纯金剪切变形后的加工硬化

李罗谊,李 政,杨 洋,任志强,刘 瑛*,王经涛 (南京理工大学 材料科学与工程学院/格莱特纳米研究所,南京 210000)

摘 要:采用一种能够提供大应变量的剪切变形方法,对质量分数为 99.99%的高纯金施加剪切变 形,采用电子背散射衍射技术(EBSD)和维氏显微硬度计对其显微组织和力学性能进行表征。剪切变 形后,纯金样品的平均晶粒尺寸细化两个数量级,由退火态的 56±4 μm 细化至 526±30 nm,组织均 匀,并且表现出弱织构,大量的退火孪晶在变形过程中消失;显微硬度(HV0.05)由退火态的 30±3 提 升至 72±4。

关键词:金属材料; 纯金; 剧烈塑性变形; 晶粒细化; 加工硬化 中图分类号: TG146.3⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2022)03-0068-07

Work hardening of pure gold after shear deformation

LI Luo-yi, LI Zheng, YANG Yang, REN Zhi-qiang, LIU Ying^{*}, WANG Jing-tao (School of Materials Science and Engineering/Herbert Gleiter Institute, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210000, China)

Abstract: A shear deformation method that can provide a large amount of strain was used to apply shear deformation to high purity gold with a mass fraction of 99.99%. Its microstructure and mechanical properties were characterized by electron backscatter diffraction (EBSD) and Vickers microhardness tester. After shear deformation, the average grain size of the pure gold sample is refined by two orders of magnitude, from $56\pm4 \mu m$ to $526\pm30 nm$. Its microstructure is uniform and shows weak texture, and a large number of annealing twins disappear during deformation. Its microhardness (HV0.05) increases from 30 ± 3 to 72 ± 4 . **Key words:** metal materials; pure gold; severe plastic deformation; grain refinement; work hardening

贵金属包括金、银和铂等,具有优异的耐腐蚀 性、抗氧化性、延展性、生物相容性、力学性能和 良好的加工性能,因而广泛应用于国防、化工、能 源和生物工程等领域^[1]。根据霍尔佩奇关系,晶粒 尺寸与材料的强度直接相关,如式(1)所示^[2-4]。因此, 细化晶粒往往能够很大程度的提高材料的强度、硬 度等力学性能,这也是超细晶材料具有优异的力学、 物理和化学性能的原因。

$$\sigma_{\rm s} = \sigma_0 + {\rm k} d^{-1/2} \tag{1}$$

式中 σ_s表示材料的屈服极限, σ₀和 k 为常数, 一般 与材料类型和晶粒尺寸相关; d 表示平均晶粒尺寸。

剧烈塑性变形方法(Severe plastic deformation, SPD)是目前最有效的细化块体金属及合金的方法 之一。学者们基于 SPD 方法,研究了众多金属及其 合金的晶粒细化,以提高这些金属的力学性能^[5-9]。 黄金本身就具有优良的加工性能,其塑性变形过程 中的晶粒细化及加工硬化意义重大,但对其进行塑 性变形及组织性能演变的研究较少。开展相关研究, 不仅仅对高纯黄金艺术品、首饰加工工艺及性能的 改进^[10-11]具有参考价值,更为其在芯片、化工以及 先进封装等领域的相关应用提供重要数据支撑。

纯度(质量分数,下同)为99.99%的黄金叫"万

收稿日期: 2021-11-24

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52074160)

