

Cu-Cr 合金低温时效析出过程的密度泛函理论

冯 晶¹, 陈敬超¹, 肖 冰², 于 杰¹, 李 强³, 杜晔平¹

- (1. 稀贵及有色先进材料教育部重点实验室, 云南省新材料制备与加工重点实验室,
昆明理工大学, 昆明 650093;
2. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049
3. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 焦作 454000)

摘 要: 采用雾化法制备过饱和 Cu-Cr 固溶体, 利用透射电镜观察过饱和 Cu-Cr 固溶体低温时效富 Cr 区的显微形貌, 利用能谱仪分析富集区 Cr 元素的含量, 计算形成不同 Cr 含量富集区的形成能及合金熵, 采用第一原理解释时效析出过程中合金富集区的电子结构变化。结果表明: 随时效时间的增加, Cr 不断在基体中富集, 时效析出是一个扩散迁移过程; 富集区是一种亚稳态, 有逐渐向稳定态转变的趋势, 即 Cr 析出是固溶体能量降低的一种方式。态密度的计算证实, Cr 含量 56.0% 时富集区发生结构转变(出现 GP 区), 体系内原子化学环境发生变化。

关键词: Cu-Cr 合金; 时效; 热力学性质; 第一原理

中图分类号: TD 98; TG 111

文献标识码: A

Density functional theory of Cu-Cr alloy during aging precipitation process at low temperature

FENG Jing¹, CHEN Jing-chao¹, XIAO Bing², YU Jie¹, LI Qiang³, DU Ye-ping¹

- (1. Key Laboratory of Advanced Materials of Precious-Nonferrous Metals, Education Ministry of China,
Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Supersaturated Cu-Cr solid solution was prepared by atomization. The microstructures of Cr rich zone in Cu-Cr solid solution were investigated by transmission electron microscopy and electron energy disperse spectroscopy. The formation energy and entropy of different Cr soluble enrichment districts were calculated. The electric structure changes of richment zones during aging precipitation process were explained by the first principle. The mechanism of aging precipitation was explained. The results show that the GP zone is presented at relatively low temperature, the concentration of Cr also increases due to the soluble enrichment process. The soluble enrichment is a metastable phase and declines the system energy. The structure of enrichment zones with 56%Cr is transformed and the environment of atoms in GP zone is charged too.

Key words: Cu-Cr alloy; aging; thermodynamic property; first principle

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其引线框

架材料抗拉强度大于 600 MPa, 硬度大于 HB180, 电导率大于 80%(IACS)。由于 Cu-Cr 合金具有较高的强

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50361003); 国家科技支撑计划资助项目(2007BAE23B00); 昆明理工大学创新基金资助项目

收稿日期: 2008-04-05; **修订日期:** 2008-09-17

通讯作者: 陈敬超, 教授, 博士; 电话: 0871-5189491; 传真: 0871-5334185; E-mail: chenjingchao@kmust.edu.cn

度和硬度, 良好的导电导热性和耐磨性, 在高强高导铜合金研究中一直占据重要地位^[1-2]。目前提高Cu-Cr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, 电脉冲时效和冷加工等^[3-5], 添加的元素有Zr, Ag, Si, Y, Ni, Zn, Al和RE等^[6-8]。苏娟华等^[9]采用人工神经网络预测Cu-Cr-Zr合金的时效强化性能, LIN等^[10]采用三维有限元来理论分析电导率, 有研究报道了实验手段提高合金性能的成分和工艺, 其中得到不少令人兴奋的结果, 客观上基本满足高强高导铜材料的要求。谢佑卿等^[11-13]在大量实验基础上总结了金属铜的强化、时效内在机制, 相关理论得到较好发展, 解决了许多生产实践问题。但迄今为止, 采用第一原理的固体理论分析Cu-Cr合金时效析出的相关文献还较少。鉴于Cu-Cr合金良好的综合性能和广泛应用, 本文作者采用雾化法制备了过饱和Cu-Cr固溶体, 通过分析低温不同时效时间析出相的含量, 采用密度泛函理论(DFT)研究时效析出过程中电子结构的转变, 采用第一原理阐述了时效转变过程中能量与熵的变化, 为新材料的开发提供理论基础。

