

磷对冷轧纯铜再结晶的影响*

周邦新 顏鳴皋

提 要

本文研究了微量磷对冷轧纯铜再结晶的影响。当磷原子主要是溶解在铜中时,大大提高了再结晶温度,增加了再结晶激活能,阻止了立方结构的形成,改变了再结晶结构;但以氧化磷状态存在于铜中时,对以上各方面的影响就不很明显。

所有样品的再结晶结构,都与加工结构中的某一种取向相同或接近,并且与主要加工结构间存在着沿 $\langle 111 \rangle$ 相差 $20-45^\circ$ 的几何关系。分析从金相及 X 光研究后得到的结果,认为在这种情况下,同位再结晶和选择性生长是再结晶结构形成的过程。

在冷轧纯铜中,由于含有 0.027% 原子的磷,可以完全阻止再结晶立方结构形成^[1]。后来研究证明:当含有 0.0025% 原子磷时,对再结晶结构已产生了明显的影响,提高了再结晶激活能^[2],而在高纯铜中含有 0.0004% 原子的磷时,已明显地提高了其再结晶温度,对电学性能也有所影响^[3]。

在纯铜中,加入微量的其他元素,如银、镉、砷等^[2],对再结晶温度及再结晶激活能也有明显的影响,但加入量微小时,并不象磷那样会阻止再结晶立方结构的形成。

微量杂质元素对超纯铝、镍的再结晶,也有很大影响^[4,5]。产生这种影响的详细机理,目前并不确切了解,这是因为对再结晶成核等问题还不完全明了的缘故。另外,这些微量元素在金属固溶体中的分布情况,以及与缺陷(如位错)间的相互作用,都是更为复杂的问题。因而,研究微量元素对纯金属再结晶的影响,在理论上和实际上都有重要的意义。

本文研究了微量磷元素溶解在铜中,以及以氧化物状态存在于铜中时,纯铜的再结晶过程;并研究了它们对再结晶结构的影响,以及对再结晶激活能的影响。

实 验 方 法

用作实验的两种材料,都是用磷脱氧的纯铜,它们的化学成份,列于表 1 中。根据过去研究电导率的结果^[1],证明样品 F_1 (含磷 0.013%) 中的磷,主要是溶解在铜中,而样品 F_2 (含磷 0.007%) 中的磷,主要是以氧化磷状态存在。原料热轧到 7.3mm,经过 480°C 退火后,再进行冷轧。冷轧前的晶粒大小,平均直径为 0.030—0.045mm。

表 1 样品成分的化学分析结果(%重量)

编 号	Cu	Pb	Fe	Ni	Sn	Si	Zn	P	
F_1	99.97	<0.0005	0.0015	0.001	0.0002	<0.001	<0.005	0.013	(0.027 原子)
F_2	99.97	<0.0005	0.0015	0.001	<0.0001	<0.001	<0.005	0.007	(0.015 原子)

*1962 年 10 月 13 日收到; 1963 年 3 月 10 日收到修改稿。

样品采用了两种不同的压下量,表2中列出了它们的压下量,和样品最终的厚度,着重研究了A种样品在900℃退火过程中再结晶组织形成的过程,以及在较低温度等温退火时的再结晶过程,并求出再结晶激活能。

表2 样品的压下量及最终厚度

	F_1		F_2	
	F_1-A	F_1-B	F_2-A	F_2-B
压下量(%)	89	95.7	88.5	95.7
最终厚度(mm)	0.81	0.21	0.83	0.21

研究在900℃加热过程中再结晶组织的变化时,样品在管式电炉中加热。为了测量样品的实际温度,将热电偶直接绑在样品上,待炉温到达900℃后,再将样品放入。样品放入后,当被加热到400℃、600℃、800℃、900℃时,将样品取出水淬,这时样品在炉内停留的时间分别为10秒、17秒、42秒和150秒。

研究再结晶过程,以及测量再结晶激活能时,样品在盐浴炉内加热,借助稳压器和可调变压器,利用人工调节,将炉温波动控制在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内。退火后的样品用威氏硬度计测量硬度(荷重为10公斤),并用电解抛光及电解腐蚀方法,制成金相样品,观察再结晶过程中组织结构的變化。部分样品用照象方法(采用Cu K α 辐射),测画出极图,研究了组织的變化。

采用了过去常用的方法^[2]来计算再结晶激活能:先求出再结晶百分比与硬度下降百分比之间的关系,如果样品未退火以前的硬度值为 H_0 ,再结晶刚完成时的硬度值为 H_1 ,而现测得的硬度值为 H ,则硬度下降百分比为

$$\frac{H_0 - H}{H_0 - H_1} = \% \quad (1)$$

再用金相方法测定样品的再结晶百分比。从几组样品中找到再结晶百分比与硬度下降百分比之间的关系后,其他样品就可以通过测量硬度值,求出再结晶百分比。

根据经验公式,再结晶速率可写成

$$\text{速率} = Ae^{-Q/RT}, \quad (2)$$

其中 T 是绝对温度, R 是气体常数, Q 是激活能, A 是常数。如果用到达一定再结晶百分比的时间 τ 来表示,(2)式又可写成

$$\frac{1}{\tau} = A'e^{-Q/RT}. \quad (3)$$

将公式(3)两边取对数,得公式(4)

$$\ln \frac{1}{\tau} = -\frac{Q}{RT} + \ln A'. \quad (4)$$

由(4)式对 $\frac{1}{T}$ 微分,得

$$\frac{d\left(\ln \frac{1}{\tau}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{Q}{R}. \quad (5)$$

如果由实验测得样品在不同温度($T^{\circ}\text{K}$)退火时,再结晶达到 50% 时所需的时间 τ , 那么从(4)式中可以看出 $\ln \frac{1}{\tau}$ 和 $\frac{1}{T}$ 应为直线关系,而直线的斜率等于 $-Q/R$ [公式(5)], 这样就可以求出在 50% 再结晶时的再结晶激活能。

实 驗 結 果

图 1 繪出了样品 F_1-A 和 F_2-A 在不同温度退火 30 分钟后的硬度数值。可以看出,微量的磷溶解在銅中后,显著地提高了銅的再结晶温度。图 2 是样品 F_1-A 和 F_2-A 在 900°C 加热退火过程中硬度的变化,以及晶粒大小的变化,样品 F_2-A 比 F_1-A 晶粒长大的倾向更明显。

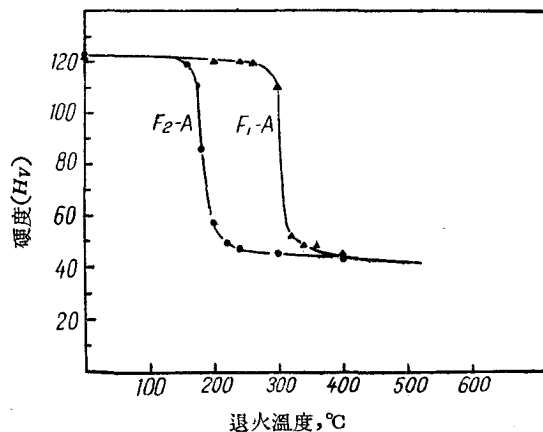


图 1 样品 F_1-A 和 F_2-A 在不同温度退火 30 分钟后的硬度值

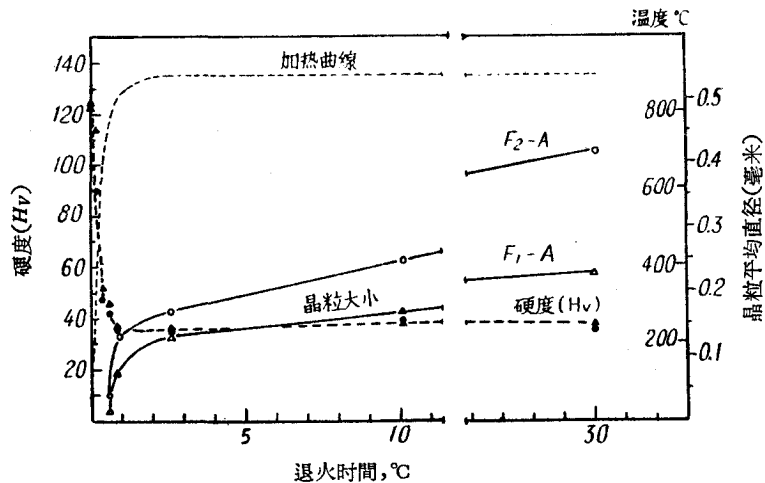


图 2 样品 F_1-A 和 F_2-A 在 900°C 退火过程中硬度及晶粒大小的变化

加工織构和 900°C 退火时的再结晶織构

图 3(a) 和图 4(a) 分别是样品 F_1-A 和 F_2-A 冷轧后的(111)和(100)极图, 这和电解純銅冷轧后的极图形状并没有明显的差别^[6], 只是样品 F_1-A (111)极图的上部, 强度比

