第 44 卷　第 1 期　金属学报　Vol.44　No.1
2008 年 1 月　第 43—48 页　ACTA METALLURGICA SINICA　Jan. 2008　pp.43–48

退火温度对双相纤维复合 Cu–12%Ag 合金织构的影响 *

贺 佳　孟 亮
(浙江大学材料科学与工程学系，杭州 310027)

摘　要　采用强拉拔应变制备了双相纤维复合 Cu–12%Ag(质量分数) 合金线材，并在不同温度下退火，研究了退火温度对该合金两相中晶体织构强度和分布的影响. 随着退火温度升高到 400 ℃，Cu 相中 ⟨111⟩ 织构强度降低而 ⟨100⟩ 强度上升，Ag 相中 ⟨111⟩ 强度变化不明显；退火温度高于 400 ℃后，两相中的织构强度均有所增加. 在较低的退火温度下，应变形成的 Ag 相织构稳定性高于 Cu 相. 在退火过程中，相界面迁移、复合组织的聚集、纤维相的球化及等轴晶粒的粗化等仅导致形变织构分量相对强度的变化而形成退火织构，因而退火织构的组成与形变织构的组成相同.

关键词　Cu–Ag 合金，强应变，双相复合材料，退火，晶体织构
中图法分类号　TB331, TG146.3　**文献标识码**　A　**文章编号**　0412–1961(2008)1–0043–06

EFFECTS OF ANNEALING TEMPERATURE ON TEXTURE IN Cu–12%Ag DOUBLE–PHASE FILAMENTARY COMPOSITE

HE Jia, MENG Liang
Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027
Correspondent: MENG Liang, professor, Tel: (0571)87951523, E-mail: mengliang@zju.edu.cn
Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50671092)
Manuscript received 2007–04–18, in revised form 2007–07–19

ABSTRACT　Cu–12%Ag (mass fraction) alloy of double–phase filamentary composite structure was prepared by heavy drawing. The effects of annealing temperature on the intensity and distribution of crystal texture in both Cu and Ag phases were investigated by annealing at different temperatures. With the increase of annealing temperature up to 400 ℃, the texture intensity decreases for the ⟨111⟩ component and increases for the ⟨100⟩ component in Cu phase. The texture intensity of the ⟨111⟩ component changes insignificantly in Ag phase annealed at temperatures lower than 400 ℃. Annealing at temperatures higher than 400 ℃ enhances the texture intensities in both Cu and Ag phases. The texture formed by heavy drawing in Ag phase shows a higher stabilization than in Cu phase for the composite annealed at lower temperatures. The interface migrating, structure aggregating, fiber glomerating and grain propagating due to recover and recrystallization in annealing process can result in the formation of annealing texture only by the intensity modification of the texture components formed by heavy drawing. Therefore, the annealing texture in the composite has the same components as the deformation texture.
KEY WORDS　Cu–Ag alloy, heavy strain, double–phase composite, annealing, crystal texture

某些凝聚态物质的特定物理现象必须在强磁场等极端环境中才能出现，因此强磁场已逐渐成为揭示物质在非常规因素作用下表现行为的重要条件. 产生强磁场依靠磁体绕组的强电流，而强电流会同时产生高电阻热和强电磁力，因而磁体绕组对导体材料的强度和电学性能的要求极为苛刻 [1–4]. 目前，在众多研究和开发的新型高强、高导合金中，纤维相复合强化 Cu–Ag 合金显示了突出的强度与电导率匹配关系和良好的加工变形性能，具有重要的研究价值和应用前景 [5–8].

