

润滑效果对热挤压核级 Zr-4 合金显微组织的影响

潘 樊, 高 原, 王 伟, 王快社, 吴 彤, 王一童

(西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 核级锆合金作为水冷核反应堆的核心结构材料, 多采用热挤压工艺加工。然而, 在高温、高压等恶劣的热挤压环境下, 润滑层极易失效, 导致成品件出现缺陷甚至报废。作为挤压过程中至关重要的一环, 关于润滑对锆合金挤压件内部组织和性能的影响, 目前尚没有过系统的报道。本研究对涂覆 MoS_2 润滑剂的 Zr-4 合金在 620, 680 和 740 °C 下进行热挤压, 并使用电子背散射衍射技术对挤压件纵向截面进行显微组织表征。分析发现, 涂层在 680 °C 下具有最佳的润滑效果, 能够促进锆合金内部柱面滑移和锥面滑移的开动, 内部晶粒变形均匀, 呈现出显著的 $\langle 01\bar{1}0 \rangle // \text{ED}$ 挤压丝织构。研究结果对改进锆合金挤压润滑工艺、优化挤压件的组织和性能有一定指导作用。

关键词: 热挤压; 固体润滑; Zr-4 合金; 织构; 电子背散射衍射技术

中图分类号: TG146.4⁺14; TG376

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)10-3495-12

自 20 世纪中叶以来, 锆及其合金因其高熔点、高强度、低膨胀系数、低热中子俘获截面、高温高压水环境中优异的耐腐蚀性和良好的力学性能等优点, 被广泛应用于核反应堆中作结构件材料^[1-4]。据报道, 锆合金包壳约占核燃料总质量的 25%^[5]。

用于压水反应堆 (PWR) 和加拿大铀 (CANDU) 反应堆的锆合金复合管的主要生产工艺是热挤压^[5-6]。热挤压工艺是金属在三向压应力状态下的热塑性变形, 它可以充分发挥金属的可塑性, 使变形后的成品金属零件组织致密, 产品尺寸精度高, 表面质量好^[7-9]。热挤压通常会导致锆合金管内部产生强烈的变形织构, 从而影响锆合金的性能^[10-11]。因此许多学者研究了锆合金在不同热挤压工艺条件下产生的相变和织构情况。

Jha 等^[12]制备了 Zr-Sn 和 Zr-2 锆合金双包层管, 并优化了如应变速率、温度和共挤比等共挤工艺参数。但同样的, 在这篇报道中, 润滑工艺参数尚未被提及。Saibaba 等人^[13]制备了 Zr-2.5Nb 合金压力管, 发现较高的挤压比会导致更长的 α 相晶粒、更大的纵横比以及沿 α/α 界面相对更连续的 β 相。挤压比的增大使管内组织和织构更加均匀, 晶粒在挤压方向和横向的织构增强。

但是, 锆合金加工的一个重要特点是高温时合金坯料表面发粘, 极易与模具产生粘连, 必须在坯料与模具表面涂覆润滑涂层, 否则无法挤出^[14-15]。然而, 常用的润滑材料如 MoS_2 、石墨等在锆合金挤压温度下 (700 °C 左右) 并不稳定, 容易失效^[16-18]。当润滑效果下降以后,

金属坯料表面由于摩擦应力使得流动速度大幅下降, 芯部流动速度反而升高, 从而在金属内部形成较大的速度梯度, 这种流动和受力情况的变化将会对挤压件内部的显微组织和织造成重要影响。Jha 等人^[19]建立了不同温度和应变速率下 Zr-0.3Sn 合金的挤压模拟模型, 因为没有考虑温度会对润滑剂的润滑效果产生影响, 金属的流动应力值与实际结果偏差约 14%, 挤压力与实际值也存在 8% 的偏差。Das^[20]建立了基于贝叶斯框架的神经网络模型来关联锆合金在不同变形条件下流动应力与其影响参数之间的复杂关系。虽然该模型考虑了合金元素、应变、变形等诸多影响因素, 但却仍忽略了润滑也会影响金属流动和应力状态。

综上所述, 不同润滑条件对锆合金变形和显微组织的影响是锆合金热挤压过程中一个非常重要却被忽视的问题。本研究使用一种 MoS_2 和石墨组成的粘结固体润滑剂涂覆 Zr-4 合金坯坯表面, 研究了挤压过程中织构的产生和演变以及不同润滑条件对晶粒组织和织构的影响。

1 实验方法

1.1 热挤压实验及材料

本研究选用西部新核材料科技有限公司符合 GB/T8767-1988 的核级 Zr-4 合金作为热挤压材料, 其化学成分 (质量分数, %) 如下: Sn 1.20~1.70, Fe 0.18~0.24, O 0.16, C 0.027, Cr 0.07~0.1, 其余均为 Zr。Zr-4 合金

收稿日期: 2022-09-26

基金项目: 国家自然科学基金 (52005386); 摩擦学国家重点实验室摩擦学科学基金 (SKLTKF19B10)

作者简介: 潘 樊, 男, 1998 年生, 硕士生, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: Pz12109@foxmail.com

坯料为退火态,直径 30 mm,高度 15 mm,维氏硬度(HV)为 1764 MPa,经除锈、除油、喷砂预处理,保证表面粗糙度 R_a 为 3.2 μm 。

本试验选用的热挤压润滑剂为粘结固体润滑剂,其主要成分为 MoS_2 、石墨和硅酸盐粘结剂。将润滑成分和去离子水在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下磁力搅拌 1 h,将其混合均匀,随后超声分散 30 min。采用浸涂方式将混合好的润滑剂涂覆在坯料表面,室温干燥。采用涡流传感器测定涂层厚度,控制涂层的厚度约为 20 μm 。

挤压温度的选择对成品质量、模具寿命、挤压力、生产加工成本都有影响。Zr-4 合金的热挤压应在 α 相区进行。由于 Zr-4 合金从 α 相到 $(\alpha+\beta)$ 相的相变温度为 808 $^{\circ}\text{C}$,所以加热温度在 600~800 $^{\circ}\text{C}$ 之间是适宜的,即 Zr-4 合金锭的加热温度不能高于 800 $^{\circ}\text{C}$,最终挤压温度不能低于 600 $^{\circ}\text{C}$ 。本实验考虑到变形热、试样尺寸、润滑方式等,将热挤压温度设定为 620, 680 和 740 $^{\circ}\text{C}$ 。

采用 AYJ32-160B 型四柱液压机进行热挤压试

验,挤压比为 9:1,挤出速度为 3 mm/s,挤出温度分别为 620 (1#)、680 (2#) 和 740 $^{\circ}\text{C}$ (3#)。图 1 是润滑涂层制备与热挤压设备示意图。

1.2 电子背散射衍射(EBSD)测试

试样的取样位置选择在挤压的稳定挤出区域,即棒材的中间位置。由于芯部在挤压时变形比较明显,为有利于观察分析,所以观察位置选择在棒材型芯区域。样品取自挤压件的中心,并用冷镶嵌剂进行镶嵌。首先,用砂纸对样品进行打磨,然后将样品观察面机械抛光成镜面,最后采用电解抛光方法去除试样内部的残余应力,电解温度 -20~0 $^{\circ}\text{C}$,电压 30~45 V,电流 0.5~1 A,电解抛光液采用 10% HClO_4 +90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 混合溶液。

在配备 EBSD 组件的 Gemini SEM 300 场发射扫描电子显微镜上进行微观组织观察,加速电压 20 kV,扫描步长为 0.09 μm ,并使用 Channel 5 软件取向分析系统进行数据分析。

2 实验结果

2.1 热挤压实验结果

挤压成品件的宏观形状如图 2a 所示,挤出长度统计于图 2b。从图 2a 和 2b 可以看出,2# (680 $^{\circ}\text{C}$) 挤压件的挤出长度最长,为 55 mm;1# (620 $^{\circ}\text{C}$) 挤压件的挤出长度最短,为 27 mm;3# (740 $^{\circ}\text{C}$) 挤压件的挤出长度为 35 mm。如图 2c 所示,在 620, 680 和 740 $^{\circ}\text{C}$ 热挤压时,挤压件的最大突破挤压力分别为 855, 737 和 931 kN。

