

文章编号:1673-9981(2013)03-0174-04

Cu-Cr-Zr 合金等温时效动力学研究^{*}

马旭¹,王艳丽²

1.西安理工大学,陕西 西安 710048; 2.河南天海电器有限公司,河南 鹤壁 458003

摘要:通过测试 Cu-Cr-Zr 合金在等温时效过程中电阻率的变化,对铜合金的等温时效动力学进行了研究.实验结果表明,Cu-Cr-Zr 合金的时效电阻率 ρ 与时间 t 的时效曲线有两个拐点,分别对应着时效析出的两个过程.同时通过理论推导,得出合金的时效动力学公式 $\rho = \rho_{\min} + (\rho_{\max} - \rho_{\min}) \exp(-kt^2)$,通过对动力学公式二阶导数的分析,从理论上证明了合金等温时效两个析出过程的存在性.

关键词: Cu-Cr-Zr 合金;时效;电阻率;动力学

中图分类号: TG146.1

文献标识码: A

Cu-Cr-Zr 系列合金属于高强高导时效强化型合金^[1].Holzward 等人^[2]认为,Cu-Cr-Zr 合金时效强化符合 Orowan 强化机制及共格强化机制. Batawi 等人^[3]认为,Cu-Cr-Zr 合金的时效强化满足 Orowan 强化机制,但对该合金析出组织的研究还没有统一的认识.Cu-Cr-Zr 合金的时效过程是从基体中析出过饱和溶质原子 Cr 和 Cu₂Zr,所转变的新相量的多少、形状及分布对合金的最终性能有较大影响.然而相变进行的方式取决于许多互相影响的因素,要对相变过程的动力学做出完整地分析,实际上是很复杂的^[4].由于导电率对析出相的析出非常敏感,因此可将其用于新相形成的动力学研究,并通过动力学研究得出 Cu-Cr-Zr 合金的相变动力学方程,这对实际生产将有一定的参考价值.

通过研究 Cu-Cr-Zr 合金在时效过程中电阻率的变化规律,研究了合金的相变过程,分析了该合金时效初期析出行为,由析出相与电阻率的内在关系,绘制出了不同的等温时效时间—电阻率转变曲线.通过对合金的时效动力学问题的研究和曲线的绘制,可以为一些相关工艺的制定提供理论依据.

1 试样及方法

1.1 试样

试验材料为 Cu 合金,其成分为 Cu-0.38Cr-0.12Zr.首先将合金在 ZG-0.01 型 10 kg 真空中频感应熔炼炉中熔炼,待其冷却后脱模得到铸锭,再将铸锭切除冒口及去皮后热锻成为 $\Phi 25$ mm 的棒材.然后将棒材加热到 950 °C 并保温 1 h 后水冷(固溶处理),再将经固溶处理过的棒材进行线切割,得到试验用试样,其长为 120 mm、宽为 2 mm,厚度为 0.4390~0.7827 mm.

1.2 时效处理

试样的时效处理是在氩气保护的管式电阻炉中进行,由温度控制柜控制温度,控温精度为 ± 1 °C.时效温度范围为 270~500 °C.等温时效时,选定等温温度分别为 270, 300, 320, 350, 375, 400, 450 和 500 °C,每个等温温度所需要的时效时间根据具体的等温温度确定.一般说来,高温时效所需时间相对较短,低温时效所需时间相对较长.时效过程中,计算机自动记录合金相对电阻率与时间的关系,待合

收稿日期:2013-04-27

^{*} 基金项目:河南省杰出人才基金项目(0521001200);河南省教育厅自然科学基金项目(2006430004);河南科技大学科研基金资助项目(2006ZY046)

作者简介:马旭(1976—)男,河南洛阳人,研究生.

金的电阻率基本不变时,表明试验结束.

1.3 仪器

温度控制柜,用于控制时效温度,误差±1℃;保护气氩气,防止试样被氧化而影响试验结果;管式炉,用于试样时效;DH1719A-4型单路稳压稳流电源,将一定电流通过试样,从而测定试样的电压变化情况;电压测量表,用于测量试样两端电压;温度测量表,用于测量试样在炉内的实际温度;计算机,用于记录实时电压值及温度值.

2 结果

图1至图3分别为Cu-Cr-Zr合金低、中、高温时效电阻率 ρ 与时间 t 的关系曲线.由图1至图3可见:等温时间越长,电阻率的值下降越大,即电阻率越小;当时效达到足够长的时间后,电阻率下降变缓,直至基本不变;等温温度越高,达到最小电阻率所需要的时间越短.

