



中南大学“有色金属工程案例库”教学课件 No.16

稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金 异常力学行为分析

案例制作：林高用 教授
中南大学材料科学与工程学院

一、引言

二、案例背景

三、稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金的加工软化

四、稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金的退火硬化

五、总结与思考

1.引言

常规金属

“加工硬化”和“退火软化”

即金属在冷变形过程中因应变强化，变形材料的硬度与强度明显提高，塑性显著下降。因此，一定程度变形后，必须对产生硬化的材料进行退火处理，实现材料软化与塑性恢复，以便后续进行进一步塑性成形。

Zn-Cu-Ti变形锌合金

“加工软化”和“退火硬化”

Zn-Cu-Ti合金则恰好相反，表现出明显的“加工软化”和“退火硬化”现象。该奇异性能已被生产和实验证实，但这种“异常行为”的机理至今尚无统一认识。本案例将通过一系列研究和实验探明稀土Zn-Cu-Ti合金异常力学行为的规律和机理。

2. 案例背景

材料来源

本案例研究的稀土Zn-Cu-Ti带材，是由国内一家专业生产锌带的民营企业通过自主研发生产出的一种具有中等强度和高抗蠕变性能，可应用于小五金和服饰行业的优质锌合金材料。

研究目的

在生产过程中发现，带材产品的最终力学性能与冷轧和退火工艺密切相关。因此，通过调整冷轧和退火工艺，获得具有良好力学性能的稀土Zn-Cu-Ti合金带材是十分必要的。

表1 稀土Zn-Cu-Ti合金ICP-AES分析结果 (wt. %)

| 元素 | Fe | Al | Mg | Mn | Cr | Cu | Ni | Ti | Si | Pb | Zn |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|----|
| 含量 | 0.015 | 0.005 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.97 | 0.003 | 0.099 | 0.017 | 0.001 | 余量 |

三、稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金的加工软化

室温拉伸

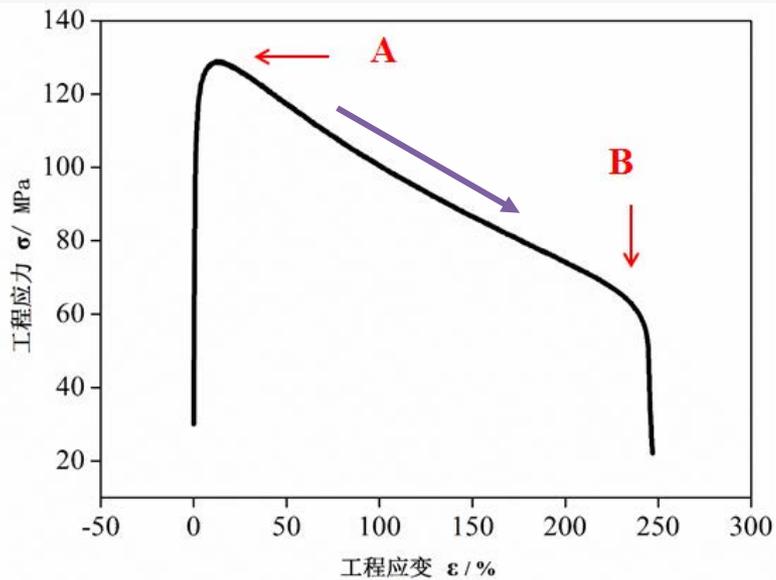


图1 冷轧态带材（变形率80%，厚0.70mm）
室温拉伸工程应力-工程应变曲线



图2 稀土Zn-Cu-Ti合金试样（变形率80%；
厚度0.70 mm）拉伸前后对比

室温拉伸

断口形貌及组织分析

- 带材断口上有明显韧窝，韧窝较深，分布较均匀，该合金带材主要是韧性断裂，具有很好的塑性。
- 通常这种韧窝的撕裂是由韧窝底部的硬脆第二相导致的，但图中未观察到韧窝底部存在第二相质点。
- 锌合金滑移系少，塑性变形主要通过晶界滑移、晶界转动而实现，而多晶体晶界结合处在滑移时会出现空洞，这些空洞可能会成为韧窝源。

