

金属铍热等静压时的动态回复和再结晶行为及其对延性的影响

许德美¹, 李峰², 李美岁², 李志年², 乔鹏², 秦高梧³

(1. 北方民族大学 材料科学与工程学院 粉末材料与特种陶瓷省部共建重点实验室

工业废弃物循环利用及先进材料国际科技合作基地, 宁夏 银川 750021)

(2. 西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司 稀有金属特种材料国家重点实验室, 宁夏 石嘴山 753000)

(3. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 利用 EBSD 系统分析热等静压铍晶界分布特征, 同时制备无压烧结铍与之对比。发现热等静压铍部分晶粒内部含有十分密集的小晶粒和 2%~5% 小角晶界, 小晶粒尺寸多在几百纳米范围。相反, 无压烧结铍晶粒内部不含小晶粒且小角晶界十分稀少, 这表明高层错金属铍热等静压时发生了动态回复和再结晶。金属铍热等静压时的动态再结晶行为十分独特, 再结晶晶粒在晶内同时大量密集形成, 却与基体呈特定取向关系, 分别为 $29^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle / \langle 0001 \rangle$ 、 $59^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 、 $74^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 、 $78^\circ \langle 23\bar{1}1 \rangle / \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 及 $88^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle / \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 。这些取向按性质可分为两类, 一类为铍的低 Σ 值重位点阵 (CSL) 晶界, 一类取向轴为铍的滑移方向, 其中 $59^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 和 $74^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 取向两者皆是。热等静压时铍粉末烧结体高效地回复和再结晶, 获得优化的位错结构, 是热等静压铍取得高延性的先决条件。提高热等静压温度, 能够有效促进铍粉末烧结体的动态回复和再结晶, 是提高热等静压延性的有效手段。

关键词: 铍; 高层错能; 热等静压; 延性; 动态回复和再结晶

中图分类号: TG146.24

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2819-09

铍属稀有轻金属, 具有镁的密度、钨的刚度, 在要求质量轻、尺寸稳定性高的领域, 铍是最理想的结构材料。铍的核、热、光、声等物理性能也十分优异, 在武器、核能、红外光学系统和高能物理等领域占有相当重要的地位, 也是关键的功能材料^[1-3]。但铍室温延性低, 通常只有 2%~5%, 制备必须采用粉末冶金工艺, 机加工时易突然断裂, 造成铍价格十分昂贵。并且, 低延性也限制了其作为轻质结构材料广泛应用。因此, 铍的延性是否提高成为决定其物理冶金是否取得重大进展最重要的标志^[4]。

20 世纪 60 年代末, 热等静压技术应用于铍粉末冶金, 使铍的延性提高, 铍由脆性材料逐渐跻身于空间结构材料之列^[5-8]。近 30 年来, 又因铍热等静压近净成形技术的开发, 大幅度降低了铍的生产成本, 提升了铍在航空航天领域的竞争力^[8-13]。因此, 热等静压成为铍最重要的成型技术。

粉末冶金铍的机械性能很大程度取决于晶粒度和

纯度。纯度相同时, 铍强度与晶粒度之间很好的符合 Hall-Petch 公式, 延伸率则取决于断裂强度 σ_c 和屈服强度 σ_y 之差。随着晶粒度的减小, $\sigma_c - \sigma_y$ 增加, 延性提高^[14-16]。晶粒度相同时, 纯度越高, 铍延性越高。但热等静压铍延性并不完全遵循这一规律, 很多纯度高, 晶粒细的热等静压铍延性很低, 甚至为零, 成为长期困扰热等静压铍发展的关键问题。因此, 除了纯度和晶粒度, 存在其他微观组织因素影响热等静压铍的延性。但目前有关铍的热等静压研究集中在宏观层面上, 如前所述的近净形工艺开发, 以及工艺参数与力学性能关系或材料使用性能测试上, 特别是极端应用条件下的使用性能^[14, 16-22], 尚未涉及热等静压时铍粉末烧结体微观组织演化及其对延性影响等深层次的研究。

铍层错能非常高, 层错能高的金属位错可动性高, 故难以发生动态再结晶。但作者发现高层能金属铍热等静压时发生了动态再结晶, 并且再结晶行为十分独特, 既不符合高层错能金属连续动态再结晶理论, 也不符合

收稿日期: 2022-08-24

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51874246); 宁夏自然科学基金面上项目 (2018AAC03225)

作者简介: 许德美, 女, 1973 年生, 博士, 教授, 北方民族大学材料科学与工程学院, 宁夏 银川 750021, E-mail: xdm@nmu.edu.cn

经典的低层错能金属不连续动态再结晶理论，这一发现不仅证明了高层错能金属铍发生动态再结晶的可能性，也丰富了高层错能金属动态再结晶理论。此外，本实验将研究热等静压时铍的回复和再结晶，这为如何获得高延展性热等静压铍提供了新的理论依据和研究方向，更重要的是这也将为铍的相关压力加工技术开发提供全新的研究思路。

1 实验

实验材料为工业级热等静压铍，纯度 98.25%~99.52%，平均晶粒尺寸为 2.9~7.4 μm，BeO 含量为 0.33%~2.11%，见表 1。粉末原料为工业级气流冲击铍粉，粉末经室温冷等静压成坯、二次脱气后，再热等静压成型。实验材料分 3 组。第 1 组和第 2 组样品是由不同的粒度和纯度的铍粉末制备。尽管在纯度和晶粒度，第 1 组样品相较于第 2 组并没有明显优势，但第 1 组样品延伸率很高 (>4%)，而第 2 组样品的延伸率很低 (<2%)。第 3 组是同一铍粉末原料在不同热等静压温度下压制的铍材。除热等静压温度外，制备 3 组样品的其它热等静压工艺参数均相同，3 组样品的热等静压温度见表 1。

样品的力学性能、纯度和晶粒度的测量均采用金属 Be 国家标准测量方法，结果见表 1。利用 Instron4505 和 Instron5582 测量样品的力学性能。利用 MM6 金相显微镜测量样品的平均晶粒尺寸。利用 Supra55 型扫描电镜配备的 X-Max80mm² 型 EBSD 分析样品的晶界分

