# 粉体成型 Zr-2 合金热变形行为及本构模型研究

蒋文龙1,吴裕1,周丹晴1,苏晓峰1,张弛2,张宏智1

(1. 中国核动力研究设计院 反应堆燃料及材料重点实验室,四川 成都 610213)(2. 大连理工大学 材料科学与工程学院,辽宁 大连 116024)

摘 要:采用 Gleeble-1500 型热模拟试验机对粉体成型 Zr-2 合金进行等温恒应变速率热压缩实验,研究其在热变形温度 650~850 ℃,应变速率 0.001~5 s<sup>-1</sup>条件下的热变形行为。基于热压缩实验数据,采用基于应变修正的 Arrhenius 方程 构建了粉体成型 Zr-2 合金的变形本构模型。研究结果表明:变形温度对粉体成型 Zr-2 合金的流变应力影响明显,随着 变形温度的增加,材料的流变应力大幅度降低。同时,粉体成型 Zr-2 合金的热变形流变应力表现出对应变速率敏感的 特征,即变形抗力随着应变速率的上升而增加,但在低温(650、700 ℃)、高应变速率(5 s<sup>-1</sup>)条件下变形抗力增加 并不明显。基于应变修正的 Arrhenius 方程构建的粉体成型 Zr-2 合金的本构方程,其相关系数为 0.9827,可以较为准确 地预测该材料的流变应力。

关键词: Zr-2 合金;粉体成型;热变形行为;本构模型 中图分类号: TG146.4<sup>+</sup>14 文献标识码: A 文章编号: 1009-9964(2024)03-035-06

### Hot Deformation Behavior and Constitutive Model of Powder Forming Zr-2 Alloy

Jiang Wenlong<sup>1</sup>, Wu Yu<sup>1</sup>, Zhou Danqing<sup>1</sup>, Su Xiaofeng<sup>1</sup>, Zhang Chi<sup>2</sup>, Zhang Hongzhi<sup>1</sup>

(1. Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)
 (2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The hot compression experiments of powder forming Zr-2 alloy at the temperature of 650-850 °C and the strain rate of 0.001-5 s<sup>-1</sup> were carried out by Gleeble-1500 thermal simulation machine to study its hot deformation behavior. Based on the experimental data of hot compression, the strain modified Arrhenius equation was used to construct the deformation constitutive model of powder forming Zr-2 alloy. The results show that the deformation temperature has an obvious effect on the flow stress of powder forming Zr-2 alloy, and the flow stress of material decreases greatly with the increases of deformation temperature. At the same time, the thermal deformation flow stress of powder forming Zr-2 alloy is sensitive to strain rate, that is, the deformation resistance increases with the increase of strain rate, but the deformation resistance does not increase significantly at low temperature (650, 700 °C) and high strain rate (5 s<sup>-1</sup>). The constitutive equation of powder forming Zr-2 alloy based on the strain-modified Arrhenius equation has a correlation coefficient of 0.9827, which can predict the flow stress of the material accurately.

Keywords: Zr-2 alloy; powder forming; hot deformation behavior; constitutive model

锆合金因其中子吸收截面低、耐腐蚀性能好、高 温力学性能优异、抗辐照性能优良等特点,被广泛用 作核反应堆关键结构材料及包壳材料<sup>[1-3]</sup>。Zr-2 合金是 美国 20 世纪 50 年代开发的一种典型牌号锆合金。为 满足更高的燃耗要求和更长的换料周期<sup>[4-6]</sup>,国内外纷 纷致力于新型锆合金的研发,如美国的 ZIRLO 合金、 俄罗斯的 E635 合金、法国的 M5 合金、日本的 NDA 合金以及中国的 N18、N36 合金,但 Zr-2 合金作为重要的包壳材料及结构材料一直应用于 BWR、CANDU 等堆型中<sup>[7]</sup>。

