

工业纯锆 ECAP 单道次变形组织与性能研究

井菲菲¹, 杨西荣^{1,2}, 刘晓燕^{1,2}, 罗 雷^{1,2}, 朱 振¹

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 陕西省冶金工程技术研究中心, 陕西 西安 710055)

摘 要: 室温下采用常规等径弯曲通道变形 (ECAP) 模具 (通道夹角 90°, 内圆角 20°) 成功实现工业纯锆 ECAP 单道次变形。通过金相显微镜、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD) 及单向拉伸实验等测试方法, 研究 ECAP 变形后工业纯锆的组织与性能。研究结果表明: 工业纯锆经过通道夹角为 90°模具单道次 ECAP 变形后, 晶粒显著破碎, 屈服强度和抗拉强度分别提高到 397 和 536 MPa, 增幅分别为~43%和~53%; 其硬度值也由原始样的 1050 MPa 提高到了约 1550 MPa; 材料仍保持有较好的延伸率, 延伸率为 21.2%。TEM 结果显示工业纯锆单道次 ECAP 变形后试样有大量的板条、位错及位错胞存在。XRD 结果表明经 ECAP 变形后, 工业纯锆原始的基面织构和锥面织构转变成了柱面织构。

关键词: 工业纯锆; ECAP 变形; 组织和性能; 织构

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)04-1124-06

锆及锆合金因其具有适中的力学性能、良好的耐蚀性和加工性能, 被称为“原子时代的第一金属”, 并被广泛用于核电事业^[1]和工业生产, 例如手术缝针、冷凝器等。随着工业技术的发展, 对锆的各项性能要求也越来越高。为改善锆的各项性能, 国内外学者做了大量的研究, Akhtar^[2]发现在锆的变形过程中, 最常见的是(10 $\bar{1}$ 0)的柱面滑移。柱面滑移不能产生 c 轴方向的变形, 只能提供 2 个独立的滑移系。这主要是由于锆为密排六方金属, 能开启的滑移系少。叶青等^[3]发现, 锆在加工过程中, 会产生强烈的织构。织构会使热导率、弹性模量、塑性变形和力学性能等方面表现出明显的各向异性。李农等人^[4]研究了冷加工变形率分别为 20%, 30%, 40%, 50%, 60%的冷加工及 700 °C/1 h 真空再结晶退火对材料组织和力学性能的影响, 发现随着变形程度的增大, 锆的硬化程度趋于稳定, 塑性有增加的趋势, 但材料的强度变化不大。目前, 一种常用的能同时提高材料强度和塑韧性的手段是通过剧烈塑性变形 (severe plastic deformation, SPD) 方法来细化晶粒。而等径弯曲通道变形 (equal channel angular pressing, ECAP) 是 Segal 等人^[5]提出的一种常见的剧烈塑性变形手段, 该技术因在不改变试样体积的条件下可以细化晶粒, 而被广大学者所关注。Zhao 等人^[6]发现室温下同为密排六方结构且轴比相近的工业纯钛经单道次 ECAP 变形后组织与性能略好于高温下多道次的挤压。因此, 可以借鉴钛的研究方

法来实现工业纯锆的多道次 ECAP 变形。目前国内外已有部分学者^[7]采用通道夹角 $\phi=135^\circ$ 模具实现了锆及锆合金的 ECAP 变形, 并研究其变形后的组织和性能。Lee 等人^[7,8]采用通道夹角 $\phi=135^\circ$ 模具对工业纯锆进行 4 道次 ECAP 变形, 结果表明 ECAP 变形后晶粒细化, 且显微组织中存在高密度位错和大量孪晶。Yang 等人^[9]对比 90°模具与 120°模具, 发现 90°模具能够快速实现晶粒细化, 达到优化组织和性能的目的。因此, 为了进一步提高工业纯锆的细化效率, 本研究主要采用 90°模具实现工业纯锆的 ECAP 变形, 并分析其变形组织和性能。

