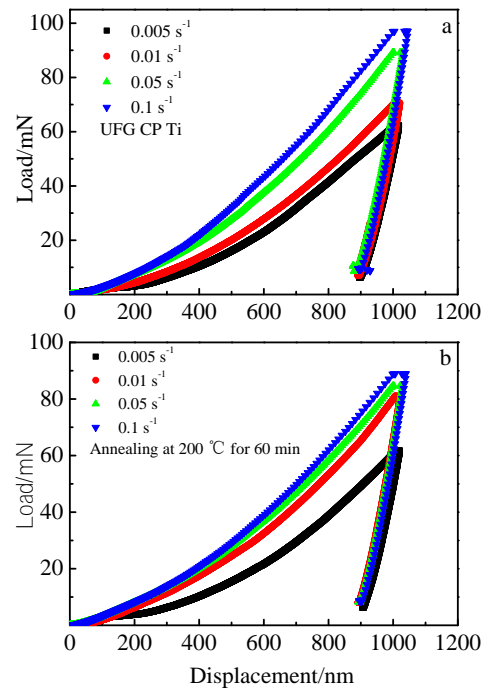


图 2 不同加载速率下超细晶工业纯钛的载荷-位移曲线
Fig.2 Load-displacement curves: (a) UFG CP Ti and (b) UFG CP Ti after annealing at 200 °C for 60 min

从图 2 可以看出，退火前后的超细晶工业纯钛试样的载荷-位移曲线特征相似，随着恒加载速率的增加，达到最大位移 1000 nm 处所需要的最大载荷增加，保载阶段产生的蠕变位移也增加^[21]。这是由于纳米压痕仪压头在压入过程中，超细晶工业纯钛产生了蠕变变形，随着恒加载速率增加，压入最大位移处所需要的时间缩短，蠕变变形减小，达到一定位移需要继续增加载荷，因此载荷增大。而由于加载过程中的变形量小，则积累的弹性变形能大，在恒载荷保载阶段所积累的弹性变形能得到释放，转化为塑性变形^[22]，使得超细晶工业纯钛的蠕变位移增大。

2.3 超细晶工业纯钛的蠕变速率敏感指数

超细晶工业纯钛在纳米压痕实验保载阶段的载荷不变，但随着时间的增加，压入位移逐渐增加（图 2 所示的平台阶段），说明超细晶工业纯钛在保载阶段产生了蠕变变形^[23]。根据保载阶段的实验数据绘制出退火前后的超细晶工业纯钛的蠕变位移-时间曲线如图 3 所示。

分析图 3 可以看出，2 种状态的超细晶工业纯钛在 4 种不同的恒加载速率下均进入了稳态蠕变阶段，在相同的恒加载速率下，200 °C 退火 60 min 的超细晶工业纯钛试样的蠕变位移小于未退火的超细晶工业纯钛试样。纳米压痕实验过程中，超细晶工业纯钛受三维复杂应力作用，蠕变变形与材料的硬度和加工硬化

能力有关。材料在室温蠕变过程中，蠕变特征可由下式表示^[22,23]：

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \tag{1}$$

式中， $\dot{\epsilon}$ 为蠕变应变速率， A 为与材料有关的常数， σ 为流变应力， n 为蠕变应力敏感指数。

在纳米压痕实验中，可以测定材料的瞬时硬度 H ，而材料的瞬时硬度是表征材料抵抗塑性变形能力的物理量，与材料的流变应力 σ 呈正比。一般用瞬时蠕变位移 \dot{h} 与蠕变位移 h 的比值定义压痕蠕变应变速率，即：

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{h}}{h} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \tag{2}$$

式中， \dot{h} 为瞬时蠕变位移， h 为蠕变位移， t 为蠕变时间。

纳米压痕实验压头压入过程中的瞬时硬度 H 可定义为：

$$H = \frac{P}{S} \tag{3}$$

式中， P 为载荷， S 为瞬时接触面积，对于 Berkovich 型压头， $S = 25h^2$ 。

所以，蠕变速率敏感指数 m 可由下式计算：

$$m = \frac{1}{n} = \frac{d(\ln H)}{d(\ln \dot{\epsilon})} \tag{4}$$

根据图 3 的实验数据，计算出恒加载速率下的硬度 H 和蠕变应变速率 $\dot{\epsilon}$ ，绘制超细晶工业纯钛硬度与蠕变应变速率的双对数曲线如图 4 所示。