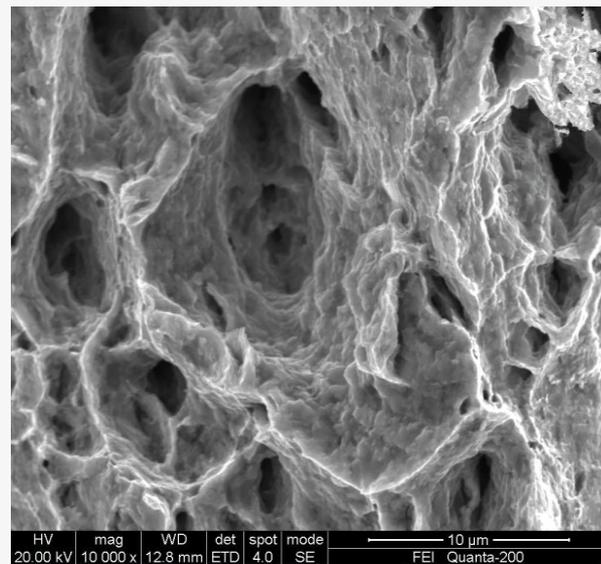


图3 冷轧态试样拉伸断口扫描形貌

三、稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金的加工软化

硬度测试

冷轧变形规律

变形率增加，维氏硬度的变化正体现了加工软化的规律，即合金带材在冷轧变形率逐渐增大时其对应的维氏硬度逐渐减小。

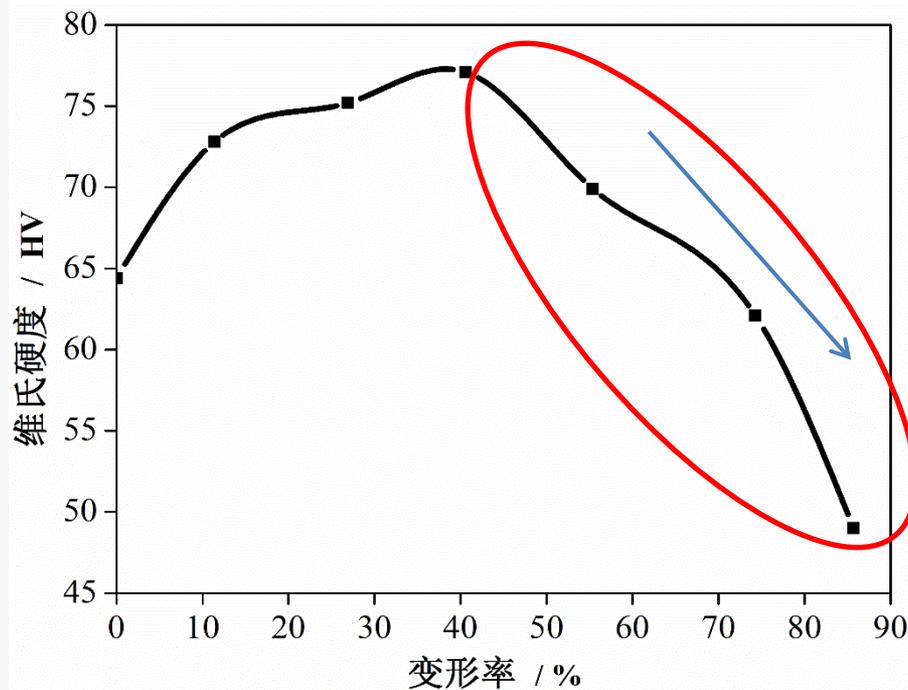


图4 不同变形率的稀土Zn-Cu-Ti合金带材的维氏硬度

三、稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金的加工软化

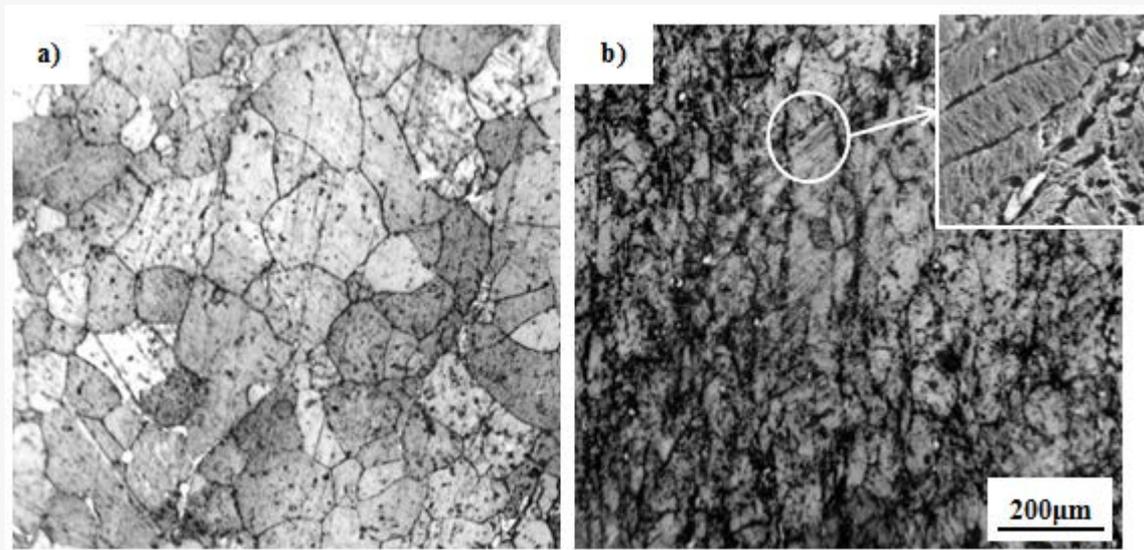
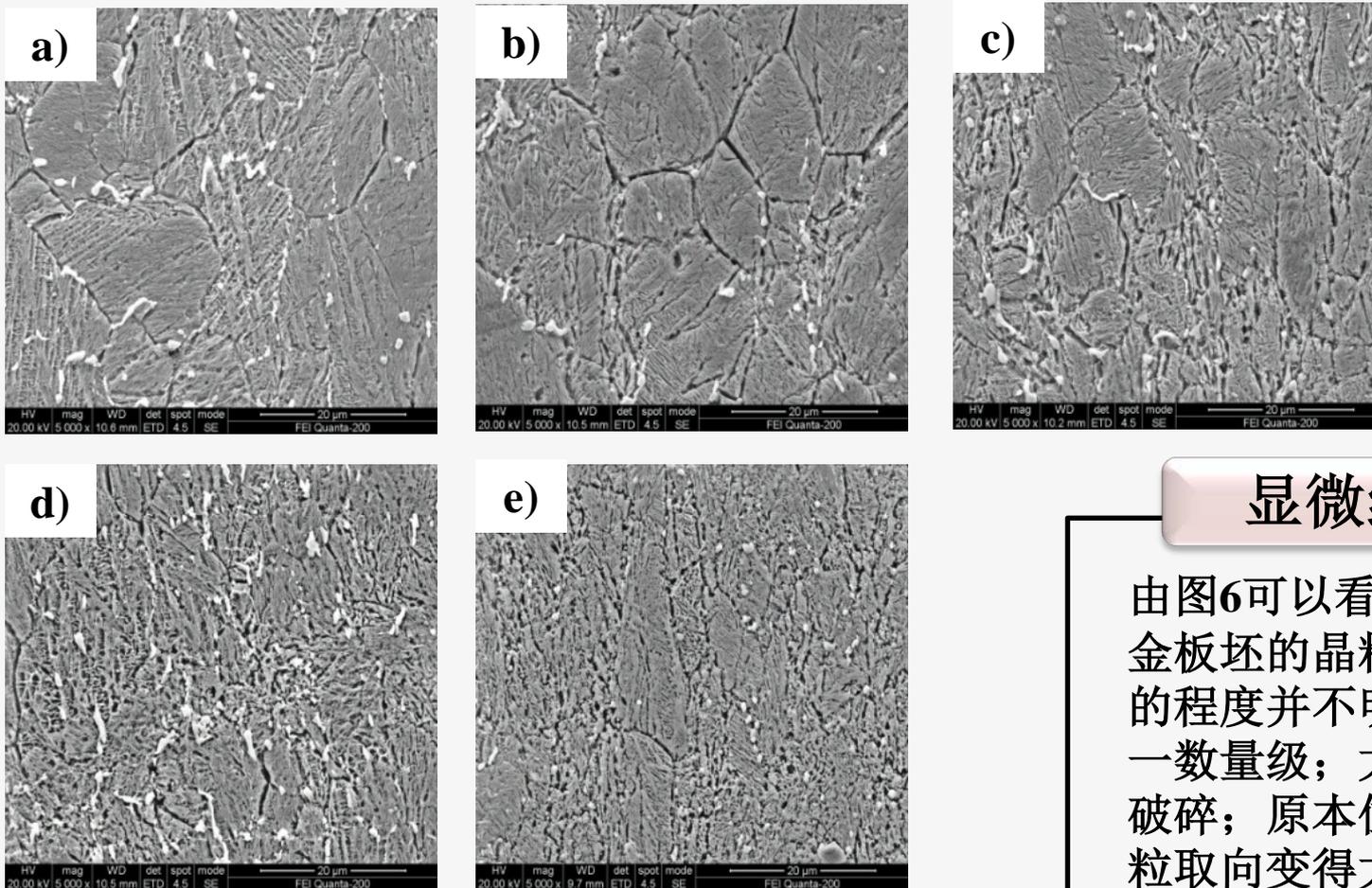


图5 冷轧态稀土Zn-Cu-Ti合金带材轧制面金相组织
冷轧变形率: a)0%; b) 74.3%

显微组织

- 滑移和孪生是锌单晶体两种最主要的变形方式，但当受力晶体处于不能进行滑移的某些取向时，位错滑移受阻。
- 晶体将在较高的切应力作用下通过“孪生”进行塑性变形，因此该合金变形组织中出现形变较多孪晶（如图所示）。
- 孪晶造成的晶体位向的改变，使滑移得以继续进行，促进了锌的可变形性，使锌获得很高的塑性变形。

三、稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金的加工软化



显微组织

由图6可以看出，冷轧会使合金板坯的晶粒减小，但减小的程度并不明显，仍处于同一数量级；大量晶粒被拉长、破碎；原本位向不一致的晶粒取向变得大体一致，增强稀土Zn-Cu-Ti合金带材的各向异性。

