

快速凝固 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的 时效析出与再结晶^①

刘平^{†, ††} 康布熙^{††} 曹兴国^{††} 黄金亮^{††} 殷标^{††} 顾海澄[†]

[†] (西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049)

^{††} (洛阳工学院材料系, 洛阳 471039)

摘 要 对快速凝固 Cu-0.6Cr-0.15Zr-0.05Mg 合金伴随时效析出的再结晶过程进行了观察和研究。发现该合金在形变后的时效过程中, 析出相非常细小、弥散, 阻碍了再结晶的进行, 出现了原位再结晶与不连续再结晶同时发生的现象。在再结晶的形核和长大过程中, 析出相在晶界前沿快速粗化或重新溶解, 并在再结晶区域中重新析出, 导致更加弥散的析出相分布。

关键词 快速凝固 Cu-Cr-Zr-Mg 合金 时效析出 再结晶

中图法分类号 TG146.11

Cu-Cr-Zr-Mg 合金因具有良好的导热导电性和较高的强度, 在电阻焊电极、电机整流子、集成电路引线框架等方面得到广泛使用。但采用常规冶金方法生产的 Cu-Cr-Zr-Mg 合金, 因 Cr 和 Zr 原子在 Cu 中的固溶度有限, 限制了时效过程中的析出强化效果^[1-3], 阻碍了性能的进一步提高。

采用旋转急冷的方法制备 Cu-Cr-Zr-Mg 合金, 在使合金晶粒细化的同时, 也使 Cr 和 Zr 原子在 Cu 中的固溶度扩大, 产生极强的弥散强化效果^[4-6], 可在保持高的导电率的前提下(导电率>80%(IACS)), 显著提高合金的硬度(HV 值大于 200), 为一种获得高强度高导电铜合金的有效方法。

过饱和固溶体在形变后的时效过程中, 其时效析出伴随着回复和再结晶过程, 它们之间的交互作用, 必然会对时效的组织 and 性能产生影响。70 年代以来, 对钢、镍基合金和铝合金再结晶与析出相的交互作用做了较多研究^[7, 8], 而对铜合金的研究甚少。快速凝固 Cu 合金由于具有高的过饱和度, 大量的空位以及

细小的晶粒; 在其形变后的时效过程中, 析出行为对再结晶过程的影响与常规 Cu 合金大不相同。本文研究了快速凝固 Cu-Cr-Zr-Mg 合金再结晶与时效析出的交互作用, 并从热力学上进行了分析。

1 实验方法

将 Cu-0.6Cr-0.15Zr-0.5Mg 合金 20g 放入喷嘴直径为 0.6 mm 的石英管中, 经高频加热熔化, 在一定压力的氩气作用下喷射到转速为 3000 r/min 的铜辊上。得到厚 30~60 μm、宽 2 mm 的无氧化微晶薄带。时效处理在氮气保护的管式电阻炉中进行, 温度偏差 ±5℃。形变在自制小型薄带冷轧机上进行。

电阻测量在 QJ42 型双臂电桥上进行, 测量长度为 50 mm, 测量误差 ±0.0002 Ω。显微硬度测量在国产 71 型显微硬度计上进行, 试样载荷为 25 g, 每个试样的测量次数不少于 5 次, 测量误差 ±5%。

① 国家自然科学基金资助项目 59671043 收稿日期: 1998-08-30; 修回日期: 1998-11-22

刘平, 男, 36 岁, 副教授, 博士研究生

扫描电镜分析在 TSM- I 型扫描电镜上进行, 试样经过机械抛光、化学抛光(抛光液 $\text{HNO}_3\text{:HCl:H}_3\text{PO}_4\text{:CH}_3\text{COOH}=3\text{:}1\text{:}1\text{:}5$) 后浸蚀。透射电镜分析在日产 H-800 型透射电镜上进行, 试样经双喷减薄。电解液为 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{O}=7\text{:}3$, 电解抛光参数为电压 2 V, 电流 40 mA。表 1 为采用常规冶金方法生产的二种 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的性能指标。

