

异步轧制纯 Ti 薄板表面纳米晶的形成 *

刘 刚¹⁾ 刘金阳²⁾ 王小兰³⁾ 王福会³⁾ 赵 骧²⁾ 左 良²⁾

1) 东北大学研究院, 沈阳 110819

2) 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 沈阳 110819

3) 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

摘 要 对工业纯 Ti 板材进行异步轧制, 在板材表面获得纳米晶组织, 对显微组织演变和硬度沿板材深度的分布进行了测试分析. 结果表明, 经过异步轧制后, 工业纯 Ti 表面形成了等轴状、尺寸介于 30—60 nm 的纳米晶组织, 证明异步轧制可以使大尺寸金属板材在轧制过程中实现表面纳米化. 异步轧制板材表面纳米晶的形成过程包括: 在外力的反复作用下, 位错密度升高, 并通过滑移、湮灭和重组形成了亚微米尺度的位错胞/亚微晶. 随着轧制道次和压下量的增加, 高密度位错重复上述过程使晶粒尺寸不断减小、取向差持续增大, 最终形成等轴状、具有中等到大角度晶界的纳米晶组织. 表面梯度层在轧制初期形成, 其厚度随着压下量增加而逐渐增大, 层内硬度变化与晶粒尺寸密切相关.

关键词 工业纯 Ti, 异步轧制, 表面纳米化, 结构, 硬度

中图法分类号 TG142.71

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2013)05-0599-06

FORMATION OF NANOCRYSTALLINES IN THE SURFACE LAYER OF COMMERCIAL PURE TITANIUM THIN SHEET DURING ASYMMETRIC ROLLING

LIU Gang¹⁾, LIU Jinyang²⁾, WANG Xiaolan³⁾, WANG Fuhui³⁾, ZHAO Xiang²⁾, ZUO Liang²⁾

1) Research Academy, Northeastern University, Shenyang 110819

2) Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819

3) State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: LIU Gang, professor, Tel: (024)83673339, E-mail: gliu@mail.neu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50571095)

Manuscript received 2012-12-12, in revised form 2013-03-11

ABSTRACT Commercial pure titanium sheet was rolled by means of asymmetric rolling in order to obtain nanocrystallines in the top-surface layer, the microstructural evolution was examined by using different experimental techniques. Experimental results show that, after the asymmetric rolling, equiaxed nanocrystallines of about 30—60 nm in size form in the top-surface layer of sheet. The research work indicates that the surface nanocrystallization can be realized for large-dimensional metal sheets during the rolling process by using the asymmetric rolling. The asymmetric rolling induced surface nanocrystallization mechanism was summarized as follows: upon the application of repeated loads, dislocation cells/sub-micro-grains form through slips, annihilations and recombinations of high density of dislocations; with the increment of rolling pass and reduction, high density of dislocations in the refined cells/grains developing in above route lead to the reduction of grain size and the increment of misorientations between the refined grains, and finally

* 国家自然科学基金资助项目 50571095

收到初稿日期: 2012-12-12, 收到修改稿日期: 2013-03-11

作者简介: 刘 刚, 男, 1963 年生, 教授

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2012.00733

equiaxed nanocrystallines with medium to large angle grain boundaries form. A gradient-structured surface layer of about 30 μm thick was observed to form in the initial stage, its thickness increases with increasing rolling reduction, and the hardness variation along the depth was found to relate to the grain size.

KEY WORDS commercial pure titanium, asymmetric rolling, surface nanocrystallization, structure, hardness

表面纳米化是提高金属材料表面和整体综合性能的有效方法之一,其加载方式具有往复性、局部性和多方向性等特点^[1],据此人们开发出多种处理技术(如表面机械研磨处理^[1]、超声喷丸^[2]、气动喷丸^[3]、超音速微粒轰击^[4]和超声表面冲击^[5]等),并在常规金属和合金表层制备出纳米-微米梯度结构.这一方面为研究形变诱发的纳米化机理^[6-9]和宽尺寸范围内结构与性能关系提供了理想样品^[5,10-12],从而促进形变诱发纳米化理论研究的开展,另一方面也为纳米化的应用创造了条件.然而,现有基于弹丸喷射原理的方法只适用于块体材料的处理,难以以为表面纳米化的应用提供灵活选择.

