

电真空用冷轧钼薄板的晶粒取向与力学性能

周增林, 李 艳, 谢元锋, 惠志林, 何学良, 王 伏, 付霄荧

(有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407)

摘 要: 利用 EBSD 和金相分析了电真空用 0.5 mm 厚冷轧退火钼薄板的晶粒取向及显微组织, 并探讨其与力学性能的关联性。结果表明, 加工性能优异的钼薄板中晶粒取向分布相对较弱、较漫散, 主要包含 α 线和 γ 线织构, 其中 α 线织构的最大组分为旋转立方 $\{001\}\langle 110\rangle$, 并含有一定量 $\{112\}\langle 110\rangle$; 晶粒多为沿 RD 方向且平行轧面顺序排列的“扁云片”状; 有相对较少的 $\theta > 50^\circ$ 大角度晶界; 这使得 RD、TD 及 45° -RD 方向的屈服比和延伸率均较高, 延伸率各向异性较低, 强塑性匹配良好。

关键词: 钼; EBSD; 晶粒取向; 晶界取向差; 力学性能

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)08-2502-05

国民经济的迅猛发展使钼及其合金板带箔材在电子、电气、能源、军事、航空航天、核反应堆等高新技术领域的应用日益广泛, 对钼板带箔材产品的质量要求也从作为外围构件应用的外观性能如板型、表面质量、尺寸精度等, 延伸提高到作为功能器件应用的力学性能、加工工艺性能等^[1-3]。其中, 冷轧钼薄板因具有优良的导电、导热、耐腐蚀及高温力学性能而得以应用于电真空、电光源行业, 一般经冲裁、冲压、旋压、折弯等成形加工后制成杯型、U 型、深波浪形等特殊形状, 作为大功率发射阳极、栅极支架、行波管高频慢波结构环圈、闸流管电极等加以应用。器件复杂、特殊的形状以及短小轻薄的发展趋势对冷轧钼薄板的力学性能、工艺性能等提出了更高的要求。

目前, 国内外研究者关于冷轧钼薄板的研究工作, 多数集中在粉冶制坯、轧制、退火等生产工艺对组织和织构的影响^[4-7], 特别是过程中织构的演变^[8-10]; 而对于板材中晶粒取向及晶界取向差分布、显微组织与性能之间对应关系的研究和讨论相对较少^[11]。关于体心立方 (body-centered cubic, bcc) 金属这方面的研究较多, 但多针对无间隙原子钢 (interstitial-free steel, IF)、低碳钢材料^[12-14]。针对加工性能迥异的两批次 0.5 mm 厚电真空器件用冷轧钼薄板, 本研究采用 EBSD、室温拉伸试验手段进行了织构组分及强度、显微组织、晶界取向差分布与力学性能的分析, 明确加工工艺性能优良的钼薄板在晶粒取向、显微组织方面的特征, 分析讨论织构

组分及晶界取向差分布对性能的影响。

1 实 验

实验原料为加工性能不同的两批次 0.5 mm 厚退火态冷轧钼薄板, 分别以 A、B 标记。其中, A 组板材采用温轧阶段交叉轧制工艺获得, 在器件制备的加工过程中表现出优良的工艺和保型性能, 具有对冲裁、冲压、引伸、折弯等工艺较强的适应能力; B 组板材采用单向轧制工艺制得, 加工性能表现为较多断裂、开裂, 特别是 45° 开裂较多见, 良品率低。

分别从 0.5 mm 钼薄板上线切割切取 5 mm×10 mm 的 EBSD 和金相样品, 经砂纸打磨至 2000#, 再机械磨抛至表面光亮, 最后以 2% NaOH (质量分数) 水溶液进行电压 5~15 V、时间 10~20 s 的电解抛光。采用配置 EBSD 探头的场发射环境扫描电镜 (FEI QUAN FEG 450) 和 HKL-Channel 5 数据处理系统进行取向成像分析, 设置扫描步长 0.1 μm , 扫描区域 30 μm ×80 μm 。文中的 A_s 、 B_s 及 A_c 、 B_c 分别为 A、B 样品表面和中心部位的分析结果。以 10% NaOH+10% Fe(KCN)₃ (质量分数) 的水溶液浸蚀后, 采用金相显微镜 (Zeiss Axiovision 200 MAT) 观察样品冷轧截面和表面的显微组织。

