

[文章编号] 1004- 0609(2001) 04- 0607- 04

Zn 含量及残余应变对 Cu-8~ 13Zn 合金

电阻温度曲线的影响^①

罗丰华¹, 尹志民², 汪明朴², 左铁镛¹

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022; 2. 中南大学 材料科学与工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 研究了 Zn 含量及残余应变对 Cu-8% ~ 13% Zn 合金电阻温度曲线的影响。结果表明: CuZn 合金电阻温度变量与 Zn 含量和残余应变无关, 在 0~ 150 ℃温度范围内, Cu-8% ~ 13% Zn 合金电阻率变量与温度的关系可用 $\Delta\rho_{\Delta t} = 0.0073 \times 10^{-6} \Delta t$ 来计算。讨论了 Matthiessen 定则在高浓度固溶体中的扩展应用。

[关键词] CuZn 合金; 电阻率; 热处理

[中图分类号] TG 146.1

[文献标识码] A

感应牵引电动机正在取代以往的直流牵引电动机成为主流^[1]。作为异步牵引电动机关键材料之一, 转子铜合金导条材料, 除了对力学性能和耐热性的要求外, 对其电阻率有着苛刻的要求, 原因在于获得高起动转矩和低起动电流需要高电阻率, 而电阻率过高则降低电机的工作效率^[2]。作者和同事发展了一类新型 CuZn(Cr, Zr) 合金, 该类合金基于 Cr 及 Zr 的强化作用和 Zn 的电阻率的调节作用, 满足了高速、大起动转矩牵引电动机对转子导条材料的要求^[3~5], 并撰文详细地论述了 CuZn 合金室温电阻性能^[6]。由于电动机在运行过程中不可避免地有温升现象, 在设计电动机时必须考虑转子材料标准工作温度下的电阻率^[7,8]。作者主要论述 Cu-8~ 13Zn 合金的电阻率随温度的变化关系。

1 实验

1.1 材料制备

本试验所采用的 6 种 CuZn 合金的化学成分见表 1, 原材料采用 1# 电解铜板、1# 电解锌锭, 熔炼在 10 kg 中频感应电炉中进行, 采用非真空熔炼和铸造方式铸成园锭。6 种合金经熔炼、铸造、均匀化、车皮后, 热挤成 $d8\text{ mm}$ 的坯料。热挤在 500 t 立式挤压机上进行, 热挤温度为 870 ℃, 挤压比为 $35^2/8^2 = 19$ 。再将热挤坯料冷拉成直径为 3 mm 的均匀细条, 冷加工量达到 86%。

1.2 材料的热处理工艺及研究方法

作者^[3,6]曾总结了 Cu-8% ~ 13% Zn 合金组织和

表 1 合金的 Zn 含量

Table 1 Zn content of prepared alloys (%)

Alloy	Nominal	Actual	Mole fraction
Cu8Zn	8	7.69	7.49
Cu9Zn	9	8.46	8.243
Cu10Zn	10	9.54	9.298
Cu11Zn	11	10.59	10.32
Cu12Zn	12	11.47	11.18
Cu13Zn	13	12.76	12.45

力学性能随退火温度的变化, 得出这类合金在低于 350 ℃的温度下退火, 处于回复状态; 而在 400 ℃时合金发生完全再结晶。合金发生完全再结晶以前, 随着退火温度的升高, 合金中的残余应变不断减少。因此, 选择使合金分别处于回复状态(150 ℃/, 1 h; 250 ℃, 1 h)、开始再结晶状态(350 ℃, 1 h)、和完全再结晶状态(400 ℃, 1 h; 450 ℃, 1 h)的几个热处理制度下的试样, 这样既能获得具有不同残余应变的合金, 又能保证在测定 0~ 150 ℃之间电阻率时合金具有稳定的残余应变。

材料的电阻用双电桥方法测定, 其精度可以达到 $10^{-6} \Omega$ 。将样品及夹头都放在恒温箱中, 通过植物油介质加热、水银温度计精确控温, 力求准确获得电阻率随温度的变化关系。