2 实验结果与分析

快速凝固 Cu-Cr-Zr-Mg 合金由于具有高的过饱和度和大量的晶体缺陷, 在形变后的时效过程中, 首先发生析出过程, 这可以从对时效析出非常敏感的电阻实验结果中得到证实。图 1 为快速凝固 Cu-Cr-Zr-Mg 合金形变 40% 后, 在不同温度时效的电阻率随时间的变化曲线。可见, 在低于该合金再结晶温度的 300 ℃ 和 400 ℃ 时效时, 电阻率在时效初期变化较快, 随后趋缓, 这主要是因过饱和固溶体的脱溶所造成的。固溶体的脱溶需要溶质原子的扩散, 而溶质原子的扩散是借助空位的运动实现的。快速凝固所产生的高浓度空位在时效初期运动很快, 其衰减一般要按式(1) 进行^[3]。

$$N = N_0 e^{-ant}$$

(1)

式中 N 是退火 t 时间后晶体中尚存在的空位数, n 是空位的阱数, 在时效过程中 n 不变。对一定时效温度 a 是常数, 在等温时效时 a, n 都是常数, N 是过饱和空位数。可见空位的衰变符合指数关系, 这与不同温度下电阻率随时间的变化规律是一致的。随着时效时间的延长, 过饱和固溶体的空位数减少, 脱溶速度也

逐渐减慢。图 2 和图 3 为形变 40% 的合金在 450 ℃ 时效 3 h 后, 析出相和位错组态的电镜

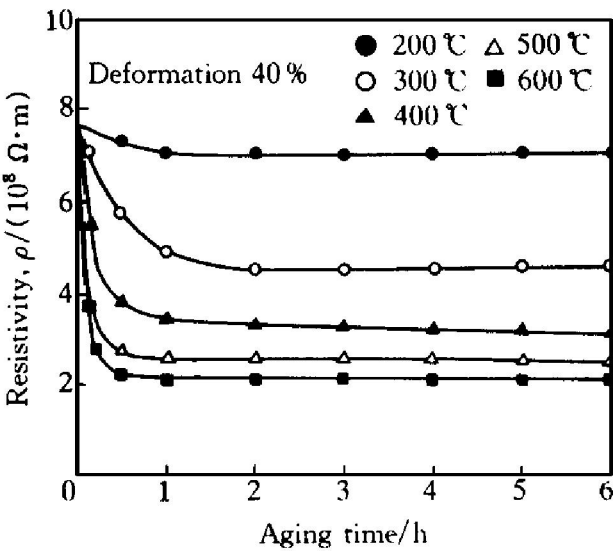


图 1 快速凝固 Cu-Cr-Zr-Mg 合金形变 40% 后电阻率与时效时间的关系

Fig. 1 Relation of resistance with aging time for 40% deformed ribbon

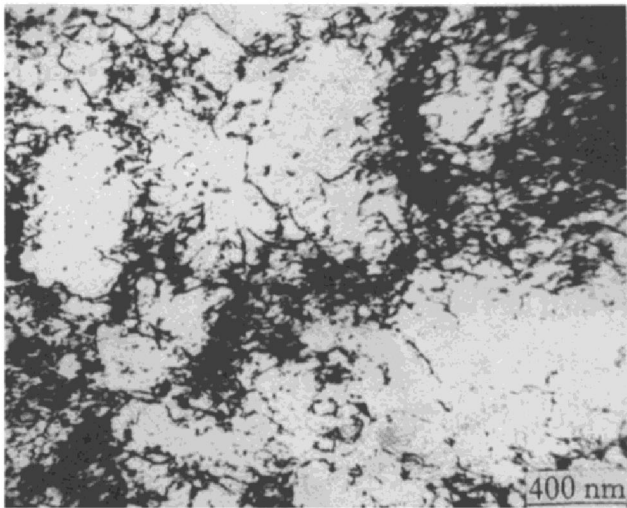


图 2 Cu-Cr-Zr-Mg 合金形变 40% 及 450 ℃ 时效 3 h 后的位错组态

Fig. 2 Dislocation morphology in 40% deformed ribbon after aging at 450 ℃ for 3 h

表 1 常规冶金方法生产 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的性能指标

Table 1 Properties of Cu-Cr-Zr-Mg alloy produced by CSHT*				
Composition	Electrical conductivity / % (IACS)	Tensile strength / MPa	Microhardness HV	Recrystallization temperature / ℃
Cu-0.30Cr-0.24Zr-0.05Mg	88	460	150	470
Cu-0.40Cr-0.26Zr-0.05Mg	83	480	162	480