1 实验和计算方法

合金粉末的制备采用气雾化制粉法, 在自制高压气体离心旋转雾化设备中进行^[14], 将纯度为99.96%的Cu和99.8%的Cr按照比例要求投入中高频冶炼炉, 熔炼温度为1350℃, 整个过程用高纯氩气保护。所得液体用高纯氩气以 $10^5 \sim 10^6$ K/s的冷却速度进行喷粉冷却, 筛分后备用。将制备的合金粉末在493.50 MPa下压制成压坯, 用真空(压力 $<10^{-3}$ Pa)石英管封装。将样品于不同温度下时效, 时效不同时间后取出样品冷却。时效用坩埚式电阻炉(精度为 $\pm 10^\circ\text{C}$), 电子衍射和能谱分析采用CM200/FEG/ST透射电镜进行研究。

本实验结构和电子性质的计算采用DFT理论, 采用XRD分析得到Cu-Cr合金超晶胞的点阵参数, 根据实验分析结果建立不同Cr含量的合金富集区模型。图1所示为时效15 min后的合金富集区结构, 其它模型与此类似并采取相应的结构优化。计算采用广义梯度近似(GGA), 交换相关势用PBE泛函, 自洽求解Kohn-Sham方程^[15]。用超软赝势描述价电子与离子实之间的相互作用, Cu: $3d^{10}4s^1$; Cr: $3s^23p^63d^54s^1$, 计算的倒易空间中平面波最大截止能量为380.0 eV, 自

洽迭代次数:300次, 计算收敛精度 1.0×10^{-6} eV/atom, 禁带收敛精度为 1.0×10^{-6} eV, Fermi能量的收敛精度为 0.7895×10^{-8} eV, 电子能量本征值收敛精度为 0.7895×10^{-7} eV, 原子平均受力不大于0.1 eV/nm, BZ区K矢量的选取为 $8 \times 8 \times 6$, 电子总能自洽用Pulay密度混合算法^[16]。

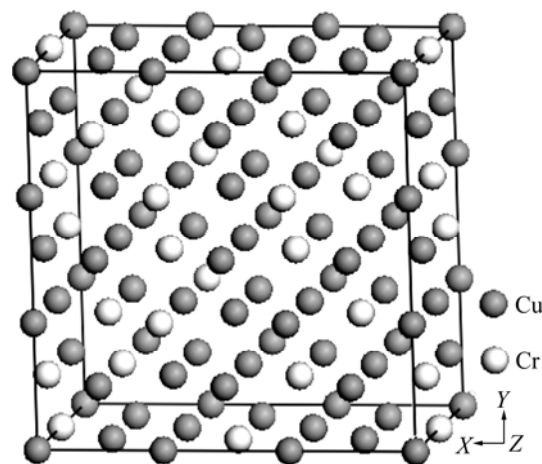


图1 结构优化后573 K时效15 min的合金富集区模型

Fig.1 Model of alloy enrichment zones aged at 573 K for 15 min

2 结果与讨论

2.1 实验结果分析

图2所示为573 K下时效不同时间后样品的显微形貌及电子衍射花样。图2(a)所示为573 K时效5 min样品的形貌, 可以看出一些十分细小的黑点弥散分布于基体上, 大小约为2 nm。其电子衍射花样标定结果中没有发现非基体斑点, 这可能是由于Cr的聚集浓度太低以致衍射斑点太弱而被基体所掩盖。时效5 min的样品与初始制备的样品极为相近, 对试样不同区域A1, A2, A3进行随机面扫描(以避免选取特殊造成局部现象)分析, 发现各部分样品成分主要为Cu元素, 只含有少量Cr元素, 其摩尔分数约为2.1%(见表1)。对图2(a)中的小黑点进行点扫描分析发现, 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, 未出现Cr的衍射斑点, 分析认为该区域为含Cr的过饱和Cu晶格。图2(b)所示为时效15 min样品的显微形貌和电子衍射花样, 与图2(a)相比, 已有微弱的衍射斑与铜不同, 但较Cu的衍射斑很弱, 整体仍旧保持铜晶格的衍射特征; 能谱分析发现图2(b)中亮色部分Cr含量明显降低, 而暗色区域B1, B2, B3平均Cr含量为25.4%, 低温时效时, Cr富集区的形成

