

铜合金固溶强化的电子理论解释

贾淑果¹, 刘平², 郑茂盛³, 任凤章¹, 田保红¹, 周根树³

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003;

2. 上海理工大学 机械工程学院, 上海 200093;

3. 西北大学 物理学系, 西安 710069)

摘要: 基于固体与分子经验电子理论(EET), 建立 Cu-Cr 合金的相空间价电子结构计算模型和方法, 计算不同 Cr 含量的铜合金中各个结构单元的相空间价电子结构, 从相空间价电子结构角度探讨合金元素的合金化行为, 从电子结构层次探讨合金元素对基体所产生的固溶强化效应; 提出与铜合金的固溶强化相关的价电子结构参数—固溶强化综合判定因子, 并对不同合金的判定因子进行计算。结果表明, 提出的固溶强化综合判定因子能够解释合金元素对基体的固溶强化效果, 且与实验结果相符。

关键词: Cu-Cr 合金; 价电子结构; 电子理论; 固溶强化

中图分类号: TG 146.1; TG 111.1; TG 142.4

文献标识码: A

Explanation based on electron theory for solid solution strengthening in copper alloy

JIA Shu-guo¹, LIU Ping², ZHENG Mao-sheng³, REN Feng-zhang¹, TIAN Bao-hong¹, ZHOU Gen-shu³

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. College of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

3. Physics Department, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Based on the empirical electron theory in solids and molecules, the calculation models and methods of valence electron structure of the phase in Cu-Cr alloy were established. The valence electron structures of phase were calculated, and the alloying behavior of alloying elements and the solid solution strengthening behavior were explored from the valence electron structures of phase. The concept and calculation methods of solid solution strengthening factors were advanced. The results show that the solid solution strengthening factors can express the solid solution strengthening of alloying elements to matrix, which accords with the experiment.

Key words: Cu-Cr alloy; valence electron structure; electron theory; solid solution strengthening

铜合金由于具有优异的综合物理性能和力学性能等, 在电子、动力、机械、石化以及冶金等工业中广泛应用。随着科技的发展, 人们对铜合金材料的导电性和强度等性能提出了更高的要求。合金化以及控制显微组织是开发和改善铜合金力学性能重要而有效的方法, 目前对高性能铜合金的研究工作已经取得了很

大的进展, 而这些研究仍主要停留在合金化^[1-3]、时效处理对合金组织性能的影响^[4-9], 以及合金的熔炼^[10-12]、合金性能测试^[13-15]等方面, 特别集中在其时效行为对组织性能的影响方面^[4-8], 没有深入探讨原子之间相互作用的原子成键机理。

本文作者基于余瑞璜院士提出的固体与分子经验

电子理论初步建立了 Cu-Cr 合金固溶体的相空间价电子结构计算模型与方法, 确定 Cu-Cr 合金固溶体的相空间价电子结构参数, 探讨合金元素 Cr 对铜合金固溶体相空间价电子结构的影响, 进而从相空间价电子结构的角度分析讨论合金元素的合金化行为, 并试图从电子结构层次探讨合金元素对基体所产生的固溶强化效应, 为固体与分子经验电子理论在铜合金中的应用提供必要的理论参考。

1 价电子结构单元计算模型

对于置换固溶体, 合金元素溶入基体中后, 基体中的纯元素晶体中的一部分原子将被溶质原子所取代, 而使溶质原子和原来的基体原子有机地占据原来由纯基体原子所占据的位置。根据固体与分子经验电子理论(即余氏理论)的平均晶胞模型^[16], 可以认为固溶体由两类晶胞组成, 一种是理想的不含合金元素的纯基体晶胞; 另一种是含有合金元素的混合晶胞。混和晶胞的点阵常数大于纯基体的点阵常数, 且在实际上难以测量。如果认为晶体的点阵常数与组成晶体的原子的单键半径有关, 那么点阵参数的变化就与决定原子单键半径的原子状态有关^[7-8]。在计算混和晶胞的价电子结构时, 以纯基体晶胞的点阵参数为基础, 把合金元素引起的点阵参数的变化用合金元素和基体原子的原子状态的变化来反映^[17-18]。

