

文章编号:1673-9981(2015)02-0001-06

Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金时效相变动力学*

郑碰菊¹, 李 勇², 张建波^{2,3}, 刘 耀¹, 肖翔鹏²

1. 江西理工大学材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000;
2. 江西理工大学工程研究院, 江西 赣州 341000;
3. 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310058

摘要:通过中频感应熔炼制备了 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金铸锭,铸锭经热挤压、固溶、冷拔和中间退火工序制备成直径 2.1 mm 的线材,对合金线材进行时效处理,研究时效处理对合金导电率的影响并对该合金的时效动力学进行了分析.结果表明:Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金在 400 °C×2 h 可获得较高的导电率,导电率为 83.13%IACS,随保温时间的延长,合金的导电率变化趋于平缓.根据马基申-富列明格规律和 Avrami 经验方程计算得到 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金在 350, 400 及 450 °C 的 Avrami 方程分别为 $f=1-\exp(-0.0199t^{1.0555})$, $f=1-\exp(-0.0578t^{0.8632})$ 和 $f=1-\exp(-0.0613t^{0.7724})$,并得到了合金时效时的等温脱溶转变曲线.

关键词:Cu-Cr-Ti 合金;时效处理;导电率;相变动力学

中图分类号:TG146.1;TG156.92

文献标识码:A

随着电气化铁路的快速发展,对接触线的性能提出了更高的要求,要求接触线不仅要有高的抗拉强度和良好的导电性能,还要有一定的抗软化性能^[1-5].近年来,接触线材料向三元或多元合金发展,通过添加多种元素来改变合金的热力学和动力学环境,以此改善材料的综合性能^[6-12].Cu-Cr 系合金属于时效强化型合金,时效处理对该类合金的综合性能具有决定性的作用,形变强化也是提高 Cu-Cr 系合金强度的重要方法,如何调整时效和形变工艺以达到合金的综合性能良好匹配,对拓展该类合金的应用前景具有重要意义.Cu-Cr-Ti 合金的时效过程是过饱和固溶体析出溶质原子形成析出相的相变过程,析出相的析出行为对合金的性能有很大的影响,所以开展 Cu-Cr-Ti 合金的时效析出动力学的研究对优化合金时效工艺具有重要的指导意义^[13-18].

本文通过研究时效处理工艺对 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金的导电性能的影响,测量合金导电率的

变化,利用马基申-富列明格规律和 Avrami 经验方程,通过计算推导出 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金在不同温度下的时效动力学方程,最终得到合金的等温脱溶转变曲线.

1 实验材料与方法

试验原材料选用纯度为 99.99% 的阴极铜,纯度为 99.5% 的铬和 Cu-12%Ti 中间合金,采用中频感应熔炼炉制备了 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金圆柱锭.使用石墨坩埚、木炭覆盖,Cu 溶解后加入 Cr,保温 5 min 后加入 Cu-12%Ti 中间合金并升温,保温 7 min 后浇铸.浇铸温度控制在 1400 °C 左右,浇铸前浇铸模需预热至 100 °C 左右.将铸锭铣面后经 950 °C×2 h 保温,然后热挤压加工成直径 15 mm 的棒材,挤压桶温度为 600 °C.直径 15 mm 的棒材经 950 °C×2 h 固溶处理后水淬.将固溶好的直径

收稿日期:2015-04-15

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51261007);江西省自然科学基金项目(20142BAB206013);
江西省 2014 教育厅青年基金项目(GJJ14443,GJJ14447)

作者简介:郑碰菊(1988-),女,福建漳州人,硕士.

15 mm 的棒材拉拔成直径 2.1 mm 的线材,加工形变量 η 为 4.3, 5.6 及 6.7, 分别在形变量 η 为 4.3 和 5.6 时进行中间退火, 退火温度及保温时间均为 $450\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$, 对直径 2.1 mm 的线材进行不同温度不同时间的时效处理, 设定在 350, 400 及 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下各保温 1, 1.5, 2, 3 及 4 h 的时效处理. 采用 QJ45 型直流双臂电桥电阻率测试仪测定电阻值, 从而计算出导电率.