2.2 微观组织

利用 Channel 5 软件对在各样品 ED-TD (纵向截面, ED: extrusion direction, TD: transverse direction) 平面区域采集的 EBSD 信息进行分析处理,IPF (inverse pole figure) 着色图如图 3 所示,其中,晶界 ($>15^{\circ}$) 由黑色粗线条勾勒。图 3a 显示了原始样品纵向截面的 EBSD IPF 着色图,可以看出,挤压前原始试样的纵向截

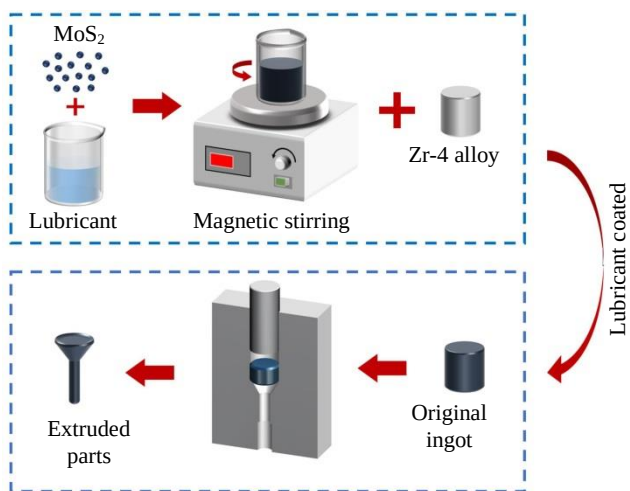


图 1 润滑涂层制备与热挤压设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of lubricant coating preparation and hot extrusion equipment

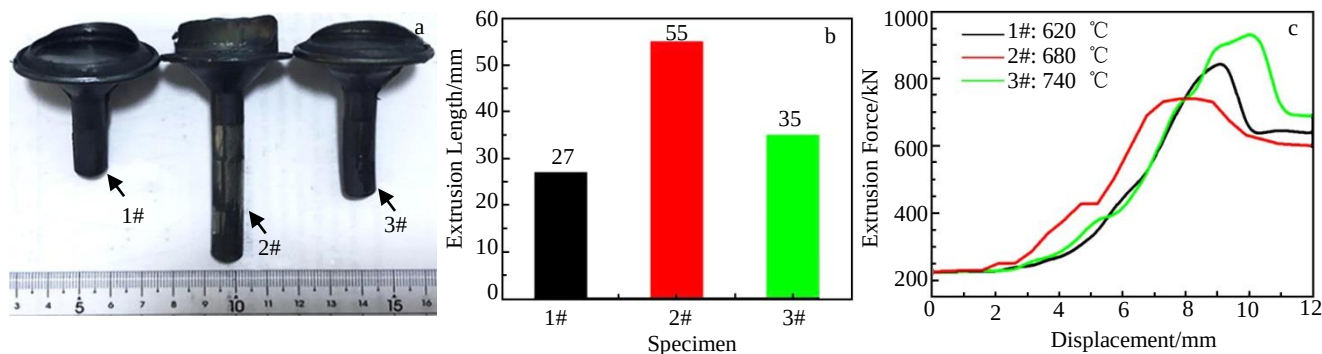


图 2 不同挤压温度下的挤压成品件的宏观形状、挤出长度、挤压力变化曲线

Fig.2 Macroscopic shape (a), extrusion length (b), and extrusion force variation curves (c) of the extruded parts at different extrusion temperatures

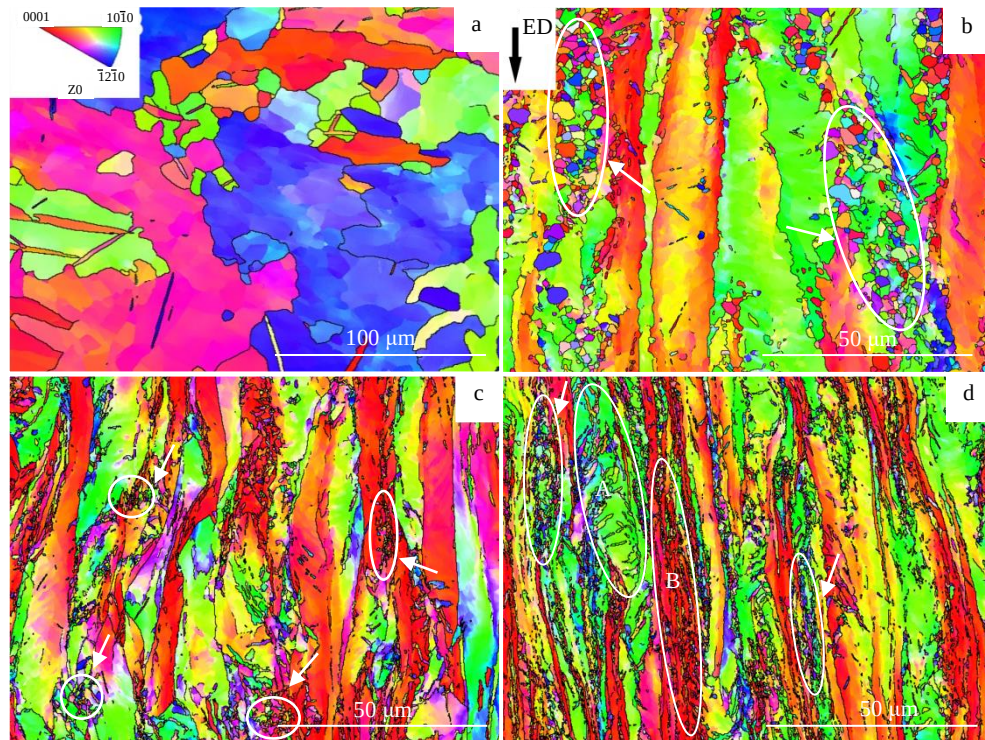


图 3 原始坯料和不同挤压温度下样品纵截面 IPF 着色图

Fig.3 IPF coloring images of longitudinal sections of original sample (a) and hot extruded specimen of 1# (b), 2# (c) and 3# (d)

面由粗大的等轴晶粒组成, 内部含有大量的亚晶粒, 晶粒的取向较为随机。

热挤压对试样内部晶粒形貌的改变在纵向截面上极为显著。如图 3b 所示, 在 620 °C 进行挤压时, 试样中的等轴晶粒在挤压力下被伸长, 沿挤压方向形成粗大的长条状晶粒, 晶粒尺寸明显减小。晶粒取向分布主要趋于 $\{10\bar{1}0\}$ 取向, 其次也存在较多晶粒趋于 $\{0001\}$ 取向, 晶粒取向分布较为集中。图 3b 中白色箭头标示处, 沿晶界形成了许多明显的再结晶晶粒, 其晶粒取向分布较为杂乱, 属于等轴状的完全再结晶晶粒。

由图 3c 可以看出, 680 °C 下挤压形成的晶粒变得更加细长, 变形晶粒尺寸均匀。晶粒取向趋于 $\{10\bar{1}0\}$ 取向的比例降低, 而趋于 $\{0001\}$ 取向的比例明显升高。相较于 620 °C 挤压样品, 图 3c 中白色箭头示出的再结晶晶粒明显更加细小, 没有发生明显的再结晶生长现象。再结晶晶粒主要趋于 $\{0001\}$ 取向, 均匀地分散夹杂在变形晶粒之间。

由图 3d 可知, 经 740 °C 挤压后, 试样纵切面上的晶粒变得极为细长, 完全呈现出纤维状晶粒形貌。与其他 2 个试样相比, 740 °C 热挤压试样内部晶粒变形最为严重, 但样品内部晶粒的变形不均匀现象极为明显, 不仅存在以 $\{0001\}$ 取向为主的细小狭长的纤维状晶粒, 如图 3d 中区域 B 所示, 同时也可以明显观察到趋于 $\{10\bar{1}0\}$

取向的粗大晶粒, 如图 3d 中区域 A 所示。箭头所示处再结晶晶粒取向分布趋于 $\{0001\}$ 以及 $\{12\bar{1}0\}$ 取向, 晶粒极为细小, 在变形晶粒之间沿晶界弥散分布。

2.3 施密特(Schmid)因子

施密特因子可以用来描述在特定应力条件下晶体材料在某一方向滑移系统激活的趋势, 用来表示晶粒在不同滑移系统下的塑性变形能力^[21]。图 4 给出了试样在密排六方金属常见滑移系下的 Schmid 因子分布图, 可以看出, 各个样品在 $\{0001\}<11\bar{2}0>$ 以及 $\{10\bar{1}1\}<11\bar{2}0>$ 滑移系上的 Schmid 因子均明显高于在 $\{10\bar{1}0\}<11\bar{2}0>$ 滑移系, 且经热挤压后样品在 $\{10\bar{1}0\}<11\bar{2}0>$ 滑移系上 Schmid 因子明显降低。