布特征，利用 CM20 型透射电镜分析样品的位错结构。

2 结果与讨论

2.1 金属铍热等静压时的动态回复和再结晶行为

对第 1 组高延伸率热等静压铍的晶界特征进行 EBSD 分析，发现它们十分相似，代表如图 1 所示。同样，第 2 组低延伸率热等静压铍的晶界特征也十分相似，代表如图 2 所示。从图 1 和图 2 可知，热等静压铍部分晶粒内部含有 2°~5° 小角晶界，以及小晶粒。小晶粒的尺寸大多在几百纳米之间，个别能够达到 2 μm 左右。但高延伸率热等静压铍晶粒内部的 2°~5° 小角晶界和小晶粒十分密集 (图 1)，相比之下低延伸率热等静压铍晶粒内部含有的小角晶界和小晶粒则少得多 (图 2)。

对第一组高延伸率热等静压铍和第 2 组低延伸率热等静压铍的位错结构进行分析，发现高延伸率热等静压铍和低延伸率热等静压铍的位错结构均表现为胞状结构。但低延伸率热等静压铍的胞状结构有 2 种，一种是缠结的，胞壁弯曲的胞状结构，如图 3b₁ 所示，另一种胞界平直化的胞状结构，如图 3b₂ 所示。高延伸率热等静压铍也是胞界平直化的胞状结构，但胞壁大多很薄，如图 3a₁ 所示，没有在高延伸率样品中观察到缠结的，胞壁弯曲的胞状结构。另外，高延伸率热等静压铍样品还发现了大量相互平行的位错，如图 3a₂ 所示。高延伸率热等静压铍和低延伸率热等静压铍位错胞大小均在几百纳米之间，这与 EBSD 发现的晶内小晶粒尺度相当。

表 1 热等静压铍样品的纯度、力学性能和晶粒度

Table 1 Purity, mechanical properties and average grain size of the HIPed Be samples

Sample No.	HIP temperature/°C	Be content, ω/%	BeO content, ω/%	σ _b /MPa	σ _{0.2} /MPa	δ/%	Average grain size/μm	
The first group	1#-1	1070	99.22	0.89	541.1	405.0	6.38	5.3
	1#-2	1030	99.08	0.92	540.9	423.8	5.69	5.6
	1#-3	1030	99.22	0.75	533.8	398.9	5.78	5.7
	1#-4	970	99.04	0.74	506.4	435.1	4.06	6.0
	1#-5	970	99.52	0.33	547.7	491.4	5.30	6.1
	1#-6	1030	98.99	0.54	536.3	419.1	6.35	6.3
	1#-7	990	99.15	0.97	559.4	474.2	6.17	6.4
	1#-8	990	99.22	0.77	456.8	346.3	5.75	7.1
	1#-9	990	99.22	0.87	463.1	350.3	5.74	7.1
	1#-10	990	99.21	0.79	473.8	351.8	5.74	7.4
The second group	2#-1	1010	99.33	0.58	568.7	-	0	4.6
	2#-2	1010	99.09	0.74	551.6	-	0	4.7
	2#-3	1010	98.84	0.97	557.7	-	0	4.9
	2#-4	1010	99.23	0.93	559.4	-	0	5.3
	2#-5	1030	99.06	0.86	481.6	453.8	1.06	5.3
	2#-6	1030	99.06	0.99	519.2	-	0	5.4
	2#-7	1030	99.29	0.74	455.3	389.4	1.62	6.0
	2#-8	1030	99.11	0.91	475.2	-	0	6.1
	2#-9	1030	99.12	1.02	545.0	-	0	6.2
	2#-10	970	99.04	0.74	468.5	-	0	6.3
The third group	3#-1	900	-	-	661.6	-	0	2.7
	3#-2	1030	98.25	2.11	613.2	599.0	1.02	2.6
	3#-3	1070	-	-	623.0	564.8	2.62	2.7

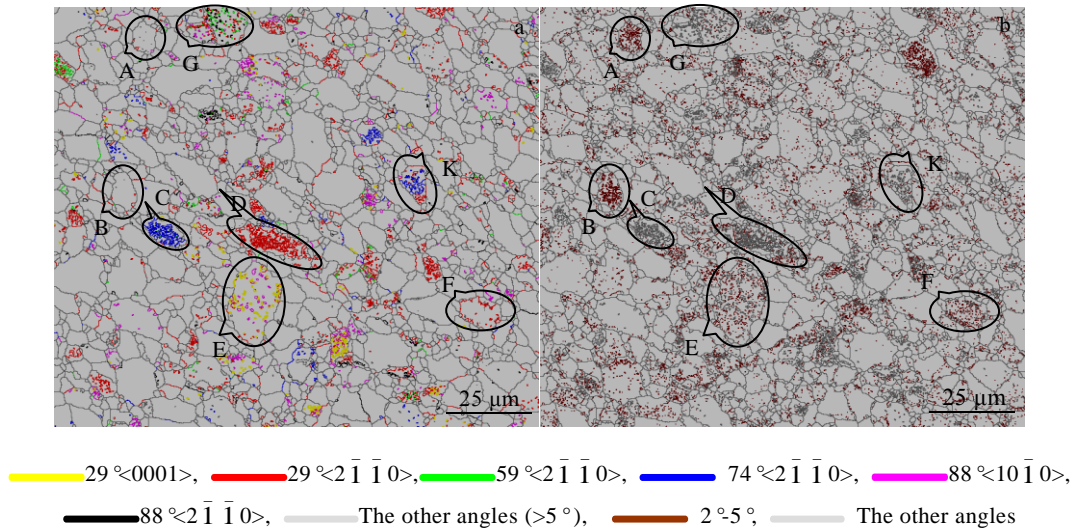


图 1 高延热等静压铍晶界分布特征 (1#-1 样品)

Fig.1 Grain boundary distribution characteristics in the high-ductility HIPed beryllium (1#-1 sample): (a) high-angle boundaries and (b) low-angle boundaries

