

Cu-0.69Cr-0.13Zr 合金时效过程中微结构演化 的小角 X 射线散射法研究

李 强, 杨 莉, 李 雷

(河南理工大学, 河南 焦作 454000)

摘 要: 利用小角 X 射线散射 (SAXS) 技术测试了 Cu-0.69Cr-0.13Zr 合金在 470 °C 时效时析出相粒径的统计尺寸。结果表明, Cu-0.69Cr-0.13Zr 合金在 470 °C 下时效, 保温时间在 1.5~3.5 h 间, 析出相的粒径统计大小为 4.97~5.48 nm, 析出相粒子随时效时间延长无明显长大; 使用透射电子显微镜观测时效温度为 470 °C 时效时间为 2.5 h 样品中析出相粒子, 测量粒径约为 5 nm。2 种测量方法所获得的析出相粒径尺寸无明显差异, 相互吻合较好。证明小角 X 射线散射法测量 Cu-0.69Cr-0.13Zr 合金时效析出相尺寸是准确的。该方法可用于测量 Cu-0.69Cr-0.13Zr 合金时效析出相尺寸, 比透射电镜测量方法更具有统计意义和参考价值。

关键词: 小角 X 射线散射; Cu-0.69Cr-0.13Zr 合金; 时效; 析出相

中图分类号: TG146.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)09-2165-05

随着电子工业和高速列车的飞速发展, 对铜合金的强度和导电性能提出了更高的要求。铜铬锆合金是一种新型高强高导铜合金, 广泛用于集成电路引线框架、电车和电力机车架空导线、缝焊滚轮、电气工程开关触桥、发电机的集电环、电枢、转子、电动工具换向器等领域。在一定的热处理条件下, 铜铬锆合金可以得到比现有材料更优的综合性能, 可用于电连接器组件, 用于支撑的轴环和支承板组件^[1-3]。作为我国新一代电子工业用材, 研究与开发铜铬锆系列合金是非常必要的。

铜铬锆合金的主要强化机制是时效加冷加工强化, 其导电机理是微合金元素在时效过程中的近全部析出。析出相的特征决定了其力学性能^[4]。而时效过程中析出相的尺寸是决定时效强化量的一个重要参数。而一般来说, 析出相的尺寸不是严格的统一, 而是在某一个狭窄范围内的近正态分布。测量析出相尺寸的常用方法是透射电子显微镜观察, 其观察结果是个别的、少量的, 很难获得析出相的平均尺寸与分布特征等统计信息。而同步辐射小角 X 射线散射法恰好能够观察并获得析出相的这些统计信息^[5]。现有的研究工作主要是用透射电镜来分析析出相的尺寸、形状和晶体结构, 从而获得析出相的大小、分布等不具有统计意义的信息。但由于铜铬锆合金析出相细小, 一般的技术包括透射电镜法都很难提供有关析出相准确的具有统计意义的定量信息^[6]。在过

去的研究中, 发现利用小角 X 射线散射 (small angle X-ray scattering, SAXS) 理论可以很好地确定纳米级析出相的颗粒尺寸与分散特征^[7]。为了定量地描述时效过程中析出相尺寸与分散特征等信息, 本实验利用小角 X 射线散射技术研究铜铬锆合金时效过程中的析出相, 进而得到析出相粒子的统计尺寸和积分不变量的统计信息, 并用透射电镜方法来验证, 进而证明 SAXS 技术在研究铜铬锆合金时效析出相检测信息方面是一个可供选择的方法。

1 实 验

将标准阴极铜(99.99%)和 Cu-5%Cr 中间合金同时加入真空熔炼炉中, 合炉抽真空后加热至 1250 °C 熔炼, 保温 15 min 待其完全溶解后, 缓慢降温至 1150 °C, 加入海绵锆, 溶解完毕后静置 30 min。使用铁模铸造成 100 kg 左右的 Cu-0.69Cr-0.13Zr 合金铸锭, 切去缩孔、扒皮待用。

