

超低温轧制纳米孪晶 Cu-Zn-Si 合金的退火行为

秦 佳¹, 杨续跃^{1,2}, 叶友雄¹, 张祥凯¹

(1. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

(2. 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 在超低温(液氮浸泡)下经多道次轧制制备了纳米孪晶 Cu-Zn-Si 合金, 分析了轧制温度对 Cu-Zn-Si 合金力学性能和退火行为的影响。结果表明: 合金在超低温轧制过程中形成大量厚度约为 10 nm 的超细孪晶, 促进其硬度和强度提高; 对超低温轧制的合金退火, 更易于诱发再结晶、提高再结晶形核率; 利用超低温轧制产生的纳米孪晶界和退火形成的亚微米晶粒, 能使合金兼具优异的强度和塑性; 经 90%超低温轧制和 280 °C/5 h 退火处理后, 合金的抗拉强度达 787 MPa, 延伸率为 14.3%。

关键词: 铜合金; 超低温轧制; 退火; 孪晶; 再结晶

中图分类号: TG146.1+1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)05-1340-05

随着现代工业技术的发展, 越来越多的结构件要求材料既有较高的强度又要保持较好的塑性。通过等通道挤压、累积叠轧焊、表面机械研磨、多向压缩等剧塑性变形方式可以制备出高强度亚微米级和纳米级金属^[1]。但这些工艺获得的组织大多处于亚稳定状态, 在具有高强度的同时塑性和热稳定性却很差, 难以在工业上广泛应用^[2]。研究如何在不降低材料塑性和热稳定性的同时获得高强度性能的材料具有重要的理论意义和应用价值。

近年来, 纳米孪晶材料因其高强度、高塑性及较好的导电性受到了广泛的关注。卢柯等^[3]利用电脉冲沉积的方法制备出了具有超高强度和导电性的纳米孪晶纯铜, 同时保持良好的塑性; 并提出孪晶界可以等同于晶界, 通过有效阻碍位错运动而强化金属材料。Pande 等^[4]提出退火孪晶影响材料的屈服强度, 在变形过程中孪晶界倾向于阻碍位错运动而不是作为位错源, 从而提高屈服强度。因此, 在金属材料中引入大量纳米孪晶界可以有效提高其强度。

孪生易发生在低层错能的面心立方结构金属及所有的密排六方结构金属中。降低变形温度有利于金属发生孪生变形, 因为在低温下位错运动需要的应力更大, 使位错滑移和攀移困难^[5]。研究表明铜合金在超低温下变形可以抑制动态回复, 累积大量位错和孪晶, 使合金强度显著提高^[6]。然而, 变形态材料的塑性较低且稳

定性不好, 通常需后续退火来改善。Wang 等^[7]将纯铜在超低温下变形并低温退火, 获得了双晶分布的组织, 使材料具备良好的强度和塑性。可见通过超低温变形产生形变孪晶分割晶粒, 并适当热处理, 将可能获取强度和塑性同步提高的材料。因此, 本实验通过超低温下多道次轧制制备具有纳米孪晶的 Cu-Zn-Si 合金, 并研究轧制温度对材料显微组织、力学性能及退火行为的影响。

1 实 验

面心立方结构金属的变形机制受层错能的影响, 通过合金化降低电子浓度可以降低材料的层错能^[8], 继而有助于发生孪生变形。因此, 本实验通过在 Cu-Zn 合金中加入少量硅元素(原子化合价为 4)降低合金层错能, 实验用 Cu-Zn-Si 合金的配料为质量分数 20% 纯锌、1.2% 纯硅, 其余为电解铜。在中频真空感应炉中进行熔炼, 经热轧、冷轧和中间退火后, 得到实验所需的 Cu-Zn-Si 合金板材。将 Cu-Zn-Si 合金板材分别在超低温(液氮浸泡)和室温下轧制, 道次压下率为 10%~20%, 总压下率为 90%, 变形后厚度为 0.5~0.7 mm。其中, 超低温轧制过程中每道次轧制前将板材浸泡在装有液氮的容器内 10~20 min, 待充分冷却后迅速取出并轧制。轧制完成后, 所有样品在 SG-3-10 型盐浴炉中进行退火, 退火温度为 260、280 和 300 °C,

收稿日期: 2015-05-25

基金项目: 国家自然科学基金(51174234)

作者简介: 秦 佳, 女, 1989 年生, 硕士, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88830136, E-mail: qj_work@163.com