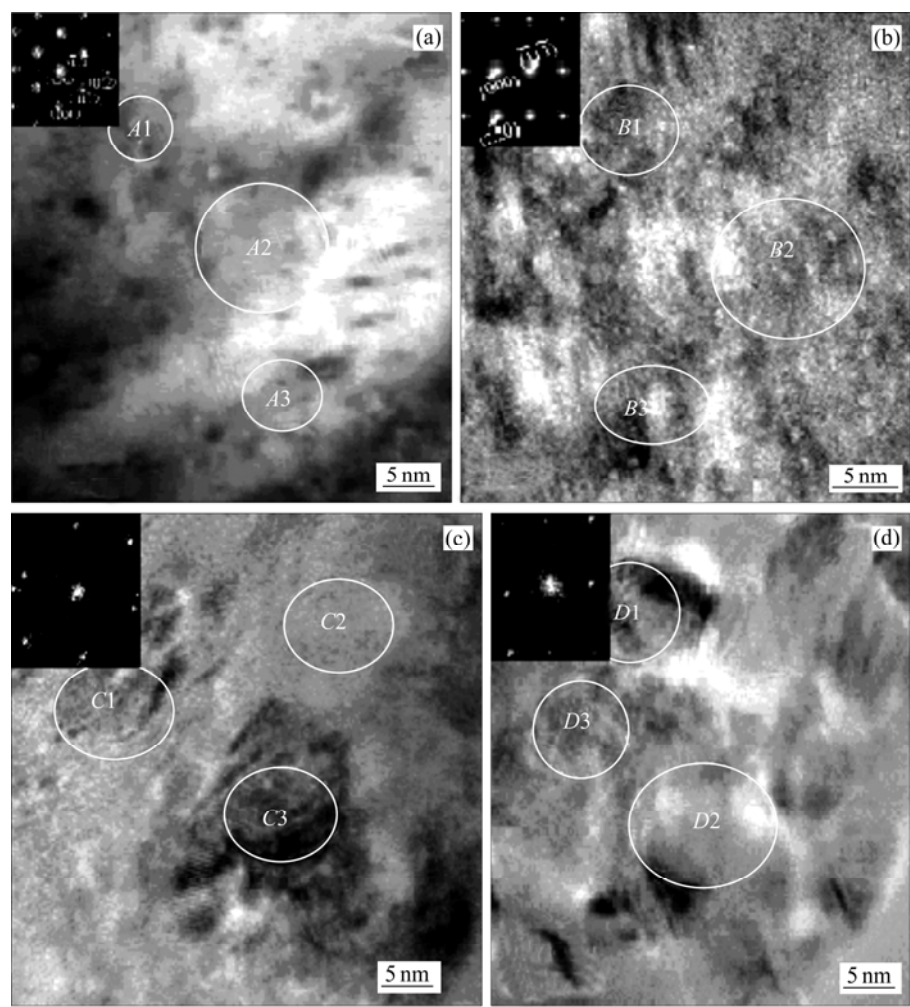


图 2 573 K 时效不同时间后样品的显微形貌

Fig.2 Microstructures of alloy aged at 573 K for different times: (a) 5 min; (b) 15 min; (c) 60 min; (d) 240 min

