

冷变形对 Cu 9 Ni 6 Sn 0.3 Ce 合金 Spinodal 分解动力学的影响^①

邓忠民^②

(昆明贵金属研究所)

摘 要

用力学性能、电阻率、X-射线衍射和TEM技术研究了冷变形对Cu 9 Ni 6 Sn 0.3 Ce合金 spinodal 分解动力学的影响。冷变形后直接时效合金表明强化过程加强。根据位错理论的讨论,冷变形合金中加速强化的特征,可以归结为加速了 spinodal 分解动力学过程。

关键词: 合金, 冷加工后直接时效, 固溶后时效, Spinodal分解动力学

Cu-Ni-Sn 系合金是典型的 Spinodal 分解强化合金。已发现,冷变形直接时效合金的抗拉强度,比固溶后时效合金的抗拉强度高得多,其峰值强度提前出现。对于这一现象的解释不一, Plewes^[1]认为是预冷变形改变了 Sppinodal 分解动力学和促进调幅分解振幅迅速增大,使在较短时间内达到峰值强度。Spooner 和 Lefever 认为^[2]不是由于预冷变形对 Spinodal 分解和粗化过程的动力学起主要作用,而是冷变形产生的位错使 DO₂₂ 相-基体界面有一较低的总弹性应变能所致。观察到的强化加速则是调幅和位错作用的叠加。为了探讨冷变形强化作用的实质,本文以力学、电学、边带分析和 TEM 观察等实验为依据,系统研究了冷变形对 Cu 9 Ni 6 Sn 0.3 Ce (wt.-%)合金 Spinodal 分解动力学的影响及其对强化的贡献。

1 实验

实验合金用真空度为 0.1 Pa 的真空感应炉和氧化铝坩埚熔炼。在充氩保护下先合金化,再二次熔炼成铸锭。后者又在 820 ℃ 均匀化 6 h 后水淬,经冷锻、冷轧和冷拉成 0.05 mm 厚的片材和 d 0.19 mm 细丝。

d 0.19 mm 细丝试样在 820 ℃ 和木炭保护下,固溶处理 2 h 后冰水淬。冷变形和固溶处理的样品,同时在 350 ℃ 和木炭保护下分别时效不同时间。用 FM3 拉力试验机测定室温下各样品的抗拉强度,用 0.05 级的 QJ19 型单双臂两用电桥测量室温电阻。

冷变形 92%, 厚度 0.8 mm 的样品和经 820 ℃ 固溶 2 h 后冰水淬的样品,在 350 ℃ 下,分别时效不同时间。用 D/max-rc 型 X-射线衍射仪、CuK α 、50kV 对(200)衍射峰做边带效应分析。用直接薄膜法制取薄膜,在 JEM-200EX 透射电镜下观察显微结构。

2 结果

①于 1991 年 9 月 8 日收到;

②高级工程师

2.1 冷加工对合金力学、电学性能的影响

图1是固溶后时效和冷加工后直接时效样品的抗拉强度与时间的关系。从图1看到, 固溶后时效的合金约 960 min 才能达到峰值强度, 而冷变形直接时效约 10 min 便达峰值强度, 且后者比前者高出 30% 左右。冷变形样品直接时效 100 min 后强度下降很快, 合金变脆。图2是电阻率与时效时间的关系。从图2看到, 冷变形直接时效样品的电阻率比固溶后时效样品的电阻率下降快。根据正规方程组求得 350 °C 下时效样品电阻率与时间的关系为

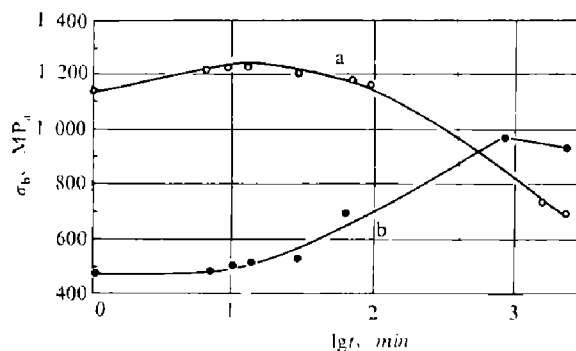


图1 抗拉强度 σ_b 与时效时间 t 的关系

a—冷加工+时效; b—固溶+时效

固溶后时效: $\rho = \rho_0 \exp(-0.002542 t)$ (1)

