

纯钼高压扭转过程中微纳尺度的力学性能

薛克敏, 王 喆, 刘 梅, 王 雪, 李 萍

(合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 对工业烧结纯钼在室温下进行了压力为 6 GPa, 扭转圈数为 1、2 和 5 圈的高压扭转实验, 借助纳米压痕测试技术对变形前后试样进行了力学性能表征, 通过有限元模拟获得了不同变形程度试样的应力-应变曲线。结果表明: 高压扭转对纯钼力学性能具有显著的强化作用, 变形前后试样的纳米硬度和屈服强度分别从 3.02 GPa 和 970 MPa 升高至 7.80 GPa 和 3370 MPa。分析认为, 细晶强化和位错强化是强度提升的主要因素。然而, 高压扭转变形导致的位错增殖和残余应力升高使材料的弹性模量随应变量的增大而逐步降低。此外, 基于有限元模拟所得的应力-应变曲线, 建立了高压扭转过程中应力和等效应变之间的关系, 讨论了大塑性变形过程中的硬化行为。

关键词: 高压扭转; 纯钼; 纳米压痕; 有限元模拟; 硬化行为

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-2033-05

难熔金属钼因其室温和高温下的高强度、优异的耐磨性和耐蚀性以及良好的热物理性能, 被广泛应用于航空航天、电工电子等领域^[1,2]。传统粉末冶金和塑性加工方法生产的钼产品往往存在由残余孔隙、晶粒粗大、晶界处杂质富集和变形织构等因素导致的性能提升不充分和分布不均匀等问题, 限制了钼的工程应用^[3]。高压扭转 (high-pressure torsion, HPT) 工艺作为大塑性变形 (severe plastic deformation, SPD) 工艺的典型代表, 被认为具有优异的晶粒细化效果, 可以获得超细晶甚至纳米晶材料, 提升材料的综合性能^[4-7]。现阶段对 HPT 试样的力学测试主要集中在显微硬度和单向拉伸, 得到的结果主要体现为组织演化对宏观力学性能的影响, 然而对于大塑性变形得到的超细晶, 研究其在微纳尺度由若干个晶粒协调变形得到的力学性能具有重要理论意义^[5,6]。为此, 本研究采用纳米压痕测试技术表征纯钼 HPT 过程中力学性能演化。该技术可在微纳尺度分析材料的弹性模量、硬度、断裂韧性、粘弹性或蠕变行为等^[8]。目前各国对于纳米压痕应用多限于薄膜材料, 对块体材料尤其是大塑性变形试样的研究鲜见报道^[9,10]。此外, 本实验借助有限元模拟技术拟合获得不同变形材料的应力-应变曲线, 并结合组织演化对材料的弹、塑性变化进行分析, 建立 HPT 过程中材料屈服强度与等效应变的关系模型, 讨论材料的硬化行为。

1 实 验

HPT 变形实验所用材料为烧结态工业纯钼, 纯度为 99.95%, 致密度在 98% 以上, 组织形貌如图 1 所示。其晶粒尺寸非常粗大且分布不均, 平均尺寸为 $356 \pm 64 \mu\text{m}$ 。实验采用本课题组自行研制的 RZU200HF 型压扭专用实验机和准限制型 HPT 模具。采用线切割机制备 $\Phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的圆片状坯料, 在室温下进行压力为 6 GPa, 扭转速度为 1 r/min, 扭转圈数分别为 1、2 和 5 圈的 HPT 实验。

采用配有 SEM-EBSD 系统的 JSM-7001F 场发射扫描电镜和 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型场发射透射电镜对试样距中心 3 mm 处的微区组织形貌进行表征, 并在相同区域采用 Agilent Nano Indentor G200 型纳米压痕仪进行室温纳米压痕测试。该过程中采用载荷随时间线性变化的加载-卸载方式, 具体参数如图 2 所示。为保证测试的准确性, 每个试样进行 5 次以上有效测试, 并对测试结果进行去除误差影响后取平均值处理。

