

基于热加工图的钼金属热变形特征研究

王玉凤¹, 李付国¹, 赵伟¹, 刘趁意¹, 付静波²

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 金堆城钼业股份有限公司, 陕西 西安 710068)

摘要: 通过热压缩试验研究钼金属在应变速率为 $0.01\sim 10\text{ s}^{-1}$, 变形温度为 $900\sim 1450\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下的热变形性能, 建立了基于流变应力的钼金属热变形的本构方程。综合考虑应变速率和变形温度对材料微观结构及性能的影响, 根据动态材料模型 (DMM) 建立了钼金属的热加工图, 并利用加工图确定了热变形时的流变失稳区, 分析了不同区域钼金属的高温变形特征。

关键词: 钼金属; 加工图; 本构关系; 变形特征

中图分类号: TG146.4⁺12; TG302

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1358-05

钼的熔点为 $2620\text{ }^\circ\text{C}$, 由于原子间结合力极强, 所以在常温和高温下强度都很高。钼的膨胀系数小, 导电率大, 导热性能好, 在常温下不与盐酸、氢氟酸及碱溶液反应, 仅溶于硝酸、王水或浓硫酸之中, 对大多数液态金属、非金属熔渣和熔融玻璃亦相当稳定。因此, 钼及其合金在冶金、农业、电气、化工、环保和宇航等重要部门有着广泛的应用和良好的发展前景, 成为国民经济中一种重要的原料和不可替代的战略物质^[1,2]。

但是纯钼金属本身由于较高的硬度和脆性, 加工比较困难, 也就是说钼的可加工性能不够好^[3,4], 这就给钼金属制坯带来了困难。由于钼板、钼带、钼条、钼杆、钼丝等钼制品需求量的日益扩大, 对其质量, 尤其对其可塑性的要求也日益提高。钼棒作为制作这些钼制品的初始型材, 其加工质量直接决定了后续加工件的质量。钼棒在改锻制坯的时候存在心部变形困难, 中间难以锻透, 且氧化严重, 温度难以控制等特点。而且钼棒在锻造过程中容易出现横向宽展, 因此由拉应力导致裂纹的产生以及裂纹的扩展。所以如何通过工艺控制, 获得性能优良的钼棒锻件是需要研究的重要问题。

为了提高钼金属的热加工性能, 避免缺陷的产生以及确定合适的热加工工艺, 本研究应用加工图 (processing map) 对钼金属的热变形行为进行系统的研究。

1 实验

收到初稿日期: 2008-07-27; 收到修改稿日期: 2009-05-16

基金项目: 航空基础科学基金 (03H53048)

作者简介: 王玉凤, 女, 1983 年生, 硕士, 西北工业大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-83070387, E-mail: weiqi.0219@yahoo.com.cn

实验所用材料的化学成分 (质量分数, %) 为: Fe 0.004, Ni 0.007, Cu 0.0003, Ca 0.0008, Mg 0.0001, Si 0.002, Al 0.002, O 0.004, 余量为 Mo。

热模拟试样的尺寸为: $\phi 8\text{ mm} \times 12\text{ mm}$, 在 Gleeble-1500 型热模拟试验机上进行等温恒应变速率压缩试验。试验过程中, 采用大电流自阻加热试样, 压缩后把试样喷气快冷至室温。热压试验中采用云母片作为润滑介质隔离试样与压头, 减少试样端头的摩擦影响。变形温度分别为: $900, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400$ 和 $1450\text{ }^\circ\text{C}$; 应变速率分别为: $0.01, 0.1, 0.5, 1$ 和 10 s^{-1} ; 变形真应变为 0.5 左右。