Cu–Ag 合金的高强度来自强应变形成的纳米纤维相复合组织，强应变会造成组织中明显的形变织构 [9]. 当合金退火时，具有高密度晶体缺陷的纤维复合组织会发生回复和再结晶而改变织构的分布状态，导致形变织构向退火织构转变. 织构分布的变化必然影响合金的力学性能和导电特性，因而研究纤维相复合 Cu–Ag 合金在退火过程

* 国家自然科学基金资助项目 50671092
收到初稿日期：2007–04–18，收到修改稿日期：2007–07–19
作者简介：贺　佳，女，1982 年生，硕士生

中晶体位向的变化规律非常重要. 文献 [10—12] 研究了最终热处理过程中 Cu-24%Ag 合金纤维相位错密度的变化、纤维组织的稳定性以及合金的超塑性行为, 得出了再结晶过程对合金力学及电学性能的影响规律, 文献 [13] 研究了最终热处理温度对 Cu-12%Ag 合金的作用, 分析了纤维组织在再结晶过程中界面的迁移及最终热处理后合金强度和导电性能的关系. 但这些研究均未涉及退火过程对晶体位向分布的作用. 本研究采用形变原位复合技术制备了纤维相复合 Cu-12%Ag 合金, 并对合金线材进行了不同温度的退火, 通过测量 Cu 和 Ag 两相不同衍射面极图, 研究了退火温度对强应变条件下形成的 Cu-Ag 合金组织晶体位向分布的影响.

1 实验方法

采用给定配比的电解 Cu 和纯 Ag 为原材料, 在真空中频感应炉中熔炼 Cu-12%Ag(质量分数, 下同) 合金, Ar 气保护下在 Cu 模中浇注成直径为 23 mm, 长为 180 mm 的铸棒. 铸棒在 700 及 720 ℃退火 2 h 后车削加工至直径为 20 mm, 去除表面铸造缺陷, 再在室温下进行多道次拉拔 (拉拔变形程度 $\eta=\ln(A_0/A)$, 其中 A_0 和 A 分别为冷拉前、后试样的横截面积). 在拉拔过程中, 当 η 为 1.3, 2.0 和 2.8 时分别在 400, 380 及 360 ℃退火 1 h 进行中间热处理. 为研究最终退火温度对织构分布的影响, 对拉拔至 η=7.1 的试样在 200, 300, 400 以及 500 ℃下退火, 时间均为 1 h.

用扫描电镜 (SEM) 观察了显微组织. 用 SIEMENS-D500 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测定了织构分布, 试样纵向排布, 工作电压为 35 kV, 工作电流为 35 mA, CoK_α 辐射, 测定相组成的 θ-2θ 扫描步长为 0.1°, 测定织构的 ψ 角范围为 0°—69°, φ 角范围为 0°—360°, 扫描步长均为 3°. 衍射面极点分布数据由计算机自动采集, 并用极密度等高线值表示. 使用 ODF-AT 软件计算测定数据得到完整的 Cu(111), Cu(200), Cu(220), Ag(111) 及 Ag(220) 极图.

2 实验结果

2.1 显微组织

图 1 为拉拔变形程度 η=7.1 的 Cu-12%Ag 合金及在不同退火温度下的显微组织. 强应变使 Cu 基体和共晶体均拉长成纤维组织, 共晶体演变为纤维束. 200 ℃退