从图 4 中可以看出的一个明显现象是, 在 1# 样品的 Schmid 因子分布图 (图 4d~4f) 中, 虽然晶粒的变形程度大致相同, 但 Schmid 因子存在明显差别, 图 4d~4f 中黑色椭圆标出的晶粒在 3 个滑移系统中均具有较低的 Schmid 因子, 低 Schmid 因子的晶粒占比较多。如图 4g~4i 所示, 2# 样品中高 Schmid 因子晶粒占比明显增加, 部分具有较低 Schmid 因子的晶粒在其他滑移系上具有高 Schmid 因子值, 仅在某些晶粒边缘持续存在较低 Schmid 因子区域, 如图 4g~4i 中黑色椭圆标出位置。而在 3# 样品中, 可以发现变形剧烈的纤维状晶粒均具有较高的 Schmid 因子值, 图 4j~4l 中黑色椭圆标出区域可见一些

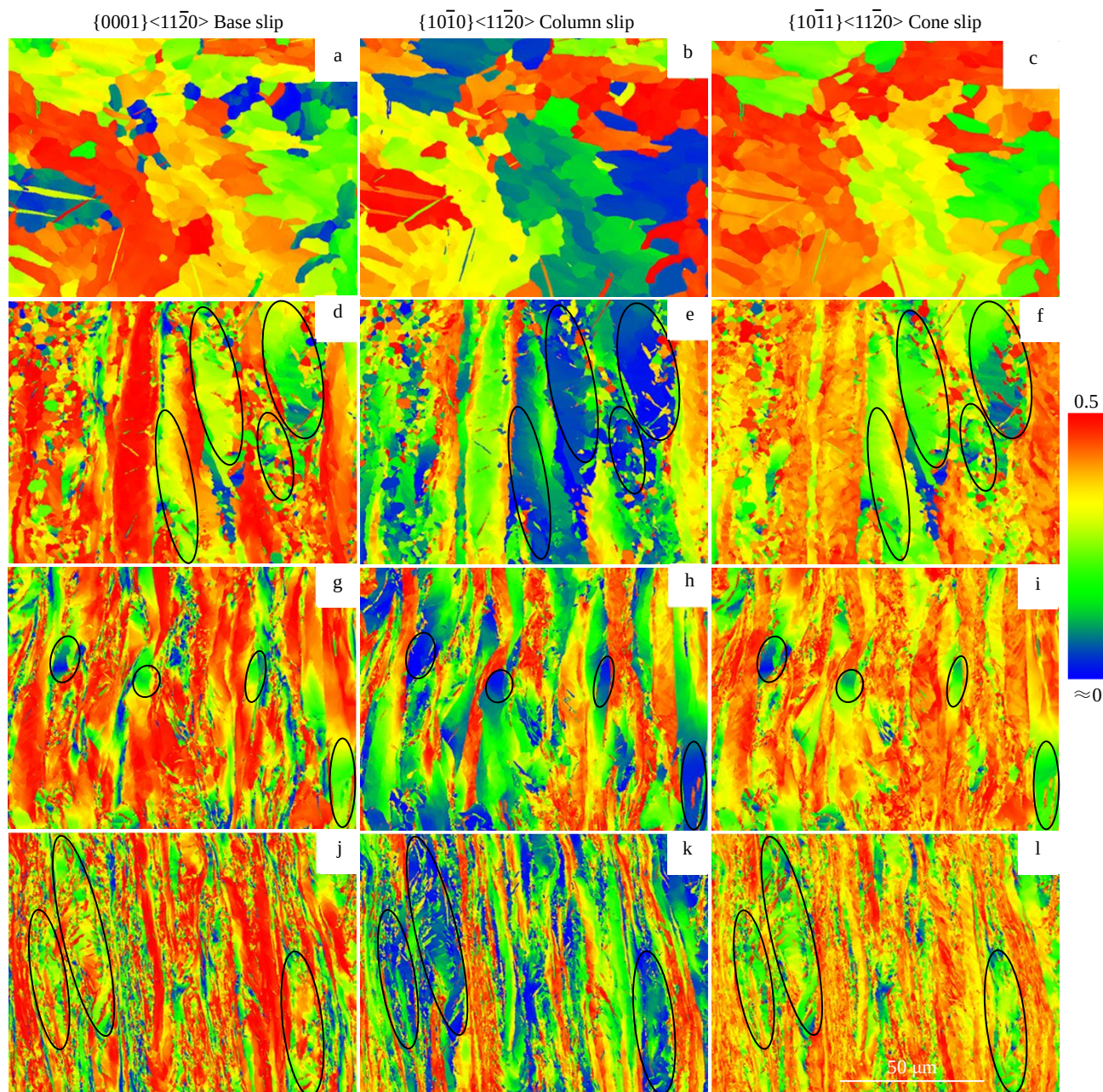


图 4 不同挤压温度下样品在各滑移系的 Schmid 因子分布图

Fig.4 Distribution diagrams of Schmid factors for three slip systems of original specimen (a-c) and hot extruded specimen of 1# (d-f), 2# (g-i), and 3# (j-l)

变形程度低的粗大晶粒在 3 个滑移系上均具有低 Schmid 因子值, 与纤维状晶粒形成鲜明对比, 使 3# 样品内部存在严重的晶粒变形不均匀现象。

2.4 再结晶晶粒

图 5 为原始样品和挤压态试样再结晶晶粒分布图, 其中蓝色所示为完全再结晶晶粒, 黄色所示为亚结构, 红色所示为形变晶粒。比较图 5a 和 5b 可以看出, 1# 样品出现少量变形晶粒, 再结晶晶粒含量相较于原始样品明显增多, 且晶粒尺寸较大; 蓝色的完全再

结晶晶粒由随机分布转变为沿挤压方向分布在形变晶粒周围。图 5c 中, 2# 样品内部以大量形变晶粒为主, 此外还有少量细小的完全再结晶晶粒夹杂在形变晶粒之间。

表 1 列出不同热挤压试样内部各类型晶粒的面积分数。据表 1 统计, 3# 样品内部的形变晶粒含量最多, 占比达到 83.5%。相比于 2# 样品, 3# 样品内部再结晶晶粒更加细小, 且所占比例也略多, 在纤维状晶粒的晶界处分布更多。

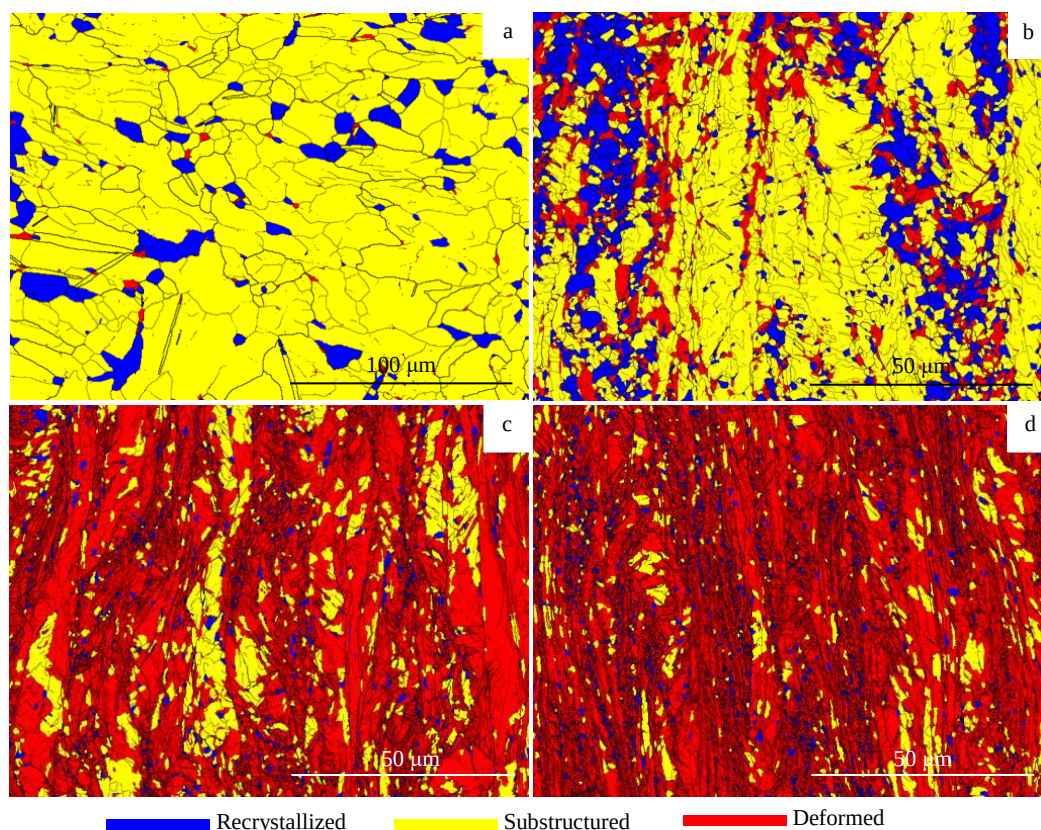


图 5 原始和不同挤压温度下样品再结晶晶粒分布图

Fig.5 Recrystallized grains distribution of original specimen (a) and hot extruded specimen of 1# (b), 2# (c), and 3# (d)