本实验采用电磁加热方式将挤压筒预热至 400 °C, 挤压模和挤压垫预热到 250 °C, 挤压杆的预热温度为 300 °C, 预热时间 5~10 min; 将铸锭加热至 960 °C 固溶, 固溶完毕后保温 1~2 min; 挤压速度 4 mm/s, 压余量 42 mm, 挤压力 2300 t, 挤压筒直径 223 mm, 将铸锭挤压至直径 36 mm, 挤压变形量经计算为 97.4%。

将挤压后的棒材冷拉拔至 $\Phi 20$ mm, 在高纯氮气保

收稿日期: 2014-09-28

基金项目: 国家自然科学基金 (512450089); 河南省教育厅基金 (12A430009)

作者简介: 李 强, 男, 1976 年生, 博士, 副教授, 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000, 电话: 0391-3986901, E-mail: liqiangdoc@163.com

护下进行时效。时效工艺为：时效温度 470 °C，保温时间 1.5~3.5 h，时效完毕在氮气保护下随炉冷却。试样编号与工艺如表 1 所示。

实验所需试样直接从 $\Phi 20$ mm 的原材料上截取，样品经加工后，制成 40 μm 厚的薄片。样品中 Cr 和 Zr 元素的固溶含量用化学分析法测定，分析方法分别按照国标 GB/T5121.16-1996《铜及铜合金化学分析方法：铬量的测定》和 GB/T 5121.20-2008《铜及铜合金化学分析方法：钼量的测定》执行。

SAXS 实验是在中国科学院上海应用物理研究所同步辐射小角散射站进行的。选取试样的尺寸为 12 mm \times 12 mm \times 40 μm ，储存环(周长为 432 m)的电子能量为 3.5 GeV，平均束流强度为 120 mA。样品处光斑尺寸为 2 mm \times 2 mm，X 射线能区光子能量为 0.1~40 keV，本实验的入射 X 射线波长 $\lambda=0.124$ nm，角分辨率为 4×10^{-4} rad (0.023 $^\circ$)。

2 结果与讨论

扣除背底之前，首先要通过 Fit2d 软件，将样品图片和直通光图片转化为角度和强度的关系曲线如图 1 所示，其中 I_R 为相对强度， θ 为散射角度。

图 2 是扣除背面的 SAXS 散射曲线。图 2 中 $I(h)$ 是扣除背底归一化后的强度。对比图 1 会明显看出，扣除背底的散射角度是从强度最大值开始的，散射强度随散射角度的增大而减小，选取强度最大时的角度作为最终的散射角度的起点。

表 1 试样编号及热处理工艺

Table 1 Heat treatment process of the sample

Sample No.	Heat treatment process
1	470 °C/1.5 h
2	470 °C/2.0 h
3	470 °C/2.5 h
4	470 °C/3.0 h
5	470 °C/3.5 h

