

快速凝固法制备过饱和 CuCr 合金时效析出动力学

冯 晶¹, 陈敬超¹, 于 杰¹, 肖 冰², 李 强³, 周晓龙¹

(1. 昆明理工大学 稀贵及有色先进材料教育部重点实验室, 云南 昆明 650093)

(2. 西安交通大学, 陕西 西安 710049)

(3. 河南理工大学, 河南 焦作 454000)

摘 要: 在不同时效温度下研究雾化法制备过饱和 CuCr 合金的时效析出动力学。通过能谱测定不同时刻的析出相体积分数, 用 Avrami 方程分析不同温度的时效动力学, 发现扩散是相变的主要控制因素, 而固溶原子、杂质、空位、位错、晶界和点阵畸变等都会对析出动力学产生影响。研究发现, 低温时效的初期会形成无序的溶质富集区, 析出相与基体之间保持共格关系。电子衍射和能谱分析表明, 随着时效时间的增加, Cr 元素不断在基体中富集, 会形成明显的 G.P 区, 最后形成单质 Cr 相。而在高温时效时, 由于原子迁移的激活能容易满足, Cr 元素析出动力较大且富集很快, 完成析出过程的时间很短, 会在材料内部迅速生成单质 Cr 相, 很难观察到 G.P 区。

关键词: 铜合金; 相变动力学; 扩散; CuCr 固溶体; 电导率

中图分类号: TG 146; TM 241

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0281-05

随着电子工业的高速发展, 对铜合金的强度提出愈来愈高的要求。如超大规模集成电路要求引线框架材料抗拉强度 >600 MPa, 硬度 HV >1800 MPa, 导电率 >80% IACS^[1,2]。CuCr 合金因具有较高的强度和硬度、良好的导电导热性和耐磨性, 在铜合金研究中一直占据重要地位^[3]。目前提高 CuCr 合金性能的手段主要是采用特殊制备工艺和添加其它微合金化元素, 具体包括采用快速凝固法, 连续铸造法, 机械合金化法, 热加工, 电脉冲时效, 冷加工等^[4~7], 添加的元素有 Zr, Ag, Si, Y, Ni, Zn, Al, RE 等^[8~11]。通过不断摸索 Cu 合金的成分和工艺, 使材料的综合性能有很大提高。CuCr 是一种典型的时效合金, 研究其时效转变的动力学很有必要。张凌峰等^[12~14]详细研究了 Cu-Ni-Si 系合金的时效动力学, 而关于 CuCr 合金的时效动力学和析出机制的文献报道却很少。鉴于 CuCr 合金良好的综合性能与广泛应用, 本研究采用雾化法制备过饱和 CuCr 固溶体, 通过能谱分析低温下不同时间析出相的含量, 用 Avrami 方程确定不同温度下时效转变的动力学, 阐述影响析出动力学的因素, 从而为新材料的开发提供理论参考。

1 实验与动力学分析理论

由离心旋转雾化制取合金粉末^[15], 将纯度为

99.96% 的电解 Cu 和 99.8% 的 Cr 按照比例投入中频冶炼炉, 熔炼温度为 1350 °C, 整个过程用高纯氩气保护。所得液体用高纯氩气以 10⁵~10⁶ K/s 的冷却速度进行喷粉快速凝固。将制备的 Cu-1.56Cr 合金粉末在 493.50 MPa 下压制成直径 28.0 mm、厚度 3.0 mm 的压坯, 用真空 (<10⁻³ Pa) 石英玻璃管封装。将试样于不同温度下时效, 按照预定的时效时间取出试样并浸入水中冷却。时效用坩埚式电阻炉。电导率测量用 FQR-7501 型涡流电导仪。TEM、电子衍射和能谱分析采用 CM200/FEG/ST 透射电镜。

动力学分析采用 Avrami 经验方程^[12]:

$$f = 1 - \exp(-b t^n) \quad (1)$$

式中, b, n 为常数, 两边取对数可得:

$$\lg \left[\ln \left(\frac{1}{1-f} \right) \right] = \lg b + n \lg t \quad (2)$$