2 实验结果与分析

图 1 所示为研究合金退火制度分别为 150 ℃, 1 h; 350 ℃, 1 h 和 400 ℃, 1 h 的 3 个系列电阻率

① [收稿日期] 2000- 09- 13; [修订日期] 2001- 01- 16

[作者简介] 罗丰华(1969-), 男, 博士。

与实验温度的关系。

从图 1 可以看出,对于研究范围的 CuZn 合金,无论是处于何种状态,比如回复状态(150 ℃)、开始再结晶状态(350 ℃)、完全再结晶状态(400 ℃),也无论 Zn 含量的高低,合金电阻率与实验温度的关系在所研究的温度范围内(10~ 150 ℃)都表现为正比的关系。

金属材料实验温度在熔点以下、在德拜温度以上, $\rho \propto T$ 。通常对金属导电性的研究均在德拜温度以上,故都可用式(1)描述金属或合金的电阻率与温度的关系^[9, 10]:

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha t)$$

(1)

式中 ρ 为温度 t ℃时的电阻率; ρ_0 为 0 ℃时的电

阻率; α 为电阻温度系数。

由 0 ℃到某温度 t 之间的平均温度系数为

$$\alpha_t = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0 t}$$

(2)

对于某一点的真实电阻温度系数则为

$$\alpha_t = \frac{d\rho}{dt} \cdot \frac{1}{\rho}$$

(3)

从式(1)可以看出,电阻率(ρ)与温度(t)的关系可以进行直线回归,回归直线的截距即为 0 ℃时的电阻率 ρ_0 ,而斜率则为 ρ_0 与电阻温度系数 α 的乘积,反映了合金电阻率的绝对值随温度变化的速度。表 2 即为图 1 所示试样的电阻率与实验温度关系线性回归的结果。