2 结果与讨论

2.1 硬度与模量分析

对 HPT 变形前后试样进行纳米压痕测试获得的载荷-位移曲线和弹性模量及硬度分别如图 3a 和图 3b

收稿日期: 2018-06-22

基金项目: 国家自然科学基金(51675154); 中国博士后科学基金(2017M621994); 中央高校基本科研业务费专项资金(JZ2016HGBH1054)

作者简介: 薛克敏, 男, 1963 年生, 博士, 教授, 博士生导师, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009, 电话: 0551-62905110, E-mail: xuekm0721@sina.com

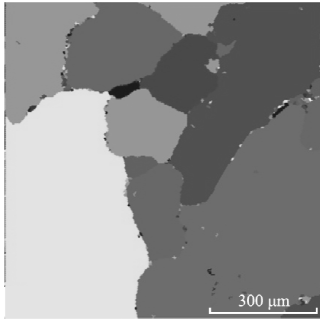


图 1 初始烧结钼的组织形貌

Fig.1 Microstructure of sintered Mo before HPT

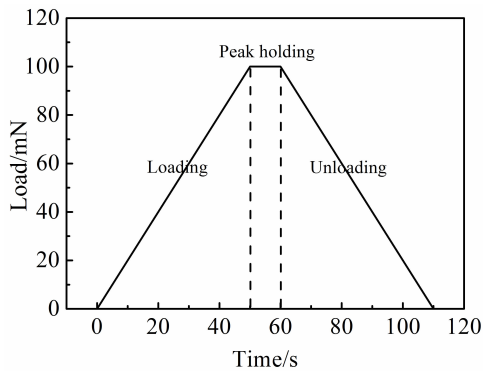


图 2 纳米压痕测试的加载-卸载曲线

Fig.2 Loading and unloading curve during nanoindentation

所示。在加载阶段，压入深度随着载荷增大而增加，进入保压阶段后压入深度少量增加，随后在卸载阶段，弹性变形部分恢复，保留塑性压痕。由图 3a 可以发现，相同载荷下，弹性回复量随着扭转圈数的增大而升高，塑性压入深度由~ 990 nm 逐步下降至~ 535 nm。由图 3b 可以看出，初始试样的纳米硬度为 3.02 ± 0.08 GPa，随着扭转圈数增加，即累计应变量的增加，硬度值快速升高后趋于平稳，HPT 变形试样的纳米硬度值分别为 7.29 ± 0.05 、 7.47 ± 0.02 和 7.80 ± 0.01 GPa。纳米硬度与塑性压入深度的变化趋势共同说明，HPT 工艺可以显著提升纯钼材料的强度。

材料强度提高是多方面因素导致的，对于纯金属而言，主要原因是 HPT 变形过程中晶粒细化产生的细晶强化和位错增殖引起的位错强化。HPT 变形后试样的组织形貌图如图 4 所示。可见材料的晶粒显著细化，其中扭转 1 圈的变形组织呈细长条带状，长轴和短轴平均尺寸分别为~ 1.5 μm 和~ 0.4 μm；扭转 5 圈的变形组织呈近似等轴状，平均尺寸为~ 0.3 μm。晶粒细化使单位体积内晶界面积增大，而晶界上的原子排列不

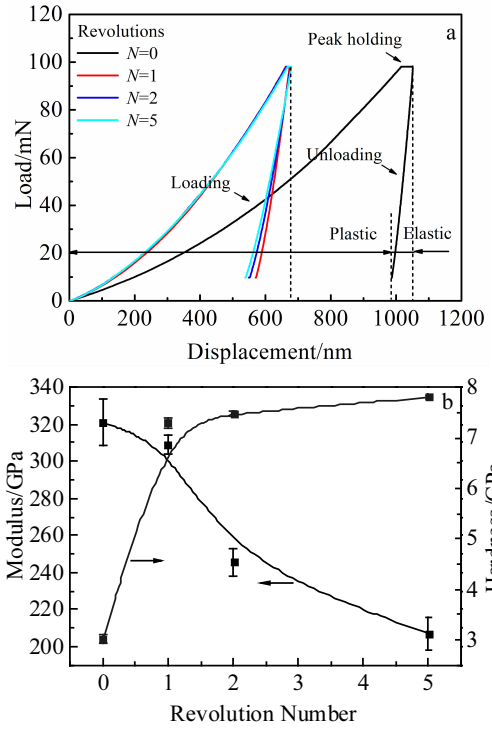


图 3 HPT 变形前后试样的载荷-位移曲线和弹性模量及硬度变化

Fig.3 Load-displacement (a) and variation of elastic modulus and hardness (b) of the samples with and without HPT