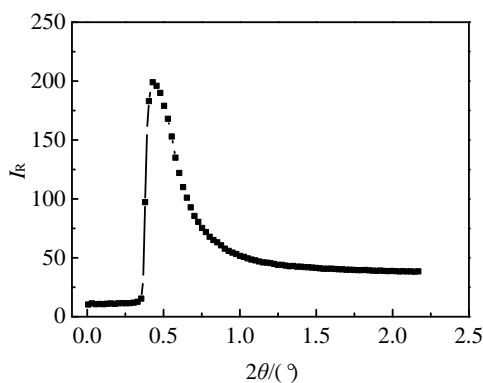


图 1 原始 SAXS 散射曲线

Fig.1 Original SAXS scattering curve

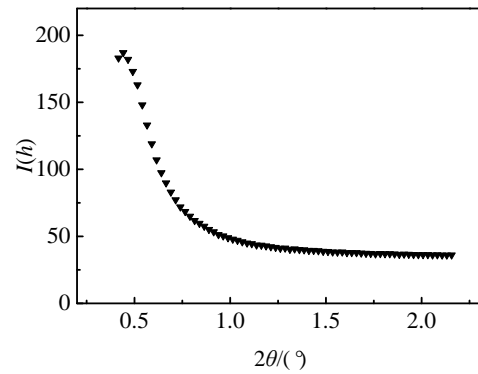


图 2 扣除背底后的 SAXS 散射曲线

Fig.2 SAXS curve after deduction of the back scattering

合金的 SAXS 试验结果如图 3 所示。图中不同的颜色代表不同的光强，图片中心强度最大，随着与中心距离的增大，边缘的光强逐渐减小。从图 3 中可以看到近似椭圆形状边缘有小的凸起，小的尖角是正空间中析出相的傅里叶变换或形状效应，尖角的长度对应着析出相的厚度方向，尖角的宽度方向对应着析出相的径向^[8]。可以看出，时效时间不同，析出相的形状效应特征不同。在初始阶段析出相的径向和厚度差别不大，析出相特征并不明显。随着时间的增加，析出相的径向明显增大，厚度变化较小。

图 4 为 $I(h)$ - h 关系图。其中散射矢量 $h=q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 。从图 4 中可以看出，时效温度一定时，散射强度随着散射角度的增加而降低。散射体所对应的小角度区域对试样的散射有较大的影响，散射强度明显降低。在大角度区域，散射强度趋于稳定。合金经过时效处理，析出相粒子弥散分布，并且很均匀，可以看成是单散射系^[9]。

对于单散射系粒子系统，做 $\ln I(h)$ - h^2 关系曲线如图

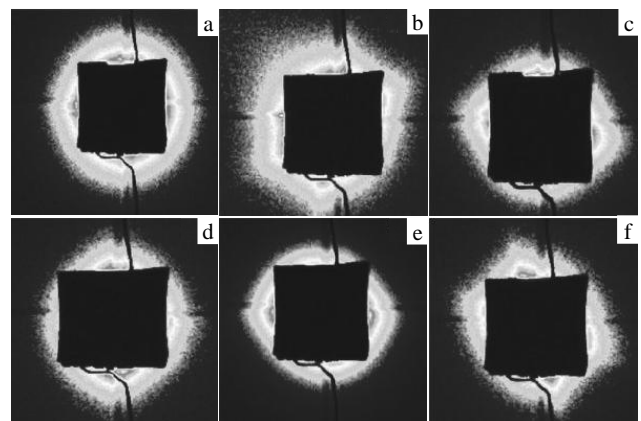


图 3 不同时效时间样品的灰度图片

Fig.3 Grayscale images of the sample at different aging time:

(a) air, (b) 470 °C/1.5 h, (c) 470 °C/2.0 h, (d) 470 °C/2.5 h, (e) 470 °C/3.0 h, and (f) 470 °C/3.5 h