告金的传统加工工艺流程包括熔炼→锻造→淬 火→热轧→反复冷轧及退火,最终获得满足尺寸要求 的锆合金产品<sup>[6-7]</sup>。但上述工艺流程存在成本高、工艺 过程复杂、效率低等问题。为推动锆合金的国产化, 对其加工工艺进行改进具有重要意义。其中,热压烧

收稿日期: 2024-03-13 通信作者: 吴裕(1984—),男,研究员。

结及再加工是一种更为灵活的工艺<sup>[8]</sup>。锆合金的力学 性能对其加工工艺比较敏感,因此构建满足实际加工 需求的高精度本构模型,对优化热加工工艺参数具有 重要的指导价值<sup>[9]</sup>。王伟等<sup>[8]</sup>研究并建立了真空热压烧 结 Zr-6Al-0.1B 合金的 Johnson-Cook 本构模型, 冯瑞 等<sup>[9]</sup>建立了 Zr-4 合金基于应变耦合的物理本构模型,林 国庆等<sup>[10]</sup>采用模糊神经网络方法建立了 Zr-2 合金锻棒 的晶粒尺寸及流变应力模型,毛敏等[11]分析了变形温度 和应变速率对亚稳 B-T51Z 锆合金热变形行为的影响及 该合金的组织演变规律, 宋广胜等<sup>[12]</sup>建立了 ZIRLO 锆 合金基于应变补偿的 Arrhenius 本构模型, 但鲜有关于 粉体成型 Zr-2 合金本构模型的文献报道。本研究通过 对粉体成型 Zr-2 合金进行等温恒应变速率热压缩实验, 分析材料的真应力-真应变曲线,采用应变修正的 Arrhenius 方程构建材料的变形本构模型,对 Zr-2 合金 热压烧结及再加工工艺参数的选取具有指导意义。

### 1 实 验

实验材料为 Zr-2 合金铸锭经过氢化--脱氢制备的 Zr-2 合金粉末<sup>[13]</sup>。粉末经过冷压成型、热处理烧结后 得到 Zr-2 合金样品,致密度约为 90%TD(TD 为理论 密度)。将样品加工成规格为 Ø8 mm×12 mm 的圆柱 试样,使用 Gleeble-1500 热模拟试验机进行等温热压 缩实验,变形温度设定为 650、700、750、800、850 ℃,应变速率设定为 0.001、0.01、0.1、1、5 s<sup>-1</sup>,单道次 热压缩应变量设置为 0.8(对应工程应变约为 55%)。将试样以 10 ℃/s 的速度升温至实验温度,保温 180 s

后进行压缩,随后采用水淬冷却。压缩后试样高度为 5.4 mm。图1为Zr-2合金样品热压缩实验前后的照片。



- 图 1 粉体成型 Zr-2 合金样品热压缩实验前后的照片
- Fig.1 Photo of powder forming Zr-2 alloy specimen before and after hot compression test

## 2 结果与分析

### 2.1 流变行为分析

粉体成型 Zr-2 合金的热压缩流变应力曲线如图 2 所示。与传统加工工艺得到的锆合金类似,在变形初 始阶段,材料的流变应力随着应变的增加快速上升, 此时材料的加工硬化率较高。随着变形的持续,材料 内部的位错密度增加,使得动态回复(dynamic recovery, DRV)的软化效果逐渐增强,进而降低了材 料加工硬化率和流变应力的增大速度。在部分变形条 件下,材料发生了动态再结晶(dynamic recrystallization, DRX),使得流变应力呈现出到达一定峰值应力后下 降的趋势<sup>[14]</sup>。



图 2 粉体成型 Zr-2 合金在不同温度下热压缩的真应力-应变曲线

Fig.2 True stress-strain curves of powder forming Zr-2 alloy under hot compression at different temperatures: (a) 650 °C; (b) 700 °C; (c) 750 °C; (d) 800 °C; (e) 850 °C