1 实 验

实验材料为热轧态工业纯锆板材, 化学成分如表 1 所示。原始材料的组织为单相 α 组织, 平均晶粒尺寸约为 17 μm , 其显微组织如图 1 所示。

将板材切割成 18 mm $\times$ 18 mm $\times$ 85 mm 的 ECAP 试样, 涂抹上以 MoS₂、石墨为主要成分的自制润滑剂, 并放入通道夹角为 90°, 外圆角为 20°的模具中进行单道次 ECAP 变形。挤压速度为 3.5 mm $\cdot$ s⁻¹, 等效应变约为 1.05。

表 1 工业纯锆的化学成分

Table 1 Chemical composition of the CP-Zr ($\omega/\%$)

Hf	Fe	Cr	C	N	H	O	Zr
1.92	0.066	0.01	0.009	0.007	0.002	0.06	Balance

收稿日期: 2017-04-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51474170); 陕西省教育厅专项基金 (15JK1409); 陕西省教育厅重点实验室项目 (15JS058)

作者简介: 井菲菲, 女, 1990 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: 815864456@qq.com

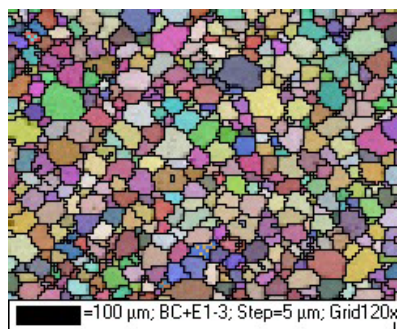


图1 工业纯锆原始组织

Fig.1 OM micrograph of the CP-Zr

ECAP 单道次变形试样经不同规格砂纸依次打磨、抛光制备金相试样, 腐蚀液成分及配比 (体积分数) 为 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=2:9:9$, 采用 OLYMPAS-GX51 型金相显微镜对试样进行显微组织观察。利用 JEM-200CX 型透射电子显微镜进行 TEM 组织观察。分别在 Instron-8801 电液伺服材料试验机及 HX-1000 型维氏显微硬度仪上进行拉伸试验和硬度测试, 拉伸试样沿 ECAP 变形后试样的纵向截取, 标距尺寸为 $12\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 2\text{ mm}$, 应变速率为 10^{-3} s^{-1} 。用 Supra 55 型场发射扫描电镜对拉伸断口进行断口扫描, 用德国西门子 D5000 X 射线衍射仪来进行织构测试和分析。

2 结果与分析

在室温条件下, 采用 90° 模具对工业纯锆进行单道次 ECAP 变形, 通过改变润滑条件, 成功获得 ECAP 变形试样, 变形后试样表面光滑, 无明显裂纹, 如图 2 所示。

2.1 显微组织

图 3 是经 ECAP 单道次变形后的工业纯锆试样 X、Y、Z 面的光学显微组织。从图中可以看出, 经单道次 ECAP 变形后晶粒破碎, 晶界模糊不规整, 这是由于 ECAP 变形中的剪切作用所引起的。X 面 (图 3a) 和 Z

面 (图 3c) 呈等轴组织, 而 Y 面经剪切作用后, 晶粒明显被拉长, 且破碎程度较 X 面和 Z 面高, 破碎的晶粒具有一定方向性, 与水平方向夹角约为 45° , 如图 3b。

图 4 为工业纯锆单道次 ECAP 变形后 X 面的 TEM 组织。从图 4a, 4b 中可看出, X 面内存在大量相互平行的板条, 板条内位错密度比较大, 板条间以高密度位错墙隔开, 其边界并不平直, 板条宽度也不均匀, 宽度约为 $200\sim 500\text{ nm}$ 。从其相应的电子选区衍射结果可以看出, 板条间的取向差较小, 约为 $1^\circ\sim 2^\circ$ (图 4b 箭头所示)。ECAP 变形后, X 面内同时存在大量等轴胞状组织, 如图 4c 箭头所示, 相应的电子选区衍射花样已成环状分布, 衍射斑点被明显拉长, 但仍存在发散的衍射斑点, 这说明工业纯锆单道次 ECAP 变形后试样内部晶粒明显破碎且演变为大角度晶界, 同时在变形晶粒中存在大量的内应力。由于单道次 ECAP 变形不均匀, 故在变形组织中仍存在部分小角度晶界。