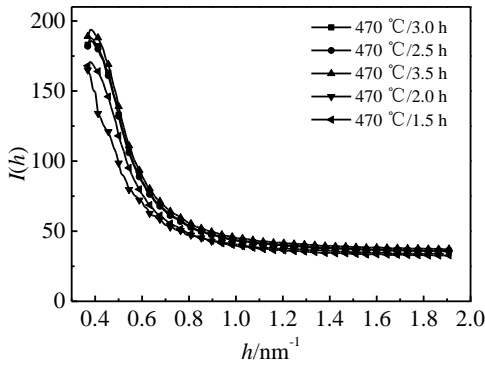


图 4 不同时效时间下的散射曲线

Fig.4 Scattering curves at different aging time

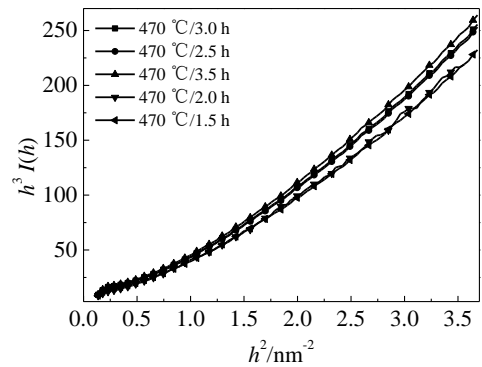


图 6 不同时效时间下的 Porod 曲线

Fig.6 Porod curves at different aging time

5 所示。图中纵坐标为散射强度的对数，横坐标为散射矢量模的平方。

从图 5 中可知，散射曲线在低角处呈现很好的线性关系，满足 Guinier 定律。曲线呈现线性部分的角度范围很大，这表明析出相的形状近似为球形。在低角部分做 Guinier 曲线的切线，求得切线的斜率 $\alpha^{[10]}$ 。

根据式(1)计算出析出相粒子的回转半径 R_G 。根据式(2) 求出粒子的半径 R 。

$$R_G = \sqrt{-3\alpha} \tag{1}$$

$$R_G = \sqrt{\frac{3}{5}}R \tag{2}$$

由 Porod 定律^[11]做出 $h^3I(h)-h^2$ 曲线，如图 6 所示。可以看到，Porod 曲线在高角处直线的斜率为正值。Porod 曲线呈现正偏离，表明在基体上存在一定尺寸的微密度起伏。对 $h^3I(h)-h^2$ 曲线中每点求导数，由高角处直线的导数可以求出 Porod 常数。

在计算不变量 Q 时，需要把样品的散射强度数据向两个方向外推。因为在式(3)中，积分的积分区域是 $0 < h < \infty$ ，但是在实验上不能获得区域 $0 < h < \infty$ 的所有散射数据，积分限超出了实验的探测范围，所以要把实验数据

外推到区域 $0 < h < \infty$ 。如果实验探测到的范围是 $[h_1, h_2]$ ，那么式(3)的积分要分成 3 个部分^[12] (见式 (4))，即不变量 Q 用外推法得到。

$$Q = \int_0^\infty hI(h)dh = 4\pi l (\Delta\rho)^2 V \beta(1-\beta) \tag{3}$$

$$Q = \int_0^{h_1} hI(h)dh + \int_{h_1}^{h_2} hI(h)dh + \int_{h_2}^\infty hI(h)dh \tag{4}$$

由 0 到 h_1 ，以 $hI(h)$ 和 h_1 为直角边计算出的三角形面积即为第 1 部分积分，如下式：

$$Q_1 = \int_0^{h_1} hI(h)dh = \frac{1}{2}h_1^2 I(h) \tag{5}$$

由 h_1 到 h_p ，是通过实验所得到的数据， h_p 为 Porod 区的起点， h_p 小于 h_2 ，对曲线积分可得到第 2 部分：

$$Q_2 = \int_{h_1}^{h_p} hI(h)dh \tag{6}$$

由 h_p 到 ∞ ，

$$\int_{h_p}^\infty hI(h)dh = \int_{h_p}^\infty h^3 I(h)dh / h_p = K_p / h_p \tag{7}$$

根据 Porod 常数 K_p 可计算出第 3 部分，将 3 部分加和可得到积分不变量 Q ：

$$Q = \frac{1}{2}h_1^2 I(h) + \int_{h_1}^{h_p} hI(h)dh + K_p / h_p \tag{8}$$

图 7 所示为时效时间为 2.5h 样品在透射电镜下的明暗场像。图 7a 表明，基体上存在大量的位错，位错相互缠绕，这为原子的扩散提供了大量的通道，有利于析出相在此处析出。从图 7b 中明显看出，此位置上弥散分布着许多细小的析出相，其平均尺寸为 5 nm 左右。