較分散一些,主要的加工織构,都是 $(110)[\bar{1}12]$ 、 $(112)[11\bar{1}]$ 和 $(3, 6, 11)[53\bar{3}]$,另外还有較弱的 $(110)[001]$ 和 $(100)[001]$ 織构。图 3(b), (c), (d) 和图 4(b), (c), (d) 分别是样品 F_1-A 和 F_2-A 在 900°C 退火过程中,加热到 600°C 、 800°C 取出水淬,以及在 900°C 退火 30 分钟后的 (111) 和 (100) 极图。样品 F_1-A 在 900°C 退火 30 分钟后,再結晶織构主要是 $(112)[11\bar{1}]$ 和較弱的 $(110)[001]$ [图 3(d)], 当样品刚被加热到 600°C (放入炉内經過 17 秒)取出水淬时,再結晶已全部完成,再結晶織构的取向比較散漫 [图 3(b)], 大致仍保留了加工織构的取向,包括較強的 $(112)[11\bar{1}]$ 、 $(110)[\bar{1}12]$ 和 $(110)[001]$ 織构。随着样品的温度升高,晶粒发生长大后,織构也逐渐集中。当样品刚被加热到 800°C (在炉中經過 42 秒)时, $(112)[11\bar{1}]$ 就成为主要的再結晶織构, 另外还有較弱的 $(110)[001]$ 織构 [图

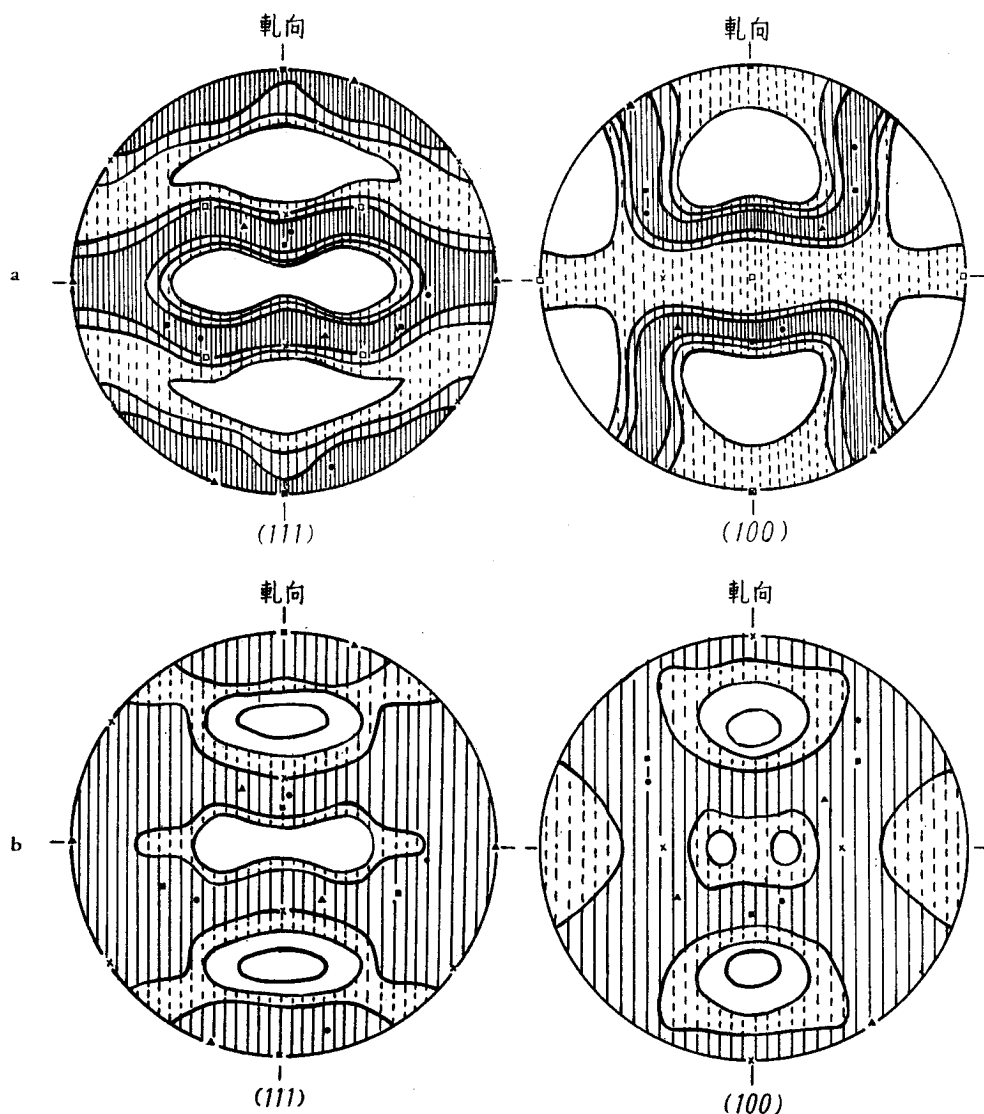
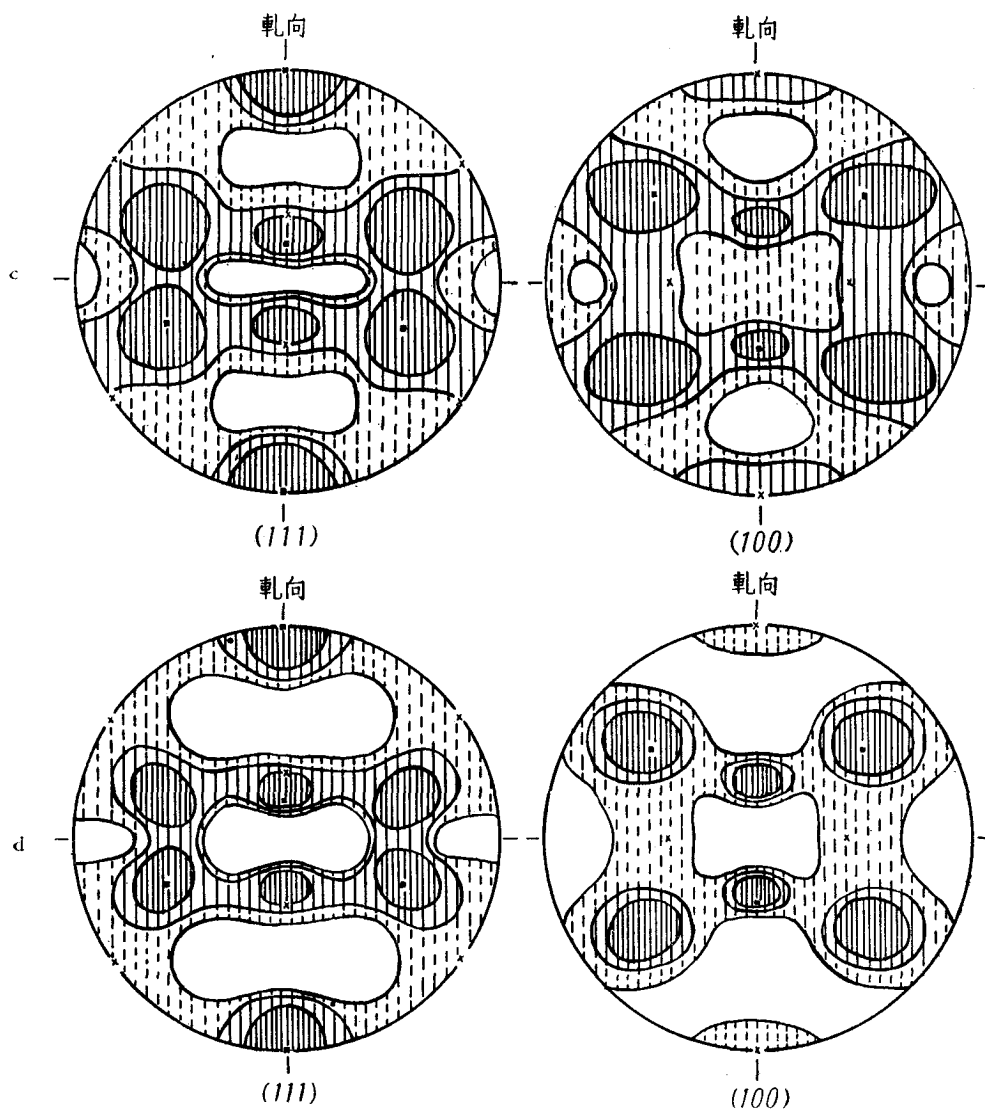


图 3 样品 F_1-A 在 900°C 退火过程中的 (111) 和 (100) 极图 (a)冷轧;
 $\blacktriangle$ —— $(110)[\bar{1}12]$; $\blacksquare$ —— $(112)[11\bar{1}]$; $\bullet$ —— $(3, 6, 11)[53\bar{3}]$;

3(c)], 这时(110)[$\bar{1}12$]織构已消失. 样品在 900℃ 退火 30 分钟后, 織构显得更集中, 但没有进一步的变化.