2 结果及分析

2.1 高温流变曲线

不同变形温度和应变速率下钼金属典型的真应力-真应变曲线如图 1 和图 2 所示。可以看出, 不同温度和应变速率条件下, 钼的流变曲线具有相似的特征。开始阶段, 流变应力随应变的增加而迅速增加, 为加工硬化阶段; 然后流变应力的增加速度逐渐减慢, 为动态回复阶段; 当真应变超过某一数值, 流变应力达到一个峰值应力后逐渐趋于稳定或有所下降, 显微组织发生了动态再结晶软化过程, 变形温度越高软化越明显。同一温度下, 随着应变速率的增加, 真应力随之增加 (图 1)。而相同的应变速率条件下, 流变应力随着温度的升高而降低 (图 2)。再结晶首先发生在低应

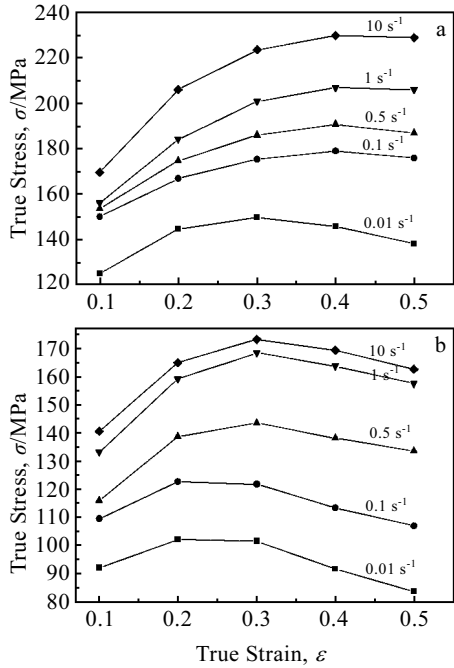


图 1 不同变形温度下不同应变速率的钼金属热压缩时的真应力-真应变曲线

Fig.1 True stress-true strain flow curves for hot compression of molybdenum at different temperatures with different strain rates: (a) 1200 °C and (b) 1400 °C

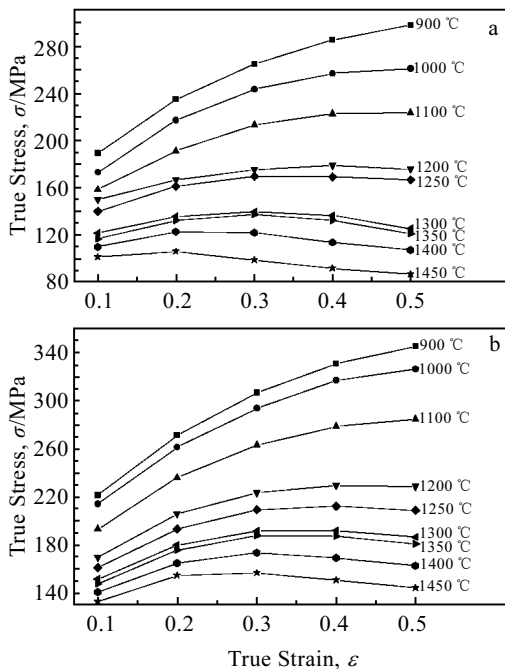


图 2 不同应变速率下不同变形温度的钼金属热压缩时的真应力-真应变曲线

Fig.2 True stress-true strain flow curves for hot compression of molybdenum at different strain rates with different temperature: (a) 0.1 s⁻¹ and (b) 10 s⁻¹

变速率的区域，并随着变形温度的提高和变形程度的增加，逐渐向高应变速率区域转移。比如在 1200 °C 时，应变速率低于 0.5 s⁻¹ 时才发生明显的再结晶软化现象，而到 1400 °C，所有的应变速率下都发生了明显的再结晶软化现象。

2.2 热变形方程

影响热变形过程的因素主要有变形温度、应变速率和变形量，其中变形温度和应变速率对热变形过程的影响更为显著。为了研究材料高温变形时，确定应变下的热变形应力 (σ) 与应变速率 ($\dot{\epsilon}$) 和变形温度 (T) 的关系，选用如下本构方程：

$$Z = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \quad (1)$$

式中， A 和 α 为与材料有关的常数； n 为与应变速率敏感性有关的指数； Z 是 Zener-Hollomon 参数^[5]，广泛用以表示变形温度和应变速率对热变形过程的综合作用。其定义式为：

$$Z = \dot{\epsilon} \exp(Q/RT) \quad (2)$$

式中， Q 为变形激活能 (J/mol)， R 为普适气体常数 ($R=8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。

$$\text{则: } \sigma = \frac{1}{\alpha} \cdot \sinh^{-1} \left\{ (\dot{\epsilon}/A)^{1/n} \exp[Q/(nRT)] \right\}$$

$$\dot{\epsilon} = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \exp(-Q/RT)$$

