

# 纳米压痕法分析 ECAP 变形工业纯钛的力学性能

刘晓燕<sup>1</sup>, 赵西成<sup>1</sup>, 杨西荣<sup>1</sup>, 贾江平<sup>2</sup>

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 西安陕鼓动力股份有限公司, 陕西 西安 710075)

**摘要:** 采用等径弯曲通道变形 (Equal Channel Angular Pressing, ECAP) 技术制备了不同晶粒尺寸的超细晶工业纯钛, 通过纳米压痕测试技术对 ECAP 变形工业纯钛的力学性能进行研究, 讨论了加载应变速率和晶粒尺寸对工业纯钛硬度测试结果的影响, 进一步分析了 ECAP 变形工业纯钛的应变硬化能力和残余应力。结果表明: 随着加载应变速率的增大和晶粒尺寸的减小, 工业纯钛的硬度值增加。硬度-位移曲线表现出具有硬化效应的压痕尺寸效应 (Indentation Size Effect, ISE)。纳米压痕形貌表明: ECAP 变形工业纯钛的应变硬化能力降低, 存在残余压应力。

**关键词:** 等径弯曲通道变形; 工业纯钛; 纳米压痕法; 连续刚度测量; 力学性能

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0669-06

高强度工业纯钛以其良好的综合力学性能、生物相容性和耐腐蚀性等优点被认为是理想的生物医用植入件材料<sup>[1-3]</sup>。增加合金元素可以提高工业纯钛的强度, 但同时也降低了腐蚀性能和生物相容性。众所周知, 根据 Hall-Petch 关系, 细化晶粒可以显著提高材料的强度。等径弯曲通道变形 (ECAP) 技术是通过给金属或合金引入大的塑性应变从而细化晶粒的一种变形工艺。近年来, 国内外学者已经成功应用 ECAP 技术制备出高强度的超细晶工业纯钛材<sup>[4-8]</sup>, 并尝试进行应用研究和商业开发。

目前, 对超细晶工业纯钛的力学性能研究仍是国内外研究热点<sup>[8-11]</sup>。I. Sabirov 等<sup>[8]</sup>研究了经过 ECAP 变形、旋锻和拉拔后的超细晶工业纯钛棒材的力学性能, 发现工业纯钛的抗拉强度由 660 MPa 提高至 1280 MPa, 但变形过程中形成的织构导致材料的力学性能存在严重的各向异性。Y. Zhang 等<sup>[9]</sup>在室温用 135° 模具实现了工业纯钛的 2 道次 ECAP 变形, 拉伸试验结果表明室温 ECAP 变形的强化效果更佳。X. C. Zhao 等<sup>[10]</sup>研究了室温 ECAP 变形工业纯钛 4 道次的显微组织和力学性能, 证实了 90° 模具室温 ECAP 变形的晶粒细化效果最优, 可以进一步提高材料的强度。X. Y. Liu 等<sup>[11]</sup>研究了室温 ECAP 变形工业纯钛的硬度分布均匀性, 发现 ECAP 变形 1 道次后材料的显微硬度显著增大, 横截面的显微硬度分布不均匀, 在接近下表

面处存在低硬度区, 随着挤压道次的增加, 低硬度区逐渐消失, 显微硬度分布趋于均匀。

纳米压痕技术是一种近 20 年才发展起来的先进的微尺度测试技术, 它能提供压入过程中高分辨连续载荷和位移的测量, 可以进行多种力学性能的测试, 最直接测量的是压入硬度 ( $H$ ) 和弹性模量 ( $E$ ); 还可以进行亚微米硬质膜的力学性能、金属材料的屈服应力和应变硬化能力、蠕变的激活能和应变速率敏感因子、残余应力等测试<sup>[12]</sup>。因而, 逐渐广泛应用于金属材料、聚合物材料、金属玻璃、薄膜材料以及生物材料等材料科学的各项研究。本工作采用纳米压痕技术研究了室温 ECAP 变形工业纯钛的力学性能, 包括材料的硬度、应变硬化能力和残余应力, 为进一步研究超细晶材料打下基础。

