



Nb-10Zr合金的热变形行为、组织特征及热加工图

贾志强¹, 武宇², 朱绍珍¹

(1. 西安诺博尔稀贵金属材料股份有限公司, 陕西 西安 710201; 2. 西部金属材料股份有限公司, 陕西 西安 710201)

摘要: Nb-10Zr合金可作为特种薄膜功能材料应用于太阳能行业。深入理解Nb-10Zr合金的热变形行为是实现该应用的前提,然而国内目前围绕该合金热加工过程的材料加工性能相关研究十分匮乏。建立热材料加工图可实现描述指定条件下的材料可加工性,明确合金的变形窗口,指导材料加工工艺的制定和优化。选用均匀化处理后的电铸熔炼铸锭Nb-10Zr合金,采用热模拟试验机开展了热模拟压缩试验,并基于动态材料模型,通过对应变速率敏感系数 m 、功率耗散系数 η 和失稳系数 ξ 的数据分析,建立了材料不同温度和应变速率条件下的流变稳态区和非稳态区的热加工图。同时,通过微观组织观察,分析和验证了加工图的准确性。研究结果表明,Nb-10Zr合金铸锭在1300℃下经24h均匀化处理后,未出现Zr元素偏聚所形成的缺陷,也未见裂纹、气孔、疏松和夹渣等其他类型的缺陷。铸态组织中存在粗大晶粒和细小晶粒,晶粒尺寸分别为500—800 μm 和20—30 μm 。在应变为0.4和0.6条件下,Nb-10Zr合金存在2个合理的热加工窗口,即变形温度1060—1100℃和应变速率0.01—0.04 s^{-1} ,以及变形温度1080—1100℃和应变速率0.3—1 s^{-1} 。在不同变形条件下,变形后的Nb-10Zr合金均获得了细小的动态再结晶组织。在温度1100℃和应变速率0.01 s^{-1} 下,合金晶粒尺寸为80—100 μm ;而在温度1100℃及应变速率1 s^{-1} 下,合金晶粒尺寸为40—60 μm 。此外,通过不同工艺制备参数下合金组织形貌的观察,证明了所确定加工窗口的合理性。本研究为Nb-10Zr生产过程中的工艺选择和工艺参数的优化提供了理论指导。

关键词: Nb-10Zr合金;热压缩试验;变形程度;变形温度;应变速率;热加工图;晶粒尺寸;热加工窗口

中图分类号: TG146.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2024)02-0287-05

引文格式: 贾志强,武宇,朱绍珍. Nb-10Zr合金的热变形行为、组织特征及热加工图[J]. 材料研究与应用,2024,18(2):287-291. JIA Zhiqiang, WU Yu, ZHU Shaozhen. Hot Deformation Behavior, Microstructure, and Processing Map of Nb-10Zr Alloy[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(2): 287-291.

0 引言

Nb及其合金因优良的高温性能、加工性能和优异的耐蚀性能,在航空航天、化工、超导、电子工业、生物医疗等领域中得到广泛地应用^[1-4]。由于Nb对W、Mo、Ti、Zr、Hf、C等元素存在较大的固溶度,可通过元素添加形成铌合金,最终实现材料性能的提升和改善。适量的Mo和W添加,可明显地提高合金的高、低温强度;添加一定量的Ti、Zr、Hf、C等元素后,可形成弥散碳化物而强化合金,同时还能提升合金的其他性能,如添加Ti可改善合金的抗氧化性能、添加Zr可提高合金对熔融碱金属的抗腐蚀性能、添加Hf可提升合金的抗氧化性能和焊接性能。此外,由于Nb与Zr可形成连续固溶体体系,因此Nb-Zr系合金也是一类重要的铌合金,常见合金牌号包括Nb-1Zr、Nb-1Zr-0.1C(PWC-11)、Nb-5Zr、Nb-10Zr等。通过活性元素Zr的添加,材料的强度

以固溶强化形式得以提升外,同时还可显著细化晶粒而提高材料的蠕变性能^[5]。这是因Zr原子以置换固溶体的形式存在于基体中,引起基体晶格畸变,此类畸变在凝固和再结晶过程中可提高形核率并抑制晶核长大,在加热过程中阻碍晶粒长大而起到细化晶粒的作用。

