

高压扭转变形对纯 W 再结晶行为的影响

李萍, 林泉, 薛克敏, 孙大智, 甘国强, 吴玉程

(合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

摘要: 在较低温度条件下完成了难熔金属烧结纯 W 高压扭转实验, 通过改变扭转圈数, 利用 EBSD、XRD、DSC 等多种检测与计算方法分析了高压扭转变形纯 W 在后续加热过程中再结晶组织及行为的变化。结果表明: 高压扭转变形后, 纯钨组织的形变储能增大, 激活能降低, 但变形后组织的再结晶温度仍处于高值。DSC 测试后, 原始烧结组织发生明显的晶粒长大情况, 而由高压扭转法(HPT)变形产生的细晶钨再结晶组织仍较为细小, 平均晶粒尺寸为 4~6 μm , 且随着扭转圈数增大晶粒尺寸未发生明显变化, 变形组织的热稳定性较好。

关键词: 纯 W; 高压扭转; 再结晶行为; 热稳定性

中图分类号: TG311

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)05-1677-05

难熔金属钨凭借其高熔点、良好的化学稳定性及优异的高温强热性能、耐辐照等综合优势, 广泛应用于医疗器械、航空航天以及国防军工等领域, 并被认为是极具前景的面向等离子体材料^[1-4]。由于新时代钨材料常用于高温恶劣环境中, 故对于其热稳定性提出了更高的要求。而工业上常采用粉末冶金方法制备钨材料, 易导致钨内部产生孔隙和杂质从而使钨的塑性降低, 且由于烧结温度较高, 材料易发生高温氧化和组织粗化, 传统塑性变形如轧制, 不能充分改善成分偏析、细化晶粒等, 高温力学性能差, 严重阻碍了高性能钨的制备和应用。

研究表明, 超细晶钨具有低的韧脆转变温度、高的强韧性以及良好的高温力学性能和抗热冲击性能等^[5]。高压扭转法 (high pressure torsion, HPT) 作为制备超细晶材料的典型大塑性变形 (severe plastic deformation, SPD) 工艺, 通过施加轴向高静水压力和切向剧烈剪切变形, 在较低的变形温度下使组织发生明显细化, 材料性能显著提升。对于难熔金属材料高压扭转工艺, 国外学者研究较多, 目前已成功在较低温度条件下制备出超高强度的超细晶/纳米晶钨, 但研究方向多集中在变形后组织观察和性能测试等方面^[5-7]。Q. Wei 等^[8]采用高压扭转工艺在 500 $^{\circ}\text{C}$ 条件下成功制备出超高强度的纳米晶钨, 变形后得到宽度约为 100 nm 的长轴状组织, 晶界以清晰且形状不规则的高能非平衡大角度晶界为主, 且纳米晶钨的动态压缩强度高于准静态压缩强度。A. V. Ganeev 等^[9]对粗晶钨进行了

900 $^{\circ}\text{C}$ 等通道转角挤压 (equal-channel angular pressing, ECAP) 复合 450 $^{\circ}\text{C}$ HPT 实验, 变形后晶粒尺寸由 70 μm 显著细化至 700 nm, 晶界附近因聚集大量位错而表现出非平衡特性, 大角度晶界比例明显提高, 经 HPT 变形后 ECAP 试样的显微硬度由 5.6 GPa 提高至 9.7 GPa。在此基础上, 国内学者也多采用剧烈变形纯钨进行不同工艺参数下的组织观察和性能测试, 研究了高压扭转工艺对纯钨组织细化和性能提升的影响。目前, 对于难熔金属在高压扭转变形后的高温热稳定性仍缺少深入而系统的研究。

本研究通过对比 DSC 实验前后不同扭转圈数条件下试样的显微组织, 计算试样内部储能和激活能, 分析高压扭转变形过程中纯 W 再结晶行为, 探讨 HPT 变形对纯钨组织热稳定性的影响。

1 实验

实验原材料选用纯度为 99.95%、相对密度为 97.3% 的工业烧态纯钨, 化学成分 (质量分数) 为: W>99.95%, O<0.04%, C<0.003%, Mo<0.003%, P<0.0008%, S<0.00045%, 其余<0.041%。平均晶粒尺寸为 65.5 μm 。试验在 RZU200HF 高压扭转专用液压机上进行, 简易工艺原理如图 1 所示。