退火完成后立即出炉水淬。

拉伸试样采用线切割机制备，拉伸方向与轧制方向平行。采用 6 mm × 2 mm 国际非标准试样，拉伸试验采用 DWD-100A 型微机控制电子万能试验机在室温进行，初始拉伸应变速率 $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。利用 HV-2 型维氏硬度计进行硬度测试，加载载荷为 9.8 N，保载时间为 15 s，每个试样均匀取 9 个点进行硬度测试。

TEM 试样在双喷电解仪(Tenupol-3 型)上进行双喷穿孔，双喷液采用体积比为 1:2 的硝酸与甲醇溶液，用 Tecnai G2 20 透射电镜(TEM)观测微观组织。

2 结果与讨论

2.1 超低温轧制制备纳米孪晶 Cu-Zn-Si 合金的显微组织

利用透射电镜对经 90% 压下率制备的超低温和室温轧制的合金的板面组织进行观察，结果如图 1 所示。可以看到：变形后晶界处于不平衡状态，合金内部累积了大量的位错、位错胞和孪晶等缺陷。合金在超低温轧制时主要发生滑移和孪生变形，产生高密度位错和层片状纳米孪晶(如图中箭头所示)。然而，合金在室温轧制后几乎没有产生形变孪晶，可见 Cu-Zn-Si 合金在超低温下变形更有利于发生孪生。合金在超低温下变形时，位错滑移和攀移困难，促进加工硬化，产生更大的流变应力诱发孪生变形，使变形机制由位错滑移逐渐向孪生过渡，继而形成大量纳米孪晶。

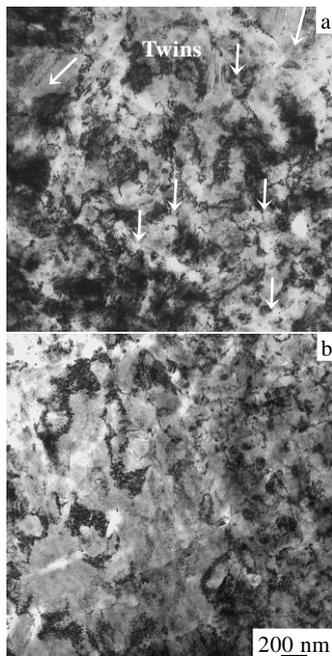


图 1 超低温轧制和室温轧制合金的 TEM 组织
Fig.1 TEM images of cryorolled (a) and cold rolled (b) Cu-Zn-Si alloy

2.2 轧制温度对再结晶的影响

将经超低温和室温轧制的合金在不同温度退火，观察轧制温度对退火行为的影响。图 2 所示为 2 种合金在 260, 280, 300 °C 退火不同时间后，显微硬度随退火时间的变化曲线。可以看到：在退火初期显微硬度升高，出现退火硬化现象；随着退火时间的增加，显微硬度迅速下降；继续延长退火时间，显微硬度保持在稳定值。这与一般面心立方合金退火过程中回复、再结晶以及晶粒长大 3 个阶段相对应。黄铜的层错能低，溶质原子易在扩展位错的堆垛层错上形成铃木气团，造成回复阶段退火硬化现象；随着退火时间的延长，位错挣脱气团束缚而使硬度降低；当显微硬度低于轧制态时，开始发生再结晶，位错密度降低、新的无畸变晶粒形成使显微硬度迅速下降；继续延长退火时间，晶粒开始长大，但合金显微硬度基本保持不变，此时晶粒长大对显微硬度影响很小。随着退火温度的升高，回复阶段的硬化程度减弱，再结晶完成的时间缩短，完全退火后显微硬度值降低。对比图 2a 和 2b，在退火温度相同时，超低温轧制合金在回复阶段的硬化程度更小，同时再结晶完成的时间缩短，这与其在超低温轧制后产生更多的位错和孪晶等缺陷，即再结晶驱动力更大有关(图 1)。