金属板材用途广,高效、大面积的表面纳米化处理法应用潜力大.虽然将现有的表面纳米化处理法(如表面机械研磨处理)与轧制技术结合可以制备出具有一定面积的、表面为纳米结构的薄带^[13],但这种组合工艺仍受限于前者处理时间长和处理面小等问题.关于加载方式的研究^[14]表明,剪切力的频繁作用可在金属板材上诱发表面纳米化,只是纳米-微米梯度结构层的厚度比现有(基于正压力频繁作用)方法处理的样品小.既然金属板材由轧制获得,那么若能在轧制过程中在板材表面施加剪切力,就有可能实现板材的表面纳米化,而在现代轧制技术中,异步轧制有这种可能性.

异步轧制是以轧辊线速度不对称为主要特征的轧制方法,具有轧制压力小、精度高和适合轧制薄带/超薄带的特特点.由于上下轧辊线速度不同,会在轧板变形区内形成一个搓轧区,搓轧区内上下轧辊与板材之间摩擦力的方向相反,从而在板材表面形成一剪切力^[15].以往研究^[16,17]发现,异步轧制板材晶粒尺寸一般比同步轧制小,甚至采取一定措施后(如对轧辊表面进行毛化处理、增加速比等)可使晶粒尺寸降低至亚微米量级,说明剪切力具有促进晶粒细化的作用.因此,只要按照表面纳米化基本原理设计异步轧制工艺,就有可能使金属薄板表面晶粒在轧制过程中进一步细化至纳米量级.为此,本工作选取工业纯 Ti 板材进行异步轧制,在板材表面获得纳米晶组织,通过横截面及不同深度的微观组织观察和硬度测试,研究外力作用方式及其对微观变形方式、纳米化行为和表面梯度层形成过程的影响.

1 实验方法

实验采用厚度为 2.4 mm 的工业纯 Ti 板.将板材切割成 30 mm \times 100 mm \times 2.4 mm 的样品,先用 400 号金相砂纸打磨表面,使表面保持一定的粗糙度,以防止轧制

过程中表面出现打滑并增加轧辊与板材之间的摩擦力;再用 3%(体积分数)盐酸酒精溶液对表面做去污处理,之后用无水乙醇清洗表面.

根据表面纳米化基本原理设计异步轧制工艺,基本原则如下:异步轧制板材表面纳米化所需的局部强烈塑性变形主要源于剪切力,因此,应尽量增加轧辊与板材表面的粗糙度和速比以增加剪切力;为保证表面纳米化对外载作用多方向性的要求,相邻道次之间需变换不同的轧制方向,以使塑性变形能够沿不同方向发生;依据外力作用往复性的要求,轧制道次应足够多.据此设定异步轧制参数为:速比 1.31,道次 20 次,总压下量 83%,板材最终厚度 0.4 mm.鉴于异步轧制过程中金属板材厚度方向的塑性流变多呈不对称分布,相邻道次之间板材相对轧辊的方向均需改变,既要首尾对调,又要上下对调.在压下量分别为 21%, 42%, 63% 和 83% 时,进行取样分析.

利用 AxioCam ERc5s 型金相显微镜(OM)观察样品的横截面组织.利用 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM)对压下量分别为 21%, 42%, 63% 和 83% 样品的表面组织和压下量为 83% 样品不同深度(20, 40 和 60 μm)的组织进行观察.金属薄膜制备过程如下:机械研磨表面至预定深度(观察表面组织无需此步骤),再从另一侧(即背面)机械研磨至 50 μm 厚度的薄片;利用 Ganta 凹坑减薄仪将薄片从背面磨至 10 μm 厚度;利用 GL-6960 离子减薄仪从背面单侧离子减薄至穿孔,再用双枪做短时间双面离子减薄,以去除样品制备过程中在表面形成的氧化膜和污染.