上下模采用高韧 ZK30UF 硬质合金压砧, 试验前将 $\Phi 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的圆片形烧结钨紧密配合在 304 不锈钢包套中, 其内外径及高度分别为 10、16 和 2 mm。采用千分表校正模具水平度和同轴度, 随后将坯料和

收稿日期: 2018-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51675154); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-13-0765); 国际热核聚变实验堆 (ITER) 计划专项 (2014GB121000)

作者简介: 李萍, 女, 1973 年生, 博士, 教授, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009, 电话: 0551-62901368, E-mail: li_ping@hfut.edu.cn

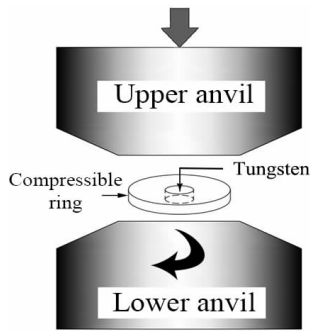


图 1 高压扭转工艺原理

Fig.1 Schematic illustration of HPT processing for tungsten

模具分别加热至 550 和 350 °C，坯料置于下压砧中心后上压砧下行，直至与坯料接触并达到预设压力 1.5 GPa 后下压砧以 1 r/min 角速度开始旋转从而施加扭矩，在扭转过程中保持压力示数恒定，分别扭转 1、2、5 圈。

图 2 为 HPT 实验前后试样，中心为烧结钨，外部为起限制作用的 304L 不锈钢，实验后钨试样尺寸约为 $\Phi 14$ mm，考虑实验结果准确性，切割中间 $\Phi 10$ mm 圆片作为分析试样。分别采用 JSM-7001F 型扫描电镜、D/MAX2500VL/PC 型 X 射线衍射仪分析试样变形前后微观组织及结构变化，并利用耐驰 STA449F3 型同步热分析仪进行 DSC-TG 测试，探究其高温热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 显微组织分析

图 3 为变形前后显微组织 EBSD 形貌，观测位置距试样中心 3 mm。由图可知，初始烧结钨试样晶粒较为粗大，且存在明显的组织不均匀现象；经高压扭转变形后，组织被剪切破碎而明显细化，且变形过程中

晶粒被拉长，呈现一定的取向性，HPT 变形 5 圈后，整个区域内组织较为均匀，大部分晶粒呈等轴状，平均晶粒尺寸 0.92 μm 。

2.2 再结晶行为分析

图 4 为不同扭转圈数条件下纯钨组织的 DSC 曲线，升温速率均为 20 °C/min。可以发现，纯钨组织的 DSC 曲线在 1200~1400 °C 温度区间均存在 2 个吸热峰和 1 个放热峰。由于吸热过程一般包括晶体的熔融、晶型转变、吸热反应等，结合峰值所处温度，分析认为尽管加热过程中通入 Ar 保护，但气体氛围中仍残留极少量空气，纯钨在 600 °C 以上时易发生氧化，第 1 个吸热峰（约 1325 °C）可能为四价氧化物（ WO_2 ）的挥发引起；第 2 个吸热峰在 1350~1370 °C 温度区间内出现，分析认为可能与 WO_2 发生歧化反应生成 W 和 $\text{WO}_{2.72}$ 有关^[10]；图中标出唯一的放热峰温度约为 1340 °C，对于纯钨材料而言，其再结晶温度区间为 1200~1400 °C，因此考虑其对应位置为纯钨组织的再结晶温度。

对比分析图 4 可知，HPT 变形后纯钨的再结晶温度较烧结体材料有小幅降低，但随着扭转圈数的增大，变形组织的再结晶温度基本稳定。由于金属在塑性变形时消耗的能量会有一小部分以弹性应变和组织中晶