表 1 原始样品不同热挤压试样内部各类型晶粒的面积分数

Table 1 Area percentage of each type of grain inside original and different hot extruded specimens (%)

Specimen	Recrystallized	Substructured	Deformed
Original	8.1	90.8	1.1
1#	20.3	61.1	18.6
2#	4.7	18.2	77.1
3#	6.7	9.8	83.5

2.5 晶界

图 6 为原始试样和不同挤压态试样纵截面晶界分布图, 其中, 将大于 15° 的大角度晶界 (HAGBs) 用红色粗线条标记; 将 $2^\circ \sim 15^\circ$ 的小角度晶界 (LAGBs) 用蓝色细线条标识; 小于 2° 的亚晶界用绿色细线条表示。从图 6a 中可以看到, 原始样品内部存在少量 LAGBs 及亚晶界。经过热挤压加工后的 1# 样品内部 LAGBs 含量略有上升, 沿再结晶晶粒的 HAGBs 分布, 但再结晶晶粒内部并无 LAGBs 或亚晶界形成, 如图 6b 所示。从图 6c 和 6d 中可以观察到, 2# 及 3# 样品内部 LAGBs 和亚晶界数量显著增加, 集中分布在 HAGBs 附近, 在 HAGBs

晶粒内部则存在较少 LAGBs 或亚晶界。但不同的是, 在 2# 样品中, LAGBs 和亚晶界主要集中在再结晶晶粒附近, 而其余变形晶粒内的 LAGBs 分布则较为平均; 而在 3# 样品中细小的再结晶晶粒及纤维状变形晶粒附近均形成了高密度的 LAGBs, 仅在粗大晶粒内部 LAGBs 的密度较低, 出现不同变形程度晶粒之间 LAGBs 含量差异巨大的情况。

2.6 局部取向差

图 7 为原始试样和不同挤压态试样纵截面的局部取向差 (local misorientation, 简称 LocMis) 分布图, 对于一个选定的点, 该点与其周围 (3×3 区域) 所有的点的平均取向差作为该点的局部取向差, 用于评估试样的局部塑性应变。LocMis 值越大, 颜色越趋于红色, 代表局部塑性应变越大, 即位错密度也越高。由图 7 可以看出, 随热挤压温度的升高, 样品的 LocMis 值也明显增大, 并且主要沿晶界分布, 即位错主要沿晶界进行分布, 晶界越集中处位错密度越高, 局部塑性应变越大。

2.7 织构分布

图 8 为原始试样和不同挤压温度下样品纵截面晶粒 $\{0001\}$ 及 $\{10\bar{1}0\}$ 面的 EBSD PF (pole figure) 图。如图 8a 所示, Zr-4 合金原始样品 $\{0001\}$ 基面的 EBSD PF 图

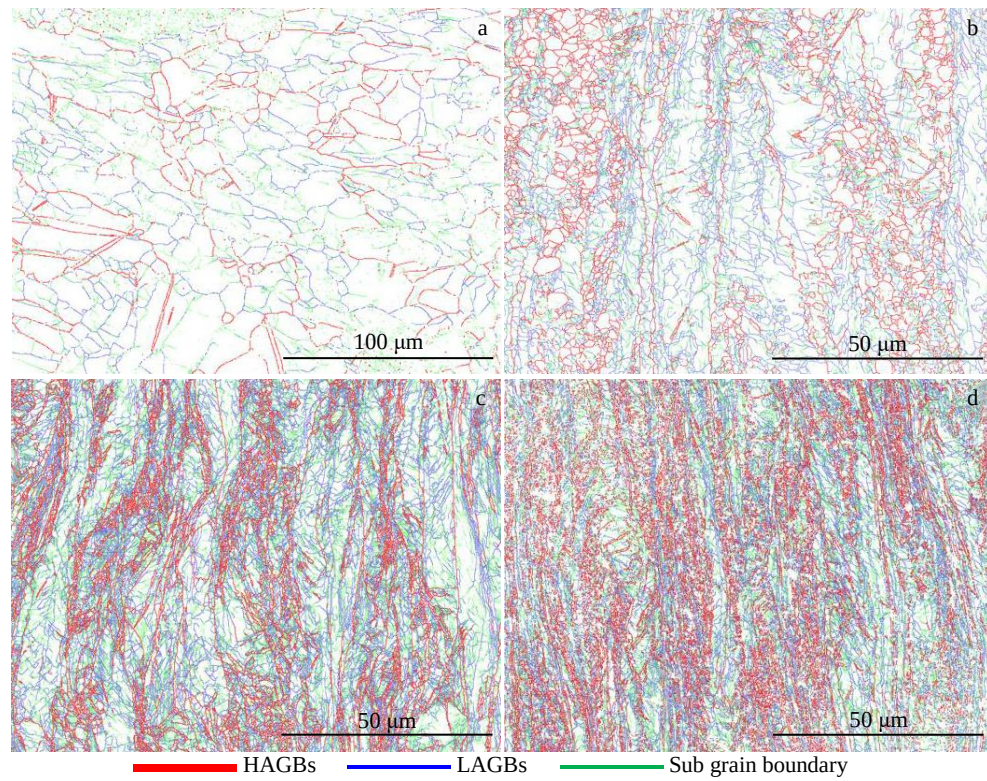


图 6 原始和不同挤压温度下样品纵截面不同类型晶界分布图

Fig.6 Distribution diagrams of different types of grain boundaries in the longitudinal sections of original specimen (a) and hot extruded specimen of 1# (b), 2# (c), and 3# (d)

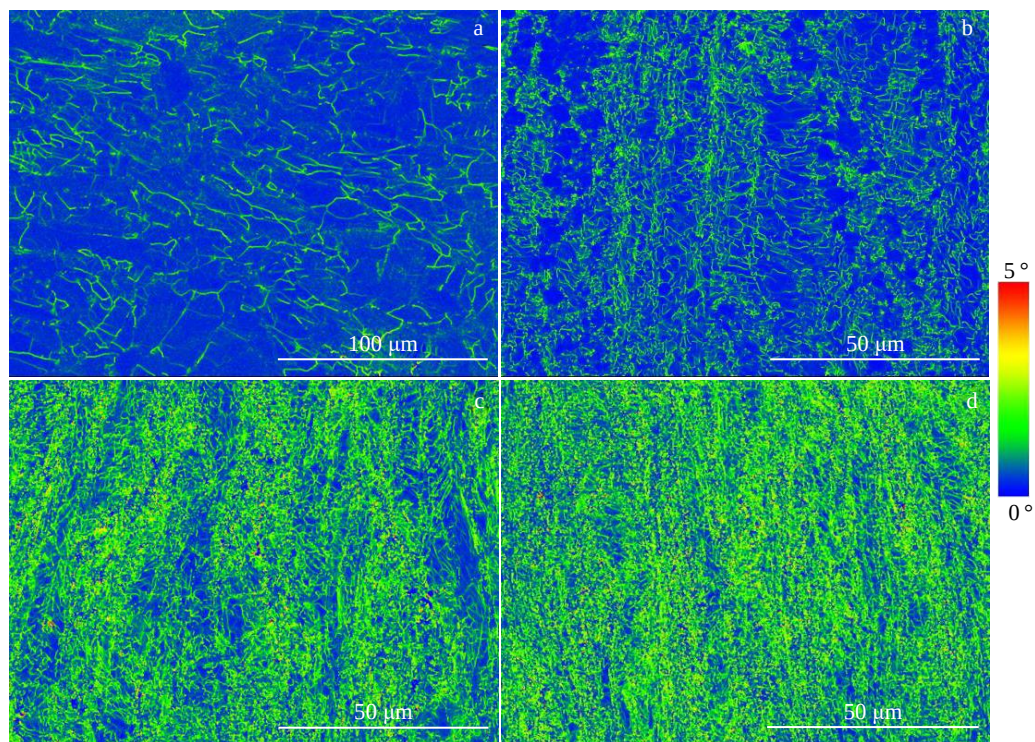


图 7 原始和不同挤压温度下样品纵截面局部取向差分布图

Fig.7 Local misorientation distribution diagrams in the longitudinal sections of original specimen (a) and hot extruded specimen of 1# (b), 2# (c), and 3# (d)

