多向锻造纯钨形变储存能及动态再结晶行为分析

孙大智[1]，李 萍[1]，林 泉[1]，华 睿[2]，薛克敏[1]，吴玉程[1]

(1. 合肥工业大学，安徽 合肥 230009)

(2. 安徽江淮汽车股份有限公司，安徽 合肥 230009)

摘 要：对纯钨烧结体进行多向锻造试验，运用 OM 和 DSC 分析了纯钨多向锻造组织演化规律及形变储存能的变化，结合 XRD、EBSD 对纯钨形变储存能的来源及动态再结晶行为进行了研究。结果表明：多向锻造后纯钨内部孔隙明显减少，热变形过程中的动态再结晶导致晶粒显著细化，变形后保留在晶粒及亚晶内部的高密度位错结构导致形变储存能的增加，再结晶晶粒主要沿能量较高的晶界及晶界交汇处分布，其动态再结晶机制为形变诱导晶界迁移机制与亚晶粗化及晶粒机械破碎的混合机制，多向锻造后纯钨再结晶温度基本不变，材料热稳定性有所提高。

关键词：多向锻造；形变储存能；位错；动态再结晶；大角度晶界

中图法分类号：TG146.4^{+}11 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2018)03-0937-06

钨、钼等难熔金属因其高熔点、高硬度、低热膨胀率及优良的耐腐蚀性等特性，在航空航天、核工业等领域拥有广泛的应用前景[1]。目前工业上制备钨常采用粉末烧结的方法，由于烧结过程会引入大量孔隙及杂质元素，引起晶粒粗大、晶界弱化，使得钨塑性加工性能差、韧-脆转变温度高且易于氧化，限制了其应用范围。大塑性变形工艺（Severe Plastic Deformation，SPD）通过剧烈塑性变形引入高密度位错及非平衡大角度晶界，达到细化晶粒，提高组织均匀性的目的，对烧结体钨的低温脆性和高温脆性具有良好的改善作用。

储存能广泛存在于大塑性变形工艺中，如等径角挤压（ECAP）、高压扭转（HPT）等。运用差示扫描量热法（DSC）对塑性变形过程中的储存能进行分析，与显微组织相结合研究变形组织的动态再结晶行为及热稳定性更加普遍。W. Q. Cao 等[2]研究了纯铜室温等径角挤压过程中储存能的演变，S. S. Hazra 等[3]定量分析了 IF 钢在 ECAP 过程中的表观激活能及储存能的变化。结果表明，再结晶推迟是由于过量的钛固溶析出对晶界有强烈的钉扎作用，从而提高了材料的热稳定性。多向锻造由于工艺简单、成本低，可制备大块致密材料，是工业应用前景良好的 SPD 方法之一。目前国内外针对纯钨的多向锻造工艺研究尚不深入，关于多向锻造后形变储存能的来源及其动态再结晶的机理尚不明确。

为明确多向锻造过程中，引起纯钨形变储存能增大的主要原因，以及热变形过程中的动态再结晶行为和材料热稳定性的变化，本研究对多向锻造前后纯钨烧结体的形变储存能进行了定量分析和显微组织观察。

1 实 验

实验材料为纯度99.9%、尺寸为Φ15 mm×15 mm的烧结态纯钨棒料，相对密度为97.3%。定义每循环进行1次*x*-*y*-*z*单向锻造为1道次多向锻造试验，其示意图如图1所示。实验前将钨棒加热至1423 K（≈0.34T_m）保温30 min，模具温度通过温控装置维持在773 K，压力机空载下压速率为6 mm/s，单向压缩时间不超过10 s，进行多道次多向压缩试验。实验中每道次变形量以单向应变ε表示，记ε=ln(H/h)（H为试样锻前高度，h为试样锻后高度）。采用高温润滑剂对试样和平砧的接触表面进行润滑，以减小摩擦对金属流动的影响，锻后立即水淬以保留高温变形组织。

在锻造前后试样纵截面分别截取金相试样，对试样进行研磨、抛光，用氨水和双氧水（体积分数为1:3）混合侵蚀液腐蚀后，在MR2000型倒置金相显微镜上观察金相组织。为确定多向锻造前后形变储存能的变化，采用耐驰STA449F3型同步热分析仪对试样进行DSC测试，DSC试样质量小于50 mg，实验前用乙醇清洗试样表面污渍，加热温度范围为298~1673 K，升温速率为10 K·min^{-1}，采用氩气保护。借助X' Pert XRD衍射仪和JSM-7001F型扫描电镜获得变形前后的位错密度、

