

金属铍静态再结晶动力学研究

许德美¹, 李美岁², 李志年², 叶树鹏^{2,3}, 何力军³, 李峰²

(1. 北方民族大学 材料科学与工程学院 粉体材料与特种陶瓷省部共建重点实验室, 宁夏 银川 750021)

(2. 西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司 稀有金属特种材料国家重点实验室, 宁夏 石嘴山 753000)

(3. 宁夏大学 宁夏光伏材料重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘要: 通过硬度法测量金属铍不同应变温度(250~450 °C)、应变速率(10^{-1} ~ 10^{-4} s $^{-1}$)、真应变(0.16~0.92)压缩后再结晶分数, 研究其在680~880 °C退火静态再结晶组织演化及动力学。结果表明:降低应变温度和提高应变速率均可以促进铍再结晶进行;增加应变量,铍再结晶晶粒细化,再结晶速率也加快,但真应变大于0.60后,增加应变量对提高铍再结晶速率的影响变小;提高退火温度,铍再结晶速率明显加快,特别是退火温度从750 °C提高到780 °C时,铍再结晶速率急剧增加。880 °C时,铍完成再结晶时间仅需约5 min。铍680~750 °C的静态再结晶激活能为396.56 kJ·mol $^{-1}$,而780~880 °C时激活能仅为72.93 kJ·mol $^{-1}$ 。建立具有修正Avrami指数n的铍静态再结晶动力学模型,模型计算值与实验值符合较好,能够较准确预测铍等温形变(250~450 °C)后的静态再结晶分数,满足工程应用。

关键词: 金属铍; 静态再结晶; 再结晶激活能; 动力学模型; 组织演化

中图法分类号: TG146.24

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)12-3192-11

1 引言

铍(Be)属稀有轻金属,具有镁的密度,钨的刚度;熔点高达1289 °C,为镁、铝的近2倍;并且,铍的核、热、光、声等物理性能也十分优异。这些性能使铍成为一种特殊的功能和结构材料,在武器、惯性导航、核能、红外光学系统和高能物理等领域有着关键且必须的应用。因此,铍是国防、航空航天和战略核能等领域关键性、不可替代的材料^[1-4]。在商业领域,铍带来构件性能大幅度的提高,也使工业界的设计者和工程人员产生了应用其独特性能的强烈愿望^[5-6]。然而,铍的价格十分昂贵,大约是黄金价格的十分之一,成为限制其应用的瓶颈。

造成铍材价格昂贵的主要原因之一是由于其密排六方晶体结构,滑移少塑性低,难以温热加工成型,故铍产品主要采用粉末冶金成形,再机加工的方法生产。然而,铍对微裂纹十分敏感,易在机加工过程中突然断裂,生产成本十分高昂。因此,开发铍压力加工技术降低其成本,一直以来都是各国铍产业发展的重要目标之一。但我国铍压力加工技术迟迟未能突破,目前仅能够实现铍轧制生产,且轧制产品一直处于低端水平,造成这一问题的主要原因之一是缺乏对铍再结晶行为认识,道次之间退火获得的往往是未完全再结晶组织。

有关铍形变后组织软化行为的报道较少,且主要集

中在20世纪80年代以前。Kornienko等人^[7-9]对由铸锭拉拔的铍线、超细铍线、静水挤压铍锭再结晶进行了研究,计算了再结晶或晶粒长大激活能。Krivko等人^[10]认为由铸锭开坯的铍箔在510~550 °C退火,时间不超过1 h力学性能最佳。Khristenko等人^[11]认为铸锭开坯的轧制铍板退火在获得同等晶粒度的情况下,随着退火温度的升高屈服强度降低,原因是由于位错密度降低。Werkema^[12]研究认为铸锭开坯的轧制铍板再结晶过程(0002)变形织构有一定变化,但柱面{1010}变形织构变化很小。Gross^[13]则认为工业纯粉末热压铍拉拔线材再结晶过程没有形成退火织构的趋势。Mishin等人^[14]认为蒸馏铍轧制的铍箔增加预应变有利于退火后微观组织均匀化,且退火后<0001>织构加强。Webster等人^[15]研究发现粉末热等静压铍锭形变后再结晶,随着BeO杂质的提高,铍的再结晶温度提高。但这些研究均未涉及铍再结晶动力学和组织演化研究。国内我们前期阐明了粉末热压铍静态再结晶机理^[16],也尚未进行再结晶过程动力学和组织演化研究。

本工作通过等温热压缩试验,结合硬度法测量再结晶百分数,系统研究粉末热压铍在250~450 °C不同应变速率和应变量形变后的静态再结晶行为。讨论工艺参数对铍静态再结晶组织演化的影响,建立具有修正Avrami

指数 n 的铍静态再结晶动力学模型。研究结果将为我国铍压力加工技术开发提供基础数据,有助于改变我国目前轧制产品水平低的现状,且对我国铍的挤、冲、锻等成形技术开发具有积极意义。

2 实验

实验材料取自工业纯粉末冶金热压铍锭,化学成分(质量分数, %): BeO 0.74, O 0.75, C 0.021, Be₂C 0.012, Fe 0.12, Si 0.010, Mg 0.0032, Co 0.0014, Mn 0.0028, Ni 0.0032, Al 0.0078, Cr 0.0010, Pb 0.00032, 余量 Be。金相组织如图1所示,平均晶粒尺寸为7.6 μm。显微维氏硬度为177.7 HV。

将实验材料加工成Φ8 mm×12 mm,在Instron 5582型万能材料试验机上进行等温恒速率压缩实验,压缩变形参数见表1。每个样品热电偶控温以10 °C/s的速率加热到变形温度,并在变形温度等温保持5 min消除热梯度后再进行压缩。压缩试验结束后开炉水淬。

压缩后的样品真空封管,进行不同温度(680~880 °C)、不同时间1 min~36 h退火,退火结束后水淬。

压缩后和退火后样品沿纵向剖开,利用DMI 5000型金相显微镜偏光观察样品几何中心区域的显微组织,采

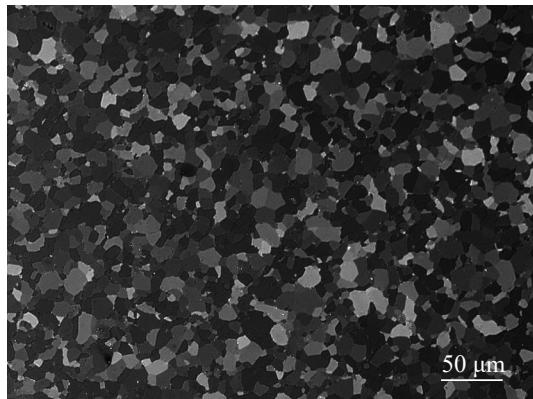


图1 铍压缩前原始显微组织
Fig.1 OM image of as-prepared beryllium

表1 压缩后样品显微维氏硬度

Table 1 Vickers hardness of compressed beryllium

Deformation temperature, T_{def} /°C	Strain rate, $\dot{\varepsilon}/\text{s}^{-1}$	True strain, ε	Vickers hardness/HV
350	10^{-3}	0.16	231.7
350	10^{-3}	0.36	255.5
350	10^{-3}	0.60	260.0
350	10^{-3}	0.92	274.8
250	10^{-1}	0.36	267.5
300	10^{-2}	0.36	259.6
450	10^{-4}	0.36	238.1