冷变形 92% 直接时效:

$$\rho = \rho_0 \exp(-0.00999 t) \quad (2)$$

式中 ρ —淬火状态的电阻率, $\mu\Omega\text{-cm}$;

t —时效时间, min

2.2 冷变形对合金调幅波长的影响

具有 spinodal 分解的合金, 时效过程中产生调幅结构。冷变形对调幅分解的影响, 可用 X-射线衍射做边带分析来确定。分析发现, 两种不同状态的样品, 在相同温度下时效同样时间后, 其边带强度有较大的差异。可用 Daniel-Lipson 式求调幅波长^[3]

$$\lambda = ha_0 \tan \theta / (\Delta \theta) \times (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

式中 θ 是对 (hkl) 反射的布拉格衍射角; $\Delta \theta$ 是相对 (hkl) 衍射峰角边带峰角的位移; a_0 是点阵常数; 对 (200), $h=2$ 。

图3是根据边带分析, 由(3)式用归一法计算的调幅波长与时效时间的关系。由图3可

2.3 TEM 观察

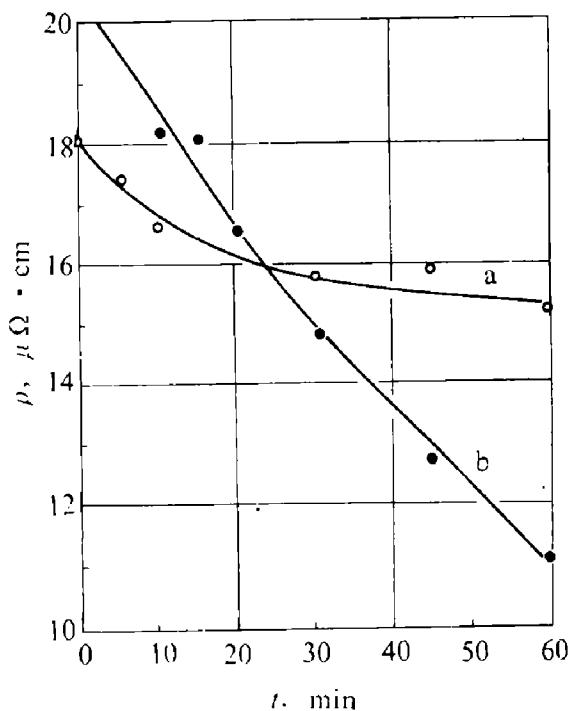


图2 电阻率 ρ 与时效时间 t 的关系

a—冷变形时效; b—固溶后时效

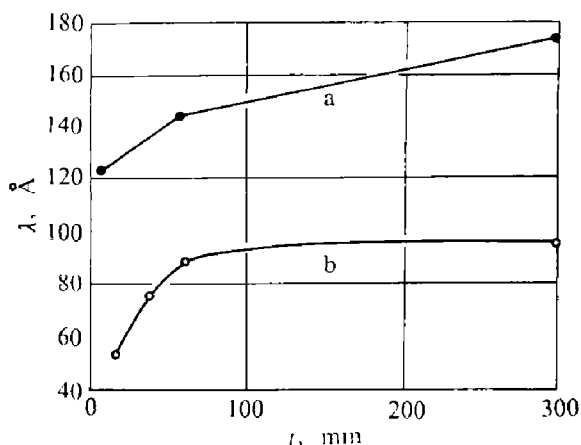


图3 调幅波长 λ 与时效时间 t 的关系

a—冷变形时效; b—固溶后时效

见, 冷变形直接时效样品的调幅波长大些。

透射电镜观察发现, 固溶后时效样品经 10 min 时效就有明显的条纹衬度; 随时效时间增长, 条纹衬度更明显, 晶界出现析出物, 电子衍射也有第二相的衍射斑点。冷变形直接时效 10 min 的样品可观察到大的应变区; 时

效 60 min 的样品有黑色沉淀物析出。图 4 是两种不同状态时效 300 min 样品的明场象和电子衍射斑点。可以看出, 固溶后时效样品的调幅结构已开始粗化, 晶内有大的胞状析出物, 电子衍射有第二相衍射斑点。冷变形时效样品的明场象表明经再结晶, 晶内有许多片状和块状的黑色沉淀, 晶界也有析出物, 第二相电子衍射斑点更明显。