第一作者: 李罗谊, 男, 硕士研究生。研究方向: 金属塑性加工。E-mail: liluoyi@njust.edu.cn

^{*}通信作者:刘 瑛,女,博士,副教授。研究方向:金属塑性加工。E-mail: liuying517@njust.edu.en

足金"。100%的纯金并不存在,原因一是在于提炼 技术无法实现,二是由于黄金饰品或金条在加工的 过程中或多或少都会掺杂其它物质。国内有关纯金 的塑性变形的研究报道较少[11]。国外相关研究[12-17] 通过等径角变形(Equal channel angular pressing, ECAP)、高压扭转(High pressure torsion, HPT)、多 向锻造(Multi-directional forging, MDF)等不同的剧 烈塑性变形方法,将不同纯度(99.96%~99.999%)金 样品的平均晶粒尺寸由退火态的几百微米细化至几 百甚至几十纳米,将其显微维氏硬度(HV0.01)提升 最高达到 60~117。奥地利学者 Maire 等[17]采用 HPT 方法加工纯度 99.96%的金粉,得到的晶粒尺寸为 291 nm, 其显微硬度高达 2.8 GPa (HV 285.7), 接近 Au-Ag-Cu 合金的硬度^[12], 与 Au-12.5Ag-12.5Cu 经 过压下量 75%轧制变形后的硬度相同[16]。利用粉末 的块体机械合金化方法将纯金加工到如此高的硬 度,在其论文发表之后数年间始终没有可重复的结 论或类似报道。澳大利亚学者 Yeung 等[10]采用模具 通道角度为90°的 ECAP 方法对 99.99%的金样品进 行室温变形。纯金样品在经过1道次 ECAP 变形后 (理论平均等效应变约为1)明显硬化, HV0.01 由 30 升高到 60; 而随着应变量的继续增加, 硬化率降低, 经过 20 道次后, HV0.01 达到 82.7, 其认为加工硬 化几乎达到饱和。

有关纯金塑性变形的数据仍然不够系统、充足, 许多现象无法解释。本文采用剧烈塑性变形方法, 对 99.99%的纯金样品施加大应变量的剪切变形,研 究其晶粒细化和加工硬化结果。旨在采用新的剧烈 塑性变形方法细化金的组织,提高金的力学性能, 使其应用性提高。

1 实验

1.1 实验材料及方法

1.1.1 实验材料

实验所用原材料为 99.99%的纯金块状样品,实验前对样品进行 500℃等温退火 2 h 的预处理,以消除原材料的组织不均匀性。

1.1.2 变形方法

本研究采用的是一种能够提供大应变量的剪切 变形,其变形示意图如图1所示。样品处于3GPa 的静水压力下,即样品在一个全约束的状态下在摩 擦力的驱动下,发生单一方向的剪切变形。对已经 进行退火处理的样品表面进行简单的超声波清洗 后,先进行电解抛光(避免表面杂质影响),再放入特





定加工设备中,进行剪切变形。需要注意,此剧烈 塑性变形方法与轧制不同,实验时,在施加应变的 同时,要保证样品的宏观尺寸不变。

1.2 微观组织表征

对块状样品的三个面分别进行显微组织表征, 采用线切割从变形后的样品上切下中间部位变形均 匀的区域。线切割所得块状样品的三个面均经过细 砂纸研磨、简单机械抛光以及电解抛光后,用于组 织分析。电子背散射衍射分析使用的是配备有 EBSD 系统的扫描电子显微镜(SEM,日立 SU1510 钨灯丝型),加载电压 20 kV,电流 85 μA,放大倍 数为 2000 倍,EBSD 扫描步长为 50 nm,使用 EBSD 数据处理分析晶粒尺寸,晶粒取向等信息。

1.3 显微硬度

使用 HVT-1000A 维氏显微硬度计对纯金样品 变形后的三个面分别进行显微硬度测试。硬度测试 前,样品表面均经过机械抛光以及电解抛光去除表 面应力层,尽可能排除其他因素的影响。实验时, 压头载荷为 50 g,保压时间为 15 s,沿样品表面垂 直于剪切方向 10 个点,每个点左右均匀间距各测 一个点,保证均匀性,所得实验结果去除受边缘效 应影响的区域。还进行了压头负荷为 10 g 和 25 g 的 硬度对比测试,

2 结果与讨论

2.1 微观组织

退火后的显微组织如图 2 所示,图中以白色实 线表示 2°~15°的小角度晶界,黑色实线表示>15°的 大角度晶界。由图 2 可见,虽然晶粒大小不均匀, 但晶粒内部颜色高度一致,说明组织在此退火条件 下已基本再结晶。在面心立方金属中,60°<111>晶 界表示孪晶界。图 2(b)即表示组织中 60°<111>晶界 的分布,结合后文图 7 退火态组织中晶界取向差的 分布,只在 60°左右有一个很强的峰,可以判断退火