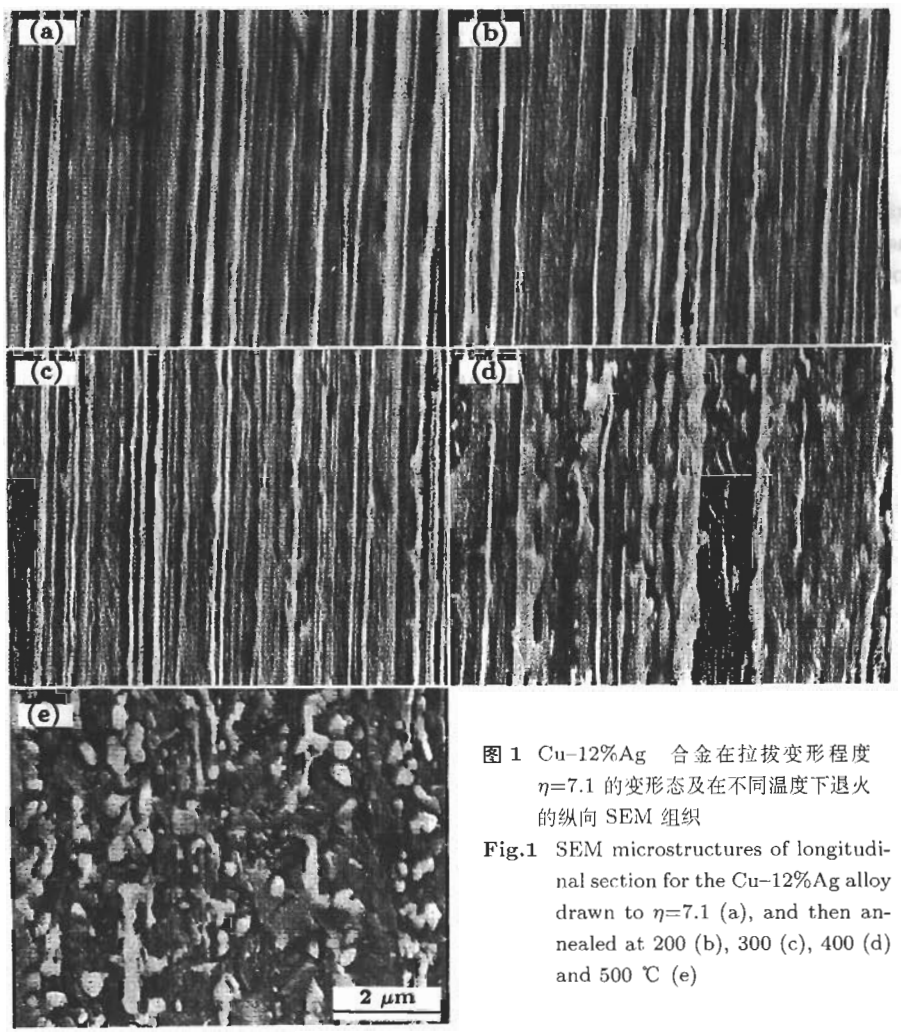

图 1 Cu-12%Ag 合金在拉拔变形程度 η=7.1 的变形态及在不同温度下退火的纵向 SEM 组织

Fig.1 SEM microstructures of longitudinal section for the Cu-12%Ag alloy drawn to η=7.1 (a), and then annealed at 200 (b), 300 (c), 400 (d) and 500 ℃ (e)

火的合金显微组织变化不明显，仅纤维相界面略显清晰. 300 ℃退火后，纤维相发生了部分扭曲，相界面局部有少量迁移，说明组织中已有少量的再结晶晶粒形成. 退火温度继续升高后，再结晶晶粒数量增多且尺寸增大，晶界迁移开始超越纤维相界，使纤维局部粗化、断开并逐渐向球状发展. 500 ℃退火时晶粒明显粗化，纤维形态基本消失，几乎演变成等轴颗粒，这些等轴颗粒在一定程度上仍呈断续链状排列，可以衬托出纤维组织的原始形态.

2.2　XRD 谱

图 2 为 η=7.1 及经不同温度退火的 Cu-12%Ag 合金 XRD 谱. 表明合金组织由面心立方的 Cu 和 Ag 两相组成，Ag 相的体积分数显著低于 Cu 相，故其衍射峰数量较少且强度也较弱. 随退火温度的变化，同样测试条件下得到的各相不同衍射峰强度发生了一定程度的改变，尤其是最强峰与其它峰强度之间关系变化或各衍射峰强度之间相对比例变化更为明显. 这些现象均说明，退火温度对冷变形后材料内部的晶体织构分布产生了一定的影响.

2.3　Cu 相织构

图 3 为 η=7.1 及在不同退火温度下 Cu-12%Ag 合金中 Cu 的相典型衍射面极图. 在强应变状态下，Cu 相中各相关晶面极点密度按一定规律集中分布，表现出有强形变织构的存在；在不同温度退火后，各晶面极点的分布状态及不同区域极密度均发生了一定程度的变化. 结合图 1, 2 实验结果可以进一步说明，以原形变织构为代表的晶体位向分布在退火过程中必然发生一定程度的转变.