为了研究表面梯度层的形成过程,利用 MVK-H3 显微 Vickers 硬度计测量轧制样品硬度沿深度的分布.测量先在轧制样品的正表面(即由轧向与横向组成的面)上进行,再用 2000 号砂纸研磨正表面至待测深度,进行同样的测量.施加载荷为 25 g,加载时间为 15 s,每次测试 5 点,取平均值.

2 实验结果

2.1 横截面金相组织

图 1 为原始及经过不同压下量的异步轧制板材横截面的 OM 像.原始板材由等轴晶组成,晶粒尺寸介于 20—60 μm ,晶粒内部可见有退火孪晶(图 1a).在异步轧制的初期(21% 压下量),晶粒沿着轧制方向拉长并发生明显细化,同时存在一些平直界面,这主要是由于机械孪生所致;板材厚度方向上细化组织不均,其中表面附近的晶粒尺寸明显比心部小,呈现出梯度分布(图 1b);随着压下量

的增加, 晶粒沿轧制方向继续拉长、尺寸继续减小, 形成流线型组织, 这与其它大压下量轧制板材相同, 同时表面附近的晶粒尺寸仍小于心部 (图 1c—e).

2.2 表面及不同深度组织的 TEM 观察

图 2 为异步轧制过程中板材表面典型组织的 TEM 像和对应的选区电子衍射 (SAED) 谱. 当压下量为 21% 时, 板材表面主要由亚微米尺度的位错胞/亚微晶组成, 其内部仍存在着高密度位错, 对应的 SAED 谱由无规则的衍射斑组成, 表明显微组织已存在小角度取向差 (图 2a).

随着压下量的增加, 显微组织中亚微晶的数量不断增加、尺寸不断减小, 对应的 SAED 谱由渐呈环状的衍射斑组成, 表明显微组织取向差逐渐增大 (图 2b). 这种演变随着压下量的增加而持续进行, 在 63% 压下量时, 板材表面已形成一些纳米晶 (图 2c). 当压下量达到 83% 时, 板材表面已完全由等轴状纳米晶组成, 晶粒尺寸介于 30—60 nm, 对应 SAED 谱由呈环状分布的衍射斑组成, 表明纳米晶之间存在着中等到大角度取向差 (图 2d).