对于低 Cr 含量的 Cu-Cr 合金, 当 Cr 原子溶入 Cu 基体后, 则 Cu-Cr 合金固溶体中将存在两类晶胞, 即纯 Cu 晶胞和 Cu-Cr 晶胞。Cu-Cr 合金固溶体的价电子结构将是上述两种晶胞价电子结构的混和。Cu 晶胞和 Cu-Cr 晶胞价电子结构的计算模型分别如图 1 和 2 所

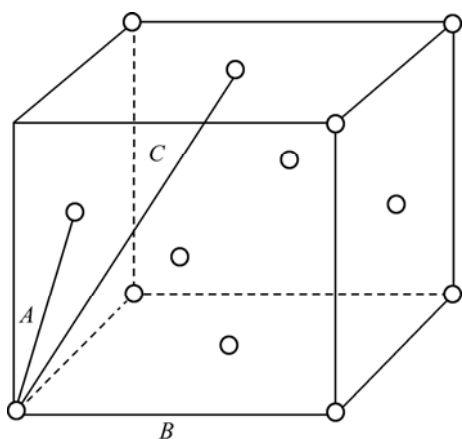


图 1 纯 Cu 晶胞结构模型

Fig.1 Structure model of Cu cell

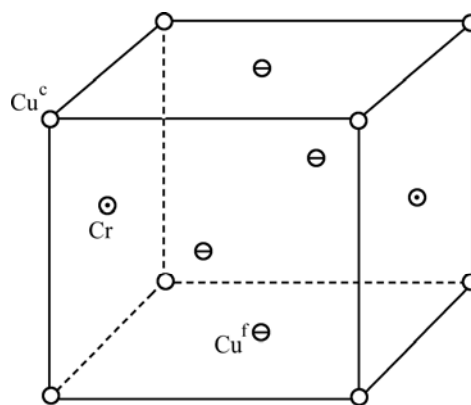


图 2 Cu-Cr 晶胞结构模型

Fig.2 Structure model of Cu-Cr cell

示。在 Cu-Cr 晶胞中, 由于 Cu^c 态原子上的哑对电子对 Cr 原子的排斥作用, 因此, 假设 Cr 原子应取代 Cu^f 态原子, 同时为了使结构满足对称性要求, Cr 原子应成对地取代 Cu^f 原子。

2 计算结果与分析

根据余氏理论, 如上所述, 对于由 Cu、Cr 组成的 Cu-Cr 混合晶胞, 在计算其价电子结构参数时, 认为 Cr 固溶到 Cu 基体后, 其晶胞常数保持不变, 仍为 0.361 5 nm。根据余氏理论的键距差方法和键能计算公式^[16], 分别计算了纯 Cu 晶胞和 Cu-Cr 晶胞的价电子结构参数, 计算结果如表 1 和 2 所列。

由表 1 和 2 可知, 没有添加合金元素的 Cu 晶胞中 Cu 原子处于甲种杂化第 9 阶, 当外界条件发生变化, Cu 原子的杂阶向高阶迁移, 此时单键半距减小, 相应的共价电子数增多。当 Cr 溶入 Cu 基体时, 由于 Cr 原子与 Cu 原子的交互作用, 在 Cu-Cr 晶胞中, 两种不同杂化态的 Cu 原子分别跃迁至第 10 和第 13 阶。这种合金元素溶入基体而引起的原子杂阶的变化称为原子的微观固态反应^[16], 其在本质上揭示了原子之间相互作用的强弱, 正是这种作用力强弱不同, 导致原子周围的电子云发生相应的变化, 致使原子的杂阶迁移。电子云变化程度越大, 原子杂阶迁移的越多, 其相互之间的作用越强, 从而可以从另一个角度判断原子之间相互作用的大小。

同时, 由表 1 和 2 可以看出, 随着合金元素的加入, 不同结构单元的键强 n_a (即共价电子对数)、键能 E_a 也有大的变化。键强和键能是判断结构单元结合力强弱的重要指标, 不仅代表成键原子间的结合力, 在

很

表 1 Cu 晶胞的价电子结构

Table 1 Valence electron structure of Cu cell ($\sigma=9$, $n_c=4.550\ 4$, $n_l=1$)