根据 (111), (200) 和 (220) 极图分析可以判定，Cu-12%Ag 合金的 Cu 相中存在着明显的 ⟨100⟩, ⟨111⟩ 和 ⟨211⟩ 丝织构组分，如果织构强度水平可用各极图中对应位置的极密度等高线值来大致评价，则各织构组分极密度

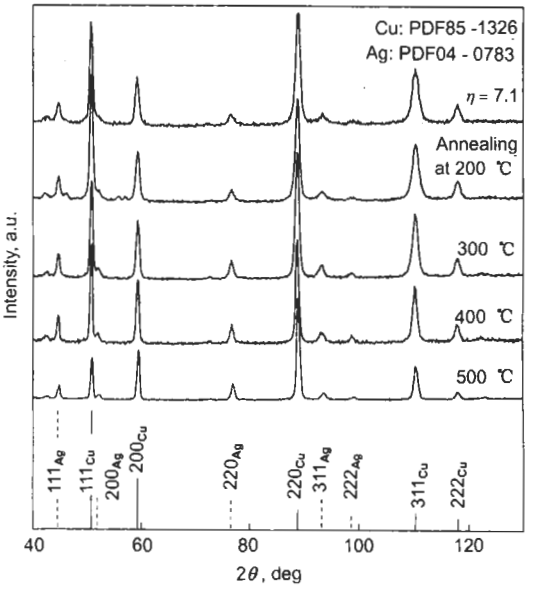

图 2　η=7.1 以及在不同退火温度下 Cu-12%Ag 合金的 XRD 谱

Fig.2　XRD patterns of the Cu-12%Ag alloy drawn to η=7.1 and annealed at different temperatures