用截距法计算平均晶粒尺寸。观察完金相组织后,测量样品几何中心区域的显微维氏硬度,每个样品随机测量3点,取3点平均值作为样品的硬度值。

3 结果与讨论

3.1 工艺参数对铍静态再结晶组织演变的影响

样品压缩后的显微维氏硬度见表1,压缩后显微组织见图2。

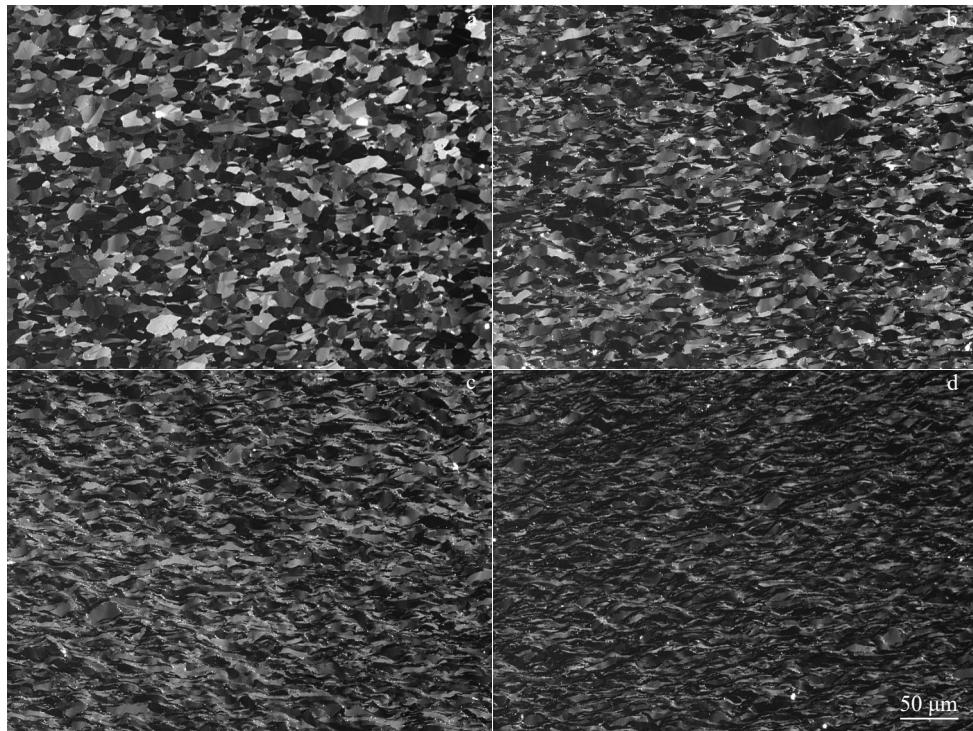
从图2可知,压缩后样品显微组织为典型压力加工组织,没有观察到再结晶特征。350 °C/ 10^{-3} s⁻¹压缩样品,随着真应变从0.16增加至0.92,晶粒逐渐伸长,分别见图2a、图2b、图2c和图2d,硬度逐渐增加,见表1。相同真应变(0.36),不同应变温度和应变速率压缩后样品显微组织无差别,故仅给350 °C/ 10^{-3} s⁻¹压缩样品的显微组织,见图2c,但硬度随应变速率增加及应变温度降低而增加,见表1。

3.1.1 退火温度的影响

退火温度对铍再结晶组织演变有重要的影响,随着退火温度的升高,铍再结晶速率加快。图3是350 °C/ 10^{-3} s⁻¹真应变0.36压缩样品不同温度(680~880 °C)退火5 min的显微组织。从图3可知,退火5 min后,680和730 °C样品的显微组织几乎与退火前完全相同,晶粒仍处于明显伸长状态,分别见图3a和图3b。750 °C退火样品组织中晶粒保持伸长状态,见图3c,能够观察到少量晶界弓出再结晶形核特征,如图3c椭圆A处放大图中箭头所示。780 °C退火样品,再结晶速率较750 °C明显加快,退火组织中含有大量细小再结晶晶粒,晶粒伸长状态得到明显改善,见图3d。830和880 °C退火样品组织已观察不到晶粒变形特征,晶界平直化,分别见3e和图3f,但仍有极少弯曲晶界,如图3e椭圆B处放大图中箭头所示和图3f椭圆C处放大图中箭头所示。尽管830和880 °C退火样品组织特征差别不大,但880 °C退火样品再结晶晶粒较830 °C退火样品有所长大。830 °C退火5 min样品的平均晶粒尺寸为6.4 μm,880 °C退火样品的为7.9 μm。另外,尽管从组织上看,830和880 °C退火样品组织中均已观察不到变形晶粒,均为再结晶组织,但从硬度上看,830 °C样品显微维氏硬度为189.2 HV,仍高于压缩前样品的显微维氏硬度177.7 HV,应认为再结晶尚未完全完成,仅880 °C样品显微维氏硬度175.5 HV,低于压缩前样品的177.7 HV,发生了完全再结晶。

3.1.2 应变量的影响

图4是铍350 °C/ 10^{-3} s⁻¹不同真应变(0.16~0.92)压缩样品在750 °C退火40 min的显微组织。从图4可知,随着应变量的增加,再结晶晶粒明显细化,退火40 min后,真应变0.16、0.36、0.60和0.92样品再结晶晶粒尺寸分别约为7.3、6.3、5.9和5.0 μm,分别见图4a、图4b、图4c和图4d。随退火温度的变化,这种再结晶晶粒大小变化的现

图2 铍在 350 °C/10⁻³ s⁻¹ 条件下不同真应变压缩后的显微组织Fig.2 OM images of beryllium compressed at 350 °C/10⁻³ s⁻¹ with different true strains of 0.16 (a), 0.36 (b), 0.62 (c) and 0.92 (d)

象没有被观察到,这符合再结晶晶粒大小是退火温度弱函数,主要取决于应变量的再结晶理论。另外,从后文3.2.1可知,随着应变量的增加,铍的再结晶速率加快,但增加应变量再结速率提高从组织变化中未能观察到,这说明相对于退火温度,应变量对提高再结晶速率的作用较小。

3.1.3 应变温度和应变速率的影响

图5是铍不同应变温度(250~450 °C)和速率(10⁻¹~10⁻⁴ s⁻¹)真应变0.36压缩在750 °C退火10 min的显微组织。从图5可知,750 °C退火10 min后,450 °C/10⁻⁴ s⁻¹压缩样品晶粒保持伸长状态,晶界开始弓出,见图5a;350 °C/10⁻³ s⁻¹压缩样品晶粒仍保持伸长状态,晶界弓出明显,见图5b;300 °C/10⁻² s⁻¹和250 °C/10⁻¹ s⁻¹压缩样品晶粒伸长状态已明显改善,分别见图5c和图5d,这说明降低应变温度提高应变速率,再结晶速率加快,但这种影响没有退火温度的明显。

一般而言,降低形变温度和提高形变速率,形变储能增加,有利于再结晶晶粒细化,但没有观察到铍再结晶晶粒大小随应变温度和应变速率的变化而明显变化,这可能是形变温度和速率对再结晶晶粒大小的影响较小,不易被观察到所致。

3.2 铍静态再结晶动力学模型

研究再结晶动力学时,普遍采用Avrami方程构建再结晶动力学模型,Avrami方程已被证明是普适的^[17~21]。

研究静态再结晶动力学时,该方程表达式通常如式(1)所示。

$$X_V = 1 - \exp \left[-0.693 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)^n \right] \quad (1)$$

式中,X_V为时间t时静态再结晶分数,t为退火时间,n为Avrami指数,t_{0.5}为静态再结晶分数达到50%所需的时间。t_{0.5}如公式(2)所示^[20~24]:

$$t_{0.5} = A \varepsilon^a Z^b d_0^c \exp \left(\frac{Q_{rec}}{RT_{rec}} \right) \quad (2)$$

式中,A、a、b、c均为与材料相关的常数,ε为真应变,Z为热加工参数(Zener-Hollomon参数),d₀为初始晶粒尺寸,Q_{rec}为静态再结晶激活能,T_{rec}为再结晶退火温度,R为气体摩尔常数。

鉴于我国铍压力加工生产,原料晶粒度变化很小,故不考虑晶粒度的影响,将式(2)中Ad₀^c合并为常数D,简化为:

$$t_{0.5} = D \varepsilon^a Z^b \exp \left(\frac{Q_{rec}}{RT_{rec}} \right) \quad (3)$$

3.2.1 确定t_{0.5}计算公式

Webster等人^[15]研究表明硬度能够准确地反映铍退火后的再结晶程度,故采用硬度法确立铍再结晶分数。变形后不同时间退火后样品的显微维氏硬度见图6。

忽略回复导致的软化,利用硬度测定金属再结晶分数的计算公式如公式(4)所示^[24~26]:

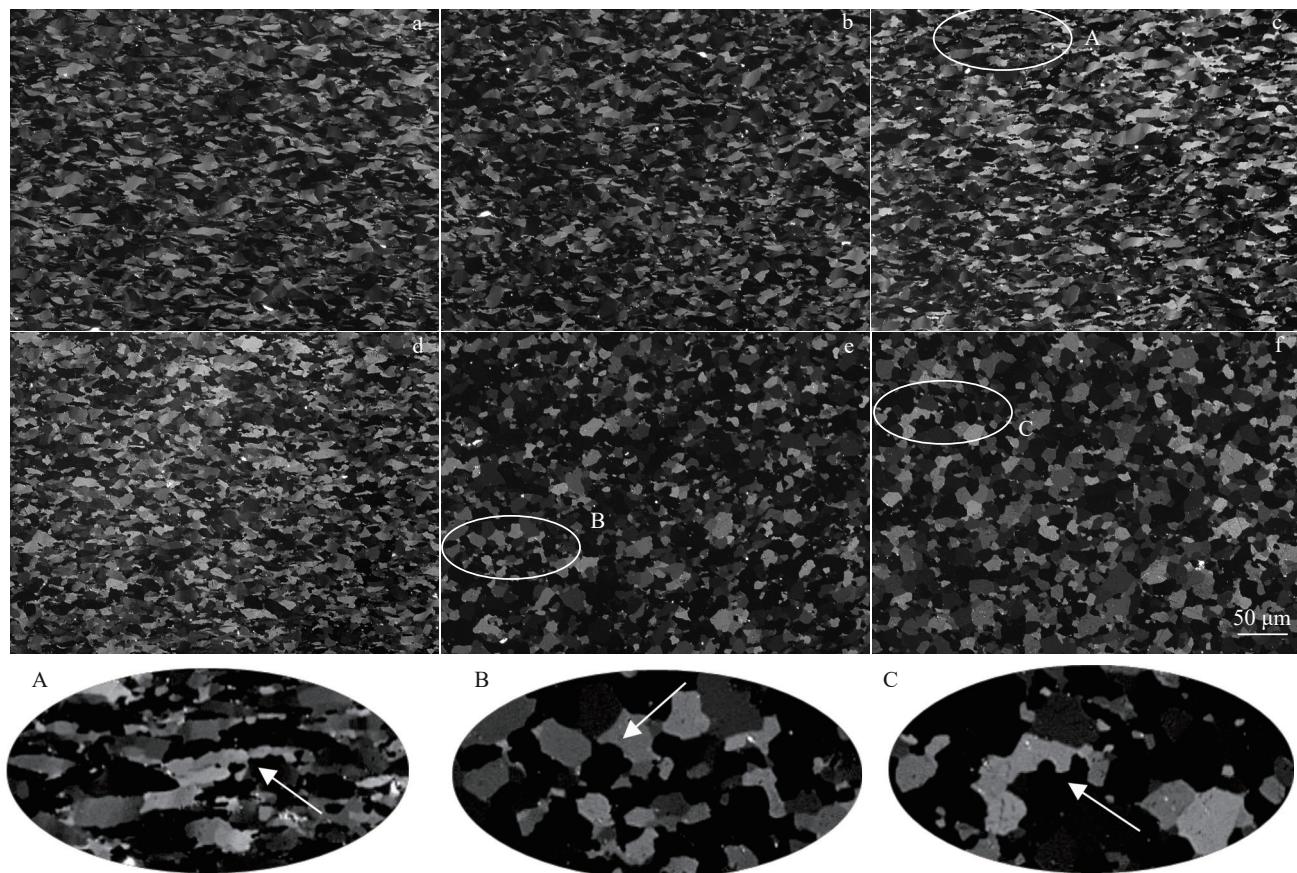
图3 铍 $350\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 真应变 0.36 压缩后不同温度退火 5 min 的显微组织

Fig.3 OM images of beryllium after compression at $350\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ s}^{-1}$ with true strain of 0.36 annealed at $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), $730\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b), $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c), $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d), $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ (e), and $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ (f) for 5 min

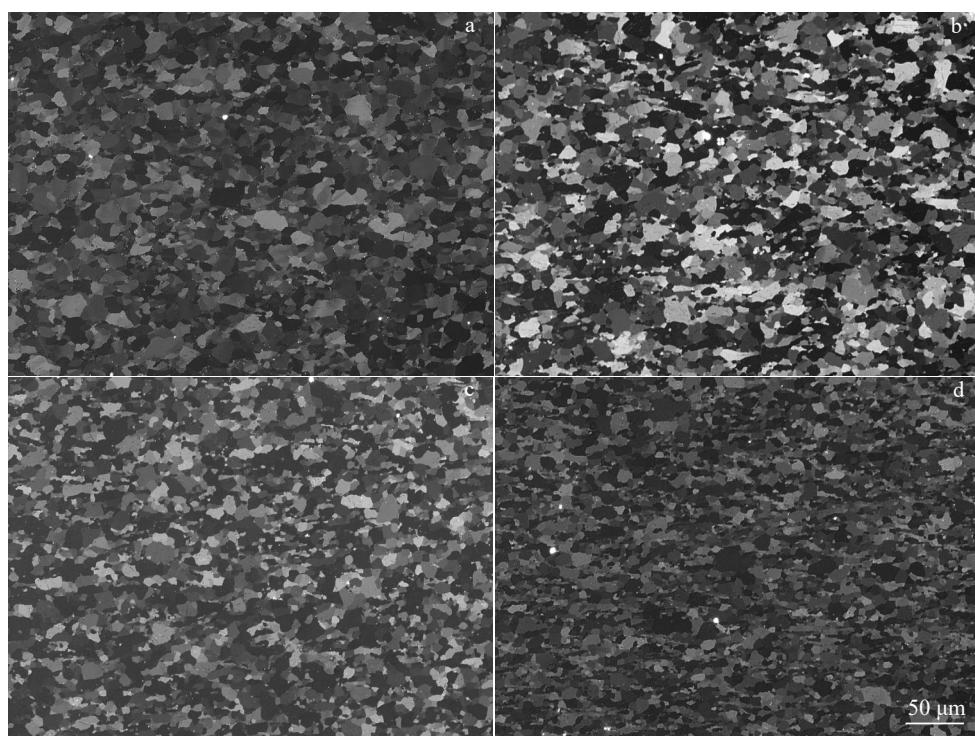
图4 铍 $350\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 不同真应变压缩后 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 40 min 的显微组织

Fig.4 OM images of beryllium after compression at $350\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ s}^{-1}$ with different true strains of 0.16 (a), 0.36 (b), 0.62 (c) and 0.92 (d) annealed at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 40 min

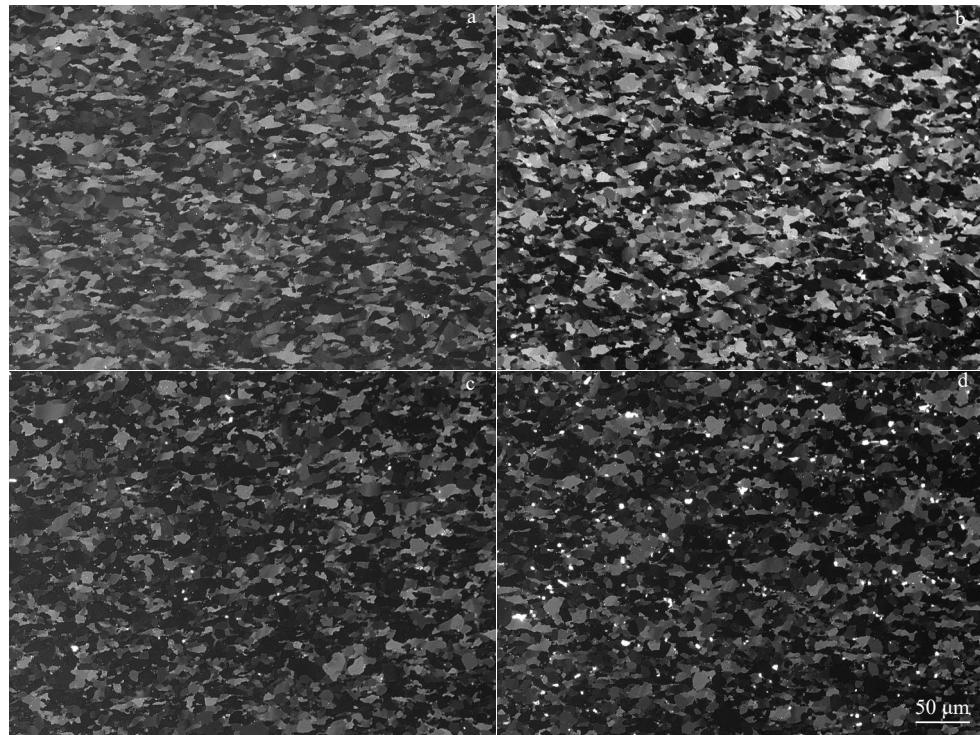


图 5 铍不同应变温度和速率真应变 0.36 压缩后 750 °C 退火 10 min 的显微组织

Fig.5 OM images of beryllium after compression at true strain of 0.36 under conditions of 450 °C/10⁻⁴ s⁻¹ (a), 350 °C/10⁻³ s⁻¹ (b), 300 °C/10⁻² s⁻¹ (c) and 250 °C/10⁻¹ s⁻¹ (d) annealed at 750 °C for 10 min

$$X_V = \frac{H_{\text{def}} - H_V(t)}{H_{\text{def}} - H_{\text{rec}}} \quad (4)$$