合金在一定温度下时效时, 溶质原子不可能从基体中全部脱溶析出, 定义析出相 α 的转变比率 $f = \frac{V_\alpha}{V_\alpha^\infty}$

式中: V_α^∞ 为单位体积中体系达到平衡时的新相体积分数; V_α 为单位体积的体系某一时效时刻已形成的新相的体积分数。对于时效足够长时间后的平衡态必有 $V^\alpha = V_\alpha^\infty$, 此时的转变比率 $f=1$, V^α 测定采用透射电镜进行结构分析, 配合能谱仪进行不同区域的面扫描,

收到初稿日期: 2008-01-31; 收到修改稿日期: 2008-10-29

基金项目: 国家自然科学基金 (50361003); 云南省自然科学基金重点项目 (2006E003Z) 及昆明理工大学创新基金 资助

作者简介: 冯 晶, 男, 1984 年生, 硕士, 昆明理工大学 稀贵及有色先进材料教育部重点实验室, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-5189490

根据结果计算出相应时刻新相体积分数 f 。

2 结果与讨论

2.1 低温时效的显微形貌与析出相含量测定

图 1 为 573 K 下时效不同时间试样的显微形貌及其电子衍射花样。从能谱分析 (表 1) 可以看出, Cr 元素的含量随时效时间的增加而逐渐富集。

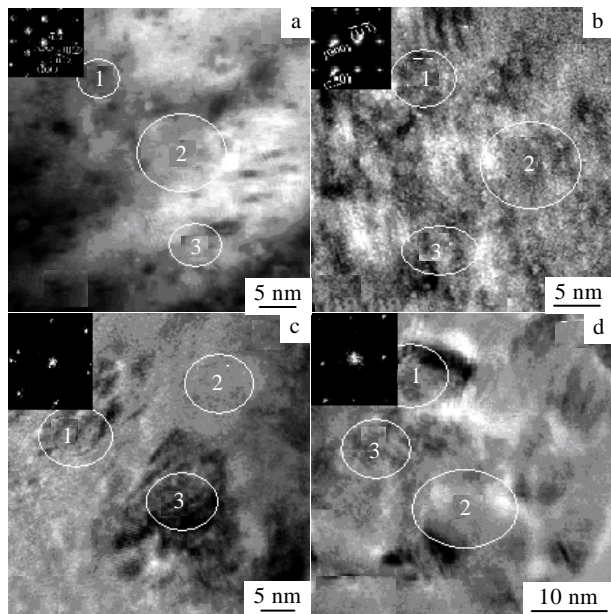


图1 试样在573 K时效不同时间的显微形貌及电子衍射花样
Fig.1 Microstructures of alloy aged at 573 K for different time:
(a) 5 min; (b) 15 min; (c) 60 min; and (d) 240 min

表1 573 K下时效不同时间试样的Cr含量(at%)

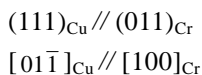
Table 1 The concentration of Cr in alloy aged at 573 K for different time

No. in Fig.1	Time/min			
	5	15	60	240
1	2.2	26.2	57.1	84.2
2	1.9	25.1	41.2	72.3
3	2.1	25.9	59.9	81.8

过饱和固溶体时效出现的这种现象是由于溶质原子在基体上偏聚造成的, 图 1a 为 573 K 时效 5 min 试样的形貌。可以看出, 一些十分细小的颗粒弥散分布于基体上, 大小约 2 nm。其电子衍射花样标定结果没有发现非基体斑点, 这可能是由于粒子太小, 数目少以致衍射斑点太弱而被基体所掩盖。时效 5 min 的试样与初始制备的试样极为相近, 对试样不同区域 1, 2, 3 进行随机面扫描 (避免造成局部现象) 能谱分析, 发现各部分试样成分基本为 Cu, 只有少量 Cr 出现, Cr 原子百分含量约为 2.1%。对图 1a 中的小黑点进行

