

文章编号: 1004- 0609(1999)04- 0774- 05

钽丝的拉拔及退火织构^①

张新明¹ 张少睿¹ 周卓平¹ 舒永春²

(1. 中南工业大学 材料系, 长沙 410083; 2. 宁夏 905 厂, 石嘴山 753000)

摘要: 对不同拉拔变形程度及不同温度退火后的钽丝织构, 借助极图与现代 ODF 分析术进行了研究。结果表明钽丝的拉拔织构主要聚集在 α 取向线上, 形成 $\langle 110 \rangle$ 丝织构, 织构组分主要有 $\{441\} \langle 110 \rangle$, $\{332\} \langle 110 \rangle$, $\{334\} \langle 110 \rangle$ 及 $\{115\} \langle 110 \rangle$ 。丝织构的形成与发展的主要特征可用 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 位错滑移和轴对称变形的 Taylor 完全限制模型进行解释。两种不同减面率的钽丝具有明显不同的退火织构组分。77% 冷拉减面率的钽丝退火后具有与拉拔丝基本相同的织构组分, 钽丝发生了原位再结晶。90% 冷拉减面率的钽丝低温退火后产生同样的效果, 然而经高温退火后出现新的织构组分 $\{111\} \langle 110 \rangle$ 和 $\{111\} \langle 112 \rangle$ 随退火温度的升高而增强, 其形成由定向长大机制控制。

关键词: 钽丝; 拉拔; 退火; 织构; 电容器

中图分类号: TG356

文献标识码: A

钽电解电容器的钽丝引线是承担电子传导作用的关键构件。钽丝的力学性能与电性能及其晶体取向的分布密切相关。拉拔及退火是钽丝生产中的重要工序。因此, 探明钽丝的拉拔变形和退火织构与生产工艺的关系具有重要的意义。本文研究了 $d1.09 \text{ mm}$ 与 $d0.72 \text{ mm}$ 两种不同规格丝及其经不同温度退火后的织构, 可为探求丝的拉拔形变及再结晶退火机理、控制成品的性能与质量提供依据。

1 实验内容及检测方法

将 $d2.3 \text{ mm}$ 软态钽丝经冷拉塑性变形后(减面率分别为 77% 和 90%), 在不同温度 ($1150 \text{ }^\circ\text{C}$, $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1360 \text{ }^\circ\text{C}$) 经 1h 真空退火。

极图测定在德国亚琛工业大学 Lü II X-Ray 衍射自动检测仪上进行。织构检测样品中的钽丝沿拉伸方向紧密平行排列, 并研磨至丝轴心处, 样品尺寸为 $14 \text{ mm} \times 24 \text{ mm}$ 。样品在测试

前用 $\text{HF} + \text{HNO}_3$ 腐蚀, 以消除研磨层对织构的影响。织构检测采用 Mo 靶材料 (MoK_α 辐射), 测试电压 $V = 35 \text{ kV}$, 电流 $I = 28 \text{ mA}$ 。

每个样品均测定 4 个不完整极图 $\{110\}$, $\{200\}$, $\{211\}$ 和 $\{301\}$ ($\alpha = 5 \sim 85^\circ$)。采用 Bunge 的球函数级数展开法^[1] 得到实验(或简化)三维取向分布函数(ODF)。为消除鬼峰现象^[2], 补上级数的奇数项, 得到完整 ODF, 采用了织构组分高斯函数拟合法^[3]。

钽属于 bcc 金属, 根据完整的 ODF, 文中给出了不同减面率钽丝及其经不同温度退火后 α 及 ν 取向线上取向密度的变化。本文采用米勒指数 $\{hkl\} \langle uvw \rangle$ 表示织构, $\langle uvw \rangle$ 平行于丝的轴向。因为丝细, $\{hkl\}$ 可近似视为沿径向。

2 实验结果

图 1 为减面率 77% 的钽丝以及分别在 1150 , 1250 和 $1360 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后钽丝 ODF 相应