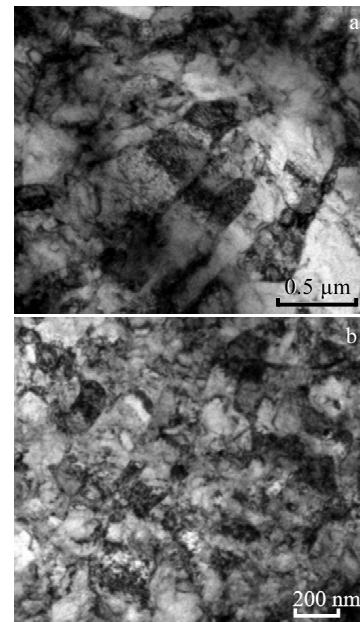


图 4 HPT 变形后试样的组织形貌

Fig.4 Morphologies of the samples after HPT with 1 turn (a) and 5 turns (b)

规则，且杂质和缺陷多，处于较高能量状态，阻碍位错的通过从而增大变形抗力。另外，由图 4 可以发现，

HPT 变形在晶粒内部引入了高密度位错，晶粒内部出现大量位错缠结，而材料中位错密度升高使位错运动时易于发生相互交割形成割阶，引起位错缠结，阻碍位错运动，从而提高强度^[5]。

此外，由图 3b 可知，材料的弹性模量随着变形量的增大而不断下降。初始试样的弹性模量为 321±10 GPa，与相关金属手册所载 320 GPa 基本一致；HPT 变形后试样的弹性模量不断下降至 207±6 GPa。对于大多数合金而言，经过塑性变形之后弹性模量会稍有降低，通常在 5%~20%。弹性模量的降低说明材料的柔性升高，刚度下降，本质的原因是在塑性变形过程中材料原子之间结合力发生变化，体现在微观上主要与杂质、晶粒、位错、晶格、第二相、晶粒取向、残余应力等有关，作者认为纯钼弹性模量的降低主要与位错密度升高和大塑性变形过后的残余应力增多密切相关，二者通过影响原子之间的结合力而改变材料的弹性模量^[11,12]。

2.2 有限元模拟分析

本研究应用大型商业有限元软件 Abaqus 对纳米压痕过程进行有限元模拟分析，采用先假设后验证的思路，拟合获得准确的应力-应变曲线。首先，以相近材料的压缩性能测试曲线作为参考导入模拟设置，通过模拟纳米压痕过程得到载荷-位移曲线。然后，对比纳米压痕测试结果与模拟结果的差异，并分析差异产生的原因，通过不断调整初始假定的应力-应变曲线数值，使模拟结果不断逼近实际测试结果。最后，认定此时模拟所用的应力-应变曲线即为材料的本征曲线。

模拟设置过程中，简化维氏压头为具有相同面积-压深函数的半锥角为 70.3°的圆锥压头，以初始试样最大压痕深度的 10 倍尺寸作为试样厚度，并采用 2D 轴对称模型及比例划分网格的方法建立模型，具体如图 5 所示^[13,14]。材料的弹性模量取值为纳米压痕测试得