Bond name	I_a	$D(n_a)/\text{nm}$	$\overline{D}(n_a)/\text{nm}$	$\Delta D(n_a)/\text{nm}$	n_a	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$D(n_A)$	12	0.255 619	0.255 150	0.000 469	0.375 402	77.018 110
$D(n_B)$	6	0.361 500	0.361 031	0.000 469	0.006 454	0.935 774
$D(n_C)$	24	0.442 745	0.442 267	0.000 478	0.000 286	0.0338 130

表 2 Cu-Cr 晶胞的价电子结构

Table 2 Valence electron structure of Cu-Cr cell (σ : Cu^c 13, Cu^f 10, Cr 9; $\sum n_c=18.216\ 2$; $\sum n_l=4.794\ 5$)

Bond name	I_a	$D(n_a)/\text{nm}$	$\overline{D}(n_a)/\text{nm}$	$\Delta D(n_a)/\text{nm}$	n_a	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$D(\text{Cu}^c\text{-Cu}^f)(n_A)$	16	0.255 619	0.255 634	0.000 014	0.358 047	73.992 800
$D(\text{Cu}^c\text{-Cr})(n_B)$	8	0.255 619	0.255 634	0.000 014	0.386 314	122.281 000
$D(\text{Cu}^f\text{-Cr})(n_C)$	16	0.255 619	0.255 634	0.000 014	0.396 376	124.520 400
$D(\text{Cu}^f\text{-Cu}^f)(n_D)$	8	0.255 619	0.255 634	0.000 014	0.367 373	75.331 830
$D(\text{Cr-Cr})(n_E)$	4	0.361 500	0.361 514	0.000 014	0.007 352	2.500 250
$D(\text{Cu}^f\text{-Cu}^f)(n_F)$	8	0.361 500	0.361 514	0.000 014	0.006 316	0.915 776
$D(\text{Cu}^c\text{-Cu}^c)(n_G)$	6	0.361 500	0.361 514	0.000 014	0.005 999	0.883 456

大程度上也影响着整个结构单元的结合强度。一般元素之间的交互作用越大，键络的强度越高，相应共价键上的能量也越高。由表 1 和 2 可以看出，Cr 的加入增强了结构单元的最强健，并且也改变了结构单元上键络的分布。

合金元素增强固溶体的原子键引力是提高固溶体强度的重要因素，而决定原子键引力的主要因素是金属原子参加成键的电子数目，成键电子数目愈多，则原子键就愈强。由表 1 和 2 可知，Cr 溶入 Cu 基体后，增加了 Cu-Cr 晶胞，Cu 原子杂阶向高阶跃迁，各个键络发生了大的变化，最强键以 $\text{Cu}^f\text{—Cr}$ 键替代了原来的 $\text{Cu}^c\text{—Cu}^f$ 键，且其它键络也都有不同程度的提高。不同晶胞的价电子结构对比如表 3 所列，其中各键络以从大到小排列。由表 3 可以看出，合金元素溶入基体后，结构单元总的价电子数 $\sum n_c$ 增大，由 4.550 4 增至 18.216 2，Cr 溶入 Cu 基体后，使 n_A 由 0.375 40 增至 0.396 37，且其 n_B 、 n_C 、 n_D 也都产生大幅度的增加。说明 Cr 的溶入提高了晶胞的原子键引力，强化了基体，具有比较明显的固溶强化的效果。

对于某一具体成分的合金来说，在研究合金元素对基体的作用时，不仅仅要考虑合金元素所带来的单纯的对某一晶胞的强化作用，同时还要考虑各个晶胞权重的影响。

对于 Cu-Cr 合金，合金中存在纯 Cu 晶胞和 Cu-Cr 晶

胞。设 Cr 的摩尔分数为 x_{Cr} ，则各晶胞权重为

$$w_{\text{Cu-Cr}} = 4 \times x_{\text{Cr}} \tag{1}$$

$$w_{\text{Cu}} = 1 - 4 \times x_{\text{Cr}} \tag{2}$$

$$\text{令 } \sum n_c^{\text{alloy}} = w_{\text{Cu}} \times \sum n_c^{\text{Cu}} + w_{\text{Cu-Cr}} \times \sum n_c^{\text{Cu-Cr}},$$