为了获得材料精确的本构方程，首先需要确定 4 个参量，即 Q ， α ， A 和 n 的值。其中，参数 n 是材料应变速率敏感性指数 m 的倒数。根据实验数值，并通过分析获得的本构方程 4 个参量的计算公式如下：

$$Q=9.266 \times 10^5 \epsilon^{0.291}$$

$$n=10.788 \epsilon^{-0.238}$$

$$A=\exp(79.3 \epsilon^{0.383})$$

$$\alpha=0.0052 \epsilon^{-0.164}$$

由方程 $Z=A[\sinh(\alpha\sigma)]^n$ ，得到适用于工艺过程分析的本构方程如下：

$$\sigma=(1/\alpha) \ln \{ (Z/A)^{1/n} + [(Z/A)^{2/n} + 1]^{1/2} \} \quad (3)$$

2.3 热加工图及其分析

使用动态材料模型(dynamic material modeling, DMM)构建热加工图，从而为钼金属变形最佳热力参数的确定提供依据^[6-10]。

根据动态材料模型，外力对工件输入能量的主要贡献在两方面：一是塑性变形，其耗散的能量用 G 表示；二是微观组织演变，其耗散的能量用 J 表示。

J 与 G 的比例分配可用下式表示：

$$\frac{dJ}{dG} = \frac{\dot{\epsilon} d\sigma}{\sigma d\dot{\epsilon}} = \frac{d(\log \sigma)}{d(\log \dot{\epsilon})}$$

式中， σ 为流变应力 (MPa)； $\dot{\epsilon}$ 为应变速率 (s⁻¹)。而这个比值等效于应变速率敏感性指数 m ，其值与变形

材料及工艺过程和参数有关。

在一定的变形温度和应变下, J 可以由下式给定:

$$J = \frac{m}{m+1} \sigma \dot{\epsilon}$$

对于理想线性耗散单元 $m=1$, 则 $J_{\max} = \sigma \dot{\epsilon} / 2$ 。而对于非线性能量耗散单元的 J 值, 经过归一化处理, 得到一个无量纲的能量耗散率 η 值, 即

$$\eta = \frac{J}{J_{\max}} = \frac{2m}{m+1} \quad (4)$$

参数 η 反映在一定变形温度和应变速率范围内的各种微观组织的变化机制。安全的热变形机制有动态再结晶、动态回复和超塑性等, 而楔形裂纹和孔洞等缺陷的形成则表明变形过程是危险的并应尽量避免。本研究利用文献[11,12]中的动态材料模型的 4 个稳定性判据 (见式 (5)、(6)、(7) 和 (8)), 预测材料的流动稳定性。该判据通过应变速率敏感性指数 m 和温度敏感性指数 s (以上 2 个参数在热加工过程中与材料本身的性质密切相关, 并影响着材料变形过程的力能关系曲线) 给出:

$$0 < m \leq 1 \quad (5)$$

$$m' = \frac{\partial m}{\partial (\log \dot{\epsilon})} < 0 \quad (6)$$

条件 (5) 和 (6) 保证系统趋于稳定状态, 即系统处于最小能量状态和最大能量耗散率 η 而不破坏。式(5)和式(6)中 m 和 m' 的计算公式如下:

$$m = b + 2c \log \dot{\epsilon} + 3d (\log \dot{\epsilon})^2; \quad m' = 2c + 6d \log \dot{\epsilon}$$