图6 冷轧态稀土Zn-Cu-Ti合金带材轧制面扫描组织形貌
冷轧变形率: a)0%; b)11.4%; c)40.6%; d)74.3%; e)85.7%

三、稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金的加工软化

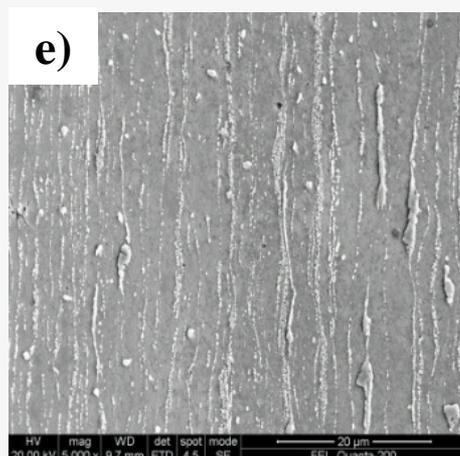
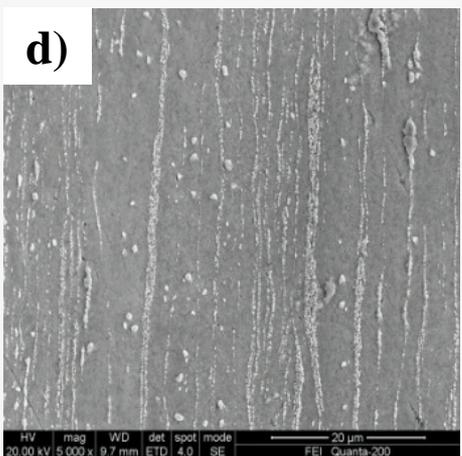
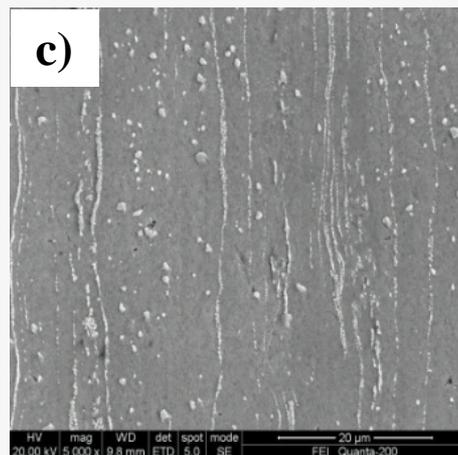
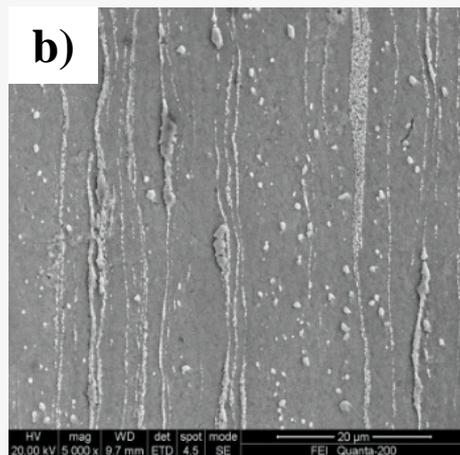
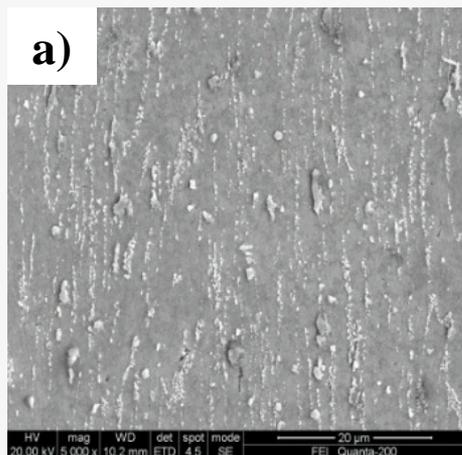


图7 冷轧态稀土Zn-Cu-Ti合金带材轧制面第二相分布 (SEM) 冷轧变形率: a)0%; b)11.4%; c)40.6%; d)74.3%; e)85.7%

显微组织

由图7可知，当合金带材的冷轧变形率由0%逐渐增大至40.6%时，该合金带材的第二相析出逐渐减少；而冷轧变形率为40%左右时，带材试样中的第二相析出最少，这表明冷轧变形率为40%左右时合金固溶程度较高；而继续增大变形率，合金带材的第二相析出又会逐渐增加。