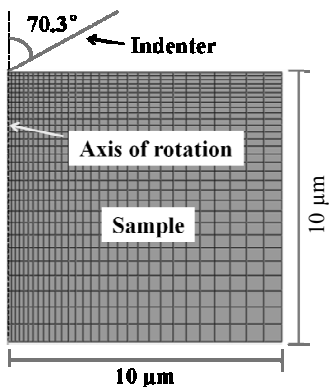


图 5 有限元模型示意图
Fig.5 Model of finite element method

到的数值，泊松比取值为 0.3，假定应力-应变来自于致密度为 98%烧结钼的室温压缩试验，其余参数与实际测试过程一致。

有限元模拟得到的应力-应变曲线如图 6 所示。由图可知，HPT 可以有效提升材料的屈服强度，由初始材料的 970 MPa 升高至 3370 MPa，提升了 347%；随着变形量的增加，材料的屈服强度不断提升，但上升趋势逐步缓慢，表明大塑性变形累积到一定程度后，材料的强度逐渐达到稳定水平，这与纳米硬度的变化趋势一致。值得说明的是，纳米压痕测得的结果有别于单晶钼的纳米压痕测试和块体钼的维氏硬度、拉伸测试等。纳米压痕测试的影响区域约为压入深度的 10 倍，对比测得的晶粒尺寸可知，纳米压痕测试的变形由若干个晶粒协调完成。相比于单晶变形，存在晶界阻碍作用，而作用范围远小于宏观整体变形，故而纳米压痕测试结果介于单晶体微观性能和多晶体宏观性能之间^[15,16]。

2.3 硬化行为分析

为进一步理解大塑性变形过程中纯钼的性能强化进程，并考虑到 HPT 变形过程中应变累积较快，因此忽略其弹性变形过程，基于刚塑性变形模型，建立了 HPT 变形过程中应力与等效应变的关系曲线，如图 7a 所示。其中纵坐标为应力，其取值由纳米压痕测试所得的屈服强度等效得到；横坐标为等效应变，由表达式 (1) 计算得到^[5]：

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{2\pi N r h_0}{h^2}\right) \tag{1}$$

式 (1) 中， N 表示扭转圈数， r 表示试样半径， h_0 和 h 分别表示试样的初始厚度和最终厚度。由图 7a 可知，随着等效应变量的增加，应力在开始阶段快速升高，随后升高速度减缓。该曲线体现了材料在 HPT 变形过程中应变硬化过程。一般而言，多晶材料的应变硬化

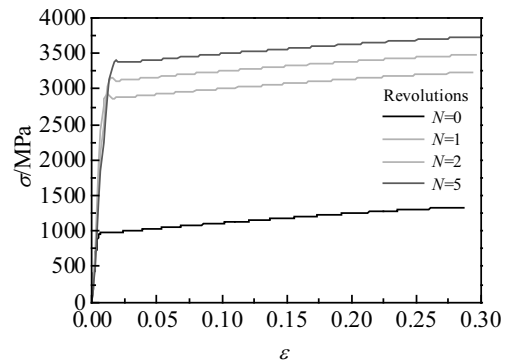


图 6 HPT 变形前后试样纳米压痕测试过程中的应力-应变曲线
Fig.6 Stress-strain curves during nanoindentation of molybdenum with and without HPT

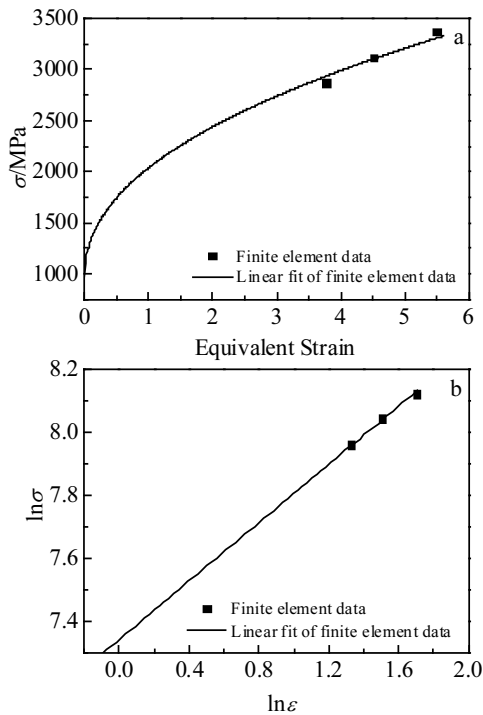


图 7 HPT 过程中纯钽的应力-应变关系

Fig.7 Stress plotted against the calculated equivalent strain during the HPT processing (a); relationship between the natural logarithm of stress and the natural logarithm of the equivalent strain during the HPT processing (b)