* Quenching at 950 ℃, deformation 60%, aging at 460~ 470 ℃ for 4 h

组织像。可见,组织中没有再结晶发生,晶粒内部的位错缠结严重,晶内析出相为球状,且分布均匀,经标定为 Fe_3Al 型的 Hesuler 相 $\text{CrCu}_2(\text{ZrMg})$ 。衍射谱如图 4 所示,晶界上尺寸较大的析出相为 Cu_4Zr ,它与基体没有确定的位向关系。图 5 为其衍射斑点。这些析出相的存在必然对随后的再结晶过程产生一定影响。

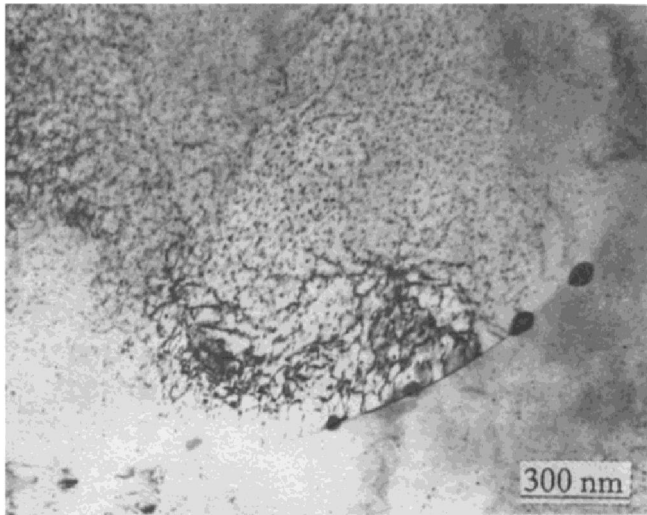


图 3 Cu-Cr-Zr-Mg 合金形变 40% 后 450 °C 时效 3 h 的析出相

Fig. 3 Precipitates in 40% deformed ribbon after aging at 450 °C for 3 h

图 6 为不同温度时效后,显微硬度随时间的变化曲线,图中可见,在 300~500 °C 温度范围时效,温度越高,显微硬度峰值也越高。对达到峰值硬度时的试样显微组织观察发现,500 °C 时效 30 min 时已发现再结晶晶粒,如图 7 所示。对这种再结晶晶粒的仔细观察发现,它是由于大量细小析出相在位错及亚晶界上优先析出,使得位错的重排及亚晶界的运动受到阻碍,随着较大颗粒析出相的粗化和较小颗粒的溶解,以及通过位错的重排和界耦的运动,最终形成再结晶组织,也即发生了原位再结晶。进一步观察发现,在部分已再结晶的区域内析出相很少甚至观察不到,而在相邻的未再结晶晶粒内则有明显的析出相,这说明在再结晶晶核的形成及长大过程中,晶界的迁移可使得晶界前沿的析出相溶解,即有不连续再结晶。如图 8 所示。这种由于大角晶界的迁移而

造成析出相重溶的现象,使得已再结晶区域内溶质原子重新过饱和,随后的析出已不同于冷变形情况下的时效析出。因为在冷变形情况下,时效析出的择优性较大,而已再结晶区域内位错密度已经很低,仅有再结晶过程形成的一定量的空位,且这些空位的分布非常均匀,因而析出相的分布很弥散,导致已发生再结晶的组织仍具有很高的硬度。



图 4 晶内析出相的衍射斑点

Fig. 4 SAED pattern of precipitates inside gains

3 讨论

上述实验结果表明,快速凝固 Cu-Cr-Zr-Mg 合金在形变后的时效过程中,再结晶可通过原位再结晶和不连续再结晶两种方式进行。在再结晶形核和长大过程中,析出相可能在迁移的晶界前沿被溶解或粗化,其原因可以从热

力学上进行分析。再结晶初期,择优形成了再结晶核心,这些核心基本上不存在应变,它们能通过大角晶界迁移向形变的基体区长大以使应变能降低,再结晶的驱动力 F_N 可表达为^[10]

