

[文章编号] 1004 - 0609(2002) 06 - 1104 - 05

硅元素对钽丝再结晶行为的影响^①

张新明, 袁 韧, 周卓平
(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

[摘 要] 采用显微硬度测量、取向分布函数(ODF)分析及显微组织观察,研究了在不同退火温度以及掺硅与未掺硅条件下钽丝的再结晶行为。研究发现:在 1 360 ℃退火时掺硅对钽丝的再结晶有阻碍作用,晶粒变细,丝织构主要由{ 110}〈001〉组成;当退火温度升高至 1 500 ℃时,{ 120}〈001〉再结晶织构消失,在未掺硅钽丝中发现了新的{ 441}〈110〉织构组分,与初次再结晶织构组分{ 120}〈001〉之间存在一个近似于 84°〈110〉的转动关系,此时,掺入硅元素反而促进了再结晶的发展,晶粒变得粗大且不均匀。这种现象可以用硅化物的形成与溶解来解释。

[关键词] 钽丝; 掺硅; 再结晶; 织构

[中图分类号] TG 356

[文献标识码] A

钽是一种高密度、高熔点的体心立方(bcc)金属,层错能很高^[1]。在钽中加入微量元素对钽的再结晶行为有很大的影响,并相应地影响到钽的其它性能。钽丝的回复与再结晶行为和晶体取向的分布与成分以及退火工艺密切相关。因此探明钽丝再结晶过程与退火温度和成分的关系具有重要的意义。

人们对铁基 bcc 合金的再结晶行为已做了大量的研究^[2~5],但对于钽在这方面的研究相当少。研究表明^[3,4],由于晶体结构相同,钽丝中的滑移变形机制、织构发展应与 bcc 铁合金类似。据报道^[6],钽丝在低温退火发生了强烈的回复。硅元素的加入阻碍了钽的再结晶,提高了钽的再结晶温度,这主要是由于沿位错排列分布的 Ta₃Si 化合物微粒的存在所致^[7]。本文作者研究了掺硅和未掺硅两种成分的冷拉减面率为 90% 的直径 0.724 mm 的拉拔钽丝在不同温度退火后的织构,并运用显微硬度计和光学显微镜从微观组织的变化研究了钽丝的再结晶行为。

1 实验方法

实验用钽丝采用真空烧结、轧制、旋锻拉伸方法制备,其化学成分如表 1 所示。

对钽丝采用如下不同的退火工艺,即将两种成分的直径 2.3 mm 的软态钽丝经减面率为 90% 的冷拉塑性变形后,在不同温度经 40min 真空退火。

表 1 实验用钽丝的化学成分(10⁻⁶)

Table 1 Chemical composition of studied tantalum wires (10⁻⁶)

Sample	O	C	N	Fe	Cr
A, B (Silicon additives)	220	25	50	23	5
C, D, E, F (No silicon additives)	290	29	40	27	5

Sample	Ni	Si	Nb	Mo	Others
A, B (Silicon additives)	5	102	< 50	< 10	< 5
C, D, E, F (No silicon additives)	10	10	< 50	< 10	< 5

掺硅样 d 2.3 mm $\rightarrow$ 拉拔 $\rightarrow d$ 0.724 mm
 $\rightarrow$ 1 360 ℃退火 $\rightarrow d$ 0.724 mm (A)
 $\rightarrow$ 1 500 ℃退火 $\rightarrow d$ 0.724 mm (B)
未掺硅样 d 2.3 mm $\rightarrow$ 拉拔 $\rightarrow d$ 0.724 mm
 $\rightarrow$ 1 100 ℃退火 $\rightarrow d$ 0.724 mm (C)
 $\rightarrow$ 1 250 ℃退火 $\rightarrow d$ 0.724 mm (D)
 $\rightarrow$ 1 360 ℃退火 $\rightarrow d$ 0.724 mm (E)
 $\rightarrow$ 1 500 ℃退火 $\rightarrow d$ 0.724 mm (F)

极图测定在 X'pert-MRD 衍射仪上进行。织构检测样品中的钽丝沿拉伸方向平行紧密排列,形成圆柱体状,使用环氧树脂镶样,样品尺寸为 d 22 mm,测试面为钽丝的横截面。 $\{hkl\}$, $\langle uvw \rangle$ 分别表示丝的轴向和径向。样品在测试前经过粗磨、细磨,最后用 HF+ HNO₃+ H₂SO₄ 腐蚀,以消除制样处理中变形对织构的影响。织构检测采用 Cu 靶材料(Cu _{α} 辐射),测试电压 40 V,电流 40 mA。极图测