## 1 实验

实验所用材料为热轧退火态工业纯钛 (粗晶工业纯钛) 以及室温 1 道次和 4 道次 ECAP 变形工业纯钛试样, 化学成分 (质量分数, %) 为: O 0.06、H 0.001、N 0.003、C 0.022、Fe 0.012, Ti 余量。其相应的组织如图 1 所示。粗晶工业纯钛的显微组织为等轴状的单相  $\alpha$  组织, 平均晶粒尺寸约为 26  $\mu\text{m}$ ; ECAP 变形 1 道次后, 原始晶粒沿剪切方向拉长, 晶粒内部形成相互近似平行的板条组织, 板条边界处的位错密度明显

收稿日期: 2016-03-15

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

作者简介: 刘晓燕, 女, 1980 年生, 博士, 副教授, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, 电话: 029-82202923, E-mail: xauat-lxyan@hotmail.com

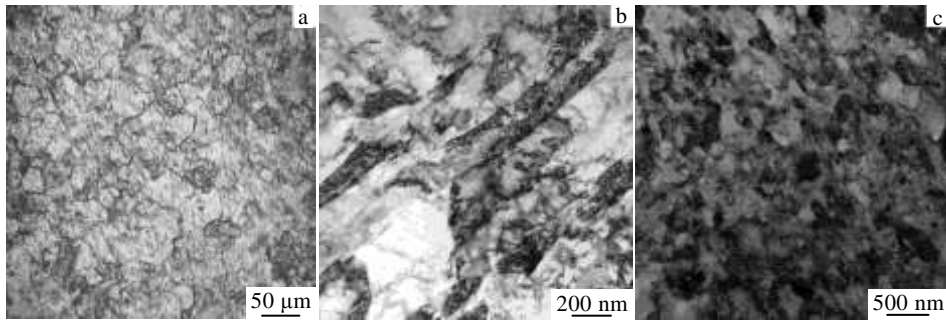


图 1 工业纯钛的显微组织

Fig.1 Microstructures of commercially pure Ti: (a) unECAPed, (b) 1 pass of ECAP, and (c) 4 passes of ECAP

高于板条内部，板条宽度约为 300 nm；ECAP 变形 4 道次后组织为具有大角度晶界的超细等轴晶粒，位错密度较低，平均晶粒尺寸约为 170 nm。

采用 MST Nano Indenter'XP 纳米压痕实验系统对 3 种不同晶粒尺寸的工业纯钛进行测试，该设备的载荷分辨率为 50 nN，位移分辨率为 0.01 nm。实验采用 Berkovich 型金刚石压头，棱面与中心线夹角为 65.3°，针尖曲率半径为 100 nm。实验过程中保持样品表面平整无异物，并与压头压入方向保持垂直。本实验采用连续刚度测量技术，加载过程中保持加载速率/载荷恒定，加载应变速率分别为 0.005 和 0.1 s<sup>-1</sup>，最大压入位移为 1000 nm，在最大位移处保载时间均为 300 s，以 0.1 s<sup>-1</sup> 的卸载速度进行卸载。以上测试中，每一测试条件下对试样至少进行 8 次测量，然后取其平均值。为了避免界面、自由表面的存在以及压痕应力场的相互影响，相邻压痕间距至少应该大于最大压入深度的 20 倍，本实验设定相邻压痕间距为最大压入深度的 30 倍。纳米压痕测试完成后，在 SUPRA55 场发射 SEM 上进行压痕形貌的观察。

采用连续接触刚度测量时，材料硬度可由下式定义：

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (1)$$

式中， $P_{\max}$  为最大载荷，mN； $A$  为接触面积，其值取决于压头的几何形状和接触深度。对于理想的 Berkovich 压头， $A = 24.5\theta_c^2$ ， $h_c$  为接触深度，可由下式计算：

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (2)$$

式中， $\varepsilon$  为与压头形状有关的常数，对于 Berkovich 压头， $\varepsilon = 0.75$ <sup>[13]</sup>； $S$  为接触刚度，是卸载曲线开始部分的斜率。Oliver 和 Pharr<sup>[13]</sup>认为卸载曲线不是线性的，而是更加接近于指数函数，可以通过下式进行拟合：

$$P = B(h - h_c)^m \quad (3)$$

式中， $B$  和  $m$  为拟合参数。接触刚度  $S$  可由式(1)的微分计算得出：

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_{\max}} = Bm(h_{\max} - h_c)^{m-1} \quad (4)$$