式中, H_{def} 是样品压缩变形后的硬度, H_{rec} 是样品完全再结晶时的硬度, $H_V(t)$ 为样品在不同时间退火后的硬度。

将样品变形后的硬度值, 不同时间退火后的硬度值, 完全再结晶时的硬度值代入公式(4), 即可得样品不同时间退火后的再结晶分数。因金属形变后完全再结晶, 加工硬化完全消除, 硬度将恢复到变形前的硬度, 故使用原料硬度作为样品完全再结晶时的硬度。

绘制 X_V-t 曲线, 见图 7, 进而通过 Avrami 方程(1)

拟合实验数据, 获得样品再结晶分数为 0.5 时的时间 $t_{0.5}$ 。另外, 从图 7 可知随着退火温度的升高, 铍再结晶速率明显加快, 特别是当退火温度从 750 °C 提高到 780 °C 时, 铍再结晶速率急剧增加, 见图 7a。随着应变量的增加, 再结晶速率加快, 但当真应变增加到 0.60 以上后, 增加应变量对提高再结晶速率的影响变小, 见图 7b。降低变形温度提高变形速率, 再结晶速率增加, 见图 7c。

对式(3)两边取对数转换为:

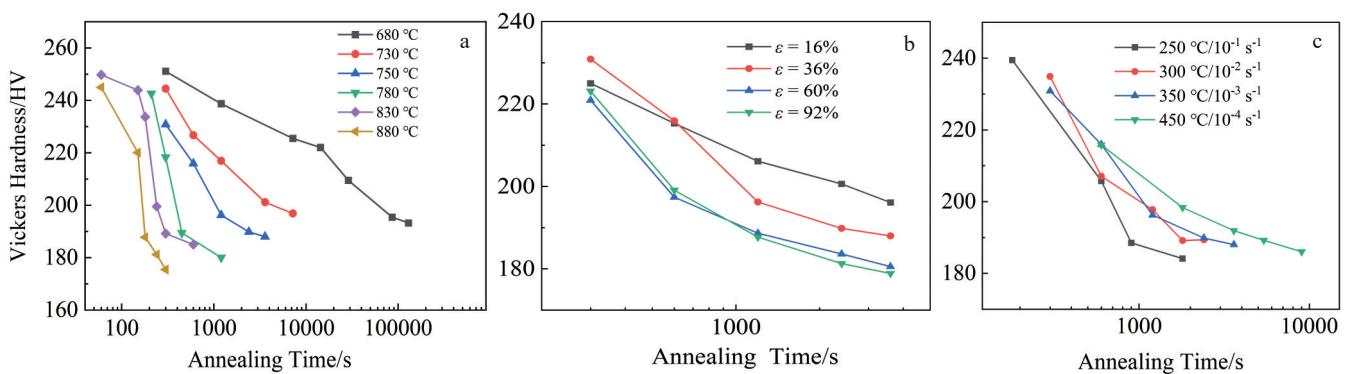


图 6 铍不同时间退火后的显微维氏硬度

Fig.6 Vickers hardness of beryllium annealed with various time: (a) compressed under condition of 350 °C/10⁻³ s⁻¹/0.36 and annealed at different temperatures; (b) compressed at 350 °C/10⁻³ s⁻¹ with different true strains and annealed at 750 °C; (c) compressed at true strain of 0.36 with different temperatures and strain rates and annealed at 750 °C

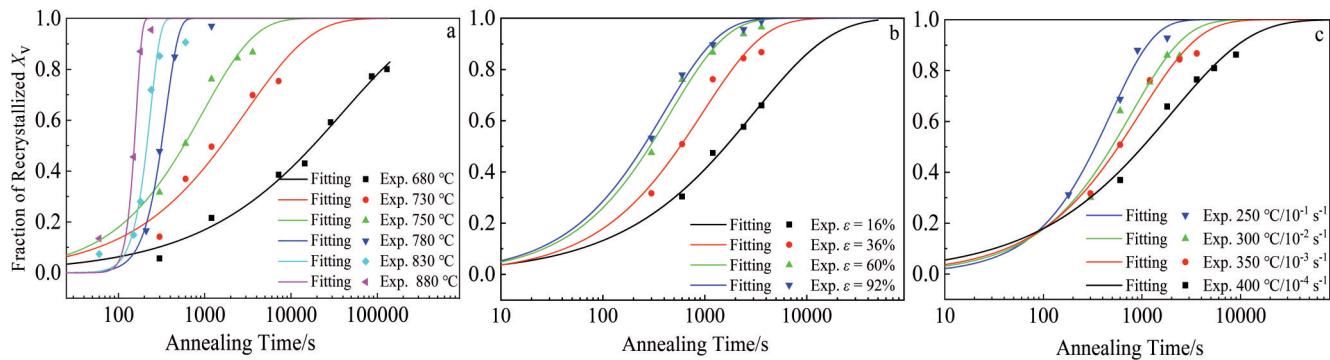


图7 退火温度和热变形参数对铍再结晶速率的影响

Fig.7 Effects of annealing temperature and hot deformation parameters on recrystallization rate: (a) annealing temperature ($T_{\text{def}}=350^{\circ}\text{C}$, $\dot{\varepsilon}=10^{-3}\text{s}^{-1}$, $\varepsilon=0.36$); (b) true strain ($T_{\text{def}}=350^{\circ}\text{C}$, $\dot{\varepsilon}=10^{-3}\text{s}^{-1}$, $T_{\text{rec}}=750^{\circ}\text{C}$); (c) deformation temperature and strain rate ($\varepsilon=0.36$, $T_{\text{rec}}=750^{\circ}\text{C}$) (data points derived from Eq.(4) and lines are fitted by Avrami Eq.(1))

$$\ln t_{0.5} = \ln D + a \ln \varepsilon + b \ln Z + \frac{Q_{\text{rec}}}{RT_{\text{rec}}} \quad (5)$$

由式(5)可知,再结晶激活能 Q_{rec} 可通过对式(5)求 $\partial \ln t_{0.5} / \partial (1/T)$ 偏导获得。绘制 $\ln t_{0.5} - (1/T)$ 图,利用最小二乘法对 $\ln t_{0.5}$ 与 $1/T$ 实验数据进行线性拟合,直线斜率即为 Q_{rec}/R ,见图8。从图8可知,在 $680\sim880^{\circ}\text{C}$ 范围内,铍 $\ln t_{0.5}$ 与 $1/T$ 并不呈线性关系,仅在 $680\sim750^{\circ}\text{C}$ 区间和 $780\sim880^{\circ}\text{C}$ 区间分别呈现线性关系,且后者线性拟合斜率明显低于前者的。铍在 $780\sim880^{\circ}\text{C}$ 区间再结晶激活能急剧减少,这意味着在 $780\sim880^{\circ}\text{C}$ 区间退火铍的再结晶速率将迅速增加。图7a中当退火温度从 750°C 提高至 780°C 时,再结晶速率急剧增加已反映出这一特点。微观组织也观察到退火温度从 750°C 提高至 780°C ,再结晶速率明显增加,见3.1.1节。