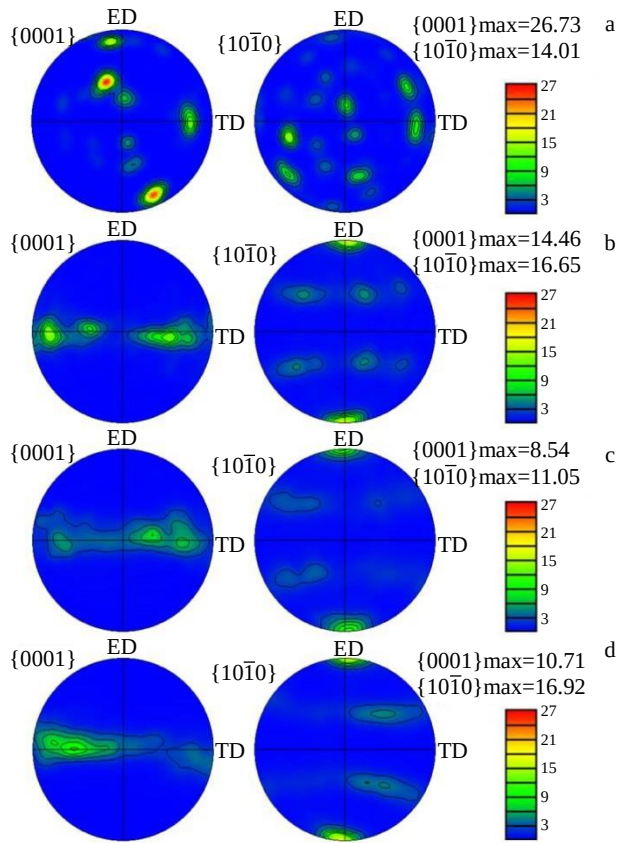


图 8 原始和不同挤压温度下样品纵截面晶粒{0001}及 $\{10\bar{1}0\}$ 面的 EBSD PF 图

Fig.8 EBSD pole figure (PF) images of the longitudinal sectional grains on {0001} and $\{10\bar{1}0\}$ of original specimen (a) and hot extruded specimen of 1# (b), 2# (c), and 3# (d)

表现出组织的随机取向, 主要组织是 $\{0001\}\langle\bar{1}\bar{1}24\rangle$, 最大基面取向密度为 26.73。此外还存在一些较强的组织, 如 $\{0001\}\langle\bar{1}2\bar{1}1\rangle$ 、 $\{0001\}\langle 2\bar{1}31\rangle$ 等。另外, 在原始样品的 $\{10\bar{1}0\}$ 面的 PF 图中, 同样随机分布了大量组织, 最大组织取向密度为 14.01。

如图 8b 所示, 在 620 °C 下挤出的样品纵截面 $\{0001\}$ 基面的组织集中在 TD 方向, 但晶粒的 c 轴向法向方向 (ND) 存在显著偏移, 显示出基面的双峰组织。 $\{0001\}\langle\bar{1}2\bar{1}1\rangle$ 、 $\{0001\}\langle\bar{1}2\bar{1}2\rangle$ 等组织则集中在 TD 方向, 最大基面取向密度在 $\{0001\}\langle\bar{1}2\bar{1}1\rangle$ 组织处, 为 14.46, 因此 1#样品中晶粒以 T 取向组织为主。 $\{0001\}\langle\bar{1}2\bar{1}4\rangle$ 、 $\{0001\}\langle\bar{1}2\bar{1}4\rangle$ 等组织集中在 ND 方向, 与 ND 形成 30°角, 属于 N 取向组织。1#试样的 $\{10\bar{1}0\}$ 面 PF 图中, 绝大部分晶粒 c 轴高度集中在 ED 方向, 形成了显著的 $\{10\bar{1}0\}$ //ED 挤压组织, 最大组织取向密度为 16.65。

如图 8c 所示, 经 680 °C 挤压后, 样品纵截面的 $\{0001\}$ 基面呈现出双峰组织。从 PF 图可以看出大多数

晶粒的 c 轴平行于 ND 方向, 大约偏离 25°, 形成 $\{0001\}\langle\bar{1}2\bar{1}4\rangle$ 组织, 最大基面取向密度为 8.54, 因此 $\{0001\}$ 基面的主要组织是 N 取向。此外, 小部分晶粒 c 轴向 TD 方向发生较大偏移, 如 $\{0001\}\langle\bar{1}2\bar{1}2\rangle$ 、 $\{0001\}\langle\bar{1}2\bar{1}1\rangle$ 等, 属于 T 取向组织。2#样品 $\{10\bar{1}0\}$ 面同样形成了鲜明的 $\{10\bar{1}0\}$ //ED 组织, 最大组织取向密度为 11.05。

740 °C 的挤压试样纵截面的 EBSD PF 图如图 8d 所示, $\{0001\}$ 基面大部分晶粒的 c 轴集中在 TD 方向, 主要以 $\{0001\}\langle\bar{1}2\bar{1}2\rangle$ 组织类型为主, 最大基面取向密度在此处增强至 10.71, 属于明显的 TD 取向组织。此外, $\{0001\}\langle\bar{1}2\bar{1}1\rangle$ 和 $\{0001\}\langle\bar{1}3\bar{2}1\rangle$ 等组织的晶粒 c 轴存在向 ND 方向明显偏移的趋势, 属于 ND 取向组织。3#样品中, $\{10\bar{1}0\}$ //ED 组织取向密度为 16.92。

图 9 为原始样品和不同挤压温度下样品纵截面晶粒的 EBSD IPF 图, 图 9a 原始样品 IPF 图中显示在 ED 方向有 $\langle 01\bar{1}3\rangle$ //ED、 $\langle\bar{1}2\bar{1}2\rangle$ //ED 和 $\langle\bar{1}2\bar{1}1\rangle$ //ED 等组织, 最大组织取向密度为 4.36; 在 ND 方向则存在 $\langle 01\bar{1}2\rangle$ //ND 及 $\langle 02\bar{2}1\rangle$ //ND 组织, 最大组织取向密度为 3.90; TD 方向亦显示出 $\langle\bar{1}2\bar{1}1\rangle$ //TD 组织, 最大组织取向密度为 5.20, 此外还有部分的 $\langle\bar{1}3\bar{2}1\rangle$ //TD 组织。

如图 9b 所示, 在 680 °C 挤压后, 1#样品的 IPF 图上显示强烈的 $\langle 01\bar{1}0\rangle$ //ED 挤压丝组织, 最大组织取向密度强度增加到 16.05; 原始样品中的小部分晶粒发生转向, 在 ND 方向形成了 $\langle\bar{1}2\bar{1}4\rangle$ //ND、 $\langle\bar{1}2\bar{1}2\rangle$ //ND 以及 $\langle\bar{1}2\bar{1}1\rangle$ //ND 丝组织, 最大组织强度降低至 2.98; 一些晶粒 c 轴向 TD 方向集中, 形成了 $\langle 0001\rangle$ //TD 组织, 最

