

Y对Cu-9Ni-6Sn合金分解速率及性质的影响¹

邓忠民

(昆明贵金属研究所)

摘 要

用力学性能、电阻率、调幅波长、透射电镜等技术,研究了Y对Cu-9Ni-6Sn合金Spinodal分解动力学的影响。结果表明,Y能改善合金的Spinodal分解动力学,阻碍晶界析出物的长大;改善强度和塑性的配合。

关键词: Cu-9Ni-6Sn Spinodal分解 Y

关于Spinodal分解动力学已有不少报道。Cahn首先建立了经典的线性分解方程^[1]。由于线性方程与实验不符,Tsakalos和Hilliard^[2]发展了一个非线性方程。Langer^[3]等也推导了一个包含溶质浓度、温度和时间三个变量的分解方程。

Cu-Ni-Sn是典型的Spinodal分解强化弹性合金,为了使其在工业中推广应用,国内外均进行了大量研究。本文则主要研究Y对Cu-9Ni-6Sn合金Spinodal分解动力学的影响,目的在于利用我国丰富的稀土资源来改善Cu-9Ni-6Sn合金的综合使用性能。

1 实验

1.1 材料制备

将Cu-9Ni-6Sn和Cu-9Ni-6Sn-0.3Y合金在真空感应炉的氧化铝坩埚内和0.1Pa真空与氩气保护下熔炼。铸锭做820℃,6h均匀化处理后水淬,并随后冷锻、冷拉或冷轧成直径0.19mm的丝材或厚0.8mm及0.05mm的片材。中间退火温度为820℃。

1.2 力学、电学性能测试

丝材在820℃和木炭保护下固溶1h后水淬。取样在350℃时效不同时间,用FM3拉力试验机测试各样品的室温抗拉强度,用QJ19电桥测室温电阻系数。

1.3 X-射线衍射分析

0.8mm厚度的片材,在820℃和木炭保护下固溶2h后水淬,取样在350℃下时效不同时间。再在D/max-rc衍射仪上用CuK α 在50kV下进行衍射。

1.4 TEM观察

0.05mm厚的无Y和有Y合金样品,在820℃下固溶270min,分别时效10、60、300min。固溶和时效都在流动氢气下进行。用DWT702自动控制仪控制温度。薄膜试样用醋酸、硝酸和磷酸的混合液减薄后再穿孔,在TEM-2000EX透射电镜上观察显微组织。

2 结果

2.1 Y对合金力学性能、电阻率的影响

图1表示固溶和时效后Cu-9Ni-6Sn和

Cu-9Ni-6Sn-0.3Y 合金的抗拉强度 σ_b 和延伸率 δ 与时效时间的关系。由图可见, 有 Y 合金的 σ_b 、 σ 比无 Y 合金的 σ_b 、 σ 高。实验中发现, Cu-9Ni-6Sn 合金时效 960 min 就发脆, 而 Cu-9Ni-6Sn-0.3Y 合金时效相同时间并不发脆。图 2 表示电阻率与时间的关系, 用正规方程组方法求得电阻率与时间的定量方程为

对 Cu-9Ni-6Sn:

$$\rho = \rho_0 \exp(-0.002\,029\,1\,t) \quad (1)$$

对 Cu-9Ni-6Sn-0.3Y:

$$\rho_t = \rho_0 \exp(-0.002\,542\,t) \quad (2)$$

式中 ρ_0 是淬火样品的电阻率, $\mu\Omega\cdot\text{cm}$; t 是时效时间, min。

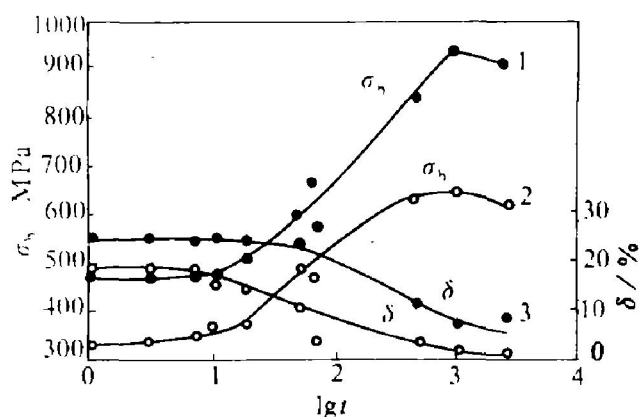


图 1 抗拉强度(σ_b)延伸率(δ)与时效时间(t)的关系

1, 3—含 Y 合金; 2, 4—无 Y 合金

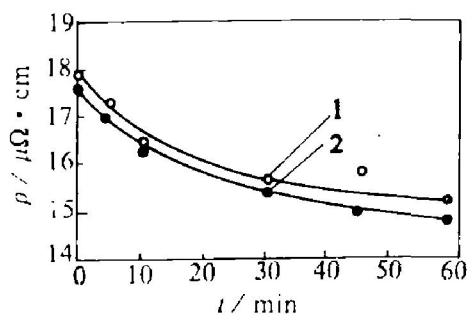


图 2 电阻率(ρ)与时间(t)的关系

1—无 Y 合金; 2—有 Y 合金

2.2 Y 对调幅波长的影响

由于 Cu-Ni-Sn 合金中锡的原子尺寸大, 成分调幅产生一个点阵应变调幅。从这个应变调幅可观察到边带增大。由 Danil-Lipsin 公式得到调幅波长。波长与时效时间的关系见图

3, 在 350 °C 下时效大约 60 min 左右发现调幅波长增长很快, 但时效 300 min 后波长增长较缓慢。含 Y 合金波长比无 Y 合金的大些。

2.3 时效显微结构的 TEM 观察

Cu-Ni-Sn 系合金 Spinodal 分解的特征之一是固溶后时效过程中具有波纹状的调幅结构。有 Y 合金和无 Y 合金的 TEM 观察表明, 时效 10 min 样品的明场象已有较明显的条纹衬度, 电子衍射没有出现第二相衍射斑点。时效 60 min, 条纹衬度更明显, 有第二相衍射斑点, 但不很明显。时效 300 min 在样品的明场象观察到粗化现象, 而且含 Y 合金的粗化现象和第二相的衍射斑点更明显。从图 4 和图 5 来看, 含 Y 合金的条纹衬度和第二相的衍射斑点比无 Y 合金也更为明显。这表明 Y 加速了 Cu-9Ni-6Sn 合金的调幅分解; 无 Y 合金的整个晶界上都分布有析出物, 而有 Y 合金晶界上的析出物较集中, 且数量较少。

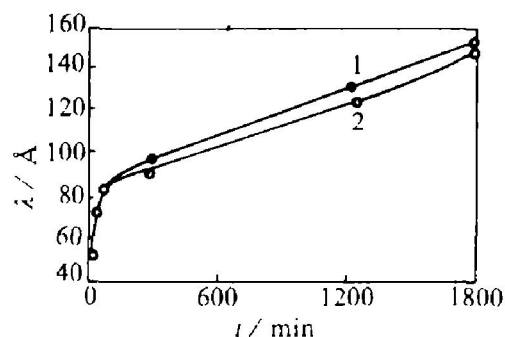


图 3 调幅波长(λ)与时效时间(t)的关系

1—含 Y 合金; 2—无 Y 合金

3 讨论

力学性能、电阻率、调幅波长和 TEM 观察结果表明, 含 0.3Y 的合金, 其抗拉强度、延伸率都有所改善, 电阻率比无 Y 合金下降较快; 调幅波长有所增加。由上可见, Y 加速了 Spinodal 分解动力学, 而且阻碍了第二相的析出。