取经过 83% 压下量异步轧制的板材, 观察深度方向

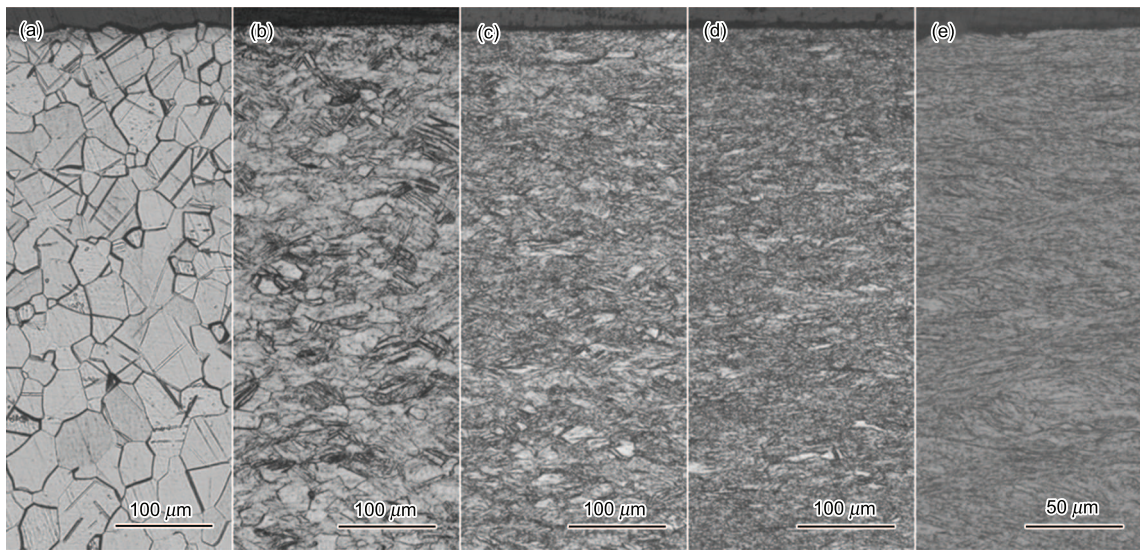


图 1 原始及经过不同压下量的异步轧制板材横截面的 OM 像

Fig.1 Cross-sectional OM images of the original sheet (a) and the sheet after asymmetric rolling for 21% (b), 42% (c), 63% (d) and 83% (e) reductions

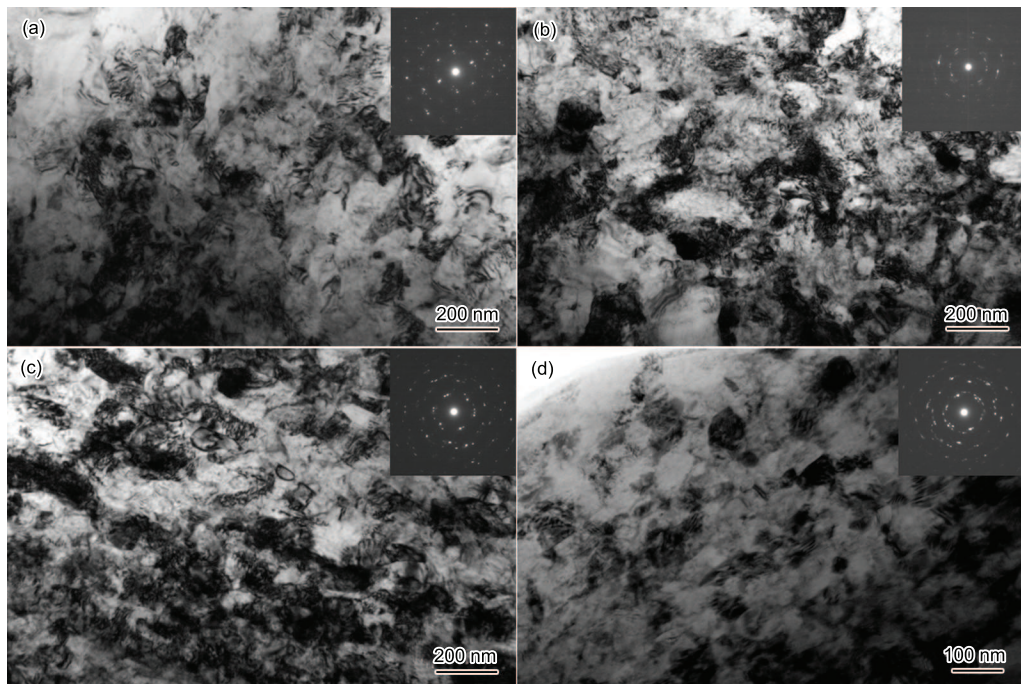


图 2 异步轧制过程中板材表面的 TEM 像和对应的 SAED 谱

Fig.2 TEM images (a—d) and corresponding SAED patterns (insets) of the top-surface layer of the sheets after asymmetric rolling for 21% (a), 42% (b), 63% (c) and 83% (d) reductions

的组织演变, 结果如图 3 所示. 与表面相比, 在距表面约 20 μm 深度, 晶粒尺寸有所增加, 介于 80—150 nm 之间, 对应 SAED 谱上衍射斑虽仍呈环状分布, 但已变得离散, 表明显微组织的取向差已减小 (图 3a). 在距表面约 40 μm 深度, 显微组织由尺寸介于 100—300 nm 的亚微晶组成, SAED 谱上衍射斑进一步离散 (图 3b). 随着距表面深度继续增加至约 60 μm 时, 显微组织仍以亚微晶为主, 同时存在一些位错胞, 与 40 μm 深度组织相比, 亚微晶/位错胞的尺寸及 SAED 谱变化不大 (图 3c).