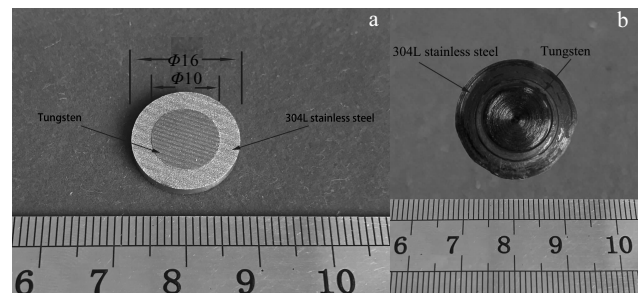


图 2 高压扭转前后试样

Fig.2 Sample before (a) and after (b) HPT processing

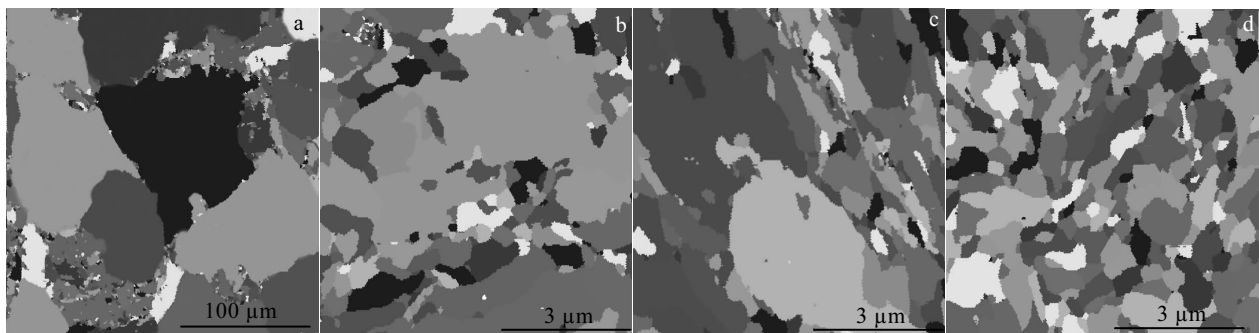


图 3 不同扭转圈数下纯钨显微组织形貌

Fig.3 Grain morphologies of pure W under different turns: (a) sintered W, (b) $N=1$ turn, (c) $N=2$ turn, and (d) $N=5$ turn

体缺陷的形式储存起来，在加热过程中，原子具备足够的活动能力后，能量高的原子会向能量较低的平衡位置迁移，使内应力得以松弛，储存能也逐渐释放。且 HPT 变形过程会引入晶格畸变，影响晶界上的杂质浓度，导致晶体对原子的束缚作用发生改变，必将影响原子的扩散行为，从而导致变形组织再结晶激活能的变化，所以储存能的降低是再结晶的驱动力，而激活能是组织发生再结晶所需克服的能垒。由此可知，HPT 变形后纯钨组织的再结晶温度降低受到形变储存能和激活能影响。

2.3 形变储存能及激活能分析

研究表明^[11]，点缺陷的动态恢复能力较强，在较低的变形温度下剧烈塑性变形并不会明显提高材料的空位浓度，因此本研究忽略点缺陷浓度变化对形变储存能的影响。相关文献^[12]指出，晶粒或亚晶内部位错形成的储存能可由公式（1）进行计算：

$$E_d = Gb^2 \frac{\rho}{4\pi k} \ln\left((b\sqrt{\rho})^{-1}\right) \quad (1)$$

式中， G 为剪切模量，对纯钨材料为 160 GPa^[13]， b 为柏氏矢量，由晶格常数计算得 2.745×10^{-10} m； ρ 为单位体积位错密度，根据 XRD 图谱得到衍射峰参数，利用 Cauchy-Gaussian 公式建立微观应变与位错密度的关系，得到变形前后组织内部位错密度，具体数值如表 1 所示； k 为 1 和 $1-\nu$ 的算术平均值， ν 为泊松比， k 取 0.86。

储存在每单位体积晶界及亚晶界上的能量可表示为单位面积平均晶界能 γ 与每单位体积内晶界面积 S_v 的乘积（ $S_v=3/D_e$ ， D_e 为取向差分布内的等效圆直径，代表晶粒尺寸），如公式（2）^[14]所示：

$$E_b = S_v \bar{\gamma} = \frac{3\bar{\gamma}}{D_e} \quad (2)$$

平均单位面积晶界能 $\bar{\gamma}$ 为不同取向差晶粒的晶界能 $\gamma(\theta)$ 和取向差角 θ 所占比例 $f(\theta)$ 乘积之和，考虑到 EBSD 观测晶粒取向差在 $3.575^\circ \leq \theta \leq 63.425^\circ$ 范围内分布，可以通过公式（3）和（4）进行计算：

$$\bar{\gamma} = \sum_{3.575}^{63.425} [\gamma(\theta)f(\theta)] \quad (3)$$

$$\gamma(\theta) = \begin{cases} \gamma\left(\frac{\theta}{\theta_m}\right) \left[1 - \ln\left(\frac{\theta}{\theta_m}\right)\right] & \theta \leq \theta_m \\ \gamma_m & \theta > \theta_m \end{cases} \quad (4)$$