三、稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金的加工软化

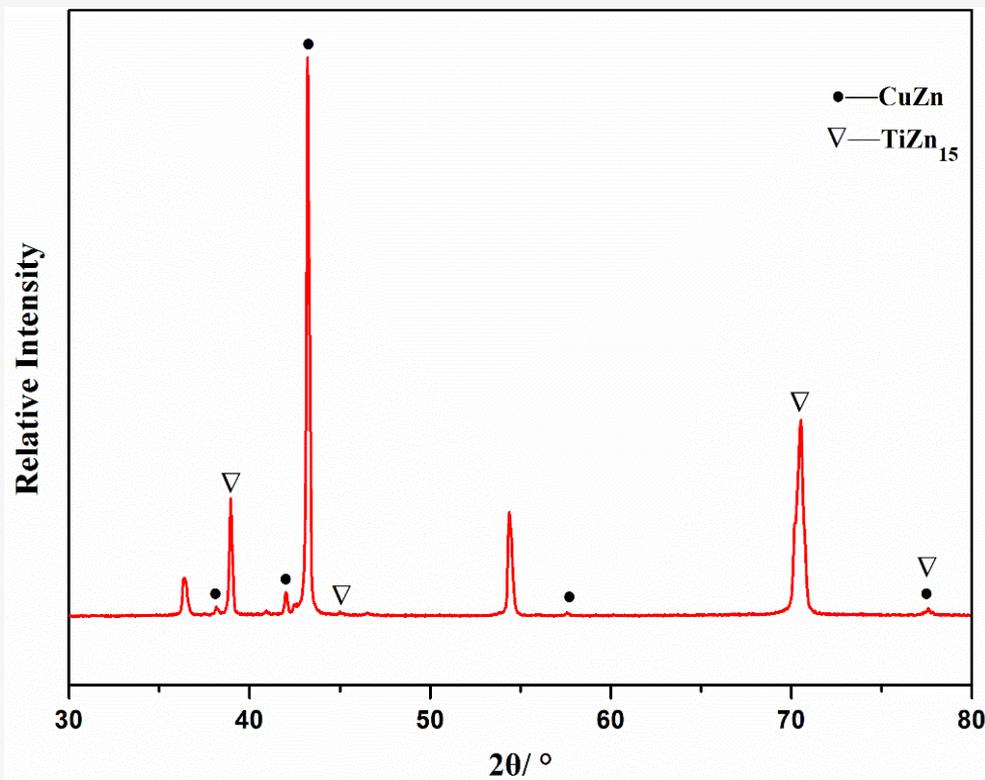
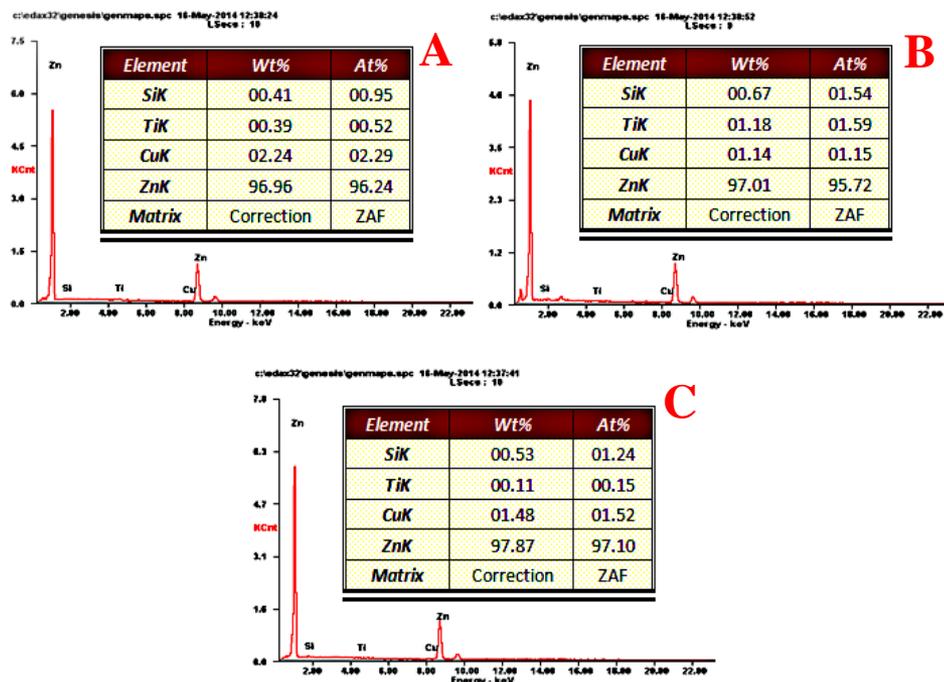
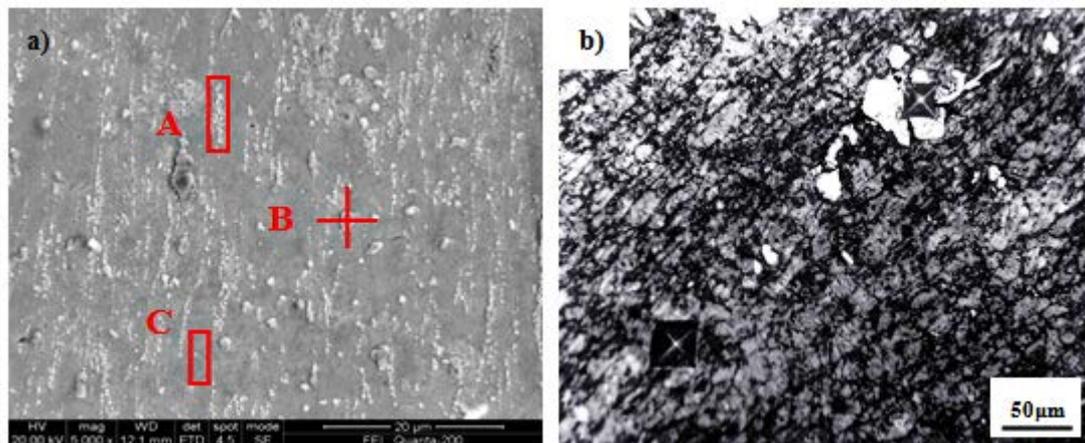


图8 冷轧态稀土Zn-Cu-Ti合金X射线衍射分析结果

显微组织

- 两种相： ϵ 相（ CuZn_2 、 CuZn_3 、 CuZn_5 系列相，平均原子配比为 CuZn_4 ，统称CuZn相）、 η 相（ TiZn_{15} 析出相，以Zn为基的固溶体，hcp结构）。
- 同时出现，聚集成块，从形貌上难以进行区分。