点扫描, 发现其中 Cr 含量相对该区域其它地方较高, 但从电子衍射花样来看, 并未出现 Cr 的衍射花样。分析认为, 该区域为过饱和的富 Cr 晶格, 即大量 Cr 原子占据 Cu 原子晶体点阵的位置。与初始配比成分相比, Cr 元素已经开始聚集, 形成无序的固溶结构, 且溶质元素 Cr 在 Cu 基体中溶解。在低温时效时, Cr 富集区的形成是个调幅过程, 这些溶质富集区与基体始终保持共格关系, 由于 Cr 在 Cu 中的溶解度很小, 所以虽然溶剂原子与溶质原子半径差别不大, 产生的应变能相对较小, 但 Cr 元素由于特殊的电子结构导致溶质原子易于沿着变形抗力小的晶向富集^[16]。图 1b 为时效 15 min 试样的形貌。与图 1a 相比, Cr 原子已经开始大量富集, 透射电子衍射和能谱分析表明, 已有微弱的 Cr 衍射斑, 但较 Cu 的衍射非常弱, 图 1b 中亮色部分 Cr 含量明显降低, 而同时体系包含大量暗色区域 1, 2, 3, 平均 Cr 含量为 25.7at%, 说明此时 Cr 在基体中开始不断聚集, 但点阵结构仍旧保持 Cu 晶体的特征。图 1c 为 573 K 时效 60 min 试样的形貌。其 1, 3 区域的电子衍射表明, 出现大量新的衍射斑, 即在 Cu 衍射斑点附近出现明显的伴点, 表明有半共格或非共格粒子出现, 对衍射花样观察发现, 大部分衍射斑点呈无规律分布状态, 只有少部分衍射斑与 Cr 的特征衍射斑相近。分析认为, 这是由于溶质原子聚集成沉淀物提供散射能力不同于基体的中心, 同时溶质原子和溶剂原子的尺寸不同, 使基体发生弹性畸变, 使得基体衍射斑点附近出现小的衍射斑点群, 但由于析出的 Cr 粒子太少, 或者刚析出的 Cr 元素呈无定形分布, 还未能及时形核成为 Cr 的晶体结构, 所以观察到的衍射斑点较杂乱^[13]。其图 1c 中 1, 2, 3 的能谱分析表明, Cr 元素在 1, 3 区域富集浓度平均约为 58.5at%, 而 2 区域相对是个贫化区, Cr 含量仅在 41.2at%, 但总体来看, 随着时效时间的延长, Cr 从 Cu 基体中逐渐析出, 并形成了 Cr 在 Cu 基体中的局部富集区域 G.P 区, 观察发现, 试样中大量存在此种结构, 大小一般为 5~10 nm。文献[6]认为, G.P 区一般没有独立的晶体结构, 而是与母相结构相同并保持共格或半共格的溶质原子富集区。由于溶质原子的半径与基体不同, 所以 G.P 区会产生一定的弹性变形, 结构的变化会导致电子衍射花样发生改变^[17]。如图 1c 中的 G.P 区是由共格界面的弹性应变引起的反差效应而显示出来的, 研究认为, 是时效析出的一种过渡结构, 且在该区域大量的 Cr 元素发生明显的聚集, 衍射花样进一步表明, 有少量 Cr 单质出现, 相对含量已超过基体 Cu 相。图 1d 为 573 K 时效 240 min 试样的透射照片。其 1, 2, 3 区域的能谱分析表明, Cr 含量约

83.1at% (2 区域相对较低)。分析认为, 此时已有较多的单质 Cr 析出, 由于区域周围被 Cu 相包围, 故能谱表明有 Cu 存在, 电子衍射花样进一步证实该区域存在 Cr 单质, 即 Cr 与 Cu 的衍射斑点同时有序存在。对该区高分辨像进行选区衍射花样傅氏变换, 标定结果表明, 该析出相与基体之间的取向关系符合 Nishvama-Wasserman 位向关系^[11], 即:



透射电镜结合能谱仪分析发现, 在低温条件下扩散是析出过程的主要控制因素, 而温度直接影响扩散激活能的大小, 从热力学来看, 过饱和固溶体是一种非平衡体系, 其有逐渐向平衡态移动的趋势(即过饱和的溶质原子脱溶符合能量最低原理); 而从动力学来看, 溶质原子的析出过程需通过扩散富集, 在温度很低的情况下, 合金内部原子的能量很小, 而相对原子迁移的势垒很高, 故这种转变趋势非常慢, 而激活能一旦达到使原子越过势垒的温度(时效析出的临界温度)时, 就会在较短的时间里完成溶质原子的富集, 从基体析出并达到能量相对较低的状态。