图 5 为工业纯锆单道次 ECAP 变形后 Y 面的 TEM 组织。从图 5a 可知, 经过单道次变形后, Y 面 TEM 组织与 X 面的 TEM 组织相似, 以大量相互平行的板条为主形成。板条界面较为平直, 但未检测到孪生关系。这些板条可能是原始晶粒在发生 ECAP 变形时因受到强烈



图2 工业纯锆单道次 ECAP 变形试样

Fig.2 One pass ECAP sample of CP-Zr

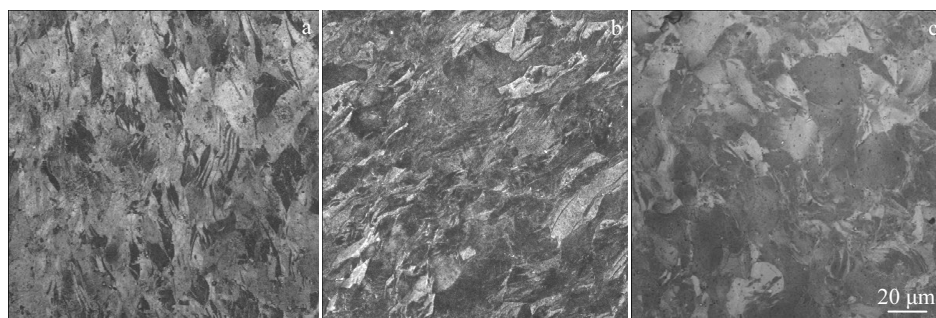
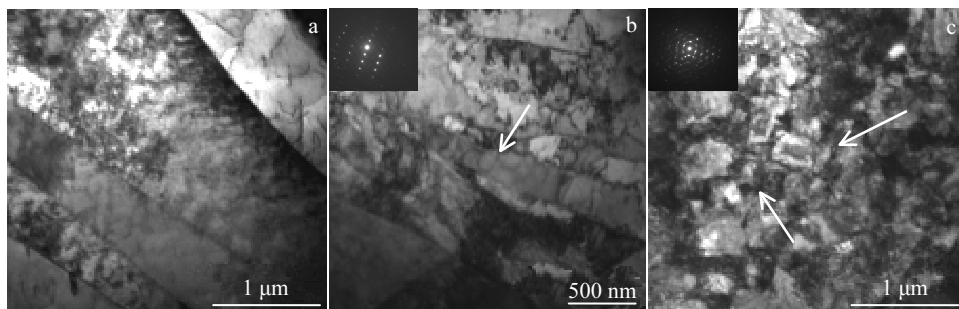


图3 ECAP 变形试样的光学显微组织

Fig.3 Optical microstructures of CP-Zr after ECAP: (a) X plane, (b) Y plane, and (c) Z plane

图 4 工业纯锆单道次 ECAP 变形后 X 面的 TEM 照片Fig.4 TEM images of CP-Zr after one pass ECAP from X plane图 5 工业纯锆单道次 ECAP 变形后 Y 面的 TEM 照片Fig.5 TEM images of CP-Zr after one pass ECAP from Y plane

剪切变形而被拉长的结果。图中的衍射斑点相对比较密集,说明相邻板条间的取向差比较小,参照文献[10]可知,相邻板条间的取向差约为 1° 。由图中仍可发现在板条内部仍存在大量的位错及位错胞(图中箭头所示),位错胞是由于发生剧烈塑性变形时位错缠结所形成的^[11]。

综上所述,工业纯锆单道次 ECAP 变形后,其组织主要是以板条为主。所获得的板条宽度与 Lee 等人^[7,8]采用 135° 变形模具实现的工业纯锆 4 道次 ECAP 变形的 TEM 板条宽度基本相同,皆为 200~500 nm,细化效果相当。由此说明,通过增加道次变形量,可达到快速细化晶粒的目的,从而提高细化效率。