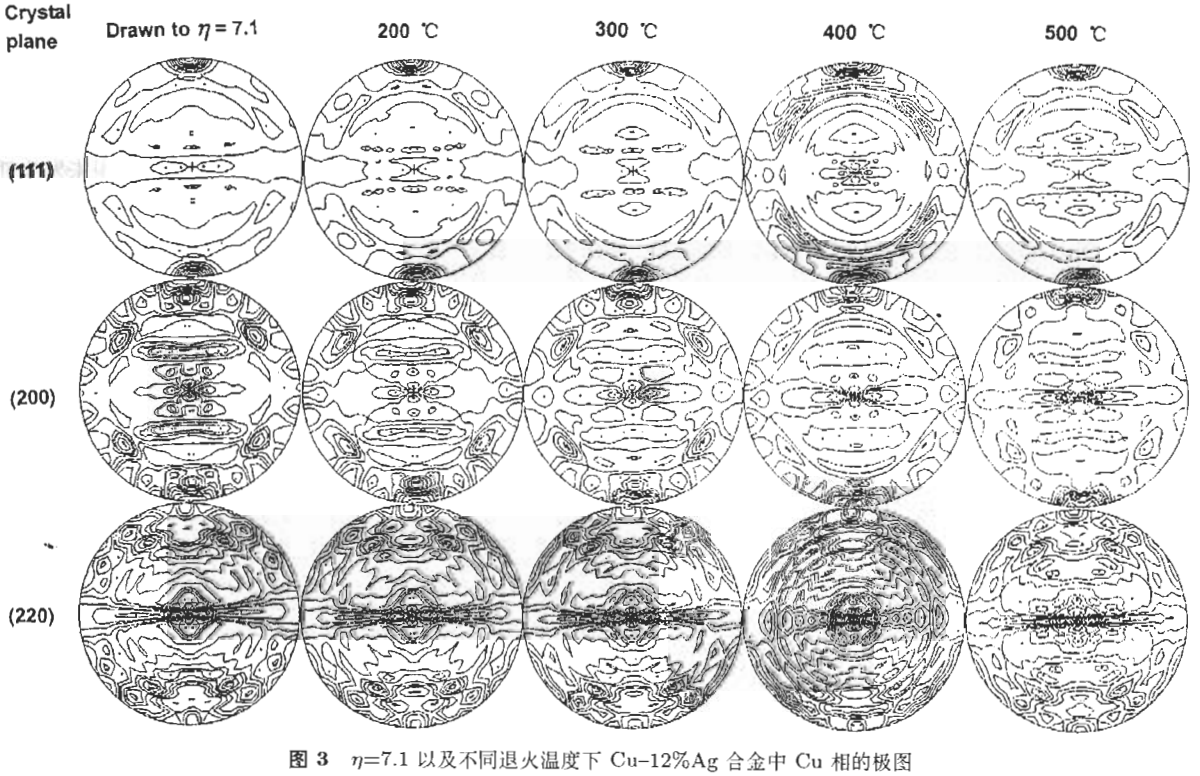

图 3　η=7.1 以及不同退火温度下 Cu-12%Ag 合金中 Cu 相的极图

Fig.3　XRD measured pole figures of three crystal planes of the Cu phase in the Cu-12%Ag alloy drawn to η=7.1 and annealed at different temperatures

等高线值随退火温度的变化如图 4 所示. 由图可见, 在 η=7.1 的强应变状态下, 织构的 ⟨111⟩ 组分最强, ⟨100⟩ 次之, ⟨211⟩ 相对较弱. 随退火温度升高, Cu 相 ⟨111⟩ 强度下降; 退火温度达到 300 ℃后, ⟨111⟩ 强度下降趋势更为明显; 退火温度超过 400 ℃时, ⟨111⟩ 强度开始回升, 但未达到退火前的水平. 在低于 200 ℃退火条件下, Cu-12%Ag 合金 Cu 相 ⟨100⟩ 组分强度变化不明显; 随退火温度升高, ⟨100⟩ 强度显著上升并最终显著高于未退火时的强度. 200 ℃退火可以使 Cu 相 ⟨211⟩ 组分强度有所增加; 但退火温度继续升高后, ⟨211⟩ 组分强度略有下降.

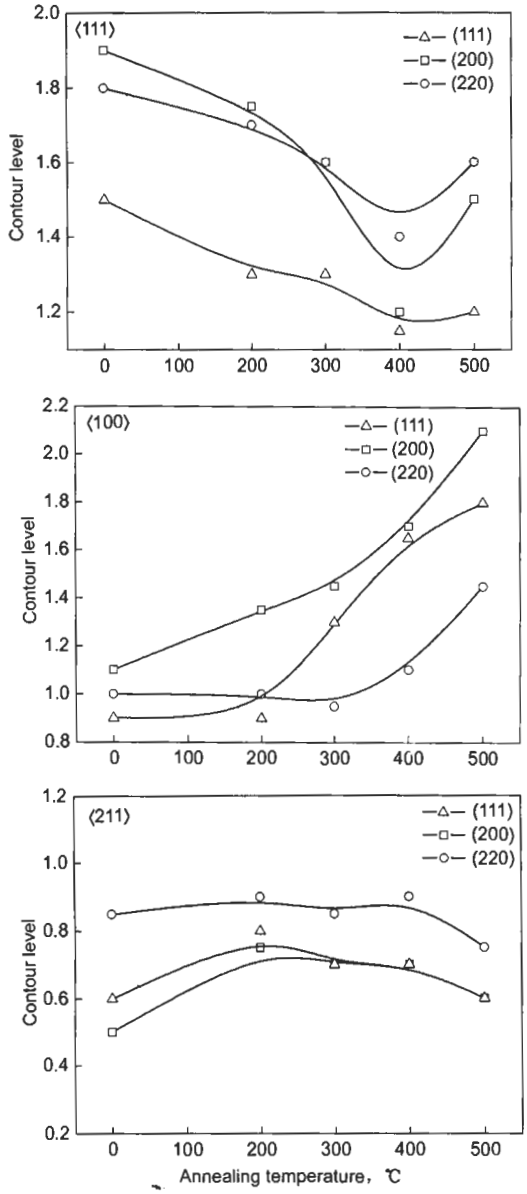

图 4 由 Cu-12%Ag 合金中 Cu 相的 (111), (200) 和 (220) 极图得出的织构组分 ⟨111⟩, ⟨100⟩ 及 ⟨211⟩ 极密度等高线值随退火温度的变化

