

时效处理对金属铍剩余电阻比的影响

张青来¹, A. B. Bondarev², V. A. Andreev², 王粒粒¹, 胡永学¹

(1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013;

2. Industrial Center Mateks Ltd., Moscow 121596, Russia)

摘要: 运用电位方法测量纯金属铍剩余电阻比, 研究了时效处理制度对金属铍的剩余电阻比的影响。结果表明: 金属铍的剩余电阻比不仅与时效温度和金属内杂质的浓度有关, 而且受时效时间的影响; 剩余电阻比值随金属铍样品纯度的增加而增加, 纯金属铍(纯度大于 99.91%)的剩余电阻比值为 20~147, 并随时效温度和时效持续时间的不同而变化; 高纯度(99.94%)金属铍具有合金时效处理倾向, 可以作为时效型微合金来研究杂质对金属的性能影响。

关键词: 铍; 剩余电阻比; 时效处理

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Effect of aging treatment on residual resistance ration of beryllium

ZHANG Qing-lai¹, A.B.Bondarev², V.A.Andreev², WANG Li-li¹, HU Yong-xue¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

2. Industrial Center Mateks Ltd., Moscow 121596, Russia)

Abstract: The effect of aging treatment on residual resistance ration of pure beryllium was studied by the use of electric potential approach. The results show that the residual resistance ration relates not only to the aging temperature and the impurity concentration of the metal, but also to the aging time. Residual resistance ration is improved with the increase of beryllium purity. The residual resistance ration value of pure beryllium is 20–147, and it changes with the aging temperature and aging time. High pure beryllium has ageing tendency just as alloy, so it can be used as aging low alloy to investigate the effect of impurity on the metal performance.

Key words: beryllium; residual resistance ration; aging treatment

金属铍由于其密度低、刚度高、尺寸稳定性好等特点, 主要应用于航空航天及原子能反应堆等领域^[1-3]。纯铍实际上是由金属铍与铁、铝、硅等微含量元素组成的微合金, 由于添加任何金属元素或许会提高铍的某一项力学性能, 却会更大程度地损害铍的其他优异性能^[4-9], 因此, 长期以来, 国内外大多数学者^[4-12]着重围绕纯铍中的微量合金元素进行研究, 试图通过热处理来探讨强化基体、提高金属性能的可能, 但实验结果相差较大。热处理可以通过下列过程在很宽范

围内调节金属结构和性能, 如铍再结晶、相再结晶、剩余相溶解或分解(时效)。金属的剩余电阻比是反映金属纯度的参数。

目前, 测量纯金属及合金的剩余电阻比(Residual resistance ration, δ_{RRR})的方法有曲线法^[13]、定点法^[13-14]、四引线法^[15]和国标涡流衰减法。如用曲线法和定点法测定了 3 个具有不同剩余电阻比的 NbTi 超导线样品在低温下的剩余电阻^[13]。利用四引线法对高温热处理纯化的纯金属铍表面剩余电阻比进行测量^[15]。热处理

温度和冷却速度将导致金属内产生应力和结构的不同, 采用 X 射线衍射分析和透射电镜方法^[10]可研究铍中铁, 铝杂质对性能的影响。对高纯金属来说, 一般很难观察到时效处理时金属内应力和杂质浓度对一些性能的影响。金属铍在热处理时杂质的分解和溶解过程以一定方式与电阻变化相联系, 由于剩余电阻比在室温下的电阻对应力和结构变化更加敏感, 基体中杂质的溶解伴随着剩余电阻的增加, 人工时效时剩余相的析出将伴随着剩余电阻的减少, 因此, 研究金属铍的剩余电阻比不仅具有实际应用价值, 而且对研究微量杂质对纯金属性能的影响具有重要意义。

本文作者采用电位方法测量金属铍的剩余电阻比 δ_{RRR} 值来研究时效处理制度对金属铍的影响, 并讨论其结构的变化。

1 实验

实验用试样是两批不同杂质含量的金属铍, 其试样取于蒸馏铍的冷凝器, 纯度分别为 99.94%(A 批) 和 99.91%(B 批)。对金属铍进行高温纯化处理, 以去除体内杂质缺陷, 提高铍的性能, 每经过一次热处理工艺, 都需要对其剩余电阻比进行测量。为了使金属铍中的杂质溶解和消除试样中的内应力, 所有试样预先在 1 100 °C、真空度为 1.33×10^{-4} Pa 情况下进行相同真空退火处理 1 h。由于剩余电阻对应力非常敏感, 所以试样将以约 5 °C/min 的速度冷却。冷却速度不同, 试样中产生的内应力也不同。每批试样退火处理后, 再加热到 300~900 °C, 保温一定时间进行时效处理, 最后空冷。当温度小于 700 °C 时, 试样在空气气氛中加热; 在高温时效时, 试样置于石英玻璃管中, 并在真空气氛中加热。测量试样的 4.2 K 和 293 K 时的电阻, 计算两种温度下的电阻率 $\rho_{4.2K}$ 和 ρ_{293K} , 并绘制不同温度下的剩余电阻比—时间曲线。图 1 所示为固溶处理和时效处理工艺示意图。

