

多晶纯钴退火组织中的孪晶转变规律研究

晋家兵, 张喜燕, 陈建华, 朱玉涛, 刘 庆

(重庆大学, 重庆 400044)

摘 要: 主要是结合 X 射线衍射 (XRD) 技术以及电子背散射衍射 (EBSD) 技术, 对不同退火温度下的多晶纯钴的退火组织的变化规律展开研究。结果表明: 残留的多晶纯钴面心立方 (fcc) 结构的晶粒内部在退火过程中形成了 $\Sigma 3$ 孪晶界, 而且具有这种特征的晶粒数量随退火温度改变不大, 基本趋于稳定; 同时, 具有密排六方 (hcp) 结构的晶粒内部在退火过程中形成大量的 $71.4\% <11\bar{2}0>$ 特殊晶界。通过分析得知这种晶界形成的原因与 fcc 结构的晶粒中的 $\Sigma 3$ 晶界的形成原因不同, 是由 fcc \rightarrow hcp 马氏体相变导致, 即为相变孪晶。

关键词: 钴; $\Sigma 3$ 孪晶界; 特殊晶界; 相变孪晶

中图分类号: TG146.1+6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0353-05

钴是最重要的有色金属之一, 作为功能件和结构件原材料之一, 广泛应用于近代工业中。然而关于钴的基础理论研究并不深入, 例如, 几十年来都有一个误区, 认为钴的退火组织中的孪晶为六方组织中的 $(10\bar{1}2)$ 孪晶, 但是实际上却还有一部分是在钴的相变即 fcc 结构转化成 hcp 结构过程中形成的孪晶; 同时, 六方组织中所谓的 $(10\bar{1}2)$ 孪晶亦非传统的 86.3° 取相差^[1]。这些基本问题的研究, 有助于加深对钴的组织与结构关系的认识, 对于扩展材料的应用范围和材料的性能, 具有重要的意义。

多晶纯钴在相变温度以上为 fcc 结构, 在室温下以 hcp 结构为主并残留少量 fcc 结构, 退火后组织为两相并存的结构特征。本实验对金属钴在不同温度下进行退火, 并结合 X 射线衍射 (XRD) 技术、电子背散射衍射 (EBSD) 技术等对不同退火温度下的多晶纯钴的退火组织展开研究, 着重探讨论述多晶纯钴退火组织随不同退火温度的变化规律。

1 实 验

主要实验仪器: 日本理学 (Rigaku) 的 D/Max-2500PC 转靶 X 射线衍射仪、FEI Nova 400 场发射扫描电镜以及 TESCAN 公司的 EBSD 系统和牛津公司的 Channel5 软件等。

原始材料: Goodfellow 公司提供的高纯度多晶钴, 其纯度为 99.9%。尺寸为 110 mm \times 80 mm \times 7 mm, 熔点 1495 $^\circ\text{C}$, 沸点 2870 $^\circ\text{C}$, 密度为 8.9 g/cm³, 相变

点温度约 434 $^\circ\text{C}$, 按照 GB/T5154-2003 标准生产加工。

将原始材料利用线切割技术加工成尺寸大小为 7 mm \times 5 mm \times 3 mm 的小块试样, 然后将小块试样分别进行真空封管包装。首先任意选取 5 个装有钴试样的真空管进行退火处理, 处理方法如表 1 所示。然后对退火处理以后的样品结合 EBSD 等分析处理方法进行实验表征及研究探讨。

2 结果及讨论

2.1 多晶纯钴原始样品的基本状态

对原始样品在室温下进行 XRD 物相定性分析, 实验结果如图 1 所示。从图中可以看出, 室温下金属钴为两相结构: hcp 结构为主并含有少量的面心立方 (fcc) 结构。

2.2 多晶纯钴退火组织 fcc 结构晶粒内部 $\Sigma 3$ 孪晶界

表 1 钴的退火处理

Table 1 Annealing process of Co

Holding time/h	Holding temperature/ $^\circ\text{C}$	Cooling method
12	250	Furnace cooling
12	450	Furnace cooling
12	650	Furnace cooling
12	850	Furnace cooling
12	1050	Furnace cooling

收稿日期: 2015-02-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51271208, 51071183, 50890170)