3 讨论

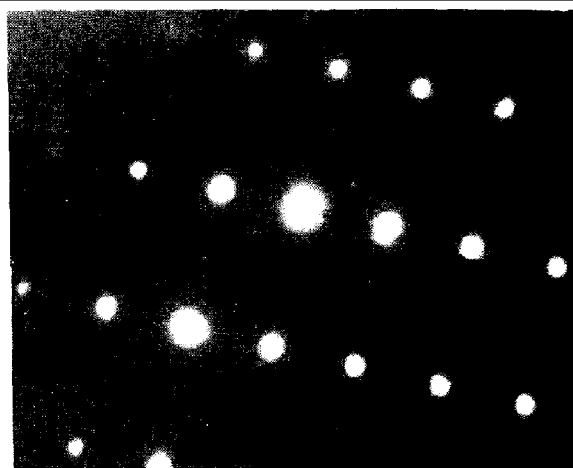
冷变形直接时效和固溶后时效样品的力学和电学性能有一定的差异, 说明两者的结构变

化率不同。这在边带分析和 TEM 观察中得到了证实。用 X-射线衍射也发现, 冷变形直接时效样品与固溶后时效样品的边带强度有所不同, 前者的调幅波长比后者大。这与 spooner 和 Lefever 观察到的边带强度很少变化的结果不同^[2]。而 TEM 观察发现, 冷变形直接时效 60 min 的样品, 明场象已观察到黑色沉淀; 时效 300 min 的样品, 晶内有许多的黑色沉淀。这与 Ditchek 和 Schwartz 时效 16.5h 固溶的 Cu10 Ni 6 Sn 合金中的黑色沉淀 (Ni_3Sn) 一致^[3]。

上述情况表明冷变形直接时效合金的 Spinodal 分解比固溶后时效合金的分解要快,



固溶时效 150 000×



$L \lambda = 20\text{mm} \cdot \text{\AA}$



冷变形+时效



$L \lambda = 20\text{mm} \cdot \text{\AA}$

图 4 时效 300 min 的明场象和电子衍射

即冷变形加速了 Cu 9 Ni 6 Sn 0.3 Ce 合金的 Spinodal 分解动力学过程。

对于一个具有 Spinodal 分解的固溶退火态样品, 考虑溶质原子的弹性应变能, 其横切面为 A 时系统具有的自由能为^[4]

$$f_T = A[f(c) + k_1(d^2c/dx^2) + k_2(dc/dx)^2]dx \quad (4)$$

$$k_1 = \partial f / \partial (d^2c/dx^2) \quad (5)$$

$$k_2 = 0.5 \times \partial^2 f / \partial (dc/dx)^2 \quad (6)$$

这里 C 是溶质原子百分比浓度; dx 是位移。

冷变形引起一个高的位错畸变能, 并改变系统的化学势, 故样品冷变形后, 位错密度增加。如果忽略位错与溶质原子间的弹性相互作用, 仅考虑位错引起的弹性应变能, 则冷变形储存的畸变能 W 为^[5]

$$W = \frac{Eb}{4\pi\mu} n^{\frac{1}{2}} \rho^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

式中 E 是杨氏模量; μ 是切变模量; b 是柏氏矢量; ρ 是平均位错密度; n 是位错数。

由于位错引起的畸变很少, 可忽略不计。因此, 根据热力学定理, 截面 A 系统因位错引起的自由能增量为

$$f_c = AW = \frac{AEb}{4\pi\mu} n^{\frac{1}{2}} \rho^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

对于 Spinodal 分解的合金经冷加工后, 系统的总自由能为

$$\begin{aligned} F &= f_T + f_c \\ &= A[f(c) + k_1(d^2c/dx^2) + k_2(dc/dx)^2]dx + \frac{AEb}{4\pi\mu} n^{\frac{1}{2}} \rho^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (9)$$

从 (9) 式可见, 冷变形产生相当大的与位错密度成正比例的畸变能, 显著增加了系统的化学势, 因而能加速 Spinodal 分解的动力学过程, 使峰值强度提前到达。另外, 上式还表明冷变形强化与位错密度成正比, 即与冷变形率成正比。

4 结论

Cu 9 Ni 6 Sn 0.3 Ce 合金, 冷变形直接时效与固溶后时效的力学性能、电阻率、调幅波长和显微结构的对比表明, 冷变形储存的畸变能增加了系统的化学势, 改变了调幅分解的动力学过程, 加速了 Spinodal 分解。同时, 可动位错和冷变形位错之间的弹性相互作用也能使材料强化。

李世琳协助 TEM 分析, 王永能协助 X-射线衍射分析, 谨致谢意。

参考文献

- 1 Plews J T. Met. Trans., 1975, 6A: 537
- 2 Spooner S, Leferer B G. Met. Trans., 1980, 11A: 1085.
- 3 Tchekand B D, Schuwrtz L H. Acta. Met., 1980, 29: 807
- 4 Hilliard J E. Phase Trasformation, Printed in England: 1970, 497.
- 5 弗里埃德尔 J(著), 王煜译. 位错, 北京: 科学出版社, 1984, 184.