采用线切割切取标准室温拉伸试样, 分别沿轧制方向 (RD, rolling direction, 0°)、垂直轧向 (TD, transverse direction, 90°)、 45° 方向 (45° -RD, 相对于轧向), 3 个方向各取 3 个试样。采用电子万能试验机

收稿日期: 2018-08-18

基金项目: 国家重点研发计划专项项目 (2017YFB0306000); 民口配套科研项目 (2017-104)

作者简介: 周增林, 男, 1980 年生, 博士, 教授, 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407, 电话: 010-60662616, E-mail: zhouzenglin@grinm.com

(CSS44300) 分别进行 3 个方向的抗拉强度 R_m 、屈服强度 R_p 、延伸率 A_{15} 的力学性能测试，每个方向均以 3 个试样的测试结果求取平均值 \bar{R}_m 、 \bar{R}_p 和 \bar{A}_{15} 。

2 结果与讨论

2.1 钼薄板的组织及强度分布

烧结态钼板坯经历大变形量的热/温/冷轧制塑性变形及退火过程后得到钼板带箔材。在大变形量条件下，钼的塑性变形同时涉及到晶间和晶内变形机制；晶间变形机制包括晶粒的转动与晶间滑动、扩散，晶内变形机制包括滑移、孪生、形成亚结构及其转动^[15]。因此，除在每个晶粒内可能出现滑移和孪晶等组织特征以外，晶粒的形状和尺寸明显改变，形成亚结构，出现变形组织。这些取向变化交互作用，共同影响着钼板带箔材的力学性能及工艺性能。

如图 1 所示^[11]，bcc 金属中出现的轧制组织主要包括 α 线织构 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 、 $\{112\}\langle 110 \rangle$ 和 γ 线织构 $\{111\}\langle 110 \rangle$ 、 $\{111\}\langle 112 \rangle$ 等。有文献^[14,16]报道，高强度的 γ 线织构组分通常对于 bcc 结构金属优良的深冲性能非常重要，较高的 γ/α 值对应好的深冲性能；该论断是基于冷轧低碳钢得出的，适用于大部分 bcc 结构金属，其前提是材料的间隙原子杂质含量要低。但是本实验的结果（见表 1）表明工艺性能较差的 B 组板材无论表面还是可以代表轧板整体的中心部位组织的 γ/α 值都相对较高，与这个观点并不吻合。其原因可能在于粉末冶金变形钼薄板中较高含量间隙杂质原子的存在（C、O 含量（质量分数）为 0.005% 和 0.007%）改变了 γ 线织构的作用和影响。对于钼这种力学性能对杂质含量敏感的材料来说，由于其平行于 (111) 轧面的晶粒具有较高的间隙原子溶解度，使大量的杂质偏

表 1 钼薄板样品中各织构组分比例

Sample	α -fiber content/vol%	γ -fiber content/vol%	γ/α
A _s	56.2	4.4	0.08
A _c	64.4	21.4	0.33
B _s	50.8	24.4	0.48
B _c	65.9	29.4	0.45

聚到(111)轧面上，从而极大地影响了平行于(111)轧面的晶粒表面结合能^[17]。这种杂质元素在 γ 线织构中偏聚的特性可能会使具有高 γ 线织构组分的 B 组钼材表现出相对较差的加工性能。

同时，对比表 1 中 2 类织构在样品表面和中心部位的含量可以看出，A、B 2 组样品表面的 α 线织构和 γ 线织构较之于样品中心都较弱，尤其是 A 样品表面的 γ 线织构含量远低于中心水平；且无法确定是否含有剪切织构成分。因此，具体到特定的织构组分，对样品表面和中心进行了进一步的 EBSD 织构组分含量解析，结果如图 2 所示。