2.3 硬度沿深度的变化

经过不同压下量的异步轧制后, 板材深度方向硬度的变化如图 4 所示. 当压下量为 21% 时, 表面硬度最高, 随着深度增加, 硬度逐渐下降, 并在距表面约 30 μm 深度趋于恒定. 随着压下量的继续增加, 心部硬度增大并逐渐趋于恒定值, 而表面硬度则持续升高, 同时梯度层的厚度增大, 至 83% 压下量时, 梯度层的厚度约为 40 μm .

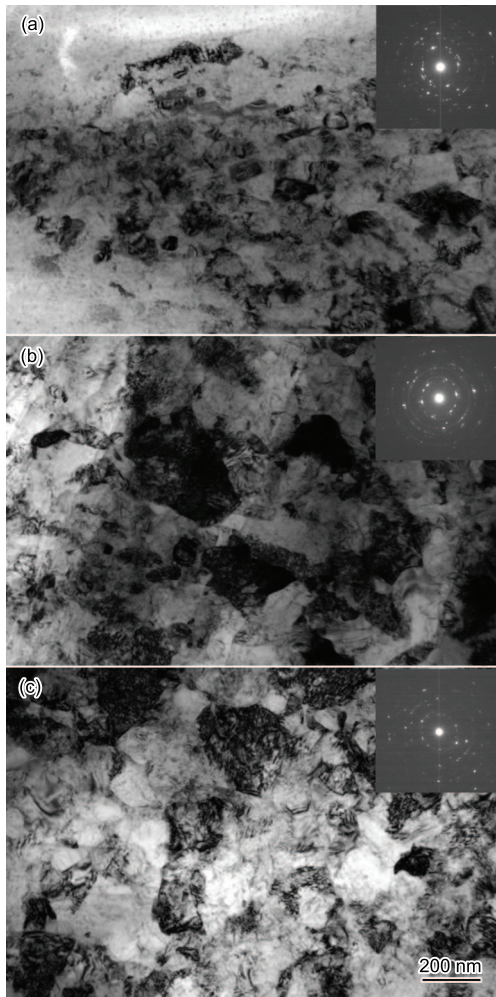


图 3 压下量为 83% 时异步轧制板材距表面不同深度组织的 TEM 像和对应的 SAED 谱

Fig.3 TEM images (a—c) and corresponding SAED patterns (insets) of the microstructures at about 20 μm (a), 40 μm (b) and 60 μm (c) depths of the sample after asymmetric rolling for 83% reductions

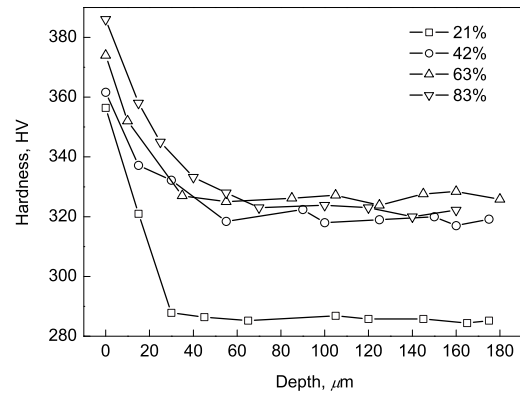


图 4 经过不同压下量的异步轧制板材的硬度沿深度的变化

Fig.4 Variation of hardness along the depth of the sheets after asymmetric rolling for different reductions

3 分析与讨论

异步轧制下, 板材表面形成了纳米晶组织, 并沿深度方向形成了梯度结构, 证明利用异步轧制使金属板材在轧制过程中实现表面纳米化是可行的. 与弹丸喷射方式相比, 异步轧制的加载方式较复杂, 以下对外力的作用和影响及由此而决定的微观变形方式、纳米化行为和表面梯度层的形成过程等作以分析.