① [收稿日期] 2001 - 12 - 24; [修订日期] 2002 - 03 - 26 [作者简介] 张新明(1946 -), 男, 教授。

量范围 $\alpha=0^{\circ}\sim 70^{\circ}$, $\beta=0^{\circ}\sim 360^{\circ}$, 利用所测不完整极图和 Bunge 级数展开法^[8] 计算取向分布函数 (ODF)。

显微硬度测量在 MHT-4 型显微硬度计上进行, 试样载荷为 50 g, 加载时间为 10 s, 加载梯度为 15 g/s, 每个试样的测量次数不少于 4 次。

2 结果与分析

2.1 显微硬度及显微组织的变化

表 2 所列为 4 种试样 A, B, E, F 的显微硬度值, 发现退火温度越高, 显微硬度值越低。在 1 360 ℃退火, 掺硅与未掺硅的钽丝相比, 掺硅钽丝的显微硬度值略高; 而在 1 500 ℃退火, 掺硅以后显微硬度值有所下降。对比掺硅与未掺硅的钽丝分别在 1 360 ℃与 1 500 ℃退火后的显微组织, 发现在 1 360 ℃退火后, 两者的晶粒大小基本差不多, 晶粒度都为 8 级(见图 1(a)、(b))。经 1 500 ℃退火后, 掺入硅元素后的钽丝晶粒更粗大, 二次再结晶进行得更快(见图 1(c)、(d))。这是因为经 1 360 ℃退火后, 在钽中加入的硅元素, 在位错处聚集, 进而与钽形成钽硅化合物, 在钽晶粒晶界上析出阻碍了钽的再结晶的进程, 将钽的再结晶推迟到了更高温度^[7]。而

表 2 未掺硅与掺硅钽丝在不同温度退火后的显微硬度值

Table 2 Microhardness of tantalum with and without silicon additives after annealed at different temperatures

No.	Condition of samples	Microhardness /HV
A	Annealed at 1 360 ℃ with silicon additives	189.0
B	Annealed at 1 500 ℃ with silicon additives	149.7
E	Annealed at 1 360 ℃	185.0
F	Annealed at 1 500 ℃	157.8

在 1 500 ℃退火 40 min 后, 由于持续加热, 硅在位错处的聚集会熔解^[9], 从而使钽硅化合物在晶界处对再结晶的阻碍作用也消失了, 因此在 1 500 ℃退火后掺入硅元素, 再结晶反而进行得更快。观察这 4 种试样的显微组织照片发现, 在 1 360 ℃退火后两种成分的钽丝中都已经形成了均匀的细等轴晶粒, 变形组织已经完全消失。在文献[10] 中, 钽丝的再结晶温度大约为 1 200~ 1 300 ℃, 此时再结晶基本完成, 照片上出现了明显的再结晶晶粒(图 1(a), (b)); 1 500 ℃退火后在两种成分的钽丝中晶粒都发生了异常长大, 在图 1(c) 上可清晰地观察到小晶