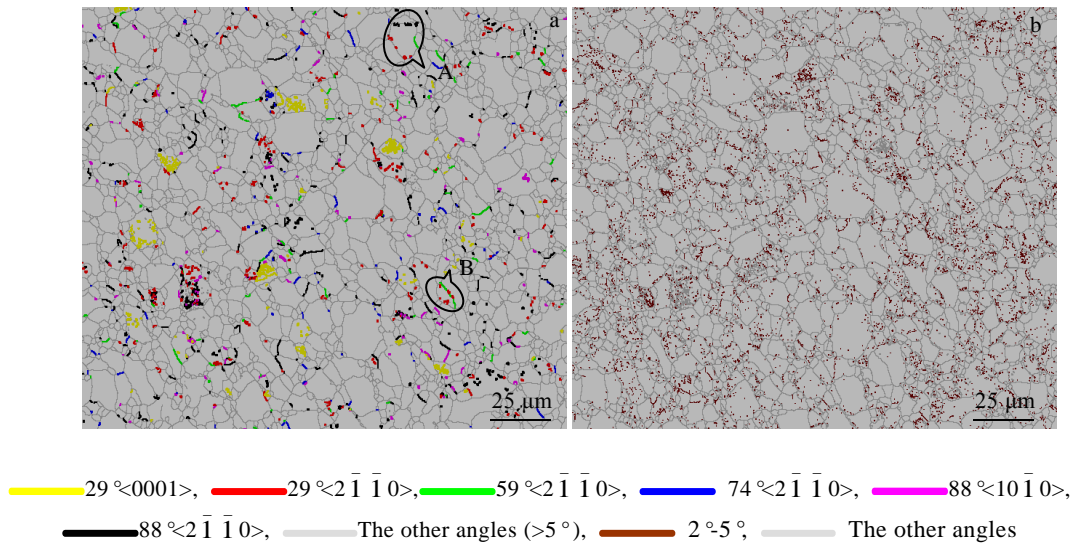


图 2 低延热等静压铍晶界分布特征 (2#-7 样品)

Fig.2 Grain boundary distribution characteristics in the low-ductility HIPed beryllium (2#-7 sample): (a) high-angle boundaries and (b) low-angle boundaries

热等静压工艺制备金属铍材，首先将铍粉末冷等静压成坯，脱气后再热等静压成型。在冷等静压成坯和热等静压成型时，铍粉末均承受压力而发生变形。高温下，这些畸变的铍粉末颗粒必然发生回复发生位错规整化乃至形成小角晶界。因此，热等静压铍样品晶粒内部含有大量的小角晶界，见图 1b 和图 2b，换句话说，热等静压铍晶内的小角晶界反映着热等静压时铍粉末烧结体的回复行为。TEM 分析观察到热等静

压的胞状结构，有些呈缠结的、胞壁弯曲 (图 3b₁)，有些胞界已经完全平直化，(图 3b₂)，有些薄壁变薄 (图 3a₁)，同样反映出回复时胞壁的规整化过程。

有 2 种可能造成热等静压铍晶内出现小晶粒，一是热等静压时铍粉末烧结体发生了相变，二是再结晶。本研究制备实验材料所使用的热等静压温度为 900~1070 °C，在 150 GPa 和 1227 °C 的高温高压下，铍仍保持室温 hcp 结构^[23]，不会向高温相 bcc 结构转变，

可以排除热等静压时铍粉末烧结体铍发生相变的可能性。但 900~1070 °C 热等静压, 超过了铍再结晶温度 700~900 °C [24-28], 并且铍的屈服强度在 900 °C 时为 15.39 MPa, 在 1100 °C 时为 2.60 MPa [29], 而铍的热等静压压力为 90~150 MPa, 完全可以使铍粉末烧结发生严重的塑性形变。粉末烧结原理表明, 晶格畸变严重的粉末烧结时, 物质迁移机理包括再结晶 [30]。因此, 热等静压铍晶内的小晶粒是热等静压时铍粉末烧结体发生再结晶形成的新晶粒, 也就是说, 热等静压铍晶内小晶粒反映着热等静压时铍粉末烧结体的再结晶行为。

冲击铍粉末为单晶结构, 但工业级热等静压铍晶粒平均尺寸通常比制备其所使用的铍粉末粒度小约 3 μm, 且随着铍粉末粒度的增加, 两者的差值增大。这一现象一直未得到很好的解释, 曾经认为可能是由于冷等静压时铍粉末被压碎的原因, 但实际上制备工业纯热等静压所使用的铍粉末粒度不超过 10 μm, 冷等静压压力为 250~300 MPa, 参照晶粒尺寸在 10 μm 以下的工业纯金属铍 (包括热压铍、热等静压铍和烧结铍), 室温屈服强度通常 300 MPa 以上。冷等静压时 250~300 MPa 的压力并不足以将铍粉末压碎, 甚至不能使铍粉末发生明显的塑性变形, 而热等静压时铍粉末烧结体发生再结晶则能够很好的解释热等静压铍晶粒尺寸小于铍粉末粒度的原因。

热等静压时铍粉末烧结体发生回复和再结晶, 形变储能可以来自冷等静压阶段, 也可以来自热等静压阶段, 但热等静压时间长 (通常 4~8 h), 温度高, 因冷等静压造成的晶格畸变能在热等静压时完全消除。为了证明这一点, 用 1#-1 样品的铍粉末原料进行真空无压烧结, 烧结温度和时间与 1#-1 样品的热等静压温度和时间相同, 烧结前冷等静压和脱气工艺也与 1#-1 样品的完全相同。获得烧结铍抗拉强度 $\sigma_b = 324.6$ MPa, 屈服强度 $\sigma_{0.2} = 204.6$ MPa, 延伸率 $\delta = 4.32\%$, 晶粒平均尺寸 15.8 μm。对该烧结铍进行晶界分布特征分析, 结果表明无压烧结铍晶粒内部不含小晶粒, 小角晶界数量十分稀少, 如图 4 所示, 这很好的证明了冷等静压造成的粉末晶格畸变在高温作用下完全消除, 热等静压铍晶粒内部密集小角晶界和小晶粒是因热等静压时铍粉末烧结体压缩变形后发生回复和再结晶而造成的, 换句话说热等静压时铍粉末烧结体回复和再结晶主要是动态过程。