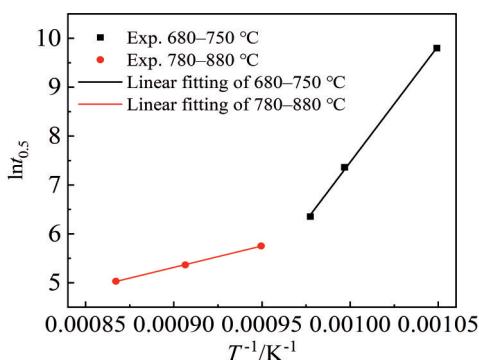


图8 铍再结晶时间 $\ln t_{0.5}$ 与变形温度倒数之间的关系
Fig.8 Relationship between $\ln t_{0.5}$ and $1/T$ of beryllium

静态再结晶激活能主要受材料自身因素的影响,与变形条件几乎没有关系^[27],因此,对于某一具有特定成分和组织的材料,静态再结晶激活能通常是一个常数,它反应当着再结晶时晶界迁移的难易程度。铍再结晶晶核形核主要方式之一是晶界弓出形核,但粉末冶金铍晶界含有

BeO杂质,BeO杂质对晶界迁移有强烈的钉扎作用,造成再结晶晶核在晶界弓出困难^[16]。Webster等人^[15]研究也表明BeO杂质提高,铍再结晶温度提高,且随着BeO杂质尺寸的减小,铍再结晶温度升高。许德美等人^[28]研究则发现 750°C 退火晶界BeO杂质开始向三叉晶界处迁移,至 850°C 时,迁移速率明显加快。因此, 780°C 后铍再结晶激活能显著降低,非常可能是由于随着退火温度的升高,BeO杂质对铍晶界迁移钉扎作用减弱,使铍再结晶晶界弓出形核变得容易。但有关BeO杂质对铍再结晶激活能的影响还需要进一步深入研究。

本研究最终确定实验用热压铍的再结晶激活能 Q_{rec} 在 $680\sim750^{\circ}\text{C}$ 区间为 $396.56\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,在 $780\sim880^{\circ}\text{C}$ 为 $72.93\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。Kornienko等人^[8]研究得出铍铸锭(纯度99.98%)拉拔铍线在 $600\sim900^{\circ}\text{C}$ 退火再结晶激活能 $75.35\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与本研究得出的 $780\sim880^{\circ}\text{C}$ 再结晶激活能 $72.93\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 相当,这也反映出BeO杂质对晶界弓出形核钉扎作用的丧失。铸造铍锭晶界不含BeO,晶界迁移不受BeO杂质钉扎作用的影响。

尽管 750°C 以上退火,铍再结晶激活能显著降低,有利于发生再结晶,但温度升高,再结晶晶粒容易长大,并且,随着温度的升高BeO杂质对晶界迁移钉扎作用减弱,也不利于再结晶后获得细晶粒铍。 $350^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{s}^{-1}$ 真应变0.36压缩样品,在 750°C 退火40 min再结晶晶粒尺寸 $6.3\text{ }\mu\text{m}$,见图4b,当时间增加至60 min,样品再结晶晶粒尺寸仍为 $6.3\text{ }\mu\text{m}$,见图9b,20 min内晶粒没有长大。但在 780°C ,退火10 min再结晶晶粒尺寸为 $5.7\text{ }\mu\text{m}$,见图10a₁,退火时间增加20 min,晶粒已经长大到 $7.8\text{ }\mu\text{m}$,见图10a₂。再结晶晶粒长大在 780°C 还不明显,但在 830 和 880°C 已十分明显。 830 和 880°C 退火5和3 min后,晶粒尺寸分别为 6.4 和 $5.5\text{ }\mu\text{m}$,见图10b₁和图10c₁,它们的晶粒长大到约 $7.9\text{ }\mu\text{m}$, 830°C 需要3 min, 880°C 仅需1 min,分别见图10b₂和图10c₂。另外, $350^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{s}^{-1}$ 压

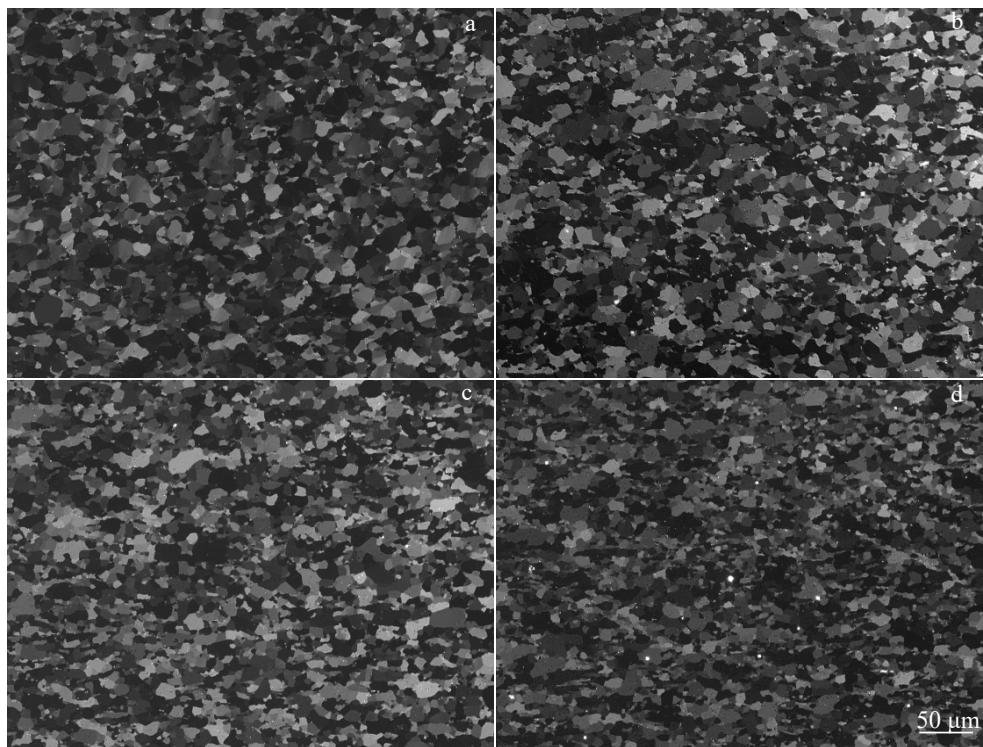


图9 镍 $350\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 不同应变量压缩后 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 60 min 的显微组织

Fig.9 OM images of beryllium after compression at $350\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ s}^{-1}$ with different true strains of 0.16 (a), 0.36 (b), 0.60 (c) and 0.92 (d) annealed at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 60 min

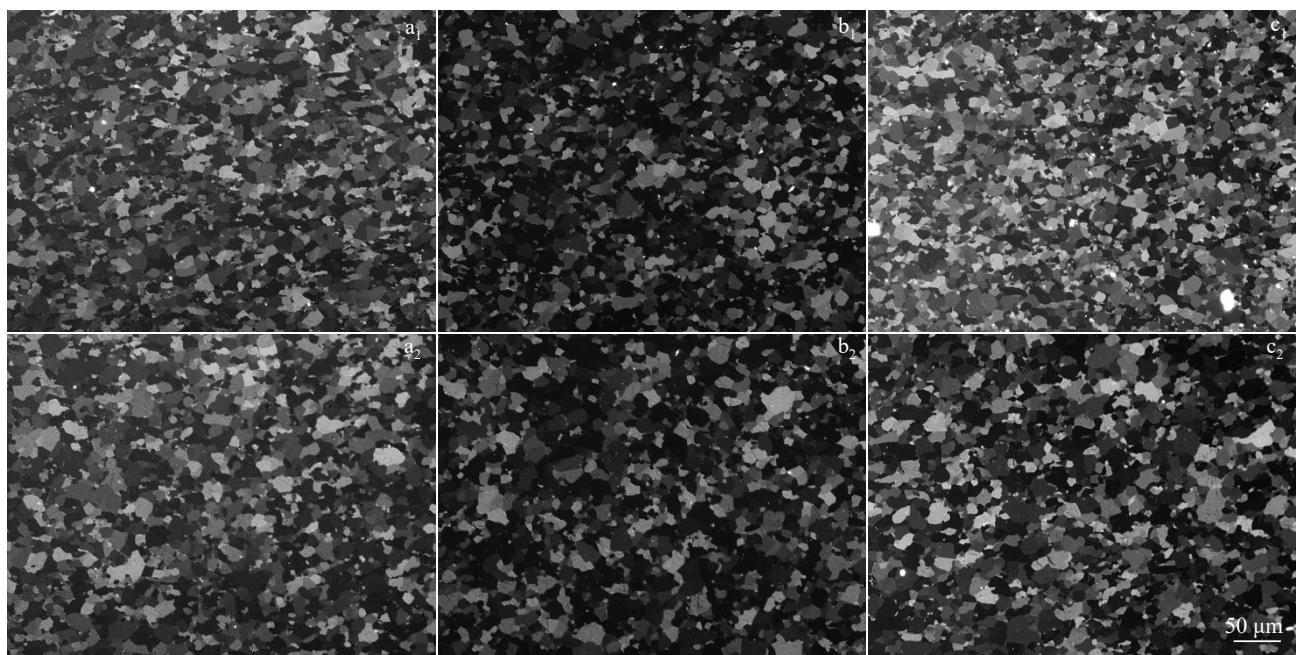


图10 镍 $350\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 真应变 0.36 压缩后在 780 , 830 和 $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下退火不同时间的显微组织