图 3a 和 3b 分别为 2 种合金在 280 °C 退火 15 h 后板面的透射组织。此时二者再结晶基本完成，获得

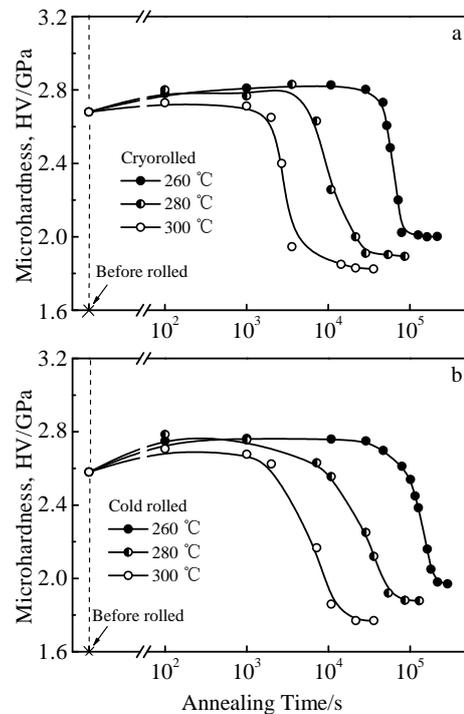


图 2 不同温度轧制合金的显微硬度随退火时间的变化曲线
Fig.2 Microhardness changes with annealing time for Cu-Zn-Si alloy: (a) cryorolled and (b) cold rolled

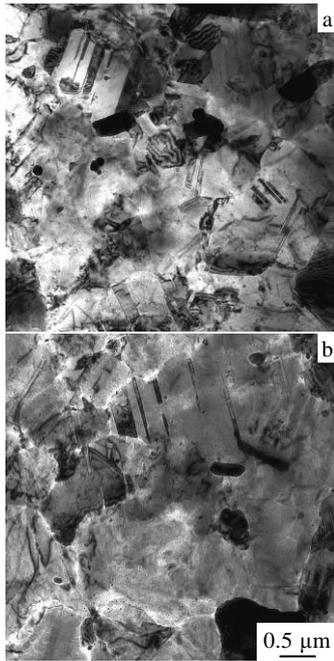


图 3 不同温度轧制合金退火后的 TEM 组织

Fig.3 TEM images of Cu-Zn-Si alloy: (a) cryorolled and annealed and (b) cold rolled and annealed

亚微米再结晶晶粒。经超低温轧制的合金退火后的平均晶粒尺寸约为 0.44 μm，小于室温轧制的合金(0.76 μm)。且晶粒内部形成大量纳米退火孪晶，其宽度为 30~60 nm。金属材料在退火过程中细化再结晶晶粒的方法主要是增加再结晶形核率以及阻碍晶粒长大。合金在超低温变形后形成大量位错和孪晶等缺陷即形变储存能，为静态再结晶提供更大的驱动力，从而提高再结晶形核率。同时，退火纳米孪晶可以增加晶粒内部的晶界能，使晶粒长大没有足够的驱动力，从而有效阻碍晶粒长大^[9]。因此，超低温轧制合金退火后的平均晶粒尺寸较室温轧制合金的小。

2.3 退火后力学性能变化

表 1 为合金在不同条件退火后对应的再结晶分数、显微硬度、抗拉强度和延伸率。其中，再结晶分数用残余硬度法测量，为合金退火前后显微硬度的差值与退火前和完全退火后显微硬度的差值的比值。由表 1 可知，合金经超低温轧制后显微硬度和抗拉强度显著提高，分别由 1.60 GPa 和 521 MPa 提高至 2.68 GPa 和 937 MPa。随着退火时间的延长，合金的抗拉强度降低，延伸率增加。超低温轧制合金在 280 °C 退火 5 h 后，获得较好的综合力学性能，拥有良好的延伸率（14.3%）的同时，抗拉强度为 787 MPa，较文献 [10]提出的新型 Cu-Zn-Al-Ni 合金板材的抗拉强度（731 MPa）高。从表中还可以看出，当再结晶分数

表 1 合金经轧制和退火后的再结晶分数、显微硬度、抗拉强度、延伸率

Table 1 Recrystallization fraction, microhardness (HV), tensile strength (σ_b) and elongation (ϵ) of Cu-Zn-Si alloy under different conditions

State	Annealing treatment	Recrystallization fraction/%	Hardness, HV/GPa	σ_b /MPa	ϵ /%
Before rolling	—	—	1.60	521	35
	—	—	2.68	937	9.7
Cryorolled	260 °C/16 h	30	2.48	900	10.2
	260 °C/20 h	71	2.20	703	17.1
	280 °C/5 h	67	2.16	787	14.3
	280 °C/15 h	98	1.91	656	25.7
	300 °C/2 h	98	1.85	627	26.2
Cold rolled	—	—	2.58	927	9.4
	280 °C/8 h	49	2.25	726	10.8
	280 °C/15h	94	1.92	653	23.1