收稿日期：2017-03-20

基金项目：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计划（2014GB121000）

作者简介：孙大智，男，1992 年生，硕士生，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: sundz1991@126.com

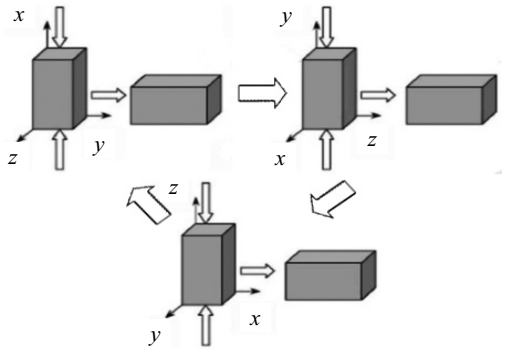


图 1　多向锻造工艺示意图

Fig.1　Schematic of multi-directional forging

晶界角度分布及晶粒尺寸分布等，分析多向锻造形变储存能的来源及并结合 DSC 结果讨论热变形过程中的动态再结晶行为。

2　实验结果

纯钨多向锻造前后显微组织如图 2 所示。原始烧结态组织以尺寸约为 100 μm 的粗大晶粒为主，局部分布着细小的等轴晶粒。经 *x* 方向单向锻造（图 2b），晶粒形状较为完整，表现为沿垂直于压缩的方向被明显拉长，相邻晶粒间接触更加紧密，内部孔隙随晶粒运动闭合而明显减少。由于多向锻造载荷施加方向的变化，导致材料内部易产生取向各异、彼此交错的变形带，1 道次多向锻造后晶粒组织显著细化，平均粒径约为 14.7 μm，细长的板条状组织形状不再规则，晶粒沿相互交错的变形带产生伸长变形和剪切变形，甚至有破碎的倾向（图 2c），这种晶粒破碎现象在变形量为 0.53 的 2 道次多向锻造中更为明显，组织中的粗大晶粒在多向压缩作用下沿变形带破碎，晶粒尺寸均匀性有所降低。

图 3 为 1 道次纯钨多向锻造前后的 DSC 曲线。多向锻造后试样在加热温度达到 1543 K 时，曲线出现了 1 个较宽的放热峰，峰值温度为 1602.32 K，对应的能量释放值为 0.3913 J/g，略高于烧结态试样的能量释放值 0.2891 J/g，而多向锻造试样的放热峰温度较烧结样基本不变。

3　分析与讨论

3.1　形变储存能分析

纯钨在 *x*、*y*、*z* 3 个方向的循环载荷作用下发生剧烈塑性变形，引起晶格严重畸变，伴随着高密度位错及点缺陷的产生。材料在塑性变形过程中，形变储存能的来源有主要有 3 个方面：（1）位错存储在晶粒及亚晶内的能量；（2）位错存储在晶界的能量；（3）空位或空位簇等点缺陷的能量。研究表明，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[4]。DSC 曲线中并未出现明显的回复放热峰。表明变形过程中伴随着动