样品 F_2-A 在 900℃ 退火 30 分钟后, 主要的再結晶織构是(326)[$63\bar{4}$](与(3, 6, 11)[53 $\bar{3}$]加工織构接近), 另外还有弱一些的(100)[001]織构, 以及更弱的(110)[$\bar{1}12$]、(112)[11 $\bar{1}$]織构[图 4(d)]. 当样品刚被加热到 600℃ 时(放入炉内经过 17 秒), 再結晶已全部完成, 再結晶織构主要是(100)[001], 另外还有弱一些的、与加工織构(3, 6, 11)[53 $\bar{3}$]很接近的(326)[$63\bar{4}$]再結晶織构, 这时(110)[$\bar{1}12$]和(112)[11 $\bar{1}$]再結晶織构很弱, 这与 F_1-A 样品不同. 随着样品的温度升高, 晶粒发生长大, 織构也逐渐集中. 当样品被加热到 800℃ 后(在炉内经过 42 秒), 主要的再結晶織构是(100)[001]和(326)[$63\bar{4}$], 另外还



(b) 加热到 600℃ (17 秒); (c) 加热到 800℃ (42 秒); (d) 900℃ 退火 30 分钟

□——(100)[001]; ×——(110)[001]

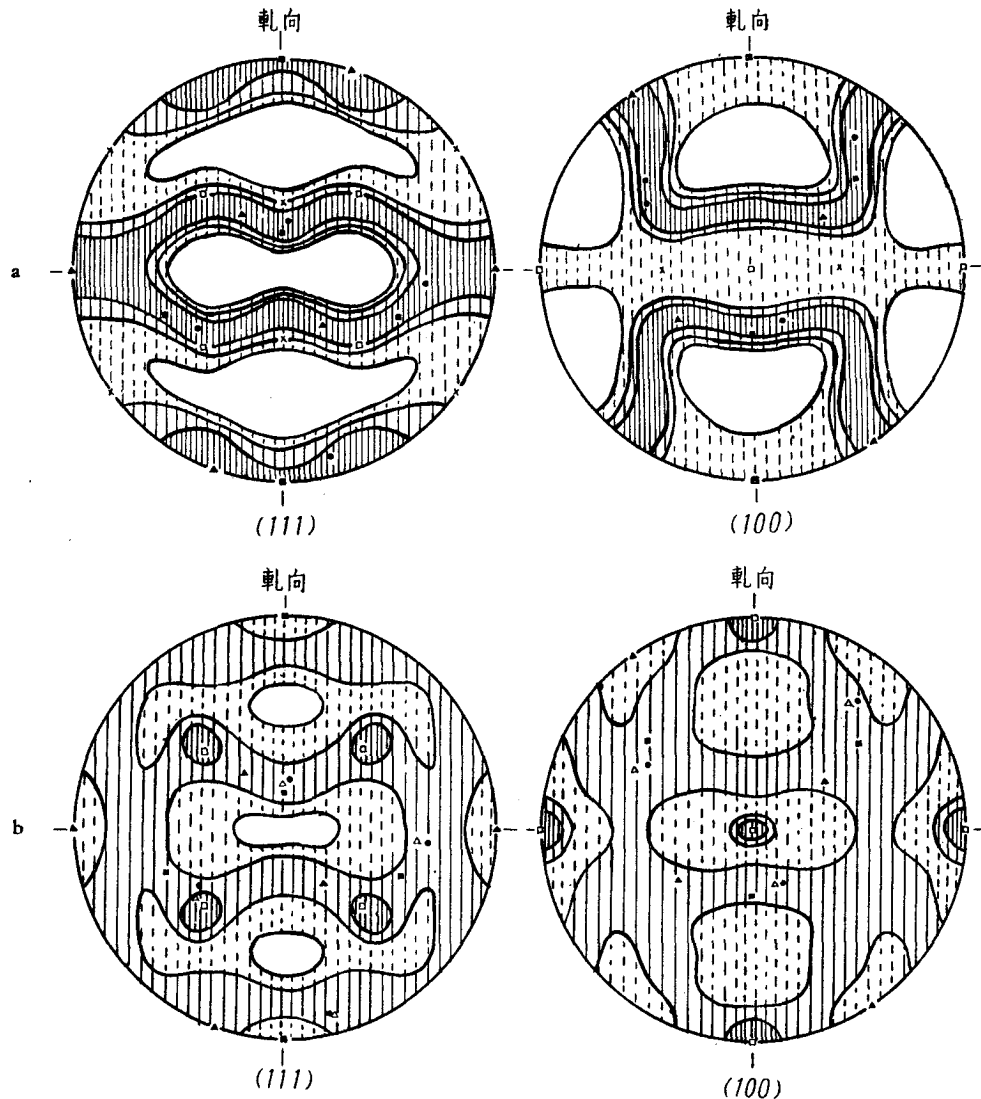
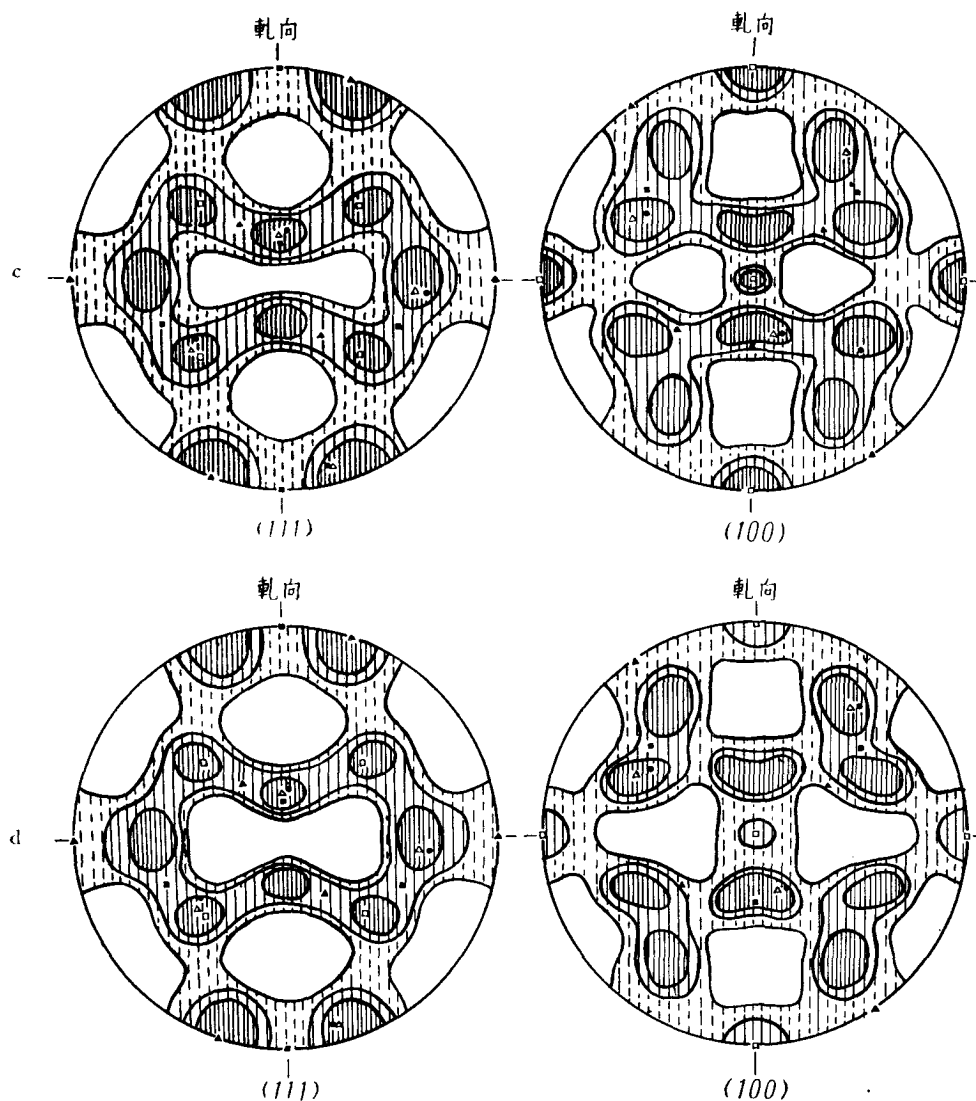