Fig.10 OM images of beryllium after compression at $350\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ s}^{-1}/0.36$ annealed at $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 min (a_1) and 30 min (a_2), $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 min (b_1) and 8 min (b_2), and $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 3 min (c_1) and $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 min (c_2)

缩真应变 0.16、0.60 和 0.92 退火 60 min 样品再结晶晶粒尺寸分别为 7.3、5.9 和 5.0 μm , 见图 9a、图 9c 和图 9d, 对

比退火 40 min 样品再结晶晶粒尺寸 7.3、5.9 和 4.9 μm , 也几乎没有长大, 不同应变量的样品在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火, 时间从

40 min 增加至 60 min 晶粒均几乎不生长, 表明 750 °C 退火对于获得细晶粒铍是一个非常适宜的温度。

同理, 式(5)对应变量求 $\partial \ln t_{0.5} / \partial (\ln \varepsilon)$ 偏导可得常数 a 。绘制 $\ln t_{0.5}$ - $\ln \varepsilon$ 图, 利用最小二乘法对 $\ln t_{0.5}$ 与 $\ln \varepsilon$ 实验数据进行线性拟合, 直线斜率即为常数 a , 见图 11。式(5)对热加工参数 Z 求 $\partial \ln t_{0.5} / \partial \ln Z$ 偏导可得常数 b , 绘制 $\ln t_{0.5}$ - $\ln Z$ 图, 利用最小二乘法对 $\ln t_{0.5}$ 与 $\ln Z$ 实验数据进行线性拟合, 直线斜率即为常数 b , 见图 12。由图 11 和图 12 得出 $a = -1.1227$, 和 $b = -0.05726$ 。其中热加工参数 Z 由下式计算^[29]:

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{Q_{\text{def}}}{RT_{\text{def}}}\right) \quad (6)$$

式中, $\dot{\varepsilon}$ 为应变速率, T_{def} 为应变温度, Q_{def} 为变形激活能。

前期研究^[30]已获得 250~450 °C/10⁻¹~10⁻⁴ s⁻¹ 真应变 0.36 时, 铍的变形激活能 Q_{def} 为 183.11 kJ·mol⁻¹, 将变形参数和变形激活能代入(6)即可得到各变形条件的热加工参数 $\ln Z$ 值, 见表 2。

最后将求得的 Q_{rec} 、 a 和 b 代入公式(3)中, 计算取平均值得到常数 D 在 680~750 °C 为 5.61×10^{-18} , 在 780~880 °C 为 1.21×10^{-1} 。因此, 得到 $t_{0.5}$ 公式为:

$$t_{0.5} = 5.61 \times 10^{-18} \varepsilon^{-1.1227} Z^{-0.05726} \exp\left(\frac{395.56}{RT_{\text{rec}}}\right)$$

(at $T=680\sim750$ °C)

$$t_{0.5} = 1.21 \times 10^{-1} \varepsilon^{-1.1227} Z^{-0.05726} \exp\left(\frac{72.93}{RT_{\text{rec}}}\right)$$

(at $T=780\sim880$ °C)

3.2.2 确定 Avrami 指数 n 计算公式

Avrami 再结晶动力学方程式(1)亦表达为:

$$X_V = 1 - \exp(Bt^n) \quad (7)$$

式中, B 为与材料相关的常数。对式(7)进行移项, 并在等式两边求两次对数, 得到下式:

$$\ln[-\ln(1-X_V)] = \ln B + n \ln t \quad (8)$$

式(8)对时间求 $\partial \ln t_{0.5} / \partial \ln t$ 偏导即可得 n 值。因此, 绘制 $\ln[-\ln(1-X_V)]$ - $\ln t$ 图, 利用最小二乘法对 $\ln[-\ln(1-X_V)]$ 与 $\ln t$ 实验数据进行线性拟合, 直线斜率即为 Avrami 指数 n , 见图 13。

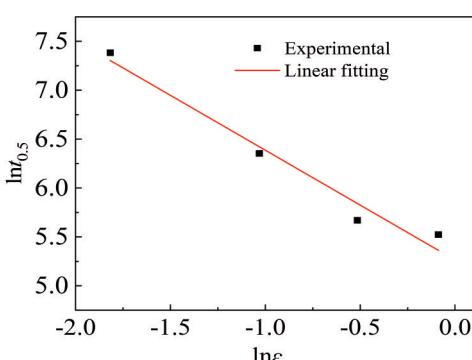


图 11 铍再结晶时间 $\ln t_{0.5}$ 与真应变 $\ln \varepsilon$ 之间的关系

Fig.11 Relationship between $\ln t_{0.5}$ and $\ln \varepsilon$ of beryllium

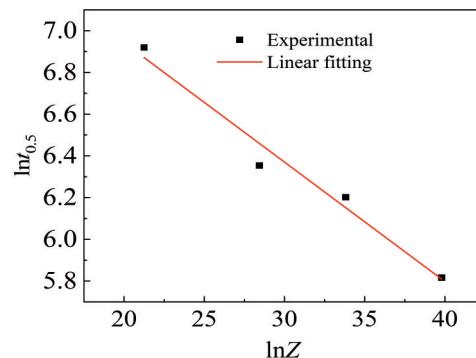


图 12 铍再结晶时间 $\ln t_{0.5}$ 与热加工参数 $\ln Z$ 之间的关系

Fig.12 Relationship between $\ln t_{0.5}$ and $\ln Z$ of beryllium

表 2 铍压缩后的热加工参数 Z

Table 2 Zener-Hollomon parameter of compressed beryllium

Deformation temperature/°C	Strain rate/s ⁻¹	True strain	$Q_{\text{def}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln Z$
250	10^{-1}	0.36	183.11	39.797
300	10^{-2}	0.36	183.11	33.822
350	10^{-3}	0.36	183.11	28.436
450	10^{-4}	0.36	183.11	21.246

Avrami 指数 n 反映着结晶过程晶核的形核速率及生长维数, 对于某一具有特定成分和组织的材料, 通常它被考虑作为一个常数^[18,31~41], 但有些研究表明 Avrami 指数 n 受退火温度和变形参数的影响^[23,27,42~46]。从图 13 可知, 铍的再结晶 Avrami 指数 n 随着退火温度和变形参数的变化而变化, 这种情况下, 铍的再结晶 Avrami 指数 n 不应被视为一个常数。

退火温度对铍再结晶 n 值的影响非常大, 随着退火温度的增加, n 值从 680 °C 的 0.51, 迅速增加到 880 °C 的 2.85, 见图 13a。Kornienko 等人研究铍铸锭(纯度 99.98%)拉拔铍线 600 和 700 °C 退火, n 值分别为 0.45 和 0.6, 800 和 900 °C 为 0.75, 同样 n 值也是随着退火温度的升高而升高^[8]。另外, 应变温度和应变速率对铍再结晶 n 值影响也比较大, 见图 13c, 仅预应变量对 n 值的影响较小, 见图 13b。因此, 有必要建立一个具有修正 Avrami 指数 n 动力学模型来描述铍的静态再结晶行为。