为了更能反映试验合金电阻与温度关系的普遍

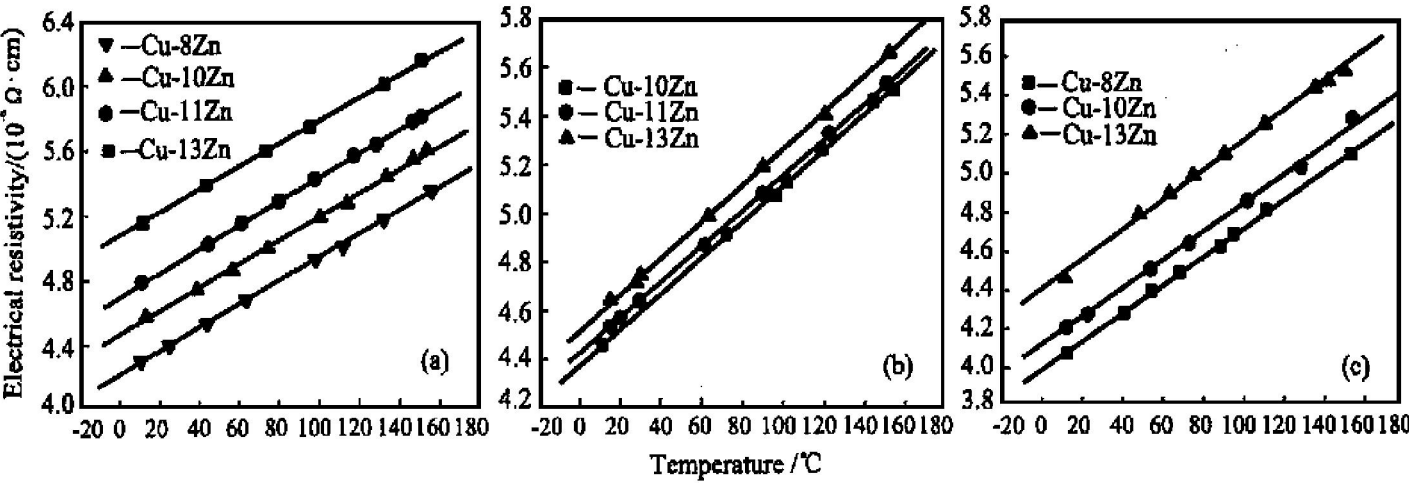


图 1 电阻率与实验温度的关系

Fig. 1 Relationship between test temperature and electrical resistivity

(a) —150 ℃, 1 h; (b) —350 ℃, 1 h; (c) —400 ℃, 1 h

表 2 CuZn 合金电阻率随温度变化的参数

Table 2 Parameter of resistivity vs temperature of CuZn alloys

Heat treatment temperature/ ℃	Alloy state	Alloy	ρ_0 / $(10^{-6} \Omega \cdot \text{cm})$	$\rho_0 \alpha$ / $(10^{-6} \Omega \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	α_{150} / $^\circ\text{C}^{-1}$
150	Recovery	Cu-8Zn	4.229	0.007 11	0.001 68
		Cu-10Zn	4.479	0.007 12	0.001 59
		Cu-11Zn	4.704	0.007 22	0.001 54
		Cu-13Zn	5.076	0.006 99	0.001 38
250	Recovery	Cu-8Zn	4.122	0.006 94	0.001 68
		Cu-11Zn	4.743	0.007 13	0.001 50
		Cu-13Zn	4.949	0.007 42	0.001 50
350	Part recrystallization	Cu-10Zn	4.358	0.007 57	0.001 74
		Cu-11Zn	4.401	0.007 51	0.001 71
		Cu-13Zn	4.501	0.007 63	0.001 69
400	Full recrystallization	Cu-8Zn	3.992	0.007 26	0.001 82
		Cu-10Zn	4.117	0.007 22	0.001 75
		Cu-13Zn	4.405	0.007 57	0.001 72
450	Full recrystallization	Cu-8Zn	3.965	0.007 22	0.001 82
		Cu-11Zn	4.235	0.007 38	0.001 74
		Cu-13Zn	4.494	0.007 62	0.001 69

性, 测定 250 °C, 450 °C 退火处理的 CuZn 合金的室温(16 °C)和 150 °C 下的电阻率, 再利用式(1)~(3)换算出 ρ_0 , $\rho_0\alpha$ 和 α_{150} , 列于表 2。从表 2 可以看出, 对于不同 Zn 含量的 CuZn 合金, 在各种状态下的 $\rho_0\alpha$ 值接近, 基本上处于 $(0.0072 \sim 0.0076) \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}/^\circ\text{C}$ 之间, 平均值为 $0.0073 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}/^\circ\text{C}$ 。从式(1)可以看出 $\rho_0\alpha$ 为 $\rho-t$ 曲线的斜率, 因此就是说图 1 所示的 10 条 $\rho-t$ 曲线的斜率基本相同。即实验温度范围为 0~150 °C 之间, 对于所研究 Zn 含量范围和各种处理状态下的 CuZn 合金(不含冷加工态和温度低于 150 °C 的退火态, 因为这两种情况在升温电阻实验时都将产生残余应变的变化, 从而导致应变电阻增量的变化, 这里把残余应变引起的电阻增量称为应变电阻增量), 由于温度所引起的电阻增量($\Delta\rho_{\Delta t}$), 可以用式(4)来估算

$$\Delta\rho_{\Delta t} = 0.0073 \times 10^{-6} \Delta t \quad (4)$$

式中 Δt 为温差。

3 讨论

3.1 Zn 含量对研究 CuZn 合金电阻温度系数的影响

从表 2 可以看出, 在所列举的各种退火状态下, CuZn 合金的电阻温度系数都是随着 Zn 含量的提高而降低的。根据马提森(Matthiessen)经验定则, 对于低浓度固溶体, 认为溶质原子所引起的残留电阻 ρ' 不随温度变化, 根据式(3)就可以得到固溶体电阻温度系数表达式为^[9,10]

$$\alpha = \frac{d\rho}{dt} \cdot \frac{1}{\rho} = \frac{d(\rho_0 + \rho')}{dt} \cdot \frac{1}{\rho_0 + \rho'} = \frac{d\rho_0}{dt} \cdot \frac{1}{\rho_0 + \rho'} \quad (5)$$