Fig.4 Effect of annealing temperature on the contour level of texture components ⟨111⟩, ⟨100⟩ and ⟨211⟩ determined from the pole figures (111), (200) and (220) of Cu phase in the Cu-12%Ag alloy (η=7.1)

从上述实验结果可见, 强应变条件下 Cu-12%Ag 合金中 Cu 相的形变织构以 ⟨111⟩ 组分为主, 同时存在一定强度的 ⟨100⟩ 和 ⟨211⟩ 组分. 在退火过程 (尤其是再结晶阶段) 中, 形变织构向退火织构演变, 最终形成的退火织构组分与形变织构组分基本相同, 只是各组分之间的相对强度发生变化.

2.4 Ag 相织构

图 5 为在 η=7.1 及在不同退火温度下 Cu-12%Ag 合金中 Ag 相的典型衍射面极图. 与 Cu 相类似, 在强应变状态下, Ag 相中各相关晶面极图中极点按一定规律集中分布, 表现出有强形变织构的存在; 在不同温度退火后, 各晶面极点分布状态及不同区域极密度均发生了一定程度的变化. 同样, 结合图 1, 2 的实验结果亦可进一步说明, Ag 相纤维织构在退火过程中也发生了一定程度的转变.

根据 (111) 和 (220) 极图分析可以判定, Ag 相中主要存在 ⟨111⟩ 组分的丝织构. 图 6 为 Ag 相 ⟨111⟩ 极密度等高线值随退火温度的变化. 低于 400 ℃退火, ⟨111⟩ 组分强度变化不明显; 在 400 ℃退火时, 强度稍有降低; 退火温度超过 400 ℃后, ⟨111⟩ 组分强度显著上升. 由此可见, 虽然 Ag 相的退火织构与形变织构同为 ⟨111⟩ 组分, 但再结晶却使 Ag 相的择优取向进一步加强.

3 讨论

退火或再结晶织构的形成可以用定向形核理论和选择生长理论 [14] 来解释. 从图 1 可见, 低于 300 ℃退火时, 纤维界面不存在明显迁移, 即变形组织未发生明显的再结晶晶粒生长. 然而, 此时纤维组织内部会存在回复和再结晶形核过程, 原子位移引起的微观内应力松弛、亚结构重新分布、亚晶合并或生长、大角晶界局部迁移并直至形成具有择优取向的再结晶核心等行为, 均会导致晶体位向分布的再调整. 这种晶体位向再调整的综合效应能够加强 Cu 相纤维的 ⟨100⟩ 而削弱 ⟨111⟩. 退火温度越高, 上述晶体位向分布再调整对形变织构的影响就越明显, 因而使 Cu 相 ⟨100⟩ 组分强度随退火温度升高, 同时导致 ⟨111⟩ 组分强度下降.

当退火温度上升到 400 ℃时, Cu 相纤维中主要发生了 ⟨100⟩ 再结晶晶核的生长, 导致 ⟨100⟩ 组分继续增强以及 ⟨111⟩ 组分强度更显著地降低; 退火温度超过 400 ℃以后, 主要发生再结晶晶粒的粗化和纤维球化过程, 再结晶后的大角晶界和纤维相界面的迁移过程上升为影响晶体取向的主要因素, 除 ⟨100⟩ 晶核的生长能够使 ⟨100⟩ 组分强度继续上升外, 局部相界的迁移或纤维相的球化仍