第3期

### 2.2 粉体成型 Zr-2 合金本构模型

为了表征粉体成型 Zr-2 合金在不同条件下的变形 抗力,从而在模型中获得真实的塑性变形,需要建立 其热变形本构方程。目前,表征金属材料热变形本构 模型的方程主要有 Johnson-Cook 方程、基于动态再结 晶物理冶金学原理的本构方程、Arrhenius 方程、应变 修正的 Arrhenius 方程等。由基于热压缩实验获得的流 变应力曲线可见,部分变形条件下粉体成型 Zr-2 合金 发生动态再结晶使得曲线出现峰值应力后下降的趋 势,另外部分曲线呈现应力随应变增加而增加的加工 硬化趋势。考虑所建本构方程主要用于数值计算模型 中材料变形抗力计算,指导材料加工工艺快速迭代, 因此采用应变修正的 Arrhenius 方程构建粉体成型 Zr-2 合金的变形本构方程。

采用 Zener-Hollomon 描述变形速率和温度对变形的综合影响<sup>[15]</sup>:

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \tag{1}$$

式中:  $\dot{\varepsilon}$ 为变形速率, s<sup>-1</sup>; *T* 为变形温度, K; *Q* 为变 形激活能, kJ/mol; *R* 为气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

采用 Arrhenius 方程描述应力、应变和温度的关系,其形式为<sup>[15]</sup>:

$$\dot{\varepsilon} = AF(\sigma)\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$
 (2)

$$F(\sigma) = \begin{cases} \sigma^{n_1} & \alpha \sigma < 0.8\\ \exp(\beta \sigma) & \alpha \sigma > 1.2\\ \sinh(\alpha \sigma)^n & \text{ for all } \sigma \end{cases}$$
(3)

式中: $\sigma$ 为某一固定应变下的变形抗力,MPa;A、a、 $n_1$ 、n、 $\beta$ 为材料常数。a可以由式(4)确定:

$$\alpha = \beta / n_1 \tag{4}$$

为建立应变修正的 Arrhenius 方程,分别选取应变为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 共 8 个特征 条件下的流变应力进行本构方程系数回归。选取应变 (ɛ)为 0.3 条件下的代表性结果进行描述,其他条件下 采取同样数据处理方式进行参数回归。

将式(3)的前两种情况代入式(2),并对公式 两侧取自然对数,可获得如下公式:

$$\ln \dot{\varepsilon} = n_1 \ln \sigma + \ln A - \frac{Q}{RT} \qquad (\alpha \sigma < 0.8) \tag{5}$$

$$\ln \dot{\varepsilon} = \beta \sigma + \ln A - \frac{Q}{RT} \qquad (\alpha \sigma > 1.2) \tag{6}$$

可见,在不同应力水平下,通过线性回归  $\ln \sigma - \ln \dot{\varepsilon}$  和  $\sigma - \ln \dot{\varepsilon}$  的关系可以获得  $n_1$  和  $\beta$  系数。绘

制应变为 0.3 条件下的  $\ln \sigma - \ln \dot{\varepsilon}$  关系曲线如图 3 所示,  $\sigma - \ln \dot{\varepsilon}$  关系曲线如图 4 所示,获得系数  $n_1 \pi \beta$  分别为 5.977 和 0.072,进而得到  $\alpha$  为 0.012。



图 3  $\ln \sigma - \ln \dot{\varepsilon}$  线性关系图 ( $\varepsilon = 0.3$ )







采用 Arrhenius 方程中的双曲正弦关系函数,将式 (2) 取自然对数,得:

$$\ln \dot{\varepsilon} = \ln A + n \ln[\sinh(\alpha \sigma)] - \frac{Q}{RT}$$
<sup>(7)</sup>