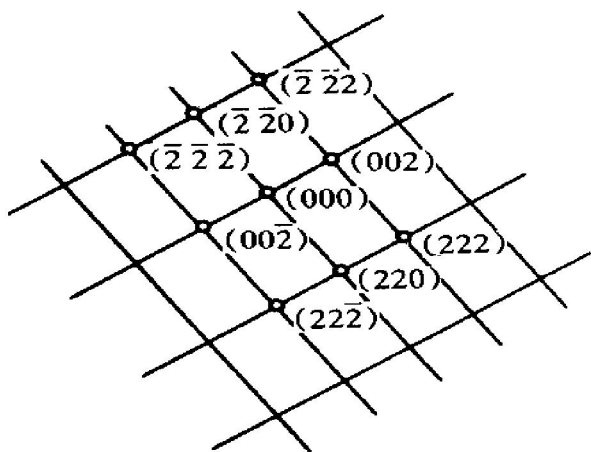


图5 晶界析出相的衍射斑点

Fig. 5 SAED pattern of precipitates at grain boundary

$$F_N = aGb^2(\rho_0 - \rho_1) \quad (2)$$

式中 a 为常数, G 为切变弹性模量, b 是柏氏矢量的模, ρ_0 和 ρ_1 分别是变形和再结晶后的位错密度。

析出相颗粒导致单位面积晶界迁移制动力为 Zener 力^[11]

$$F_v = 3f\gamma_b/D \quad (3)$$

式中 f 是颗粒的体积分数, γ_b 是界面能, D 是析出相颗粒的直径。

若 $F_N = F_v$, 则析出相的临界尺寸为

$$D_{Cr} = 3f\gamma_b/aGb^2(\rho_0 - \rho_1) \quad (4)$$

因此当 f 一定时, 若 $D < D_{Cr}$ 则 $F_v > F_N$, 即制动力大于驱动力, 晶界迁移受阻, 晶界迁移须通过这些颗粒的溶解才能实现, 也就是说, $D < D_{Cr}$ 的颗粒都应在再结晶前沿溶解, 但析出相重溶将导致系统自由能增大而阻碍晶界迁移, 此时颗粒对晶界的制动力为化学力 $F_c^{[12]}$,

$$F_c = \frac{2\pi}{3V_a} \Delta G r^2 - 2\pi\gamma_r \quad (5)$$

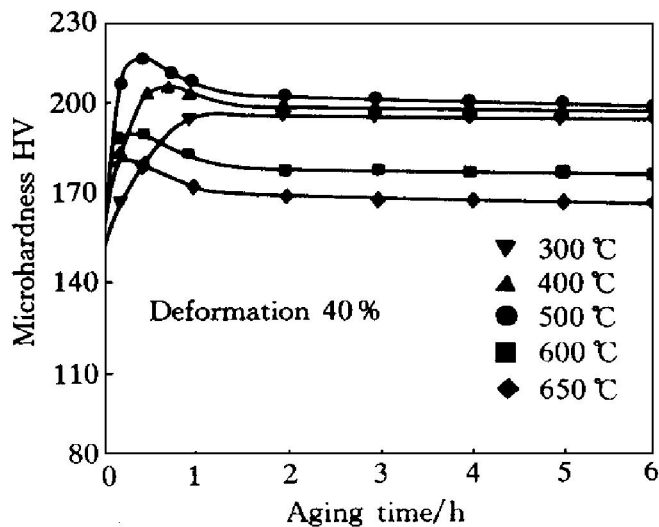


图6 Cu-Cr-Zr-Mg 合金形变 40% 后显微硬度与时效时间的关系

Fig. 6 Relation of microhardness with aging time for 40% deformed ribbon

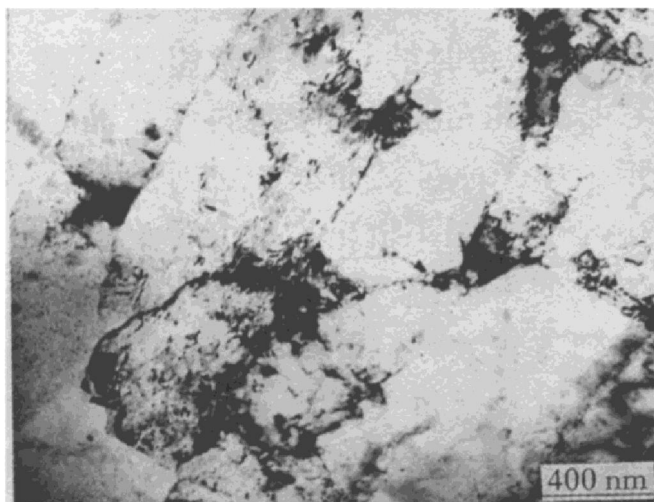


图7 形变40%后在 500 °C 时效 30 min 时出现的原位再结晶

Fig. 7 In situ recrystallization in 40% deformed ribbon after aging at 500 °C for 30 min