2.2 力学性能

在室温下对 ECAP 变形工业纯锆进行拉伸试验,所得结果列于表 2 中。从表 2 中可知,单道次 ECAP 变形后的试样,其屈服强度增加了约 43%,由 277 MPa 提高至 397 MPa,抗拉强度增加约 53%,由 351 MPa 提高至 536 MPa,延伸率为 21.2%。

表 3 数据为显微硬度试验结果。从表 3 可以看出,ECAP 变形后,工业纯锆的硬度有明显的提高,由原始样的 1050 Pa 提高到了约 1550 Pa,这是由于材料经过 ECAP 变形后,粗大原始晶粒在剪切应力作用下破碎,

表 2 工业纯锆室温拉伸试验结果

Table 2 Tensile test results of CP-Zr at room temperature

Sample	Yield stress, $\sigma_{0.2}$ /MPa	Ultimate tensile stress, σ /MPa	Elongation, A /%
Initial material	277	351	37.4
One pass	397	536	21.2

表 3 工业纯锆显微硬度试验结果

Table 3 Microhardness test results of CP-Zr (MPa)

Initial material	One pass		
	X plane	Y plane	Z plane
1050	1360	1680	1600

造成大量晶体缺陷,阻碍位错运动,从而达到强化效果。

图 6 是原始拉伸试样和单道次变形拉伸试样在拉伸失效后断口组织的 SEM 图。从图 6 中知,原始试样和变形试样的断口均有大量韧窝存在,韧窝底部伴随有孔洞,大小不均匀,说明断裂类型为韧性断裂^[12]。且韧窝类型包括等轴韧窝和剪切韧窝,等轴韧窝数量明显多于剪切韧窝。对比图 6a 和图 6b 可得,原始试样韧窝大小不一,韧窝大部分为 10~20 μm 的粗大韧窝,同时存在 3~4 μm 的小韧窝。而单道次 ECAP 变形试样的断裂韧窝尺寸基本都在 10 μm 以下。总体来看,韧窝尺寸明显大

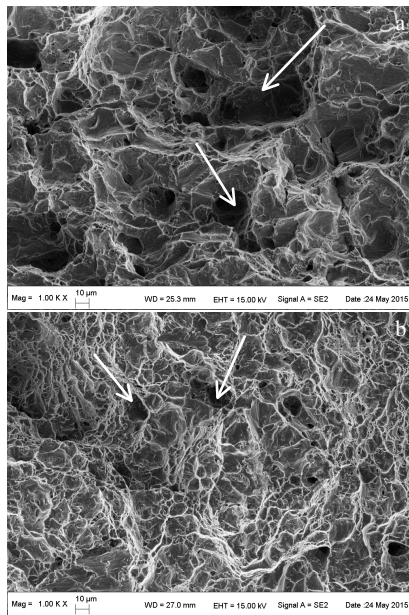


图6 原始试样和 ECAP 单道次变形试样的拉伸断口形貌

Fig.6 SEM fractographs of tensile specimens: (a) original sample and (b) one pass ECAP

于单道次 ECAP 变形试样的断裂韧窝。且原始试样的断裂韧窝的深度比单道次 ECAP 变形试样的断裂韧窝更深。综上所述并结合以上力学性能数据, ECAP 变形在提高工业纯锆强度的同时, 对材料塑性也有一定的影响。

2.3 织构分析

图7为原始试样的 ODF 图, 图中 φ_2 以 10° 为间隔, 基于晶体对称性, 从图7中可以明显看到强点的出现具有规律性。在 $\varphi_2=20^\circ$ 及 $\varphi_2=40^\circ$ 时均出现了最强点(图中箭头所示), 最强点处衍射强度密度为 5.26, 且强点分别位于 $(83^\circ, 45^\circ, 20^\circ)$ 和 $(85^\circ, 40^\circ, 40^\circ)$, 对应的 Miller 指数为 $(12\bar{3}5) < 0\bar{1}11 >$ 、 $(21\bar{3}6) < \bar{2}243 >$ 。除此之外, 在 $\varphi=0^\circ$ 时还可看到大量的次强点, 说明原始试样中存在大量的基面织构, 这是轧态工业纯锆的典型组织。