式中， θ_m 表示取向差超过该值的晶界单位面积的能量是独立于取向差的，取 $\theta_m=15^\circ$ ， γ_m 为钨的大角度晶界能^[15]，取 1.088 J/m^2 ，通过 EBSD 测得晶界角度分布如图 5 所示。

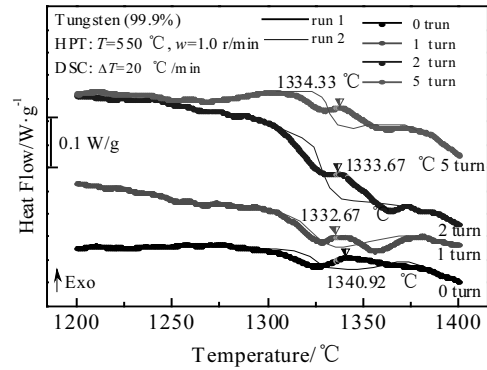


图 4 不同扭转圈数下纯钨的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of pure tungsten under different turns

表 1 不同扭转圈数下纯钨的晶粒尺寸及位错密度

Table 1 Grain size and dislocation density of pure tungsten under different turns

Numbers of revolutions	Sintered	N=1	N=2	N=5
Grain size/ μm	65.45	2.32	1.31	0.92
Dislocation density, $\rho/\times 10^{14} \text{ m}^{-2}$	1.43	3.25	3.77	3.82

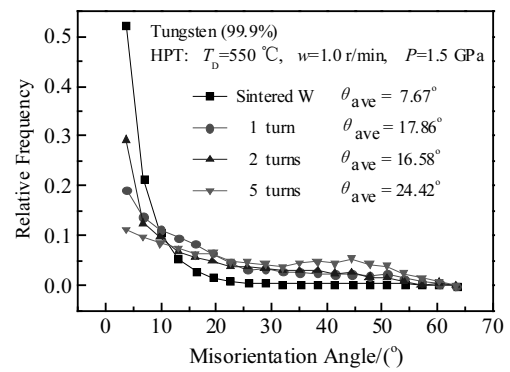


图 5 不同扭转圈数下纯钨的晶界角度分布

Fig.5 Grain boundary misorientation of pure W under different turns

结合纯钨原子质量为 183.85 g/mol，密度为 19.3 g/cm^3 ，可将 E_b 和 E_d 转化为摩尔体积储存能，计算得到高压扭转变形前后纯钨组织中摩尔体积位错存储在晶粒、亚晶及晶界上的能量如图 6 所示。由图中数据可知，烧结钨材料经过 HPT 变形后，组织的形变储存能显著增大。同时，随着扭转圈数增加，总储存能也进一步增大，但晶粒和亚晶内部储存能提升幅度相对较小，主要增长点由晶界储存能提供。

分析认为, 纯钨形变储存能的增大主要来自于变形后保留在晶粒或亚晶内部的高密度位错结构, 由于变形温度较低、变形时间较短以及间隙原子的强钉扎作用, 位错的运动受到限制, 导致大量非平衡位错结构得以保留, 形变储存能增大。同时, 随着扭转圈数增加, 晶粒内部储存能增长逐渐趋于饱和, 此时晶粒细化程度进一步加强, 晶界面积增大, 能量主要保存在晶界中, 导致总储存能增大。

为进一步分析激活能变化情况, 分别对原始试样和 HPT 变形 5 圈试样进行 20, 40 °C/min 两种加热速率 DSC 实验。文献表明^[16], 再结晶激活能与升温速率的关系可通过 Kissinger 公式进行描述:

$$\ln\left(\frac{V}{T_p^2}\right) = A - \frac{\Delta G}{RT_p} \quad (5)$$

式中, ΔG 为再结晶激活能; V 为加热速率; T_p 为放热峰峰值的热力学温度; A 为不随温度变化的常数; R 为理想气体常数, 取 $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