3.1 外力构成及其作用

轧制方式下, 作用于板材上的外力包括垂直于板面的轧制力 (正压力) 和平行于板面 (由轧辊与板面之间产生) 的摩擦力. 其中, 轧制力主要使板材发生整体塑性变形, 无法提供位错密度剧增所需的局部变形, 因此, 由轧制力引起的板材整体晶粒细化有限 (微米量级); 摩擦力主要作用于板材的表面附近, 具有在板材表面诱发强烈塑性变形并实现纳米化的潜力, 但这种潜力能否充分发挥与轧制方式有关.

同步轧制中, 轧辊转速相同, 轧板上下面的中性点在一个中立面上, 在板材和轧辊开始接触的入口处与中立面之间, 因板材金属流速小于轧辊圆周速度, 板材上下表面的摩擦力均指向中立面方向; 而在中立面与板材和轧辊脱离接触的出口处之间, 因板材金属流速大于轧辊圆周速度, 板材上下表面的摩擦力亦指向中立面方向. 这样在一个道次的轧制中, 板材中立面两侧的表面会受到方向刚好相反的摩擦力作用. 异步轧制中, 板材表面摩擦力的分布如图 5 所示. 假定上部轧辊为慢速辊, 下部辊为快速辊, 由于上下轧辊的转速不同, 轧板上下面的中性点 P_1 和 P_2 并不在一个中立面上, 这样就会在 2 个中立面之间形成一个搓轧区, 其中搓轧区以外区域 (即入口处与 P_1 及 P_2 与出口处之间) 摩擦力的作用方向与同步轧制相同, 而搓轧区内板材上下表面的摩擦力方向正好相反, 从而在板材的上下表面形成了剪切力. 研究^[18,19]表明, 剪切力在板面附近引起的有效应变远大于摩擦力, 且其作用主要集中在表面附近. 因此, 只要适当增加轧制道次, 并改变不同道次

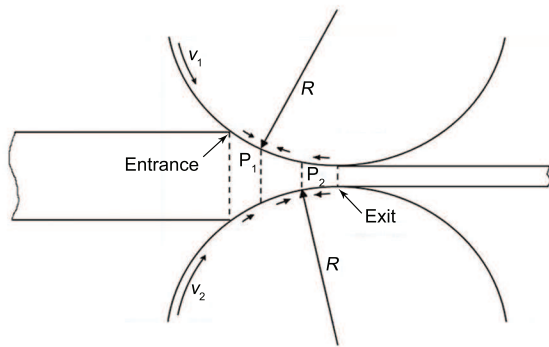


图 5 异步轧制过程中板材表面摩擦力和剪切力的分布

Fig.5 Schematic illustration showing the distribution of friction and shear stress between the sheet and the rolls in the asymmetric rolling process (R —radius of the rollers, v_1 , v_2 and P_1 , P_2 —circumferential velocities and neutral points of upper and lower rollers, respectively)

之间的轧制方向,即可满足表面纳米化对加载方式的局部性、往复性和多方向性的要求。

3.2 微观变形方式与表面纳米化的特点

异步轧制板材表面纳米晶的形成过程可归纳如下:在轧制道次和压下量(21%)均较小时,表面经过往复强烈塑性变形而形成了高密度的位错,当位错密度达到一定程度时,发生了湮灭和重组,形成了亚微米尺度的位错胞。因多晶材料的晶粒取向不同,在外力作用下可以开动的滑移系数目也不同,从而造成位错密度的差异,由于晶粒细化是通过位错运动实现的,其中具有多滑移系开动的取向的晶粒将发生优先细化^[14],形成亚微晶,因此,轧制初期表面显微组织为具有小角度取向差的位错胞/亚微晶(图 2a)。随着轧制道次和压下量的增加,位错密度继续增大,位错的滑移、湮灭和重组一方面使位错胞转变为取向差持续增大的亚微晶,另一方面会使位错的演变在已细化的晶粒内部发生,使晶粒进一步细化,因此,显微组织虽然仍为位错胞/亚微晶,但其尺寸已明显减小,并开始出现纳米晶,同时取向差则不断增大(图 2b 和 c)。最终在多道次和大压下量下,板材表面形成了等轴状、具有中等到大角度晶界的纳米晶组织(图 2d)。