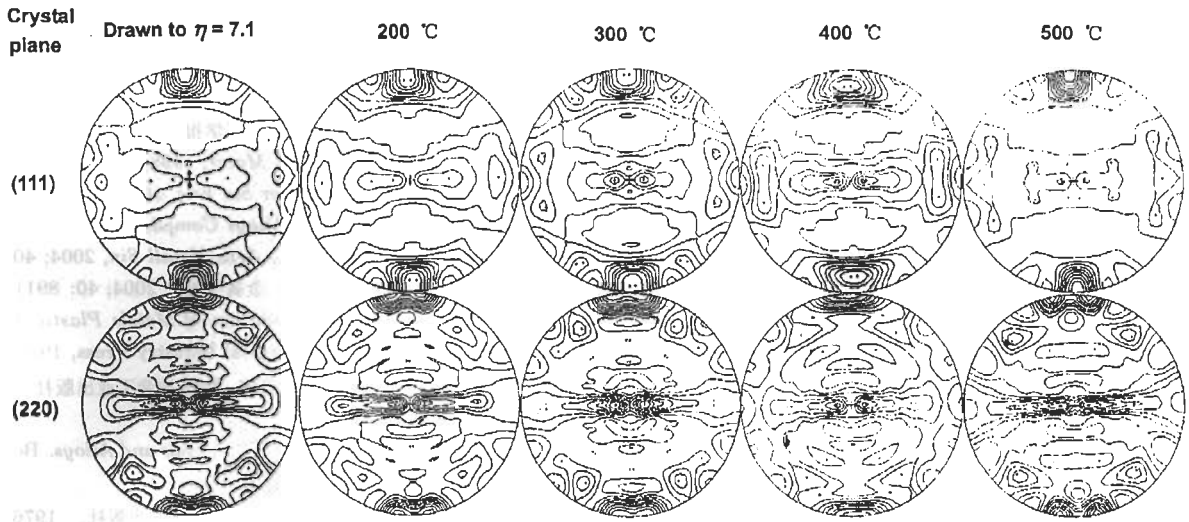

图 5　在 η=7.1 以及不同退火温度下 Cu-12%Ag 合金中 Ag 相的极图

Fig.5 XRD measured pole figures of two crystal planes of the Ag phase in the Cu-12%Ag alloy drawn to η=7.1 and annealed at different temperatures

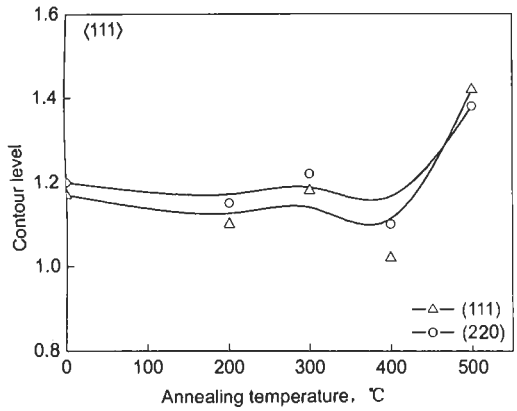

图 6　由 Cu-12%Ag 合金中 Ag 相的 (111) 和 (220) 极图得出的 ⟨111⟩ 织构极密度等高线值随退火温度的变化曲线

Fig.6 Effect of annealing temperature on the contour level of texture component ⟨111⟩ determined from the pole figures (111) and (220) of Ag phase in the Cu-12%Ag alloy (η=7.1)

能保持原 ⟨111⟩ 的择优取向，使得 ⟨111⟩ 组分强度又略有回升.

在 400 ℃以下退火时，Ag 相纤维中的回复及 ⟨111⟩ 再结晶形核造成的晶体位向分布的再调整能够基本保持原 ⟨111⟩ 形变织构的强度不发生明显变化；在退火温度超过 400 ℃以后，再结晶晶粒粗化和纤维球化中的大角晶界和相界迁移能够有效地使 ⟨111⟩ 晶粒扩张并吞并其它位向的晶粒，显著增大了 ⟨111⟩ 晶粒的体积分数，进而使得 ⟨111⟩ 组分增强.

一般在低于 900 ℃退火条件下，强变形纯 Cu 退火丝织构组分为 ⟨111⟩ 及 ⟨100⟩，并以 ⟨111⟩ 组分最强；而强变形纯 Ag 退火丝织构为单一的 ⟨211⟩ 组分 [15]. 对于本实验中双相纤维复合的 Cu-12%Ag 合金组织，两相应变与应变后退火过程中晶体位向的转变必然受到高密度相界面制约，位向转变条件与单独 Cu 或 Ag 相的位向转变条件不同，在相界面制约两相晶体位向的转变必须要相互协调和匹配，以保持转变所需的能量条件和几何条件. 因而，织构在形成及退火过程中的变化与在纯金属中的情况必然有一定区别. 结果使得合金中 Cu 相纤维退火织构组成虽然与纯 Cu 时的相同，但却以 ⟨100⟩ 组分为主，而非纯 Cu 时的以 ⟨111⟩ 组分为主；而合金中 Ag 相纤维的退火织构组分仍然保持与形变织构组分相同，并未转变为纯 Ag 时的 ⟨211⟩.