2.2 时效析出动力学分析

Cu Cr合金的时效过程实质上是一种相变, 不同时效时间的电子衍射花样(图1a~图1d中小图)研究进一步证明, 时效早期发生成分调幅, 富集区调幅组织从无序到有序, 能谱分析清晰地展现了在较低温度时效下Cr元素富集的过程, 根据时效不同时间Cr元素的含量计算时效析出的动力学。合金在时效过程中, Cr相析出量的多少及其形状、分布对该合金的最终性能有较大影响。相变进行的方式取决于许多相互影响的因素, 要对相变过程的动力学做出完整的分析, 实际上是非常困难的^[18]。本研究采用Avrami相变动力学经验方程来描述在恒温转变过程中已完成转变部分的比率。

根据Avrami相变动力学, $\lg\left[\ln\left(\frac{1}{1-f}\right)\right]-\lg t$ 可看作式

(1)的线性方程表达式, 按照不同时刻能谱测定的数据, 计算573 K时效析出相的体积分数与相应时间的 $\lg\left[\ln\left(\frac{1}{1-f}\right)\right]-\lg t$ 图, 并对结果进行线性拟合, 根据其斜率及截距可得: $n_1=2.365$, $b_1=0.0011$, $n_2=1.013$, $b_2=0.005$ 。573 K时效的相变动力学方程为:

$$f_1 = 1 - \exp(-0.0011t^{2.365}) \quad (3)$$

$$f_2 = 1 - \exp(-0.005t^{1.013}) \quad (4)$$

其相变动力学曲线如图 2 所示。

同理可得合金在 723 K 时效的斜率及截距为:

$n_1=0.657$, $b_1=0.305$, $n_2=0.000\ 06$, $b_2=2.196$, 相变动力学方程为:

$$f_1 = 1 - \exp(-0.305t^{0.657}) \quad (5)$$

$$f_2 = 1 - \exp(-2.196t^{0.000\ 06}) \quad (6)$$

其相变动力学曲线如图3所示。

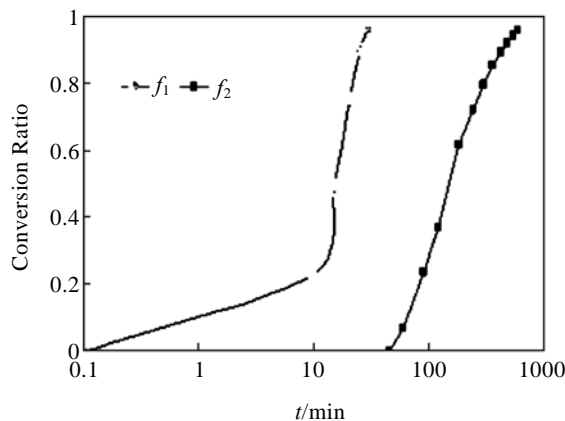


图 2 573 K 时效的相变动力学曲线

Fig.2 Dynamics curves at aging temperature of 573 K

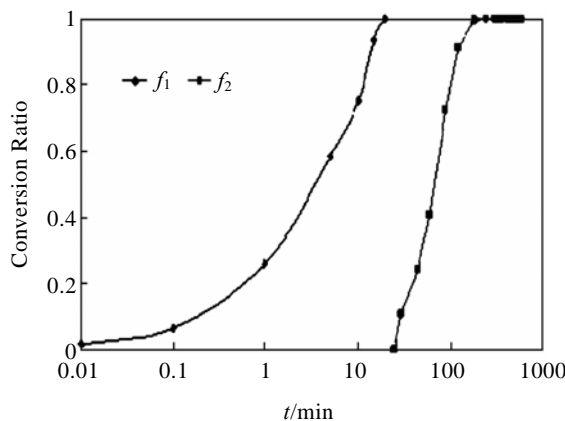


图 3 723 K 时效的相变动力学曲线

Fig.3 Dynamics curves at aging temperature of 723 K

同理 873 K 时效的斜率及截距为: $n_1=0.766$, $b_1=0.147$, 其相变动力学曲线如图 4。相变动力学方程为:

$$f = 1 - \exp(-0.147t^{0.766}) \quad (7)$$

如图 2, 3 所示, 转变开始时速度较慢, 随着时效时间的增长转变速度急剧增加。对比不同温度时效的动力学曲线, 发现温度越高相变动力学越大, 转变速率越快, 需要完成转变的时间越短, 这与理论预测结果相一致^[12]。在 873 K 时效时, 原子的扩散能力较强,

脱溶析出动力大, 过饱和的溶质元素以较快的速度析出, 即来不及形成 G.P 区, 直接从体相中析出 Cr 相, 换句话说, 该温度下时效动力学太快(图 4), 扩散产生的效应不容易被观察到, 扩散-形核-长大等过程的时间太短, 溶质富集不容易被观察到。时效析出动力学除了受温度影响外, 还主要受固溶原子、杂质、空位、位错和晶界等综合作用效应的影响, 由于在晶体缺陷位置能量较低, 更易扩散与形核, 同时 Cu 基体中过饱和和固溶的 Cr 原子造成严重的晶格畸变, 存储了大量的畸变能, 这些能量在时效时都会降低体系的自由能, 使析出动力学加快。而在时效处理过程中, 过饱和和固溶的 Cr 将从固溶体中析出, 同时形成 Cr 原子的势场, 在电子及其自旋的影响下提高 Cr 原子间的相互作用能力, 进一步提高形核的几率和长大的外部环境。而在时效初期, 因为固溶体具有较大的过饱和度和较高的晶体缺陷密度, 材料的自由能也较高, 所以合金元素的热力学析出倾向大, 但由于激活能太小, 难以越过势垒而导致析出动力学非常缓慢, 合金体系处于一种亚稳态。而对时效温度来说, 温度越高, 激活能越大, 原子迁移能力提高, 相变动力学就越大, 析出速度就会越快, 固溶体中析出的 Cr 原子越多, 合金的导电率增加就越大^[14,19]。按固溶体复相导电理论, 时效态合金的导电率主要受固溶体基体控制, 随时效时间延长, Cr 粒子不断析出, 固溶体中溶质 Cr 逐渐贫乏并接近纯铜基体, 合金的导电率达到最大^[16]。

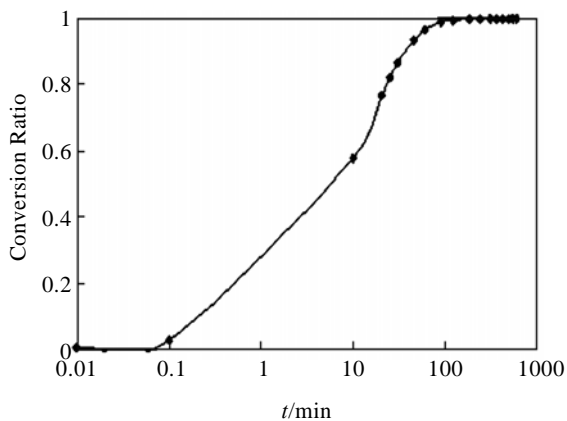


图 4 873 K 时效的相变动力学曲线

Fig.4 Dynamics curves at aging temperature of 873 K

3 结 论

1) 通过对快速凝固法制备的过饱和 CuCr 固溶体时效研究发现, 在低温时效时会出现明显的 G.P 区, 时效初期会通过调幅分解形成无序的溶质富集区, 析

出相与基体之间保持良好的共格关系。

2) 电子衍射花样和能谱分析表明, 随着时效时间的增加, Cr 不断从基体中析出, 最后形成单质 Cr 相。

3) 根据能谱测定不同时刻的析出相体积分数, 采用 Avrami 方程分析不同温度时效的动力学, 发现扩散是相变的主要控制因素, 固溶原子、杂质、空位、位错和晶界以及点阵畸变等都会影响析出动力学。而在高温时效时, 原子迁移的激活能高, 析出动力大, Cr 元素富集很快, 完成析出过程的时间很短, 扩散产生的溶质富集过程很难被观察到。