异步轧制板材表面纳米晶的形成过程与弹丸喷射纯 Ti 晶粒尺寸相近的组织基本相同^[20],不同之处主要在两个方面,其一是在异步轧制板材表面未出现机械孪生,而在弹丸喷射纯 Ti 的深层却出现了,这种差异主要可归因于二者变形条件的不同。弹丸喷射纯 Ti 机械孪生发生条件是:晶粒尺寸较大、应变量和应变速率均较小、变形约束较大的深层,而异步轧制板材表面对应的条件是:在轧制初期就因剧烈的位错运动和演变而发生了显著的晶粒细化、表面应变量和开始时较小但应变速率却一直较大、表面变形约束较小而滑移易于进行,由此可见,异步轧制板材表面并不具备发生机械孪生的条件,只有板材深层在轧

制初期具备机械孪生发生的条件(图 1b)。其二是晶界由小角度向大角度转变的过程较慢,例如,当晶粒细化至纳米量级时,弹丸喷射纯 Ti 对应的 SAED 谱为均匀分布的衍射环,而异步轧制板材表面为呈环状分布的衍射斑。这种差异与外力作用方式有关,弹丸喷射方式下,弹丸以高频率与金属表面发生随机碰撞,由此而引起的高频率、多方向往复塑性变形有利于大角度晶界的形成;而在异步轧制方式下,尽管相邻道次之间改变轧制方向有助于不同方向塑性变形的发生,但因轧制道次有限,且剪切力作用方向的改变也只是在轧制方向上,因此,其诱发的塑性变形的多方向性与弹丸喷射方式相比并不充分。

3.3 表面梯度层的形成过程

经过异步轧制后,板材表面附近的微结构和硬度均呈现梯度变化。尽管单相材料表面纳米化处理引起的硬度增加可能源于晶粒细化和加工硬化 2 种效应,但大量研究^[5,10,11]已经证明,在纳米到微米级范围内的晶粒尺寸与硬度之间符合 Hall-Petch 关系,因此,由深度方向硬度的变化可研究梯度结构层的形成过程。

根据图 4 硬度曲线的变化特点,可将异步轧制板材分成 2 部分,即硬度基本相同的心部和硬度逐渐减小的表面梯度层。板材心部代表着轧制力作用下板材整体发生的变化。轧制初期,心部硬度随着压下量的增加而增大,这主要是由于轧制力使板材发生了整体均匀塑性变形,从而诱发晶粒细化和加工硬化;由于轧制力较大,易使位错发生长距离滑移并在晶界处湮灭,位错密度难以不断增加并使晶粒发生进一步细化,同时,因位错滑移受阻而产生的加工硬化达到一定程度时,会引起新滑移系的开动,因此,当压下量达到一定程度时,心部硬度趋于恒定。

表面梯度层同时受轧制力和剪切力的作用,其中轧制力引起的变化与心部相同,而剪切力会在此基础上引起进一步变化。由于搓轧区上剪切力沿深度方向逐渐减小,由其引起的微结构和硬度也呈现出梯度变化。由图 4 可以看出,表面梯度层形成于轧制初期,厚度约为 30 μm ;随着轧制道次和压下量的增加,表面梯度层的厚度逐渐增大,在压下量为 83% 时达到约 40 μm 。在表面梯度层内,表面硬度随着压下量的增加而不断增大,这主要是由于在往复的、变换轧制方向的剪切力的作用下表面晶粒尺寸持续减小所致(图 2);硬度沿深度的下降总是伴随着晶粒尺寸的不断增大(图 2d 和 3);当硬度沿深度趋于恒定时(例如异步轧制压下量为 83% 时,板材由 40 μm 到 60 μm 深度),晶粒尺寸也基本相同,只是具有明显衬度的大角度晶界有所减少(图 3b 和 c)。由此可见,硬度变化与晶粒尺寸之间有着密切的对应关系。