可见,当温度一定时,  $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - \ln \dot{\varepsilon}$ 表现出线 性关系。当应变速率一定时,  $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - 1/T$ 呈线 性关系。n, Q计算式如下:

$$n = \left\{ \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \ln \left[ \sinh \left( \alpha \sigma \right) \right]} \right\}_{T}$$
(8)

$$Q = Rn \left\{ \frac{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]}{\partial(1/T)} \right\}_{\dot{\varepsilon}}$$
(9)

 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - \ln \dot{\varepsilon} \ \pi \ln[\sinh(\alpha\sigma)] - 1/T$ 的线性关系曲线,如图 5、图 6 所示,得到相关系数: *n*=4.348, ln*A*=25.8 以及 *Q*=245 kJ/mol。

绘制 Zener-Hollomon 与特征应力  $\sigma$ 关系曲线如图 7 所示,线性回归的相关性系数为 0.9827,说明所得 回归方程具有较高的准确性。



图 5  $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - \ln \dot{\epsilon}$ 的线性关系图 ( $\epsilon = 0.3$ )

Fig.5 Linear relationship of  $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - \ln \dot{\epsilon}$  ( $\epsilon = 0.3$ )



图 6  $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - 1000/T$ 的线性关系图 ( $\varepsilon = 0.3$ ) Fig.6 Linear relationship of  $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - 1000/T$  ( $\varepsilon = 0.3$ )



Fig.7 Linear relationship of  $\ln Z - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$  ( $\varepsilon = 0.3$ )

重复上述工作,分别获得 0.1~0.8 范围内不同应变 下的变形本构相关系数,各变形本构系数随应变的变 化如图 8 所示。图 8 中的曲线为采用 5 次多项式拟合 的结果,可以看出多项式能够较好地描述各参数随应 变的变化规律。

通过上述参数回归计算,得到粉体成型 Zr-2 合金的变形本构方程为:

$$\begin{cases} \sigma = \frac{1}{\alpha} \ln \left\{ \left( \frac{Z}{A} \right)^{1/n} + \left[ \left( \frac{Z}{A} \right)^{2/n} + 1 \right]^{1/2} \right\} \\ Z = \dot{\varepsilon} \exp \left( \frac{Q}{RT} \right) \end{cases}$$
(10)



#### 图 8 变形本构方程中各材料参数与应变的关系

Fig.8 Relationship between material parameters and strain in the deformation constitutive equation:
(a) α-strain; (b) n-strain; (c) lnA-strain; (d) Q-strain

式(10)中,各材料参数是随应变而变化的函数,如下 所示:

$$\begin{cases} \alpha(\varepsilon) = \alpha_0 + \alpha_1 \varepsilon + \alpha_2 \varepsilon^2 + \alpha_3 \varepsilon^3 + \alpha_4 \varepsilon^4 + \alpha_5 \varepsilon^5 \\ n(\varepsilon) = n_0 + n_1 \varepsilon + n_2 \varepsilon^2 + n_3 \varepsilon^3 + n_4 \varepsilon^4 + n_5 \varepsilon^5 \\ Q(\varepsilon) = Q_0 + Q_1 \varepsilon + Q_2 \varepsilon^2 + Q_3 \varepsilon^3 + Q_4 \varepsilon^4 + Q_5 \varepsilon^5 \\ \ln A(\varepsilon) = A_0 + A_1 \varepsilon + A_2 \varepsilon^2 + A_3 \varepsilon^3 + A_4 \varepsilon^4 + A_5 \varepsilon^5 \end{cases}$$
(11)