2006年,欧洲商用户提出将Nb-10Zr合金作为功能材料,用作太阳能行业中的特种薄膜。为了支持这一应用,学者们对该合金的制备工艺^[6]和本构关系模型^[7]进行了研究。然而,在国内关于该合金的文献资料较少,特别是关于热加工过程中材料加工性能的相关文献尚未见报道。众所周知,材料的可加工性能除与材料本身化学成分和原始组织状态等因素相关外,还在很大程度上受变形温度、变形程度、变形速率等变形参数的影响。在已知一定条件下材料应力应变曲线的基础上,如何将上述研究结

收稿日期:2023-09-21

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1901700);西安市博士后创新基地项目(2018-03)

作者简介:贾志强,博士,高级工程师,研究方向为稀贵金属材料研究与开发。E-mail:jzq19841102@163.com。

果转变为可执行的实际加工工艺参数,是研究工作者迫切需要解决的关键核心问题。

通过分析材料在不同温度和应变速率条件下的流变稳态区和非稳态区,建立材料热加工图可实现描述指定条件下的材料可加工性,从而达到制定和优化材料加工工艺的目的^[8]。因此,本文拟采用热加工图分析Nb-10Zr合金的可加工性,并通过研究热变形过程中材料的微观组织变化,验证所建立加工图的准确性和合理性,为后续研究和生产过程中

的工艺选择和工艺参数的优化提供理论指导。

1 试验部分

1.1 原材料

为了消除熔炼过程中Zr的烧损或偏析,采用ZHT001型真空自耗电弧炉对Nb-10Zr合金进行2次熔炼,制备出Nb-10Zr合金铸锭。Nb-10Zr合金化学成分列于表1。由表1可以看出,Nb-10Zr合金杂质含量较低,且Zr含量能满足合金成分设计要求。

表1 Nb-10Zr合金化学成分

Table 1 The chemical composition of Nb-10Zr alloy

元素	C	N	H	O	Fe	Si	Ni	Ta	Cr	Zr	Nb
含量 $w/\%$	0.014	0.009	0.002	0.03	0.004	0.004	0.013	0.07	0.003	10.3	余量

1.2 试验方法

由于Nb和Zr在熔点和密度上存在一定差异,因此在凝固过程中局部区域易形成微观偏析。为提升铸锭的均匀性,将电弧熔炼铸锭在1 300 °C下进行24 h均匀化处理。经均匀化处理后,在铸锭上切取热模拟压缩试验的试样。热模拟压缩试验在Gleeble-1500型热模拟试验机上进行。其中,变形温度分别为1 000、1 050和1 100 °C,应变速率分别为0.01、0.1和1 s⁻¹,试样压缩总变形量为53%。试样升温采用电流自阻加热,升温速率为2 °C·s⁻¹,加热到预定温度后保温3 min。变形后将试样进行快速水冷,以保留高温变形组织,便于后续微观组织观察^[9]。

2 结果与讨论

图1为试验前试样的微观组织形貌。从图1可以看出:试样中并未出现Zr元素偏聚所形成的缺陷,也未见裂纹、气孔、疏松、夹渣等其他类型的缺陷;此外,铸态组织中存在粗大晶粒和细小晶粒,粗大晶粒的形成与真空自耗电弧熔炼特殊的凝固环境有

关,其晶粒尺寸约为500—800 μm,而细小晶粒存在于粗晶内部,其晶粒尺寸较为均匀约为20—30 μm,该细晶的形成与材料中的Zr及杂质元素(如O)有关。

2.1 加工图建立的机理

目前,常用的加工图可分为两类,一类是基于原子模型的加工图,其中典型代表为Raj加工图^[10],另一类是基于动态材料模型Dynamic Material Modeling(DMM)的加工图^[11]。基于原子模型的加工图,虽然其从理论角度能更好地描述金属的变形过程,但在实际使用过程中存在很大的局限性,如该模型只能描述纯金属和简单合金在稳态下的变形,同时还需要大量材料数据(如激活能、扩散系数、结构参数等参数)作为支撑,无法适用于金属材料的各种变形机制^[12];基于动态材料模型DMM的加工图,则是在大塑性变形连续介质力学、物理系统模拟和不可逆热力学等理论的基础上,将材料塑性变形过程视为能量不断存储和耗散的过程^[13]。