4　结论

经强烈拉拔应变的 Cu-12%Ag 合金，在 Cu 相纤维中主要形成 ⟨100⟩, ⟨111⟩ 和 ⟨211⟩ 组分的丝织构；在 Ag 相纤维中主要形成 ⟨111⟩ 组分的丝织构. 在退火过程之中，两相纤维中的晶体择优取向分布状态随退火温度变化而变化.

低于 400 ℃退火时，随退火温度升高，Cu 相纤维中的 ⟨111⟩ 组分强度降低，⟨100⟩ 组分强度升高；Ag 相纤维中 ⟨111⟩ 组分强度无明显变化. 当退火温度超过 400 ℃以后，在 Cu 相纤维中 ⟨100⟩ 组分强度继续增加的同时 ⟨111⟩ 组分强度回升；Ag 相纤维中的 ⟨111⟩ 组分强度也明显上升. 但是，退火温度对 Cu 相纤维中 ⟨211⟩ 组分强度的影响不显著.

在较低的退火温度下，应变形成的 Ag 相织构比 Cu 相织构具有更高的稳定性.

双相纤维复合 Cu-12%Ag 合金在退火过程中的回复、再结晶形核和晶粒生长过程导致其相界面的迁移、复合组织的聚集、纤维相的球化及等轴晶粒的粗化等. 这些

过程仅导致形变织构各组分的强度变化而不能导致织构组分的指数变化，因而在退火过程中形成的退火组分与形变织构的组分相同.

参考文献

[1] Zhang L, Yan F, Meng L. *Mater Rev*, 2003; 17(5): 15
(张 雷，颜 芳，孟 亮. 材料导报， 2003; 17(5): 15)

[2] Benghalem A, Morris D G. *Acta Mater*, 1997; 45: 397

[3] Maeda H, Inoue K, Kiyoshi T, Asano T, Sakai Y, Takeuchi T. *Physica*, 1996; 216B: 141

[4] Freudenberger J, Kozlova N, Gaganov A, Schultz L, Witte H, Jones H. *Cryogenics*, 2006; 46: 724

[5] Grünberger W, Heilmaier M, Schultz L. *Physica*, 2001; 643B: 294

[6] Ohsaki S, Yamazaki K, Hono K. *Scr Mater*, 2003; 48: 1569

[7] Sakai Y, Schneider–Muntau H J. *Acta Mater*, 1997; 45: 1017

[8] Han K, Vasquez A A, Xin Y, Kalu P N. *Acta Mater*, 2003; 51: 767

[9] He J, Liu J B, Meng L. *Acta Metall Sin*, 2007; 43: 643
(贺 佳，刘嘉斌，孟 亮. 金属学报， 2007; 43: 643)

[10] Hong S I, Hill M A. *Acta Mater*, 1998; 46: 4111

[11] Hong S I, Hill M A. *Mater Sci Eng*, 1999; A264: 151

[12] Kwon H J, Hong S I. *J Alloys Compd*, 2001; 32: 161

[13] Yan F, Meng L, Zhang L. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 891
(颜 芳，孟 亮，张 雷. 金属学报， 2004; 40: 891)

[14] Yang J X. *Physical Foundation of Metals Plastic Deformation*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 248
(杨觉先. 金属塑性变形物理基础. 北京：冶金工业出版社，1988: 248)

[15] Zhang X Y. *Crystal Texture of Metals and Alloys*. Beijing: Science Press, 1976: 79
(张信钰. 金属和合金的织构. 北京：科学出版社， 1976: 79)