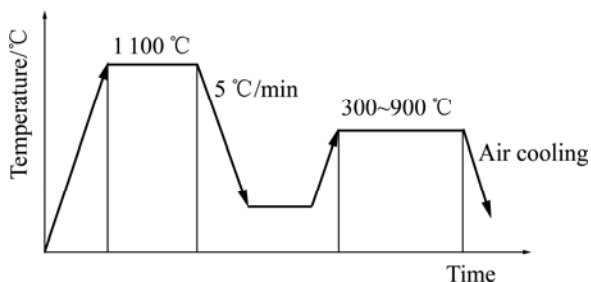


图 1 固溶处理和时效处理工艺示意图

Fig.1 Diagrammatic sketch of solution treatment and aging treatment

2 剩余电阻比的测试方法

金属的剩余电阻比是反映金属纯度的参数, 测定金属及合金的 δ_{RRR} 值方法是不同的。我国国家标准 GB/T 12968—91 规定了纯金属电阻率与剩余电阻比涡流衰减测量方法, 它的定义为 $\delta_{RRR} = \rho_{273.15 K} / \rho_{4.2 K}$, 其中 $\rho_{273.15 K}$ 和 $\rho_{4.2 K}$ 分别是 273.15 K 和 4.2 K 时试样电阻率。该方法适用于测量直径为 5~20 mm、且长径之比不小于 8、电阻率为 $10^{-12} \sim 10^{-8} \Omega \cdot m$ 的纯金属试样, 要求试样直径的有效数字不小于 3 位, 否则将有较大偏差。如对圆柱试样, 其电阻率按 $\rho = 2.17 \times 10^7 r^2 / \tau$ 计算, 其中 r 是被测区域试样半径, τ 是试样涡流衰减时间常数。

由于铌的超导临界温度为 9.28 K, 在不加外场的情况下很难测得铌在 4.2 K 时的电阻率。一般是测量铌在 9.3 K 即进入超导态前的电阻率, 然后按公式 $\delta_{RRR} = \rho_{295 K} / (\rho_{9.3 K} - \rho_{295 K} \times 2.458 7 \times 10^{-4})$ 计算出 δ_{RRR} 值^[17]。

在 NbTi 线剩余电阻比的测试中^[16], 准确测定样品在低温下的剩余电阻是关键的一步。在国际标准草案中要求根据样品在低温下的电阻—温度转变曲线 ($R-T$) 中两个直线段的交点来确定这个剩余电阻, 即曲线法。我国及世界上的一些厂家是用定点法来测定 NbTi 复合线材在低温下的剩余电阻的, 其特点是在热平衡态的情况下进行样品剩余电阻的测定。测试样品是不同规格的圆线和扁带形状, 其电流大小通过与样品串联的标准电阻及电压表监测得到。

本实验采用电位方法测定纯金属铍的剩余电阻比, 利用 $\delta_{RRR} = f(\tau)$ 曲线关系来讨论纯金属铍的性能以及评定纯金属中杂质在热处理过程中的溶解和析出。

图 2 所示为电位方法测量试样电阻率的原理图。铍试样置于恒温器中, 液氮由杜瓦进入样品室, 使被测铍试样的温度降到 4.2 K, 通过加热器及控温仪来实现试样的升温和控温。实验装置中安装双头记录仪, 试样上的温度由 X 端输出和测量; 将直流电 (约 0.8 A) 通过被测试样, 其电压降 ($V=IR$) 由 Y 端输出, 并计算出试样的电阻, 其中 I 是试样的电流, R 是试样的电阻, R 与试样的电阻率 ρ 和长度 L 成正比, 与试样的截面积 S 成反比 ($R = \rho L / S$), 因此, 金属铍的剩余电阻比 $\delta_{RRR} = \rho_{293 K} / \rho_{4.2 K} = R_{293 K} / R_{4.2 K}$ 。为了更准确地测定不同尺寸的被测试样电阻及电位, 本实验装置根据具体试样尺寸通过调整可变电阻 R_1 、 R_2 和 R_0 来保证最小测试误差, 其中可变电阻 R_0 与被测试样 R 并联在一起。

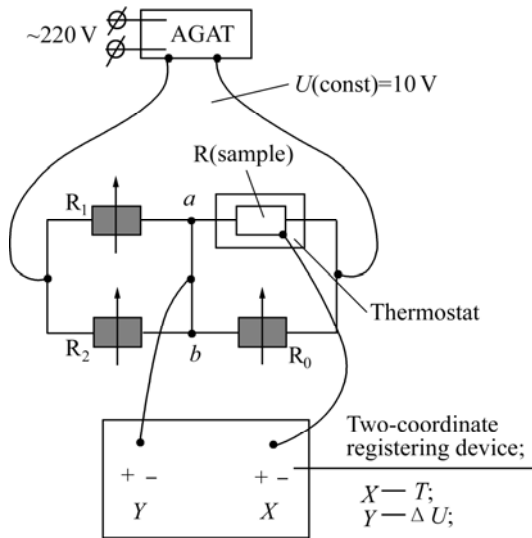


图2 测量试样电阻率的原理图
Fig.2 Principle drawing of measuring sample resistance ration

电阻分析示意图如图3所示。假设图3(a)与3(b)中试样电阻 R 由 $R_{293\text{K}}$ 变化为 $R_{4.2\text{K}}$ 时, 则图3(a)的电阻变化率为

$$(R_{293\text{K}} - R_{4.2\text{K}}) / R_{293\text{K}} = \Delta R / R_{293\text{K}}$$