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^[8]。图 2(c)所示为 573 K时效 60 min样品的显微形貌，C1，C3 区域的衍射花样表明：大量新的衍射斑出现，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子出现，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对电子的散射能力与基体不同而造成的，同时溶质和溶剂原子的尺寸不同，故基体发生弹性畸变，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Cr的晶体结构^[14]。C1，C2，C3 的能谱分析表明，Cr元素在C1，C3 区域的富集浓度平均约为 58.5%，而C2 区域相对是个贫化区，Cr含量仅在 41.2%，但总体来看随着时效时间的延长，形成了Cr在Cu基体中的局部

富集区(GP区)，观察发现样品中大量存在此种结构，大小一般为 5~10 nm。BATRA等^[6]研究认为，GP区一般没有独立的晶体结构，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GP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。图 2(d)所示为 573 K时效 240 min样品的透射照片。图中D1，D2，D3 区域的能谱分析表明，Cr含量约 83.1%(D2 区域相对较低)，电子衍射花样证实了该区域存在较多的Cr单质，即Cr与Cu的衍射斑点同时有序存在。

表 1 573 K 时效不同时间后合金的 Cr 含量

Table 1 Contents of Cr alloy aged at 573 K after different times

Zone No.	A1	A2	A3	B1	B2	B3
$x(\text{Cr})/\%$	2.2	1.9	2.1	26.2	25.1	25.9
Zone No.	C1	C2	C3	D1	D2	D3
$x(\text{Cr})/\%$	57.1	41.2	59.9	84.3	76.1	81.8

2.2 Cu-Cr 合金富 Cr 区的热力学性质

根据实验分析结果, 采用密度泛函理论计算时效过程中不同 Cr 含量时合金的形成能(见图 3)。低温时 Cr 固溶到 Cu 基体中是一种亚稳相, 有不断从 Cu 晶格析出而形成新相的趋势, Cr 在 Cu 中逐渐富集符合能量最低原理, 即在低温下过饱和 Cu-Cr 固溶体的稳定性较 Cu 与 Cr 的混合物差, 而 Cr 从固溶体中析出会使体系更加稳定。计算发现, 形成 Cr 含量 2.0% 的富集区体系需吸收能量约为 8.75 kJ/mol, 形成 Cr 含量 25.0% 的富集区(理想化结果, 实际很难存在如此高 Cr 含量的固溶体, 一般会迅速析出形成单质 Cr 相)则约需能量 26.5 kJ/mol, 而 Cr 含量达到 81.0% 的富集区则需要 40.8 kJ/mol 的能量(理想化结果, 实际过程中已有 Cr 粒子析出)。在较多的 Cr 元素聚集后, 体系能量升高(时效析出动力增大), 有利于 Cr 单质析出 (800 K 时单质 Cr 析出约需吸收 26.3 kJ/mol 能量^[17])和合金系统能量降低。这进一步证实在时效初期, 合金中 Cr 元素的热力学析出倾向大; 合金形成的富集区是一种亚稳态, 有逐渐向稳定态转变的趋势; 而在较低温度下时效时, 由于激活能太小, 原子迁移过程缓慢, 若使富集区的浓度达到析出的程度则需要较多能量而不容易进行, 即析出动力学过程非常缓慢, 宏观来看体系并未发生变化。

图 4 所示为计算得到的不同 Cr 含量形成富集区时体系熵随温度的变化。由图可知, 随着温度的升高, 体系熵值不断增大, 通常情况下温度越高, 原子越容易激活而迁移到其它位置。熵反映了体系的混乱度, 即合金系统中越无序, 熵值越大, 对时效合金而言, 时效初期为无序固溶体时混乱度最高, 时效后期由于固溶原子析出, 体系的熵逐渐减小。与理论所预测的结