## 2 结果与讨论

图 2 为粗晶工业纯钛(0P)、ECAP 变形 1 道次(1P)和 4 道次(4P)工业纯钛的载荷-位移曲线。综合比较可以看出，在最大压入位移 ( $h_{\max} = 1000$  nm) 和加载应变速率相同时，ECAP 变形 4 道次工业纯钛达到最大位移所需要的载荷值最大，其次是 ECAP 变形 1 道次工业纯钛，所需载荷最小的是粗晶工业纯钛，说明 ECAP 变形 4 道次工业纯钛抵抗变形能力最强，其硬度值最大，其次是 ECAP 变形 1 道次工业纯钛，最小的是粗晶工业纯钛。这一结论与工业纯钛显微硬度的变化趋势是一致的<sup>[11]</sup>。经过室温 ECAP 变形 1 道次和 4 道次后，工业纯钛的晶粒显著被细化，分别为 300 和 170 nm (图 1)。由 Hall-Petch 关系可知，晶粒细化可以显著提高材料的强度，而且 ECAP 变形后组织中存在大量的位错，对材料的强化也起到了重要的作用。由图 2 可知，在相同的压痕深度下，随着加载应变速率的增大，材料在保载阶段的压痕深度也在逐渐增加，即发生了蠕变位移。而且随着加载应变速率的增加，保载阶段产生的蠕变位移增加。这是由于加载应变速率较大时，试样所受的应力水平较高，在加载阶段就可以产生更多的新位错，使得位错密度增加，在保载过程中这些位错会迅速释放，从而产生较大的蠕变位移<sup>[14]</sup>。

图 3 为粗晶工业纯钛、ECAP 变形 1 道次和 4 道次工业纯钛在 0.005 和 0.1 s<sup>-1</sup> 的加载应变速率下的压痕 SEM 照片。由图 3 可以看出，除了 0.005 s<sup>-1</sup> 加载应变速率下的粗晶工业纯钛的压痕尺寸较小 (图 3a)，其他情况下的压痕尺寸大小比较接近。随着加载应变速率的增大，压痕尺寸均略微增大。粗晶工业纯钛卸

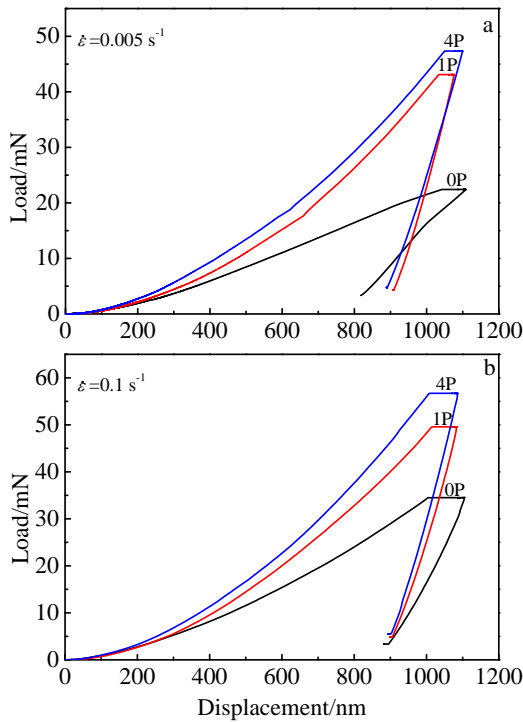


图 2 工业纯钛在不同加载应变速率下的载荷-位移曲线  
 Fig.2 Load-displacement curves for commercially pure Ti at different loading strain rates: (a) 0.005 s<sup>-1</sup> and (b) 0.1 s<sup>-1</sup>