较低时 (< 50%)，相应的延伸率几乎没有提高；而当再结晶分数达到 70%时，2 种合金的延伸率明显提高，因此合金退火后的延伸率受再结晶分数的影响。合金经大塑性变形后具有很高的位错密度，不利于塑性变形；而再结晶产生的无畸变晶粒有助于位错的积累，抑制动态回复，从而提高合金的加工硬化率获得更高的延伸率。故只有当再结晶分数达到一定程度时，合金的延伸率才会明显提高。

在退火过程中，由于位错和孪晶密度的降低以及再结晶晶粒的形成，晶界从亚稳态逐渐向稳态过渡，导致合金强度的下降和延伸率的提高。图 4 为合金经超低温轧制和退火后孪晶组织演变过程。合金在超低温轧制后产生高密度层片状纳米孪晶，如图 4a 所示，层片状孪晶间相互平行，其宽度约为 10 nm，长度为 0.1~0.3 μm。在金属材料中引入纳米孪晶界可以显著提高材料强度。研究表明，孪晶界能够等效于晶界的作用，有效阻碍位错的运动，阻止材料塑性变形；当位错运动至孪晶界或晶界处不断塞积，提升材料内部的线缺陷密度，从而促进材料强度的提高^[9]。故由超低温轧制制备的纳米孪晶 Cu-20Zn-1.2Si 合金具有高的显微硬度(2.68 GPa)和抗拉强度(937 MPa)。合金在 280 °C 退火 5 h 后的显微组织如图 4b 所示，再结晶部分完成，组织由部分残留的纳米形变孪晶、亚晶和退火产生的无畸变再结晶晶粒组成，合金同时获得较高的抗拉强度(787 MPa)和较好的延伸率(14.3%)。虽然此时残留的纳米孪晶密度不高，但其孪晶片层宽度小，对强度仍有一定贡献^[11]；而退火产生的无畸变再结晶晶粒可以累积大量位错，提高合金的加工硬化率，促使合金延伸率的提高。延长退火时间至 15 h 后(图 4c)，再结晶基本完成，组织由新的无畸变晶粒及共格退火

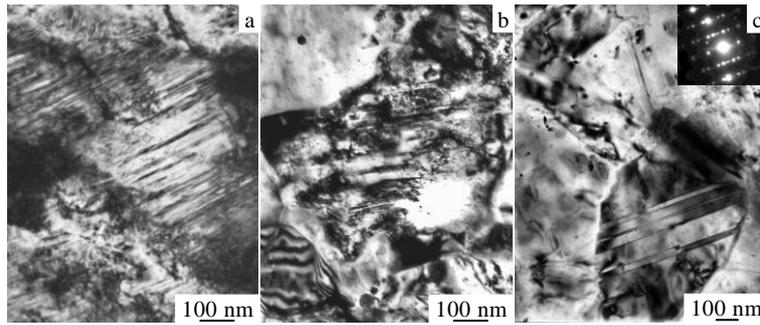


图 4 合金经超低温轧制和退火后的 TEM 组织

Fig.4 TEM images of Cu-Zn-Si alloy: (a) cryorolled, (b) 280 °C/5 h, and (c) 280 °C/15 h

孪晶组成，延伸率显著提高，而形变孪晶在此阶段彻底消失，则导致合金强度的显著降低。

图 5 为 2 种合金分别在 260, 280, 300 °C 退火不同时间对应的抗拉强度和延伸率变化曲线。可以看到，二者的抗拉强度均随延伸率的增加而减小，然而超低温轧制合金的降低趋势比室温轧制合金的小。在延伸率相同的情况下，超低温轧制合金的抗拉强度较室温轧制合金的高；同样，在抗拉强度相同时，超低温轧制合金的延伸率更高。造成这种差异的原因主要是：首先，再结晶过程中残留了部分由超低温轧制产生的纳米孪晶界，有助于合金保持较高强度。其次，超低温轧制合金的再结晶晶粒较室温轧制合金的小，在变形过程中更有利于位错的积累，获得更高的强度。另外，合金退火后的延伸率主要受再结晶分数的影响，超低温轧制合金具有更多的位错和孪晶等缺陷即更高的形变储存能，抑制退火过程中的静态回复，所以当获得相同的延伸率时，室温轧制合金的软化程度更大。综上所述，Cu-Zn-Si 合金在超低温轧制并退火后的强度和塑性组合较室温轧制并退火的优异，经超低温轧制和退火后，其强度范围为 600~900 MPa，延伸率为