2 实验结果与分析

2.1 时效温度对合金导电率的影响

在 350, 400 及 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时效温度下, Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金的导电率随时效时间的变化曲线如图 1 所示. 由图 1 可见, 在设定的时效温度下, 合金的导电率随时效时间的增加先快速上升, 之后趋于平缓, 在 3 h 和 4 h 后虽然有所上升, 但上升趋势不明显. 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的时效温度下, 合金可获得较高的导电率, 此时导电率稳定在 83% IACS 左右.

由于 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金经固溶淬火后处于热力学不稳定状态, 合金中有大量的过饱和和溶质原子和空位, 此时合金固溶体的晶格畸变程度较大, 对于电子的散射作用较强, 合金的电导率处于较低的水平, 当温度提高时, 原子的扩散能力提高, 过饱和和溶质原子逐渐析出, 形成沉淀相及其过渡相^[14], 合金固溶体晶格畸变程度降低, 因此, 合金的电导率随之升高. 随着时效时间的延长, 过饱和和溶质原子和空位浓度降低, 析出动力降低, 固溶体的晶格畸变程度基本不再改变, 合金电导率的变化趋于平缓.

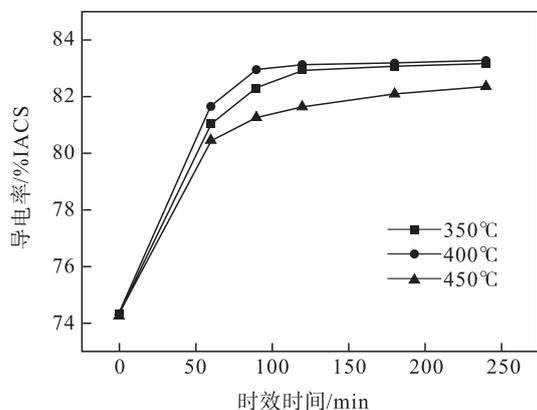


图 1 合金导电率在不同温度下随时效时间的变化曲线

Fig. 1 The relationship of electrical conductivity of alloy versus aging time under different temperatures

2.2 时效过程中合金新相的转化比率

合金在时效时, 铜基体中的溶质原子会发生脱溶转化成为析出相, 新相的体积分数 f 的计算公式为:

$$f = \frac{V^p}{V_B^p} \quad (1)$$

式(1)中: V^p —合金新相在一定单位体积中某个时间点析出的体积; V_B^p —合金新相在一定单位体积中脱溶结束时间点析出的总体平衡体积.

由于在时效前合金为冷拔态, 这里设定时效前合金组织没有第二相析出, 则时效前 $V^p = 0$, $f = 0$, 该状态下初始导电率为 σ_0 , 合金在一定温度下进行时效, 时效时间分别为 0, 1, 1.5, 2, 3 和 4 h, 根据图 1 可知, 合金在各温度下时效 4 h 后导电率趋于稳定, 因此, 4 h 时合金新相基本完成转化, 此时 $V^p = V_B^p$, $f = 1.0$, 导电率最大值为 σ_{\max} .

从马基申-富列明格规律可知, 合金的电阻值与固溶原子的体积分数之间存在着一定的线性关系, 电阻率和导电率互为倒数, 固溶原子的体积分数与析出相的体积分数之间也是线性关系, 由此推断出合金的导电率与析出相体积分数之间也存在一定的线性关系^[19-22], 即:

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha f \quad (2)$$

在合金时效过程中, 由于相变转化需要一定的时间, 当合金相变基本完成时, 合金的导电率达到最大值, 设 $\sigma = \sigma_{\max}$, $f = 1$, 可以求出在此温度下时效参数 $\alpha = \sigma_{\max} - \sigma_0$, 可以根据相变完成转化时间点的导电率平均值计算出时效不同时间点的第二相体积分数. 对于 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金, 在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 时效时间达到 4 h 时, 导电率无明显变化, 由于铜基中的 Cr 和 Ti 不能完全析出, 故认为相变基本完成, 此时 $\sigma = \sigma_{\max} = 82.34\% \text{ IACS}$, $f = 1$, 同理, 得出合金在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时效下不同时间点的导电率及析出第二相的体积分数. Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金在不同时效温度下, 不同时间点对应的导电率及析出的第二相的体积分数列于表 1.