作者简介: 晋家兵, 男, 1989 年生, 硕士生, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044, 电话: 023-65111465, E-mail: 823810182@qq.com

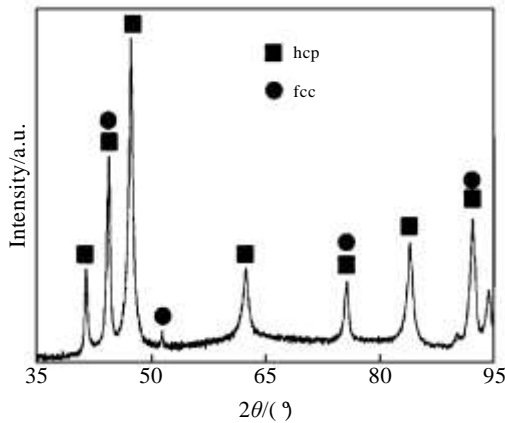


图 1 原始样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of the original polycrystalline Co

以往的实验研究表明具有低层错能的 fcc 结构金属在退火过程中容易形成退火孪晶^[2-7], 而产生退火孪晶主要是由于以下 2 个方面的原因^[8,9]: (1) 晶粒在再结晶的过程中, 如果组织中的某一个晶粒与它周围晶粒之间的界面能要高于这个晶粒形成孪晶之后与它周围晶粒之间的界面能时, 为了降低整个的界面能, 在退火过程中, 此晶粒处就会产生退火孪晶; (2) 为了能够使位错的吸收和晶界的迁徙在晶粒的再结晶过程中更加有利的进行, 晶粒的晶界会自动调整从而产生退火孪晶。不管是由于上述哪一种原因形成的退火孪晶, 这些退火孪晶都具有明显的 CSL 晶界特征, 其 Σ 值为 $3^n (n=0, 1, 2, \dots)$ 。在对不同退火温度后的钴样品 EBSD 观察分析时发现了 $\Sigma 3$ 孪晶界的存在^[1]。图 2 给出了 650 °C 退火处理后样品组织中 fcc 结构晶粒内在退火过程中形成的 $\Sigma 3$ 孪晶界。从图 2a 可以看到, fcc 结构晶粒 (深灰色颜色表示) 的晶粒尺寸约为 6 μm , 主要位于 hcp 结构晶粒的交界处。发现位于图 2a 右中部的 fcc 晶粒内有一条大角度晶界 (用白色线条标注)。由图 2b 可知, 这条晶界两侧晶粒的取向差为 $\langle 111 \rangle / 60^\circ$ 。根据重合位置点阵的定义^[10,11]将 fcc 结构的原子绕 $\langle 111 \rangle$ 轴旋转 60° 后得到的原子与原先的原子共同绘制在图 2c 中。发现超点阵晶胞与实际点阵单胞体积之比为 3, 即经常说的 $\Sigma 3$ 晶界。因此这条白色的晶界即为 fcc 钴在退火过程中产生的 $\Sigma 3$ 退火孪晶晶界。

2.3 fcc 结构晶粒内部 $\Sigma 3$ 孪晶界随退火温度的变化规律

为了探究实验中发现的 $\Sigma 3$ 退火孪晶晶界随退火温度变化的一般规律, 通过 EBSD 技术对上述不同退火温度后的样品进行实验检测, 每个样品的检测面积大约为 $2.5 \times 10^5 \mu\text{m}^2$, 统计结果如表 2。