图 8a 表明，基体中分散着黑色球状析出相，进一步放大观察见图 8b。对图 8a 中非黑色球形析出相区域的电子衍射花样进行标定，其结果见图 8c，只有 1 套电子衍射斑点，经标定为 Cu 基体。图 8a 中含黑色球形析出相区域的电子衍射花样如图 8d 所示，其中有 2 套衍射斑

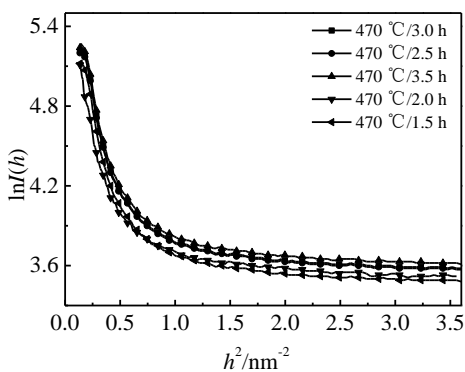


图 5 不同时效时间下的 Guinier 曲线

Fig.5 Guinier curves at different aging time

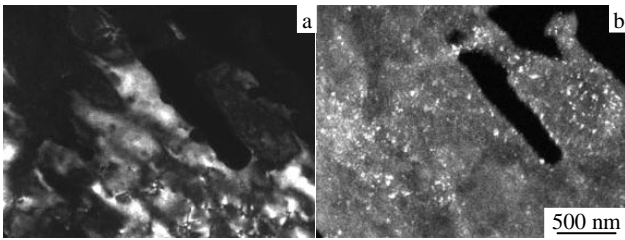


图 7 析出相的明场像和暗场像

Fig.7 Precipitates: (a) bright field image and (b) dark field image

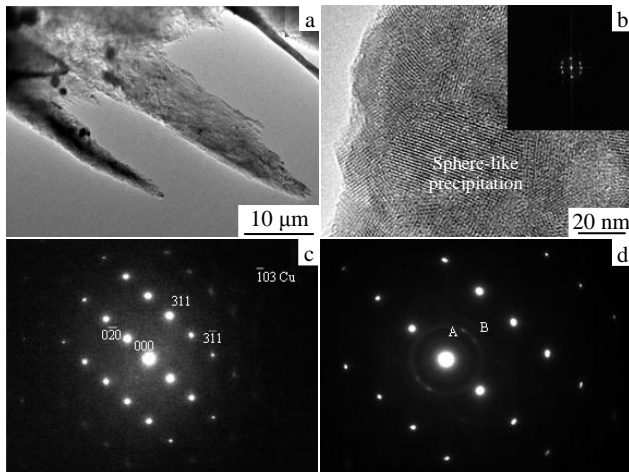


图 8 析出相的透射电镜照片及选区电子衍射花样

Fig.8 TEM images and SAED patterns of precipitation: (a) shape of the precipitated phase, (b) sphere-like precipitation high resolution image and inverse Fourier transform, undertint (c) and black (d) sphere-like precipitation SAED patterns

点, A 为 Cu 基体相, B 为析出相产生的衍射环, 其大小与形状能够与图 8b 中析出相高分辨像的逆傅里叶变换很好吻合。

Cr 和 Cu 不能形成化合物, 但从 Cu-Cr 合金二元相图和 Cr-Zr 合金二元相图可知, 室温下 Cr 在基体铜中几乎是不固溶的, 但 Cu 和 Zr 能形成多种化合物, Cr 和 Zr 也能形成 Cr_2Zr 相, 因此铜铬锆合金经时效处理后可能析出 Cr 相及 Cr 与 Zr 形成的化合物相。但由于实验中铜铬锆合金中的 Zr 含量仅为 0.13%, 故即使铜铬锆合金在时效处理后形成 Zr 的化合物相, 它的数量也是非常少的。由于 Cr 与 Zr 发生协同作用, 在相同时效条件下获得了更为细小、弥散的析出物, 可能为 Cr 相也可能为 Cu_5Zr 相^[13]。虽然关于 Cu-Cr-Zr 合金的析出相的研究很多, 但由于其析出相的颗粒直径小, 观察有一定难度, 析出相具体成分目前尚无定论, 相关报道也各不相同^[14]。实验中对析出相的成分进行了能谱分析, 结果发现, 析出相中含有 Cu 和 Cr 元素, 析出相的化学式还不能确定,