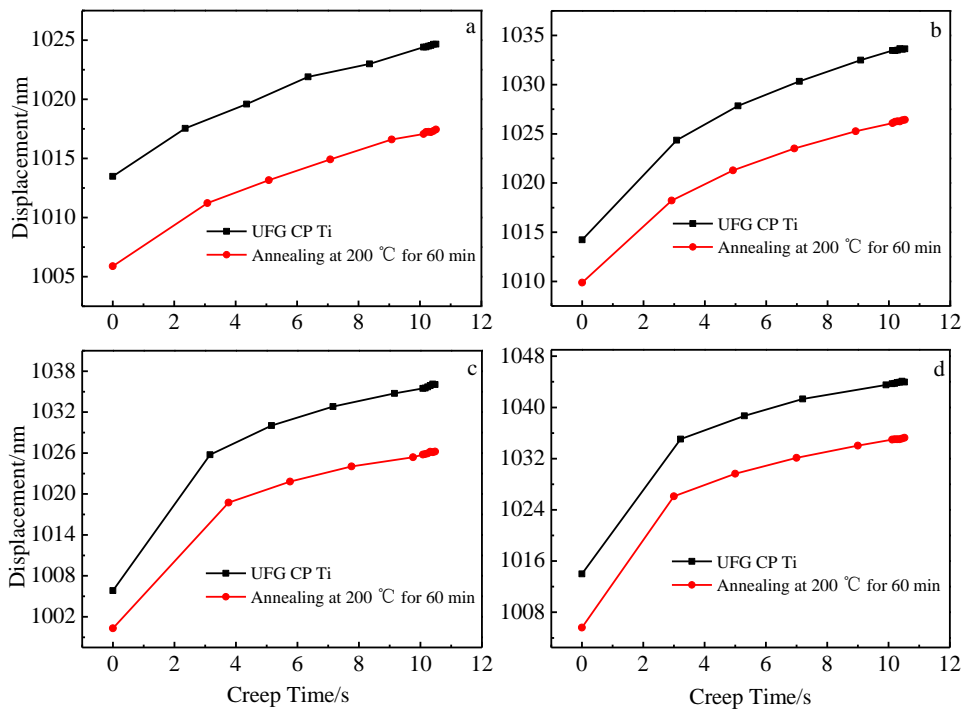


图 3 不同加载速率下超细晶工业纯钛的蠕变位移-时间曲线

Fig.3 Creep displacement-time curves for UFG CP Ti at different loading strain rates: (a) 0.005 s^{-1} , (b) 0.01 s^{-1} , (c) 0.05 s^{-1} , and (d) 0.1 s^{-1}

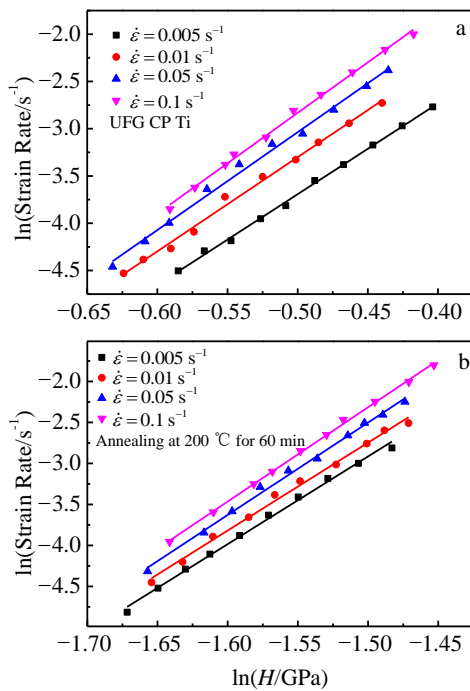


图 4 超细晶工业纯钛的硬度-蠕变应变速率双对数曲线
Fig.4 Hardness-creep strain rate double logarithmic curves:
(a) UFG CP Ti and (b) UFG CP Ti after annealing at
200 °C for 60 min