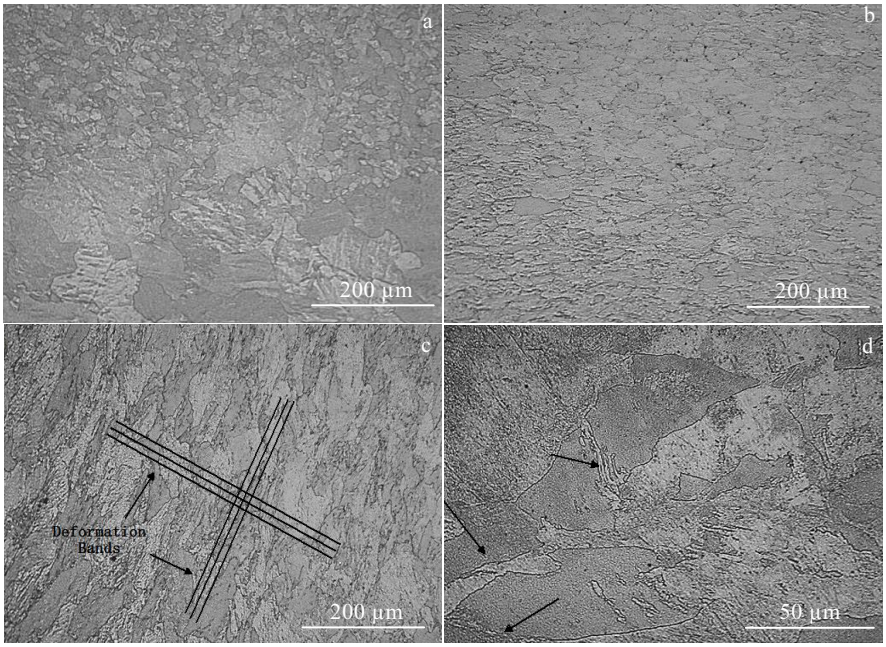


图 2　多向锻造纯钨微观组织演变

Fig.2　Microstructure evolution of specimens: (a) sintered; (b) axial forged, ε=0.72; (c) 1 pass, ε=0.72; (d) 2 passes, ε=0.53

态回复，即点缺陷的迁移及湮灭，点缺陷浓度未明显增加，因此忽略点缺陷浓度变化对形变储存能的影响。

纯钨 1 道次变形组织 X 射线衍射结果如图 4 所示。根据 XRD 图谱得到的衍射峰参数，利用 Cauchy-Gaussian 公式[5]建立微观应变量与位错密度的关系，得到变形前后组织内部位错密度，晶粒或亚晶内位错形成的储存能（E_d）可由公式（1）进行计算[6]：

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

式中，G 为剪切模量，对 W 为 161 GPa；b 为 Burgers 矢量，对 W 约为 2.745×10^{-10}m；ρ 为位错密度，根据 X 射线衍射计算变形前后 ρ 分别为 3.08×10^{14} m^{-2} 和 8.08×10^{14} m^{-2}（根据 XRD 计算位错密度为半定量计算，但误差不超过 1 个数量级，对本研究结果讨论没有影响），k 为 1 和 $1-\nu$ 的算术平均值，ν 为 Poisson 比，取 0.28。根据公式（1）计算得到的晶粒或亚晶内部位错结构的储存能分别为 0.0971 和 0.2539 J/g。

为确定纯钨多向锻造变形前后位错存储在晶界的能量（E_b），借助 EBSD 技术得到变形前后晶界取向差分布（图 5）及晶粒尺寸分布（图 6），利用 Read-Shockley 公式[7]进行计算：

$$\gamma(\theta) = \begin{cases} \gamma_m\left(\frac{\theta}{\theta_m}\right)\left[1-\ln\left(\frac{\theta}{\theta_m}\right)\right] & \theta\leqslant\theta_m \\ \gamma_m & \theta>\theta_m \end{cases} \quad (2)$$

式中，$\gamma(\theta)$ 为不同取向差晶粒的晶界能；θ 为晶粒取向差角；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 θ_m=15°；γ_m 为钨的大角度晶界能[8,9]，取 1.088 J/m^2；考虑晶粒取向差在 3.6°≤θ≤63.4°范围内的分布，平均单位面积晶界能 $\overline{\gamma}$ 通过公式（3）进行计算：

$$\overline{\gamma} = \sum_{3.6}^{63.4}[\gamma(\theta)f(\theta)] \quad (3)$$

式中，$f(\theta)$表示取向差角 θ 所占比例。根据以上公式计算得到多向锻造前后纯钨单位面积平均晶界能分别为 0.7404 和 0.9536 J/m^2；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与每单位体积内晶界面积 S_v（S_v=3/d，d 为 3.6°≤θ≤63.4°取向差分布内的等效圆直径，代表晶粒尺寸）的乘积。因此位错存储在晶界及亚晶界的能量 E_b 可通过公式（4）进行计算：

$$E_b = S_v\overline{\gamma} = \frac{3\overline{\gamma}}{d} \quad (4)$$

通过计算，纯钨在多向锻造前后位错存储在晶界及亚晶界上的能量 E_b 分别为 0.0014 和 0.0101 J/g。

综上所述，变形前后位错储存在晶粒或亚晶粒内部及晶界和亚晶界上的能量总和分别为 0.0985 和 0.2640 J/g，与经 DSC 曲线分析得到的储存能存在一定偏差。分析可知，多向锻造后储存能的增加可归因于变形后保留在晶粒或亚晶内部的高密度位错结构，郭强等[10]在多向锻造后的镁合金组织中观察到高密度位错塞积群，位错间交互作用并持续吸收周围的位