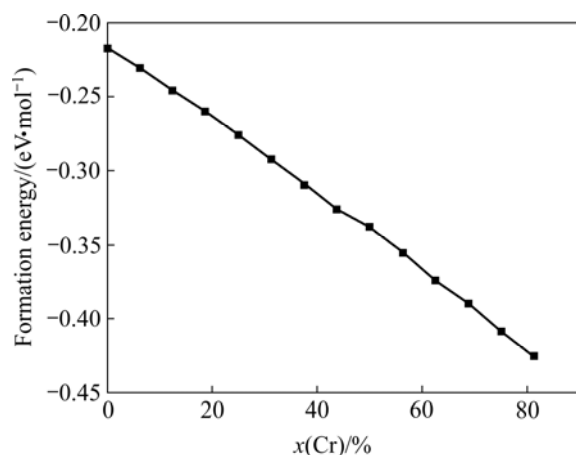


图 3 不同 Cr 含量形成富集区时的形成能

Fig.3 Cohesive energy of enrichment zones with different Cr contents

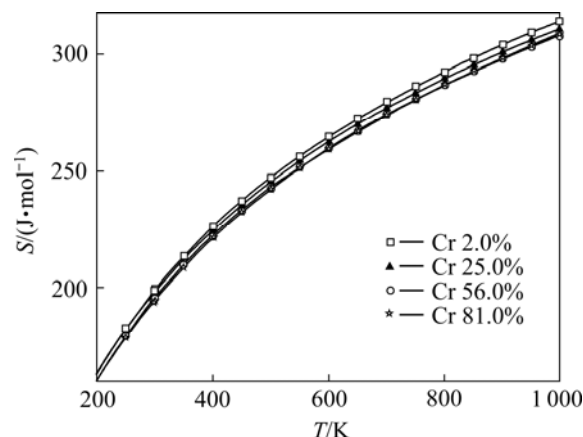


图 4 不同 Cr 含量形成富集区时合金熵随温度的变化

Fig.4 Variations of entropy of enrichment zones with different Cr contents at different temperatures

果相比可知, 图 4 所示的计算结果的准确性较高, 即体系富集区 Cr 含量为 2.0% 时熵值最大, 而随着富集区中 Cr 含量的升高, 体系的熵值逐渐降低, 大量单质 Cr 析出时(Cr 含量为 81.0%, 图 4 中最下侧曲线)熵值最低。计算还发现, Cr 含量为 56.0% 时的体系与 Cr 含量为 81.0% 时的熵值极为接近, 证明实验中 Cr 含量为 56.0% 时的富集区已有部分单质 Cr 析出。

图 5 所示为不同时效时间下合金富 Cr 区的差分电子云密度图, 显示了 Cr 原子逐渐富集过程中体系的电子云变化。出现较大差别的是图 5(c), 分析 Cr 含量 56.0% 时富集区的电子云密度分布发现, 随着 Cr 含量不断增加, Cr—Cr 之间电子云逐渐变稠密, Cr—Cr 之间存在的相互作用使得 Cr 原子之间相互靠近, 聚集到一定浓度后会形核析出, 实验证实, 此时已形成明显的 GP 区, 由于其特殊的结构使得电子云分布表现异常, 说明此时的结构已发生相变。图 5(d)所示为 Cr 含量为 81.0% 的电子云分布。由图可知, Cr 析出后电子云在两相区的分布, 与固溶结构明显不同, 研究认为, Cr 析出有助于提高合金材料的导电性能。

图 6 所示为不同 Cr 含量合金体系的总态密度(TDOS)和分态密度(PDOS)。从 TDOS 来看, 随着 Cr 含量的增加, 价带部分态密度峰强度逐渐增大, 由于构成体系的原子种类相同, 故态密度分布的范围和趋势一致。不同的是在 Fermi 面附近态密度 Cr 含量为 56.0% 时出现突变, 即 Fermi 面附近电子占据减少, 这是由于 Cr 含量为 56.0% 时已经有单质 Cr 出现, 存在 Cu+Cr 的两相区, 与固溶结构的富集区不同所致。Cr 元素析出使得体系结构发生变化, 表现在态密度(DOS)上为峰展宽, 即形成 Cr 相使得体系轨道简并度下降, 波函数重叠强化, 定域态向扩展态转变。而 Fermi 面