经计算, 原始烧结钨的再结晶激活能为 638.5 kJ/mol , 经 5 圈高压扭转变形后, 纯钨的再结晶激活能降低至

435.7 kJ/mol , 激活能的减小对应了图 4 HPT 变形后再结晶峰值温度的降低。根据相关文献介绍^[4,17], 原始烧结钨的再结晶激活能接近纯钨的自扩散激活能为 $502\sim 628 \text{ kJ/mol}$, 纯钨的晶界扩散激活能为 $377\sim 460 \text{ kJ/mol}$, 在大塑性变形条件下, 材料的再结晶激活能 ΔG 与自扩散激活能 Q_{sd} 及晶界扩散激活能 Q_{gb} 满足公式 (6), 而计算所得变形后纯钨的再结晶激活能近似满足该关系。

$$\Delta G \approx \frac{1}{2}(Q_{sd} + Q_{gb}) \quad (6)$$

分析认为, 纯钨再结晶激活能的变化反映了材料再结晶行为由原子自扩散转变为晶界扩散和原子自扩散共同作用, 同时也是再结晶过程中晶界长程迁移向短程迁移的体现。

2.4 再结晶组织分析

不同扭转圈数下 DSC 测试后的再结晶组织如图 7 所示。由图可知, 烧结体纯钨经 DSC 后出现晶粒长大的情况, 平均晶粒尺寸约为 $80 \mu\text{m}$, 而 HPT 变形纯钨组织晶粒形状更加清晰、规整, 具有明显的等轴状特征, 再结晶晶粒尺寸为 $4\sim 6 \mu\text{m}$ 。且随着扭转圈数的增大, 再结晶组织并未出现明显长大的现象, 这与 DSC 曲线中再结晶温度结果相对应。

高压扭转纯钨组织加热至 1400 °C 后, 在高温环境和形变储存能的共同作用下, 变形组织中原子扩散和晶界迁移运动加剧, 组织内的非平衡大角度晶界通过吸收附近位错和空位向平衡晶界转变, 由高能亚稳态转变为低能稳定态, 晶界由不规则形态向平直完整形态过渡, 在上述过程中形变储存能显著释放, 大角度晶界通过短程迁移吸收周围的小角度晶界发生长大, 而变形组织中的位错亚结构通过重排、吞并, 演化为等轴状晶粒^[18]。

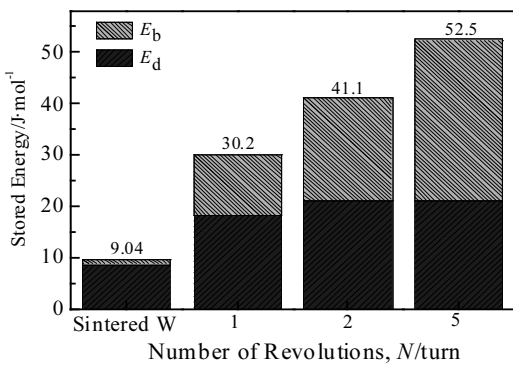


图 6 不同扭转圈数下纯钨的形变储存能

Fig.6 Stored energy of pure tungsten under different turns

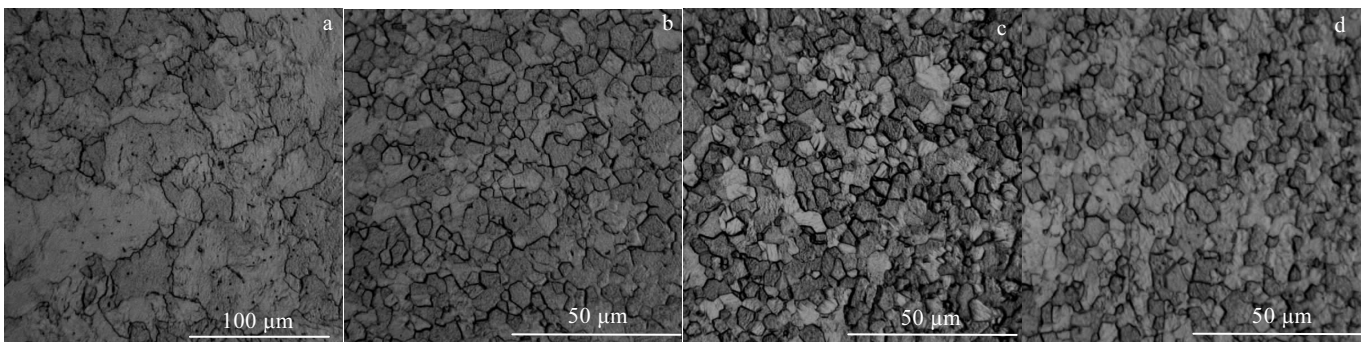


图 7 DSC 测试后的不同扭转圈数下纯钨的显微组织

Fig.7 Microstructure of pure tungsten under different turns after DSC testing: (a) sintered W, (b) $N=1$ turn, (c) $N=2$ turn, and (d) $N=5$ turn