模型分为应变硬化、应变先硬化再回复和应变软化 3 种，由此可知，纯钽在室温 6 GPa 条件下扭转 1 圈到 5 圈的硬化过程属于无明显动态回复的应变硬化。

为深入表征 HPT 变形过程中纯钽材料的应变硬化作用，确定其硬化指数，对图 7a 中所对应的应力和等效应变分别取自然对数后再进行线性拟合，得到关系曲线如图 7b 所示^[17]。通过反对数处理得到应力 σ 和等效应变 ϵ 的指数表达式如 (2) 所示：

$$\sigma = 970 + 1068\epsilon^{0.46} \quad (2)$$

式中，0.46 即为硬化指数，其值取决于晶粒强化和位错强化对材料的综合作用。

与粗晶钽在传统塑性变形过程中的硬化指数相比，超细晶钽在大塑性变形过程中的硬化指数数值偏大，一方面是应力在微纳尺度的测试值偏高，而更主要的原因是 HPT 引入的累积大应变导致的强烈晶粒细化和快速位错增殖。已有相关学者对大变形过程中的细晶强化和位错强化进行量化，本文基于 Hall-Petch 理论^[18]、Kocks 位错存储模型^[19]，位错亚结构强化理论^[20]，将其进行合理简化后如式 (3) 所示：

$$\begin{cases} \Delta\sigma_{HP} = k_1 D^{-\frac{1}{2}} = M \cdot (G \cdot \frac{b}{2\pi} \cdot \tau^*)^{1/2} \cdot D^{-1/2} \\ \Delta\sigma_{sub} = k_2 d^{-1} = \alpha_1 G b \cdot d^{-1} \\ \Delta\sigma_p = M \alpha_2 G b \cdot \rho^{-1/2} = M \alpha_2 G b \cdot \frac{1}{2} k_3 \epsilon \end{cases} \quad (3)$$

式中， $\Delta\sigma_{HP}$ 、 $\Delta\sigma_{sub}$ 、 $\Delta\sigma_p$ 分别表示由晶界、亚晶界、位错密度增加导致的强度变化， α_1 、 α_2 、 k_1 、 k_2 和 k_3 是与材料有关的常量， M 、 G 和 b 分别是材料的泰勒因子、剪切模量和伯格矢量， D 是晶粒等效直径， d 是亚晶等效直径， ρ 和 ϵ 分别是位错密度和等效应变。材料总体强度提升由 $\Delta\sigma_{HP}$ 、 $\Delta\sigma_{sub}$ 、 $\Delta\sigma_p$ 累加得到。随着 HPT 应变量的增加，晶粒尺寸不断细化至亚微米级，发生由粗晶材料向超细晶材料的转变。传统粗晶材料的硬化行为服从 Hall-Petch 理论，当晶粒尺寸细化至一定程度后，亚晶、位错胞、位错密度等亚结构对硬化的影响加剧。由式 (3) 可知，随着亚晶和位错胞的尺寸减小，力学性能的提升速度远大于传统晶粒细化，并且此时的大应变条件，导致位错密度快速上升，因此，HPT 变形过程中的大应变增强了对材料的硬化效果，所形成的超细晶材料也具有更高的硬化指数。

3 结 论

1) 纯钽在 HPT 变形过程中，受到细晶强化和位错强化的双重作用，硬度和屈服强度从初始试样的 3.02 GPa 和 970 MPa 分别提高到 7.80 GPa 和 3370 MPa。

2) HPT 变形后纯钽材料受到位错增殖及残余应力的影响而弹性模量下降，从初始试样的 321 GPa 降低到 207 GPa。

3) 纯钽扭转 5 圈 HPT 变形的硬化模型为应变硬化，且超细晶钽的硬化指数为 0.46，晶粒细化、亚晶和位错等形变亚结构导致其硬化指数高于传统塑性变形中的粗晶钽。