Y 对 Cu-9Ni-6Sn 合金 Spinodal 分解的作用实质还有待进一步研究。我们推测可能与原子半径有关。所研究合金的各元素原子半径

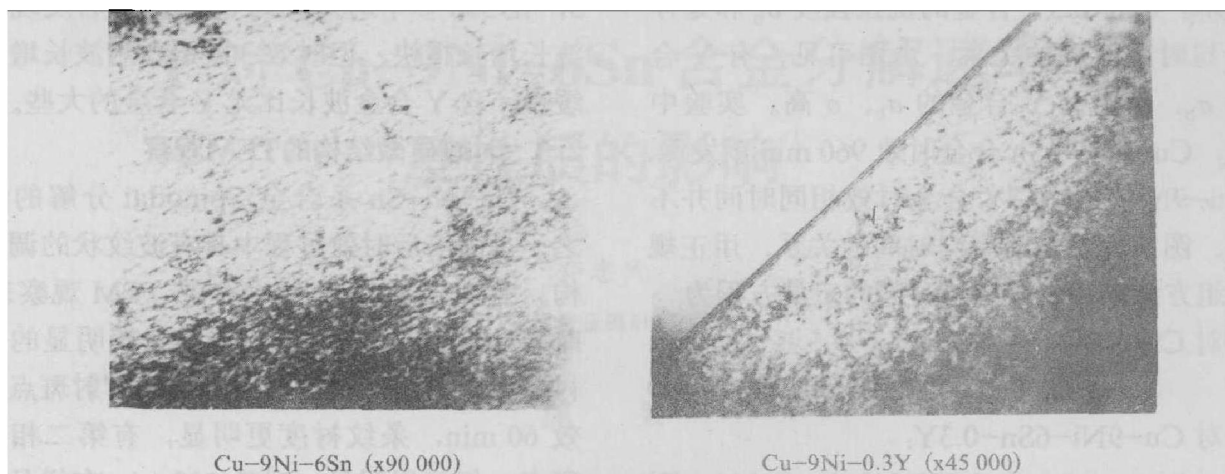


图4 合金的明场象, 时效 60 min

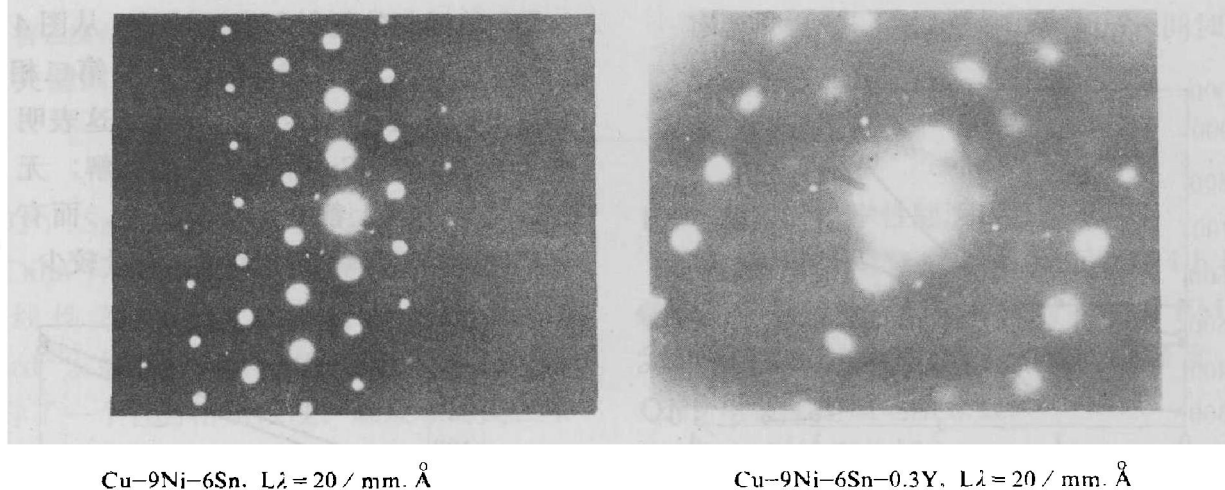


图5 合金的衍射图, 时效 30 min

为: $r_{\text{Cu}}=1.276 \text{ \AA}$ 、 $r_{\text{Ni}}=1.243 \text{ \AA}$ 、 $r_{\text{Sn}}=1.58 \text{ \AA}$ 、 $r_{\text{Y}}=1.801 \text{ \AA}$ 。X-射线分析表明, Cu-9Ni-6Sn 和 Cu-9Ni-6Sn-0.3Y 都是面心立方点阵, 加入 Y 并没有改变合金的晶体结构。设 Cu 和 Ni 为溶剂, Sn 和 Y 为溶质, 合金中加入 Y 后, Y 便占领了某些溶剂的点阵位置。Friedel^[4]假定溶剂和溶质都是弹性介质, 且溶剂是各向同性的连续介质。将固溶体的应变能(畸变能) W 认为是形变热(ΔH), 则有

$$W = \Delta H = \frac{6\pi\bar{r}\Delta^2}{(1+\alpha)\bar{x}} c(1-c) \quad (3)$$

考虑固溶体的组态熵项, 由(3)式得到固溶体的自由能为

$$F \approx \frac{6\pi\bar{r}\Delta^2}{(1+\alpha)\bar{x}} c(1-c) + KT[c \ln c + (1-c)] \quad (4)$$