图8为 90° ECAP 单道次变形后 ODF 图, 图中 φ_2 以 10° 为间隔。在 $\varphi_2=10^\circ$ 及 $\varphi_2=50^\circ$ 时均出现了最强点(图中箭头所示), 最强点处衍射强度密度为 4.71, 强点分别位于 $(160^\circ, 90^\circ, 10^\circ)$ 及 $(30^\circ, 90^\circ, 50^\circ)$, 对应的 Miller 指数为 $(14\bar{5}0) < \bar{3}211 >$ 、 $(41\bar{5}0) < 2\bar{3}12 >$ 。

金属材料的 ECAP 挤压过程是利用纯剪切变形来实现块体材料的剧烈塑性变形, 而文献[13]给出了常见典型的 HCP 金属的理想剪切变形织构。根据 HCP 金属的对称性, 需选取 $\varphi_2=30^\circ$ 和 $\varphi_2=60^\circ$ 截面的 ODF 图来研究其变形织构演变。原始样和单道次 ECAP 变形试样的 $\varphi_2=30^\circ$ 和 $\varphi_2=60^\circ$ 截面的 ODF 图如图9所示。分析发现:

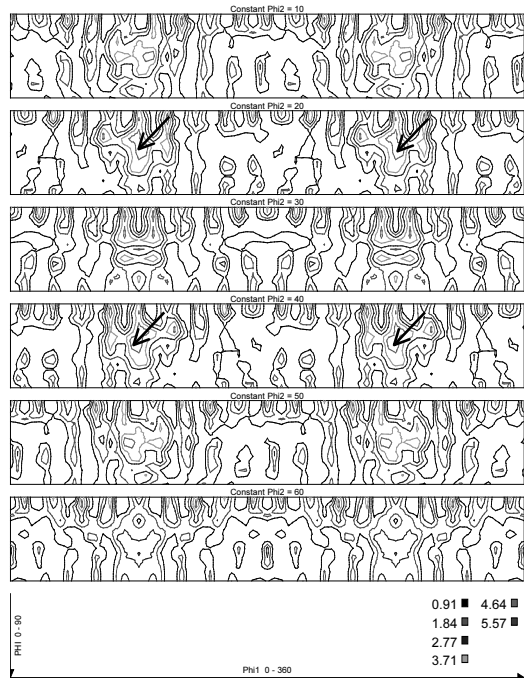


图7 工业纯锆原始样 ODF 图

Fig.7 ODF of as received CP-Zr

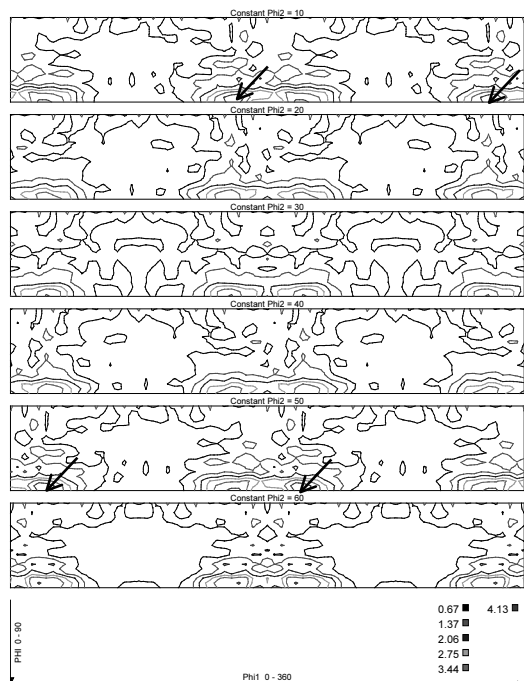
图8 90° ECAP 单道次变形后试样的 ODF 图

Fig.8 ODF of CP-Zr after one pass ECAP

在单道次变形中, 基面织构和部分锥面织构向 B 织构和 C_2 织构逐渐转变, 进而使 (0002) 和 $(10\bar{1}0)$ 取向向上的晶粒减小。观察单道次变形后的 ODF 图, 发现其出