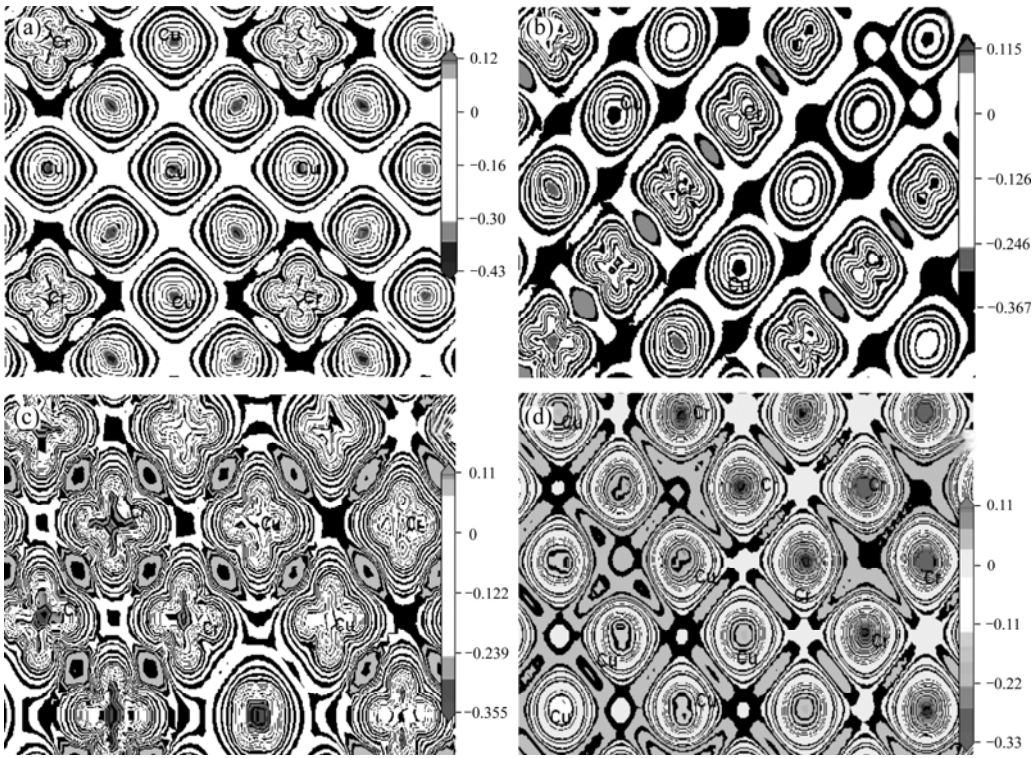


图 5 不同 Cr 含量形成富集区时的差分电子云密度

Fig.5 Difference electronic density of enrichment zones with different Cr contents: (a) Cr 2.0%; (b) Cr 25.0%; (c) Cr 56.0%; (d) Cr 81.0%