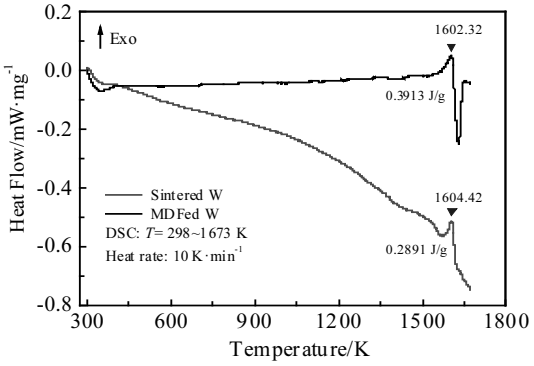


图 3　多向锻造变形前后试样的 DSC 曲线

Fig.3　DSC curves of sintered and deformed samples

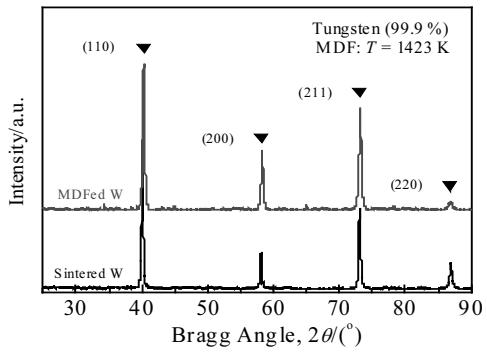


图 4　纯钨变形组织 XRD 图谱

Fig.4　XRD patterns of sintered and deformed samples

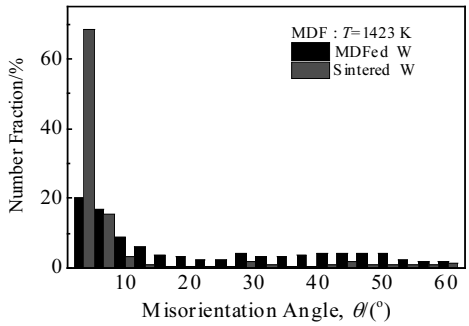


图 5 多向锻造前后晶粒取向差分布

Fig.5　Misorientation distribution of sintered and deformed samples

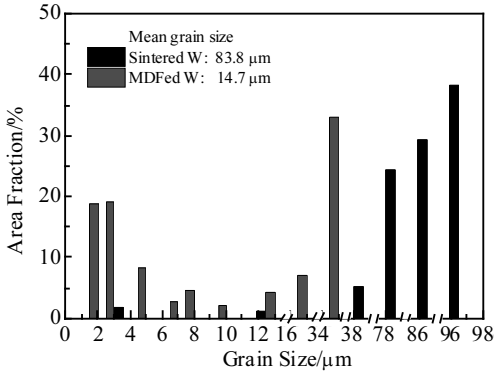


图 6　多向锻造前后晶粒尺寸分布

Fig.6　Grain size distribution of sintered and deformed samples

错结构而形成亚晶界。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，位错的这种运动并不能完全进行，导致大量非平衡位错结构得以保留，形变储存能增大。

3.2　动态再结晶行为分析

多向锻造中组织畸变及缺陷增殖引起形变储存能的增大，而储存能作为回复与再结晶的驱动力，热变形中的动态回复与再结晶软化现象伴随储存能的释放[11-13]。观察图 7a，7b 发现，经 1 道次多向锻造后沿晶界及晶界交汇处形成大量细小等轴晶粒，由于多向锻造累计应变量较大，导致材料动态再结晶温度下降，发生动态再结晶的临界应变值降低[10]，而变形后对试样进行淬火处理，这种细小晶粒主要是热变形过程中形成的动态再结晶晶粒。这种动态再结晶晶粒的分布现象，主要是由于多向锻造导致晶粒间相互挤压发生严重畸变，在晶界及晶界交汇处产生应力集中，且晶界本身包含大量缺陷结构，易吸收晶界两侧杂质元素及缺陷向晶界聚集，使其能量远高于晶粒内部，使得晶界处更易克服再结晶激活能，发生动态再结晶。