2.3 相变动力学方程

合金在时效过程中发生了相转变, 其析出相体积分数 f 与时效时间 t 之间存在的函数关系遵循相变动力学 Avrami 的经验方程^[23-24], 即:

$$f = 1 - \exp(-bt^n) \quad (3)$$

表 1 在不同时效温度下不同时间点对应的导电率及析出第二相的体积分数

Table 1 The electrical conductivity and volume fraction of second phase particles varied with the aging time and temperature

时间 <i>t</i> /min	450℃		400℃		350℃	
	导电率 σ /%IACS	第二相体 积分数 <i>f</i>	导电率 σ /%IACS	第二相体 积分数 <i>f</i>	导电率 σ /%IACS	第二相体 积分数 <i>f</i>
0	74.3	0	74.3	0	74.3	0
60	80.44	0.7637	81.68	0.8209	81.04	0.7582
90	81.26	0.8657	82.96	0.9633	82.32	0.9021
120	81.64	0.9129	83.13	0.9822	82.93	0.9708
180	82.07	0.9664	83.19	0.9889	83.08	0.9876
240	82.34	1	83.29	1	83.19	1

式(3)中:*b*是与温度、原始相的成分和晶粒尺寸等相关的常数;*n*是与相变类型和形核位置等相关的常数。*b*和*n*决定着合金时效温度下的 Avrami 经验式,为了求得常数*b*和*n*,对方程(3)做如下变形:

$$\exp(-bt^n) = 1 - f, \tag{4}$$

将公式(4)两边取对数得:

$$\lg \left[\ln \left(\frac{1}{1-f} \right) \right] = \lg b + n \lg t. \tag{5}$$

由公式(5)可知, $\lg \left[\ln \left(\frac{1}{1-f} \right) \right]$ 与 $\lg t$ 的函数关系是线性关系. 根据 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金在 450℃ 时效下已知的时间点 *t* 和与该时间点相对应的析出第二相的体积分数 *f*, 计算出对应时间点的函数的自变量与因变量的真实值. 根据所求得真实值拟合出 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金在时效过程中 *f* 与 *t* 的关系, 得到 $\lg \left[\ln \left(\frac{1}{1-f} \right) \right]$ 与 $\lg t$ 之间的线性关系如图 2 所示.

由公式(3)可知,*n*为斜率, $\lg b$ 为截距, 由图 2 的拟合直线可得出 $n = 0.7724$, $\lg b = -1.2126$, $b = 0.6129$, 因此, Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金在 450℃

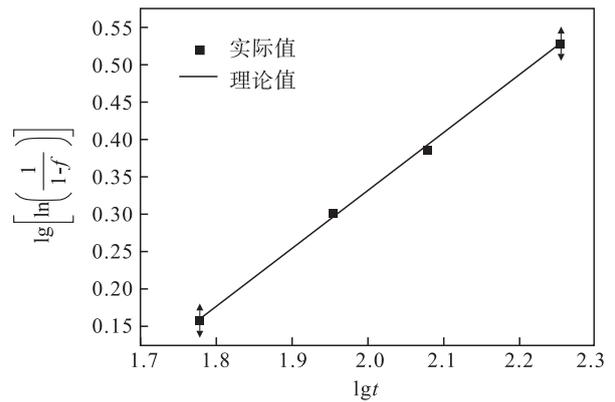


图 2 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金在 450℃ 时效下第二相体积分数和转变时间的关系

Fig. 2 Relationship between volume fraction and transformation time at 450℃

时效析出动力学方程为:

$$f = 1 - \exp(-0.6129t^{0.7724}). \tag{6}$$

按同样的方法, 可以得出 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金在 350 和 400℃ 时效时的相转变方程, 各个方程的关键参数 α , *b* 和 *n* 值及时效析出动力学方程列于表 2.

表 2 Cu-0.33Cr-0.05Ti 各温度时效时所得 Avrami 动力学方程与导电率方程的系数

Table 2 Coefficients of Avrami experimental equation at different temperatures

<i>T</i> /℃	参数 <i>b</i>	参数 <i>n</i>	参数 α	相转变方程
350	0.0199	1.0555	8.89	$f = 1 - \exp(-0.0199t^{1.0555})$
400	0.0578	0.8632	8.99	$f = 1 - \exp(-0.0578t^{0.8632})$
450	0.0613	0.7724	8.04	$f = 1 - \exp(-0.0613t^{0.7724})$

根据合金相转变方程(6)可以拟出合金在 350, 400 和 450 °C 下的等温脱溶转变动力学曲线如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 在时效初始阶段, 合金基体中的过饱和溶质原子开始脱溶并且成为新相, 其转变速率较慢, 随着时间的延长, 新相的转变速率升高, 且上升的速率较快, 时间继续延长, 受 Cr 和 Ti 溶质元素含量的限制, 析出相的析出动力随着时间的延长而降低, 相转变变缓至相变结束^[25-26].