① 博士点基金(No. 97051136)和宁夏有色金属冶炼厂国家九五攻关项目资助

收稿日期: 1999- 01- 02; 修回日期: 1999- 04- 30

张新明(1946-), 男, 53, 教授, 博导

的 α 与 γ 取向线分析图。可见: 77% 变形钼丝的织构主要聚集于 α 取向线上的 $\{441\} \langle 110 \rangle$, $\{332\} \langle 110 \rangle$, $\{334\} \langle 110 \rangle$ 和 $\{115\} \langle 110 \rangle$ 周围; 在 γ 取向线上基本没有形成择优取向分布。经 1150 °C 退火后, $\{441\} \langle 110 \rangle$ 及 $\{115\} \langle 110 \rangle$ 的取向密度 $f(g)$ 增强, 其余取向的 $f(g)$ 减弱; 经 1250 °C 退火后, $\{441\} \langle 110 \rangle$ 与 $\{332\} \langle 110 \rangle$ 及 $\{334\} \langle 110 \rangle$ 的取向密度增强, $\{115\} \langle 110 \rangle$ 的 $f(g)$ 减弱, 且丝织构开始向 γ 取向线的 $\{111\} \langle 110 \rangle$ 附近聚集。经 1360 °C 退火后, $\{441\} \langle 110 \rangle$ 与 $\{332\} \langle 110 \rangle$ 取向密度均降低, 而 $\{334\} \langle 110 \rangle$ 与 $\{115\} \langle 110 \rangle$ 取向增强; 在 γ 取向线上, 晶体取向已向 $\{111\} \langle 112 \rangle$ 附件聚集, 其 $f(g)$ 有所增强。

α 取向线流向 $\{441\} \langle 110 \rangle$ 等四个峰。其细丝经 1150 °C 退火, 晶向开始向 γ 取向线上的 $\{111\} \langle 110 \rangle$ 附近聚集。随退火温度的升高, $\{332\} \langle 110 \rangle$ 与 $\{441\} \langle 110 \rangle$ 及 $\{115\} \langle 110 \rangle$ 的取向密度降低, 而 $\{111\} \langle 110 \rangle$ 的 $f(g)$ 升高。晶向沿 γ 取向线主要流向 $\{111\} \langle 110 \rangle$ 。

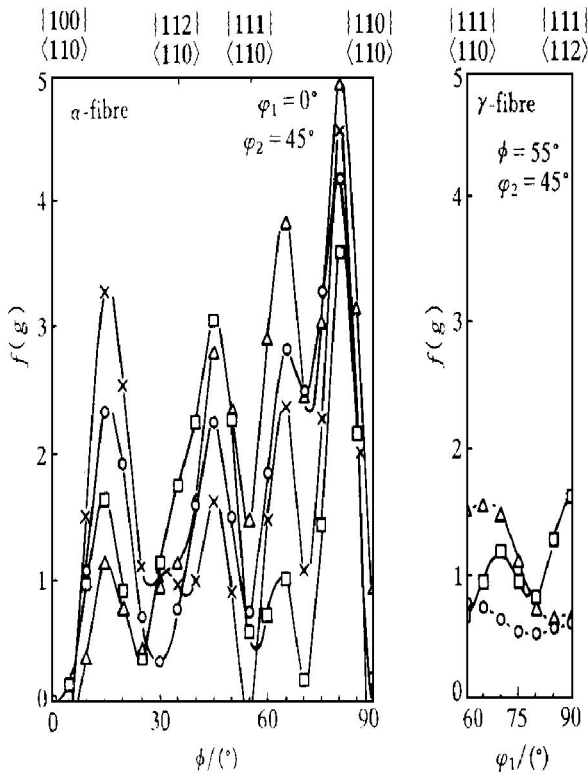


图 1 减面率 77% 硬态丝及其退火丝织构的 α 及 γ 取向线分析

Fig. 1 α , γ -fibre of 77% area reduction and annealing wires

○—77%; ×—77% + 1150 °C;

△—77% + 1250 °C; □—77% + 1360 °C

图 2 为减面率 90% 硬态丝以及分别经 1150, 1250 和 1360 °C 退火 ODF 相应的 α 与 γ 取向线分析图。可以看出, 减面率 90% 钼丝的晶体取向也主要聚集于 α 取向线附件, 并沿