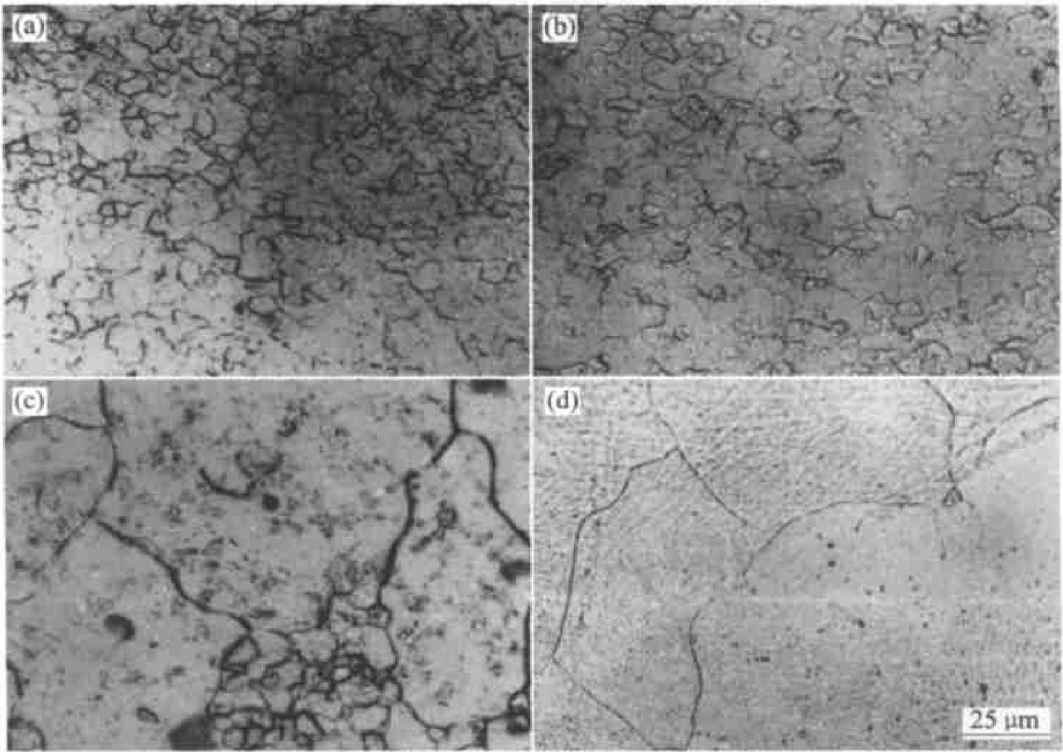


图 1 经 1 360 ℃和 1 500 ℃退火后掺硅与未掺硅钽丝的显微组织

Fig. 1 Microstructures of tantalum with and without silicon additives after annealed at 1 360 ℃ and 1 500 ℃

(a) —Sample A; (b) —Sample E; (c) —Sample B; (d) —Sample F

粒被异常长大的晶粒吞噬掉的现象, 此时发生了二次再结晶。

2.2 掺硅对不同温度退火钽丝织构的影响

2.2.1 在 1 360 °C 退火掺硅对钽丝织构的影响

从 α 取向线上可以看出(见图 2(a)): 经 1 360 °C 退火后, 掺硅钽丝 $\{110\} \langle 110 \rangle$ 织构显著增强, 约为未掺杂钽丝试样的 4 倍左右, 而 $\{441\} \langle 110 \rangle$ 织构基本保持不变; 在 γ 取向线上(图 2(b)), 取向密度很弱, 沿拉丝方向(丝轴向)几乎没有 $\langle 111 \rangle$ 织构存在; 从 η 取向线可见(图 2(c)), 掺入硅元素后, $\{110\} \langle 001 \rangle$ 织构增强了大约 1 倍, 而 $\{120\} \langle 001 \rangle$ 织

构则有所减弱, 沿 η 取向线在 $\varphi = 30^\circ \sim 45^\circ$ 段, 掺硅钽丝的织构均强于未掺硅钽丝的织构。分析不同退火温度下未掺硅钽丝试样的 η 取向线图(见图 3(b)), 发现退火温度升高至 1 360 °C, 初次再结晶基本完成(见图 1(a), (b)), $\{120\} \langle 001 \rangle$ 再结晶织构逐渐增强, $\{110\} \langle 001 \rangle$ 织构稍有减弱。掺硅后 $\{110\} \langle 001 \rangle$ 织构的增强与 $\{120\} \langle 001 \rangle$ 织构的减弱从织构的角度证实了硅对钽丝再结晶的抑制作用。由金相照片上可看到(图 1(a), (b)), 在 1 360 °C 退火后, 虽然两种样品的晶粒度都处于同一级别, 但掺硅钽丝晶粒还是略小于未掺硅钽丝晶粒, 并且其显微硬