2.2 金属铍热等静压时的动态再结晶机理

铍层错能非常高, 基面层错能为 173~1000 mJ/cm², 柱面层错能约为 ≥ 1190 mJ/cm² [31-32]。高层错能金属, 不全位错容易汇聚成全位错, 位错攀移和交滑移过程容易进行, 热加工时容易发生动态回复 [33], 造成剩余的形

变储能不足以触发动态再结晶。因此, 层错能高的金属也被称为动态回复型金属。但越来越多的研究表明高层错能金属也可以发生动态再结晶 [33-45]。目前针对高层错能金属如 Al、 α -Fe 发生动态再结晶提出的理论有 2 种。一种被称为连续动态再结晶, 一种被称为几何动态再结晶。前者认为通过亚晶界持续吸收位错, 晶界角度不断增大, 最终实现亚晶界向大角晶界的转变 [33-41]。后者认为在大应变下原始晶粒发生严重变形, 导致原始晶粒两侧的原始晶界严重弯曲, 最终相互接触, 即大应变下原始晶粒被“掐断”形成新晶粒 [33, 42-45]。

热等静压铍的再结晶晶粒同时大量密集形成于晶内, 见图 1a 和图 2a, 且尺寸大多在几百纳米, 与动态回复产生的胞状组织 (图 3a₁, 图 3b₁ 和图 3c₁) 尺度相当。这些现象似乎表明热等静压铍动态再结晶晶粒可能由动态回复的亚晶组织吸收位错转变而来。但 EBSD 测量结果表明, 热等静压铍晶内小晶粒与基体呈特定取向关系, 见图 1a 和图 2a 注解, 黄色小晶粒与基体取向关系为 $29^\circ \langle 0001 \rangle$, 红色小晶粒为 $29^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, 绿色小晶粒为 $59^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, 蓝色小晶粒为 $74^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, 粉色小晶粒为 $88^\circ \langle 10\bar{1}0 \rangle$, 黑色小晶粒为 $88^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 。很难想象亚晶界持续吸收位错转变为大角晶界, 却仅转变为特定取向的大角晶界。并且, 从图 1a 和图 2a 可知, 热等静压铍的再结晶晶粒晶界出现在原始晶粒内部, 更无法用几何动态再结晶的理论来解释。

但热等静压铍再结晶形核也与低层错能金属经典的不连续动态再结晶形核理论不完全相同。不连续动态再结晶理论认为单相合金动态再结晶时, 晶界能量高迁移速率快, 且晶界附近区域较晶内往往具有更大的应变积累, 故再结晶优先在原晶界处形核形成链状结构 [46], 而热等静压铍再结晶晶粒更多的表现为随机分布于晶内, 见图 1a 和图 2a, 只有少数再结晶晶粒表现为在晶界形核, 如图 1a 椭圆 F 和图 2a 椭圆 A 和 B 标识的晶粒。这表明热等静压时, 金属铍的动态再结晶晶核更倾向于晶内随机形核, 而不是沿晶界形核。

热等静压铍晶界未能成为再结晶主要形核地点, 可能的原因有两方面。一方面是由于热等静压施加的压力为静水压力, 静水压力能够减少晶间变形 [47], 减弱了铍粉末烧结体晶界附近的应变积累, 另一方面是由于铍粉末烧结体晶界大多不具有快速迁移的有利条件, 原因如下: (1) 铍粉末为单晶结构。铍活性高, 粉末表面极易生成一层致密的 BeO 薄膜。高温成型时, 铍粉表层的 BeO 薄膜破碎汇聚成细小的 BeO 粒子, 弥散分布于铍粉末颗粒之间, 对铍粉末烧结体界面/晶界迁移有强烈的钉扎作用 [48]。因此, 铍粉末烧结体

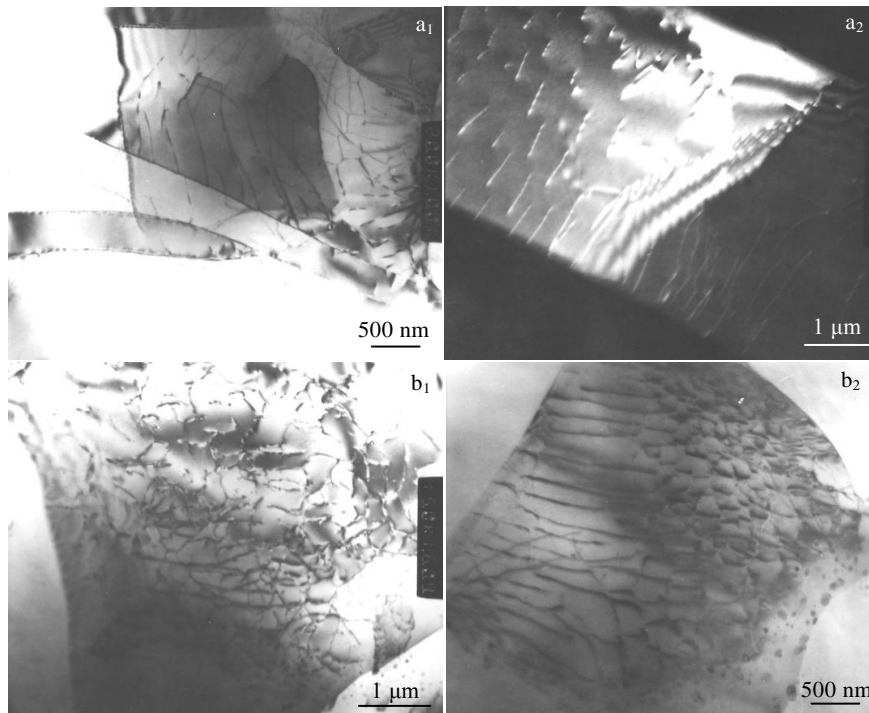


图 3 热等静压铍的位错结构

Fig.3 Dislocation configurations in the HIPed beryllium: (a₁) paralleled structure and cells structure with thin dislocation walls and aligned boundaries (1#-5 sample, 46#) and (a₂) paralleled structure (1#-4 sample, 39#) in the high-ductility HIPed beryllium; (b₁) cells structure with curve boundaries (2#-10 sample, 41#) and (b₂) cells structure with aligned boundaries (2#-2 sample, 38#) in the low-ductility HIPed beryllium