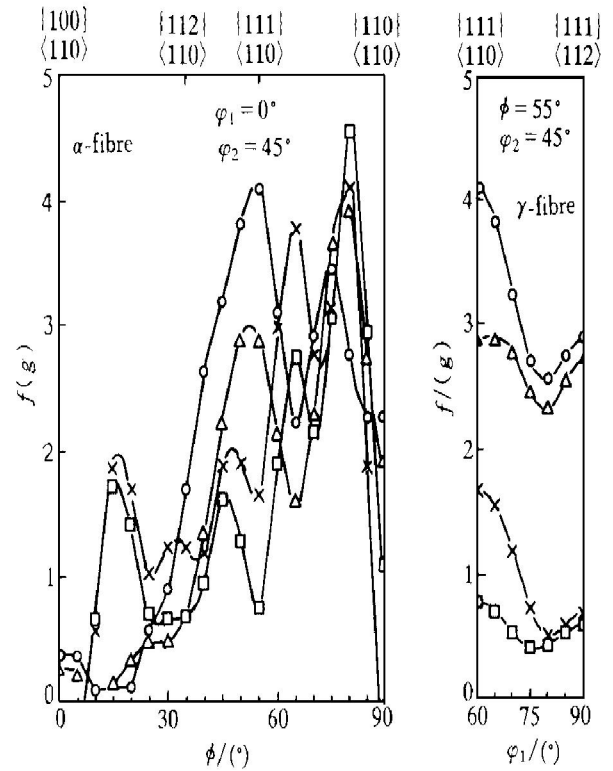


图 2 减面率 90% 硬态丝及其退火丝织构的 α 及 γ 取向线分析

Fig. 2 α , γ -fibre of 90% area reduction and annealing wires

○—90%; ×—90% + 1150 °C;

△—90% + 1250 °C; □—90% + 1360 °C

由以上分析可知, 钼丝经拉拔塑性变形后, 晶粒取向主要沿 α 取向线分布, 聚集在 $\{441\} \langle 110 \rangle$, $\{332\} \langle 110 \rangle$, $\{334\} \langle 110 \rangle$ 及 $\{115\} \langle 110 \rangle$ 附近, 形成主要沿轴线方向分布的 $\langle 110 \rangle$ 取向, 且随着变形程度的增加, $\langle 110 \rangle$ 取向增强。经拉拔变形后的钼丝再经不同温度退火后, 晶粒基本仍聚集在上述前三个取向附近, $\{115\} \langle 110 \rangle$ 取向在高温退火后 (1360 °C) 已基本消失。随退火温度的升高, 粗丝中的织构沿 γ 取向线略有增强, 但细丝中的织构较显著地增强, 并逐渐聚集于 $\{111\} \langle 110 \rangle$ 取向峰附近。

3 讨论

3.1 拉拔织构

体心立方金属的层错能均很高，约为 $400 \sim 1000 \text{ mJ/m}^2$ ^[4]，故体心立方金属的塑性变形基本上是通过位错的滑移与交滑移实现的。工业纯钽室温塑性变形的滑移系主要是 $\{110\} \langle 111 \rangle$ ^[5]。虽然滑移是在分解切应力达到临界分切应力上的滑移系上进行，但多晶体内晶粒的塑性变形会受到近邻晶粒取向及变形状态的影响，而相互制约。各晶粒在拉拔时，应力促使滑移方向向拉拔轴向转动，而晶体转动最终稳定在与滑移面对称的位置上，可得到体心立方金属拉拔稳定取向为 $\langle 110 \rangle$ 轴向。

采用泰勒模型的应变完全约束模型来模拟拉拔塑性变形的织构形成，也可得到同样的结果。假设多晶体内各晶粒应变率张量 $d\epsilon_{ij}^g$ 都与样品的宏观应变率 $d\epsilon_{ij}^s$ 一致，根据轴对称变形的特点(即轴向伸长，径向、周向同样压缩，其余应变率分量为 0)有：

$$d\epsilon_{ij}^g = d\epsilon_{ij}^s = \begin{vmatrix} d\epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}d\epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2}d\epsilon_{11} \end{vmatrix} \quad (1)$$

设开始模拟时未变形多晶体内无织构，将其取向空间划分成若干个均匀分布的小区，每一个小区内取其正态分布半高宽为 10° ，所有分量等体积，给定模拟变形量，即可得到全体带有新取向的正态分布组分，叠加计算出取向分布函数，即可得到模拟的丝织构。图 3 为模拟减面率 $\varphi = 86\%$ 的 ODF 图。由图可见，体心立方金属在 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 滑移系作用下，晶体主要转向 $\langle 110 \rangle$ 取向，并且主要集中于 α 取向线上。但理论计算中，晶粒较快地转向了 $\langle 110 \rangle$ 取向，且呈现出强 $\langle 110 \rangle$ 丝织构，而实验结果表明并非如此快。由于泰勒模型过于简化(不考虑应力的连续性)只能给出实际拉拔织构的主要特征，而多晶体内各晶粒的实际变形则相当复杂，且在变形过程中多晶体应同时保持应有的

应变应力相容性，采用简化模型造成计算的晶粒取向密度与实际拉拔过程有差距，模型计算出的取向密度 $f(g)$ 值高于实际值。模型中也未考虑可能的 $\{112\} \langle 111 \rangle$ 与 $\{123\} \langle 111 \rangle$ 滑移系及加工硬化等因素的作用，而且钽丝中晶界上的少量杂质也可能产生阻碍晶粒转动的作用，这些情况均可能造成理论值高于实验值。