建立 Avrami 指数 n 与热加工参数 Z 、应变及退火温度相关的公式^[23,43,45]:

$$n = D_n \varepsilon^{a_n} Z^{b_n} \exp\left(\frac{Q_n}{RT_{\text{rec}}}\right) \quad (9)$$

式中, D_n 、 a_n 、 b_n 和 Q_n 均为与材料相关的常数。 R 为气体摩尔常数, T_{rec} 为再结晶退火温度。

对式(9)两边取对数, 可得下式:

$$\ln n = \ln D_n + a_n \ln \varepsilon + b_n \ln Z + \frac{Q_n}{RT_{\text{rec}}} \quad (10)$$

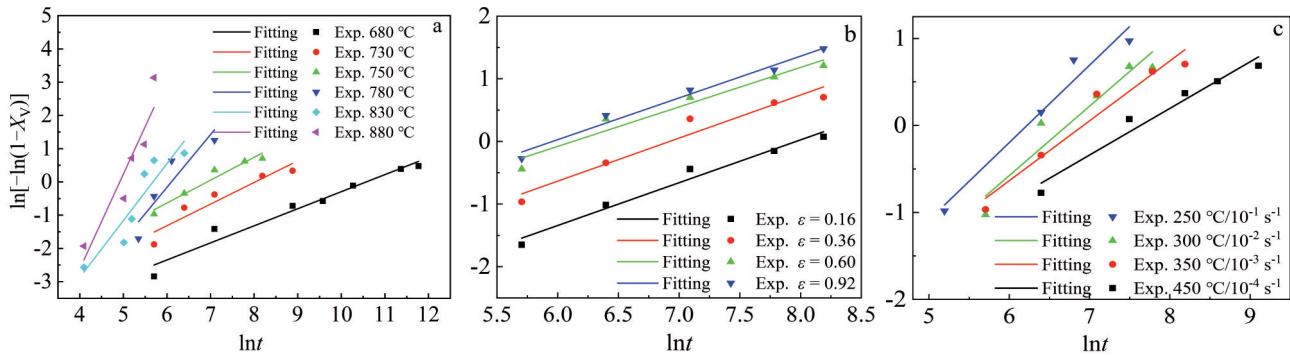
图 13 退火温度和热变形参数对 Avrami 指数 n 影响

Fig.13 Effects of annealing temperature and hot deformation parameters on Avrami exponent n : (a) annealing temperature ($T_{def}=350$ °C, $\dot{\varepsilon}=10^{-3}$ s $^{-1}$, $\varepsilon=0.36$); (b) strain ($T_{def}=350$ °C, $\dot{\varepsilon}=10^{-3}$ s $^{-1}$, $T_{rec}=750$ °C); (c) deformation temperature and strain rate ($\varepsilon=0.36$, $T_{rec}=750$ °C)

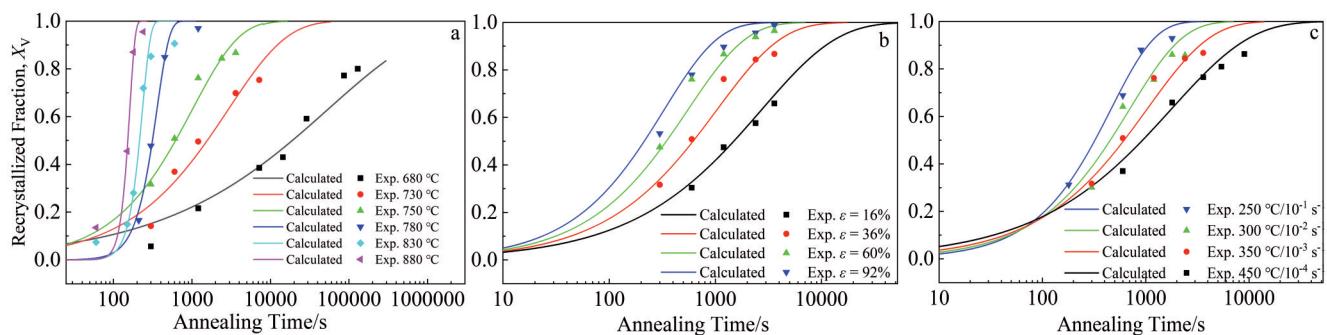


图 14 镍静态再结晶动力学实验值和模型预测值对比

Fig.14 Comparisons between calculated curve (line) and experimental values (point) for static recrystallization kinetics of beryllium: (a) annealing temperature ($T_{def}=350$ °C, $\dot{\varepsilon}=10^{-3}$ s $^{-1}$, $\varepsilon=0.36$); (b) strain ($T_{def}=350$ °C, $\dot{\varepsilon}=10^{-3}$ s $^{-1}$, $T_{rec}=750$ °C); (c) deformation temperature and strain rate ($\varepsilon=0.36$, $T_{rec}=750$ °C)

同理, 式(10)分别对 $\ln\varepsilon$ 、 $\ln Z$ 和 $(1/T)$ 求偏导数, 绘制 $\ln n-\ln\varepsilon$ 、 $\ln n-\ln Z$ 和 $\ln n-(1/T)$ 图, 可得到 $a_n=0.19352$, $b_n=0.03125$, $Q_n=-830.57$ kJ·mol $^{-1}$ 。将求得的上述参数值带入式(9)中, 计算取平均值得到常数 D_n 在 680~750 °C 为 6.19×10^3 , 在 780~880 °C 为 1.80×10^4 。因此, n 公式为:

$$n = 6.19 \times 10^3 \varepsilon^{0.19352} Z^{0.03125} \exp\left(-\frac{830.57}{RT_{rec}}\right)$$

(at $T=680\text{--}750$ °C)

$$n = 1.80 \times 10^4 \varepsilon^{0.19352} Z^{0.03125} \exp\left(-\frac{830.57}{RT_{rec}}\right)$$

(at $T=780\text{--}880$ °C)

3.2.3 模型验证

图 14 为建立的静态再结晶动力学模型计算值和实验值的对比图。从图 14 可知, 计算值较好地符合了实验数值。因此, 此模型可较好地预测镍温形变(应变温度在 250~450 °C, 应变速率在 $10^{-1}\text{--}10^{-4}$ s $^{-1}$, 真应变 0.16~0.92), 在 680~880 °C 退火后的静态再结晶分数, 满足工程应用中的实际需要。

4 结论

1)降低变形温度提高变形速率可以促进镍静态再结晶的进行;随着应变量的增加, 镍静态再结晶速率加快, 但当应变量增加到 0.60 以上后, 增加应变量对提高镍静态再结晶速率的影响变小;随着退火温度的升高, 镍静态再结晶速率明显加快, 特别是退火温度从 750 °C 提高到 780 °C 时, 镍的静态再结晶速率急剧增加。880 °C 时, 镍完全再结晶的时间仅需 5 min。

2)随着应变量的增加, 镍的再结晶晶粒细化。

3)镍静态再结晶激活能在 680~750 °C 为 396.56 kJ·mol $^{-1}$, 而 780~880 °C 仅为 72.93 kJ·mol $^{-1}$ 。

4)镍等温形变(应变温度 250~450 °C, 应变速率 $10^{-1}\text{--}10^{-4}$ s $^{-1}$, 真应变 0.16~0.92), 在 680~880 °C 退火, 具有修正 Avrami 指数 n 的静态再结晶动力学模型为:

$$X_V = 1 - \exp\left[-0.693\left(\frac{t}{t_{0.5}}\right)^n\right]$$

$$t_{0.5} = 5.61 \times 10^{-18} \varepsilon^{-1.1227} Z^{-0.05726} \exp\left(\frac{395.56}{RT_{\text{rec}}}\right)$$

$$n = 6.19 \times 10^3 \varepsilon^{0.19352} Z^{0.03125} \exp\left(-\frac{830.57}{RT_{\text{rec}}}\right)$$

(at $T=680-750$ °C)

$$t_{0.5} = 1.21 \times 10^{-1} \varepsilon^{-1.1227} Z^{-0.05726} \exp\left(\frac{72.93}{RT_{\text{rec}}}\right)$$

$$n = 1.80 \times 10^4 \varepsilon^{0.19352} Z^{0.03125} \exp\left(-\frac{830.57}{RT_{\text{rec}}}\right)$$

(at $T=780-880$ °C)