(a). EBSD 取向图(EBSD orientation map); (b). 60°<111>晶界分布(Distribution of 60°<111> grain boundary)

图 2 纯金样品 500°C退火组织形貌图

Fig.2 The IPF micrographic map of pure gold annealing at 500°C

后组织中出现大量退火孪晶。采用截线法测得纯金 样品退火后的平均晶粒尺寸为 56±4 μm(排除孪晶 的影响),经过测试 HV0.05 为 30±3。

纯金样品经过大应变量的简单切变后,其显微 组织如图3所示。图中同样以白色实线表示2°~15° 的小角度晶界,以黑色实线表示大于15°的大角度 晶界。由图3样品三个面的显微组织图像可见,经 过剪切变形后,退火孪晶消失,材料内部的组织均 匀,晶粒明显细化,且以等轴晶为主。即在此剪切 变形下,样品的各个部位发生均匀的切变。

变形后的晶粒尺寸分布如图 4 所示。



图 3 纯金样品简单切变后的组织形貌图

Fig.3 The IPF micrographic map of pure gold sample after simple shear



Fig.4 The grain size distribution diagram of pure gold sample before and after shear deformation

采用截线法统计样品的晶粒尺寸,纯金样品平均晶粒尺寸在经此简单切变后,细化了两个数量级,由退火态的微米级(56±4) μm 细化至亚微米级。其中 NSP 面、SD 面和 TD 面的平均晶粒尺寸分别为526±30、567±30和567±19 nm。剪切变形加工后 3 个观察面的晶粒尺寸分布一致性较高,整体都与对数正态分布吻合,平均晶粒尺寸分布在同一范围内,

每个变形面的平均晶粒尺寸的标准偏差较小。

纯金样品发生剪切变形后,在应变量较大的区域晶粒发生异常长大,如图 5 所示。晶粒异常长大 后晶粒尺寸达到 27±6 μm,且长大的晶粒相对均匀, 取向也高度一致,晶粒尺寸在异常长大后仍小于退 火态的 56±4 μm。



(a). EBSD IPF 形貌图(EBSD IPF micrographic map); (b). 晶粒尺寸分布图(Distribution map of grain size)

图 5 纯金样品晶粒异常长大的组织形貌和晶粒尺寸

Fig.5 The morphology and grain size of the abnormal growth of the pure gold sample

2.2 显微硬度

原始样品经过 500℃保温 2 h 的退火以及表面 处理后,在其表面均匀分布测试 30 个点,硬度分布 均匀,平均显微维氏硬度(HV0.05)为 30±3。变形后, 分别在 3 个面测试显微维氏硬度,结果如图 6 所示。 对剪切变形后的纯金样品,其中 TD 面 HV0.05= 72±4, SD 面 HV0.05=71±2.7, NSP 面 HV0.05= 70±2.5。3 个面的 HV0.05 几乎在同一水平(70 左右), 与 3 个面的晶粒尺寸分布相吻合。在组织发生晶粒 异常长大后,经过测试, HV0.05=47±6,硬度相比 变形后的结果相对降低,但是仍比退火态的硬度高, 符合霍尔佩奇关系关于晶粒尺寸与强度的理论。



(a). 显微硬度分布(Microhardness distribution); (b). 实际测试的显微硬度痕迹(Microhardness traces actually tested)

图 6 纯金样品经过剪切变形后的显微硬度

Fig. 6 The microhardness of pure gold sample after shear deformation

2.3 分析讨论

对纯度 99.99%的金块状样品施加大应变量的

剪切变形后,块状样品不同变形面的晶界取向差分 布如图 7 所示。





Fig.7 Distribution of grain boundary misorientation before and after shear deformation of pure gold sample