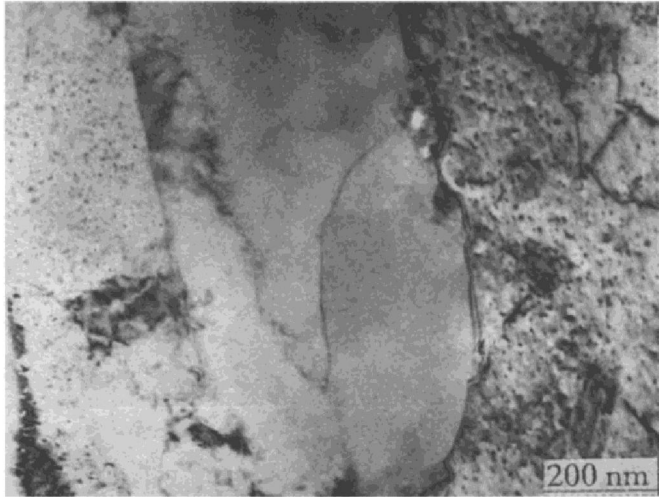


图8 快速凝固 Cu-Cr-Zr-Mg 合金形变 40% 后在 550 °C 时效 30 min 发生的不连续再结晶

Fig. 8 Discontinuous recrystallization in 40% deformed ribbon after aging at 550 °C for 30 min

式中 V_a 是原子摩尔体积, r 为析出相尺寸, γ' 是共格界面能, ΔG 为自由能。

对 Cu-Cr 合金系, 设每摩尔析出相重新溶解使体系自由能升高 ΔG , 并且该合金溶质浓度很低, 可当做稀溶体考虑, 则有

$$\Delta G \approx RT \ln(C_0/C_a) \quad (6)$$

式中 R 为气体常数, T 为绝对温度, C_0 为合金成分, C_a 为在时效温度 T 时的平衡溶解度。

将式(6)代入式(5)得

$$F_{c_0} = \frac{2}{3}\pi \cdot \frac{r^2}{V_a} RT \ln(C_0/C_a) - 2\pi \gamma' r \quad (7)$$

因此 $D < D_{Cr}$ 时, 前沿析出相能否溶解还取决于 F_c , 当 $F_c > F_{c_0}$ 时, 析出相由于晶界迁移而重新溶解, 再结晶后的区域存在过饱和, 合金仍要发生溶质原子的偏聚及析出相的重新形核析出。而当 $F_c < F_{c_0}$ 时, 颗粒既不能溶解也不能快速粗化, 从而起到对晶界的钉扎作用, 再结晶过程被抑制, 再结晶只能通过析出相的聚集和位错密度的降低及亚晶合并来进行, 即发生原位再结晶。

如果 $D > D_{Cr}$, 则驱动力超过制动力, 晶界可以移动, 晶界扫过的区域位错密度下降,

出现不连续再结晶。当 $F_c < F_{c_0}$ 时析出相颗粒不能溶解并随时效进一步粗化, 再结晶同样可以顺利进行, 最后在再结晶晶粒内部出现粗大颗粒, 如图 9 所示。当 $F_c > F_{c_0}$ 时, 析出相既可以粗化也可以溶解。