相对于 B 组钼薄板材，工艺性能较好的 A 板材表现出的特征如下：

(1) 除 $\{112\}\langle 110 \rangle$ 组分外，A 样品表面和中心的剪切织构 $\{112\}\langle 111 \rangle$ 、立方织构 $\{001\}\langle 100 \rangle$ 、旋转立方织构 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 和 γ 线织构 $\{111\}\langle 110 \rangle$ 、 $\{111\}\langle 112 \rangle$ 组分的含量基本都低于 B 样品。也就是说，A 样品中的织构总体相对较弱。这一点，从表 1 数据也可看出。

(2) 关于织构中的最大含量组分，A 样品表面为 $\{112\}\langle 110 \rangle$ ，中心为旋转立方 $\{001\}\langle 110 \rangle$ ；B 样品表面和中心均为 $\{001\}\langle 110 \rangle$ ；但 A 样品 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 含量明显低于 B 样品。由于旋转立方织构组分会引起板平面上的力学性能各向异性从而导致钼板带箔材冲压过程中制耳的产生^[17]，该组分含量较少的 A 样品表现出更好的加工性能。对于 A 样品表面织构组分含量最大值是 $\{112\}\langle 110 \rangle$ 而非 $\{001\}\langle 110 \rangle$ ，由于低压下冷轧会在钼板材中产生不完整的 α 线织构，其最大值一般位于旋转立方织构 $\{100\}\langle 110 \rangle$ ；但是在更高的轧制压

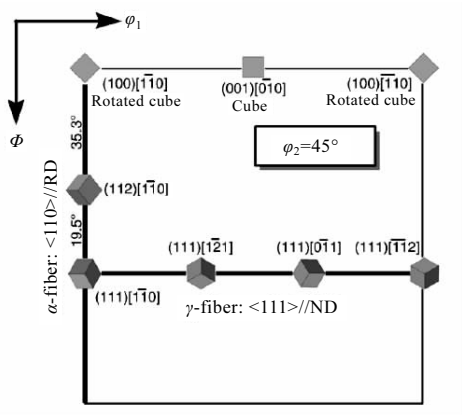


图 1 轧制 bcc 金属的主要织构类型（ODF 截面图， $\phi_2=45^\circ$ ）
Fig.1 Location of the main texture components of rolled bcc metals in the $\phi_2=45^\circ$ ODF section^[11]

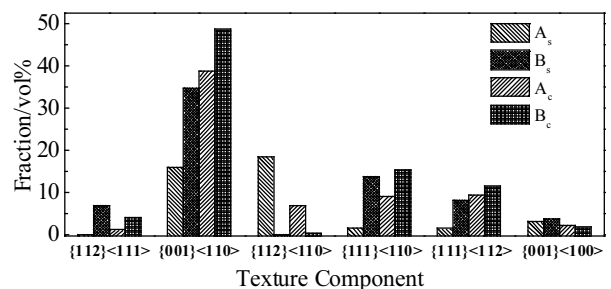


图 2 钼薄板样品中各织构组分占有率
Fig.2 Fractions of texture components in Mo sheets

下量下，其最大值将转移到 $\{112\}\langle 110\rangle$ ^[11,18]。考虑到样品表面、内部变形有可能不均匀，认为是较大的表面变形量导致更多的 $\{112\}\langle 110\rangle$ 组分出现。

(3) A 样品的 $\{112\}\langle 110\rangle$ 织构组分含量比 B 样品明显更高，B 表面及中心 $\{112\}\langle 110\rangle$ 组分含量均接近于 0。另一方面，A 样品表面层 γ 线织构 $\{111\}\langle 110\rangle$ 、 $\{111\}\langle 112\rangle$ 均明显减弱。这一点在高强 IF 钢与普通 IF 钢的织构组分对比中也有相似的结论^[19]。通常认为，bcc 金属中虽可能出现各种不同的滑移面，但会以 $\{110\}$ 和 $\{112\}$ 面为主。纯 $\{110\}$ 面滑移， $\{112\}\langle 110\rangle$ 是实际唯一稳定的取向；而纯 $\{112\}$ 面滑移时，则 $\{001\}\langle 110\rangle$ 成为轧制稳定取向^[19]。因此说明，A 样品中应有更多的 $\{110\}$ 面滑移，从而导致其 $\{112\}\langle 110\rangle$ 织构组分较强。