载后，压痕边缘基本保持平直，然而 ECAP 变形 1 道次和 4 道次工业纯钛试样的压痕边缘有明显的向外“凸起”现象。

“凸起”是指压头周围的材料高出初始试样的表面，而“凹陷”是指压头周围的材料低于初始试样的表面。目前，通过有限元模拟的方法，确定出影响压头接触表面的残余压痕形貌是“凸起”还是“凹陷”的因素有  $h_f/h_{max}$  的比值和应变硬化能力<sup>[15,16]</sup>。 $h_f/h_{max}$  的比值可以通过载荷-位移曲线的卸载部分方便获得。当  $h_f/h_{max} > 0.7$  且应变硬化能力低时，材料“凸起”严重<sup>[9]</sup>。由图 2 可知，除了 0.005 s<sup>-1</sup> 加载应变速率下的粗晶工业纯钛 ( $h_f/h_{max} = 0.8$ )，其他条件下 3 种工业纯钛的  $h_f/h_{max}$  都在 0.9 左右。因此，3 种不同晶粒尺寸的工业纯钛的应变硬化能力决定了它们的残余压痕形貌。在压入变形过程中，应变硬化可以强化材料表面从而限制材料向压头表面方向进行塑性流动。因此，低应变硬化能力材料的残余压痕形貌通常呈现“凸起”状态。众多研究表明，经过剧烈塑性变形后，由于位错平均自由程的降低以及塑性变形过程中易发生动态回复，使得材料的应变硬化能力显著降低甚至消失<sup>[17-19]</sup>，工业纯钛也不例外<sup>[20]</sup>，从而导致 ECAP 变形 1 道次和 4 道次工业纯钛的残余压痕形貌呈现“凸起”现象。

压痕区域的塑性“凸起或凹陷”现象还敏感于材料表面残余应力水平，这也是压痕法测量残余应力的理论基础<sup>[21-23]</sup>。当材料表面为残余压应力状态时，压痕形貌表现为“凸起”；当材料表面为残余拉应力状态时，压痕形貌表现为“凹陷”。残余应力还会使纳米压痕实验获得的载荷-位移曲线的加载部分的形状发生变化。根据弹性残余应力理论，对于相同的压入

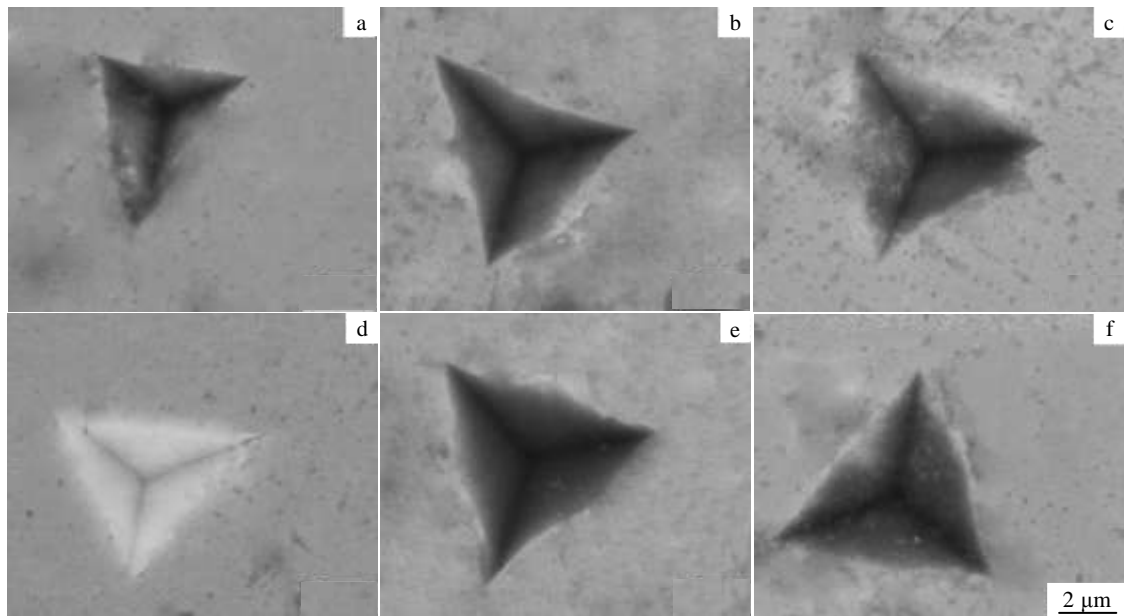


图 3 工业纯钛在不同加载应变速率下的压痕形貌

Fig.3 Indentation morphologies of commercially pure Ti with 0 pass (a), 1 pass (b), 4 passes (c) at 0.005 s<sup>-1</sup> loading strain rate and 0 pass (d), 1 pass (e), 4 passes (f) at 0.1 s<sup>-1</sup> loading strain rate