仔细观察低温、中温、高温时效电阻率—时间曲线可以发现,三者之间尽管基本趋势相同,都是随时间延长电阻率下降,但三种曲线的电阻率下降过程有所不同.低温时效时(图1),电阻率在开始阶段快速下降,随后变缓,直至最后基本不变;中温时效时(图2),开始阶段符合低温时效电阻率变化趋势,即开始电阻率快速下降随后缓慢下降,与低温时效不同的是,在缓慢下降一定时间后,电阻率又开始快速下降,快速下降保持一定时间后,又开始缓慢下降;高温时效时(图3),电阻率变化比较明显,电阻率在很短时间内迅速下降后即开始保持基本不变.

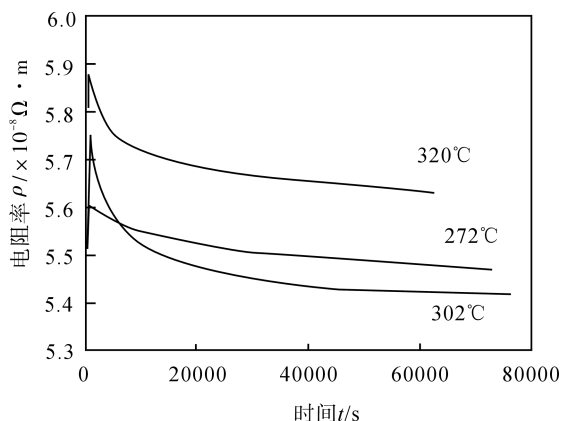


图1 低温时效电阻率—时间曲线

Fig.1 Curve showing resistivity and time during aging at low temperature

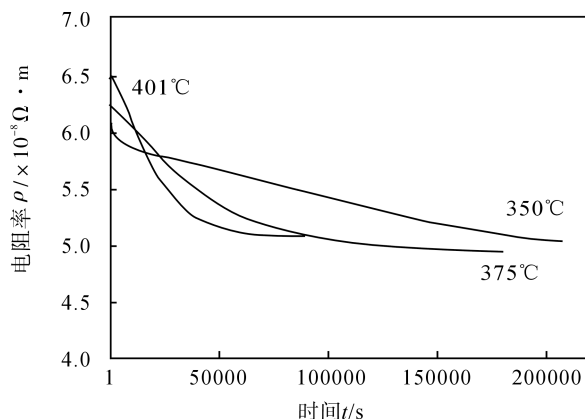


图2 中温时效电阻率—时间曲线

Fig.2 Curve showing resistivity and time during aging at middle temperature

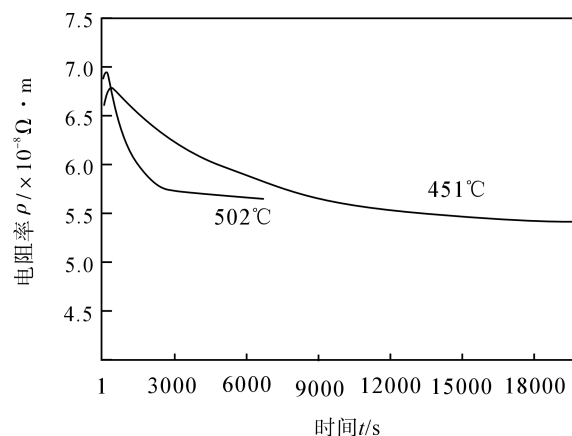


图3 高温时效电阻率—时间曲线

Fig.3 Curve showing resistivity and time during aging at high temperature

3 结果分析

3.1 曲线特征分析

3.1.1 $d\rho/dt$ 随时效时间的变化规律

选用具有代表性的350℃时效曲线进行分析(图4), $d\rho/dt$ 即 $\rho-t$ 曲线上各点斜率的变化.从图4可见, $d\rho/dt$ 经过了由大到小,再由小到大,又由大至小,直至基本不变的过程. $d\rho/dt$ 的变化说明了电阻率随时效时间的增加经过了迅速下降→缓慢下降→快速下降→下降变缓→基本不变的过程.

3.1.2 $\rho-t$ 曲线的拐点

分析图4的曲线可知,曲线的凸凹性发生了两

次改变,即曲线有两个拐点,分别为图中的A点和B点.下面将通过合金时效动力学公式的推导,最终求出曲线的两个拐点.