对图中的数据点进行拟合，拟合直线的斜率为不同状态下超细晶工业纯钛的应力敏感指数 n ，其倒数即为蠕变速率敏感指数 m ，具体数值如表 2 所示。并计算得出 2 种不同状态的超细晶工业纯钛的蠕变方程如下：

$$\dot{\epsilon} = 12.92\sigma^{10.15} \quad (5)$$

$$\dot{\epsilon} = 21.23\sigma^{11.05} \quad (6)$$

其中，式 (5) 为超细晶工业纯钛 (UFG CP Ti) 室温蠕变方程；式 (6) 为 200 °C 退火 60 min 的超细晶工业纯钛 (annealing at 200 °C for 60 min) 室温蠕变方程。

从表 2 中数据可以看出，在相同的恒加载速率下，200 °C 退火 60 min 的超细晶工业纯钛试样的室温蠕变速率敏感指数 m 小于未退火的超细晶工业纯钛试样，表明超细晶材料经过低温退火处理后，组织更加均匀，内应力得到消除，材料的抗蠕变能力增加。此外，对于同种材料，采用不同的恒加载速率进行加载测试，所获得的室温蠕变速率敏感指数 m 值基本相等，表明超细晶工业纯钛的室温蠕变速率敏感指数 m 值与加载速率 (加载条件) 无关^[24]。

蠕变的微观机理是与材料内部组织结构的变化以及位错组态与行为密切相关的。材料在外加载荷的作用下产生应力后，晶体中的位错会发生运动而引起塑

表 2 超细晶工业纯钛室温蠕变速率敏感指数 m

Table 2 Creep strain rate sensitivity of UFG CP Ti at room temperature

State	0.005 s ⁻¹	0.01 s ⁻¹	0.05 s ⁻¹	0.1 s ⁻¹
UFG CP Ti	0.1041	0.1004	0.0966	0.0937
Annealing at 200 °C for 60 min	0.0935	0.0932	0.0887	0.0869

性变形，位错在塑性变形时形成，导致位错的增殖，由于位错密度增加，提高了材料的蠕变应力敏感指数 n ，抑制了材料发生蠕变变形，使得材料具有较好的蠕变性能。超细晶工业纯钛的蠕变机理主要为蠕变位错机理，同时超细晶工业纯钛的微观组织如晶粒大小、晶界数量及晶界与位错之间的相互作用也会影响材料的蠕变性能。两种状态的超细晶工业纯钛的蠕变应力敏感指数 n 均较大，即室温蠕变速率敏感指数 m 较小，主要是由于粗晶工业纯钛经过复合细化变形后，晶粒得到明显细化，晶界数量增多，晶界长度增加，位错增殖，使得超细晶工业纯钛在室温下抗蠕变能力增加，适合在压力环境下长期服役。

3 结 论

1) 超细晶工业纯钛组织内部存在大量高密度位错及胞状亚结构，而 200 °C 退火 60 min 的超细晶工业纯钛位错密度降低，晶粒主要为等轴晶粒。

2) 采用纳米压痕的实验方法，在室温下考察了超细晶工业纯钛的蠕变变形行为，计算得出超细晶工业纯钛的蠕变速率敏感指数 m ， m 值与加载条件无关。

3) 超细晶工业纯钛由于晶粒细化，晶界数量及长度增加，位错增殖，在室温下表现出优良的抗蠕变能力，其蠕变机理主要为蠕变位错机理。

参考文献 References

[1] Powell A, Pal U, Avyle J Van Den. *Proceedings of the 1997 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting*[C]. Pittsburgh: VMD/AVS, 1997: 78

[2] Hoseini M, Pourian M H, Bridier F *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2012, 532: 58

[3] Li Dongying (李东英). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1999, 35(S1): 9