载荷条件下，如果试样内部存在残余压应力，残余压应力对施加了固定压入载荷的压头会起阻碍作用，使得有效压入深度比材料无应力状态时小。因此，存在残余压应力的试样的载荷-位移曲线出现在无应力状态曲线的左侧。相反，材料存在残余拉应力状态时，试样的载荷-位移曲线出现在无应力状态曲线的右侧<sup>[21,24]</sup>。

理想状态下，试样通过 ECAP 模具时会受到均匀的纯剪切变形<sup>[25,26]</sup>。实际上，ECAP 过程中施加在试样上的剪切应变是不均匀的。例如，由于试样和模具壁之间的摩擦力以及变形“死区”的存在<sup>[27,28]</sup>可能引起在模具壁的边缘处应变分布的不均匀，这点被众多有限元分析结果所证实<sup>[29-31]</sup>。因此，工业纯钛室温 ECAP 变形后会存在残余应力。实验用粗晶工业纯钛为热轧退火态，可以近似认为内部无残余应力。比较三者的加载曲线(图 2)可知，ECAP 变形工业纯钛的加载曲线在粗晶工业纯钛（无应力状态）加载曲线的左侧。因此，由加载曲线(图 2)的位置和压痕表面形貌(图 3)均可推断出，室温 ECAP 变形工业纯钛内部存在残余压应力。

图 4 为粗晶工业纯钛、ECAP 变形 1 道次和 4 道次工业纯钛的硬度-位移曲线。由图 4 可知，3 种试样在刚开始加载时都出现了不同程度的波动，当压入深度达到 200 nm 以后逐渐趋于稳定，粗晶工业纯钛的硬

度最小，抵抗变形能力最弱，其次是 ECAP 变形 1 道次工业纯钛，ECAP 变形 4 道次工业纯钛的硬度值最大。随着加载应变速率的增加，3 种工业纯钛的硬度值均增加。而且在纳米压痕实验过程中均表现出具有硬化效应的压痕尺寸效应（Indentation Size Effect, ISE）。随着加载应变速率的增加，材料的压痕尺寸效应更加突出。相同加载应变速率下，粗晶工业纯钛的压痕尺寸效应较 ECAP 变形后明显。仔细分析图 4 可知，在纳米压痕实验过程中，硬度随着压入深度的增加并非单调减小（传统意义上的 ISE），而是分为 3 个阶段，如图 5 所示。第 1 阶段：材料硬度在刚刚压入阶段，即当压入深度小于  $h_1$  时，硬度随着压入深度的增加急剧降低；第 2 阶段：随着压入深度继续增大到  $h_2$  时，硬度也相应增加并达到极大值；第 3 阶段：当压入深度大于  $h_2$  时，硬度随着压入深度的增加持续降低。当压入深度足够大时，硬度最终达到稳定的常规硬度测试值。