式(11)中,多项式系数拟合结果见表1。

表 1 式(11)中5次多项式拟合参数

Table 1 Fitting parameters of equation (11) 5th degree polynomial

| $\alpha(\varepsilon)$ |         | $n(\varepsilon)$                | $Q(\epsilon)/kJ \cdot mol^{-1}$ | $\ln A(\varepsilon)$            |  |
|-----------------------|---------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| $\alpha_0$            | 0.0174  | <i>n</i> <sub>0</sub> 5.3375    | <i>Q</i> <sub>0</sub> 259       | <i>A</i> <sub>0</sub> 25.5743   |  |
| $\alpha_1$            | -0.0497 | <i>n</i> <sub>1</sub> 3.9728    | <i>Q</i> <sub>1</sub> -125.3578 | <i>A</i> <sub>1</sub> 22.7958   |  |
| $\alpha_2$            | 0.1806  | <i>n</i> <sub>2</sub> -75.0406  | <i>Q</i> <sub>2</sub> 606       | <i>A</i> <sub>2</sub> -190.0472 |  |
| $\alpha_3$            | -0.3334 | n <sub>3</sub> 247.3339         | <i>Q</i> <sub>3</sub> -1860     | <i>A</i> <sub>3</sub> 533.0729  |  |
| $\alpha_4$            | 0.3127  | <i>n</i> <sub>4</sub> -319.9417 | <i>Q</i> <sub>4</sub> 2810      | <i>A</i> <sub>4</sub> -611.2912 |  |
| α5                    | -0.1181 | n <sub>5</sub> 146.3564         | <i>Q</i> <sub>5</sub> -1510     | A <sub>5</sub> 250.1110         |  |

依据构建的本构方程计算高温变形过程中粉体 成型 Zr-2 合金的流变应力,并与实验值进行对比, 结果如图 9 所示。由图 9 可见,所构建的本构方程可 以较好地预测粉体成型 Zr-2 合金的流变应力,仅在变 形温度 650、700 ℃和变形速率 1、5 s<sup>-1</sup>时出现一定 偏差。

经分析认为,出现偏差的原因是变形温度 650、700 ℃ 和变形速率 1、5 s<sup>-1</sup>时材料的变形抗力实测值差距较小, 与其他条件下的变化规律存在较大差别,其他条件下 的流变应力显示出明显的应变速率敏感性,即变形抗 力随着应变速率的增加而增大。在变形本构模型回归 过程中,经过线性拟合,应变速率敏感性也以材料参 数的形式得到了表征,因此建立的变形本构方程涵盖 了应变速率敏感性特征,使得计算结果在低温、高应 变速率时出现偏差。另一方面,粉体成型 Zr-2 合金具 有一定的孔隙率,也是可能导致其在低温、高应变速 率变形时流变应力出现偏差的原因。



图 9 不同变形温度下变形本构模型计算值与实测值对比

Fig.9 Comparison between calculated values and measured values of the deformation constitutive mode under different deformation temperatures: (a) 650 °C; (b) 700 °C; (c) 750 °C; (d) 800 °C; (e) 850 °C

## 3 结 论

(1) 在变形初始阶段,粉体成型 Zr-2 合金的流变应力 随着应变的增加快速上升。随着变形持续,由于动态回复 使流变应力增加速度变缓,部分条件下发生动态再结 晶,使得流变应力呈现出到达一定峰值应力后下降的趋势。

(2) 粉体成型 Zr-2 合金的热变形流变应力表现出 对应变速率敏感的特征,即随着应变速率的上升变形 抗力增加,但在低温(650、700℃)、高应变速率(5s<sup>-1</sup>) 变形条件下变形抗力增加并不明显。

(3) 基于应变修正的 Arrhenius 方程构建的粉体成型 Zr-2 合金的本构方程,其相关系数为 0.9827,可以较为准确地预测该材料的流变应力。

#### 参考文献 References

[1] 傅源杰, 张海生, 黄娟, 等. 辐照后 Zr-2 合金包壳管小负荷

行业动态

维氏硬度分析[J]. 核动力工程, 2012, 33(S2): 35-38.