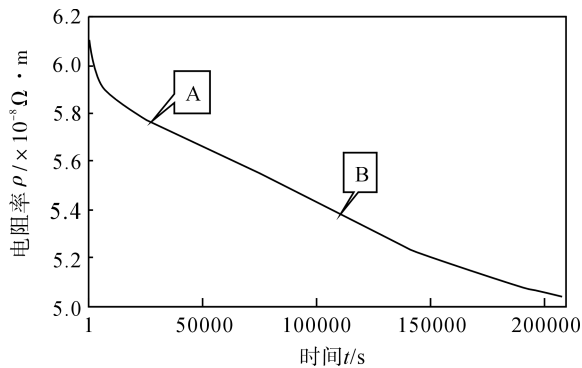


图4 350°C等温时效电阻率-时间关系

Fig. 4 Relationship between resistivity and aging-time during isothermal aging at 350 °C

3.2 合金时效动力学公式推导

固溶体的电阻率与溶质原子质量分数的关系为^[5]:

$$\rho = \rho + ap. \quad (1)$$

式(1)中: ρ 为溶剂的电阻率,与温度有关; p 为1%溶质原子引起的合金电阻率变化量; a 为溶质原子质量分数.

固溶体中溶质原子的质量分数 a 与合金成分和析出相的体积分数有关,即 $a = a - bf$.其中 a 为时效前溶质的质量分数, f 为析出相的体积分数, b 为与析出相类型有关的常数.

当合金时效时,溶质原子自过饱和固溶体中析出并形成新相.由于铜基体中的溶质原子Cr和Zr的量很少,即使全部析出,析出相的体积分数也远远小于1,设析出相的最大体积分数为 f_{\max} ,则根据Avrami方程,等温时效过程中析出相的体积分数与时间的关系^[6]:

$$f = f_{\max} [1 - \exp(-k\tau^n)]. \quad (2)$$

将式(2)代入式(1)中得:

$$\begin{aligned} \rho &= \rho + ap - bp [f_{\max} (1 - \exp(-k\tau^n))] \\ &= \rho + ap - bpf_{\max} + bpf_{\max} \exp(-k\tau^n). \end{aligned} \quad (3)$$

在相变开始瞬间,析出的新相的体积 $V=0$,即 $f=0$,合金的电阻率为初态电阻率,也就是时效过程中合金的最大电阻率,此时将 $f=0$ 代入式(3)可

以得到:

$$\rho_{\max} = \rho + ap. \quad (4)$$

在时效足够长的时间后,电阻率几乎不再下降,达到最小值,此时式(2)中的 $\tau \approx \infty, f = f_{\max}$,将 $f = f_{\max}$ 代入式(1)中得:

$$\rho_{\min} = \rho + ap - bpf_{\max}. \quad (5)$$

将式(4)与式(5)相减得:

$$\begin{aligned} \rho_{\max} - \rho_{\min} &= (\rho + ap) - (\rho + ap - bpf_{\max}) \\ &= bpf_{\max}. \end{aligned} \quad (6)$$

式(6)的物理意义是,合金时效足够长的时间后电阻率的变化差值.将式(4)与式(5)代入式(3)中得:

$$\rho = \rho_{\min} + (\rho_{\max} - \rho_{\min}) \exp(-k\tau^n). \quad (7)$$

式(7)为合金时效的动力学公式.

3.3 求 $\rho-t$ 曲线拐点

求曲线的拐点,就是求曲线时效动力学公式的二次导数.已知 $\rho = \rho_{\min} + (\rho_{\max} - \rho_{\min}) \exp(-k\tau^n)$,对其求一次导数得:

$$\frac{d\rho}{d\tau} = kn\tau^{n-1} (\rho_{\max} - \rho_{\min}) \exp(-k\tau^n). \quad (8)$$

再对式(8)继续求导得:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\rho}{d\tau^2} &= kn\tau^{n-2} (kn\tau^n - n + 1) \\ &\quad (\rho_{\max} - \rho_{\min}) \exp(-k\tau^n). \end{aligned} \quad (9)$$

求曲线的拐点,令 $\frac{d^2\rho}{d\tau^2} = 0$,因为 k 和 $n \neq 0$,故应

令 $(kn\tau^n - n + 1) = 0$,解该方程得:

$$\tau = \sqrt[n]{\frac{n-1}{kn}}. \quad (10)$$

式(10)中:当 $n < 1$ 时, $n-1 < 0$,该式没有意义,故不存在拐点;当 $n = 1$ 时, $n-1 = 0$,该式等于0,但实际中 $\tau \neq 0$,故此时也不存在拐点.当 $n > 1$ 时, $n-1 > 0$,该式有意义,此时存在一个拐点.根据以上分析可以得出,在 $n \leq 1$ 时曲线不存在拐点,当 $n > 1$ 时存在一个拐点.