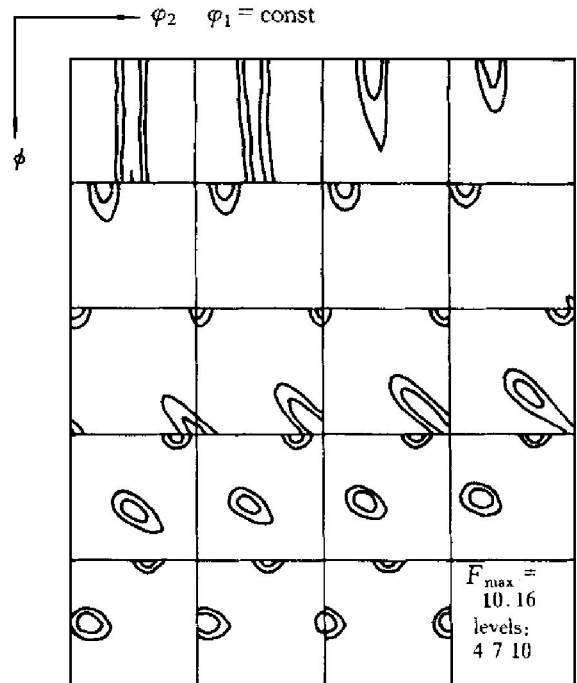


图 3 泰勒模型模拟的体心立方金属拉拔织构的 ODF 图

Fig. 3 Simulation according to Taylor model for bcc drawing textures

从织构形成或织构组分稳定性的角度来看，取向空间中对应于理想取向 $g(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ 的织构组分保持稳定的充要条件为

$$g = (\varphi_1, \phi, \varphi_2) = 0 \quad (f/f)_g > 0 \quad (2)$$

式(2)中 g 为晶粒相对于宏观试样坐标轴的点阵旋转率，若 $\varphi_i = 0$ ，则晶粒沿坐标轴没有转动，即其取向角不变； $\varphi_i > 0$ ，则晶粒朝坐标轴正向转动； $\varphi_i < 0$ ，则晶粒朝坐标轴反向转动。 $(f/f)_g$ 为取向 g 的 $f(g)$ 相对变化率。满足式(2)则表示该取向无点阵旋转，且其附近的取向密度是增加的，即为稳定取向。反之为不稳定取向，意味着该织构组分在拉拔过程中会逐渐减弱，甚至消失。计算表明：钽丝拉拔过程中 $\{441\} \langle 111 \rangle$ ， $\{334\} \langle 110 \rangle$ ， $\{332\} \langle 110 \rangle$ 和

{115} <110>为稳定取向, 而{110} <001>与{111} <112>为不稳定取向。这些取向的旋转率 \dot{g} 及 $(\dot{f}/f)_g$ 值如表1。

研究表明^[6,7], 由于工艺条件(模角、润滑、温度、延伸系数等)不同, 虽然丝的表面与中心的织构存在差别, 但本文研究的钼丝细, 丝中织构的这种差别可以忽略。

表1 拉拔过程中 bcc 金属主要取向的旋转率及其 $f(g)$ 的相对变化率

Table 1 Rotation rate and $(\dot{f}/f)_g$ value of the main orientation in bcc drawing

Orientation	φ_1	φ	φ_2	$(\dot{f}/f)_g$
{441} <110>	0	0	0	2.27
{334} <110>	0	0	0	2.27
{332} <110>	0	0	0	2.27
{115} <110>	0	0	0	2.27
{110} <001>	0	0	0	-3.00
{111} <112>	0	0.29	0	-1.37

3.2 退火织构

粗丝和细丝的退火织构存在较大的差别。粗丝中的主要退火织构组分与拉拔形变织构基本相同, 为{441} <110>, {332} <110>, {334} <110>和{115} <110>。低温退火后{332} <110>与{334} <110>组分变弱, 而{441} <110>与{115} <110>组分变强; 但高温退火后, {334} <110>与{115} <110>两组分变得很弱, 而其余两组分很强, 且{111} <112>变得较强。中等变形程度的钼丝在退火过程中只有类似形变织构组分的强弱变化, 没有发现新的退火织构组分。钼丝发生了原位再结晶^[8], 但细丝的退火织构与此有较大的不同。低温退火后, 虽然织构组分也由{441} <110>, {332} <110>, {334} <110>和{115} <110>组成, 但后两个组分的 φ 角都增加约 2.5° 。高温退火后(1250°C , 1360°C), 在 α 骨骼线上{334} <110>与{115} <110>基本消失, {111} <110>变得很强; 但组分~ {332} <110>增强, 而~ {441} <110>变弱, 两个取向之间存在较好的~ 27° <110>旋转关系。细丝中晶粒的取向密度 $f(g)$ 沿 α 骨骼线比粗丝的强得多(比较图1与图2可看出)。并