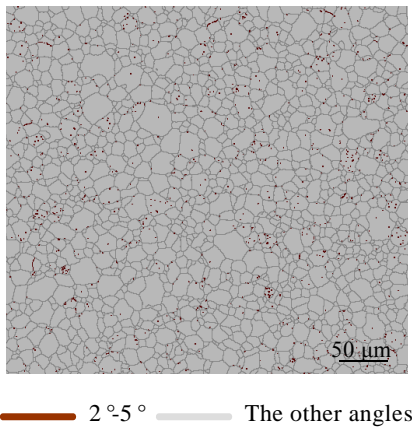


图 4 无压烧结铍的晶界分布特征

Fig.4 Grain boundary distribution characteristics in the pressureless sintered beryllium

中由粉末颗粒界面转变的晶界并不具有快速迁移的有利条件。(2) 热等静压铍晶粒尺寸小于制备其所使用的铍粉末粒度，表明热等静压金属铍动态再结晶晶粒生长临界尺寸不大于所使用的铍粉末粒度。因此，再

结晶晶粒晶界可以成为下一轮动态再结晶晶粒的有利形核点。但热等静压铍晶粒内部再结晶小晶粒往往数量众多且十分密集，且几乎总是布满整个晶粒，见图 1a 和图 2a，因此，再结晶晶粒长大更多的是小晶粒之间融合过程而不是晶界迁移过程。热等静压铍晶粒内部含有的再结晶小晶粒可以是一种类型，如图 1a 中椭圆 D 标识的晶粒仅含有的 $29^\circ\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$ 取向红色小晶粒，也可以是不同类型，如图 1a 中椭圆 E 标识的晶粒含有 $88^\circ\langle 10\bar{1}0\rangle$ 取向粉色小晶粒和 $29^\circ\langle 0001\rangle$ 取向黄色小晶粒。不难想象相同类型的再结晶晶粒融合后几乎不需要长大就能到达粉末界面转变的晶界而陷于 BeO 粒子的钉扎作用，只有不同类型的再结晶晶粒融合后能够产生高可动性的晶界。从图 1a 和图 2a 可知，晶粒内部同时存在不同类型的再结晶晶粒情况较少，因此再结晶过程产生的高可动性晶界也十分有限。另外，热等静压铍仅不同类型再结晶小晶粒融合后能够在由粉末颗粒形成的晶粒内部产生晶界，也解释工热等静压铍平均晶粒尺寸通常比制备其所使用的铍粉末粒度小约 $3\ \mu\text{m}$ ，而不是维持动态再结晶晶粒尺寸恒定的原因。

除了以上取向再结晶晶粒以外，在 3#-2 样品中还

发现了 $78^\circ\langle 10\bar{1}0\rangle$ 和 $78^\circ\langle 2311\rangle$ 取向再结晶晶粒, 分别见图 5b₂ 椭圆 A 标识的晶粒内部含有的蓝色小晶粒和椭圆 B 标识的晶粒内部含有的紫色小晶粒, 故热等静压铍动态再结晶晶粒与基体的取向共有 8 种。从性质上它们可分为两类, 见表 2。一类位于铍重位点阵 (coincidence site lattice, CSL) 附近, 是低 Σ 值 CSL 晶界 ($\Sigma\leq 29$), 如 $29^\circ\langle 0001\rangle$, $59^\circ\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$, $74^\circ\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$, $78^\circ\langle 10\bar{1}0\rangle$ 和 $88^\circ\langle 10\bar{1}0\rangle$ 。一类取向轴为铍滑移方向, 如 $29^\circ\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$, $59^\circ\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$, $74^\circ\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$, $78^\circ\langle 2311\rangle$ 和 $88^\circ\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$ 。其中, $59^\circ\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$ 和 $74^\circ\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$ 既是低 Σ 值晶界, 取向轴也是铍的滑移方向。

再结晶晶粒取向轴为铍的滑移方向可能意味着热等静压时铍粉末烧结体的再结晶过程可能与滑移带有关, 并且 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$ 取向轴的再结晶晶粒很多, 而 $\langle 2311\rangle$ 取向轴的再结晶晶粒非常罕见, 也符合 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$ 是铍主要的滑移方向而 $\langle 2\bar{3}11\rangle$ 滑移仅在高温下才能启动的变形特征。再结晶晶粒为低 Σ 值 CSL 晶界, 可能是由于低 Σ 值 CSL 晶界能低, 有利于再结晶晶粒在晶内形核。

静水压力不会造成粉末烧结体明显的形状改变, 但整个热等静压过程微观局部变形总是存在且此起彼伏的变化着。热等静压铍含有小角晶界或小晶粒的晶粒在组织中随机分布状态, 见图 1 和图 2, 正反映出静水压力这一变形特点。并且, 静水压力造成的局部变形状态非常复杂, 这导致了形变晶粒回复和再结晶竞争的复杂性。因此, 铍粉末烧结体一个晶粒内部的畸变消除可以以动态回复为主, 如图 1a 椭圆 A 和 B 标识的晶粒, 也可以以动态再结晶为主, 如图 1a 椭圆 C、D、G 和 K 标识的晶粒。动态回复和动态再结晶也可以在一个晶粒内部达到平衡, 实现小角晶界和小晶粒共存, 如图 1a 椭圆 E 和 F 标识的晶粒。不用类型的再结晶晶粒也可以实现共存, 如图 1a 椭圆 G 和 K 标识的晶粒。但总体来看, 动态回复和取向角为 29° 的再结晶晶粒 (图 1a 和 2a 中的红色和黄色小晶粒) 占有一定优势。

2.3 铍粉末烧结体热等静压时的动态回复和再结晶行为对延性的影响

热等静压铍晶内小角晶界和小晶粒分别反映着铍粉末烧结体热等静压时的回复和再结晶行为。正如前所述, 第 1 组高延热等静压铍晶内小角晶界和小晶粒相较于第 2 组低延伸率热等静压铍的要多的多, 见图 1 和图 2, 这表明高延热等静压铍的动态回复和再结晶组织得到了高效的发展。TEM 分析也观察到低延伸率热等静压铍位错多是胞壁弯曲的、缠结的胞状结构, 见图 3b₁, 而高延伸率铍的胞状结构薄壁变薄和胞界平直化, 见图 3a₁。另外, 在高延伸率热等静压铍中还发现了大量具有高可动性的平行位错, 见图 3a₂。位错结