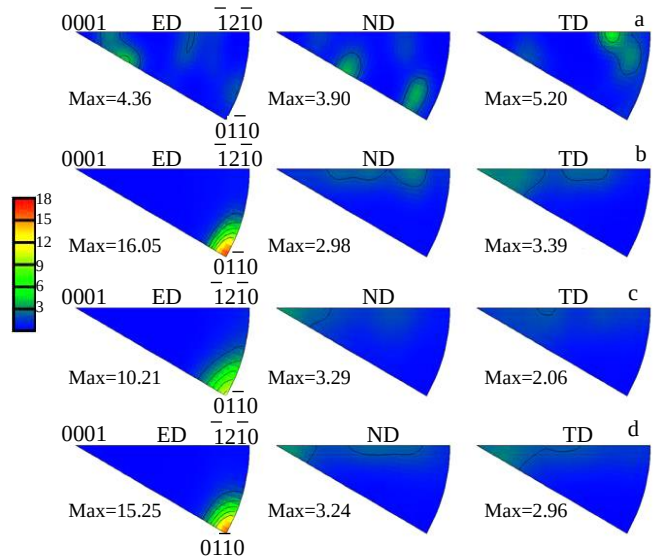


图 9 原始和不同挤压温度下样品纵截面晶粒的 EBSD IPF 图

Fig.9 EBSD inverse pole figure (IPF) images of the longitudinal sectional grains of original specimen (a) and hot extruded specimen of 1# (b), 2# (c), and 3# (d)

大取向密度为 3.39, 另外还存在 $\langle \bar{1}2\bar{1}1 \rangle$ 取向晶粒偏移成 $\langle \bar{1}2\bar{1}2 \rangle$ //TD 的现象。

2# 样品的 IPF 图 (图 9c) 也显现出明显的 $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ //ED 纤维结构, 最大取向密度为 10.21, 相比 1# 试样略有降低。ND 取向结构再次发生变化, 晶粒 c 轴向 ND 方向集中, 形成 $\langle 0001 \rangle$ //ND 丝结构, 织构强度略有上升, 为 3.29; TD 方向的 $\langle \bar{1}2\bar{1}4 \rangle$ //TD 织构几乎趋于消失。

如图 9d 所示, 3# 样品的 IPF 图中依然表现出较强的 $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ //ED 挤压丝结构, 最大取向密度为 15.25; ND 方向除了 $\langle 0001 \rangle$ //ND 结构的形成, 还出现 $\langle \bar{1}2\bar{1}2 \rangle$ //ND 及 $\langle \bar{1}2\bar{1}1 \rangle$ //ND 结构, 织构强度为 3.24; TD 方向再次出现晶粒集中, 形成 $\langle 0001 \rangle$ //TD 结构, $\langle \bar{1}2\bar{1}4 \rangle$ //TD 结构同样开始出现, 最大取向密度为 2.96。

3 讨论

3.1 挤出长度的影响因素

本研究中热挤压实验的挤压速度、坯料尺寸、挤压比、涂层成分、涂层厚度等影响因素均相同。根据金属学理论, 温度越高, 金属的变形抗力越低, 金属的流动性越好, 挤压力也就越小。另一方面, 如果挤压过程中的润滑情况不佳, 导致金属粘在模具上, 金属的变形阻力就会增大, 挤压力就会增加, 挤出长度也会随之变短。因此, 在限制挤压力影响因素的情况下, 不同温度时试样的挤出长度主要受金属变形能力和润滑剂润滑能力的影响。

对挤压成品件的初步观察表明, 热挤压实验后 3 个样品的表面质量良好, 没有显著差异。这说明热挤压过程中金属挤出部分与模具之间没有发生明显的粘连, 即 MoS_2 固体润滑涂层在挤压过程中可以发挥润滑作用。

随着热挤压温度从 620 °C 升高到 680 °C, 试样的挤出长度从 27 mm 增加到 55 mm, 但最大突破挤压力从 855 kN 降低到 737 kN。其主要原因是由于温度升高, 金属流动性增加, 同时润滑剂的润滑效果也得到更好的发挥。两者的协同作用使得热挤压更容易, 变形的阻力减小, 提高了金属挤压效率。

然而当热挤压温度从 680 °C 升高到 740 °C 时, 挤出长度不仅没有因为温度升高而增加, 反而从 55 mm 缩短到了 35 mm, 挤压时的最大突破挤压力也突然增大至 931 kN。挤压后表面涂层 XRD 图谱 (图 10) 表明, 620 和 680 °C 挤压后涂层中仍存在明显的 MoS_2 和石墨, 740 °C 挤压后则已全部氧化为 MoO_3 , 甚至进一步生成了 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 。根据前期研究^[22], 润滑涂层中的 MoS_2 被氧化后, 涂层的摩擦系数将大幅上升, 甚至可能出现三氧化钼颗粒引发的磨粒磨损, 加剧金属与模具的摩擦。

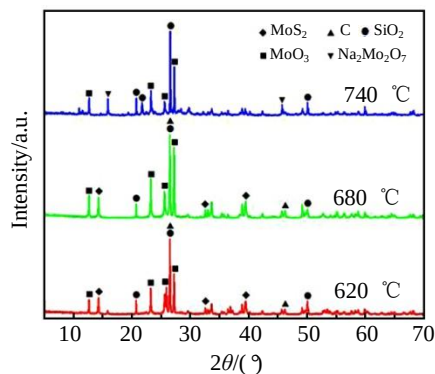


图 10 不同温度挤压后 MoS_2 涂层的 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of MoS_2 coatings after extrusion at different temperatures

因此, 温度的升高虽然对金属的流动性有积极的影响, 但也会因高温氧化使润滑剂失效反而阻碍金属的流动。从结果来看, 润滑失效对钎合金挤出的影响更为重要。

通过本实验结果可以初步确定, 钎合金的流动性和润滑涂层的润滑性能在 680 °C 时较好, 此时工件的热挤压状态最好。另外 2 个样品的挤出长度较短的原因分别是由于钎合金在 620 °C 时难以流动, 以及润滑剂在 740 °C 时发生了氧化失效。

3.2 润滑效果对显微组织演变的影响

与体心立方结构的 $\beta\text{-Zr}$ 相比, 密排六方结构的 $\alpha\text{-Zr}$ 相晶粒只有少数几个滑移系, 主要以 $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 基面滑移、 $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 柱面滑移以及 $\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 锥面滑移进行变形^[23-24]。低温下以柱面滑移优先; 随着温度升高柱面滑移逐渐减弱, 基面滑移活跃起来; 而到了 600~800 °C 范围内, 锥面滑移更为活跃, 取代了柱面滑移^[25-26]。

根据金属内部晶粒在挤压时发生塑性变形的难易程度, 可以将晶粒分为软取向和硬取向。不同滑移系下晶粒的 Schmid 因子值的改变, 会表现出不同的取向。软取向晶粒可以激活更多的滑移系统, 容易发生塑性变形, 而硬取向晶粒则相反^[27]。结合图 3 及图 4, 对比发现 $\{0001\}$ 晶面的晶粒在密排六方金属不同滑移系的 Schmid 因子值均较高, 为软取向晶粒, 而 $\{10\bar{1}0\}$ 位向的晶粒普遍为硬取向晶粒。

图 11 是图 4 中 3 个不同挤压样品在各滑移系下 Schmid 因子值分布曲线, 可以得到随着挤压温度的变化, 钎合金坯料在挤压时各个滑移系发生塑性变形的规律。

620 °C 挤压时, 大部分区域的基面滑移系 Schmid 因子值都很高, 同时柱面和锥面滑移系的高 Schmid 因子区域占比明显低于其他 2 个样品。说明这时坯料内部柱面滑移无法开动, 金属主要通过基面滑移进行变形, 锥

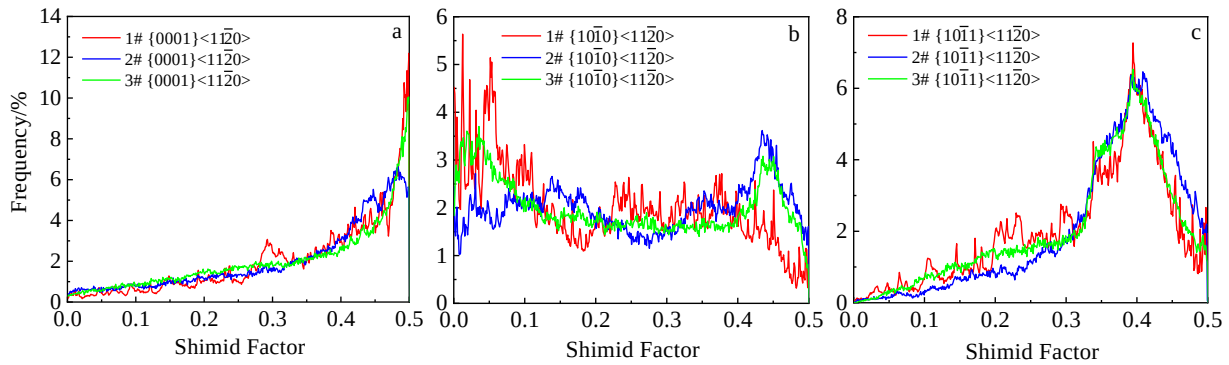


图 11 不同挤压温度下样品纵截面晶粒在 3 个滑移系的 Schmid 因子分布曲线

Fig.11 Schmid factor distribution curves for slip systems on base surface (a), column surface (b), and cone surface (c) of zirconium alloys at different extrusion temperatures