三、稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金的加工软化



显微组织

- 球状A区域为初晶 ϵ 相（CuZn相）区；B区域主要是TiZn₁₅析出相区；C区域推测为富Zn的基体区。
- 合金中第二相的显微维氏硬度为225.6 HV，而其基体硬度仅为59.8 HV，稀土Zn-Cu-Ti合金中的第二相又硬又脆。

图9 冷轧态稀土Zn-Cu-Ti合金带材轧制面的SEM微区形貌、成分和硬度测试照片

三、稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金的**加工软化**

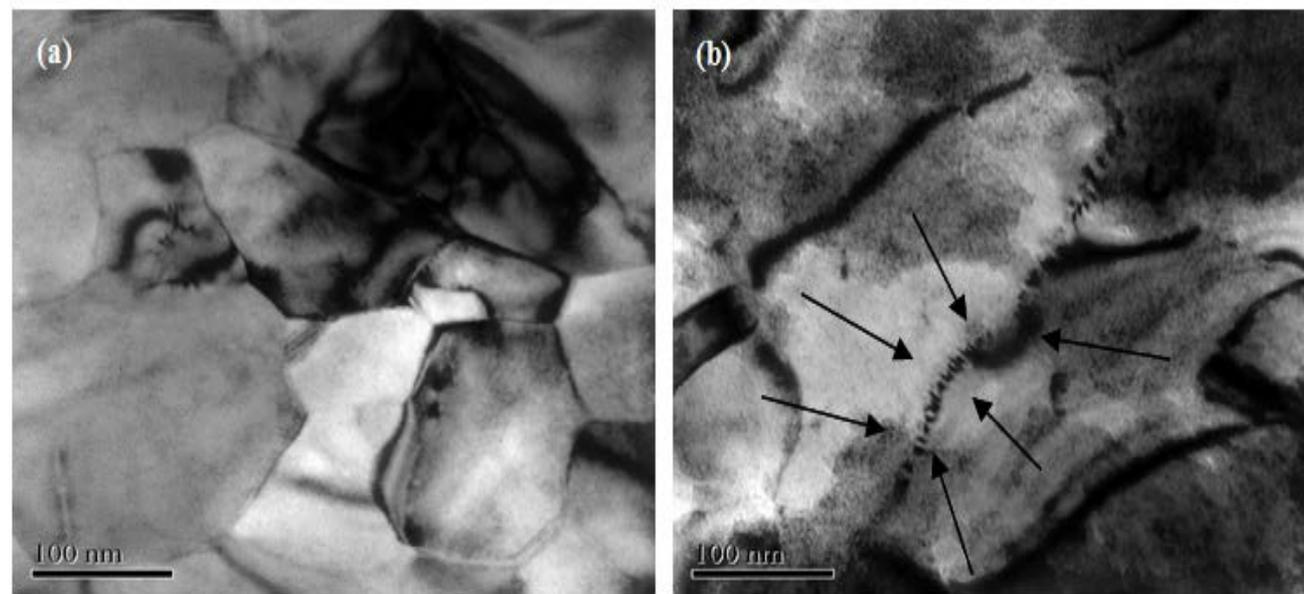


图10 冷轧态稀土Zn-Cu-Ti合金带材 (0.15mm) 透射明场像a)等轴晶组织; b)亚晶界

显微组织

- 近似等轴晶组织
- 原子排列位向不一致的亚晶界
- 点阵畸变和晶体缺陷储能诱发，合金发生了**动态回复或动态再结晶**

小结

稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金冷轧变形机理：

- 位错密度增大和晶格畸变加剧引起的**形变强化**
- 晶粒细化引起的**细晶强化**
- 第二相脱溶析出引起的合金**强化与软化**
- 晶粒动态再结晶引起的**软化**
- 晶粒择优取向引起的方向性

冷轧变形过程中合金中的**强化机制**和**软化机制**同时发生作用。但是，稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金是典型的**固溶强化型合金**，冷轧变形时的第二相脱溶和动态再结晶所引起软化程度，比形变强化、第二相强化和细晶强化引起的硬化程度更高，因此表现出**加工软化**特性。