根据热力学第二定律, 温度敏感性指数 s 在材料稳定流动时应大于整体。也就是说, 工件在稳定流动变形时储存的熵应至少快于加工热产生的熵。所以, 对于稳定流动变形 $\partial s / \partial (\log \dot{\epsilon})$ 应小于 0。

$$s \geq 1 \quad (7)$$

$$s' = \frac{\partial s}{\partial (\log \dot{\epsilon})} < 0 \quad (8)$$

这里 $s = (1/T) [d(\ln \sigma) / d(1/T)]_{\dot{\epsilon}, \epsilon}^{[11]}$ 。式 (7) 和式 (8) 中 s 和 s' 的计算公式如下:

$$s = \frac{Qm}{RT}; \quad s' = \frac{Qm'}{RT}$$

本研究依据实验数据, 分别计算出不同变形温度和应变速率下的 m 、 m' 、 s 和 s' 值, 将其作为变形温度与应变速率的函数, 利用 Origin 软件绘制出等值线图, 然后与能量耗散率 η 等值线图叠加构成最终的热加工图, 见图 3。图中已根据稳定性判据标出了非稳定区。其中阴影区为 m 判据区域, 方格区为 s 判据区域, 阴影与方格重合的部分为 m 和 s 共同包含的区域。

由热加工图分析可知:

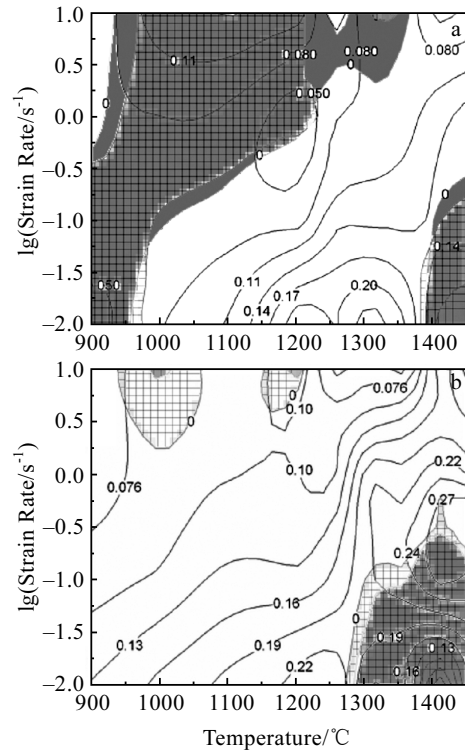


图 3 应变为 0.1 (a), 0.5 (b) 时钼的热加工图
Fig.3 Processing map of molybdenum at different strains:
(a) 0.1 and (b) 0.5

(1) 材料的可加工范围主要位于低温、低应变速率区到高温、高应变速率区的条带区域, 且随着变形程度的增加而增宽, 并逐渐向低温、低应变速率区扩展。上述规律符合粉末冶金钼的锻造变形规律。随着变形温度的升高及应变速率的降低, 能量耗散率 η 都呈上升趋势。从能量耗散率 η 的数值上看, 认定粉末冶金钼金属为难变形材料。由于是粉末冶金材料, 在变形初始阶段变形困难, 对应变速率的敏感性强, 因此在热加工图的左上角出现了较大的失稳区 (图 3a)。随着变形的进行和材料再结晶的发生, 钼金属的失稳区发生了明显的变化, 其热加工图左上角失稳区逐渐缩小, 右下角失稳区逐渐增大 (图 3b)。

(2) 应变为 0.1 时, 即变形刚开始处于低应变时的合理热加工窗口为: 980~1375 °C, 应变速率在 10~0.01 s⁻¹ 的范围内, 随温度的下降而呈线性规律降低; 考虑到应变为 0.1 时变形材料的实际温度, 为了提高效率, 这时的应变速率应取高限 1.8 s⁻¹。应变为 0.5 时, 即变形到一定程度后的合理热加工窗口为: 900~1270 °C, 0.01~1.8 s⁻¹ 和 1270~1450 °C, 0.56~10 s⁻¹; 考虑到应变为 0.5 时变形材料的实际温度, 这时可行的热加工窗口为: 900~1270 °C, 0.01~1.8 s⁻¹。