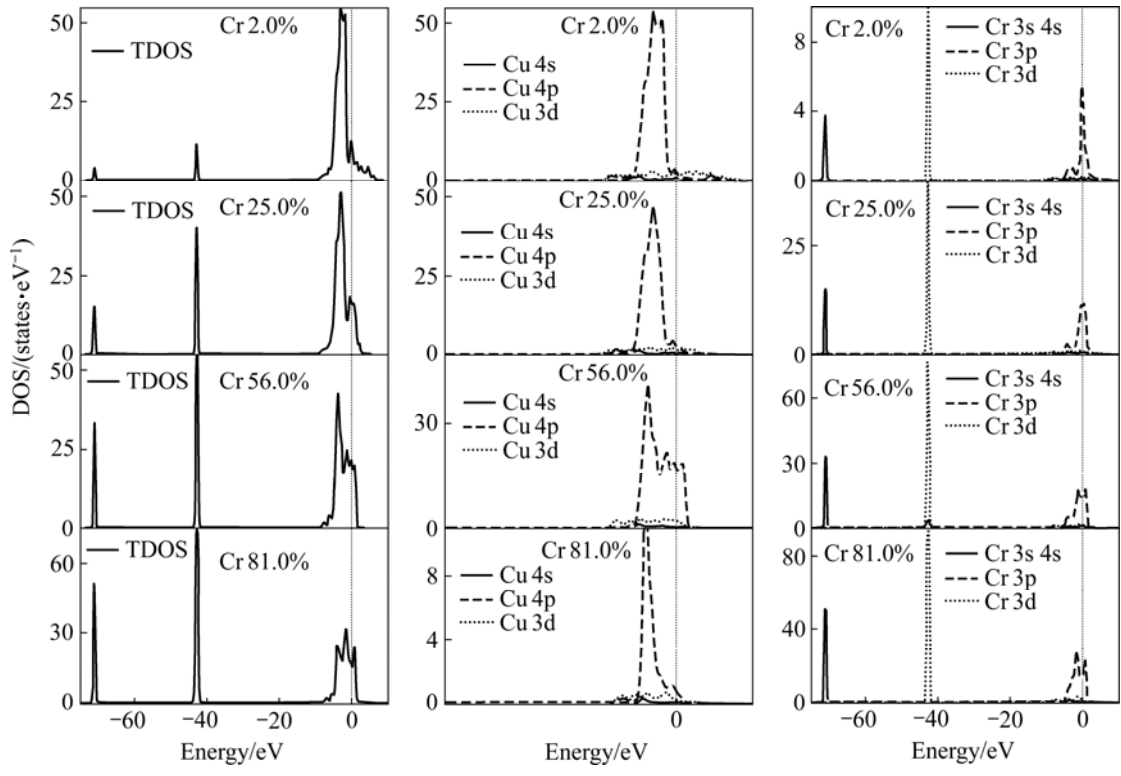


图 6 不同 Cr 含量形成富集区时的总态密度和分态密度

Fig.6 TDOS and PDOS of enrichment zones with different molar contents of Cr

附近的态密度峰发生分裂，同样说明体系结构转变引起原子化学环境发生变化。从 Cr 的分态密度来看，Cr 的 PDOS 峰值逐渐增强，最典型的是 p 轨道峰值从 2.0%时的 10.2 states/eV 逐渐增加到 81.0%时的 115.4

states/eV, 这是由于在富集区 Cr 元素含量不断增加所致。Cu 的 PDOS 随 Cr 含量的增加逐渐减弱, 不同的是 Cu 的 d 轨道在 Cr 含量为 56.0% 时突然分裂, 这被认为是体系发生了相变, 导致 Cu 原子化学环境发生急剧变化, 进一步说明 GP 区的存在, 这与实验结果相一致。

3 结论

1) 采用快速凝固法制备了过饱和 Cu-Cr 固溶体, 用透射电镜观察了低温时效时 Cr 逐渐富集的显微形貌, 能谱仪分析了时效不同时间的富集区 Cr 元素含量, 发现 Cr 元素的富集是一个扩散迁移过程, 随时效时间的增加, Cr 不断在基体中富集, 最后形成单质 Cr 相。

2) 形成能的计算表明, Cr 在 Cu 中逐渐富集符合能量最低原理, 即在低温下过饱和 Cu-Cr 固溶体的稳定性较 Cu+Cr 的两相混合物差, Cr 从固溶体中析出会使体系更加稳定。对体系混乱度的定量描述发现, 富集区 Cr 含量为 2.0% 时熵值最大, 且随温度升高熵不断增大。

3) 在固溶体结构时体系的电子云分布不连续, 对电子散射作用强, 是影响导电性能的主要因素。态密度的计算证实 Cr 含量在 56.0% 时发生结构转变, 体系内原子化学环境发生变化, 说明该时刻存在 GP 区, 这与实验结果相一致, 进一步说明时效析出的微观机制。