式中 $\Delta = r_{\text{B}} - r_{\text{A}}$, r_{B} 、 r_{A} 分别为溶剂和溶质

原子半径; $\alpha = W_{\text{A}} / W_{\text{B}}$, W_{B} 、 W_{A} 分别是溶质原子和溶剂晶格的总应变能; $\bar{r}$ 是溶质、溶剂原子半径室温下的平均值; $\bar{x}$ 是其平均压缩系数; C 是溶质深度。由于 Y 原子的半径比 Sn 原子的大, Y 加入于 Cu-9Ni-6Sn 合金中, 不仅改变了溶质浓度, 而且因原子尺寸差异引起的点阵畸变对能量贡献增加, 使系统的化学势增加。因而改变了合金的 Spinodal 分解动力学, 即加速其调幅分解。

Wagner^[5]的理论证明, 调幅波长与时效 t 时间的关系可用下式表达:

$$\lambda_3 - \lambda_0^3 = k(t - t_0) \quad (5)$$

式中 λ_0 是从 0 到 t_0 时效期间很少变化或没有变化的调幅波长; k 是常数。

Spooner 和 Lefever^[6]假设淬火状态时波长为 λ_0 、初始时间 $t_0=0$, 则波长与时间的关系为

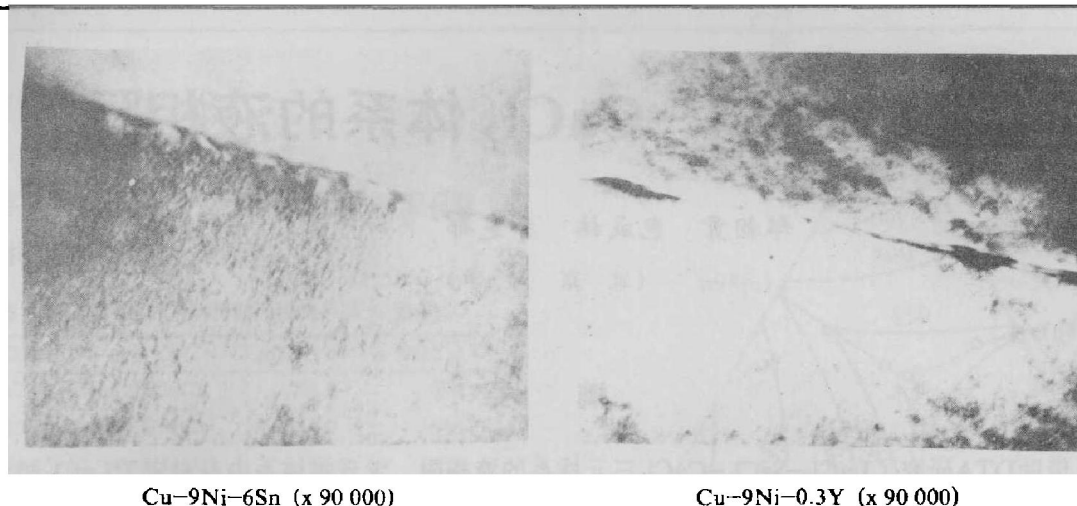


图6 合金的晶界析出物和分布

$$\lambda^3 - \lambda_0^3 = k t \quad (6)$$

由(6)式按 λ^3 与 t 关系的最小平方求 k 和 λ_0 , 结果呈近似线性关系。这与我们由实验得到的图3所示关系不相符。我们发现时效300 min后, λ 与 t 的关系才基本符合(6)式。即调幅分解的粗化阶段近似地符合线性方程。

4 结论

Y 能改变 Cu-9Ni-6Sn 合金 Spinodal 分解动力学, 加速调幅分解; 减缓晶界析出物的长大, 提高强度和塑性。用动力学方程表达

Y 的作用实质有待进一步研究。

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 Cahn J W. Acta Met., 1961, 9: 795.
- 2 Detchekandz B *et al.* Acta Met., 1980, 28, 807.
- 3 张美华等. 材料科学进展, 1991, 5(2): 106.
- 4 肖纪美. 合金能量学. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- 5 Wagner G. Z. Electrochem., 1961, 65: 581.
- 6 Spooner S, *et al.* Metall. Trans., 1980, 11A: 1085.