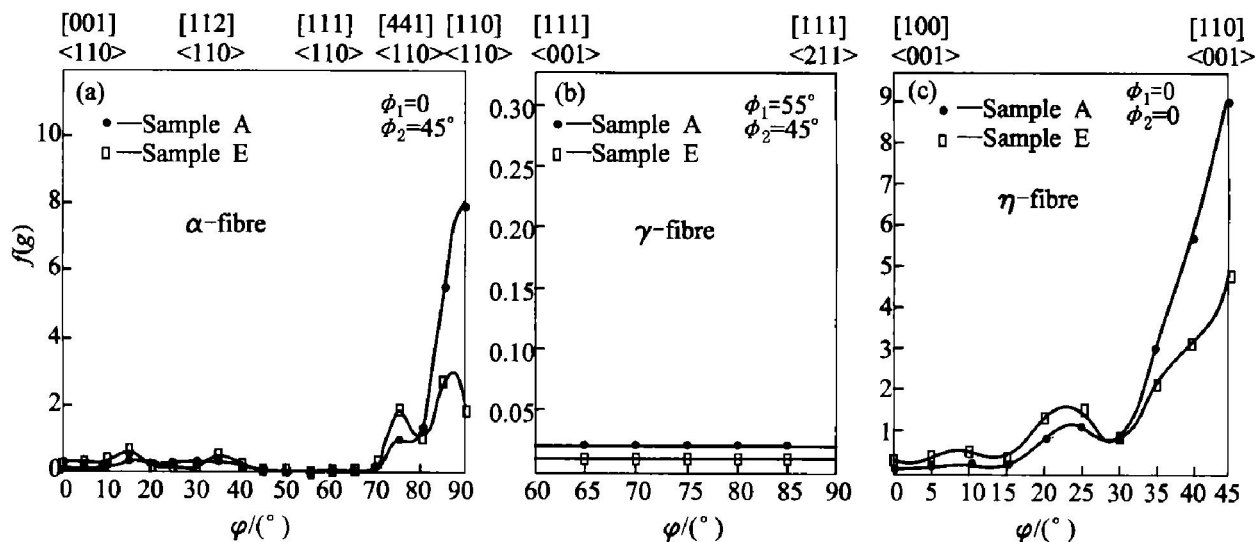


图 2 掺硅钽丝 A 与未掺硅钽丝 E 经 1 360 °C 退火后的取向线图

Fig. 2 α , γ and η fibre of sample A with silicon and sample E without silicon after annealed at 1 360 °C

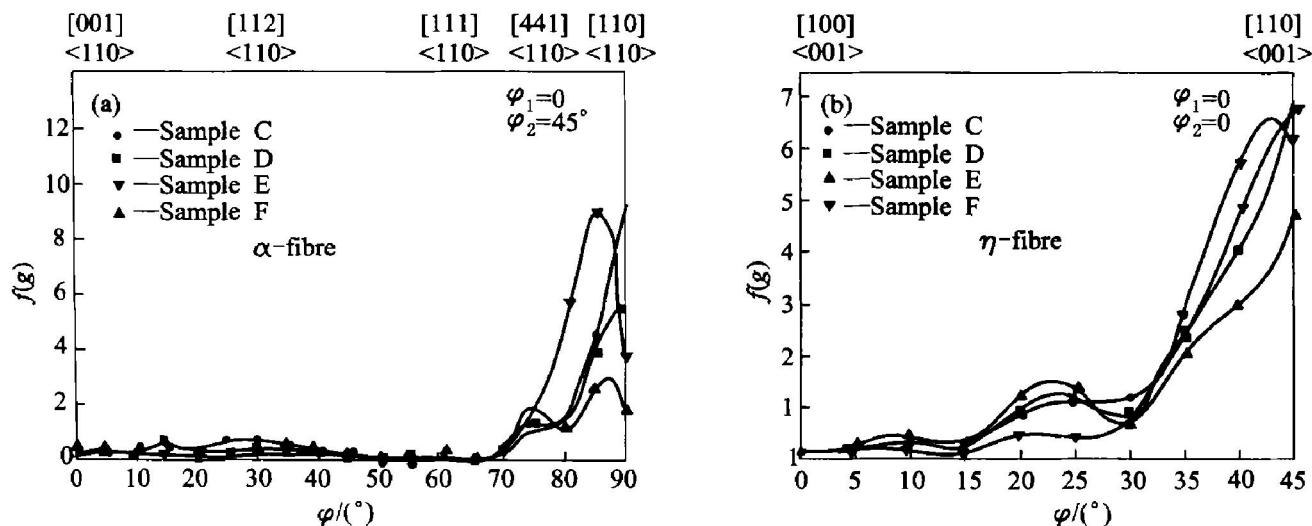


图 3 未掺硅钽丝经不同温度退火后的取向线图

Fig. 3 α , η fibre of tantalum wires without silicon additives after annealed at various temperatures (sample C at 1 100 °C, sample D at 1 250 °C, sample E at 1 360 °C, sample F at 1 500 °C)