四、稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金的退火硬化

拉伸测试

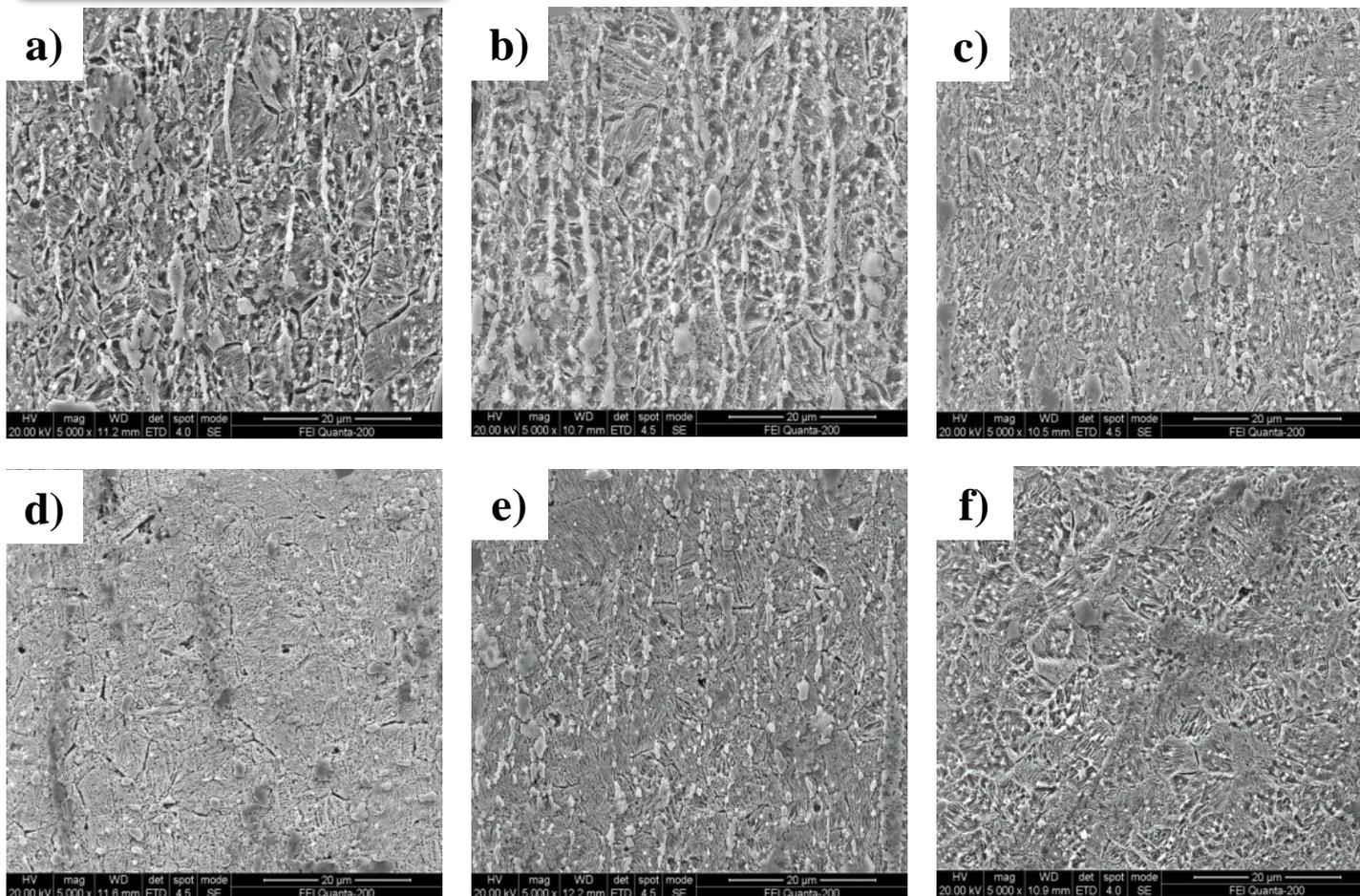
- 195 °C × (2 h、4 h、6 h) 和215 °C × (2 h、4 h、6 h) 退火处理
- 退火处理后带材抗拉强度均由129 MPa提高到200 MPa以上
- 带材延伸率显著减小，表现出了非常明显的“退火硬化”现象

表2 退火态稀土Zn-Cu-Ti合金带材力学性能

| 性能参数 | 冷轧态 | 195 °C | | | 215 °C | | |
|-----------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | | 2 h | 4 h | 6 h | 2 h | 4 h | 6 h |
| 延伸率 /% | 93.9 | 17.2 | 21.6 | 36.7 | 18.2 | 19.1 | 15.7 |
| 抗拉强度 /MPa | 129.0 | 208.9 | 251.0 | 248.9 | 211.8 | 253.1 | 261.2 |

四、稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金的退火硬化

显微组织



- 保温时间延长, 晶粒大小的变化不明显, 第二相析出均减少, 更加细小弥散
- 静态再结晶及二次再结晶等并不显著, 软化效果也就较弱
- 部分第二相分解, 增强固溶强化效应

图11 退火态稀土Zn-Cu-Ti合金带材横截面扫描形貌
195°C退火: a)2 h; c)4 h; e)6 h;
215°C退火: b)2 h; d)4 h; f)6 h

