表面严重塑性变形过程中 Ag-Cu 共晶合金的结构演变

闻明,王一晴,管伟明,谭志龙,王传军,易伟,张俊敏,沈月
 (昆明贵金属研究所云南省贵金属材料重点实验室,
 贵研铂业股份有限公司稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,昆明 650106)

摘 要:采用表面机械研磨处理技术对 Ag-Cu 共晶合金进行了表面严重塑性变形处理。采用硬度、 透射电镜(TEM)等手段对 Ag-Cu 共晶合合金结构演变进行了研究。研究表明,采用表面严重塑性变 形方法获得了具有纳米表层的 Ag-Cu 共晶梯度结构,合金变形层厚度为~100 μm,最表层纳米晶尺 寸~10 nm。同时对其晶粒细化机制进行了讨论。

关键词:材料表面与界面; Ag-Cu 共晶合金; 表面严重塑性变形; 结构演变 中图分类号: TG111.7, TG146.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2015)S1-0005-04

The Microstructure Evolution of Ag-Cu Eutectic Alloy During Surface Severe Plastic Deformation

WEN Ming, WANG Yiqing, GUAN Weiming, TAN Zhilong, WANG Chuanjun, YI Wei, ZHANG Junmin, SHEN Yue (Yunnan Key Lab of precious metallic materials, Kunming Institute of Precious Metals; State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Surface mechanical attrition treatment (SMAT) was used as a surface severe plastic deformation method for the treating of Ag-Cu eutectic alloy. Microhardness and TEM were conducted to investigate the structure evolution after SMAT. The results showed that a gradient structured Ag-Cu eutectic alloy was obtained via SMAT. The deformation layer was ~100 μ m and the grain size in the top-surface was ~10 nm. In the same time, the grain refinement mechanism was also discussed.

Key words: surface and interface of materials; Ag-Cu eutectic alloy; surface severe plastic deformation; structure evolution

脉冲强磁场是研究中子散射及核聚变等基本物 理问题的必要条件,用于产生强磁场的磁体绕组要 经受强大激磁电流,因此绕组导体材料需要同时具 备高强度和高的导电率;Ag-Cu合金材料因具有良 好的强度与电导率匹配关系已成为强磁场绕体材料 的首选材料之一^[1-3]。晶粒细化是一种常见的材料强 化方法,为进一步提高Ag-Cu合金的强度以提高其 服役寿命,许多变形方法如冷轧^[4]、拉拔^[5]、球磨^[6]、 叠轧^[7]和高压扭转^[8]已经被应用于细化Ag-Cu合金 微观结构从而提高其强度。但是,我们同时也发现 采用上述方法,Ag-Cu合金在强度提高的同时其塑

性下降、电阻率增加。

材料的磨损、疲劳和腐蚀等失效大多开始于表 面,表面结构状态对材料的使用寿命具有重要的影 响。为了延长材料使用寿命和满足特殊环境的使用 要求,通过提高材料表面性能从而提高材料整体性 能成为关键。与传统粗晶材料相比,超细晶/纳米晶 材料具有高强度、高硬度、优异的摩擦、磨损性能 和极强的化学扩散能力等诸多优异物理、化学性能。 因此在保持材料的整体结构和化学成分不变的条件 下,通过特定的改性技术在材料表面制备出具有一 定厚度的纳米结构层来提高材料的整体性能和服役

收稿日期: 2015-08-21

基金项目:昆明市三五工程项目。

第一作者: 闻 明, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 稀贵金属靶材、薄膜、表面改性。E-mail: wen@ipm.com.cn

行为,这也就是"表面纳米化"^[9]。因此可以设想, 对 Ag-Cu 合金进行表面纳米化处理,在表面强化的 同时,保持基体的电导率不变,可以有效提高合金 的综合性能。

本文以 Ag-Cu 共晶合金为研究对象,采用表面 机械研磨处理(surface mechanical attrition treatment, SMAT)得到梯度结构的 Ag-Cu 合金,采用硬度计对 其梯度结构进行表征,由此确定变形层深度并选取 特定的不同层深处进行了透射电子显微分析 (TEM),并在此基础上对合金的结构演变过程进行 了讨论分析。

1 实验

1.1 实验材料

本实验采用高纯(质量分数>99.99%)的 Ag 片和 Cu 片为原料进行熔炼及铸造,随后在 500℃进行热 锻,再轧制成厚度为 4 mm 的片材。合金片在 400 ℃进行热退火处理 1 h,最后在真空中进行 SMAT 处理。

1.2 表征设备

采用显微硬度计(HV-1000)测试 SMAT 处理后 合金的硬度沿合金深度变化,采用载荷为10g,保 压时间为10s。采用 TEM (JEOL2100)对不同深度处 的显微结构进行分析。