(3) 对于应变为 0.5 的加工图, 在低温 (≤ 1100

℃)、高应变速率 ($\geq 1 \text{ s}^{-1}$) 的区域, 也就是图中左上角, 材料表现出一定的脆性, 变形以应变速率敏感型为主, 可以观察到沿晶粒展开的裂纹 (图 4a)。出现裂纹缺陷的主要机制为: 基于流变应力的应变速率敏感性, 会在变形材料内部形成不均匀的应力场, 并形成应力集中, 由于应力集中导致材料出现空洞, 进而开裂。

(4) 对于图 3b 的高温 ($\geq 1250 \text{ }^\circ\text{C}$)、低应变速率 ($\leq 0.3 \text{ s}^{-1}$) 的区域, 也就是热加工图的右下角, 耗散效率达到最大值 27%, 可以观察到三角晶界楔形裂纹 (图 4b)。材料表现为一定的韧性, 材料的变形以温度敏感型为主, 产生裂纹等缺陷的主要机制为: 基于流变应力的温度敏感性, 由于发生再结晶后的材料变形变得容易, 流变应力迅速降低, 随着变形温度的升高, 材料局部应变增加, 变形就容易变得非常不均匀, 进而产生非常大的应力集中, 从而导致材料容易在晶界处形成楔形裂纹等锻造缺陷。

(5) 当温度大于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 钼金属经过变形后可观察到大量的等轴再结晶组织, 再结晶晶粒散布在原始晶粒周围, 呈现大小晶粒混杂的现象 (图 5a)。在图 3b 的中间区域, 也就是温度在 $1100\sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, 应变速率在 $0.05\sim 1 \text{ s}^{-1}$ 的区域内发现连续再结晶组织, 晶界呈锯齿状 (图 5b)。

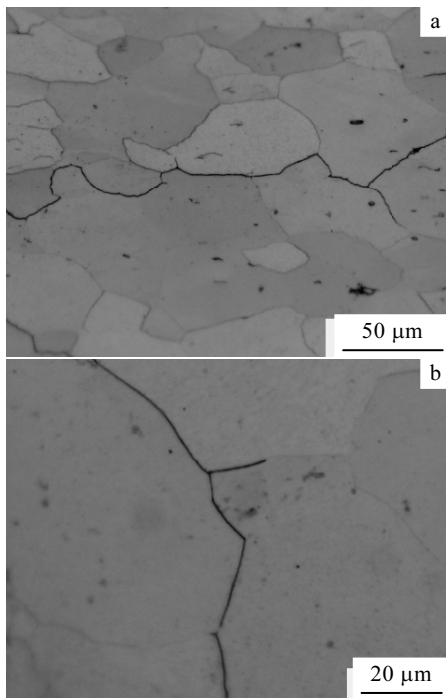


图4 热压缩中钼的开裂照片

Fig.4 Cracking in molybdenum during hot compressing tests: (a) $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 s^{-1} and (b) $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 s^{-1}

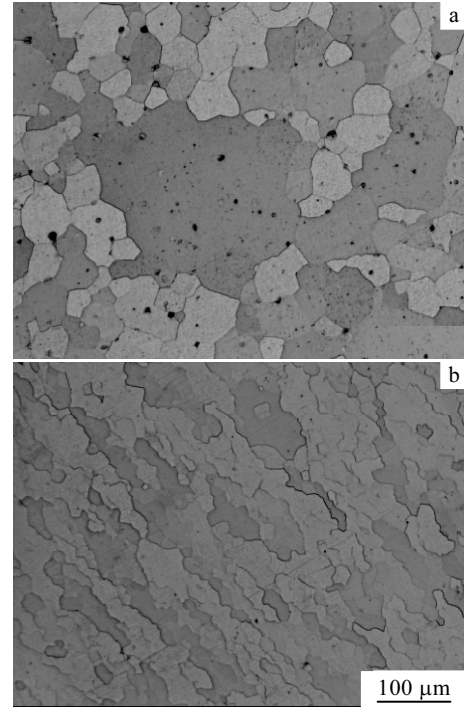


图5 热压缩中钼的再结晶照片

Fig.5 Recrystallizing in molybdenum during hot compressing tests: (a) $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 s^{-1} and (b) $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.5 s^{-1}