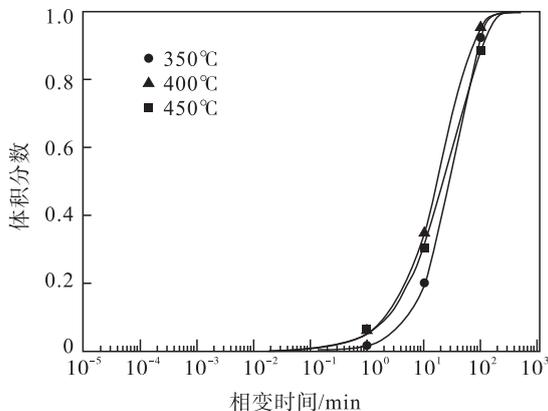


图 3 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金析出动力学曲线

Fig. 3 Precipitation kinetics curves of Cu-0.33Cr-0.05Ti alloy

由式(4)及式(6)可以得出不同温度下的等温时效导电率方程:

$$\sigma = 74.3 + 8.89[1 - \exp(-0.0199t^{1.0555})] \quad (T=350^\circ\text{C}), \quad (7)$$

$$\sigma = 74.3 + 8.99[1 - \exp(-0.0578t^{0.8632})] \quad (T=400^\circ\text{C}), \quad (8)$$

$$\sigma = 74.3 + 8.04[1 - \exp(-0.0613t^{0.7724})] \quad (T=450^\circ\text{C}). \quad (9)$$

为验证式(7)~式(9)的导电率与实际是否相符, 图 4 给出了实际测量值和等温时效导电率方程拟合曲线, 从图(4)中可以看出, 在 350, 400 和 450 °C 三个等温状态下, 合金导电率的理论值与试验值基本吻合.

定义析出相体积分数为 10% 和 90% 对应的时间分别为合金转变开始和终止了时间, 将相关系数 n , b 代入式(10), 可计算出相变开始和结束时间, 计算结果列于表 3.

$$t = \exp\left[\frac{1}{n} \ln\left(-\frac{\ln(1-f)}{b}\right)\right] \quad (10)$$

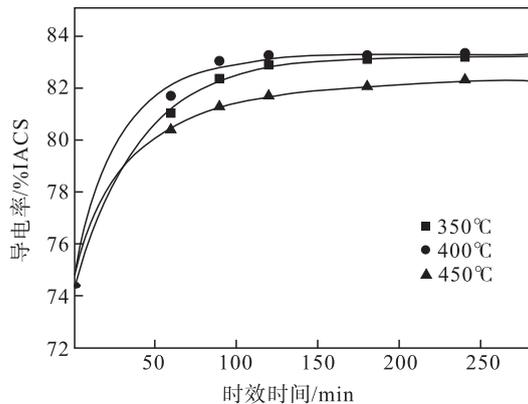


图 4 时效态 Cu-0.53Cr-0.05Ti 合金导电率变化曲线

Fig. 4 Electrical conductivity curves of aged Cu-0.53Cr-0.05Ti alloy

表 3 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金的时效析出时间

Table 3 Precipitation time of Cu-0.33Cr-0.05Ti alloy

$T/^\circ\text{C}$	相变开始时间 t/min	相变终止了时间 t/min
350	4.8530	90.179
400	2.0030	71.363
450	2.0170	109.36

图 5 为 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金在 350 °C ~ 450 °C 之间的等温转变曲线, 由图 5 可知, 合金在 350 °C 时效时, 第二相的转变结束所需时间最短.