REFERENCES

- [1] 慕思国, 曹兴民, 汤玉琼, 向朝建, 杨春秀, 郭富安, 唐谟堂. 时效态 Cu-Cr-Zr-Mg-RE 合金的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(7): 1112-1118.
MU Si-guo, CAO Xing-min, TANG Yu-qiong, XIANG Chao-jian, YANG Chun-xiu, GUO Fu-an, TANG Mo-tang. Microstructure and properties of aging Cu-Cr-Zr-Mg-RE alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(7): 1112-1118.
- [2] LIU Ping, SU Juan-hua, DONG Qi-ming. Microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy after rapidly solidified aging and solid solution aging[J]. J Mater Sci Technol, 2005, 21 (4): 475-478.
- [3] CORREIA J B, DAVIES H A, SELLARS C M. Strengthening in rapidly solidified age hardened Cu-Cr and Cu-Cr-Zr alloys[J]. Acta Materialia, 1997, 45(1): 177-190.
- [4] MARKANDEYA R, NAGARJUNA. S, SARMA D S. Precipitation hardening of Cu-Ti-Cr alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 371: 291-305
- [5] SU Juan-Hua, DONG Qi-ming, LIU Ping. Research on aging precipitation in a Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 392: 422-426.
- [6] BATRA I S, DEY G K, KULKARNI U D. Precipitation in a Cu-Cr-Zr alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 356: 32-36.
- [7] WANG Y H, SUN Z B, ZHOU X, SONG X P. Effects of cooling rates on solidification of CuCr25 alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 35(8): 830-834.
- [8] RAABE D, MIYAKE K. Processing, microstructure, and properties of ternary high-strength Cu-Cr-Ag in situ composites[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 291: 186-192.
- [9] 苏娟华, 董企铭, 刘 平, 康布熙. 基于人工神经网络的 Cu-Cr-Zr 合金时效强化性能预测研究[J]. 材料科学与工程, 2003, 21(3): 383-387.
SU Juan-hua, DONG Qi-min, LIU Pin, KANG Bu-xi. Study of properties in age by an artificial hardening Cu-Cr-Zr alloy neural network[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21(3): 383-387.
- [10] 林鹤云, 王念春. 电接触合金材料导电率的三维有限元分析[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2002, 32(4): 627-631.
LIN He-yun, WANG Nian-chun. Three-dimensional finite element analysis for electrical conductivity of electro-contact alloy material[J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2002, 32(4): 627-631.
- [11] XIE You-qing, ZHANG Xiao-dong, ZHAO Li-yin. Electronic structure and properties of Cu metal[J]. Science in China(series A), 1993, 36(4): 487-494.
- [12] XU C Z, WANG Q J, ZHENG M S, ZHU J W, LI J D, HUANG M Q, JIA Q M, DU Z Z. Microstructure and properties of ultra-fine grain Cu-Cr alloy prepared by equal-channel angular pressing[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 459: 303-308
- [13] 陶辉锦, 谢佑卿, 彭红建, 余方新, 刘锐锋, 李晓波, 聂耀庄. 金属元素 Cu 的热力学性质[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1207-1214.
TAO Hui-jin, XIE You-qing, PENG Hong-jian, YU Fang-xin, LIU Rui-feng, LI Xiao-bo, NIE Yao-zhuang. Thermodynamic properties of pure elemental Cu[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(7): 1207-1214.
- [14] 李 强, 陈敬超, 孙加林. 过饱和铜铬合金的时效过程结构演变研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006 35(S2): 259-263.
LI Qiang, CHEN Jing-chao, SUN Jia-lin. The precipitation sequence of Cu-Cr alloy materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(S2): 259-263.
- [15] PERDEW J P, BURKE K M, EMZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865-3868.
- [16] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas[J]. Phys Rev B, 1964, 136: 864-871.
- [17] 梁英教, 车荫昌, 刘晓霞. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 478.
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang, LIU Xiao-xia. Manual of practical inorganic matter thermodynamics[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 478.

(编辑 龙怀中)