从式(5)可以看出, 对于低浓度固溶体, 随着固溶原子的增加, ρ' 增大, α 必然减小。因此低浓度固溶体的电阻温度系数总是低于纯金属的电阻温度系数, 而固溶体电阻率随温度变化的斜率与纯金属相同。

对于高浓度固溶体, 由于溶质原子对原子结合力和能带结构的影响, 其电阻率随温度的变化, 既取决于温度对溶剂金属电阻的影响, 又取决于温度对溶质原子所提供的附加电阻的影响。故其电阻温度系数的表达式为^[9,10]

$$\alpha = \frac{d\rho}{dt} \cdot \frac{1}{\rho} = \left(\frac{d\rho_0}{dt} + \frac{d\rho'}{dt} \right) \cdot \frac{1}{\rho_0 + \rho'} \quad (6)$$

在大多数情况下, $(d\rho_0/dt)$ 和 $(d\rho'/dt)$ 都为正数, 则 α 为正值, 电阻率随温度升高而增加。但也

有 $(d\rho'/dt) < 0$ 的情况, 如在铜中添加过渡元素 Mn, 可以使 α 很小, 这就是锰铜精密电阻材料具有很低的温度系数的原因。

本实验研究中 Zn 含量达到 8%~13%, 属于高浓度固溶体, 因此不能用式(5)解释 Zn 含量对电阻温度系数的影响, 只能借鉴式(6)。从式(6)中可以看出, 不管 $(d\rho'/dt)$ 是否为正值, 只有当 $(d\rho_0/dt + d\rho'/dt)$ 为恒定值时, 才会出现本实验中所观察到的由于 Zn 含量增加, 电阻温度系数减少, 而电阻率随温度变化的斜率不变的现象。由于 $d\rho_0/dt$ 是与溶剂原子有关的不变值, 因此也就是说 $d\rho'/dt$ 必须是不变的值, 作者尝试用马提森定则的扩展应用来解释这种现象。

3.2 马提森定则的扩展应用

如果假定在合金的固溶量达到一定程度时, 固溶原子对合金原子结合力和能带结构的影响趋于稳定, 继续在一定范围内增加固溶原子对合金原子结合力和能带结构的作用不大时, 可以在此种情况下扩展应用马提森定则, 即可以用式(7)来表示:

$$\rho_g = \rho_{g0} + \rho' = \rho_{g0} + X'\xi \quad (7)$$

式中 ρ_{g0} 为已经具有一定溶质原子含量合金的电阻率; X' 为继续添加的溶质原子含量; ξ 为继续加入 1% 溶质原子所能产生的附加电阻。

作者的研究发现, 软态 Cu8~13Zn 合金的室温(16 °C)电阻率 ρ_g (单位: $\Omega \cdot \text{cm}$) 随 Zn 含量的变化关系符合式(7)^[6]:

$$\rho_g = \rho_{g0} + X'\xi = 3.2157 \times 10^{-6} + 0.11361 \times 10^{-6} x(\text{Zn}) \quad (8)$$

式中 $x(\text{Zn})$ 为 Zn 的摩尔分数; ξ 为 1% Zn 引起的 CuZn 合金电阻率增加量。

在式(7)中, 可以认为高浓度固溶体溶质原子对原子结合力和能带结构的作用都包含在对 ρ_{g0} 的影响中, 并且趋于稳定; 温度对电阻率的影响都包含在 $(d\rho_{g0}/dt)$ 中, 继续增加的那一部分溶质原子也仅通过引起点阵畸变而增加合金的电阻率, 不受温度影响, 即 $(d\rho'/dt)$ 为零。这样, 就象低浓度固溶体一样, 所引起的电阻增量($X'\xi$) 同样不随温度变化, 使得 α 随 Zn 含量增加而减小。反过来说, 实验中观察到的这种由于 Zn 含量增加, 电阻温度系数减少而电阻率随温度变化的斜率不变的现象, 说明马提森定则的扩展应用在实际应用中有效。