图4 样品 F_1-A 在 900°C 退火过程中的(111)和(100)极图 (a)冷轧; (b)加
 $\triangle$ ——(110)[$\bar{1}12$]; $\blacksquare$ ——(112)[$11\bar{1}$]; $\bullet$ ——(3,6,11)[53 $\bar{3}$];

有弱的(110)[$\bar{1}12$]和(112)[$11\bar{1}$]。随着退火温度继续升高,晶粒进一步长大,(100)[001]织构减弱,而(326)[$63\bar{4}$]织构增强,在 900°C 退火 30 分钟后,(326)[$63\bar{4}$]成了主要的再结晶织构。

图5是样品 F_1-A , F_1-B 和 F_2-A , F_2-B 在 900°C 退火 30 分钟后的 X 射线掠射照片。由于压下量增加,样品 F_2-B 在 900°C 退火后得到了非常集中的立方织构,但是在样品 F_1-B 中,仍然得不到立方织构。图6是 F_1-B 在 900°C 退火 30 分钟后的 (111) 和 (100)极图。由于压下量增加,主要的再结晶织构变成了(326)[$66\bar{5}$],但仍然接近(112)[$11\bar{1}$]取向,另外还有较弱的(110)[001]织构。刘有照等在铜磷合金中^[7],观察到(227)[$77\bar{4}$]再结晶织构,而没有观察到(112)[$11\bar{1}$]再结晶织构,可能是由于压下量或者是磷含量



热到 600°C (17 秒); (c) 加热到 800°C (42 秒); (d) 900°C 退火 30 分钟

□——(100)[001]; ×——(110)[001]; △——(326)[63 $\bar{3}$]

不同的緣故,正象由于压下量不同,而造成 F_1-A 和 F_1-B 再結晶織构的差异一样.

等温退火时織构的变化

图 7 是样品 F_1-A 在 314°C 等温退火过程中織构变化的情况. 样品在 314°C 退火 23 分钟后,由金相方法测得已再結晶的部分約占 40%. 从 X 光照片中將已再結晶的和未再結晶的区分开来,分別画出它們的(111)和(100)极图,如图 7(a), (b). 从图 7(a) 再結晶部分的极图中,可以看出再結晶織构比較散漫,其中(112)[11 $\bar{1}$]和(110)[001]織构比較強,(110)[$\bar{1}$ 12]織构較弱. 从图 7(b) 中可以看出,沒有再結晶的取向主要是(110)[$\bar{1}$ 12]和較弱的(3,6,11)[53 $\bar{3}$]. 图 7(c)是样品 F_1-A 在 314°C 退火 60 分钟后的(111)和(100)极图,从金相观察中証明,样品已接近 100% 再結晶. 这时 (112)[11 $\bar{1}$]、(110)[001] 和

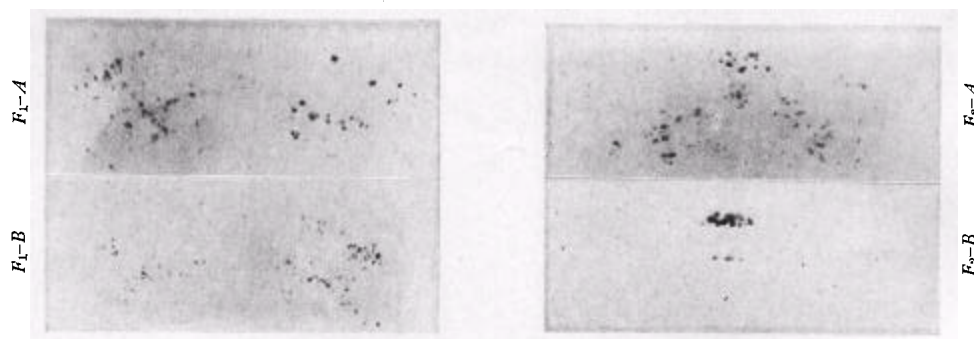


图5 样品 F_1-A , F_1-B 和 F_2-A , F_2-B 在 900°C 退火 30 分钟后的掠射照片

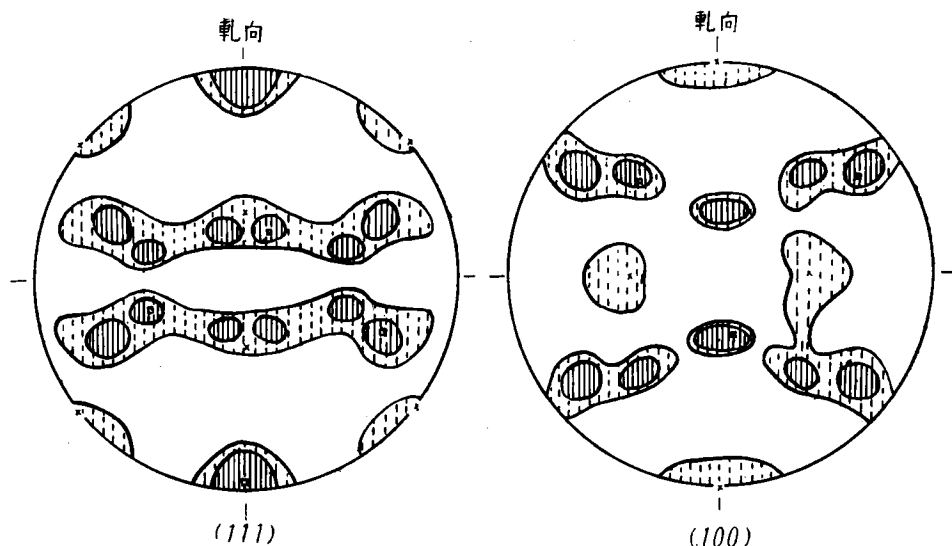


图6 样品 F_1-B 在 900°C 退火 30 分钟后的(111)和(100)极图

□——(236)[665]; ×——(110)[001]

(110)[$\bar{1}12$]都成了较强的再结晶组织。

图8是样品 F_2-A 在 184°C 等温退火过程中组织的变化情况。图8(a), (b)是样品在 184°C 退火 50 分钟后测出的再结晶部分和未再结晶部分的(111)和(100)极图, 这时已再结晶的部分约占 45%。从已再结晶的极图中[图8(a)]可以看到, 再结晶组织比较散漫, 唯有(100)[001]组织较强, 这时未再结晶的取向主要是(110)[$\bar{1}12$]和较弱的(3, 6, 11)[533]。样品在 184°C 退火 180 分钟后, 这时已再结晶的部分约占 95%, 从再结晶的(111)和(100)极图中[图8(c)], 可以看到除了(100)[001]组织外, 与(3, 6, 11)[533]加工组织接近的(326)[634]也成了最强的再结晶组织, 而与加工组织(110)[$\bar{1}12$]、(112)[11 $\bar{1}$]取向相同的再结晶组织非常弱, 这和 F_1-A 样品的情况不同。这时未再结晶的取向是(110)[$\bar{1}12$]。

从显微组织中也可看到样品 F_1-A 和 F_2-A 再结晶过程的差别。图9(a), (b)分别是样品 F_2-A 在 200°C 退火 1 分钟, 和样品 F_1-A 在 320°C 退火 3 分钟后的金相照片, 这时它们的再结晶百分比相接近($\sim 8\%$)。从照片中可以看到两者之间的再结晶晶粒分布与大