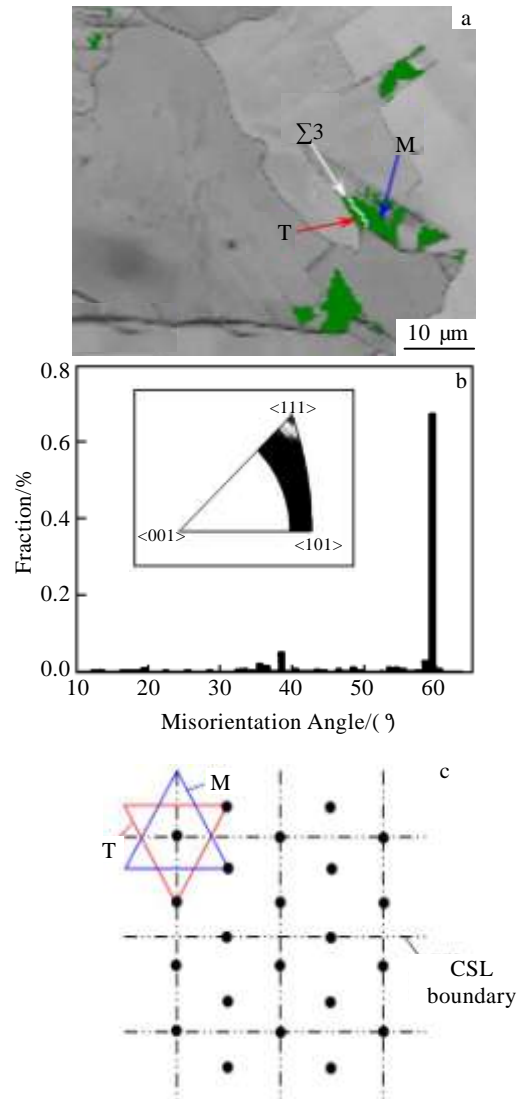


图 2 纯钴 fcc 相 $\Sigma 3$ 类型退火孪晶的 EBSD 微观组织形貌图^[1]; fcc 结构晶粒图的取向差角度分布图; fcc 结构的原子绕 $\langle 111 \rangle$ 轴旋转 60° 后产生的 CSL 点阵示意图

Fig.2 An EBSD map showing the $\Sigma 3$ annealing twin boundary in the fcc phase (a)^[1], distribution of misorientation angles (b), and atomic schematic of CSL of fcc phase after the matrix rotated about 60° around misorientation-axis $\langle 111 \rangle$ (c)

表 2 不同退火温度样品的 EBSD 实测结果

Table 2 EBSD experimental results of samples annealed at different temperatures

Annealing temperature/°C	Number of (A) fcc structure remaining in grains	Number of grains having $\Sigma 3$ twin boundary
250	136	12
450	128	11
650	112	10
850	106	9
1050	98	9

通过实验统计结果发现：(1) 低温退火处理下样品保留 $\Sigma 3$ 孪晶界的 fcc 结构晶粒数最多，随着退火温度增加具有这样特征的晶粒略有减小。但是具有 $\Sigma 3$ 孪晶界的晶粒占总的残留 fcc 结构晶粒的比值保持在 10% 到 11% 之间。(2) 具有 $\Sigma 3$ 孪晶界的晶粒占总的残留 fcc 结构晶粒的比值保持在 10% 到 11% 之间的这个发现表明：在钴的相变过程中，无论是原先的 fcc 结构基体还是退火过程中的退火孪晶，都要发生马氏体相变即向 hcp 结构转变。实验观察结果说明钴的 $\Sigma 3''$ 型的退火孪晶晶界在相变过程中不会遗留在钴的 hcp 结构中而是在残留的 fcc 结构钴晶粒内部略有保留，而且能量较高的 $\Sigma 3''$ 型晶界随着相变消失，只留下能量最低的 $\Sigma 3$ 晶界。

2.4 多晶纯钴退火组织 hcp 结构晶粒中相变孪晶

通过 EBSD 技术对退火后的样品进行微观组织形貌和取向差角度分布实验分析。图 3b 是退火样品

(650 °C 退火样品)中具有 hcp 结构晶粒的 EBSD 微观组织形貌：将取向差角度大于 15 °的界面定义为晶界，其中黑色线表示随机高角度晶界，紫色线表示某种特定取向差角度的晶界。图 3c 为只保留随机高角度自由晶界的退火样品 hcp 晶粒分布图，图 3a 是图中 3b 紫色特殊晶界的取向差角度和取向差转轴分布图，(颜色效果见数字版) 对比图 3b 和图 3c 发现：在 hcp 的各个晶粒内分布着 71.4 % $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 这种特殊晶界，而且一个完整的 hcp 晶粒被这种特殊的晶界分割成很多区域。为了研究这一现象，选取图 3b 中的一个晶粒进行 EBSD 研究分析如图 4。