DMM模型将变形材料、模具、设备视为封闭的热力学系统,根据耗散结构理论,在材料热成型过程中输入的总能量 P 可分为两部分,分别是用于材料成形的耗散量 G 和用于塑性成形过程中组织演变的耗散协量 J ^[14-15]。需要指出的是,在塑性变形过程中耗散量 G 大部分转化为热能,而小部分以缺陷形式储存于材料内部。将耗散量 G 与耗散协量 J 的比值定义为应变速率敏感系数 m ,该系数不仅可以表示材料发生塑性变形时消耗的组织演变和成形能量的比值,还可以在一定程度上描述塑性变形过程中组织演变的激烈程度^[16]。应变速率敏感系数 m ,可以通过式(1)计算。

$$m = \frac{\partial J}{\partial G} = \frac{\partial(\ln \sigma)}{\partial(\ln \dot{\epsilon})} \quad (1)$$

式中, σ 为流动应力、 $\dot{\epsilon}$ 为应变速率。

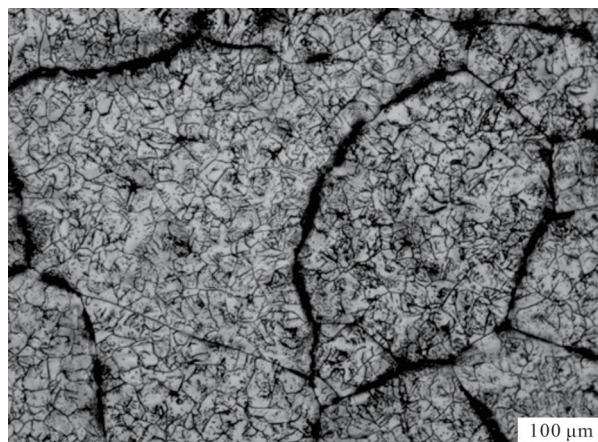


图1 热模拟压缩试验前Nb-10Zr合金微观组织

Figure 1 The initial microstructure of Nb-10Zr alloy

采用无量纲的 η 代表功率耗散系数,该参数用来表示成形过程中微观组织演变所耗散的能量同线性耗散能量的比值。该系数只与 m 值有关,可在一定程度上表征材料组织转变的机制^[17]。功率耗散系数 η ,可通过式(2)计算。

$$\eta = \frac{J}{J_{\max}} = \frac{2m}{m+1} \quad (2)$$

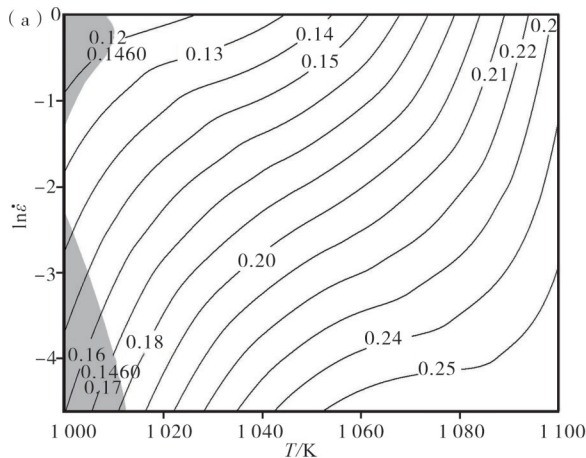
将热模拟压缩试验获得的数据进行拟合和求导,通过式(1)计算出不同变形参数条件下的 m 值,再由式(2)计算出不同变形参数条件下的 η 值。当真应变分别为0.4和0.6时,不同变形温度和应变速率下的 m 和 η 值列于表2。根据表2的数据,可以绘制出不同变形参数范围内功率耗散系数 η 的等高线图,进而确定真应变为0.4和0.6时的功率耗散图。

表2 真应变0.4和0.6的 m 和 η 数值

Table 2 The value of m and η at the strain of 0.4 and 0.6

真应变	$\dot{\epsilon}/\text{s}^{-1}$	1 000 °C		1 050 °C		1 100 °C	
		m	η	m	η	m	η
0.4	0.01	0.09	0.16	0.14	0.25	0.15	0.26
	0.1	0.07	0.13	0.11	0.19	0.14	0.25
	1	0.06	0.11	0.07	0.13	0.13	0.23
0.6	0.01	0.13	0.23	0.13	0.23	0.11	0.19
	0.1	0.10	0.18	0.12	0.22	0.15	0.26
	1	0.07	0.13	0.11	0.20	0.19	0.33

材料热加工性能的优劣仅通过功率耗散系数 η 评价不够准确,还应结合失稳判据进行综合分析。



(a)—应变为0.4;(b)—应变为0.6。

(a)—strain at 0.4;(b)—strain at 0.6.