4 结论

(1) 经过速比 1.31,道次 20 次,总压下量 83%,相邻道次变换轧制方向的异步轧制后,工业纯 Ti 表面形成了

等轴状、尺寸介于 30—60 nm 的纳米晶组织, 证明异步轧制可以使大尺寸金属板材在轧制过程中实现表面纳米化。

(2) 异步轧制板材表面纳米晶的形成过程为: 在外力的反复作用下, 位错密度升高, 并通过滑移、湮灭和重组形成了亚微米尺度的位错胞/亚微晶; 随着轧制道次和压下量的增加, 高密度位错重复上述过程使晶粒尺寸不断减小、取向差持续增大, 最终形成等轴状、具有中等到大角度晶界的纳米晶组织。

(3) 表面梯度层在轧制初期形成, 随着压下量的增加, 表面梯度层的厚度逐渐增大, 压下量为 83% 时达到约 40 μm , 表面梯度层内硬度与晶粒尺寸的变化密切相关。

参考文献

- [1] Lu K, Lu J. *Mater Sci Eng*, 2004; A375-377: 38
- [2] Liu G, Wang S C, Lou X F, Lu J, Lu K. *Scr Mater*, 2001; 44: 1791
- [3] Umemoto M, Todaka Y, Tsuchiya K. *Mater Trans*, 2003; 44: 1488
- [4] Xiong T Y, Liu Z W, Li Z C. *Mater Rev*, 2003; 17: 69
(熊天英, 刘志文, 李智超. 材料导报, 2003; 17: 69)
- [5] Wang T, Wang D P, Liu G, Gong B M, Song N S. *Appl Surf Sci*, 2008; 255: 1829
- [6] Wu X, Tao N, Hong Y, Xu B, Lu J, Lu K. *Acta Mater*, 2002; 50: 2075
- [7] Zhang H W, Hei Z K, Liu G, Lu J, Lu K. *Acta Mater*, 2003; 51: 1871
- [8] Wang K, Tao N R, Liu G, Lu J, Lu K. *Acta Mater*, 2006; 54: 5281
- [9] Zhou L, Liu G, Ma X L, Lu J, Lu K. *Acta Mater*, 2008; 56: 78
- [10] Yong X P, Liu G, Lu J, Lu K. *J Mater Sci Technol*, 2003; 19: 1
- [11] Roland T, Retraint D, Lu J, Lu K. *Scr Mater*, 2006; 54: 1949
- [12] Prakash N A, Gnanamoorthy R, Kamaraj M. *Mater Sci Eng*, 2010; B168: 176
- [13] Lü A Q, Zhang Y, Li Y, Liu G, Liu C M. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 271
(吕爱强, 张洋, 李瑛, 刘刚, 刘春明. 金属学报, 2005; 41: 271)
- [14] Liu G, Mo C G, Wu B L, Zuo L. *Iron Steel*, 2011; 46: 70
(刘刚, 莫成刚, 武保林, 左良. 钢铁, 2011; 46: 70)
- [15] Mousavi S A A A, Ebrahimi S M, Madoliat R. *J Mater Process Technol*, 2007; 187-188: 725
- [16] Jiang J H, Ding Y, Zuo F Q, Shan A D. *Scr Mater*, 2009; 60: 905
- [17] Kim W J, Yoo S J, Jeong H T, Kim D M, Choe B H, Lee J B. *Scr Mater*, 2011; 64: 49
- [18] Ji Y H, Park J J, Kim W J. *Mater Sci Eng*, 2007; A454-455: 570
- [19] Ji Y H, Park J J. *Mater Sci Eng*, 2008; A485: 299
- [20] Zhu K Y, Vassel A, Brisset F, Lu K, Lu J. *Acta Mater*, 2004; 52: 4101

(责任编辑: 肖素红)