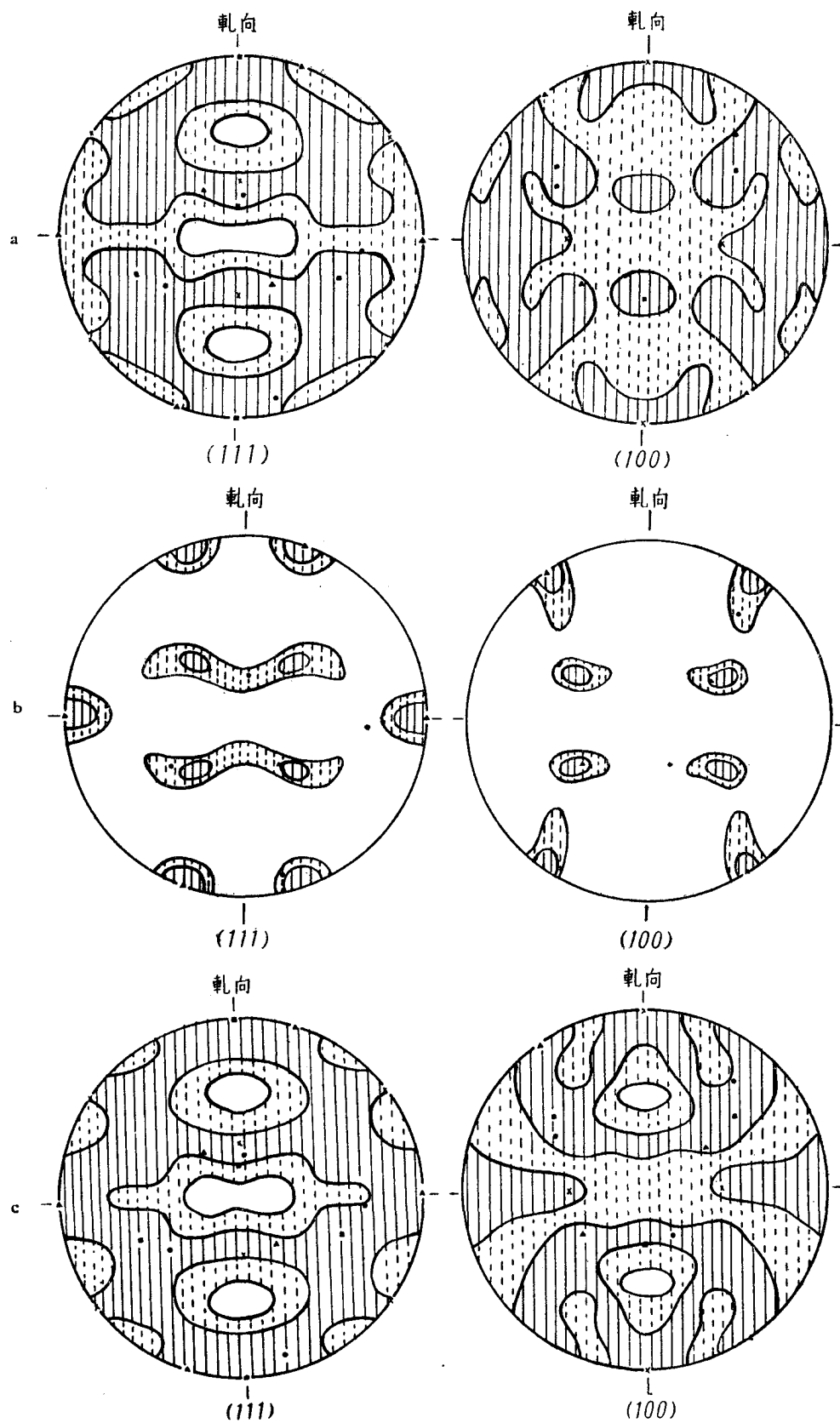


图7 样品 F_{1-A} 在 314°C 等温退火时的(111)和(100)极图
 (a)退火 23 分钟后已再结晶部分的极图; (b)退火 23 分钟后未再结晶部分的极图;
 (c)退火 60 分钟后已再结晶的极图

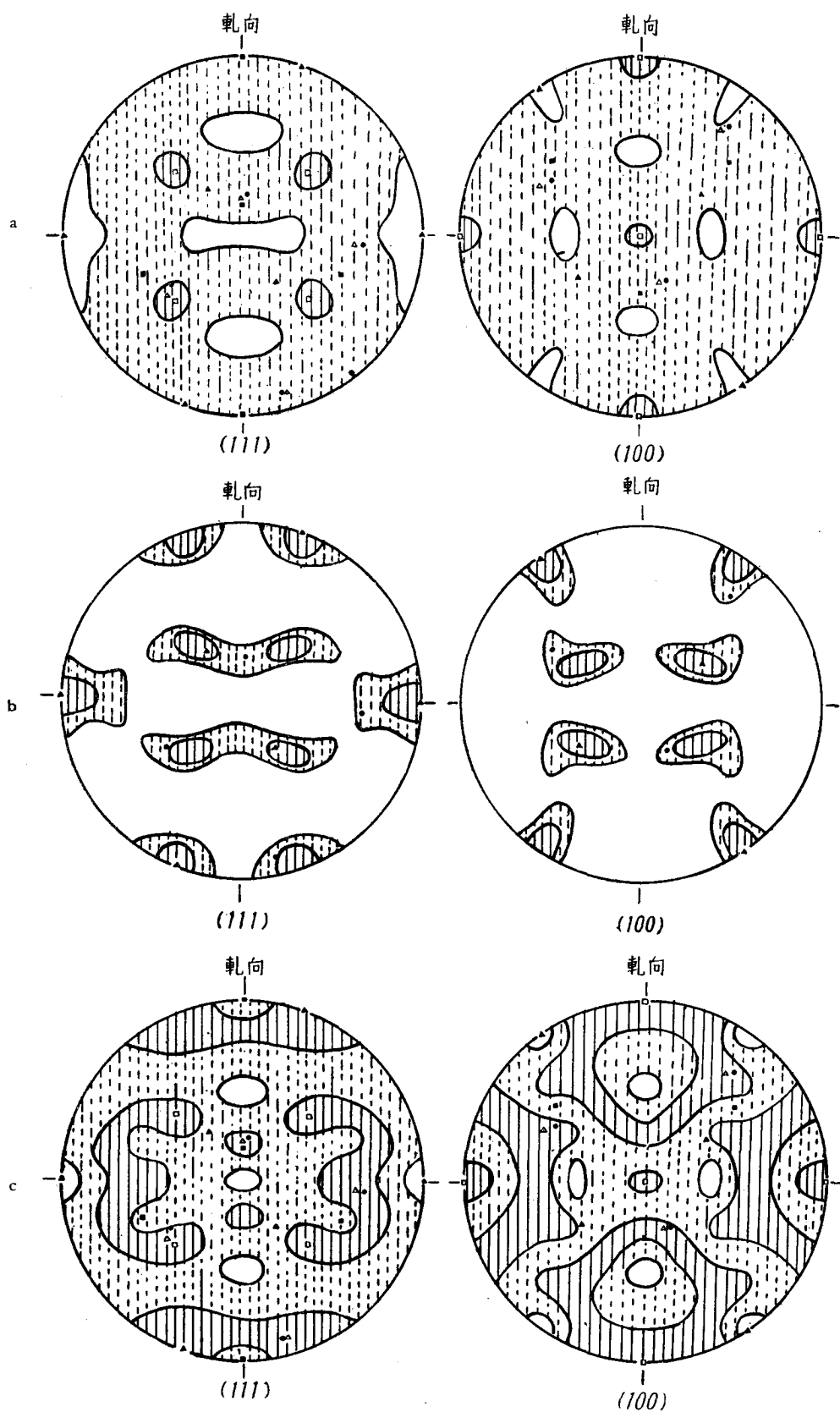


图8 样品 F_2-A 在 184°C 等温退火过程中的(111)和(100)极图

(a)退火 50 分钟后已再结晶部分的极图; (b)退火 50 分钟后未再结晶部分的极图;

(c)退火 180 分钟后已再结晶部分的极图

▲——(110)[$\bar{1}12$]; ■——(112)[$\bar{1}1\bar{1}$]; ●——(3, 6, 11)[53 $\bar{3}$]; □——(100)[001];
x——(110)[001]; △——(326)[63 $\bar{4}$]

小是不同的,在样品 F_2-A 中,晶核較少,晶粒較大. 用X光研究后,証明这时已再結晶的晶粒絕大部分都是立方取向. 在样品 F_1-A 中,晶核較多,晶粒也小,这时再結晶晶粒的取向也比較分散. 这說明再結晶生核速率和生长速率在两种样品之間是不同的. 在再結晶繼續发展后,两种样品間的差別依然很显著. 样品 F_2-A 的再結晶部分,常常成条带状分布在冷加工的基体間,当从平行于軋向的截面观察时,尤为显著[图9(c)]. 而样品 F_1-A 再結晶部分則分布比較均匀[图9(d)].