(4) bcc 金属典型剪切织构组分中，两样品均只检测出铜型织构 $\{112\}\langle 111\rangle$ ；A 样品表面未检测到 $\{112\}\langle 111\rangle$ ，但内部含有。一般地，不均匀变形导致金属各部位不均匀的塑性流动，造成各部位之间产生剪切应力，因而导致剪切织构出现。体心立方金属轧板的剪切织构可能表现为 $\{110\}\langle 001\rangle$ 、 $\{110\}\langle 112\rangle$ 、 $\{112\}\langle 111\rangle$ 等^[19,20]。样品中只观察到 $\{112\}\langle 111\rangle$ 铜型织构，其它剪切织构并未出现。

综上所述，加工性能优异的电真空器件用 0.5 mm 钼薄板的晶粒取向分布特征包括：

(1) 晶粒取向分布的总体相对强度较弱、较漫散，包含 α 线织构 $\{001\}\langle 110\rangle$ 、 $\{112\}\langle 110\rangle$ ， γ 线织构 $\{111\}\langle 110\rangle$ 、 $\{111\}\langle 112\rangle$ 和剪切织构 $\{112\}\langle 111\rangle$ 、立方织构 $\{001\}\langle 100\rangle$ 组分；

(2) 中心层织构组分含量最大值为 α 线织构的 $\{001\}\langle 110\rangle$ 组分，但含有相当数量的 $\{112\}\langle 110\rangle$ 组分；

(3) 表面层组分含量最大值为 α 线织构的 $\{112\}\langle 110\rangle$ 组分， γ 线织构 $\{111\}\langle 110\rangle$ 、 $\{111\}\langle 112\rangle$ 、铜型织构 $\{112\}\langle 111\rangle$ 组分非常低或未检出。

2.2 显微组织

图 3 为 A 钼薄板样品 RD、TD 和 45°-RD 3 个不同方向的金相显微组织。可以看到，RD 沿轧制方向呈现“流线状起伏”的显微组织，起伏一般出现在相对粗大颗粒附近，这是因为样品组织中较大晶粒的应变协调性不足使局部区域组织呈波浪形；TD 垂直轧制方向则呈现“不连续纤维状”的显微组织，晶粒界面则较为平直；45°-RD 方向呈现“河流状起伏”的显微组织，“河流”的线条更为均匀、连续，起伏的幅度更为显著即“河流”的紊乱度更高，相应地晶粒界面更为曲折并显示出更好的界面结合。

图 4 为 A、B 两钼薄板样品中心部位的 EBSD 取向成像图。可以看到，B 样品的晶粒多为沿 RD 方向的细长纤维状，长度占满整个视野幅宽的晶粒多见；A 样品的晶粒个别呈沿 RD 方向的细长纤维状，但大部分为沿 RD 方向顺序排列的长条状，其长度方向沿 RD 方向，其宽度方向沿 ND 方向且宽度在 1~3 μm 之间；A 样品内部沿 RD 方向的相邻晶粒取向分布更为漫散。结合图 5 中 A 样品轧面金相显微组织，判定晶粒呈现“扁云片状”。很明显，在冷轧变形后的最终退火阶段，A 样品发生了更为充分的初始再结晶，各种取向的再结晶晶核均得以形成并快速生长，将冷轧变形过程中形成的纤维状组织分割成多个相邻的晶粒，并导致了再结晶织构组分的多元化。这一观察结论与两样品织构组分分析结果相呼应，属于典型的高层错能立方金属的原位再结晶行为。

2.3 晶界分布

为了进一步分析 A 样品的特征，对两样品还进行了晶界分析，得到 2 组钼薄板的晶界取向差分布情况，如图 6 所示。可以看出，加工性能较好的 A 样品晶粒之间有相对更多的取向差 $\theta < 10^\circ$ 小角度晶界、较少的取向差 $\theta > 50^\circ$ 大角度晶界。由于形变金属发生再结晶时其再结晶晶核必须与周围环境有足够大的取向差才会自发生长，“消耗”部分大角度晶界，生成更多的小角度晶界，