构分析也表明高延热等静压铍回复组织较低延热等静压铍得到高效的发展。因此, 除了纯度和粒度, 热等静压时铍粉末烧结体硬化状态消除程度, 或者说最终热等静压铍的位错组态对其延性也起着关键作用。铍对原始位错组态的敏感性也反映出铍脆性本质。

另外, 通过无压烧结制备的金属铍, 尽管晶粒尺寸较大为 $15.8\ \mu\text{m}$, 但由于晶格畸变得到了很好的消除, 延伸率为 $\delta=4.32\%$, 也在一定程度上反映出材料的硬化状态对铍材延性起着关键的影响。

2.4 温度对铍粉末烧结体热等静压时动态回复和再结晶的影响

使用同一粉末原料在 870 、 1000 和 $1040\ ^\circ\text{C}$ 温度下压制了第 3 组样品。3#-1、3#-2 和 3#-3 样品延伸率分别为 0% , 1.02% 和 2.62% , 晶界分布特征分别如图 5a~5c 所示。从图 5 可知, 随着热等静压温度的提高, 3#-1、3#-2 和 3#-3 样品的晶粒内部小角晶界和小晶粒密集程度明显增加。由此可见, 提高热等静压温度能够有效促进铍粉末烧结体的动态回复和再结晶, 减弱铍粉末烧结体的硬化程度, 或者说得到更优化的位错结构, 从而使热等静压铍的延性得到提高。

热等静压法制备金属铍材, 保温时间和压力的选择主要是把制件热透、压实, 是不难选择的参数, 只有热等静压温度是最主要的参数^[27]。长期以来, 我国对热等静压温度的选择主要依据 BeO 杂质含量和纯度。铍粉表面的 BeO 薄膜对铍粉末烧结有强烈阻碍作用, 热等静压后 BeO 薄膜破碎形成 BeO 粒子, BeO 粒子形态和分布对铍材力学性能有着关键影响^[48], 因此选择的热等静压温度既要有效破碎铍粉表面的 BeO 薄膜, 也要控制 BeO 粒子保持弥散细小分布。当纯度较高时, 热等静压温度要高一些, 这是因为除 BeO 杂质以外, 铍中其它杂质元素多有助烧作用^[53]。

但实际上, 在纯度和 BeO 杂质含量相当的情况下, 采用同一热等静压温度制备金属铍, 延性可以相差很大, 如表 1 中 1#-2 样品和 2#-5 样品, 1#-3 样品和 2-7# 样品, 1#-4 样品和 2#-10 样品, 这成为困扰我国热等静压铍成品率提高的主要问题。本研究表明造成这一问题的原因在于高延伸率样品和低延伸率样品存在位错组态差异, 而造成两者原始位错组态差异的原因在于热等静压时铍粉末烧结体动态回复和再结晶行为的差异。提高热等静压温度, 能够有效促进铍粉末烧结体热等静压时动态回复和再结晶, 是提高热等静压铍延性的有效手段。

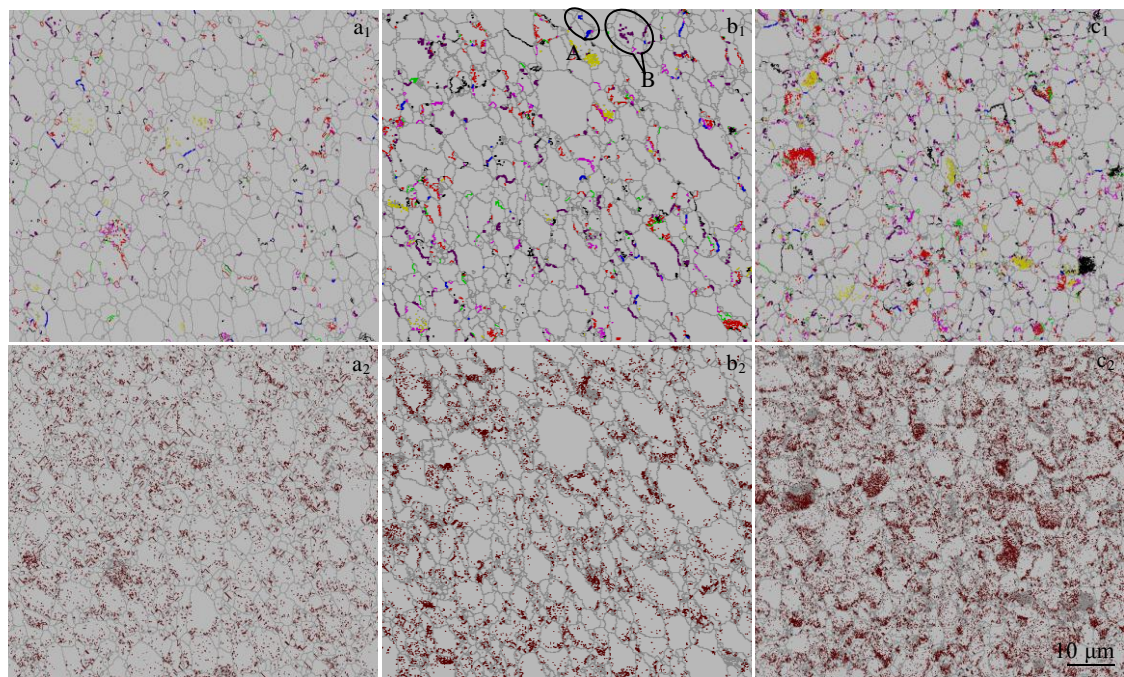
本研究结果为热等静压时如何选择热等静压温度, 获得高延铍材提供了新的理论依据, 更重要的是为提

表 2 热等静压铍再结晶晶粒晶界性质

Table 2 Characteristics of the recrystallized grain disorientation in the HIPed beryllium