因为当电子束照射到析出相时, 基体中的 Cu 原子的散射电子可能会散射到析出相周围。

分析样品散射强度的各个曲线, 计算它们粒子的半径 R 、Porod 常数 K 和积分不变量 Q 。把最后的计算结果列于表 2。从表 2 可以看出, 粒子的半径、Porod 常数、积分不变量等都依赖于时效时间, 但受时效时间的影响并不特别明显。

如图 9 $R-t$ 曲线所示, 同一时效温度下, 随着时效时间的增加, 析出相颗粒的半径逐渐增大。当时间增加到 3.5 h 时析出相的粒径达到最大值。但是析出相的粒径范围变化很小, 没有发生明显长大现象。这是因为在时效初期, 基体过饱和度大, 原子扩散能力强, 初始形核率高, 导致析出速度相应较快, 析出相来不及长大。随着时效时间的延长, 基体中固溶元素减少, 过饱和度降低, 析出动力减小, 析出相长大速率减小, 析出相虽有所长大, 但长大趋势缓慢。此外, 微合金元素锆在一定程度上也阻碍晶粒的长大。

如图 10 $K-t$, $Q-t$ 曲线所示, 粒子散射曲线的 Porod 常数 K 、积分不变量 Q 均随着时间的增加先增加而后减小。由于 Q 是关于 $(1-C)$ 的函数, 其中 C 为体积分数。在低温时效阶段 $C < 0.5$, 此时 $C(1-C)$ 为单增函数。说明粒子在不断地析出, 体积分数增大。而 Q 增大到一定程度时逐渐减小, 体积分数减小。

表 2 不同时效时间下的 SAXS 参数
Table 2 SAXS parameters at different aging time

Sample No.	α	R/nm	K/nm^3	Q/nm
1	-4.90	4.97	24.58	44.62
2	-5.45	5.22	26.40	48.42
3	-5.91	5.43	26.60	48.62
4	-5.92	5.44	34.22	52.83
5	-6.01	5.48	25.13	47.89

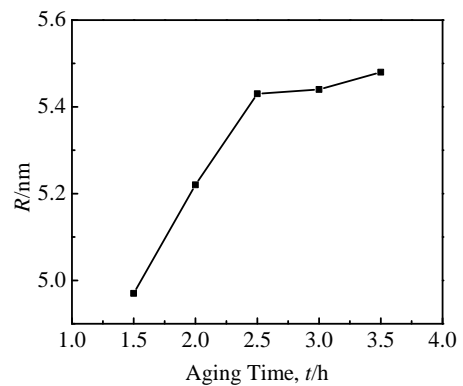


图 9 同一温度下析出相粒径与时效时间的关系

Fig.9 Relationship of the particle size and aging time at the same temperature

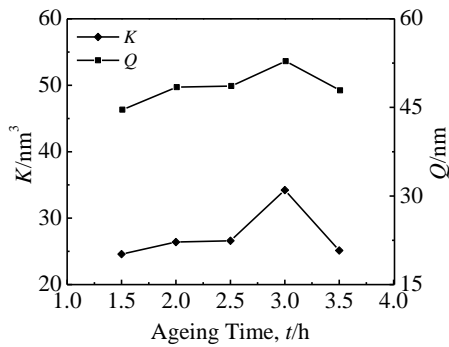


图10 同一温度下 Porod 常数及不变量 Q 与时效时间之间的关系

Fig.10 Relationship between the Porod constant K and invariant Q and aging time at the same temperature