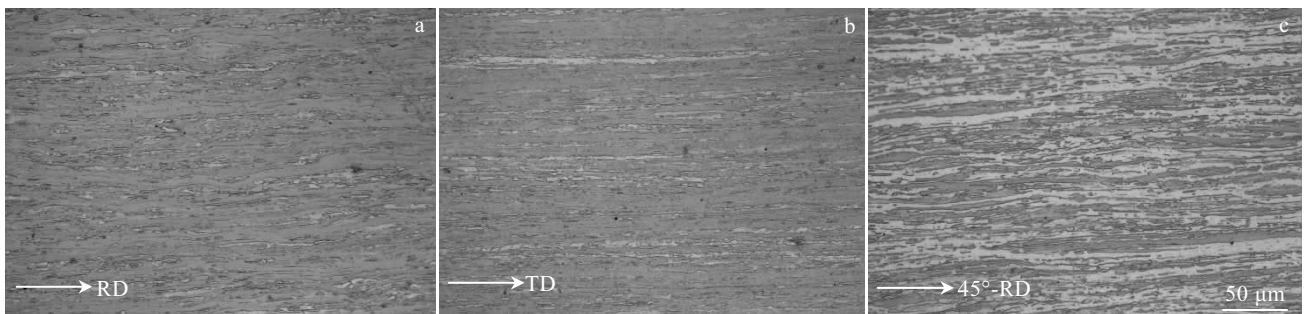


图 3 钼薄板 A 样品 RD、TD 和 45°-RD 的金相显微组织

Fig.3 Metallographic microstructures of Mo sheets A in RD (a), TD (b) and 45°-RD (c) directions

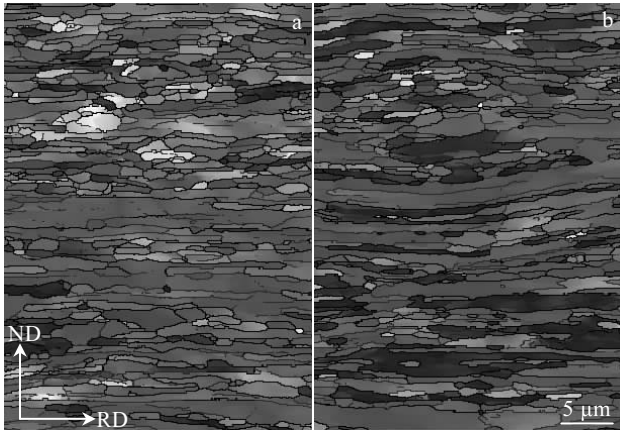


图 4 钼薄板样品的 EBSD 取向成像图

Fig.4 EBSD orientation maps of Mo sheets: (a) A and (b) B

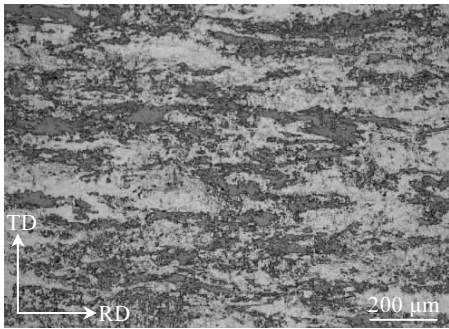


图 5 钼薄板 A 样品轧面的金相显微组织

Fig.5 Metallographic microstructure of the rolling surface of Mo sheets A

这个事实就从另一个角度证明了在冷变形后的退火阶段 A 样品经历了相对更为充分、合理的再结晶过程。

2.4 力学性能

A、B 两组钼薄板沿着 RD、TD、45°-RD 3 个不同方向取样的室温拉伸实验结果如表 2 所示。可以看出：

(1) 相对于板 B 而言，板 A 在 3 个方向上的屈服比 \bar{R}_p / \bar{R}_m 都相对较高，因此其保型性较好。板 A 各方向的延伸率 \bar{A}_{15} 均较高，特别是 45°-RD 方向优势更为明显；同时，也是 B 板材冲裁、冲压时容易断裂、开裂，特别是 45°开裂易发生的直接体现。结合上述晶粒取向分析判断，板 A 中整体织构偏弱、 γ/α 值较低且易使板面偏聚杂质元素的 γ 线织构组分含量更少、旋转立方 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 主织构含量较低且 $\{112\}\langle 110 \rangle$ 织构含量明显更高是其力学和工艺性能优异的可能原因；此外，45°-RD 高达 30.3% 的延伸率，除了织构的影响外，该方向晶粒界面曲折、结合良好的“河