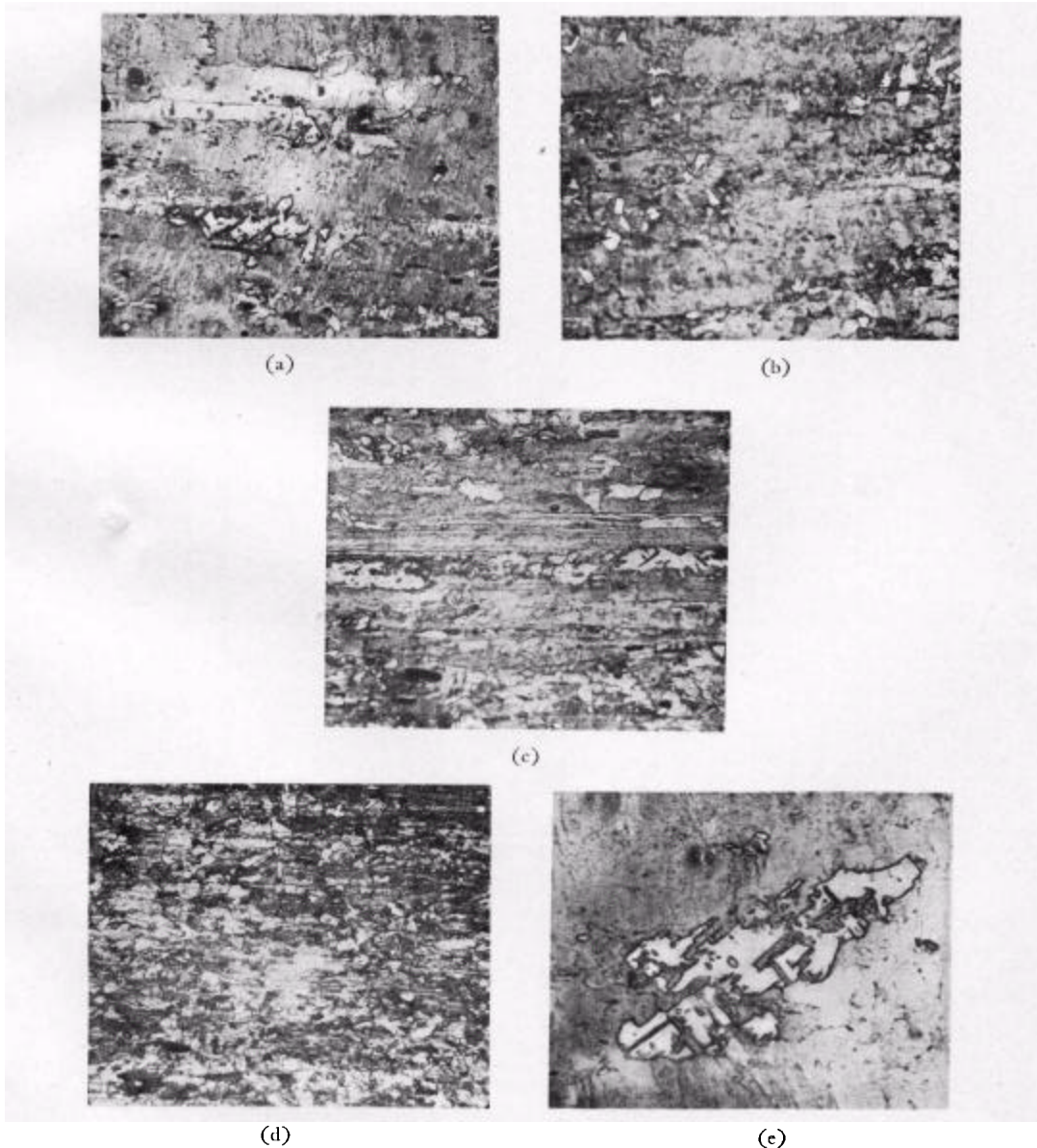


图9 样品 F_1-A 和 F_2-A 等溫退火后的显微組織照片(→軋向)

(a) F_2-A 200°C 退火 1 分鐘($\times 300$); (b) F_1-A 320°C 退火 3 分鐘, ($\times 300$); (c) F_2-A 200°C 退火 5 分鐘($\times 300$); (d) F_1-A 320°C 退火 5 分鐘($\times 300$); (e) F_2-A 200°C 退火 1 分鐘($\times 600$)[(a), (b), (e)是从样品軋面观察; (c), (d)是从平行于軋向的截面观察]

图 9(e) 是 F_2-A 在 200°C 退火 1 分钟后, 从轧面观察时立方取向晶粒的情况。再结晶立方晶粒与加工基体间存在着极不规则的界面, 与一般取向的再结晶晶粒不同。这可能是因为立方晶粒沿着某些方向的生长速度特别快的缘故, 从样品的轧面以及平行和垂直于轧向的两个截面观察后, 证明沿着立方取向晶粒的 $\langle 111 \rangle$ 方向, 晶粒的生长速度比较快。

样品 F_1-A 和 F_2-A 的再结晶激活能

图 10 是样品等温退火后的硬度下降百分数, 和用金相方法测定的再结晶百分比之间的关系。

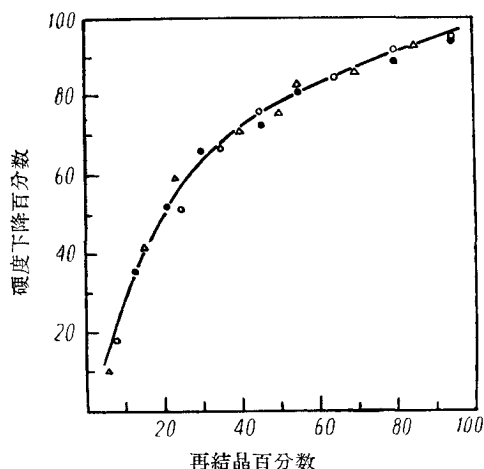


图 10 硬度下降百分数与再结晶百分比间的关系

从样品 F_1-A 和 F_2-A 在三个不同温度退火后测得的结果, 分别用不同符号表示在图中。硬度下降百分数与再结晶百分比之间, 并不象过去所报导的成直线关系^[2,8]。在再结晶过程的前半期, 硬度下降较快, 这与 Perryman^[9] 在铝中得到的结果有些相似, 但还不如铝中那样显著。这可能与位错攀移而引起未再结晶部分的力学性质(硬度)的回复有关。当纯铜在较低温度(如 Cook 等^[8]在 18°C 退火, Phillips 等^[2]在 80°C 退火)退火时, 这时不利于位错攀移, 不会引起未再结晶部分的力学性质回复, 因而再结晶百分数和硬度下降百分数之间, 存在着较好的直线关系。而我们在较高的温度(180—300°C)下退火, 这时位错有可能发生攀移, 也就有可能会引起未再结晶部分中力学性质的回复, 而破坏了这种直线关系。Seeger^[10] 曾用铝和铜中层错能的高低, 以及位错攀移的难易, 来解释铝和铜中再结晶百分数和硬度下降百分数之间不同的依赖关系。

图 11 是样品 F_1-A 和 F_2-A 在不同温度退火时的再结晶动力学曲线。由曲线中求得再结晶 50% 时的时间(τ), 用 $\ln \frac{1}{\tau}$ 和 $\frac{1}{T}$ 为坐标, 画出它们之间的关系如图 12, 由图中直线的斜率, 可以求出再结晶 50% 时的激活能。求得的结果: 样品 F_1-A 为 45.8 千卡/克原子, 样品 F_2-A 为 37.6 千卡/克原子。样品 F_1-A 的再结晶激活能和过去在含磷 0.021% 原子经过 95% 冷轧的纯铜中求出的数值相近^[2] (41 千卡/克原子), 样品 F_1-A 中含磷较高, 压下量较小, 可能是激活能偏高的原因。

根据 Avrami 的经验公式^[11],

$$x = 1 - e^{-Bt^k}$$

[该公式给出时间(t)和再结晶部分(x)间的关系, 其中 B 和 K 均为常数。] 计算出的 K 值, 在样品 F_1-A 中, 随着退火温度不同, K 值在 3.4 到 2.5 之间变化, 退火温度高时, K 值偏高, 退火温度低时, K 值也偏低。在 F_2-A 中, K 值在 1.3 到 0.8 之间变化。从金相观察中, 可以判断出样品 F_1-A 和 F_2-A 再结晶生核速率与生长速率是不同的, 因此, K 值之间的差别, 也就可以理解了。