2 结果与讨论

2.1 Ag-Cu 共晶合金的表面纳米化处理

SMAT 是一种有效的实现金属材料表面纳米化的方法,而且已经被应用于许多金属及合金中^[9]。 SMAT 设备的工作原理如图 1 所示。



图 1 表面机械研磨技术设备示意图^[9]



设备主要分成两部分:振动发生器和制样容器。 在制样容器内,样品固定于上部,大量的球形弹丸 放置于底部。工作时,制样容器在振动发生器的驱 动下做垂直振动,使弹丸以随机方向与样品表面发 生碰撞。弹丸以不同的角度撞击材料的表面。每一 次撞击都导致材料表面层高速率的塑性变形,连续 多方向高速率的弹丸撞击,导致材料表面层严重塑 性变形而使表层晶粒细化至纳米量级。弹丸随机的 撞击方向导致材料表面层发生复杂的塑性变形。对 于不同的材料,每一次弹丸撞击产生的分切应力, 可以产生滑动位错或机械孪晶来协调塑性变形。由 于弹丸撞击的多方向性,通常导致不同滑移系或孪 晶系的开动,这将有利于原始粗大晶粒的细化。在 本实验中采用的是不锈钢弹丸,处理时间为1h。

2.2 显微硬度分析

表1为Ag-Cu合金在不同深度的显微硬度分布。

表 1 SMAT 处理后不同深度处的 Ag-Cu 合金的显微硬度 Tab.1 Micro-hardness of Ag-Cu alloys after SMAT

| 深度/µm | 硬度/Hv |
|--------|------------|
| 0 | 268.5±7.0 |
| 6.71 | 238.0±6.6 |
| 15.85 | 220.3±12.5 |
| 34.02 | 202.6±4.7 |
| 65.33 | 188.8±10.9 |
| 107.18 | 178.5±7.0 |
| 157.72 | 178.5±4.6 |
| 264.89 | 165.2±3.8 |
| 270.78 | 159.1±3.3 |
| 319.22 | 159.6±5.0 |

注释:深度以 SMAT 处理表面为 0 位置点

从表 1 可见, 在经过 SMAT 处理后 Ag-Cu 共晶 样品硬度呈梯度变化, 随着与表面距离减少, 其硬 度逐渐增加; 最表面硬度比基体提高了 109, 总变 形层深度约为 100 μm。可见 SMAT 处理是一种强 化 Ag-Cu 合金的有效方法。同时根据表 1 结果, 我 们选取了分别在距离表面 300、100、60 μm 及最表 面的样品进行进一步的 TEM 表征。

2.3 TEM 表征

图 2 为距离表面 300 μm 处的 TEM 明场相。图 2 表明合金由交替排列的 Ag 和 Cu 片层构成, Ag/Cu 界面衬度分明, Ag 层和 Cu 层的平均厚度分别为 160 和 70 nm。Ag 层和 Cu 层中均有少量位错存在, Ag

层中的位错明显多于 Cu 层。



图 2 距离表面 300 µm 处的明场相 Fig.2 Bright field image of Ag-Cu alloy at the depth of 300 µm from treated surface

图 3 为距离表面 100 μm 处的 TEM 明场相。与 图 2 相比,随着与处理表面距离的减少,原来近似 平行排列的 Ag、Cu 片层逐渐发生扭曲,Ag/Cu 界 面逐渐变得模糊。Ag 和 Cu 片中的位错密度明显增 加,同时也可看出在 Ag 层出现了形变孪晶团簇。



图 3 距离表面 100 µm 处的明场相 Fig.3 Bright field image of Ag-Cu alloy at the depth of 100 µm from treated surface

图 4 为距离表面 60 µm 处的 TEM 明场相。



图 4 距离表面 60 µm 处的明场相 Fig.4 Bright field image of Ag-Cu alloy at the depth of 60 µm from treated surface

图 4 与图 2、3 相比,随着与处理表面距离的减 少,原来的 Ag 层片已经基本相互连通,而原来的 Cu 片层逐渐发生扭曲并被切断,有些甚至已经形成 类似等轴状。Ag 和 Cu 片中的位错密度进一步增加, Ag 片中的变形孪晶已经被位错胞、位错缠结等位错 组态所取代。

图 5 为处理表面的 TEM 明场相。



图 5 处理表面的明场相



由图 5 可见在表面高应变速率、高应变的条件下,原来的层片结构已经完全消失,Ag、Cu 层片已经不能再分辨,表面形成了平均晶粒尺寸仅为 10 nm 的近似等轴晶结构。这也说明了 SMAT 方法是一种细化晶粒,获得纳米晶表层的有效方法。