面滑移能够部分开动。样品整体 Schmid 因子较低, 金属变形抗力大, 导致软取向晶粒和硬取向晶粒变形程度接近且都较低, 形成粗大的形变晶粒。除此之外, 在此温度下, 润滑涂层的作用发挥不完全, 致使金属形变不充分。

随着热挤压温度的升高, Zr-4 合金的热挤压状态在 680 °C 时达到最佳状态。宏观上, 较高的变形温度和良好的润滑效果使得锆合金的变形抗力降低, 其最大突破挤压力最小, 锆合金与模具之间的摩擦阻力减小, 挤出长度最长, 如图 2 所示; 微观上, 680 °C 挤压后晶粒明显更加细长, 如图 3 所示。又根据图 11 可知, 这种微观和宏观的表现是由于坯料内部基面和锥面滑移活性有较大提升, 从而大多数晶粒都能激活多个滑移系, 即软取向晶粒含量增多, 硬取向仅存在于少量 $\{10\bar{1}0\}$ 位向晶粒端部。这时金属变形抗力减小, 内部晶粒易于塑性变形且各个晶粒变形程度均匀。

当挤压温度为 740 °C 时, 根据图 11 结果可知, 坯料内部晶粒的基面滑移仍然活跃, 但锥面滑移却不升反降。此外, 柱面滑移呈现出两极分化, 高 Schmid 因子区域占比与 2# 样品接近, 而低 Schmid 因子区域占比与 1# 样品接近。这解释了为何图 3 中不同取向晶粒变形差异巨大。 $\{0001\}$ 位向晶粒在各滑移系均具有较高的 Schmid 因子, 软取向晶粒变形剧烈, 极为细长; 部分 $\{10\bar{1}0\}$ 位向晶粒 Schmid 因子始终较低, 难以变形, 保持着粗大的形貌。

根据以上分析, 可以得到温度以及润滑效果对锆合金挤压加工中软、硬取向晶粒变形的影响规律, 如图 12 所示。温度升高, 会使得晶粒所能够激发的滑移系增多, 尤其是柱面和锥面滑移更加活跃, 使得金属整体变形抗力下降, 软、硬取向晶粒的变形程度均有所提升, 变形较为均匀。而润滑效果主要影响金属内部晶粒变形的均

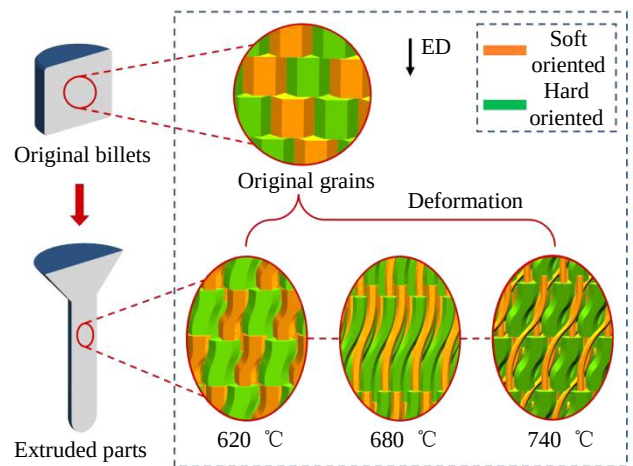


图 12 不同温度热挤压过程中晶粒变形机理示意图

Fig.12 Schematic diagram of grain deformation mechanism in hot extrusion process at different temperatures

匀性。当坯料表面润滑涂层失效时, 坯料外侧流出速度变慢、中心流出速度变快, 内部存在比较大的速度梯度。因此, 晶粒在流出过程中会受到更大的切应力, 导致软取向晶粒过度变形, 而硬取向晶粒变形反而得到抑制。因此良好的挤压润滑涂层的作用在于, 提高了各个晶粒柱面和锥面滑移系的 Schmid 因子值, 促使了硬取向晶粒向软取向晶粒转变, 削弱了晶粒之间的变形不均匀, 促使金属发生均匀的塑性变形。

3.3 润滑效果对晶界演变的影响

动态回复 (dynamic recovery, DRV) 和动态再结晶 (dynamic recrystallization, DRX) 是锆合金在热变形过程中的主要复原机制^[28]。动态回复过程中, 位错线在晶体内发生滑移和攀移并相互作用形成位错缠结, 塞积在晶界处, 其附近高密度位错的重排和湮灭会增大晶界

两侧的取向差,促进亚晶界的形成并向小角度晶界转变^[29-30]。由于晶界处的位错和小角度晶界密度高,热变形中的动态再结晶行为会优先发生在晶界集中的地方,消耗其附近的小角度晶界和位错,形成集中分布的大角度再结晶晶粒^[31-33]。

1#样品的挤压温度较低,金属的形变量较低,积聚的位错较少,DRV形成的亚晶界和LAGBs也就少,如图6b及图7b所示。由于形变温度和形变量较低,DRX行为难以维持,图5b中再结晶是以静态再结晶为主的消耗LAGBs及位错长大的过程,形成了被严重变形晶粒包裹的大等轴晶粒的现象。

2#试样形变温度较高,且形变量较大,良好的润滑效果促使晶粒变形均匀。挤压过程中形成的大量位错塞积在形变晶粒晶界处,通过DRV行为形成大量LAGBs,并进行动态再结晶形核。如图5c、图6c及图7c所示,DRX形核造成大量的HAGBs集中分布,造成附近位错及LAGBs密度升高。但2#样品中再结晶晶粒相对较少,且内部晶粒变形均匀,因此整体表现出相对均匀的塑性变形情况。

在3#样品内部,挤压变形导致部分晶粒细化为纤维状,其附近的HAGBs密度急剧升高;其次,高温为大规模DRX提供了驱动力,再结晶在纤维状晶粒附近形核,再次提高了HAGBs含量。大量的HAGBs集中分布,形成了高密度的位错塞积,如图6d,促进动态回复形成亚晶界和LAGBs的过程,如图7d所示。但由于润滑失效造成3#样品形变不均,粗大晶粒附近位错及晶界密度明显较低。

值得注意的是,晶界较晶内具有较高的强度和硬度,但耐蚀性能较差。晶界较少时工件的强硬度不足,晶界过多则会导致工件的耐蚀性降低,同一工件内部晶界的分布不均也会引起工件性能上的不均^[34-35]。据此可以推测,3#样品强度可能更好,1#样品耐蚀性可能更好,而2#样品可能具有较高的强度和较好的抗腐蚀性能。如图6所示,2#样品晶界分布均匀,因此2#样品应该具有更均匀的整体性能,其综合性能更加优越。

3.4 润滑效果对织构演变的影响

织构描述了随机取向的多晶晶粒在塑性变形或热处理过程中逐渐调整到某一晶面或某一晶向,并趋于一致,形成晶粒择优取向的现象^[36]。热挤压变形过程中,密排六方结构晶粒的c轴(即<0001>晶向)与ND方向平行或成一定角度时,更有利于晶体滑移的产生^[37-38]。

从图8中可以看出,在1#样品和3#样品中,{0001}面晶粒以TD取向为主,少部分晶粒向ND方向偏移。而2#样品中{0001}基面晶粒ND取向显著,部分晶粒向

TD方向偏移。此外在所有挤压样品的{10 $\bar{1}0$ }面,均呈现出了强烈的{10 $\bar{1}0$ }/ED织构。

同样在图9中,样品的IPF图也呈现出<01 $\bar{1}0$ >/ED挤压丝状织构。1#样品的IPF图还呈现出鲜明的<0001>/TD丝织构;2#样品则呈现出<0001>/ND丝织构;3#样品内部则同时存在2种较弱的<0001>/ND, <0001>/TD织构。