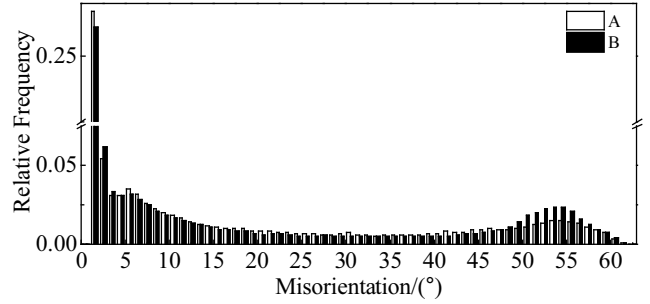


图 6 钼薄板样品的晶界取向差分布

Fig.6 Grain boundary misorientation distribution in Mo sheets

表 2 钼薄板样品的室温拉伸性能

Table 2 Room-temperature tensile properties of Mo sheets					
Sample	Direction	\bar{R}_m /MPa	\bar{R}_p /MPa	\bar{R}_p / \bar{R}_m	\bar{A}_{15} /%
A	RD	784	700	0.893	18.8
	TD	828	758	0.915	10.7
	45°-RD	757	672	0.888	30.3
B	RD	833	730	0.876	11.6
	TD	809	714	0.883	3.7
	45°-RD	752	644	0.856	1.5

流状起伏”显微组织也是主要原因之一。

(2) 板 A 3 个方向的延伸率 \bar{A}_{15} 不仅数值更高，而且还表现出相对更低的各向异性。从上述晶粒取向、显微组织的角度分析，可能是因为板 A 的各织构组分、特别是导致板平面力学性能强各向异性的旋转立方组分 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 强度相对较弱，晶粒取向分布更为漫散，以及晶粒取向差 $\theta > 50^\circ$ 大角度晶界比例更低。

3 结 论

1) 加工性能优异的电真空器件用 0.5 mm 钼薄板 A 的晶粒取向特征包括：取向分布总体相对较弱、较漫散，包含 α 线织构 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 、 $\{112\}\langle 110 \rangle$ ， γ 线织构 $\{111\}\langle 110 \rangle$ 、 $\{111\}\langle 112 \rangle$ 和剪切织构 $\{112\}\langle 111 \rangle$ 、立方织构 $\{001\}\langle 100 \rangle$ ；其中 α 线织构的最大组分为旋转立方 $\{001\}\langle 110 \rangle$ ，并含有一定量的 $\{112\}\langle 110 \rangle$ ；表面层组分含量最大值为 α 线织构的 $\{112\}\langle 110 \rangle$ ， γ 线织构、铜型织构组分非常低或未检出。

2) 钼薄板 A 的显微组织特征为：晶粒多为沿 RD 方向且平行轧面顺序排列的“扁云片”状；相邻晶粒取向分布更为漫散；有相对更多的取向差 $\theta < 10^\circ$ 小角度晶界、较少的取向差 $\theta > 50^\circ$ 大角度晶界。

3) 钼薄板 A 在 RD、TD、45°-RD 方向的屈服比和延伸率均相对较高，特别是 45°-RD 方向，延伸率各向异性更低。良好的强塑性匹配和加工性能，可能

缘于晶粒取向分布相对较弱、较漫散, α 线织构中含有一定量 $\{112\}<110>$, γ/α 值较低且 γ 线织构含量较少, 及晶粒呈“扁云片”状分布且取向差 $\theta > 50^\circ$ 大角度晶界比例较低; 此外, 45° -RD 高的延伸率, 除了织构的影响外, 该方向晶粒界面曲折、结合良好的“河流状起伏”显微组织也是主要原因之一。