[4] Zhao X, Yang X, Jia J *et al. Journal of Wuhan University of Technology-Mater*[J], 2014, 29(3): 578

[5] Dvorak J, Sklenicka V, Kral P *et al. Mater Sci*[J], 2010, 25: 225

[6] Meredith C S, Khan A S. *International Journal of Plasticity*[J], 2012, 30: 202

- [7] Purcek G, Yapici G G, Karaman I *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(6): 2303
- [8] Suo T, Li Y, Xie K *et al. Mech Mater*[J], 2011, 43(3): 111
- [9] Laszlo Totha S, Cheng Fangu. *Materials Characterization*[J], 2014, 92: 1
- [10] Kang D H, Kim T W. *Materials & Design*[J], 2010, 31: S54
- [11] Cleber Granato de Fariaa, Roberto Braga Figueiredob. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2015, 1: 1
- [12] Pachla W, Kulczyk M, Przybysz S. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2015, 221: 255
- [13] Sordi V L, Ferrante M, Kawasaki M *et al. Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(22): 7870
- [14] Fu Wenjie(付文杰), Zhao Xicheng(赵西成), Yang Xirong(杨西荣) *et al. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*[J], 2008, 22(3): 303
- [15] An Tao(安涛), Wen Mao(文懋), Tian Hongwei(田宏伟) *et al. Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2013, 62(13): 136 201
- [16] Xu Yang(徐洋), Sun Mingxue(孙明雪), Zhou Yanlei(周砚磊) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2015, 51(1): 31
- [17] Wang Xinjie(王昕捷), Wu Yanqing(吴艳青), Huang Fenglei(黄风雷). *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics(力学学报)*[J], 2015, 47(1): 95
- [18] Yang Xuexia(杨雪霞), Xiao Gesheng(肖革胜), Yuan Guozheng(袁国政) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(2): 316
- [19] Li Jianguo(李建国), GuoYazhou(郭亚洲), Li Yulong(李玉龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(3): 681
- [20] Zhao Xicheng, Fu Wenjie, Yang Xirong *et al. Scripta Materialia*[J], 2008, 59: 542
- [21] Patrick W Trimby, Yang Cao, Zibin Chen *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 62: 69
- [22] Ren Mingxing(任明星), Li Bangsheng(李邦盛), Fu Hengzhi(傅恒志) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2008, 44(3): 272
- [23] Zhang Jianmin(张建民), Xu Kewei(许可为). *Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2004, 53(8): 2439
- [24] Chen Ji(陈吉), Wang Wei(汪伟), Lu Ke(卢柯) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2001, 37(11): 1179

Measurement of Creep Rate Sensitivity of Ultra-fine Grained Commercial Purity Titanium at Room Temperature by Nanoindentation

Luo Lei^{1,2}, Zhao Xicheng^{1,2}, Liu Xiaoyan^{1,2}, Yang Xirong^{1,2}

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Metallurgical Engineering Technology Research Center of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China)

Abstract: Ultra-fine grained commercial purity titanium (UFG CP Ti) was fabricated by a combined refining process, including equal channel angular pressing (ECAP), cold rolling and rotary swaging, at room temperature. The average grain size of UFG CP Ti was about 180 nm, and ultimate tensile strength of UFG CP Ti was over 870 MPa. The nanoindentation creep tests of UFG CP Ti were carried out by a nanoindenter with the constant loading rate/load at room temperature. The creep strain rate sensitivity m was determined by measuring depth and micro-hardness at the holding load stage. The results indicate that UFG CP Ti shows good resistance to creep at room temperature due to the obvious grain refinement, increase of grain boundaries in amount and length and the dislocation multiplication. Its major creep mechanism is dislocation creep. The indentation creep rate sensitivities are independent of loading conditions, but are closely related to the microstructure of the materials.

Key words: nanoindentation; combined refining process; ultra-fine grained commercial purity titanium (UFG CP Ti); creep; creep rate sensitivity

Corresponding author: Yang Xirong, Ph. D., Professor, College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: lazy_yxr@163.com