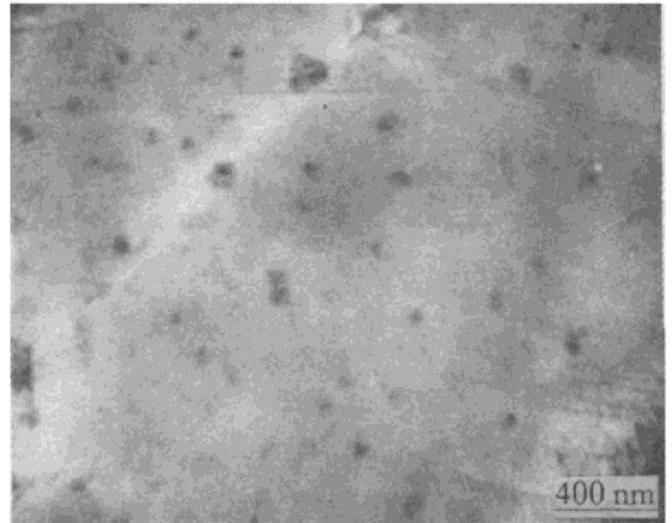


图9 再结晶晶粒内出现的粗大析出相颗粒

Fig. 9 Coarsened precipitates inside recrystallization grains

进一步分析表明, 当变形量一定时, 基体和再结晶晶粒内的位错密度 ρ_0 , ρ 基本不变; 而 v_b , a , G , b 都是定值。所以 $D_{Cr} \propto f$, 也就是说随着析出相体积分数的增大, 再结晶前沿处发生溶解的析出相临界尺寸增加。在时效过程中, 析出相的体积分数逐渐增加, 因而随着再结晶晶核向变形基体长大, 再结晶前沿处应溶解的析出相颗粒愈来愈大, 导致 F_c 值增加, 这就是析出相对再结晶的抑制作用。

4 结论

(1) 快速凝固 Cu-Cr-Zr-Mg 合金在形变后的时效过程中, 于再结晶发生之前已有析出相出现, 这种析出相对随后的再结晶过程有阻碍作用。

(2) 由于析出相细小, 分布弥散, 阻碍了正常再结晶过程的进行, 出现了原位再结晶和不连续再结晶同时发生的现象。

(3) 在再结晶的形成和长大过程中, 迁移

晶界前沿的析出相重新溶解,使得再结晶区域过饱和。这些过饱和的溶质原子在空位处更加弥散析出,导致更强的弥散强化效果。

REFERENCES

- 1 Morris M A and Morris D G. *Acta Metall*, 1987, 35 (10): 2511– 2522.
- 2 Szablewski J and Kuznicka B. *Materials Science and Technology*, 1991, 7: 407.
- 3 Tang N Y, Taplin D M R and Dunlop G L. *Materials Science and Technology*, 1985, 1: 270– 275.
- 4 Tenwick M J and Davies H A. *Materials Science and Engineering*, 1988, 98: 543.
- 5 Arnberg L, Backmark U and Lance J. *Materials Science and Engineering*, 1986, 83: 115.
- 6 Correia J B, Davies H A and Sellars C M. *Acta Mater*, 1997, 45(1): 177– 190.
- 7 Chardar T *et al.* *Met Sci*, 1982, 16: 97.
- 8 Rollet A D *et al.* *Acta Metall*, 1989, 37: 627.
- 9 Koehler J S. *Phy Rev*, 1957, 107: 1499.
- 10 Rishi P *et al.* *Materials Science and Engineering*, 1991, A145: 243– 255.
- 11 Doherty T *et al.* *Scripta Metall*, 1987, 21: 675.
- 12 Nes E and Ryum N. *Acta Metall*, 1983, 33(1): 11.

AGING PRECIPITATION AND RECRYSTALLIZATION OF RAPIDLY SOLIDIFIED Cu-Cr-Zr-Mg ALLOY

Liu Ping^{†, ††}, Kang Buxi^{††}, Cao Xingguo^{††}, Huang Jinliang^{††},
Yin Biao^{††} and Gu Haicheng[†]

[†] *School of Materials Science and Engineering,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China*

^{††} *Department of Materials, Luoyang Institute of
Technology, Luoyang 471039, P. R. China*

ABSTRACT The recrystallization process during aging for a rapidly solidified Cu-Cr-Zr-Mg alloy was investigated. It was found that the discontinuous recrystallization process has been partially retarded by the ultra-fine and dispersed precipitation during aging after deformation. Thus, a phenomenon of simultaneous in situ and discontinuous recrystallizations has been observed in the rapidly solidified Cu-Cr-Zr-Mg alloy. On the formation and growth of recrystallization, the precipitated phases are coarsened and dissolved in the front of grain boundaries following a re-precipitation in the recrystallization area, which results in the much more dispersed precipitation of the phases.

Key words rapid solidification Cu-Cr-Zr-Mg alloy aging precipitation recrystallization

(编辑 黄劲松)