定义 $\sum n_c^{\text{alloy}}$ 为 Cu-Cr 合金的固溶强化综合判定因子，用来衡量合金元素对具体合金的固溶强化的影响程度。 $\sum n_c^{\text{alloy}}$ 越大，表明合金元素对合金的强化效果越大，否则越小。

表 4 给出了根据式(1)和(2)所计算的各不同合金的固溶强化综合判定因子和相应的抗拉强度以及各合金伸长率的实验结果，抗拉强度试样为板状，按照 GB397—86 制样。从表 4 可知，可以看出合金的固溶强化综合判定因子和抗拉强度以及伸长率的变化趋势相同。由表 3 可以看出，Cu-Cr 单个晶胞的 $\sum n_c$ 相对于纯 Cu 晶胞大大增加，是纯 Cu 晶胞的 4 倍左右，表现出很高的固溶强化效果。但当具体到某一合金成分时，由于考虑到各个晶胞的权重，Cr 的含量相对较低，使 Cu-Cr 晶胞所占的权重相对于纯铜晶胞大大降低，而使 Cu-Cr 合金的 $\sum n_c^{\text{alloy}}$ 相对于纯 Cu 都有一定程度的增加，且与其抗拉强度的变化趋势相同。同时由表 4 可以看出，所定义的固溶强化综合判定因子也从一个侧面反映了材料伸长率的大小，也即材料塑性的强弱。

表 3 各晶胞的相结构因子

Table 3 Phase structure factors of cell

Cell	$\sum n_c$	n_A	n_B	n_C	n_D	n_E	n_F	n_G
Cu	4.550 4	0.375 40	0.006 45					
Cu-Cr	18.216 2	0.396 37	0.386 31	0.367 37	0.358 047	0.007 35	0.006 31	0.005 99

表 4 固溶态合金的固溶强化综合判定因子和强度

Table 4 Solid solution strengthening factors and strength of solution alloy

Alloy	$\sum n_c^{\text{alloy}}$	σ_b/MPa	$\delta/\%$
Cu	4.550 4	171	55.0
Cu-0.2Cr	4.683 9	223	37.5
Cu-0.4Cr	4.817 4	246	33.0
Cu-0.6Cr	4.950 7	265	30.0

以上对不同 Cr 含量 Cu-Cr 合金的相结构因子进行的分析表明, 本文作者提出的固溶强化综合判定因子 $\sum n_c^{\text{alloy}}$ 在考虑不同晶胞的权重后, 能准确地从原子成键的角度阐明合金元素对基体的固溶强化效果; 指出合金元素因其自身的性质、数量多少以及 Cu 原子交互作用强弱的差异, 而表现出不同的强化效果。

3 结论

1) 建立了 Cu-Cr 合金固溶体的价电子结构计算模型和方法, 分别计算了各结构单元的相空间价电子结构。

2) Cr 溶入基体后, 提高了晶胞的原子键引力, 强化了铜基体。

3) 提出了与铜合金固溶强化相关的价电子结构参数—固溶强化综合判定因子, 并给出其计算方法。所提出的固溶强化综合判定因子, 能准确地预测 Cr 对铜基体的固溶强化效果, 与实验结果相符。

REFERENCES

[1] 曹育文, 马莒生, 唐祥云, 王碧文, 王世民, 李 红. Cu-Ni-Si 系引线框架用铜合金成分设计[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(4): 723-727.
CAO Yu-wen, MA Ju-sheng, TANG Xiang-yun, WANG Bi-wen, WANG Shi-min, LI Hong. Design of Cu-Ni-Si copper alloy for lead frame[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 1999,