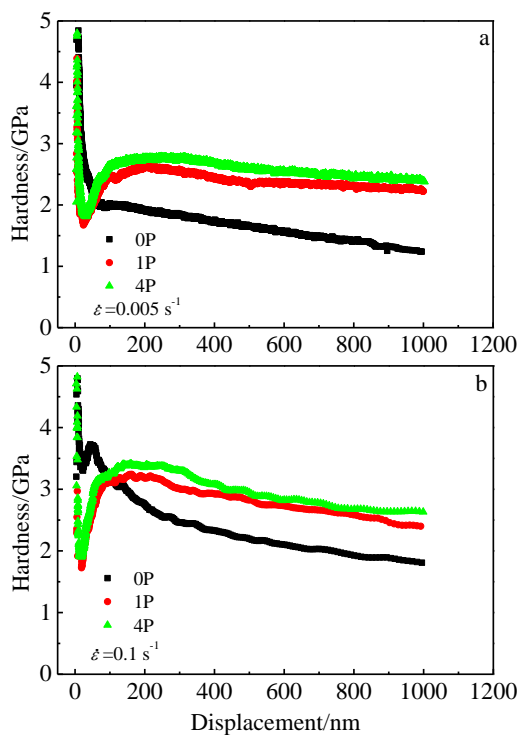


图 4 工业纯钛在不同加载应变速率下的硬度-位移曲线  
Fig.4 Hardness-displacement curves for commercially pure Ti at different loading strain rates: (a)  $0.005\text{ s}^{-1}$  and (b)  $0.1\text{ s}^{-1}$

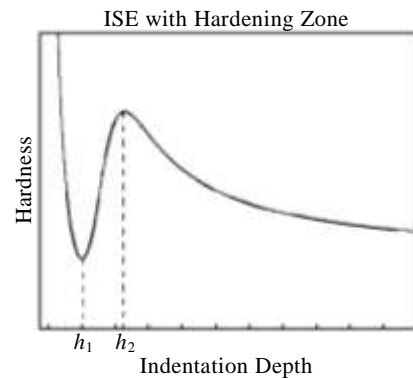


图 5 包含硬化区的压痕尺寸效应示意图  
Fig.5 Visualization of the ISE with the incorporated hardening effect<sup>[32]</sup>

压痕尺寸效应的产生机理用经典的塑性理论无法解释。应变梯度塑性理论是为了解释材料在微纳米尺度下的尺寸效应现象而发展起来的。Nix 和 Gao 通过对纳米压痕实验结果分析，从微观角度引入材料特征长度的概念，提出应变梯度（N-G）模型，该模型建立在 Taylor 位错模型和几何必须位错（GND）模型基础上，假设位错被约束在一个半球形区域内，对于较小的压入深度，GNDs 的密度较大，能增强硬化作用。因此，在纳米压入过程中，硬度随着压入深度的增加而减小<sup>[33]</sup>。而压痕尺寸效应中的硬化区域可能是由于几何必须位错（GNDs）与晶界的相互作用所引起。在压头的压入过程中，GNDs 在半球形的塑性变形区内累积。当压头的塑性变形区的边界达到晶界处时，由

于晶界的阻碍使得塑性变形区停止扩展。由于压头继续压入, 在塑性变形区内新的 GNDs 继续产生, 导致 GNDs 位错密度增大, 从而增加 GNDs 之间以及 GNDs 与晶界的相互作用, 最终导致材料局部硬度的升高。由于晶界的作用使得相同的加载应变速率下, 粗晶的压痕尺寸效应更加显著。

### 3 结 论

1) 随着加载应变速率的增加, 粗晶工业纯钛、ECAP 变形 1 道次和 4 道次工业纯钛的硬度值增大。在相同的加载应变速率下, ECAP 变形 4 道次工业纯钛的硬度值最大, 其次是 ECAP 变形 1 道次工业纯钛, 粗晶工业纯钛的最小。