度也略高于未掺硅钽丝。据 Bates 报道, 含硅 0.015%, 钽丝的再结晶温度由 980 °C 提高到 1 320 °C^[11]。硅元素推迟了钽的再结晶, 提高了钽的再结晶温度, 含硅 0.01% 左右的钽丝在 1 360 °C 退火后, 再结晶温度也略有提高。已有研究指出, 在钽中加入 0.005% 的硅后^[12], 用透射电镜观察就发现有 Ta_3Si 化合物的存在。虽然微量元素对再结晶的影响是个很复杂的问题, 但弥散的第二相对提高基体再结晶温度的明显作用是人所共知的。所以含硅钽丝再结晶温度的提高, 很可能就是 Ta_3Si 作用的结果。

2.2.2 在 1 500 °C 退火掺硅对钽丝织构的影响

观察经 1 500 °C 退火后的取向线(图 4), 从 α 取向线上可见(图 4(a)): 掺硅钽丝试样的{441} <110> 织构大大减弱, 取向分布密度几乎为零; 在 γ 取向线上(图 4(b)), 取向密度仍然很弱, 沿拉丝方向(丝轴向)没有发现 <111> 织构的存在。从 η 取向线上可见(图 4(c)): 掺硅后{110} <001> 织构减弱了 1/3 倍左右; 从不同退火温度下钽丝试样的 α 和 η 取向线上(图 4), 发现在 1 500 °C 退火后{441} <110> 织构显著增强, {120} <001> 织构消失。从金相组织上看(见图 1(c), (d)), 在 1 500 °C 退火后掺硅钽丝与未掺硅钽丝都发生了异常晶粒长大, 因此二次再结晶有利于{441} <110> 织构的形成。从未掺硅钽丝的金相照片上可明显的看到大晶粒吞并小晶粒的现象。比较这两个试样的晶粒大小, 可发现在 1 500 °C 退火后, 在钽

丝中掺入硅元素, 反而促进了再结晶的进行, 钽丝晶粒更大。而 1 500 °C 退火后在掺硅钽丝中, {441} <110> 织构的显著减弱, 从织构的角度上也证明了在 1 500 °C 退火后, 硅元素对钽丝再结晶的抑制作用突然消失, 钽丝的初次再结晶晶粒迅速继续长大, 晶粒尺寸明显变大。这可能是由于随温度的升高, 硅在钽中的溶解度增加, Ta_3Si 化合物发生了溶解, 导致弥散第二相质点阻碍晶粒长大的作用消失, 晶粒异常长大。对比初次再结晶取向{120} <001> 与二次再结晶取向{441} <110>, 发现两者之间存在一个近似于 84° <110> 的关系, 表明钽丝的二次再结晶与初次再结晶之间也可以用选择生长理论来解释。

3 结论

1) 掺硅钽丝在 1 360 °C 退火后, 掺入的硅元素推迟了钽丝的再结晶温度, 起了细化晶粒的作用。其原因是钽硅化合物沿位错分布, 阻碍了再结晶的进程。

2) 未掺硅钽丝与掺硅钽丝经 1 500 °C 退火后都发生了晶粒异常长大现象。掺硅钽丝经 1 500 °C 退火后, 硅对再结晶的抑制作用突然消失, 再结晶驱动力较大, 晶粒迅速长大。