9(4): 723-727.
[2] 赵冬梅, 董企铭, 刘 平, 金志浩, 黄金亮. 探索高强高导铜合金最佳成分的尝试[J]. 功能材料, 2001, 21(6): 609-611.
ZHAO Dong-mei, DONG Qi-ming, LIU Ping, JIN Zhi-hao, HUANG Jin-liang. Exploring for optimum chemical composition of copper alloy with high strength and electrical conductivity[J]. Journal of Functional Materials, 2001, 21(6): 609-611.
[3] 谢春生, 翟启明, 徐文清, 王冀恒. 高强度高导电性铜合金强化理论的研究与应用发展[J]. 金属热处理, 2007, 32(1): 12-20.
XIE Chun-sheng, ZHAI Qi-ming, XU Wen-qing, WANG Ji-heng. Study and application development of strengthening theory of copper alloy with high strength and high conductivity[J]. Heat Treatment of Metals, 2007, 32(1): 12-20.
[4] HOLZWARTH U, STAMM H. The precipitation behavior of ITER-grade Cu-Cr-Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing[J]. J Nucl Mater, 2000, 279: 31-45.
[5] KENDIG K L, MIRACLE D B. Strengthening mechanisms of an Al-Mg-Sc-Zr alloy[J]. Acta Mater, 2002, 50: 4165-4175.
[6] 贾淑果, 刘 平, 田保红, 郑茂盛. 高强高导 Cu-Ag-Cr 合金的强化机制[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(7): 1144-1148.
JIA Shu-guo, LIU Ping, TIAN Bao-hong, ZHENG Mao-sheng. Strengthening mechanism in high-strength high-conductivity Cu-Ag-Cr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2004, 14(7): 1144-1148.
[7] FUJII T, OGAWA M, ONAKA S. Preferential precipitation of Cr particles on dislocations in a Cu-0.32mass%Cr alloy[J]. Japan Inst Metals, 1998, 62(4): 301-309.
[8] JIA S G, ZHENG M S, LIU P, TIAN B H. Aging properties studies in a Cu-Ag-Cr alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 419(1/2): 8-11.
[9] 赵冬梅, 董企铭, 刘 平, 金志浩, 黄金亮. Cu-3.2Ni-0.75Si 合金时效早期相变规律及强化机理[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1167-1170.
ZHAO Dong-mei, DONG Qi-ming, LIU Ping, JIN Zhi-hao, HUANG Jin-liang. Transformation and strengthening of early stage of aging in Cu-3.2Ni-0.75Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2002, 12(6): 1167-1170.
[10] BERGE P M, KIM S T, GIBSON J, Verhoeven D. An air melting technique for preparing Cu-Cr alloys[J]. JOM, 1998, 50(7): 422-431.
[11] 王贤涛. 磷铜中间合金熔炼工艺的有益尝试[J]. 铸造,

- 2005(9): 925-925.
- WANG Xian-tao. An Useful Attempt to Smelting Process of Phosphor-Copper Master Alloy[J]. Foundry, 2005(9): 925-925.
- [12] SATYA P V V, RAMAKRISHNA V, MISRA R D K, KRISHNA R P, GUPT K M. Electroslag crucible melting of age hardening copper-chromium alloy[J]. Materials Science and Technology, 1995, 11: 1305-1309.
- [13] 司乃潮, 郭毅, 李国强. 稀土 Ce 对 Al-Cu4.5%合金热疲劳性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 606-611.
- SI Nai-chao, GUO Yi, LI Guo-qiang. Effect of RE cerium on thermal fatigue property of Al-4.5%Cu alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2006, 16(4): 606-611.
- [14] 朱达川, 宋明昭, 杨定明, 涂铭旌. 高导电的铜碲合金抗氧化性能的研究[J]. 功能材料, 2004, 24(6): 713-715.
- ZHU Da-chuan, SONG Ming-zhao, YANG Ding-ming, TU Ming-jing. Study on the oxidation resistance of Cu-Te alloys with high electrical conductivity[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 24(6): 713-715.
- [15] CAREW J A, LSLAM M. Erosion corrosion of copper and nickel based alloys in polluted seawater[J]. Materials Selection & Design, 1995, 4: 54-57.
- [16] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993: 225-427.
- ZHANG Run-lin. Empirical electron theory in solids and molecules[M]. Changchun: Jilin Science & Technology Press, 1993: 225-427.
- [17] 刘志林. 合金的价电子结构与成份设计[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 2002: 124-130.
- LIU Zhi-lin. Valence electron structure of alloy and composition design[M]. Changchun: Jilin Science & Technology Publishing Company, 2002: 124-130.
- [18] 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 36-99.
- LIU Zhi-lin, LI Zhi-lin, LIU Wei-dong. Interface valence electron structure and property[M]. Beijing: Science Press, 2002: 36-99.

(编辑 何学锋)