Recrystallized grain disorientation		CSL grain boundaries of beryllium ^[49-51]			Characteristic
Angle/(°)	Axis	Angle/(°)	Axis	$\Delta\theta_{max}/(^\circ)^*$	
29	$\langle 0001 \rangle$	27.80	$\langle 0001 \rangle$	4.16	Σ -13
	$\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$				Axis is slip direction
59	$\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$	57.42	$\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$	4.16	Σ -13 and axis is slip direction
74	$\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$	72.28	$\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$	3.12	Σ -23 and axis is slip direction
78	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$	76.66	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$	4.16	Σ -13
	$\langle 2\bar{3}11 \rangle$				Axis is slip direction
88	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$	86.98	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$	3.44	Σ -19
	$\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$				Axis is slip direction

*Brandon criterion^[52]



— 29° $\langle 0001 \rangle$, — 29° $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, — 59° $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, — 78° $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, — 78° $\langle 2\bar{3}11 \rangle$,
 — 88° $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, — 88° $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, — The other angles (>5°), — 2°, 5°, — The other angles

图 5 不同温度压制的热等静压铍 29°、59°、74°和 88°附近的大角晶界及小角晶界在组织中的分布

Fig.5 Distribution of high-angle grain boundaries with the disorientation around 29°, 59°, 78° and 88° (a1-c1) and 2°-5° low-angle grain boundaries (a2-c2) in the HIPed beryllium from the same beryllium powder under different conditions: (a) 900 °C, $\delta = 0\%$, (b) 950 °C, $\delta = 1.02\%$, and (c) 1000 °C, $\delta = 2.62\%$

高热等静压铍性能提供了新的研究方向。以往对铍粉末的研究，主要集中于铍粉末烧结性能上，未涉及铍粉末性质对铍粉末烧结体动态回复和再结晶组织的影响。未来通过解析铍粉末在促进或制约铍粉末烧结体动态回复和再结晶方面的性质，将进一步提高我国热等静压铍的性能。这比通过提高热等静压温度促进铍粉末烧结体的回复和再结晶更为有利，因为提高热等静压温度，易造成弥散细小分布的 BeO 粒子聚集

长大^[48]，将损失 BeO 粒子的强化作用，甚至 BeO 粒子长大到丧失对晶界的钉扎作用，减弱细晶强化作用。通过铍粉末本身的性质在更低的再结晶温度下实现铍粉末烧结体高效的回复和再结晶，将有望实现对热等静压铍强度和延性同时提高。

3 结论

1) 高层错能金属铍热等静压时发生了动态回复和

再结晶。动态再结晶晶粒倾向于晶内同时大量密集形成, 较少沿晶界形核。再结晶晶粒与基体之间存在特定取向关系, 分别为 $29^\circ \langle 0001 \rangle / \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, $59^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, $74^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, $78^\circ \langle 10\bar{1}0 \rangle / \langle 2\bar{3}11 \rangle$, $88^\circ \langle 10\bar{1}0 \rangle / \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 。取向关系按性质分为 2 种, 一种取向轴是铍的滑移方向, 一种是铍的低 Σ 值 CSL 晶界。其中 $59^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 和 $74^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 取向两者皆是。

2) 热等静压时铍粉末烧结体高效的回复和再结晶, 获得优化位错结构, 是热等静压铍取得高延性的先决条件。

3) 提高热等静压温度, 能够促进铍粉末烧结体的动态回复和再结晶, 是提高热等静压延性的有效手段。

参考文献 References

- [1] Haws J W. *Journal of Metal* [J], 2000, 52(5): 35
- [2] Xu Demei(许德美), Qin Gaowu(秦高梧), Li Feng(李峰) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24: 1212
- [3] Goldberg A. *Atomic, Crystal, Elastic, Thermal, Nuclear, and Other Properties of Beryllium*, UCRL-TR-224850[R]. Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, CA(USA), 2006
- [4] Webster D. *Beryllium 1977- Fourth International Conference on Beryllium*[C]. London: The Metals Society, 1977: 1
- [5] Hanes H D, Stonehouse A J. *Metal Powder Report*[J], 1987, 42(10): 708
- [6] Clement T P. *Metal Powder Report*[J], 1991, 46(2): 57
- [7] Paquin R A. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*[J], 1986, 25(9): 259
- [8] Clement T P, Parsonage T B, Kuxaus M B. *Advanced Materials and Processes*[J], 1992, 141(3): 37
- [9] Marder J M, Kuxhaus M B, Stonehouse A J. *The International Journal of Powder Metallurgy*[J], 1990, 26(2): 139
- [10] Hashiguchi D H, Clement T P, Marder J M. *Journal of Materials Shaping Technology*[J], 1989, 7(1): 23
- [11] Skillern G G, Hollman R R, KulKarni K M. *Metal Powder Report*[J], 1992, 47(10): 36
- [12] Saxton D, Parsonage T B. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*[J], 2000, 4003: 80
- [13] Hashiguchi D H, Heberling J, Campbell J et al. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*[J], 2015, 9574: 957 403
- [14] Turner G I, Lane R A. *Beryllium 1977-Fourth International Conference on Beryllium*[C]. London: The Metals Society, 1977: 15
- [15] Marder J M. *ASM Metals Handbook, Vol.7, Powder Metallurgy, 9th Ed.*[M]. OH: ASM International, 1998: 470
- [16] Odegard B C. *Influence of Purity Level on the Mechanical Properties of Hot Isostatically Pressed Beryllium*, SAND-79-8232[R]. Livermore: Sandia Laboratory, CA (USA), 1979
- [17] Roberts D, Lowe J N, Tuener G I. *Beryllium 1977-Fourth International Conference on Beryllium*[C]. London: The Metals Society, 1977: 32
- [18] Swenson C A. *Journal of Applied Physics*[J], 1991, 70(6): 3046
- [19] Barker L M, Jones A H, Chou S C. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*[J], 1987, 7(1): 45
- [20] Watson R D, Youchison D L. *Fusion Engineering and Design*[J], 1997, 37(4): 553
- [21] Chaney D M, Brown R J, Kendrick S E. *Proceedings of SPIE -The International Society for Optical Engineering*[J], 2004, 5487: 833
- [22] Barabash V, Eaton R, Hirai T et al. *Physica Scripta*[J], 2011, 2021(T145): 14 007
- [23] Song Haifeng(宋海峰), Liu Haifeng(刘海风). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2007, 56(5): 2833
- [24] Khristenko I N, Kornienko L A, Niikolaenko A A. *Metal Science and Heat Treatment*[J], 1978, 20(6): 509
- [25] Webster D, Crooks D D, Vidoz A E. *Metallurgical Transactions* [J], 1973, 4(12): 284
- [26] Gross A G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1964, 13(2): 1
- [27] Nie Dajun(聂大均). *Beryllium Powder Metallurgy and Processing Technology*(铍粉末冶金及加工技术)[M]. Beijing: Staff Education Textbook Editorial Office of China Nonferrous Metals Corporation, 1986: 181, 94
- [28] Webster D. *Beryllium Science and Technology, Vol 1*[M]. London: Plenum Press, 1979: 207
- [29] Henshall G A, Torres S G, Hanafee J E. *The Elevated Temperature Tensile Properties of S-200E Commercially Pure Beryllium*, UCRL-ID-120258[R]. Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, CA (USA), 1995
- [30] Thümmel F, Thomma W. *Metals and Materials*[J], 1967, 1(6): 69
- [31] Allen B, Morre A. *The Metallurgy of Beryllium*[M]. London: Chapman & Hall Ltd, 1963: 193
- [32] Aldinger F. *Beryllium Science and Technology, Vol 1*[M]. London: Plenum Press, 1979: 7
- [33] Humphreys F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena, 2nd Ed*[M]. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2004: 16, 437, 438, 461
- [34] Tsuji N, Matsubara Y, Saito Y. *Scripta Materialia*[J], 1997,