目前,使用较为广泛的判据是PRASAD,其中失稳系数 ξ 可用式(3)表示。当失稳系数 $\xi < 0$ 时,材料处于失稳状态^[18]。通过描述变形温度、应变速率与流变失稳系数 ξ 之间关系,可预测变形过程中材料流变失稳区域,从而确定流变失稳图。将功率耗散图和流变失稳图进行叠加,即可得到材料加工图。

$$\xi(\dot{\epsilon}) = \frac{\partial \ln(\frac{m}{m+1})}{\partial \ln(\dot{\epsilon})} + m < 0 \quad (3)$$

2.2 Nb-10Zr合金的加工图

图2为不同应变下Nb-10Zr合金的加工图。从图2可见:在应变为0.4和0.6条件下,流动失稳区域(阴影区域,即 $\xi < 0$ 的区域)均处在低温区,并且随着应变的增加而逐渐扩大,表明此区域内的材料塑性变形协调能力较差,易造成变形不均匀而导致材料失效;图中的等值轮廓线上的数值为功率耗散系数 η ,通常较高的 η 值代表材料具有较为优良的加工性能,在0.4和0.6应变条件下,高 η 值区域均分布在高温和中低应变区域,这些区域内的合金较容易发生动态再结晶。为了在安全的变形区域内获得更好的再结晶组织,Nb-10Zr合金的塑性加工区域为变形温度1 060—1 100 °C、应变速率0.01—0.04 s⁻¹和变形温度为1 080—1 100 °C、应变速率为0.3—1 s⁻¹的2个区域。在适宜塑性加工区域内进行塑性变形,材料不仅具有优良的加工性能,还能获得细晶再结晶组织。

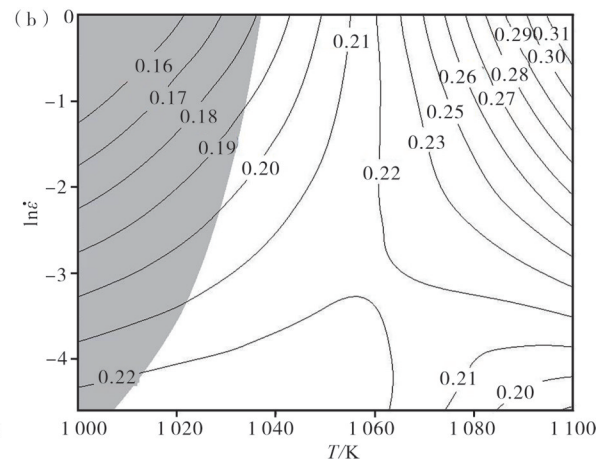


图2 不同应变下Nb-10Zr合金的加工图

Figure 2 Processing maps of Nb-10Zr alloy under different strains

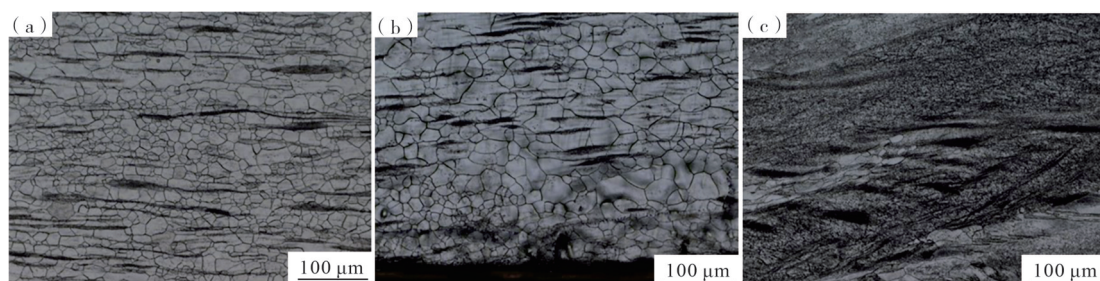
2.3 变形后Nb-10Zr合金的微观组织

为验证所建立加工图的准确性和可靠性,选择热模拟压缩试验试样进行了微观组织观察和分析。

图3为经不同加工参数变形后Nb-10Zr合金的微观组织。从图3可见:在变形温度1 100 °C、应变速率1 s⁻¹和变形温度1 100 °C、应变速率0.01 s⁻¹下,在

加工图推荐的变形范围内,相较于试样初始组织,铸态试样组织中的粗大晶粒均发生了完全破碎,而粗大晶粒中的细小晶粒也均在热变形过程中经历了破碎、形核、长大等过程,并且均发生了较为完整的动态再结晶行为,获得了较为细小、均匀的等轴组织;由于应变速率的差异,经高应变速率变形后的组织晶粒尺寸更小,其中经1 100 °C和1 s⁻¹应变速率变形的试样晶粒尺寸为40—60 μm,经1 100 °C和0.01 s⁻¹应变速率变形的试样晶粒尺寸为80—100 μm。这