由图 7 可见, 退火后, 材料内部出现大量孪晶, 因此晶界取向差分布集中在 60°左右。剪切变形后, 退火孪晶明显消失,60°左右没有强峰,且3个面的 取向差分布类似,都在 2°~3°之间有一个很强的小 角度峰(此统计结果以排除 2°以下的取向差角度,仍 有较多的小角度晶界),是由于亚晶的存在导致的; 取向差在 40°~60°的分布也有一个峰宽相对较大的 峰,符合梅肯兹分布(Mackenzie Distribution);3个 面的大角度晶界比例都在78%左右,平均取向差都 为34°左右,同样说明3个面变形过程中的均匀性。 Yeung 等[10]报道,质量分数为 99.99%的纯金经过 9 道次 ECAP 变形后,组织的大角度晶界比例约为 80%,与本实验结果接近。以上结果说明,质量分 数为 99.99%的块状纯金样品在高静水压力下发生 均匀的简单切变,在变形过程中,大量的退火孪晶 消失, 晶粒细化两个数量级, 显微硬度提高为退火 态的 2.3 倍, 且不同变形面上的结果并无明显差异。

纯度 99.99%的金样品 ECAP 变形包括多种路 径,A 路径^[12,16]每道次之间样品以同一方向放入模 具,Bc 路径^[24]每道次之间样品旋转 90°放入模具。 两种路径经 4 道次 ECAP 变形,得到的样品的平均 晶粒尺寸分别为 490 和 460 nm,显微维氏硬度分别 为 96 和 117。Yeung 等^[10]采用 C 路径^[18],即每道次 之间样品旋转 180°放入模具,对纯度 99.99%的金样 品进行不同道次的 ECAP 变形。在经过 9 道次 ECAP 变形后,平均晶粒尺寸为 140 nm,显微硬度(HV0.01) 达到 82.7。总结这些研究发现,纯金材料在变形初 期,晶粒快速细化,快速硬化;随着后续应变量的 增加,材料细化缓慢,且硬化率大大降低。

也有学者^[13, 17]表征硬度时,用的单位是 MPa, 将其转换为 HV0.05,如公式(2)~(4)所示^[19]:

HV=0.1891× $F(N)/d^2(mm^2)$ (2)

$$MPa=9.8 \times HV(kg/mm^2)$$
(3)

$$\sigma_{\rm s}=9.8 \text{HV}/3 \text{ (MPa)} \tag{4}$$

选用不同的载荷(*F*),得到硬度凹坑的 *d* 也不同,计算所得 HV 一致。本实验采用不同载荷测试得到硬度(HV0.01、HV0.025、HV0.05)值基本一致,均在误差范围内,且 HV0.05 相对主观测量误差更小。根据公式(2)、(3)做归一化处理,将显微硬度换算为MPa;根据硬度与强度的关系^[20-21],取 Tabor Factor为3,由公式(4)得到关于晶粒尺寸与显微硬度以及屈服强度(σ_s)的关系。本文及相关文献数据列于表1。材料的应力应变关系与变形方式直接相关,一般强度与硬度成正相关的关系,此处引用的 Tabor Factor 为经验公式,一般取值为3^[21-25]。

ECAP9 道次

HPT(99.96%Au)

MDF(99.999%Au)

1 The grain size and m	icrohardness of pur	e gold samples under d	ifferent deformation modes		
4N Au	路径/切面	晶粒尺寸/μm	显微硬度	屈服强度/MPa	文献
退火		56±4	30±3 (HV0.05)	98.7	本文
退火		(仅两个晶粒)	3.6 (未说明荷载)	11.8	[11]
淬火		300	5.4 (未说明荷载)	17.6	[11]
简单切变	NSP	0.53 ± 0.03	70±2.5 (HV0.05)	228	本文
	SD	0.57 ± 0.02	71±2.7 (HV0.05)	232.6	本文
	TD	0.57 ± 0.03	72±4 (HV0.05)	233.6	本文
异常长大	SD	27 ± 6	47±6 (HV0.05)	153.5	本文
ECAP4 道次	А	0.49	96 (HV0.01)	313.6	[16]
	Bc	0.46	117 (HV0.01)	382.2	[16]

0.14

0.29

0.2

表1 不同变形模式下纯金样品的晶粒尺寸与显微硬度

Tab.