四、稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金的退火硬化

显微组织

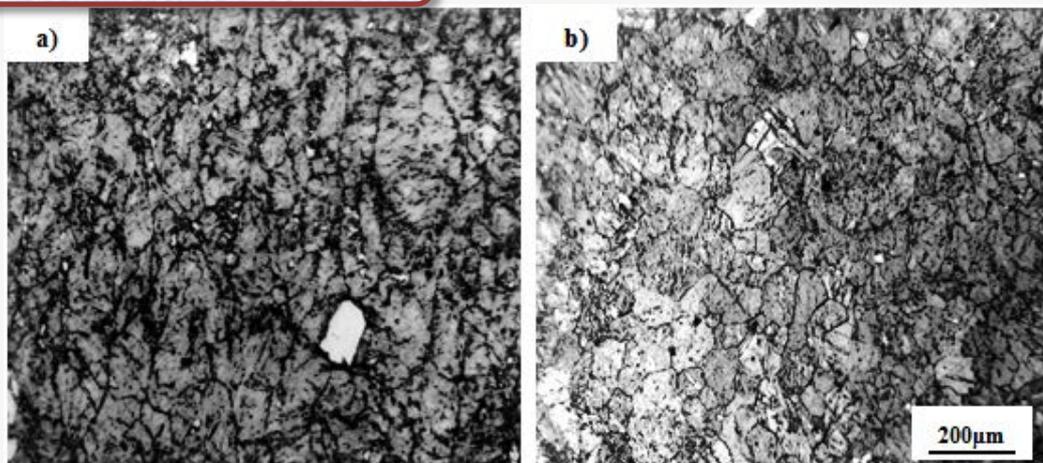


图12 稀土Zn-Cu-Ti合金带材轧制面金相组织
74.3%变形率: a)冷轧态; b)退火态

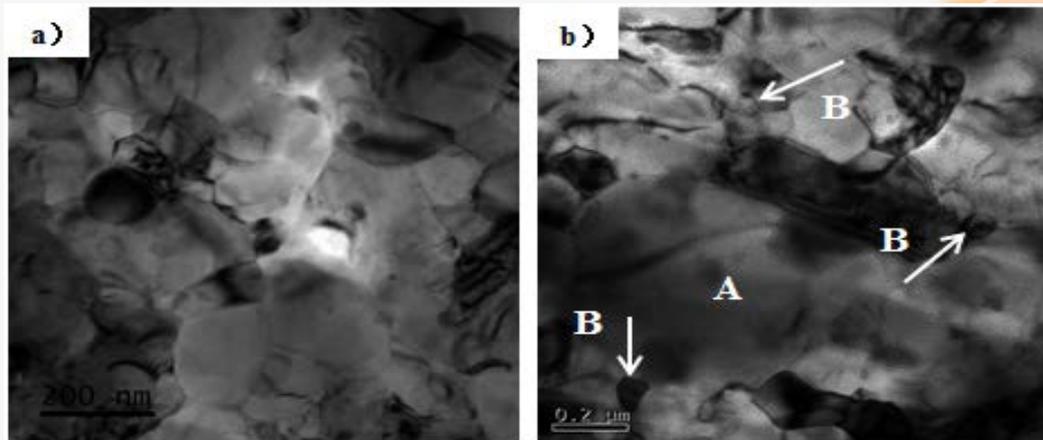


图13 合金带材(0.50mm)冷轧态和退火态试样透射明场像
a)冷轧态; b)退火态

- 冷轧态: 动态再结晶、亚晶粒、残留位错等
- 退火态: 静态再结晶, 个别晶粒长大 (A区), 正在长大的二次再结晶晶粒 (B箭头)
- 退火态长大的晶粒受应力作用会易萌生裂纹源, 带材塑性降低

四、稀土Zn-Cu-Ti变形锌合金的退火硬化

小结

退火过程中，稀土Zn-Cu-Ti合金可能发生以下几种组织变化：

- 静态再结晶
- 第二相回溶
- 位错和晶格畸变减少
- 二次再结晶和晶粒长大

退火过程中也同样存在软化和硬化两种趋势。但是，稀土Zn-Cu-Ti合金是固溶强化型合金，退火温度达到一定程度时，第二相分解，Cu、Ti原子重新固溶于Zn基体，引起的固溶强化效应高于再结晶和晶粒长大引起的软化程度，使合金表现出“退火硬化”行为。所以，实际生产时，适当退火处理使合金获得更高的强度等。

五、总结与思考

- 稀土Zn-Cu-Ti合金呈现出显著的“加工软化”和“退火硬化”等异常力学行为。
- 当多道次冷轧变形率超过40%时，合金硬度显著下降，表现出异常“加工软化”行为。冷轧变形诱发合金发生动态再结晶及第二相析出，是引起合金“加工软化”的根本原因。
- 对经过85.7%冷轧变形的稀土Zn-Cu-Ti合金带材试样在195 °C和215 °C下退火，带材硬度和强度显著升高，表现出明显的“退火硬化”现象，且215 °C退火比195 °C退火硬化更显著。在退火温度下第二相发生分解，Cu、Ti原子固溶于基体，固溶强化效应高于第二相强化，硬化机制高于软化机制，从而使合金表现出明显的“退火硬化”行为。
- 对于稀土Zn-Cu-Ti合金，垂直轧制方向的强度显著高于轧向的强度，也表现出明显的“异常行为”。

五、总结与思考

➤ 引申思考：

➤ 本案例中 Zn-Cu-Ti 合金因固溶强化、低温再结晶等特性，表现出“加工软化、退火硬化”的异常力学行为，但却可以采用正常的金属学理论进行机理解释，即看似异常，实则正常。因此，我们应透过现象看本质，而不要被现象所迷惑，并且可以尝试思考更多材料领域的异常现象并加以利用。探究**异常现象**，培养**逆向思维**，更有利于形成创新成果。

➤ 在金属材料领域，还有哪些反常现象和异常规律？我们如何理解和利用材料的这些**异常性能**？（例如通过相变膨胀表现出“热缩冷胀”的**形状记忆合金**、水结冰膨胀的冷胀现象等。）



谢谢!