参考文献 References

- [1] Shen Yutian(申玉田), Cui Chunxiang(崔春翔), Wu Renjie(吴人洁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(1): 45
- [2] Zhang Haili(张海利), Mao Zhonghan (毛忠汉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1993, 21(4): 46
- [3] Wang Youhong (王宥宏), Sun Zhanbo (孙占波), Zhou Xuan(周 轩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35 (8): 1289
- [4] Lei J G, Liu P, Kang B X *et al. J Mater Sci Technol* [J], 2004, 20 (6): 727
- [5] Zhou Zhiming(周志明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(5): 830
- [6] Xie M, Liu J L, Lu X Y. *Sci Technol Adv Mater* [J], 2001(2): 79
- [7] Markandeya R, Nagarjuna S, Sarma D S. *Mater Sci Eng A*[J] 2004, 371: 291
- [8] Raabe D, Miyake K. *Mater Sci Eng A* [J], 2000, 291: 186
- [9] Feng Jing(冯 晶) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 174
- [10] Liu P, Kang B X, Cao X G. *Mater Sci Eng A* [J] 1999, 265: 262
- [11] Su J H, Liu P, Kang B X *et al. Mater Lett* [J], 2007, 61: 4963
- [12] Zhang Linfeng(张凌峰), Liu Ping(刘 平), Kang Buxi(康布熙) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2003, 13 (3): 718
- [13] Lei Jingguo (雷静果), Liu Ping(刘 平), Jing Xiaotian(井晓天) *et al. Function Materials* (功能材料) [J], 2005, 36(03): 368
- [14] Wang Dongfeng (王东峰). *Ordnance Material Science and Engineering* (兵器材料科学与工程) [J], 2003, 26(05): 8
- [15] Li Qiang (李 强), Chen Jingchao(陈敬超), Sun Jialin(孙加林). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料

- 与工程)[J], 2006, 35 (Suppl. 2): 259
- [16] Xu C Z, Wang Q J. *Mater Sci Eng A* [J] 2007, 459: 303
- [17] Chang Liming (常立民), Xiao Ying(肖 莹), Hao Wenguang (郝文光) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2005, 34 (12) : 1952
- [18] Jin Y, Adachi K, Takeuchi T. *Metallurgical Mater Trans* [J], 1998, 29 A(8): 2195
- [19] Song Lianpeng (宋练鹏), Yin Zhimin(尹志民), Li Nana(李娜娜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35 (10): 1539

Kinetics of Aging Precipitation of CuCr Alloy by Rapidly Solidification

Feng Jing¹, Chen Jingchao¹, Yu Jie¹, Xiao Bing², Li Qiang³, Zhou Xiaolong¹

(1. Key Laboratory of Advanced Materials of Precious-Nonferrous Metals, Education Ministry of China, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(3. Henan University of Technology, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Supersaturated CuCr solid solution was prepared by pulverization. After that, the aging dynamics were analyzed at different temperatures. The results showed that the G.P zone was presented at relatively low temperature. We could observe a coherent interface between precipitated phase and matrix. The results that were obtained both from transmission electron microscope (TEM) and Electron Energy Disperse Spectroscopy (EDS) revealed that as aging time increased, the amount of Cr metal phase also increased due to solute enrichment process. On the other hand, the activation energy for atomic diffusion was reduced at high temperature. As a result, the metal phases of Cr were formed very fast. The fractional volume of the precipitated phase was measured by EDS and then applied Avrami equation to analyze the dynamical effect of aging. Finally we concluded that the phase transition in CuCr alloy was determined by aging dynamics and diffusion was the most important effect of aging process, other factors such as solute species, impurities, vacancies, dislocations, grain boundaries and lattice distortions may be affected this process, too.

Key words: Cu alloy; phase transition dynamics; diffusion; CuCr solid solution; conductivity

Biography: Feng Jing, Master, Key Lab of Advanced Materials of Precious-Nonferrous Metals, Education Ministry of China, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P.R.China, Tel: 0086-871-5189490