根据前面的讨论,锆合金在600~800℃热挤压时,虽然柱面滑移的临界剪切应力随温度升高而稍有下降,但锥面滑移的临界剪切应力下降得更多,更容易开启。对于柱面滑移而言,TD取向是软取向;对于锥面滑移而言,ND取向是软取向^[39-41]。因此在柱面滑移低迷的情况下,TD取向较多反而使样品滑移难以开动,整体Schmid因子较低,塑性变形抗力高;而锥面滑移活跃时更多的晶粒偏向于ND取向,则软取向晶粒含量就更高,滑移更易开动,有利于塑性变形的产生,缓解不均匀组织的形成。因此在较高温度区间内,晶粒的实际取向更能决定锥面滑移开启的程度。

对比1#样品和3#样品,温度的升高使锥面滑移重要性提高,但以<0001>/TD织构为主的晶粒在锥面滑移中均为硬取向晶粒,仍难以发生塑性变形,即温度升高并不能改变晶粒的实际取向。但温度改变会引起MoS₂固体润滑剂润滑效果发生改变。润滑情况较好的2#样品中大部分晶粒c轴成功由TD转变为ND取向,形成了以<0001>/ND织构为主的晶粒取向,锥面滑移易于启动,塑性变形均匀。3#样品的润滑涂层氧化失效,未对晶粒取向的改变起到有效的作用。

综上所述,680℃挤压时MoS₂固体润滑剂良好的润滑效果促使金属内部晶粒更多地集中在ND取向,形成<0001>/ND织构,优化了挤压件内部织构分布,有利于晶体内滑移的开动,提高了金属的塑性变形均匀性。

4 结 论

1) 本润滑涂层适合Zr-4锆合金样品在680℃进行挤压。温度过低会因为坯料变形抗力大而挤出长度小;温度过高则会使固体润滑层失效,同样阻碍挤压和塑性变形进行。

2) 润滑情况良好时,能够促进锆合金内部硬取向晶粒转变,促进柱面和锥面滑移系开动,减小晶粒间的变形差异,削弱不均匀变形。

3) 挤压过程中润滑效果能够影响样品内部晶界的分布,消除晶界分布不均,提高工件组织均匀性。

4) 良好的润滑效果有利于样品内部形成<01 $\bar{1}0$ >/ED挤压丝状织构,促使晶粒集中于ND取向,易于产生塑性变形,缓解不均匀组织的形成。

参考文献 References

- [1] Jiang H X, Duan Z W, Zhao X Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 498: 143 821
- [2] Kim T, Kim S, Lee Y *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 157(8): 180
- [3] Zhao Yicheng(赵乙丞), Zhu Guangwei(朱广伟), Qi Peng(齐 鹏) *et al. Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2020, 42(2): 209
- [4] Cui Y, Liang Z Y, Wang G *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2019, 19(5): 2732
- [5] Sohn S, Park J. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2018, 13(4): 3897
- [6] Jiang C. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*[J], 2015, 16(2): 301
- [7] Jang K N, Kim K T. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2017, 49(7): 1472
- [8] Lei P H, Ran G, Liu C W *et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*[J], 2017, 406(9): 648
- [9] Cochrane C, Gharghoury M A, Daymond M R. *Acta Materialia*[J], 2018, 161(12): 311
- [10] Liu C Z, Li G P, Chu L H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 719(3): 147
- [11] Suman S, Khan M K, Pathak M *et al. Procedia Engineering*[J], 2017, 173: 1185
- [12] Jha S K, Dixit S, Chetan K *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2019, 39(3): 18
- [13] Saibaba N, Vaibhaw K, Neogy S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 440(1-3): 319
- [14] Zhao Fan(赵 帆), Zhao Yicheng(赵乙丞), Qi Peng(齐 鹏) *et al. Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2021, 43(2): 232
- [15] Zhang Ju(张 举), Xu Xuefeng(徐雪峰), Xiao Yao(肖 尧) *et al. Journal of Plasticity Engineering*(塑性工程学报)[J], 2021, 28(9): 73
- [16] Furlan K P, de Mello J D B, Klein A N. *Tribology International*[J], 2018, 120(4): 280
- [17] Krishnan U, Kaur M, Singh K *et al. Superlattices and Microstructures*[J], 2019, 128: 274
- [18] Liu X Y, Dong H, Lu Z W *et al. Tribology International*[J], 2021, 160: 107 033
- [19] Jha S K, Dixit S, Srivastava D. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2019, 28(8): 5127
- [20] Das A. *Archives of Computational Methods in Engineering*[J], 2021, 28(4): 2103
- [21] Wang H, Niu H Y, Wu H *et al. Materials*[J], 2022, 15(8): 2891
- [22] Gao Yuan(高 原), Wang Yitong(王一童), Wang Qingjuan(王庆娟) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2021, 40(11): 911
- [23] Daniel C S, Garner A, Honniball P D *et al. Acta Materialia*[J], 2021, 205: 116 538
- [24] Wang H, Dmowski W, Wang Z *et al. Applied Physics Letters*[J], 2019, 114(6): 061 903
- [25] Zeng Z P, Zhang Y S, Jonsson S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 513-514: 83
- [26] Wang Y N, Huang J C. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2003, 81(1): 11
- [27] Wu Di(吴 迪), Geng Wenhua(耿文华), Li Hongmei(李洪梅) *et al. Journal of Jilin University, Engineering and Technology Edition*(吉林大学学报, 工学版)[J], 2021, 53(5): 1331
- [28] Wang L X, Zhang X Y, Xue X Y *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(1): 153
- [29] Wu Zhiqiang(吴志强), Deng Siying(邓偲瀛), Liu Huan(刘 欢) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(7): 2599
- [30] Breen A J, Mouton I, Lu W *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 156: 42
- [31] Kapoor R, Reddy B, Sarkar A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 718: 104
- [32] Zhu Guangwei(朱广伟), Zhao Yicheng(赵乙丞), Zhao Fan(赵帆) *et al. Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2020, 42(9): 1174
- [33] Zhao Z P, Zhu G M, Kang Y L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 771: 138 680
- [34] Liu Zhien(刘智恩). *Materials Science*(材料科学基础 第5版)[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2019: 351
- [35] Su R M, Ma S Y, Wang K N *et al. Metals and Materials International*[J], 2022, 28(4): 862
- [36] Mao Weimin(毛卫民), Yang Ping(杨 平), Chen Leng(陈 冷). *Material Texture Analysis Principle and Testing Technique*(材料织构分析原理与检测技术)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 203
- [37] Zhang Fuquan(张福全), Huang Yangzheng(黄阳正), Zhou Dianwu(周惦武) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2020, 30(1): 140
- [38] Zeng Q H, Luan B F, Adrien C *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(8): 2393
- [39] Han F Z, Li G P, Liu C Z *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 242: 122 539
- [40] Bishoyi B, Vinjamuri R, Sabat R K *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2022, 53(5): 1845
- [41] Peng Qian(彭 倩), Zhao Wenjin(赵文金), Liu Yanzhang(刘彦章) *et al. Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2003, 24(2): 133

Influence of Lubrication Effect on Microstructure of Hot Extruded Nuclear Grade Zr-4 Alloy

Pan Zang, Gao Yuan, Wang Wei, Wang Kuaishe, Wu Tong, Wang Yitong

(School of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: As the core structural material of water-cooled nuclear reactors, nuclear grade zirconium alloys are mostly processed by hot extrusion process. However, in the harsh hot extrusion environment with high temperature and high pressure, the lubrication layer is very easy to fail, resulting in defects or even scrapping of finished parts. As a crucial part of the extrusion process, the effect of lubrication on the internal microstructure and properties of zirconium alloy extrusions has not been systematically reported. In this study, Zr-4 alloy coated with molybdenum disulfide lubricant was hot extruded at 620, 680 and 740 °C, and the microstructure of the longitudinal section of the extrusion was characterized by electron backscattered diffraction technique. The analysis shows that the coating has the best lubricating effect at 680 °C, which can promote the starting of the internal cylindrical slip and cone slip of the zirconium alloy, and the internal grain deformation is uniform, showing a significant $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ED extruded silk texture. The research results have a certain guiding role for improving the extrusion lubrication process of zirconium alloy and optimizing the microstructure and performance of extruded parts.

Key words: hot extrusion; solid lubrication; Zr-4 alloy; texture; electron backscattered diffraction (EBSD) technique

Corresponding author: Gao Yuan, Ph. D., Associate Professor, School of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: yuan-gao@xauat.edu.cn