- [2] 王旭峰, 李中奎, 周军, 等. 锆合金在核工业中的应用及研 究进展[J]. 热加工工艺, 2012, 41(2): 71-74.
- [3] 袁改焕,李恒羽,王德华. 锆材在核电站的应用及前景[J]. 稀有金属快报,2007(1):14-16.
- [4] 栾佰峰, 余泓冰, 黄天林, 等. 锆合金变形机制研究评述[J].稀有金属材料与工程, 2012, 41(S2): 357-360.
- [5] 袁改焕,卫新民. 锆合金研究进展及我国核电站用锆材国 产化的思考[J]. 钛工业进展, 2011, 28(6): 22-26.
- [6] 范清松,杨忠波,周军,等.Zr-Sn-Nb-Fe系结合金中第二相 粒子研究进展[J].材料工程,2016,44(4):110-118.
- [7] 贾豫婕,林希衡,邹小伟,等. 锆合金的研发历史、现状及 发展趋势[J]. 中国材料进展, 2022, 41(5): 354-370.
- [8] 王伟,杜帅帅,闫华军,等. 热压烧结 Zr-6Al-0.1B 合金 Johnson-Cook 本构模型的建立与精度分析[J]. 稀有金属材 料与工程, 2023, 52(6): 2111-2117.
- [9] 冯瑞, 王克鲁, 鲁世强, 等. Zr-4 合金热变形行为及物理本

构模型[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(2): 525-530.

- [10] 林国庆,李颖,王新梅.基于模糊神经网络的 Zr-2 合金晶 粒尺寸及流变应力模型[J].稀有金属材料与工程,2009, 38(S1):464-467.
- [11] 毛敏,栾佰峰,李飞涛,等. β-T51Z 合金的热变形行为与 组织演变研究[J]. 稀有金属材料与工程,2020,49(4): 1211-1219.
- [12] 宋广胜,牛嘉维,宋鸿武,等. Zirlo 锆合金高温变形行为 及本构关系[J]. 材料工程, 2022, 50(3): 138-147.
- [13] 杜沛南,姚力夫,李传锋,等. 锆-2 合金粉末制备新工艺 研究[J]. 粉末冶金技术, 2018, 36(1): 55-60.
- [14] 李萍, 史建峰, 郭亚山, 等. Zr-Sn-Nb-Fe 合金两相区流变 行为与本构模型研究[J]. 原子能科学技术, 2023, 57(3): 609-618.
- [15] Mirzadeh H, Cabrera J M, Najafizadeh A. Constitutive relationships for hot deformation of austenite[J]. Acta Materialia, 2011, 59(16): 6441-6448.

|         |       | 出口量/t |       |         | 进口量/t |       |
|---------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|
| 口别      | 未锻轧钛  | 粉末及废料 | 其他钛制品 | 未锻轧钛及粉末 | 废料    | 其他钛制品 |
| 2023年4月 | 3052  | 591   | 1046  | 21      | 129   | 146   |
| 2023年5月 | 2866  | 534   | 580   | 3       | 217   | 121   |
| 2023年6月 | 3188  | 616   | 814   | 12      | 149   | 168   |
| 2023年7月 | 3436  | 555   | 758   | 56      | 82    | 82    |
| 2023年8月 | 2197  | 555   | 511   | 38      | 159   | 139   |
| 2023年9月 | 3639  | 811   | 787   | 2       | 145   | 147   |
| 合 计     | 18378 | 3662  | 4496  | 132     | 881   | 803   |

## 2023年4—9月日本钛产品进出口数据统计

王运锋摘自《チタン》

## 2023年4—9月日本钛材产销数据统计

| 日期         | 国内钛材出货量/t | 国外钛材出货量/t | 钛材出货量合计/t |
|------------|-----------|-----------|-----------|
| 2023 年 4 月 | 276       | 607       | 883       |
| 2023 年 5 月 | 374       | 688       | 1062      |
| 2023年6月    | 548       | 737       | 1285      |
| 2023 年 7 月 | 431       | 524       | 955       |
| 2023 年 8 月 | 526       | 793       | 1319      |
| 2023 年 9 月 | 536       | 680       | 1216      |
| 合 计        | 2691      | 4029      | 6720      |

王运锋摘自《チタン》