10%~28%。因此，在超低温轧制后进行退火处理可以作为低层错能合金获得更好综合力学性能的一种方法。

3 结 论

1) Cu-Zn-Si 合金经超低温轧制变形 90% 后形成高密度纳米孪晶界，其 HV 显微硬度为 2.68 GPa，抗拉强度为 937 MPa。

2) 相较于室温轧制，Cu-Zn-Si 合金经超低温轧制后更易于诱发再结晶，导致退火硬化程度减弱，再结晶完成时间缩短，并获得亚微米再结晶晶粒。

3) 由于超低温轧制产生的纳米孪晶界及退火形成的亚微米再结晶晶粒的共同作用，使得经超低温轧制的 Cu-Zn-Si 合金退火后的综合力学性能较室温轧制并退火的优异，抗拉强度达到 787 MPa，延伸率为 14.3%。

参考文献 References

[1] Kang Zhixin(康志新), Peng Yonghui(彭勇辉), Lai Xiaoming(赖晓明) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(4): 587

[2] Koch C C. *Scripta Materialia*[J], 2003, 49(7): 65

[3] Lu L, Shen Y, Chen X *et al. Science*[J], 2004, 304(5669): 422

[4] Pande C, Rath B, Imam M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 367(1): 171

[5] Humphreys F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*[M]. Oxford: Pergamon Press, 2004: 35

[6] Wang Y M, Chen M W, Zhou F H *et al. Nature*[J], 2002, 419: 912

[7] Wang Y M, Ma E. *Acta Materialia*[J], 2004, 52 (6): 1699

[8] Carter C B, Ray I L F. *Philosophical Magazine*[J], 1997, 35(1): 189

[9] Shen Y F, Lu L, Lu Q H *et al. Scripta Materialia*[J], 2005, 52: 989

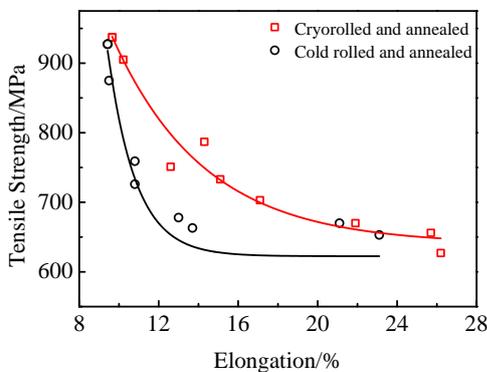


图 5 Cu-Zn-Si 合金退火后抗拉强度随延伸率变化曲线

Fig.5 Relationship between tensile strength and elongation for cryorolled and cold rolled Cu-Zn-Si alloy after annealing

- [10] Wen Yanning(温燕宁), Xiao Lairong(肖来荣), Zhang Ximin (张喜民) *et al. Journal of Central South University, Science and Technology*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2011, 42(4): 922
- [11] Li Y S, Zhang Y, Tao N R *et al. Scripta Materialia*[J], 2008, 59: 475

Annealing Behaviors of Cu-Zn-Si Alloy with Nanotwins Prepared by Cryorolling

Qin Jia¹, Yang Xuyue^{1,2}, Ye Youxiong¹, Zhang Xiangkai¹

(1. Centre South University, Changsha 410083, China)

(2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Changsha 410083, China)

Abstract: The microstructure, mechanical properties and annealing behaviors of Cu-Zn-Si alloy subjected to cryorolling was investigated by transmission electron microscope, tensile tests and microhardness measurement. It is found that cryorolling encourages twinning and dislocation accumulation in Cu-Zn-Si alloy, enhancing the tensile strength and microhardness. Furthermore, cryorolling could provide more nucleation sites for static recrystallization than cold rolling does. After annealing, cryorolled samples own excellent combination of strength and ductility compared with cold rolled ones, due to the nanotwins generated by cryorolling and finer grains. A tensile strength of 787 MPa and an elongation to failure of 14.3% are obtained for Cu-Zn-Si alloy after cryorolling followed by annealing at 280 °C for 5 h.

Key words: copper alloy; cryorolling; annealing; twinning; recrystallization

Corresponding author: Yang Xuyue, Ph. D, Professor, College of Materials Science and Engineering, Centre South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88830136, E-mail: yangxuyue@mail.csu.edu.cn