可以从图 4 中明显看到，此晶粒被 71.4 % $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 这种特殊晶界分割成了 6 个区域，分别是：A1、A2、A3、B、C 和 D。做出此晶粒的 $\{0001\}$ 极图和 $\{11\bar{2}0\}$ 极图如图 5 所示。

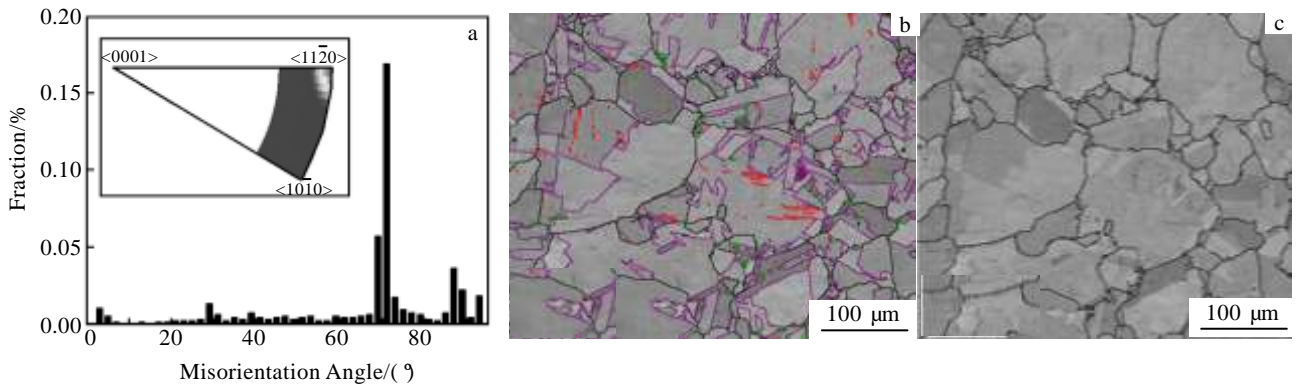


图 3 钴 hcp 结构晶粒的取向差角度和取向差转轴分布图；退火样品 hcp 相的 EBSD 微观组织形貌图；退火样品 hcp 晶粒图（只保留随机高角度自由晶界）

Fig.3 Distribution of misorientation angles in polycrystalline Co (a), boundary map of a polycrystalline Co (b), and the FIG of hcp annealed samples of grain (leaving only free high angle grain boundaries) (c)

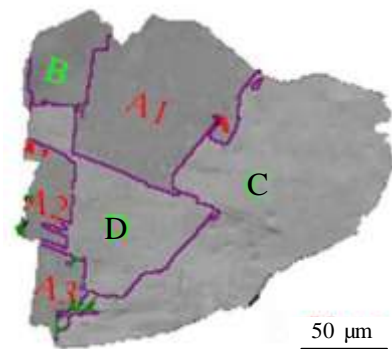


图 4 一个 hcp 晶粒的 EBSD 微观组织形貌

Fig.4 Magnified map of the area indicated by the frame in Fig.3b

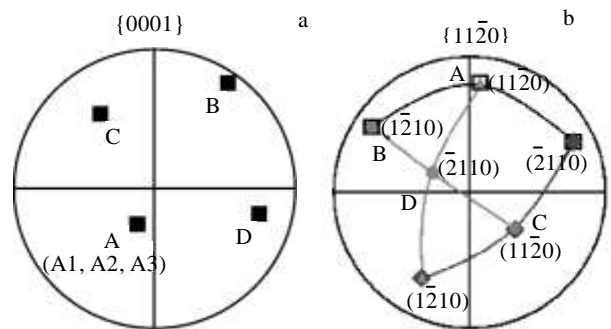


图 5 图 4 中晶粒的 $\{0001\}$ 极图和晶粒的 $\{11\bar{2}0\}$ 极图

Fig.5 $\{0001\}$ pole figure (a) and the $\{11\bar{2}0\}$ pole figure (b) in Fig.4