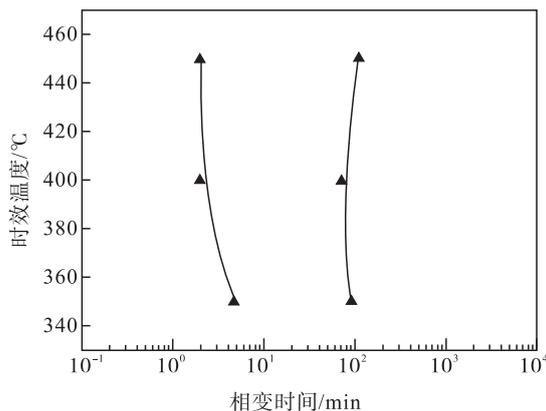


图 5 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金的等温转变动力学“C”曲线

Fig. 5 C-curves of isothermal transformation of Cu-0.33Cr-0.05Ti alloy

3 结 论

(1) Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金在 400 °C × 2 h 时效处理后可获得 83.13% IACS 的导电率, 时效 2 h 后

随着时间的增加,导电率变化趋于平缓。

(2)根据马基申-富列明格规律和相变动力学 Avrami 经验方程,推导出 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金在 350,400 和 450 °C 的时效动力学方程分别为:

$$f=1-\exp(-0.0199t^{1.0555}),$$

$$f=1-\exp(-0.0578t^{0.8632})$$

和

$$f=1-\exp(-0.0613t^{0.7724}).$$

(3)由 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金脱溶动力学曲线可知,时效初期,相转变速率较慢,随着时间的延长转变速率加快,转变即将完成时,相转变速度减慢直至结束。

(4)由 Cu-0.33Cr-0.05Ti 合金在 350~450 °C 之间的等温转变曲线可知,合金在 400 °C 时相转变終了时间最短。

参考文献:

- [1] 陈思杰,唐恒娟,赵丕峰. 高速电气化铁路接触导线的瞬时液相扩散焊研究[J]. 热加工工艺,2014(9): 209-211.
- [2] 张坚,谢斌,赵龙志,等. 高强高导铜合金的强化方法和研究进展[J]. 热加工工艺,2014,14:21-27.
- [3] 谢明,张吉明,王松,等. 高强高导 CuCr 合金的显微组织与性能研究[J]. 电工材料,2011(4):10-13.
- [4] 张蓓,张治国,李卫. 高强高导铜合金强化技术研究进展[J]. 材料导报,2012,21:92-95.
- [5] 陈舸,张修庆,刘秋月,等. Cu-Cr-Zr 合金多次大塑性变形热处理工艺的研究[J]. 热加工工艺,2015(6): 173-176.
- [6] 张巧霞,郭明星,胡晓倩,等. 汽车板用 Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu 合金时效析出动力学研究[J]. 金属学报,2013, 12:1604-1610.
- [7] 侯彬,陆亮亮,刘松,等. Cu-Cr-Zr-Mg-Ce 合金微观组织及时效工艺[J]. 特种铸造及有色合金,2014(1):16-19.
- [8] 王萌,宋峰,赵玛利,等. Surface modification of Cu-Cr complex by NIR and MIR laser[J]. Transactions of Tianjin University,2014(1):36-41.
- [9] DENG J Q, ZHANG X Q, SHANG S Z. Effect of Zr addition on the microstructure and properties of Cu-10Cr in situ composites[J]. Materials Design,2009,30(10): 44-49.
- [10] WANG X F, ZHAO J Z, JIE H. Investigation on the

microstructure and mechanical properties of the spray-formed Cu-Cr alloys [J]. Materials Science and Engineering A,2007,460-461:69-76.