建立的动力学模型计算值和实验值符合程度较好, 可以较好地预测铍的静态再结晶分数, 满足工程应用。

参考文献 References

- [1] Goldberg A. *Atomic, Crystal, Elastic, Thermal, Nuclear, and Other Properties of Beryllium*, UCRL-TR-224850[R]. Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, 2006
- [2] Xu Demei(许德美), Qin Gaowu(秦高梧), Li Feng(李峰) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(5): 1212
- [3] Haws W J. *Journal of Metals*[J], 2000, 52(5): 35
- [4] Stonehouse A J. *Journal of Vacuum Science and Technology A*[J], 1986, 4(3): 1163
- [5] Marder J M. *Journal of the Mineral, Metals & Materials Society*[J], 1984, 36(6): 45
- [6] Puchta R. *Nature Chemistry*[J], 2011, 3(5): 416
- [7] Kornienko L A, Nikolaenko A A, Taranenko I A. *Metal Science and Heat Treatment*[J], 1978, 20(4): 344
- [8] Kornienko L A, Nikolaenko A A. *Metal Science & Heat Treatment*[J], 1980, 22(8): 607
- [9] Kornienko L A, Nikolaenko A A, Taranenko I A. *Metal Science and Heat Treatment*[J], 1975, 17(1): 56
- [10] Krivko V P, Romanko P M, Kolesnik L I et al. *Metal Science and Heat Treatment*[J], 1991, 33(1): 12
- [11] Khristenko I N, Kornienko L A, Nikolaenko A A. *Metal Science and Heat Treatment*[J], 1978, 20(6): 509
- [12] Werkema M S. *Journal of Applied Crystallography*[J], 1970, 3(4): 265
- [13] Gross A G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1964, 13(1): 1
- [14] Mishin V V, Glukhov P A, Shishov I A et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 750(5): 60
- [15] Webster D, Crooks D D, Vidoz A E. *Metallurgical Transactions*[J], 1973, 4(12): 2841
- [16] Xu Demei(许德美), Li Meisui(李美岁), Dai Yanming(代彦明) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(8): 2971
- [17] Cantor B. *The Equations of Materials*[M]. Oxford: Oxford University Press, 2020: 180
- [18] Shirzad K, Viney C. *Journal of the Royal Society Interface*[J], 2023, 20(203): 242
- [19] Fanfoni M, Tomellini M. *Il Nuovo Cimento D*[J], 1998, 20(7-8): 1171
- [20] Jonas J J, Quellenec X, Jiang L et al. *Acta Materialia*[J], 2009, 57(9): 2748
- [21] Raghunathan N, Zaidi M, Sheppard T. *Materials Science and Technology*[J], 1986, 2(9): 938
- [22] Wells M A, Samarasakera I V, Brimacombe J K et al. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1998, 29(6): 611
- [23] Zhang Jiaqi(张佳琪), Dai Qingsong(戴青松), Fu Ping(付平) et al. *Material Sciences*(材料科学)[J], 2016, 6(3): 125
- [24] Jahani N, Reihanian M, Gheisari K. *Materials Research Express*[J], 2019, 6(9): 096504
- [25] Dziaszyk S, Payton E J, Friedel F et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(29-30): 7854
- [26] Karanja L, Lenci M, Piot D et al. *Crystals*[J], 2021, 11(1): 37
- [27] Liu Zhengyu(刘振宇), Xu Yunbo(许云波), Wang Guodong(王国栋). *Simulation and Prediction of the Evolution of Microstructure and Properties of Hot Rolled Steels*(热轧钢材组织—性能演变的模拟和预测)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 2004: 95
- [28] Xu Demei(许德美), Qin Gaowu(秦高梧), Li Feng(李峰) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(4): 8
- [29] Sellars C M, McTegart W J. *Acta Metallurgica*[J], 1966, 14(9): 1136
- [30] Xu Demei(许德美), Li Meisui(李美岁), Li Zhinian(李志年) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(12): 3413
- [31] Humphreys F J. *Materials Science and Technology*[J], 1992, 8(2): 135
- [32] Peng Weiping(彭伟平), Peng Caihong(彭彩虹), Li Peijie(李培杰), et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(10): 1724
- [33] Beynon J H, Sellars C M. *ISIJ International*[J], 1992, 32(3): 359
- [34] Zhou Wei(周伟), Xin Duwei(辛社伟), Ge Peng(葛鹏). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(6): 3
- [35] Niu Wenlong(牛文龙), Guo Jing(郭晶), Ma Siwen(马思文) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(1): 183
- [36] Niu Bokai(牛波凯), Peng Wenfei(彭文飞), Zhang Jianhua(张建华) et al. *Journal of Plasticity Engineering*(塑性工程学报)[J], 2017, 24(3): 8
- [37] Chen Qingjun(陈庆军), Kang Yonglin(康永林), Sun Hao(孙浩) et al. *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2007, 29(12): 4
- [38] Zou Tianlai(邹天来), Xiao Baoliang(肖宝亮), Dong Yi(董毅) et al. *Steel Rolling*(轧钢)[J], 2007, 24(4): 3
- [39] Zhao Kun(赵昆), Wang Zhaodong(王昭东), Wu Jinghui(吴景晖). *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 1999, 11(4): 4

- [40] Raghunathan N, Zaidi M A, Sheppard T. *Materials Science & Technology*[J], 1986, 2(9): 938
- [41] Lin Y C, Chen M S, Chen J Z. *Computational Materials Science*[J], 2008, 44(2): 316
- [42] Luo H, Sietsma J, Sybrand V D Z. *Materials Science Forum*[J], 2004, 467–470(8): 293
- [43] Medina S F, Quispe A. *ISIJ International*[J], 2001, 41(7): 774
- [44] Liao G J, Gall R L, Saïndrenan G. *Materials Science and Technology*[J], 1998, 14(5): 411
- [45] Jahani N, Reihanian M, Gheisari K. *Materials Research Express*[J], 2019, 6(9): 096504
- [46] Shen W F, Zhang C, Zhang L W et al. *Vacuum*[J], 2018, 150(4):116

Static Recrystallization Kinetics of Metal Beryllium

Xu Demei¹, Li Meisui², Li Zhinian², Ye Shupeng^{2,3}, He Lijun³, Li Feng²

(1. Key Laboratory of Powder Material & Advanced Ceramics, School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

(2. State Key Laboratory for Special Rare Metal Materials, Northwest Rare Metal Materials Research Institute Ningxia Co., Ltd, Shizuishan 753000, China)

(3. Key Laboratory of Ningxia for Photovoltaic Materials, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: The microstructure evolution and the static recrystallization kinetics of metal beryllium during annealing at 680–880 °C were investigated. The isothermal compression test was conducted on an Instron 5582 testing machine and the recrystallized fraction of metal beryllium under varying strain temperatures (250–450 °C), strain rates (10^{-1} – 10^{-4} s⁻¹), and true strains (0.16–0.92) was obtained. The results show that decreasing the strain temperature and increasing the strain rate can promote the progress of beryllium recrystallization. As the strain is increased, the beryllium recrystallized grains are refined, and the recrystallization rate is accelerated. However, the effect of increasing the strain on improving the recrystallization rate of beryllium is diminished when the true strain increases to more than 0.60. Increasing the annealing temperature, the recrystallization rate of beryllium is significantly accelerated. In particular, when the annealing temperature is elevated from 750 °C to 780 °C, the recrystallization rate of beryllium enhances dramatically. At 880 °C, the time for beryllium to complete recrystallization is reduced to approximately 5 min. The static recrystallization activation energy of beryllium is 396.56 kJ·mol⁻¹ at 680–750 °C, while it is only 72.93 kJ·mol⁻¹ at 780–880 °C. A static recrystallization kinetic model of beryllium with a modified Avrami component n is constructed. The calculated values of the model are in good agreement with the experimental values, which indicates that the model can accurately predict the static recrystallized fraction of beryllium deformed at 250–450 °C, meeting the requirements of engineering applications.

Key words: metal beryllium; static recrystallization; recrystallization activation energy; kinetics model; microstructure evolution

Corresponding author: Li Feng, Senior Engineer, State Key Laboratory for Special Rare Metal Materials, Northwest Rare Metal Materials Research Institute Ningxia Co., Ltd, Shizuishan 753000, P. R. China, Tel: 0086-952-2098101, E-mail: lifeng@cnmnc.com