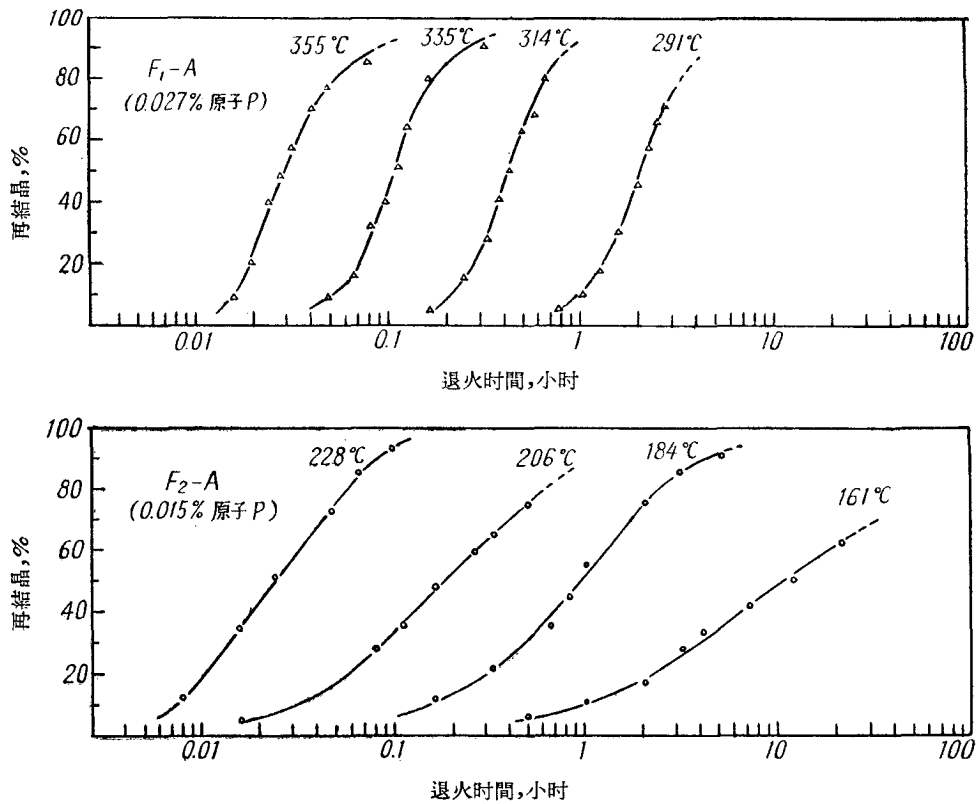


图 11 样品 F_1-A 和 F_2-A 在不同溫度等溫退火时的再結晶动力学曲线

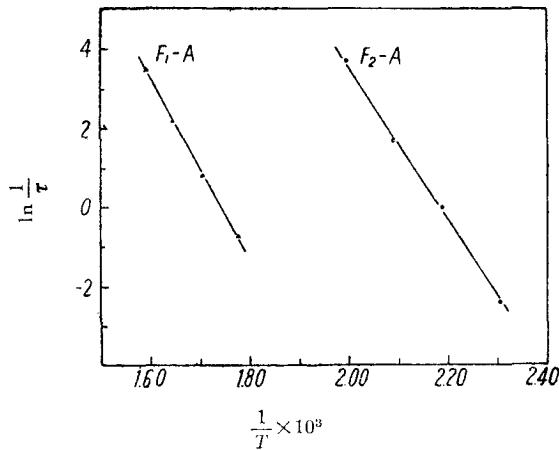


图 12 样品 F_1-A 和 F_2-A 退火溫度(T)和再結晶 50% 时的時間(τ)之間的关系

結 果 討 論

多晶銅經過冷轧后,形成了三种較強的加工織构: $(110)[\bar{1}12]$ 、 $(3,6,11)[53\bar{3}]$ 、 $(112)[11\bar{1}]$, 和二种較弱的加工織构: $(100)[001]$ 、 $(110)[001]$. 根据从理論上計算的結果^[12], 它們之間相对穩定性的排列次序應該是 $(110)[\bar{1}12]$ 、 $(112)[11\bar{1}]$ 、 $(100)[001]$ 和 (110)

[001]. 而(3, 6, 11)[53 $\bar{3}$]織构, 根据我們过去的考虑^[6], 它是从(110)[$\bar{1}12$]过渡到(112)[11 $\bar{1}$]織构的一种过渡性織构, 或称为(110)[$\bar{1}12$]和(112)[11 $\bar{1}$]的“共生織构”, 这种織构是连接(110)[$\bar{1}12$]和(112)[11 $\bar{1}$]两种織构的紐带, 它的相对稳定性可能界于(110)[$\bar{1}12$]和(112)[11 $\bar{1}$]織构之間. 这三种較强的加工織构, 在退火过程中, 再結晶能力不同, 其中(112)[11 $\bar{1}$]加工織构, 在退火过程中, 首先发生再結晶, (3, 6, 11)[53 $\bar{3}$]加工織构次之, (110)[$\bar{1}12$]加工織构最不易发生再結晶, 在再結晶过程的后期才逐渐消失. 这种再結晶能力不同的排列次序, 和用銅单晶体研究得到的結果是一致的^[13], 它和加工織构相对稳定性的排列次序正好相反, 最稳定的加工織构是最不容易发生再結晶. 这种規律, 在体心立方结构的鉄硅合金中^[14]也同样存在. 这种再結晶能力的差别, 可能是由于冷加工后的儲能在这几种加工織构間, 也就是变形后組織结构中的一些微小区域間, 不均匀分配的结果. 換句話說, 就是位錯密度不同的緣故. 在(110)[$\bar{1}12$]取向的微小区域內, 可能是位錯密度較低的区域. 位錯密度在不同取向的織构間的不同分布, 显然和該种取向在軋制变形时的稳定度有关.

样品 F_1-A 和 F_2-A 的再結晶織构, 虽然因磷存在于銅中的形式不同而有差别, 但形成的再結晶織构都与加工織构中的某一取向接近, 并与主要的加工織构間存在着沿 $\langle 111 \rangle$ 相差 $20-45^\circ$ 的几何关系. 在样品 F_2-A 中, (100)[001]取向的晶粒, 在退火过程中領先发生再結晶, 由于加工織构(3, 6, 11)[53 $\bar{3}$]取向, 与(100)[001]取向間, 存在着沿 $\langle 111 \rangle$ 相差 $\sim 45^\circ$ 的几何关系^[6], 这种取向关系, 有利于(100)[001]晶粒的生长, 因而再結晶立方織构得到了較快的发展. 从金相中观察到立方晶粒沿着 $\langle 111 \rangle$ 方向生长速度較快, 也証实了这一点. 再結晶織构(326)[63 $\bar{4}$]与加工織构(110)[$\bar{1}12$]取向間, 也存在着沿 $\langle 111 \rangle$ 相差 $\sim 25^\circ$ 的几何关系(如图 13 所示), 这也提供了(326)[63 $\bar{4}$]取向晶粒生长的有利条件, 因

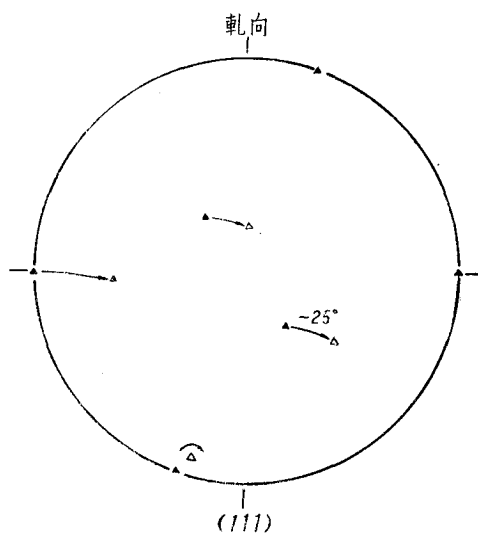


图 13 (326)[63 $\bar{4}$]和(110)[$\bar{1}12$]取向間几何关系的(111)极图

Δ——(326)[63 $\bar{4}$];
▲——(110)[$\bar{1}12$]

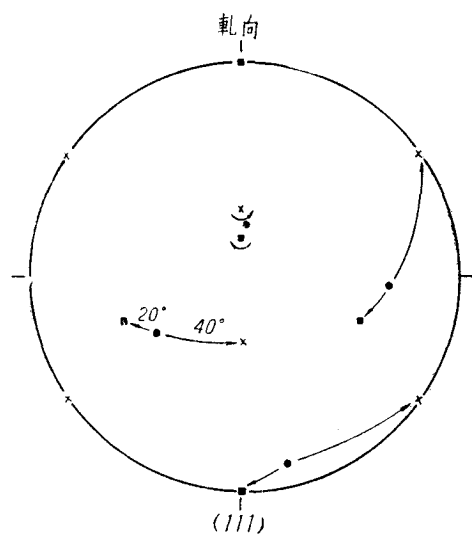


图 14 (112)[11 $\bar{1}$], (110)[001]和(3, 6, 11)[53 $\bar{3}$]取向間几何关系的(111)极图

■——(112)[11 $\bar{1}$]; x——(110)[001];
●——(3, 6, 11)[53 $\bar{3}$]

而样品 F_2-A 在 184°C 等温退火时,随着 $(110)[\bar{1}12]$ 加工織构的消失,观察到 $(326)[63\bar{4}]$ 再結晶織构增強的結果[图 8(c)].