图5和图6分别为 $n \leq 1$ 和 $n > 1$ 两种情况的曲线特征示意图,两图所反映的是时效曲线中电阻率由快速减小至基本不变的规律.这就从数学上证明了,前面所推测的时效分两个过程进行的正确性,并且证实曲线方程中 $n \leq 1$ 特征曲线对应时效的第一个过程,曲线方程中 $n > 1$ 特征曲线对应时效的第二个过程.

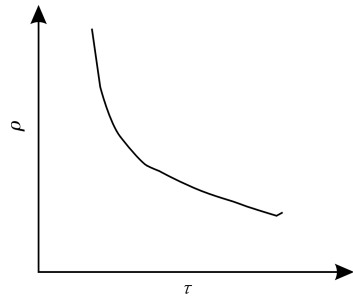


图5 $n \leq 1$ 时时效曲线的特征
Fig.5 Aging curve of $n \leq 1$

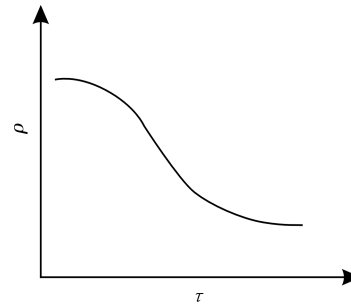


图6 $n > 1$ 时时效曲线的特征
Fig.6 Aging curve of $n > 1$

4 结 论

(1)等温时效时,等温温度越低,时效过程越慢,随着等温温度的升高时效过程加快。

(2)在低温时效时只有第一个过程发生,当温度达到 350 °C 左右时,等温时效同时存在两个时效过程。

(3)通过理论推导,得出了合金等温时效动力学公式 $\rho = \rho_{\min} + (\rho_{\max} - \rho_{\min}) \exp(-k\tau^n)$,并通过对动力学公式二阶导数的分析,从理论上验证了合金等温时效同时存在两个析出过程。

参考文献:

[1] 麻向军,王伟民.导电铜合金强化的研究现状[J].机械

研究与应用,1998 (1):48-50.

[2] TU J P. Effect of aging treatment on the electrical sliding wear behavior of Cu-Cr-Zr alloy [J]. Wear, 2002, 249: 1021-1027.

[3] 叶权华,刘平,刘勇,等.高强高导 Cu-Cr-Zr 系合金的研究现状[J].河南科技大学学报:自然科学版,2005,26 (5):1-3.

[4] 赵冬梅,董企铭,刘平,等.探索高强高导铜合金最佳成分的尝试[J].功能材料,2001,32(6):609-611.

[5] 黄金亮,叶权华,刘平,等.用导电率研究 Cu-Cr-Zr-Y 合金的相变动力学[J].材料热处理学报,2006,27(2): 132-136.

[6] 袁振宇,董企铭,刘平,等.时效对 Cu-Cr-Zr 合金显微硬度及导电率的影响[J].洛阳工学院学报,2002,23(1): 8-11.

Study on isothermal aging kinetics of Cu-Cr-Zr alloy

MA Xu¹, WANG Yanli²

1. Xi'an University of Technology, Xian 710048, China;

2. Henan Tianhai Electrical Appliance Co., Ltd, Hebi 458003, China

Abstract: In this paper, isothermal aging kinetics were studied by testing the electronic resistivity change of Cu-Cr-Zr alloy during isothermal aging. The results showed that there were two points of inflexion in the aging curve which the electronic resistivity is related to the aging time, meaning that two precipitation processes occurred during the aging of Cu-Cr-Zr alloy. The alloy effectiveness dynamics formula: $\rho = \rho_{\min} + (\rho_{\max} - \rho_{\min}) \exp(-k\tau^n)$ was derived, confirming the existence of the two separation/precipitation processes on isothermal aging mathematically through dynamics formula's analysis.

Key words: Cu-Cr-Zr alloy; aging; electronic resistivity; kinetics