2.4 结构演变机理

Ag 和 Cu 具有相同的面心立方结构。与 Cu 相 比, Ag 的弹性模量小而点阵常数大, 因此两相之间 的不匹配有可能会对其共变形模式产生影响。对于 具有中等层错能的金属如 Cu (50 mJ/m²),其变形以 位错滑移为主。而对具有低层错能的金属如 Ag (20 mJ/m²),其变形以位错滑移和变形孪晶为主^[10]。因 为 Ag 具有更低的层错能及更软的本质,位错形核 和机械孪生将更多地发生于 Ag 层中。根据图 2~5, 我们可以大致推断 Ag-Cu 共晶合金的结构演变过 程: 首先在低应变和低应变速率条件下, Ag 和 Cu 片层中的位错启动;随着应变的增加,在 Ag 片层 中出现了位错滑移和变形孪晶 2 种变形方式, 而 Cu 片中以位错滑移为主;随着应变的进一步加大,在 Ag 和 Cu 中位错滑移成为主导的晶粒细化方式, 位 错切割层片,同时由于位错运动受阻形成位错缠结 及亚晶界,取向差出现并且逐渐增加,这是由于位 错墙积聚、湮灭了更多的位错造成的。位错胞或亚 晶内有大量的位错,这些位错形成新的位错墙和亚 晶界,使晶粒进一步细化,最终获得了表层纳米晶。

高应变量、高应变速率变形对表层纳米晶粒的形成 起到了重要作用^[9]。

但是同时值得指出的是 Ag、Cu 在此过程中的 相互作用协调机制即 Ag 层片中的变形孪晶、位错 与 Cu 片层中位错的相互作用机制并由此导致晶粒 细化过程还有待进一步采用高分辨透射电子显微镜 等技术进行分析。

3 结论

(1) 采用表面严重塑性变形方法获得了具有纳 米表层的 Ag-Cu 共晶梯度结构,合金变形层厚度为 ~100 μm,合金最表层硬度比基体提高了 109,SMAT 处理是一种强化 Ag-Cu 合金的有效方法。

(2) 在低应变和低应变速率条件下, Ag 和 Cu 片层中的位错启动;随着应变的增加,在 Ag 片层 中出现了位错滑移和变形孪晶 2 种变形方式,而 Cu 片中以位错滑移为主;随着应变的进一步加大,位 错滑移成为主导的晶粒细化方式,最终获得了表层 纳米晶。

参考文献:

- 张晓辉,李永年,宁远涛,等. 高强度、高导电性 Cu-Ag 合金的研究进展[J]. 贵金属, 2001, 22(1): 47-52.
 Zhang Xiaohui, Li Yongnian, Ning Yuantao, et al. The advance of study on Cu-Ag alloy with high strength and high conductivity[J]. Precious Metals, 2001, 22(1): 47-52.
- [2] 闻明,管伟明,张昆华,等. Ag/Cu/Fe 系层状复合材料的制备及性能[J]. 贵金属, 2004, 25(4): 35-39.
 Wen Ming, Guan Weiming, Zhang Kunhua, et al. The preparation and properties of Ag/Cu/Fe system laminated composites[J]. Precious Metals, 2004, 25(4): 35-39.

 [3] 刘嘉斌,曾跃武,孟亮. Cu-71.8%Ag 共晶体中两相的 台阶界面及晶体取向[J].金属学报,2007,43(8): 803-806.

Liu Jiabin, Zeng Yuewu, Meng Liang. Stepped interface and crystal orientation in the eutectic structure of Cu-71.8%Ag alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43(8): 803-806.

- [4] Sheng H W, Wilde G, Ma E. The competing crystalline and amorphous solid solutions in supersaturated Ag-Cu [J]. Acta Materialia, 2002, 50(3): 475-488.
- [5] Ohsaki S, Yamazaki K, Hono K. Alloying of immiscible phases in wire-drawn Cu-Ag filamentary composites[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(12): 1569-1574.
- [6] Wu F, Bellon P, Melmed A J, et al. Forced mixing and nanoscale decomposition in ball-milled Cu-Ag characterized by APFIM[J]. Acta Materialia, 2001, 49(3): 453-461.
- [7] Ohsaki S, Kato S, Tsuji N, et al. Bulk mechanical alloying of Cu-Ag and Cu/Zr two-phase microstructures by accumulative roll-bonding process[J]. Acta Materialia, 2007, 55(8): 2885-2895.
- [8] Tian Y Z, Li J J, Zhang P, et al. Microstructures, strengthening mechanisms and fracture behavior of Cu-Ag alloys processed by high-pressure torsion[J]. Acta Materialia, 2012, 60(1): 269-281.
- [9] Lu K, Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment[J]. Material Science & Engineering A, 2004(375/377): 38-45.
- [10] Wen M, Cizek P, Wen C E, et al. Microstructural characteristics of a nanoeutectic Ag-Cu alloy processed by surface mechanical attrition treatment[J]. Scripta Materialia, 2013, 68(7): 499-502.