3 结 论

1) 在热模拟过程中, 金属钼发生了动态再结晶软化现象。

2) 随着变形程度的增加, 材料的可加工范围增宽。材料的可加工范围主要位于低温、低应变速率区到高温和高应变速率区的条带区域, 即失稳区位于热加工图的左上角和右下角。

3) 在低温 ($\leq 1100 \text{ }^\circ\text{C}$)、高应变速率 ($\geq 1 \text{ s}^{-1}$) 区域, 也就是热加工图的左上角, 材料变形以应变速率敏感型为主, 发现沿晶裂纹; 在低应变速率 ($\leq 0.3 \text{ s}^{-1}$)、高温 ($\geq 1250 \text{ }^\circ\text{C}$) 区域, 也就是热加工图的右下角, 材料变形以温度敏感型为主, 材料出现楔形裂纹。

4) 温度大于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 可观察到等轴再结晶组织, 并出现大小晶粒混杂现象。在温度范围为 $1100\sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, 应变速率范围为 $0.05\sim 1 \text{ s}^{-1}$ 的区域内发现连续再结晶, 晶界呈锯齿状。

参考文献 References

[1] Luo Zhenzhong(罗振中). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2003, 27(2): 7

- [2] Zhong Peiquan(钟培全). *China Molybdenum Industry*(中国铝业)[J], 2000, 24(5): 15
- [3] Huang Jinchang(黄金昌). *China Molybdenum Industry*(中国铝业)[J], 1994, 18(6): 22
- [4] Wang Donghui(王东辉), Yuan Xiaobo(袁晓波), Li Zhongkui(李中奎) *et al. Rare Metals*(稀有金属)[J], 2006, 25(12): 1
- [5] Kocks U F, Mecking H A. *Mechanism for Static and Dynamic Recovery Strength of Metals and Alloys*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1985: 345
- [6] Prasad Y V R K, Seshacharyulu T. *International Materials Reviews*[J], 1998, 43(6): 243
- [7] Gegel H L, Malas J C *et al. Modeling Techniques Used in Forging Process Design, Metals Handbook*[M]. OH: ASM, 1988: 417
- [8] Prasad Y V R K, Gegel H L, Doraivelu S M *et al. Metall Trans*[J], 1984, 15A: 1883
- [9] Sellars C M, Tegartw J. *Acta Metallurgica*[J], 1996, 14(9): 1136
- [10] Lu Shiqiang(鲁世强), Li Xin(李 鑫), Wang Kelu(王克鲁) *et al. Chinese Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2007, 43(8): 77
- [11] Malas J C, Seetharaman V. *JOM* [J], 1992, 44: 8
- [12] Ziegler H. *An Introduction to Thermomechanics*[M]. Amsterdam: North-Holland Press, 1983

Study on Hot Deformation Characteristics of Molybdenum Based on Processing Map

Wang Yufeng¹, Li Fuguo¹, Zhao Wei¹, Liu Chenyi¹, Fu Jingbo²

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Jinduicheng Molybdenum CO., LTD. Xi'an 710068, China)

Abstract: Hot deformation characteristics of molybdenum was investigated by hot compression tests carried out in the temperature range of 900-1450 °C and strain rate range of 0.01-10 s⁻¹. A constitutive equation of hot deformation of molybdenum based on the flow stress was established. With consideration of the effects of the deformation temperatures and the strain rates on microstructures and properties of molybdenum, processing maps were established based on the dynamic material model (DMM). And the instability zones of flow behavior could also be recognized by the maps. The hot deformation characteristics of molybdenum in different zones were also analyzed.

Key words: molybdenum; processing map; constitutive relation; deformation characteristics

Biography: Wang Yufeng, Master, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-83070387, E-mail: weiqi.0219@yahoo.com.cn