参考文献 References

[1] Li Ping(李萍), Lin Quan(林泉), Nie Aiqin(聂爱琴) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(5): 1677
 [2] Feng Pengfa(冯鹏飞), Dang Xiaoming(党晓明), Hu Lin(胡林) *et al.* *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2015, 39(1): 46
 [3] Fu C, Wei X. *Cemented Carbide*[J], 2014, 31(6): 347
 [4] Wang X, Li P, Xue K. *Journal of Materials Engineering & Performance*[J], 2015, 24(11): 4510

- [5] Zhilyaev A P, Langdon T G. *Progress in Materials Science*[J], 2008, 53(6): 893
- [6] Edalati K, Toh S, Iwaoka H *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(9): 3885
- [7] Li Ping, Wang Xue, Xue Kemin *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 54: 439
- [8] Jin Qiaoling(靳巧玲), Li Guolu(李国禄), Wang Haidou(王海斗) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2015(12): 127
- [9] Liu Xiaoyan(刘晓燕), Zhao Xicheng(赵西成), Yang Xirong(杨西荣). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 669
- [10] Li Xiaodong, Bhushan Bharat. *Materials Characterization*[J], 2002, 48(1): 11
- [11] Li Xuechun(李雪春), Yang Yuying(杨玉英), Bao Jun(包军) *et al. Journal of Harbin Institute of Technology*(哈尔滨工业大学学报)[J], 2000, 32(5): 54
- [12] Zhang Long, Cheng Guanggui, Ding Jianning *et al. Chinese Journal of Sensors and Actuators* [J], 2012, 25(6): 766
- [13] Liu Xuejie(刘学杰), Ma Qinfang(马琴芳), Dong Haikuan(董海宽) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2010, 24(8): 73
- [14] Chen Zhang(陈樟), Su Wei(苏伟), Wan Min(万敏). *Micronanoelectronic Technology*(微纳电子技术)[J], 2009, 46(2): 104
- [15] Soer W A, Aifantis K E, Hosson J T M D. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(17): 4665
- [16] Wang Chunliang(王春亮). *Study on the Methods of Nanoindentation Testing*(纳米压痕试验方法研究)[D]. Shanghai: Shanghai Research Institute of Materials, 2007
- [17] Wang Y C, Langdon T G. *Journal of Materials Science*[J], 2013, 48(13): 4646
- [18] Kawasaki M. *Journal of Materials Science*[J], 2014, 49(1): 18
- [19] Mecking H, Kocks U F. *Acta Metallurgica*[J], 1981, 29(11): 1865
- [20] Qiao Xiaoguang, Gao Nong, Starink Marco J. *Philosophical Magazine*[J], 2012, 92(4): 446

Mechanical Properties of Pure Molybdenum During High-pressure Torsion Processing at Micro/nano Scale

Xue Kemin, Wang Zhe, Liu Mei, Wang Xue, Li Ping
(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Pure molybdenum material was processed by high-pressure torsion (HPT) at room temperature under the applied pressure of 6 GPa with different revolution number of 1, 2 and 5 turns, and the ultrafine-grained molybdenum was obtained. Nanoindentation technology was applied to characterize the mechanical properties of HPT-processed samples as well as the sintered one. The load-displacement curves, hardness and elastic modulus were obtained directly. The stress-strain curves of different samples were obtained based on the finite element simulation by using the software of Abaqus. The results show that the hardness of HPT-processed samples has an obvious increase from 3.02 GPa to 7.80 GPa. Correspondingly, the yield strength increases significantly from 970 MPa to 3370 MPa. Grain refinement and dislocation tangling make the major contribution to the strength improvement. However, there is a gradual decrease in elastic modulus along with the increasing HPT revolutions, which may be due to the dislocation tangling and residual stress. The relationship between stress and equivalent strain during HPT was established based on the stress-strain curves obtained by simulation results, and the hardening behavior during HPT processing was discussed.

Key words: high-pressure torsion; molybdenum; nanoindentation; finite element method; hardening behavior

Corresponding author: Li Ping, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, Tel: 0086-551-62901368, E-mail: li_ping@hfut.edu.cn