晶界迁移机制是高层错能 bcc 结构金属的一种重要的动态再结晶机制[14]，但该机制无法很好的解释动态再结晶晶粒尺寸较小的问题，忽视了应变速率和温度对动态再结晶临界应变的影响[15]，因此难以适用于大塑性变形条件下的动态再结晶现象。国外学者发现，大角度晶界可以直接从位向差很大的胞状组织（或亚晶界）形成，不必通过已有大角度晶界的弓出迁移。一般认为，亚晶界是高密度位错在晶界处塞积缠结形成的位错墙，在 1 道次多向锻造后纯钨组织中发现（如图 8a、8b、表 1 所示），亚晶界(2°≤θ<5°)比例减小而单位面积晶界长度增大，这是变形过程中晶界迁移、合并、长大与位错运动共同作用的结果。多向锻造后变形组织仍保留大量位错结构，而小角度晶界（5°≤θ<15°)及大角度晶界（θ≥15°）长度也明显增大，表明除依靠位错运动形成胞状组织再结晶，仍有其他动态再结晶机制发挥作用。多向锻造中晶粒被拉长，在交替变换的载荷作用下，晶粒沿交错的变形带发生破碎形成微小的再结晶核心（亚晶），此后晶界迁移机制开始发挥作用，形成稳定的再结晶晶粒。因此，纯钨多向锻造中的动态再结晶机制为形变诱导晶界迁移机制与亚晶粗化及晶粒机械破碎的混合机制。

3.3　热稳定性分析

多向锻造后变形组织中的能量以高密度位错结构及晶界的形式保留下来，并作为 DSC 过程中再结晶形核与长大的驱动力。变形后试样形变储存能略高于初始烧结样，但再结晶温度基本保持不变，表明纯钨变形组织的热稳定性有所提高。分析其原因，一方面多向锻造过程使晶粒细化明显，大角度晶界比例显著上升，大塑性变形后的淬火处理使得组织内部大量非平衡大角度晶界得以保留，这种晶界能够吸收周围的空位、位错等，并通过晶界迁移运动而形成新的再结晶晶界，在一定程度上降低了材料的热稳定性。另一方面变形后组织内部位错密度增大，尽管形变储存能增

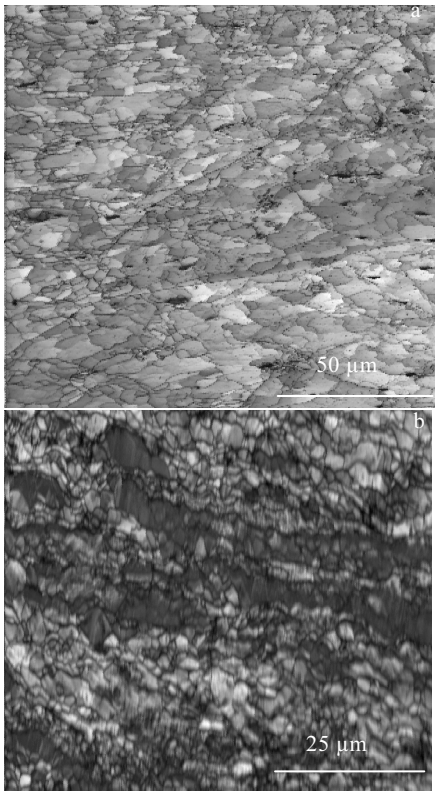


图 7　1 道次多向锻造前后显微组织

Fig.7　Microstructures of sintered (a) and deformed (b) samples with 1 pass

表 1　1 道次多向锻造前后晶界角度对比

Table 1　Grain boundary angle of sintered and deformed sample with 1 pass

Boundary misorientation	Sintered W		Deformed W	
	Fraction	Length/μm·μm^{-2}	Fraction	Length/μm·μm^{-2}
2°≤θ<5°	0.669	0.398	0.193	0.469
5°≤θ<15°	0.211	0.126	0.332	0.805
θ≥15°	0.120	0.072	0.475	1.152