东京大学 Miura 等^[13]采用多向锻造的方法对质 量分数为 99.999%的金施加多次循环变形, 经过 20 次循环变形后,平均晶粒尺寸细化至 200 nm,硬度 达到 700 MPa (71.4 HV)。根据 Yeung 等[10]的研究, 纯度 99.999%的金在显微硬度(HV0.01)达到 80 后, 随着应变量的增加,硬度几乎不变,该值也与本实 验的结果接近。Maier 等[17]采用 HPT 法加工纯度为 99.96%的金粉,得到的晶粒尺寸为 291 nm,但显微 硬度高达 2.8 GPa (285.7 HV),其结果与 18K 金的 变形结果接近[26],在块体纯金材料的塑性变形领域 并未报道过类似的结果。将本研究所得的实验结果 及表1中其他文献报道的关于纯金塑性加工的实验 数据,根据霍尔佩奇关系(式(1)),将纯金样品的晶 粒尺寸与力学性能的关系拟合,得到纯金样品经过 剧烈塑性变形后的霍尔佩奇关系,如图8所示。

С





Fig.8 The relationship between the grain size and the microhardness of pure gold sample after shear deformation

将表 1 中所有数据拟合,得到的 k 值为 30.3 HV/µm^{-1/2},根据公式(4)换算后与铜的剧烈塑性变形 的 k 值接近^[8], 且本实验所得数据明显更符合拟合 的结果。其他关于块体纯金的剧烈塑性变形结果也 在该拟合线的附近,但质量分数为99.96%的金粉的 块体机械合金化的结果[17]严重偏离该拟合结果。

270.2

933.3

233.2

结论 3

82.7 (HV0.01)

285.7 (未说明荷载)

71.4 (未说明荷载)

1) 块状纯金(99.99%)样品在3 GPa 静水压力条 件下经过室温剪切变形后,等效真应变超过10,平 均晶粒尺寸减少两个数量级,由退火态的微米级 (55.9 µm)细化至亚微米级(525.5~567.3 nm)。平均晶 粒尺寸的标准偏差较小,组织均匀性好,表现为弱 织构。

2) 退火后纯金样品中出现大量退火孪晶,大量 孪晶界使得晶界取向差分布在 60°左右出现强峰。 在变形过程中,退火孪晶消失。由于亚晶的存在, 晶界取向差分布在小角度出现强峰,并且剪切变形 加工后的弱织构使晶界取向差分布更符合随机取向 梅肯兹分布。

3) 块状纯金样品经过剪切变形加工后,显微硬 度明显提升。平均显微硬度(HV0.05)值由退火态的 30 提升至 72, 显微硬度的最高值达到 76, 细晶强 化效果显著;且不同的变形面上硬度值分布在同一 范围内,硬度的均匀性与组织均匀性相吻合。

[10]

[17]

[13]

参考文献:

- 曾婵. 贵金属齿科铸造合金时效后结构与性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2005.
 ZENG C. Age-hardening behavior in the noble metal dental casting alloys[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [2] HALL E O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results[J]. Proceedings of the Physical Society, 1951, 64(9): 747-753.
- [3] PETCH N J. The cleavage strength of polycrystals[J]. Journal of the Iron and Steel Institute, 1953, 174: 25-28.
- [4] ARMSTRONG R W. The (cleavage) strength of precracked polycrystals[J]. Engineering Fracwre Mechanics 1987, 28: 529-538.
- [5] ARZAGHI M, FUNDENBERGER J J, TOTH L S, et al. Microstructure, texture and mechanical properties of aluminum processed by high-pressure tube twisting[J]. Acta Materialia, 2012, 60(11): 4393-4408.
- [6] CABIBBO M. Minimum necessary strain to induce tangled dislocation to form cell and grain boundaries in a 6N-Al[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 770: 138420.
- [7] CHINH N Q, SZOMMER P, HORITA Z, et al. Experimental evidence for grain-boundary sliding in ultrafinegrained aluminum processed by severe plastic deformation [J]. Advanced Materials, 2006, 18(1): 34-39.
- [8] TIAN Y Z, REN Y P, GAO S, et al. Two-stage Hall-Petch relationship in Cu with recrystallized structure[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 48: 31-35.
- [9] WANG M L, SHAN A D. Severe plastic deformation introduced by rotation shear[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 202(1/3): 549-552.
- [10] YEUNG W Y, WUHRER R, CORTIE M, et al. Equal channel angular extrusion of high purity gold[J]. Journal of Materials Forum, 2007, 31: 31-35.
- [11] 杨佩, 王浩杰, 陈晓泉. 纯金晶粒度与硬度关系研究[J]. 工业用金, 2015, 36(6): 5-7.
 YANG P, WANG H J, CHEN X Q. Study on the relationship between the grain size and hardness of pure gold[J]. Industrial Gold, 2015, 36(6): 5-7.
- [12] SUZUKI T, VINOGRADOV A, HASHIMOTO S. ECAP 加工によるAuおよびAu合金の高強度化[J]. The Japan Institute of Metals, 2004, 68(12): 1086-1088. SUZUKI T, VINOGRADOV A, HASHIMOTO S. Strengthening of Au and Au Alloys by ECAP Processing[J]. The Japan Institute of Metals, 2004, 68(12): 1086-1088.
- [13] MIURA H, ITABASHI I, YU G, et al. Grain refinement of coarse grained gold by combined thermo-mechanical process of severe plastic deformation and low temperature annealing[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2010, 240: 012116.
- [14] GUBICZA J, CHINH N, SZOMMER P, et al. Micro-

structural characteristics of pure gold processed by equalchannel angular pressing[J]. Scripta Materialia, 2007, 56(11): 947-950.

- [15] CHO J, HA H, OH K. Recrystallization and grain growth of cold-rolled gold sheet[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36(12): 3415-3425.
- [16] SUZUKI T, VINOGRADOV A, HASHIMOTO S. Strength enhancement and deformation behavior of gold after equalchannel angular pressing[J]. Materials Transactions, 2004, 45(7): 2200-2208.
- [17] MAIER V, LEITNER A, PIPPAN R, et al. Thermally activated deformation behavior of ufg-Au: Environmental issues during long-term and high-temperature nanoindentation testing[J]. JOM 2015, 67(12): 2934-2944.
- [18] NAKASHIMA K, HORITA Z, NEMOTO M, et al. Development of a multi-pass facility for equal-channel angular pressing to high total strains[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 281(1/2): 82-87.
- [19] 赵所琛, 桂运平. 显微硬度的常量和相对比较测试方法
 [J]. 金属学报, 1979, 15(1): 167-172.
 ZHAO S C, GUI Y P. On the testing methods of microhardness by determination of constant & relative comparison[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1979, 15(1): 167-172.
- [20] TABOR D. A simple theory of static and dynamic hardness[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences, 1948, 192: 247-274.
- [21] BODAPATI B R, SUDHARSHAN PHANI P, BHATTA-CHARJEE P P, et al. On the constraint factor and tabor coefficient pertinent to spherical indentation[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2018, 71(12): 2893.
- [22] CHENG Y T, CHENG C M. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements[J]. Materials Science and Engineering: Reports, 2004, 44(4-5): 91-149.
- [23] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. Journal of Materials Research, 2011, 7(6): 1564-1583.
- [24] PHARR G M, OLIVER W C. Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation[J]. MRS Bulletin, 2013, 17(7): 28-33.
- [25] PHARR G M, OLIVER W C, BROTZEN F R. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation[J]. Journal of Materials Research, 2011, 7(3): 613-617.
- [26] 黄应钦. 18K 白色金合金中间合金的制备及其细化性能的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2006.
 HUNAG Y Q. Research on preparation of 18K white gold alloy master alloy and its refinement performance[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2006.