3.3 应变残余量对电阻温度系数的影响

从表 2 中还可以看到, 具有相同 Zn 含量的 CuZn 合金, 随残余应变量的增加(退火温度降低),

α_r 都是减小的。这种现象同样可以用马提森定则来解释。与低浓度溶质原子一样,冷塑性变形是通过产生晶体缺陷,从而引起晶格畸变来提高合金的电阻率的。因此,由于冷塑性变形而造成的那一部分应变电阻增量,在不发生残余应变变化的情况下,同样与温度无关。这样就可以像解释低浓度固溶体一样,利用式(5)说明表2中 α_r 随残余应变增加而减小的情况。

4 结论

1) 在 0~150 °C 温度范围内, Cu8%~13% Zn 合金电阻率增量与温度的关系可用 $\Delta\rho_{\Delta t} = 0.0073 \times 10^{-6} \Delta t$ 来计算,而与合金的 Zn 含量以及应变残余电阻的关系不大。

2) 对于 Cu8~13% Zn 合金的电性能,马提森定则可以扩展应用。

[REFERENCES]

- [1] Abe M. Traction motors for use in railway [J]. Toyo Denki Review, 1993, 87: 31–34.
- [2] LI Fa-hai(李发海). Base of Electric Machine and Fraction(电机与拖动基础) [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1994. 170–260.
- [3] LUO Feng-hua(罗丰华), YIN Zhi-min(尹志民), 微量

Zr 对 CuZn 合金再结晶的影响 [J]. Journal of Central South University of Technology(中南工业大学学报), 1999, 30(2): 182–185.

- [4] YIN Zhi-min(尹志民), LUO Feng-hua(罗丰华). Influence of trace Zr on microstructure and mechanical properties of Cu13Zn alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(4): 705–708.
- [5] LUO Feng-hua(罗丰华). The Copper Alloys Used for the Asynchronous traction Motor of High Speed Train(高速列车异步牵引电动机转子专用铜合金研究) [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1999.
- [6] LUO Feng-hua, YIN Zhi-min, WANG Ming-pu, et al. Influence of Zn content and annealing process on electrical property of CuZn alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(2): 262–265.
- [7] GE Liang-pu(葛良璞). 高强高电阻电工铝合金 [J]. S & M Electric Machines(中小型电机), 1997, 24(5): 28–30.
- [8] ZHOU Qi-zhang(周启章). 频繁起动交流异步鼠笼电动机设计探讨 [J]. Electrical Machinery Technology(电机技术), 1991(2): 1–5.
- [9] XU Jing-juan(徐京娟). Metal Physical Property Analysis(金属物理性能分析) [M]. Shanghai: Shanghai Technology Press, 1988: 34–62.
- [10] WANG Shi-wei(王世伟). Physical Properties of Metals and Alloys(金属与合金的物理性能) [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1994.

Influence of Zn content and residual strain on curve of resistivity vs temperature of Cu8%~13% Zn alloys

LUO Feng-hua¹, YIN Zhi-min², WANG Ming-pu², ZUO Tie-yong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Polytechnic University,
Beijing 100022, P. R. China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The influence of Zn content and residual strain on the relationship between resistivity and temperature of Cu8%~13% Zn alloys was studied. The results showed the resistivity variation of studied CuZn alloys due to temperature elevated is independence to Zn content and residual strain. In the range of 0~150 °C, the resistivity variation to temperature of studied CuZn alloys follows the relationship of $\Delta\rho_{\Delta t} = 0.0073 \times 10^{-6} \Delta t$. And the extended applying of Matthissen rules on high concentration solid solution were farther discussed.

[Key words] CuZn alloy; electrical resistivity; heat treatment

(编辑 黄劲松)