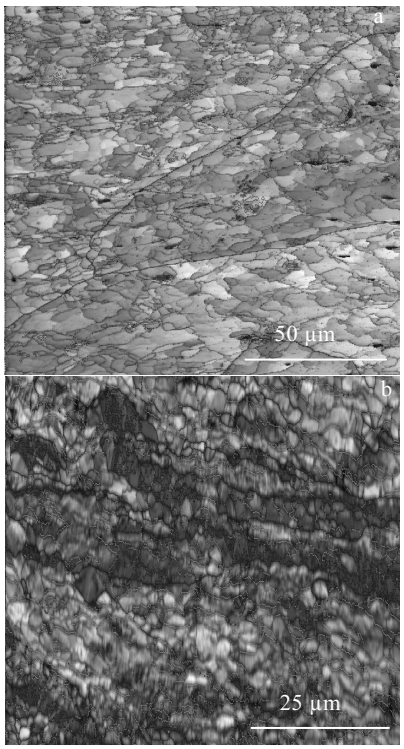


图 8　1 道次多向锻造前后晶界角度分布

Fig.8　Grain boundary angle distribution of sintered (a) and deformed (b) samples with 1 pass

加，但相邻位错开动、滑移所需能量也大大增加，导致变形组织热稳定性提高。纯钨多向锻造后热稳定性的提高是二者共同作用的结果。

4　结　论

1）多向锻造后晶粒明显细化，在多向载荷作用下晶粒形状不再规则，随变形道次增加，晶粒破碎现象加剧。

2）多向锻造后试样形变储存能较初始烧结样略微增大，储存能的增大主要来源于变形后保留在晶粒或亚晶内部的高密度位错结构。

3）多向锻造后纯钨形变储存能增大，但再结晶温度基本保持不变，变形组织热稳定性提高。

4）纯钨多向锻造的动态再结晶机制为形变诱导晶界迁移与亚晶粗化及晶粒机械破碎的混合机制。

参考文献　**References**

[1] Roth J, Tsitrone E, Loarte A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 390-391: 1

[2] Cao W Q, Gu C F, Pereloma E V *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 492(1-2): 74

[3] Hazra S S, Gazder A A, Pereloma E V. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 524(1-2): 158

[4] Wu X L, Li B, Ma E. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 91(14): 141 908

[5] Zhang Z, Zhou F, Lavernia E J. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2003, 34A: 1349

[6] Kim J K, Jeong H G, Hong S I *et al. Scripta Materialia*[J], 2001, 45(8): 901

[7] Humphreys M H F J. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1995

[8]Shibuta Y, Takamoto S, Suzuki T. *Computational Materials Science*[J] , 2009, 44(4): 1025

[9] Feng Y, Shang J, Liu Z *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 357(Part A): 262

[10] Guo Qiang(郭 强), Yan Hongge(严红革), Chen Zhenhua(陈振华) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2006, 42(7): 739

[11] Khodabakhshi F, Simchi A, Kokabi A H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 642: 204

[12] Ateba Betanda Y, Helbert A, Brisset F O *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 614: 193

[13] Sakai T, Belyakov A, Kaibyshev R *et al. Progress in Materials Science*[J], 2014, 60: 130

[14] Zhao Xin(赵 新), Gao Yuwei(高聿为), Nan Yun(南 云) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2003, 17(12): 5

[15] Andrade U, Meyers M A, Vecchio K S *et al. Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1994, 42(9): 3183

Deformation Stored Energy and Dynamic Recrystallization Behavior of Pure Tungsten Processed by Multiple Directional Forging

Sun Dazhi[1], Li Ping[1], Lin Quan[1], Hua Rui[2], Xue Kemin[1],Wu Yucheng[1]

(1. Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. Anhui Jiang Huai Automobile Corp, Hefei 230009, China)

Abstract: Microstructure evolution and change of deformation stored energy of sintered pure tungsten during multi-directional forging were investigated by OM and DSC. The source of deformation stored energy and dynamic recrystallization behavior of pure tungsten were studied by XRD and EBSD. The results indicate that dynamic recrystallization during hot deformation leads to remarkable grain refining with porosity significantly decreasing. The high-density dislocation structure that remains in the grains and subgrains results in an increase in stored energy of deformation after deformation. There are quantities of recrystallized grains distributed along the higher energy zone in grain boundaries and grain boundary intersection. The mechanism of dynamic recrystallization is the mixture of deformation induced grain boundary migration mechanism with subgrain coarsening and mechanical fragmentation of grains. The recrystallization temperature of pure tungsten is unchanged substantially, and with thermal stability is increased after multiple directional forging.

Key words: multiple directional forging; deformation stored energy; dislocation; dynamic recrystallization; high-angle grain boundaries

---

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