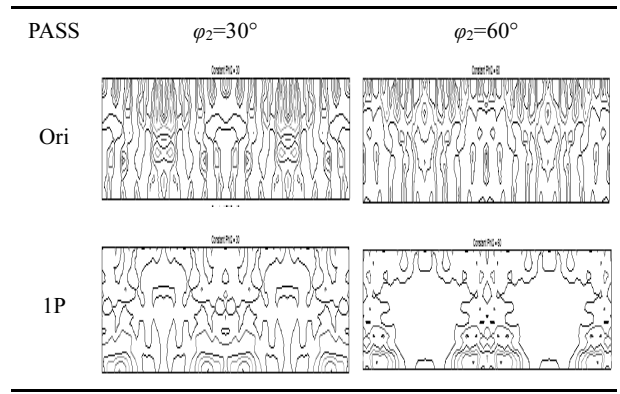


图 9 原始样和单道次 ECAP 变形后， $\phi_2=30^\circ$ 和 $\phi_2=60^\circ$ 截面的 ODF 对比图

Fig.9 ODF of cross section at $\phi_2=30^\circ$ 和 $\phi_2=60^\circ$ for CP-Zr processed by ECAP with different passes

现不连续性演变，形成了突发性取向变化。由于锆在室温最主要的变形方式是柱面 $\langle a \rangle$ 滑移，但是柱面 $\langle a \rangle$ 滑移只有 2 个独立的滑移系，不能满足多晶体材料中任意形状改变所必须的 5 个独立应变分量的 Mises 条件，所以在变形过程中需要启动更多的滑移系统满足变形条件。而当晶体处于不利于滑移的位向时，则需要发生孪生变形来改变晶体位向，以此诱发新的滑移系。为了进一步分析滑移、孪生对织构的影响，引入了 Schmid 因子（外力相对于晶体滑移系的取向因子）。表 4 和表 5 所示为工业纯锆 90°单道次 ECAP 变形过程中滑移系和孪生系的 Schmid 因子。在外部条件（温度、摩擦等）一定时，对于某一特定的滑移或孪晶系，其 CRSS 为固定值，此时 Schmid 因子越大，则启动该滑移系或孪晶系所需的外应力就越小，滑移系或孪晶系越容易启动。分析表 4 和表 5 发现，在 $(12\bar{3}5) \langle 0\bar{1}11 \rangle$ 和 $(21\bar{3}6) \langle \bar{2}243 \rangle$ 织构中，基面 $\langle a \rangle$ 滑移和锥面 $\langle a \rangle$ 滑移都处于硬取向，柱面 $\langle a \rangle$ 滑移处于临界值。虽然锥面 $\langle c+a \rangle$ 滑移处于软取向，但其 CRSS 较大，该滑移系不易开动。而孪生系处于软取向，孪生的发生会诱发锥面 $\langle c+a \rangle$ 滑移系^[14]。这与前面 ODF 图得出的结果相吻合。因此可以得出工业纯锆在室温 ECAP 单道次变形过程中，晶粒取向的变化可能是由孪生所造成的。Wang 等^[15,16]在研究工业纯钛的织构变化中也获得孪生变形会造成取向分布突变的结论。

表 4 工业纯锆 ECAP 变形滑移 Schmid 因子				
Table 4 Schmid factor on the slip for CP-Zr after ECAP				
Texture components	Basal- $\langle a \rangle$	Prismatic- $\langle a \rangle$	Pyramidal- $\langle a \rangle$	Pyramidal- $\langle c+a \rangle$
$(12\bar{3}5) \langle 0\bar{1}11 \rangle$	0.08	0.5	0.47	0.86
$(21\bar{3}6) \langle \bar{2}243 \rangle$	0.16	0.48	0.49	0.91