样品 F_1-A 中,再結晶織构 $(112)[11\bar{1}]$ 和 $(110)[001]$ 取向与加工織构 $(3,6,11)[53\bar{3}]$ 取向間,有着沿 $\langle 111 \rangle$ 相差 $\sim 20^\circ$ 和 $\sim 40^\circ$ 的几何关系(如图 14 所示).当 $(112)[11\bar{1}]$ 和 $(110)[001]$ 加工織构通过同位再結晶,得到 $(112)[11\bar{1}]$ 和 $(110)[001]$ 取向的再結晶晶粒后($(112)[11\bar{1}]$ 加工織构在再結晶过程中,較早地发生再結晶),这种取向关系,也提供了再結晶晶粒生长的有利条件.样品在 314°C 等温退火时,随着 $(110)[\bar{1}12]$ 加工織构的消失, $(110)[\bar{1}12]$ 再結晶織构也跟着增強[图 7(c)],这是一个很明显的同位再結晶过程.当退火温度提高,晶粒长大后, $(110)[\bar{1}12]$ 再結晶織构即减弱,并逐渐消失[图 4(b),(c)],这可能和 $(110)[\bar{1}12]$ 再結晶織构在再結晶后期形成,晶粒尺寸較小的原因有关.这种现象和 Избранов 等人在研究矽鋼快速加热时,再結晶織构的变化相似^[15],他們观察到刚再結晶时,再結晶織构和加工織构相似,当晶粒长大后,才轉变成一般退火条件下所得到的再結晶織构.

从以上結果来看,在这种情况下,再結晶織构的形成,可能是同位再結晶和选择性长大的結果.不过,主要还在于获得一定取向的再結晶晶核,而后,晶核与加工織构取向間有利的关系,促进了晶粒的生长,对再結晶織构的形成,起了帮助的作用.利用电子显微鏡衍衬法(diffraction contrast method)和电子衍射技术,直接观察变形后的金属,在退火过程中組織結構的变化,将有助于对这問題的进一步了解.

0.027% 原子的磷溶解在銅中,大大提高了再結晶温度,增加了再結晶激活能,改变了再結晶織构的取向,完全阻止了再結晶立方織构的形成.微量磷原子能产生这样巨大的影响,必然和磷原子在固溶体中不均匀的分布有关,很可能由于磷原子沉积在位錯中,阻碍了位錯的移动,因而提高了再結晶温度,增加了再結晶激活能.不同杂质对純銅再結晶温度的影响程度也不同^[3],这可能取决于杂质原子的电子壳层結構,和原子尺寸因素,因而影响到杂质原子是否倾向于沉积于位錯中,以及沉积以后,对阻碍位錯移动能力的大小.为了了解杂质对純銅再結晶的影响,研究微量杂质对物理性能的影响,将会有所帮助.

微量杂质对純銅再結晶織构的影响,并不能和对再結晶温度、再結晶激活能的影响等同看待.加入 0.027% 原子的銀,对純銅再結晶温度和再結晶激活能的影响,比加入相似量的磷原子的影响更大^[2],但并不阻止立方織构形成.这些問題,都还有待进一步的研究.

結 論

1. 0.027% 原子的磷溶解在純銅中,大大提高了再結晶温度,增加了再結晶激活能,并阻止了立方織构形成.但磷以氧化磷状态存在于純銅中时,对以上几方面的影响就不明显,而接近于一般純銅的再結晶行为.

2. 0.027% 原子的磷溶解在銅中,对加工織构並沒有显著影响,主要加工織构仍为 $(110)[\bar{1}12]$ 、 $(112)[11\bar{1}]$ 和与其共生的 $(3,6,11)[53\bar{3}]$,另外还有較弱的 $(100)[001]$ 和 $(110)[001]$.

3. 不同取向的加工織构,再結晶能力也不同.在再結晶过程中, $(112)[11\bar{1}]$ 加工織构首先消失, $(3,6,11)[53\bar{3}]$ 加工織构次之, $(110)[\bar{1}12]$ 加工織构最稳定,在再結晶后期,

才逐渐消失。

4. 0.027% 原子的磷溶解在铜中,改变了再结晶组织,在 900°C 退火后,样品 F_1-A 的再结晶组织是 $(112)[11\bar{1}] + (110)[001]$, 样品 F_1-B 是 $(236)[66\bar{5}] + (110)[001]$. 铜中磷以氧化磷存在时,在 900°C 退火后,样品 F_2-A 的再结晶组织是 $(326)[63\bar{4}] + (100)[001]$, F_2-B 的再结晶组织是 $(100)[001]$.

5. 所有样品中的再结晶组织都与加工组织的某种取向相同或接近,并且与主要的加工组织间存在着沿 $\langle 111 \rangle$ 相差 20—45° 的几何关系. 在这种情况下,同位再结晶和选择性长大可能是再结晶组织形成的过程.

参 考 文 献

- [1] Yen, M. K. (颜鸣皋), *Trans. A.I.M.E.*, **185** (1949), 57.
- [2] Phillips, V. A. and Phillips, A., *J. Inst. Met.*, **81** (1952—53), 185.
- [3] Smart, S. and Smith, A. A., *Trans. A.I.M.E.*, **147** (1942), 48; **152** (1943), 103; **166** (1946), 144.
- [4] Blade, J. C., Clare, J. W. H. and Lamb, H. J., *J. Inst. Met.*, **88** (1959—60), 365.
- [5] Olsen, K. M., *Trans. A. S. M.*, **52** (1960), 545.
- [6] 颜鸣皋、周邦新, 物理学报, **14** (1958), 121.
- [7] Richman, R. H. and Liu, Y. C. (刘有照), *Trans. A.I.M.E.*, **221** (1961), 720.
- [8] Cook, M. and Richard, T. L., *J. Inst. Met.*, **73** (1947), 1.
- [9] Perryman, E. C. W., *Trans. A.I.M.E.*, **203** (1955), 1053.
- [10] Seeger, A., 晶体的范性及其理论(张宏图译), 科学出版社, 1963, 275—277 页.
- [11] Burke, J. E. and Turnbull, D., *Progress in Metal Physics*, **3** (1952), 223—232.
- [12] 颜鸣皋, 北京工业学院院报, **1** (1956), 1.
- [13] Hibbard, W. R. and Tully, W. R., *Trans. A.I.M.E.*, **221** (1961), 336.
- [14] 陈能宽、刘长祿, 金属学报, **3** (1958), 30.
- [15] Избранов, П. Д., Павлов, В. А. и Родичин, Н. М., *Ф.М.М.*, **8** (1959), 434.

THE EFFECT OF PHOSPHOROUS ON THE RECRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF COLD-ROLLED COPPER STRIPS

CHOU PANG-HSIN YEN MING-KAO

ABSTRACT

The effect of small amounts of phosphorous on the recrystallization of cold-rolled (89—95.7%) copper strips was studied. It was found that phosphorous, which was mainly in solid solution with copper, greatly raised the recrystallization temperature, increased the activation energy of recrystallization and also changed the recrystallization texture by annihilating the formation of cubic texture. Phosphorous, which existed mostly in the oxidized form, however, showed no pronounced effect on the recrystallization behaviour of cold-rolled copper strips.

The recrystallization textures of copper strips under different rolling and annealing conditions, resembled the original deformation textures and/or kept a geometric relationship which may be described as a rotation of 20—45° about a common $\langle 111 \rangle$ axis.

Results obtained from metallographic and X-ray diffraction studies indicated that the development of the recrystallization texture may be suggested as a process of "recrystallization *in situ*" and a process of selective growth.