且, 沿 α 取向的织构随退火温度升高而增强, 新的织构组分{111} <110>的取向密度增加很快, 而{111} <112>强度增加相对较小(图2)。{111} <110>取向与~ {441} <110>具有 27° <110>旋转关系, {111} <112>与~ {115} <110>取向之间也存在 27° <110>旋转关系^[9]。由此可见高温退火中, 钼丝发生了不连续再结晶, 再结晶织构应主要由定向生长机制控制。

4 结论

(1) 拉拔钼丝中晶粒取向主要集中在 α 取向线上。拉拔织构组分主要有{441} <111>, {334} <110>, {332} <110>和{115} <110>, 其中{441} <111>组分最强。随拉拔变形程度的提高, <110>取向增强。<110>丝织构的形成可由{110} <111>滑移及轴对称变形的 Taylor 完全约束模型解释。

(2) 减面率 77% 退火钼丝及减面率 90% 低温退火钼丝(1150°C)的再结晶织构组分与拉拔形变织构基本相同, 退火过程中没有发现新的织构组分, 钼丝发生原位再结晶; 但减面率 90% 钼丝的高温(1250°C , 1360°C)退火再结晶织构组分主要由{441} <110>, {332} <110>及{111} <110>, {111} <112>构成; 后两个织构组分在退火过程中形成并随温度的升高而变强, 再结晶织构主要由定向长大机制控制。

REFERENCES

- Bunge H J. Texture Analysis in Materials Science. London: Butterworths, 1982: 47.
- Matsuo M, Tani S and Kawasaki K. In: Proc 6th Int Conf On Textures of Materials, ISIJ, Tokyo: 1981, Vol. 2: 1250.
- Lücke K, Pospiech J, Virnich K and Jura J. Acta Met, 1981, 29: 167.
- Waren B E. Prog Metal Phys, 1959, 8: 147.
- Wright S I, Gray G T III and Rollett A D. Metallurgical and Materials Transactions, 1994, 25A: 1025.
- Van Houtte P, Watté P and Aernoudt E. Mater Sci Forum, 1994, 157~ 162: 1881~ 1886.

- 7 Heizmann J J, Montesi T and Vadon A. Mater Sci Forum, 1994, 157~ 162: 701~ 708.
- 8 Raabe D, Schlenkert G, Weisshaupt H and Lücke K. Mater Sci and Tech, 1994, 10: 299.
- 9 Dong NyungLee. Textures of Materials ICOTOM-11, Xi'an: 1996, 1: 503.

Cold drawing and annealing textures of tantalum wires

Zhang Xinming¹, Zhang Shaorui¹, Zhou Zhuoping¹, Shu Yongchun²

1. Department of Materials Science and Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

2. Ningxia 905 Factory, Shizuishan 753000, P. R. China

Abstract: The cold drawing textures of the tantalum wires for different reductions in area and their recrystallization textures at different temperatures were investigated by pole figures and ODF. It was found that the $\langle 110 \rangle$ fiber texture was mainly gathered on the α -fibre and strengthened with the reduction in area; the texture components consisted of $\{441\} \langle 110 \rangle$, $\{332\} \langle 110 \rangle$, $\{334\} \langle 110 \rangle$ and $\{115\} \langle 110 \rangle$, and the component $\{441\} \langle 110 \rangle$ was the strongest, the $\langle 110 \rangle$ fiber texture can be explained by the $\{110\} \langle 111 \rangle$ dislocation-slip. The corresponding simulation carried by using full constraints Taylor model showed a good result compared with the experimental one. There were two types of the annealing textures in two sizes of wires, the annealing of the drawn wires with 77% area reduction at different temperatures basically generated the same textures as their drawn wires had, the texture can be mainly attributed to continuous recrystallization; the same results were found in the annealed wires with 90% area reduction at low temperature. However, in the annealed wires at high temperatures, the new texture $\{111\} \langle 110 \rangle \{111\} \langle 112 \rangle$ was found, the formation of new components can be elucidated in terms of discontinuous recrystallization and the oriented growth.

Key words: texture; capacitor; tantalum wire; drawing; annealing

(编辑 朱忠国)