3) 钽丝的初次再结晶取向{120} <001> 与二次再结晶取向{441} <110> 之间存在一个近似于 84° <110> 的转动关系。

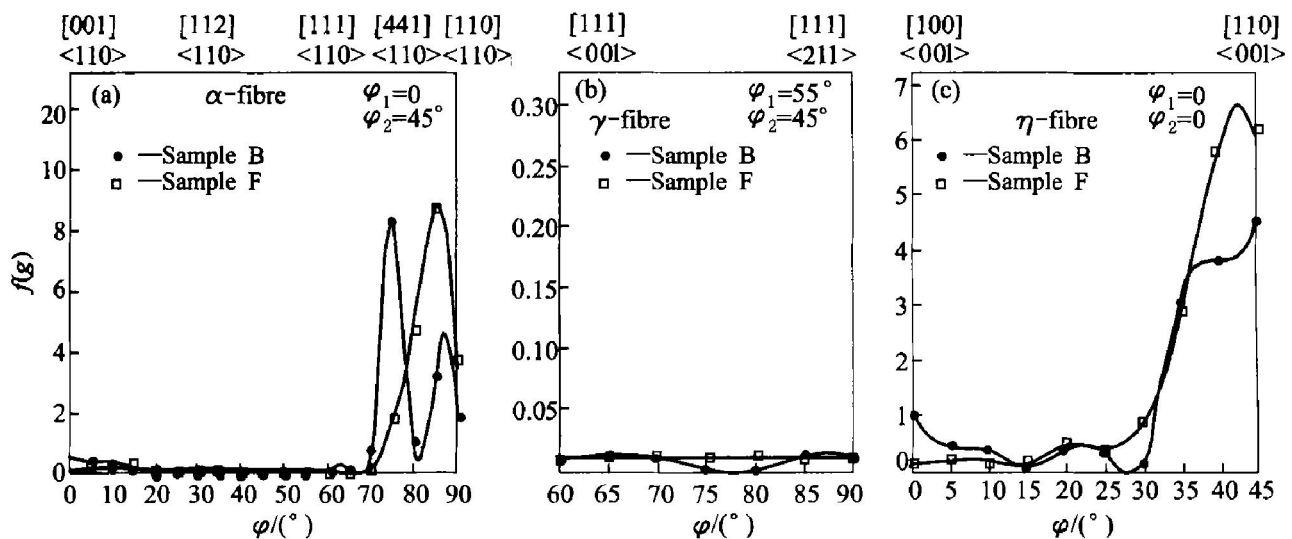


图 4 掺硅钽丝 B 与未掺硅钽丝 F 经 1 500 °C 退火后的取向线图

Fig. 4 α , γ - and η -fibre of sample B with silicon and sample F without silicon after annealed at 1 500 °C

[REFERENCES]

- [1] Briant C L, McDonald E, Balliett R W, et al. Recrystallization textures in tantalum sheet and wire [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2000, 18: 1 - 8.
- [2] Pilarczyk J W, Van Houtte P. Effect of hydrodynamic and roller die drawing on the texture of high carbon steel wires [J]. Mater Science and Engineering, 1995, 197: 97 - 101.
- [3] McKamey C G, Horton J A. Effect of molybdenum addition on properties of iron aluminides [J]. Metallurgical Transactions A, 1989, 20A : 751 - 757.
- [4] Kurzydowski K J, Ralph B, Chojnacka A, et al. A quantitative description of recrystallization and grain growth in single phase B. C. C. iron [J]. Acta Materials, 1996, 44(7) : 3003 - 3013.
- [5] Raabe D, Lüke K. Annealing textures of bcc metals [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1992, 27: 1533 - 1538.
- [6] 张新明, 张少睿. 钽丝的拉拔及退火织构[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(4) : 774 - 778.
- ZHANG Xir-ming, ZHANG Shao-rui. Cold drawing and annealing textures of tantalum wires [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(4) : 774 - 778.
- [7] Charles P. Controlling the texture of tantalum plate [J]. Journal of Metals, 1989, 10: 46 - 49.
- [8] Bunge H J. Texture Analysis in Material Science [M]. London: Butterworths, 1982. 47.
- [9] Murr E. Electron and Ion Microscopy and Microanalysis [M]. New York and Basel: Marcel Dekkar Inc, 1982. 543 - 559.
- [10] Miller G L. Tantalum and Niobium [M]. London: Butterworths Scientific Publications, 1959.
- [11] Bates V T. Physical metallurgy of electron beam melted tantalum and columbium [A]. Proceedings of the Conference on Electron Beam Melting and Refining-State of the Art 1983[C]. 1983. 204 - 216.
- [12] Mose K D, Chatterjee T K, Kumar P. The effects of silicon on the properties of tantalum [J]. Journal of Metals, 1989, 41(10) : 50 - 53.

Effect of silicon on recrystallization behavior of tantalum wires during annealing

ZHANG Xir-ming, YUAN Ren, ZHOU Zhuo-ping

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] The recrystallization textures of the tantalum wires with silicon additives(0.01%) after annealed at different temperatures were investigated by ODF, and the recrystallization mechanism was studied by microstructures and hardness measurement. It is found that the recrystallization temperature increases with silicon additives after annealed below 1 360 °C and the main texture component consists of {110} <001>, but at 1 500 °C, the exaggerated growth occurs. The size of recrystallized grains grows larger and a new component {441} <110> having an 84° <110> orientation relationship to the primary texture {120} <001> is found. The reason for the exaggeration may be the dissolution of dislocation-silicon atom pairs

[Key words] tantalum wires; silicon additives; recrystallization; texture

(编辑 袁赛前)