参考文献 References

- [1] Liu G, Zhang G J, Jiang F *et al.* *Nature Materials*[J], 2013, 12(4): 344
- [2] Leitner K, Scheiber D, Jakob S *et al.* *Materials and Design*[J], 2018, 142: 36
- [3] Babinsky K, Weidow J, Knabl W *et al.* *Materials Characterization*[J], 2014, 87: 95
- [4] Primig S, Clemens H, Knabl W *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 48: 179
- [5] Primig S, Leitner H, Knabl W *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 535: 316
- [6] Hünsche I, Oertel C G, Tamm R *et al.* *Materials Science Froum* [J], 2004, 467-470: 495
- [7] Chen Chang(陈畅), Wang Mingpu(汪明朴), Tan Wang(谭望) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(4): 638
- [8] Lobanov M L, Danilov S V, Pastukhov V I *et al.* *Materials and Design*[J], 2016, 109: 251
- [9] Park Y B, Lee D N, Gottstein G. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(10): 3371
- [10] Wang S, Wang M P, Chen C *et al.* *Materials Characterization*[J], 2014, 91: 10
- [11] Oertel C G, Huensche I, Skrotzki W *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 483-484: 79
- [12] Tamimi S, Gracio J J, Lopes A B *et al.* *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2018, 31: 583
- [13] Lee M G, Wang J, Anderson P M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 463(1-2): 263
- [14] Juntunen P, Raabe D, Karjalainen P *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32(8): 1989
- [15] Bai Shuwen(白淑文), Zhang Shenghua(张胜华). *Tungsten and Molybdenum Wire Processing Principle*(钨钼丝加工原理)[M]. Beijing: Light Industry Press, 1983: 78
- [16] Oertel C G, Hünsche I, Skrotzki W *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28(6): 722
- [17] Neges J, Ortner B, Leichtfried G *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 196(1-2): 129
- [18] You Shiwu(尤世武). *PTCA Part A: Physical Testing*(理化检验: 物理分册)[J], 2000, 36(8): 342
- [19] Mao Weimin(毛卫民). *Crystallographic Texture and Anisotropy of Metallic Materials*(金属材料的晶体学结构与各向异性)[M]. Beijing: Science Press, 2002: 89
- [20] Hölscher M, Raabe D, Lücke K. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1994, 42(3): 879

Crystallographic Orientation and Mechanical Performance of Cold-Rolled Molybdenum Sheets for Vacuum Electron Devices

Zhou Zenglin, Li Yan, Xie Yuanfeng, Hui Zhilin, He Xueliang, Wang Fu, Fu Xiaoying
(GRIMAT Engineering Institute Co. Ltd, Beijing 101407, China)

Abstract: The crystallographic orientation and microstructure of the 0.5 mm thick cold-rolled annealed molybdenum sheets for vacuum electron devices were analysed by electron back-scattered diffraction (EBSD) and metallography, and the correlation with mechanical performance was discussed. The results show that the molybdenum sheets with excellent processability have some characteristics: grain orientation distribution which is relatively weaker and more diffused, mainly consists of α -fiber and γ -fiber texture. In the α -fiber texture, rotation cubic $\{001\}<110>$ is the maximum component, and an amount of $\{112\}<110>$ exists. Observed microstructures are mostly flat cloud-flake grains arrayed orderly along rolling direction and paralleled to rolling surface. Relatively less high-angle boundaries with $\theta > 50^\circ$ are detected. Therefore, the Mo sheets show higher yield ratio and elongation, and weaker elongation anisotropy in RD, TD, and 45° -RD directions, i.e. excellent strength and toughness matching.

Key words: molybdenum; EBSD; crystallographic orientation; grain boundary misorientation; mechanical performance

Corresponding author: Zhou Zenglin, Ph. D., Professor, GRIMAT Engineering Institute Co. Ltd, Beijing 101407, P. R. China, Tel: 0086-10-60662616, E-mail: zhouzenglin@grinm.com