3 结 论

1) 对 Cu-0.69Cr-0.13Zr 合金进行 470 °C/1.5~3.5 h 的时效处理,用小角 X 射线散射法测量的析出相粒径统计大小在 4.97~5.48 nm 之间,析出相粒子随时效时间延长无明显长大。在时效温度为 470 °C,时效时间为 2.5 h 的条件下,小角散射法的测量结果为 5.43 nm,透射电镜法的观测结果约为 5 nm,二者高度吻合。

2) 利用小角 X 射线散射技术,研究 Cu-0.69Cr-0.13Zr 合金不同时效制度的样品,获得了析出相大小的统计信息,析出相形状的简单信息。该方法更具有统计意义和参考价值,证明了 SAXS 技术是测量铜铬锆合金析出相特征的一种有效方法。

参考文献 References

[1] Li Qiang(李 强), Ma Biao(马 彪), Li Lei(李 雷) et al. *Rare*

Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 132

[2] Zhan Guoxing(占国星), Li Mingmao(李明茂). *Nonferrous Metals Science and Engineering*(有色金属科学与工程)[J], 2012, 3(1): 13

[3] Parka J Y, Junga Y L, Choi B K et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 417: 916

[4] Kalinin G M, Artyugina A S, Yvseev M V et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 417: 908

[5] Gabriele K, Thomas R, Birgit K et al. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2012, 369: 154

[6] Zhao Hui(赵 辉), Du Zhiwei(杜志伟), Zhou Tietao(周铁涛) et al. *Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2004, 53(4): 1251

[7] Guldem (Guvem) U, Filiz S, Pinar B et al. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2011, 353: 373

[8] Zhang Jianbo(张建波), Zhang Yongan(张永安), Zhu Baohong(朱宝宏) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(4): 711

[9] Liu Yi(柳 义). *Nuclear Techniques*(核技术)[J], 2006, 29(4): 246

[10] Ren Hongbo(任洪波), Du Kai(杜 凯), Zhang Lin(张 林) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S2): 28

[11] Lei Xiaowei(雷晓蔚). *Journal of Chongqing University, Natural Science Edition*(重庆大学学报,自然科学版)[J], 2006, 29(7): 103

[12] Wang Wei(王 维), Chen Xing(陈 兴), Cai Quan(蔡 泉) et al. *Nuclear Techniques*(核技术)[J], 2007, 30(7): 572

[13] Chen Wenge(陈文革), Li Yonghua(李永华), Shao Fei(邵 飞) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2011, 32(8): 72

[14] Su J H, Liu P, Li H J et al. *Mater Letter*[J], 2007, 61: 4

Small Angle X-ray Scattering Study on Microstructure Evolution of Cu-0.69Cr-0.13Zr Alloy in Aging Process

Li Qiang, Yang Li, Li Lei

(Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Small angle X-ray scattering technique was used to study the particle size of precipitated phase of Cu-0.69Cr-0.13Zr alloy aged at 470 °C, and the aging time was from 1.5 h to 3.5 h. The statistical particle size of precipitated phase is 4.97~5.48 nm, and with the aging time increasing, the precipitated phase particles have no obvious growth. When the aging temperature is 470 °C, and the time is 2.5 h, the particle size of the precipitated phase in the sample is about 5 nm measured by the method of transmission electron microscope. The two methods agree well with each other. It shows that the small angle X-ray scattering technique can be used for measuring the size of aging precipitation of Cu-0.69Cr-0.13Zr alloy and the experimental result is accurate. Compared with the transmission electron microscope measurement, the small angle X-ray scattering technique is of more statistical significance and more valuable.

Key words: small angle X-ray scattering; Cu-0.69Cr-0.13Zr alloy; aging; precipitate

Corresponding author: Li Lei, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, P. R. China, Tel: 0086-391-3986901, E-mail: lilei@hpu.edu.cn