分析认为, 根据 HPT 变形后试样的显微形貌特点, 晶界面积显著增大, 晶粒均匀细小, 且内部分布大量位错结构, 均存在进一步演化为再结晶晶粒的可能性。所以随着扭转圈数增大, 尽管变形后储存能升高, 再结晶激活能降低, 但同时激活组织内部小角度晶界吸收和位错亚结构演化所需的驱动力显著增大, 对应需要消耗的能量更多^[19], 即 HPT 变形组织热稳定性受到两种相互作用。一方面, 对比试样变形和 DSC 测试后组织形貌, 扭转圈数较大的试样晶粒尺寸增大程度也相对较大, 储存能和激活能的变化对其存在一定影响; 另一方面, 根据 DSC 曲线峰值结果, 再结晶温度并未出现明显降低, 且对应再结晶组织维持较细小的晶粒尺寸上限, 整体材料热稳定性基本保持不变。

3 结论

1) HPT 变形纯钨的再结晶温度仍处于高值, 再结晶组织晶粒尺寸为 4~6 μm , 组织的热稳定性较好。

2) HPT 变形后, 随着扭转圈数增大, 纯钨变形组织形变储存能增加, 再结晶激活能降低, 试样在加热过程中晶粒长大程度增大, 但再结晶温度并未出现明显降低, 整体组织的热稳定性基本保持不变。

参考文献 References

- [1] Roth J, Tsitron E, Loarte A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, S390-391: 1
- [2] Zhang Peng(张鹏), Zhu Qiang(朱强), Qin Heyong(秦鹤勇) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2014, 28(6): 27
- [3] Li Ping(李萍), Hua Rui(华睿), Xue Kemin(薛克敏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(2): 529
- [4] Alfonso A, Jensen D J, Luo G N *et al.* *Fusion Engineering & Design*[J], 2015, S98-99: 1924
- [5] Sabbaghianrad S, Kawasaki M, Langdon T G. *Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(22): 7789
- [6] Huang Y, Figueiredo R B, Baudin T *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2012, 14(11): 1018
- [7] Wang C T, Fox A G, Langdon T G. *Journal of Materials Science*[J], 2014, 49(19): 6558
- [8] Wei Q, Zhang H T, Schuster Be *et al.* *Acta Materialia*[J], 2006, 54(15): 4079
- [9] Ganeev A V, Islamgaliev R K, Valiev R Z. *The Physics of Metals and Metallography*[J], 2014, 115(2): 139
- [10] Wang Fazhan(王发展). *Tungsten Material and Processing* (钨材料及其加工)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008
- [11] Wu XL, Li B, Ma E. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 91(14): 881
- [12] Dai Qilei, Liang Zhifang, Wu Jianjun *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2014(5): 587
- [13] Han Yong(韩勇), Fan Jinglian(范景莲), Liu Tao(刘涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1273
- [14] Humphreys F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Second Edition*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2004
- [15] Feng Y X, Shang J X, Liu Z H *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2015, 357: 262
- [16] Yang Yurong(杨玉蓉), Liu Li(刘立), Yan Guoming(闫国民) *et al.* *Journal of Advances in Physical Chemistry*(物理化学进展)[J], 2015, 4(2): 19
- [17] Yamamoto M. *Materials Science & Engineering A*[J], 2008, 478(1-2): 221
- [18] Sakai T, Belyakov A, Kaibyshev R *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2014, 60: 130
- [19] Mathaudhu S N, deRosset A J, Hartwig K T *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 503(1-2): 28

Effect of High-Pressure Torsion on Recrystallization Behavior of Pure Tungsten

Li Ping, Lin Quan, Xue Kemin, Sun Dazhi, Gan Guoqiang, Wu Yucheng
(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The high-pressure torsion (HPT) deformation of sintered pure tungsten was carried out under low temperature condition. Recrystallization microstructures and behavior of pure W during the subsequent heating was analyzed under different torsion turns using a variety of detection and calculation methods such as EBSD, XRD and DSC. The results show that the deformation storage energy of pure W increases and the activation energy decreases after HPT deformation, but the recrystallization temperature is still high. Obvious grain growth occurs in the original sintered structure, while the recrystallized microstructure produced by HPT deformation is still small after DSC testing. The average grain size is about 4~6 μm . With the number of revolutions increasing, grain size does not change significantly and the deformed tissue is relatively stable.

Key words: pure tungsten; high-pressure torsion; recrystallization behavior; thermal stability

Corresponding author: Xue Kemin, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, Tel: 0086-551-62905110, E-mail: xuekm0721@sina.com