是当应变速率较高时,材料在更短的时间内进行了变形,快速变形导致晶界迁移受到抑制,阻碍了再结晶晶粒的长大,导致材料中动态再结晶晶粒较多且尺寸更为细小;随着应变速率增加,动态再结晶晶粒形核长大更为充分,因此晶粒尺寸又变得较大。此外,经非推荐工艺参数(温度1 000 °C、应变速率1 s⁻¹)变形后的组织表现出了明显的剪切流变特征,微观组织除了出现明显剪切带外,无明显晶粒组织。通过上述微观组织的对比,证明了所建立加工图的准确性和可靠性^[19]。



(a)—变形温度1 100 °C、应变速率1 s⁻¹; (b)—变形温度1 100 °C、应变速率0.01 s⁻¹; (c)—变形温度1 000 °C、应变速率1 s⁻¹。

(a)—deformation temperature 1 100 °C, deformation rate 1 s⁻¹; (b)—deformation temperature 1 100 °C, deformation rate 0.01 s⁻¹; (c)—deformation temperature 1 000 °C, deformation rate 1 s⁻¹。

图3 经不同加工参数变形后的Nb-10Zr合金微观组织

Figure 3 The microstructures of Nb-10Zr alloy deformed at different conditions

从图3还可以观察到,晶粒存在较粗大和较细小两种尺寸的晶粒。这是由于Nb等BCC金属具有明确的密排方向(<111>方向),但无最优密排面,通常{110}和{112}面是BCC金属最常见的滑移面^[20]。这些BCC金属滑移系的特性,在Nb-10Zr合金塑性变形过程中,会导致不同取向晶粒内部的滑移系数量和滑移激活能大小存在差异,进而导致晶粒间的形变储能能存在一定差异。作为再结晶和晶粒长大的驱动力,形变储能能的不同会造成晶粒生长速率存在差异,从而导致非均匀的晶粒结构。上述现象被称为取向依赖效应(Orientation-dependent effect),在Ta、W、Mo等材料中均有发现和报道^[21]。通过对比可以看出,在1 100 °C和1 s⁻¹应变速率下变形的试样也存在一定晶粒尺寸差异,但较1 100 °C和0.01 s⁻¹应变速率下变形的试样更均匀,这是由于较高的应变速率造成晶粒长大的时间更短,使晶粒尺寸趋于接近。

3 结论

(1)基于热模拟压缩试验,通过计算变速率敏感系数 m 、功率耗散系数 η 、失稳系数 ξ ,建立了反映Nb-10Zr合金在变形温度1 000—1 100 °C、应变速率在0.01—1 s⁻¹条件下不同应变水平下的加工图。

(2)通过热加工图分析及微观组织确认,Nb-10Zr合金在1 060—1 100 °C、应变速率为0.01—0.04 s⁻¹和变形温度为1 080—1 100 °C、应变速率为0.3—1 s⁻¹的两个区域进行变形,其可获得良好的加工性能和细小再结晶组织。

(3)通过对变形后Nb-10Zr合金微观组织的观察,对加工图确定的建议加工区域进行验证。结果表明,采用建议参数进行变形后合金的组织均为细小、均匀的等轴晶粒。说明,所建立的加工图准确、可靠。

参考文献:

- [1] 殷为宏. 当今难熔金属材料领域里的若干技术热点[J]. 稀有金属材料与工程, 2002(s2): 1-6.
- [2] 王镐. 高温铌合金[J]. 稀有金属快报, 1999(6): 9-12.
- [3] 殷为宏. 中国的铌加工和铌制品[J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(1): 1-8.
- [4] 葛启录, 肖振声, 韩欢庆. 高性能难熔金属材料在尖端领域的应用与发展趋势[J]. 粉末冶金工业, 2000, 10(z1): 7-13.
- [5] 于乐庆. 高铈铌合金组织与性能关系研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015: 5-13.
- [6] 李兆博, 汪凯, 钟景明, 等. Nb10Zr靶材制备工艺研