从此晶粒的{0001}极图可以看出, A1、A2 和 A3 3 个区域在{0001}极图中的位置是一致的, 而 B、C 以及 D 3 个区域分别位于第 1、2 和 4 象限。这个发现说明 A1、A2 和 A3 3 个区域的晶粒取向相同但是 B、C 以及 D 3 个区域的晶粒取向不同。由图 5 中的{1120}极图可以清楚地看到 A、B、C 以及 D 这 4 个区域之间的关系。{1120}极图给出了 4 个区域的(1120)、(2110)和(1210) 3 个晶面在极图中的准确位置。从极图上可以看到, A 与 B 的(1210)晶面在{1120}极图上所处位置相同, 即 A 中的(1210)晶面和 B 中的(1210)晶面平行。同理, A 与 C 的(2110)晶面平行, A 与 D 的(1120)晶面平行, B 与 D 的(2110)晶面平行, B 与 C 的(1120)晶面平行, C 与 D 的(1210)晶面平行。这些发现表明: 尽管具有 hcp 结构的纯钴在退火过程中其晶粒被一些特殊的晶界分割成几个区域, 但是这些区域之间在晶体学的空间结构上却有一定的联系即它们之间的某一个{1120}晶面是相互平行的, 而且在空间结构上呈 71.4°的对称。在实验的过程中发现钴的(111)和(111) 2 个相邻的 fcc 晶面转化成 hcp 结构(0002)晶面时, 这 2 个(0002)晶面上的原子是关于[110]晶向对称并且夹角为 70.5°。当钴发生 fcc→hcp 的马氏体相变时, 由于纯钴的 fcc 相和 hcp 相在晶体结构上满足式 SN (Shoji-Nishiyama) 取向关系: <110>_{fcc}//<1120>_{hcp}, 如图 6 所示; 所以上述两个转换来的(0002)晶面是关于<1120>晶向对称, 夹角是 70.5°。因此, 退火后钴样品中发现的 71.4%<1120>这种特殊晶界是在钴马氏体相变过程中产生的, 即为相变孪晶。

2.5 多晶纯钴退火组织 hcp 结构晶粒中相变孪晶随退火温度的变化规律

本实验中分别统计了 5 组不同退火温度下 hcp 结构晶粒中 71.4%<1120>这种相变造成的特殊晶界总长度占整个退火组织中所有晶界(包括小角晶界)的

相对含量, 统计公式如公式(1)^[12]所示。

$$F_R = \frac{a_i}{\sum_{i=1}^n a_i}, (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (1)$$

式中, F_R 表示某一种孪晶界长度的相对含量; a_i 表示这种孪晶界长度占有所有晶界(包括小角晶界)长度的含量, 由 Channel5 软件自动测出。统计出的 5 组结果如表 3。

从实验统计出的结果发现: 退火组织 hcp 结构晶粒中相变孪晶形成的 71.4%<1120>晶界在钴的再结晶温度(约为 434 °C)附近的含量最低; 随退火温度增加这个含量有增加趋势并最后趋于稳定, 最大值约为 36.1%左右。经进一步研究分析表明造成这一现象的主要原因是: 在再结晶温度附近钴的退火组织中晶粒数量多, 晶粒也比较细小均匀而且还有一定的小角度晶界, 所以这个计算公式中分母较大造成其比值较小; 随退火温度增加, 退火组织中晶粒数量在减少而且晶粒也在长大并且小角度晶界也在减少, 所以计算公式中的分母在减少造成其比值就有增加趋势。随退火温度进一步增加, 退火组织中的晶粒生长状态趋于稳定, 所以这个比值也就趋于稳定即在 36%附近浮动。

表 3 相变孪晶含量与退火温度关系

Table 3 Relationship between percentage of the phase transformation twins and the annealing temperature

Annealing temperature/°C	Relative percentage of 71.4%<1120> grain boundary length/%
250	31.3
450	28.4
650	34.5
850	35.8
1050	36.1

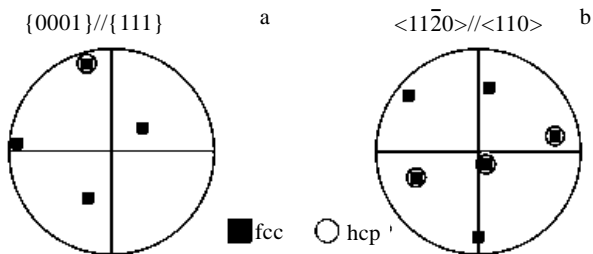


图 6 钴的 hcp 和 fcc 结构密排面及密排方向的极图

Fig.6 Pole figures of the close-packed planes of hcp:

(a) {0001} and (b) <1120>

3 结 论

1) fcc 钴在退火过程中产生Σ3 退火孪晶晶界并且低温下保留Σ3 孪晶界的 fcc 结构晶粒数最多, 随着退火温度增加具有这样特征的晶粒略有减小。但是具有Σ3 孪晶界的晶粒占总的残留 fcc 结构晶粒的比值保持在 10%到 11%之间。

2) 具有Σ3 孪晶界的晶粒占总的残留 fcc 结构晶粒的比值保持在 10%到 11%之间的这个发现表明: 在钴的相变过程中, 无论是原先的 fcc 结构基体还是退火过程中的退火孪晶, 都要发生马氏体相变即向 hcp

结构转变。实验观察结果说明钴的 Σ^3 型的退火孪晶晶界在相变过程中不会遗留在钴的 hcp 结构中而是在残留的 fcc 结构钴晶粒内部略有保留, 而且能量较高的 Σ^3 型晶界随着相变消失, 只留下能量最低的 Σ^3 晶界。

3) 退火后钴样品的 hcp 结构晶粒组织中发现了 71.4% $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 这种特殊晶界, 它是在钴马氏体相变过程中产生的, 即为相变孪晶。退火组织 hcp 结构晶粒中相变孪晶造成的 71.4% $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 晶界在钴的再结晶温度(约为 434 °C)附近的含量最低; 随退火温度增加这个含量有增加趋势并最后趋于稳定, 最大值约为 36.1%左右。随退火温度进一步增加, 退火组织中的晶粒生长状态趋于稳定, 所以这个比值也就趋于稳定即在 36%附近浮动。

参考文献 References

- [1] Zhu Y T, Zhang X Y, Liu Q. *Mater Sci Eng A*[J], 2011, 528: 8145
- [2] Dash S, Brown N. *Acta Metall*[J], 1963, 11: 1067
- [3] Baudin T, Etter A L, Penelle R. *Mater Character*[J], 2007, 58: 947
- [4] Zhilyaev A P, Swaminathan S, Raab G I *et al.* *Scripta Mater*[J], 2006, 55: 931
- [5] Pande C S, Rath B B, Imam M A. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 367: 171
- [6] Huang P, Dai G Q, Wang F *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2009, 95: 203101
- [7] Aust K T, Rutter J W. *Trans TMS-AIME*[J], 1959, 215: 119
- [8] Fullman R L, Fisher J C. *J Appl Phys*[J], 1951, 22: 1350
- [9] Gindraux G, Form W. *J Inst Met*[J], 1972, 101: 85
- [10] Field D P, Bradford L T, Nowell M M *et al.* *Scripta Mater*[J], 2077, 55: 4233
- [11] Randle V. *Mater Character*[J], 2001, 47: 411
- [12] Mao Weimin(毛为民), Zhang Xinming(张新民). *Crystal Material Texture Quantitative Analysis*(晶体材料织构定量分析)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995

Twin Crystal Change Laws of Annealed Polycrystalline Pure Cobalt

Jin Jiabing, Zhang Xiyan, Chen Jianhua, Zhu Yutao, Liu Qing
(Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The tissue variation of polycrystalline pure cobalt annealed at different temperatures was investigated by XRD and EBSD. The results show that Σ^3 twin boundaries form in the residual fcc phase and the number of grains with such a characteristic almost does not change with annealing temperature. Meanwhile, 71.4% $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ special boundaries appear in the grains with a hexagonal close-packed (hcp) structure during the annealing process. The formation reasons of the 71.4% $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ special boundaries are different from those of the Σ^3 twin boundaries forming in the residual fcc phase; 71.4% $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ is formed as a result of phase transformation from fcc to hcp, following the Shoji-Nishiyama orientation relationship.

Key words: cobalt; Σ^3 twin boundaries; special grain boundaries; phase transformation twins

Corresponding author: Zhang Xiyan, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65111465, E-mail: kehen888@163.com