表 5 工业纯锆 ECAP 变形孪生 Schmid 因子		
Table 5 Schmid factor on the twins slip for CP-Zr after ECAP		
Texture components	Tensile twin	Compressive twin
$(12\bar{3}5) \langle 0\bar{1}11 \rangle$	0.95	0.89
$(21\bar{3}6) \langle \bar{2}243 \rangle$	0.98	0.91

3 结 论

- 1) 工业纯锆经过 90° ECAP 单道次变形后，屈服强度、抗拉强度和硬度均有所增加，且仍保持较好的延伸率。
- 2) 工业纯锆采用 90°模具 ECAP 变形时，强烈的剪切变形会显著破碎晶粒，晶粒内部产生大量含有高密度位错的平行板条。板条宽度与 135°模具 4 道次 ECAP 变形所得结果一致，从而提高了材料的细化效率。
- 3) 工业纯锆经过 90°单道次 ECAP 变形后，基面织构和部分锥面织构逐渐向 B 织构和 C_2 织构转变，并出现了突发性取向变化。

参考文献 References

[1] Liu Jianzhang(刘建章). *Nuclear Structural Materials*(核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 3

[2] Akhtar A. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1975, 6(6): 1217

[3] Ye Qing(叶青). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012

[4] Li Nong(李农), Liu Shiping(刘世萍), Dai Chun(代春) et al. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2010, 27(1): 36

[5] Segal V M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 197(2): 157

[6] Zhao Xicheng, Fu Wenjie, Yang Xirong et al. *Scripta Materialia* [J], 2008, 59(5): 542

[7] Lee B S, Kim M H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 416(1-2): 150

[8] Lee B S, Kim M H, Hwang S K et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 449-451: 1087

[9] Yang Xirong, Zhao Xicheng, Liu Xiaoyan. *Materials Science Forum*[J], 2011, 682: 103

[10] Yang Ping(杨平). *Electron Back Scattering Diffraction of Technology and Application*(电子背散射衍射技术及其应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 89

[11] Zheng Lijing, Chen Changqi, Zhou Tietao et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2004, 33(12): 1325

[12] Wang Jing(王晶). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2012

[13] Beausir B, Tóth L S, Neale K W. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(8):

2695

Technology[J], 2013, 29(8): 961

[14] Kang Feng(康 锋), Cheng Ping(程 平), Wu Haiying(吴海英).

Materials Review(材料导报)[J], 2012(S1): 141

[16] Zhao Xicheng(赵西成), Xie Chen(解 晨), Wang Gengjie(王耿

洁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1139[15] Wang G J, Zhao X C, Yang X R *et al. Materials Science and*

Effect of One Pass ECAP on Microstructure and Properties of Commercial Purity Zirconium

Jing Feifei¹, Yang Xirong^{1,2}, Liu Xiaoyan^{1,2}, Luo Lei^{1,2}, Zhu Zhen¹

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Metallurgical Engineering Technology Research Center of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China)

Abstract: Commercial purity zirconium (CP-Zr) was processed by equal channel angular pressing (ECAP) at room temperature using a die with an internal angle Φ of 90° and an outer curvature angle Ψ of 20° . The CP-Zr during one pass ECAP at room temperature was characterized by OM, TEM, SEM, XRD and tensile tests. The results show that the grain of CP-Zr processed by one pass ECAP is refined distinctly. The yield strength and ultimate tensile strength increase to 397 and 536 MPa (rate increase up to ~43% and ~53%), respectively. The microhardness value increases from 1050MPa to 1550 MPa. The CP-Zr maintains good elongation, which is 21.2%. The TEM observation of the processed CP-Zr proves the existence of elongated bands, dislocations and dislocation cells. The results of XRD indicate that the basal texture and pyramidal texture are transformed to prismatic texture.

Key words: commercial purity zirconium; ECAP; microstructure and properties; texture

Corresponding author: Yang Xirong, Ph. D., Professor, School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: lazy.yxr@qq.com