- [11] CHBIHI A, SAUVAGE X, BLAVENE D. Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper [J]. Acta Materialia, 2012,60(11):4575-4595.
- [12] HUANG F X, MA J S, NING H L. Analysis of phases in a Cu-Cr-Zr alloy[J]. Scripta Materialia,2003,48: 97-102.
- [13] LI X F, DONG A P, MENG L. The stored energy in processed Cu-0.4wt.%Cr-0.12wt.%Zr-0.02wt.%Si-0.05wt.%Mg[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011,509:4670-4675.
- [14] 王松,谢明,陈敬超,等. 高强高导电 Cu-Cr-Zr 合金时效过程中组织和性能的演化[J]. 电工材料,2015(1): 15-18.
- [15] 李宝增,张红军,韩丽娟,等. Cu-0.8Cr-0.2Zr 触头材料的组织与性能[J]. 特种铸造及有色合金,2015(2): 137-139.
- [16] 王宏光,余新泉,陈锋,等. Cu-Zr 和 Cu-Ag-Zr 合金时效与形变强化行为研究[J]. 现代冶金,2010(2): 5-9.
- [17] 张毅,李瑞卿,许倩倩,等. Cu-Cr-Zr 合金热变形行为及动态再结晶[J]. 材料热处理学报,2014(5):74-78.
- [18] 邓猛,贾淑果,陈少华,等. 铜镍硅锌镁合金的时效析出动力学[J]. 机械工程材料,2014(3):10-13.
- [19] 王松,庄滇湘,谢明,等. 连续铸造 Cu-Cr-Zr 合金的时效动力学分析[J]. 电工材料,2014(2):13-16.
- [20] 沈斌,程建奕,李海英. Cu-Cr-Zr-Mg 合金的相变动力学[J]. 材料热处理学报,2014(9):121-125.
- [21] 陈海军,马建辉,卢广玺,等. Sr 对 Al-Mg-Si-Cu 合金时效析出动力学及拉伸性能的影响[J]. 轻合金加工技术,2011(3):57-60.
- [22] 张筱雯,王庆娟. Cu-Cr-Zr 合金的析出相及物理性能研究进展[J]. 热加工工艺,2015(4):8-11.
- [23] 张彦敏,王海艳,罗钧,等. 直流电流下 Cu-0.33Cr-0.06Zr 合金的时效动力学[J]. 特种铸造及有色合金, 2014(11):1123-1126.
- [24] 温盛发,周海涛,刘克明,等. Cu-1.0Cr-0.2Zr 合金的时效析出研究[J]. 材料热处理技术,2010,39(12): 113-116.
- [25] 李勇,易丹青. Cu-0.1Ag-0.1Fe 合金的相变动力学 [J]. 材料热处理学报,2010,31(5):49-52.

Kinetics of phase transformation of aged Cu-0.33Cr-0.5Ti alloy

ZHENG Pengju¹, LI Yong², ZHANG Jianbo^{2,3}, LIU Yao¹, XIAO Xiangpeng²

1. School of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Engineering Research Institute, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 3. School of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

Abstract: Cu-0.33Cr-0.05Ti alloy was prepared by atmosphere melted method. The process consists of hot extrusion, solid solution, cold drawing and intermediate annealing was subsequently carried out to prepare the wire rod with the diameter of $\Phi 2.1$ mm. The effect of aging treatment on electrical conductivity of Cu-0.33Cr-0.05Ti alloy is investigated. The precipitation kinetics of the alloy is also analyzed. The result shows that, the electrical conductivity of Cu-0.33Cr-0.05Ti alloy reached 83.13% IACS after aging at 400°C for 2 h. With the increase of aging time, the value of electrical conductivity kept unchanging. According to the Mattheiessen rule and phase transition dynamics Avrami conductivity equation, the Avrami experimental equations of Cu-0.33Cr-0.05Ti alloy at 350, 400, 450 °C was calculated, which were $f=1-\exp(-0.0199t^{1.0555})$, $f=1-\exp(-0.0578t^{0.8632})$, and $f=1-\exp(-0.0613t^{0.7724})$, respectively. The isothermal transformation curves were obtained at last.

Key words: Cu-Cr-Ti alloy; aging treatment; electric conductivity; kinetics of phase transformation

(上接第 74 页)

Review of technologies development of valuable metals in ocean cobalt-rich crust

ZHOU Xiangqian^{1,2}, LIU Zhiqiang^{1,2}

1. Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China; 2. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract: This paper summarized that the latest developments of Ocean Cobalt-rich Crust, briefly discussing several processing methods of polymetallic nodules at home and abroad. In addition, the principle, processes and effects of treatment were systematically analyzed of activating sulfuric acid leaching, activating hydrochloric acid leaching, pyrometallurgical concentration of valuable metals, tri-phase oxidizing to enrich and separate valuable metals, reductive ammonia leaching, slurry electrolysis leaching and bio-leaching, and summarized the characteristics of ocean cobalt-rich crust processing.

Key words: ocean cobalt-rich crust; valuable metals; leaching