2) 工业纯钛的硬度-位移曲线呈现出具有硬化效应的压痕尺寸效应。

3) 经过 ECAP 变形后, 工业纯钛的应变硬化能力降低, 并存在残余压应力。

#### 参考文献 References

- [1] Jia D, Wang Y M, Ramesh K T *et al.* *Applied Physics Letter*[J], 2001, 79(5): 611
- [2] Sergueeva A V, Stoyarov V V, Valiev R Z *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2001, 45: 747
- [3] Wang Y M, Chen M W, Zhou F H *et al.* *Nature*[J], 2002, 419: 912
- [4] Stolyarov V V, Zhu Y T, Lowe T C *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 303(1-2): 82
- [5] Raab G, Soshnikova E P, Valiev R Z. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 387-389: 674
- [6] Fan Z, Jiang H, Sun X *et al.* *Materials Science and Engineering A* [J], 2009, 527(1-2): 45
- [7] Zhao X C, Yang X R, Liu X Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(23): 6335
- [8] Sabirov I, Perez-Prado M T, Molina-Aldaregiua J M *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2011, 64: 69
- [9] Zhang Y, Figueiredo R B, Alhajeri S N *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(25-26): 7708
- [10] Zhao X C, Yang X R, Liu X Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 607(23): 482
- [11] Liu X Y, Zhao X C, Yang X R *et al.* *Journal of Wuhan University of Technology Materials Science*[J], 2014, 29(3): 578
- [12] Zhang Taihua(张泰华). *Technique and Its Application of Micro/Nano-Mechanical Testing* (微/纳米力学测试技术及其应用)[M]. Beijing: China Machine Press, 2005: 6
- [13] Oliver W C, Pharr G M. *Journal of Materials Research*[J], 1992, 7(6): 1564
- [14] Mu J W, Jiang Z H, Zheng W T *et al.* *Journal of Applied Physics* [J], 2012, 111(6), 3506
- [15] Bolshakov A, Pharr G M. *Journal of Materials Research*[J], 1998, 33(4): 1049
- [16] Cheng Y T, Cheng C M. *Journal of Applied Physics*[J], 1998, 84: 1284
- [17] Ko Y G, Shin D H, Park K T *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2006, 54(10): 1785
- [18] Park K T, Shin D H. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2002, 33: 705
- [19] Lojowski W. *Acta Metallurgica Materialia*[J], 1991, 39(8): 1891
- [20] Liu Xiaoyan(刘晓燕). *Thesis for Doctorate*(博士学位)[D]. Xian: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014
- [21] Suresh S, Giannakopoulos A E. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(16): 5755
- [22] Chen X, Yan J, Karlsson A M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 416(1-2): 139
- [23] Jacq C, Lormand G, Ndiass D *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 342(1-2): 311
- [24] Lee Y H, Kwon D. *Scripta Materialia*[J], 2003, 49(5): 459
- [25] Segal V M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 197: 157
- [26] Iwahashi Y, Wang J, Horita Z *et al.* *Scripta Materialia*[J], 1996, 35(2): 143
- [27] Shan A, Moon I G, Ko H S *et al.* *Scripta Materialia*[J], 1999, 41(4): 353
- [28] Prangnell P B, Harris C, Roberts S M. *Scripta Materialia*[J], 1997, 37(7): 983
- [29] Kim H S, Seo M H, Hong S I. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2001, 113(1-3): 622
- [30] Suha J Y, Kima H S, Parka J W *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2001, 44(4): 677
- [31] Srinivasan R. *Scripta Materialia*[J], 2001, 44(1): 91
- [32] Voyiadjis G Z, Peters R. *Acta Mechanica*[J], 2009, 211(1-2): 131
- [33] Nix W D, Gao H. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 1998, 46(3): 411

## Nanoindentation Study on Mechanical Properties of Commercially Pure Ti Processed by ECAP

Liu Xiaoyan<sup>1</sup>, Zhao Xicheng<sup>1</sup>, Yang Xirong<sup>1</sup>, Jia Jiangping<sup>2</sup>

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

(2. Xi'an Shaangu Power Co., Ltd, Xi'an 710075, China)

**Abstract:** Ultrafine grained commercially pure Ti with different grain sizes was prepared by Equal Channel Angular Pressing (ECAP). The mechanical properties of the commercially pure Ti were investigated by a nanoindentation technique. The effects of loading strain rate and grain size on the nanoindentation measurement of commercially pure Ti were discussed. Strain hardening capacity and residual stress of commercially pure Ti were analyzed. The results indicate that the hardness of commercially pure Ti increases with the loading strain rate increasing and the grain size decreasing. The hardness-dislocation curves exhibit the Indentation Size Effect (ISE) with the incorporated hardening effect. The indentation morphology shows that commercially pure Ti processed by ECAP has low strain hardening capacity and compressive residual stress compared to the coarse-grained sample.

**Key words:** ECAP; commercially pure Ti; nanoindentation; continuous stiffness measurement; mechanical properties

---

Corresponding author: Liu Xiaoyan, Ph. D., Associate Professor, School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82202923, E-mail: xauat-lxian@hotmail.com