- 37(4): 477
- [35] Gao Fei(高 飞), Xu Yourong(徐有容). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1988, 24(3): 195
- [36] Gao F, Xu Y, Song B *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2000, 31(1): 21
- [37] Watanabe K. *Tetsu-To-Hagane*[J], 1985, 71(16): 1926
- [38] Wang R Z, Lei T C. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1993, 28(5): 629
- [39] Gourdet S, Montheillet F. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(11): 2801
- [40] Gourdet S, Montheillet F. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 283(1-2): 274
- [41] Chovet C, Gourdet S, Montheillet F. *Materials Transactions JIM*[J], 2000, 41(1): 109
- [42] McQueen H J, Knustad O, Ryum N *et al. Scripta Metallurgica* [J], 1985, 19(1): 73
- [43] Cerri E, Evangelista E, McQueen H J. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 234-236: 373
- [44] Cerri E, Evangelista E, McQueen H J. *High Temperature Materials and Processes*[J], 1999, 18(4): 227
- [45] Blum W, Zhu Q, Merkel R *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 205(1-2): 23
- [46] Ponge D, Gottstein G. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(1): 69
- [47] Wang Z R, Hu W L, Yuan *et al. Engineering Plasticity: Theory and Applications in Metal Forming*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2018: 111
- [48] Xu Demei(许德美), Qin Gaowu(秦高梧), Li Feng(李 峰) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(4): 669
- [49] Bonnet R, Cousineau E, Warrington D H. *Acta Crystallographica Section A*[J], 1981, 37(1): 184
- [50] Grimmer H. *Acta Crystallographica Section A*[J], 1989, 45(1): 320
- [51] Grimmer H, Warrington H. *Journal De Physique*[J], 1985, 46(4): C4/231
- [52] Brandon D G. *Acta Metallurgica*[J], 1966, 14(11): 1479
- [53] Stonehouse A J. *Beryllium Science and Technology, Vol 1* [M]. London: Plenum Press, 1979: 181

DRV and DRX Behavior of Beryllium Metal During HIP and Its Effect on Ductility

Xu Demei¹, Li Feng², Li Meisui², Li Zhinian², Qiao Peng², Qin Gaowu³

(1. International Scientific & Technological Cooperation Base of Industrial Waste Recycling and Advanced Materials, Key Laboratory of Powder Material & Advanced Ceramics, School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

(2. State Key Laboratory for Special Rare Metal Material, Northwest Rare Materials Research Institute Ningxia Co., Ltd, Shizuishan 753000, China)

(3. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Grain boundary character distribution (GBCD) of the hot isostatic pressed (HIPed) beryllium was systematically analyzed by electron backscattered diffraction (EBSD), and the pressureless sintered beryllium was prepared for comparison. It is found that some grains of the HIPed beryllium have very dense low angle grain boundaries (LAGBs) of $2^{\circ}\sim 5^{\circ}$ and a large number of fine-grains within grain interiors. The size of fine-grains is mostly in the range of hundreds of nanometers. Conversely, the pressureless sintered beryllium has few LAGBs and no fine-grains. The results show that the beryllium has very high stacking fault energy, which results in not only the dynamic recovery (DRV) during HIP, but also dynamic recrystallization (DRX). The dynamic recrystallization behavior of the metal beryllium during HIP is very unique. A large number of recrystallized grains are densely formed within grains at the same time, but they have a specific orientation relationship with the beryllium matrix. The specific disorientations are $29^{\circ}\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle/\langle 0001\rangle$, $59^{\circ}\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$, $74^{\circ}\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$, or $78^{\circ}\langle 2\bar{3}11\rangle/\langle 10\bar{1}0\rangle$, and $88^{\circ}\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle/\langle 10\bar{1}0\rangle$. The disorientations can be divided into two categories according to their characteristics. One is that the disorientation axis is the slip direction of beryllium, and the other is the low Σ value coincidence site lattice (CSL) grain boundaries of beryllium. Additionally, $59^{\circ}\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$ and $74^{\circ}\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$ disorientations belong to both categories. The highly efficient recovery and recrystallization of beryllium powder sintered body during HIP can acquire more optimized dislocation configurations, which is the prerequisites for the HIPed beryllium to achieve high ductility. Increasing the hot isostatic pressing temperature is able to effectively promote the DRV and DRX of beryllium powder sintered body during HIP, and thus the ductility of the HIPed beryllium is improved.

Keywords: beryllium; high stacking fault energy; hot isostatic press; ductility; dynamic recovery and recrystallization

Corresponding author: Qin Gaowu, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83683772, E-mail: qingw@smm.neu.edu.cn