- 究[J]. 材料开发与应用, 2017, 31(1): 73-79.
- [7] 武宇, 宜楠, 乔慧娟, 等. Nb10Zr 合金高温变形应变速率型本构关系模型[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(10): 2117-2122.
- [8] 陈晓辉, 门正兴, 马亚鑫, 等. 20CrMnTiH 热变形行为及加工图[J]. 大型铸锻件, 2017(4): 25-30.
- [9] 叶青, 刘文君, 蒋斌, 等. AZ31 压铸板的高温压缩变形行为及组织演变[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(4): 593-604.
- [10] RISHI R. Development of a processing map for use in warm-forming and hot-forming processes [J]. Metallurgical Transactions A, 1981, 12(6): 1089-1097.
- [11] PRASAD Y, GEGEL H L, DORAIVELU S M, et al. Modeling of dynamic material behavior in hot deformation: Forging of Ti-6242 [J]. Metallurgical Transactions A, 1984, 15(10): 1883-1892.
- [12] 曾卫东, 周义刚, 周军, 等. 加工图理论研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(5): 673-677.
- [13] 李庆波, 周海涛, 蒋永峰, 等. 加工图的理论研究现状与展望[J]. 有色冶金设计与研究, 2009, 30: 1-6.
- [14] PRASAD Y. Processing maps: A status report [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2003, 12(6): 638-645.
- [15] 侯成浩, 周楠, 黎小辉, 等. MgAlLiZnTi 轻质高熵合金的热变形行为与热加工图研究[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(4): 612-618.
- [16] PRASAD Y, SESHACHARYULU T. Modeling of hot deformation for microstructural control [J]. International Materials Reviews, 1998, 43(6): 243-258.
- [17] MORAKABATI M, ABOUTALEBI M, KHEIRANDISH S, et al. High temperature deformation and processing map of a NiTi intermetallic alloy[J]. Intermetallics, 2011, 19(10): 1399-1404.
- [18] 谭伟力, 刘伟, 戚运莲, 等. Ti-B25 钛合金热变形行为及加工图[J]. 稀有金属与硬质合金, 2019, 47(1): 36-42.
- [19] 刘凯华, 唐斌, 刘运玺, 等. Ti-575 钛合金热变形行为及微观组织演变[J]. 铸造技术, 2023, 44(10): 909-916.
- [20] 郭伟国. BCC 金属的塑性流动行为及其本构关系研究[D]. 陕西: 西北工业大学, 2007.
- [21] 李星宇. 金属钨的细晶化及组织均匀化技术原理及方法[D]. 北京科技大学, 2023.

Hot Deformation Behavior, Microstructure, and Processing Map of Nb-10Zr Alloy

JIA Zhiqiang¹, WU Yu², ZHU Shaozhen¹

(1. Xi'an Noble Rare Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710201, China; 2. Western Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710201, China)

Abstract: To elucidate the hot deformation behavior of Nb-10Zr alloy, thermal simulation compression tests were conducted using a Gleeble-1500 thermal simulation testing machine. The effects of deformation parameters such as deformation degree, deformation temperature, and strain rate on the microstructure and processability of Nb-10Zr alloy were systematically investigated, the stability regions and instability regions of the flow with various temperatures and strain rates were analyzed, the processing maps based on a dynamic material model were established for designing and improving materials processing. Through analysis of experimental data, such as the strain rate sensitivity of the flow stress, the power dissipation efficiency η and the instability parameter ξ , the deformation window of the alloy was clarified, and the accuracy of the processing map was analyzed and verified through microstructure. The results showed that: the Nb-10Zr ingot which melted by vacuum consumable electro-arc furnace, was suffered the homogenization treatment at 1 300 °C for 24 h. The composition segregation and other defects could not be found in the ingot. There are coarse and fine microstructures in the ingot, and its grain sizes are 500—800 μm and 20—30 μm separately; Under 0.4 and 0.6 strain conditions, there are two reasonable hot working windows for the Nb-10Zr alloy: deformation temperature range of 1 060 to 1 100 °C and the deformation rate range of 0.01 to 0.04 s^{-1} ; deformation temperature range of 1 080 to 1 100 °C and the deformation rate range of 0.3 to 1 s^{-1} . Under the above deformation conditions, the Nb-10Zr exhibits fine dynamic recrystallized microstructures. For instance, the grain size is 80—100 μm at 1 100 °C and 0.01 s^{-1} ; and the grain size is 40—60 μm at 1 100 °C and 1 s^{-1} . The results were confirmed the rationality of the determined processing window. The research was provided the theory instruction for follow-on production.

Keywords: Nb-10Zr alloy; hot compression; processing map; microstructure; high temperature deformation; working property; dynamic material model

(学术编辑: 褚欣)