图3(b)的电阻变化率为

$$\frac{\frac{R_{293\text{K}} + R_0}{R_{293\text{K}} R_0} - \frac{R_{4.2\text{K}} + R_0}{R_{4.2\text{K}} R_0}}{\frac{R_{293\text{K}} + R_0}{R_{293\text{K}} R_0}} = \frac{\Delta R R_0}{R_{4.2\text{K}} (R_{293\text{K}} + R_0)} = \frac{\Delta R}{R_{293\text{K}}} \frac{R_{293\text{K}} R_0}{R_{4.2\text{K}} (R_{293\text{K}} + R_0)}$$

由文献[5]可知, 多晶铍的 δ_{RRR} 值等于30。当 R_0 接近于 $R_{293\text{K}}$ 时, 图3(b)中的电阻变化率近似为 $(\Delta R / R_{293\text{K}}) (R_{293\text{K}} / 2R_{4.2\text{K}}) = (\Delta R / R_{293\text{K}}) (\delta_{\text{RRR}} / 2) > \Delta R / R_{293\text{K}}$, 因此, 图3(b)所示的电阻变化率大于图3(a)所示的; 当试样电阻 R 变化时, 剩余电阻比 $\delta_{\text{RRR}} (\rho_{293\text{K}} / \rho_{4.2\text{K}} = R_{293\text{K}} / R_{4.2\text{K}})$ 与电阻值成正比, 而不取决于被测试样的形状, 其中 $R_{293\text{K}}$ 、 $R_{4.2\text{K}}$ 分别为 293 K 和 4.2 K 时的试样电阻, R_0 为并联电阻的电阻值。

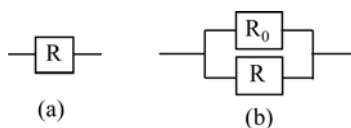


图3 电阻分析示意图
Fig.3 Schematic diagrams of resistance analysis: (a) Sample resistance; (b) Parallel connection resistance

3 结果与讨论

3.1 金属铍的剩余电阻比

图4所示为热处理后纯度为99.94%(A批)的金属铍在不同温度下的剩余电阻比—时间曲线。在1100℃温度时保温1h, 对金属铍进行固溶处理后, 试样以约5℃/min的速度冷却。当时效处理温度为400℃时, 分别保温2、4和7h, 出炉空冷, 然后测量试样293K和4.2K时的电阻, 其 δ_{RRR} 值约为95, 说明在此温度下时效处理空冷后铍的 δ_{RRR} 值基本相同。当温度为500~550℃时, 分别保温不同时间, 出炉冷却, 从 $\delta_{\text{RRR}}=f(t)$ 曲线可观察到, δ_{RRR} 值随保温时间的增加而增加, 即 δ_{RRR} 呈正增加, 此时应力、杂质溶解和二次相析出对铍 δ_{RRR} 有很大影响。当时效温度提高到575℃时, δ_{RRR} 值约为108, 且 $\Delta\delta_{\text{RRR}}$ 约为0, 即 δ_{RRR} 值基本不随保温时间的变化而变化。

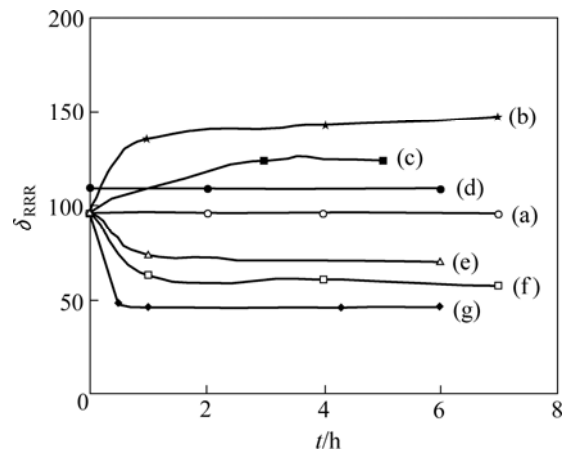


图4 在不同温度下A批试样 δ_{RRR} 值与时效时间 t 的关系
Fig.4 Relations between δ_{RRR} value and aging time of A group samples at different temperatures: (a) 400℃; (b) 500℃; (c) 550℃; (d) 575℃; (e) 600℃; (f) 700℃; (g) 800℃

当时效处理温度增加至600~800℃时, 保温不同时间后, 出炉空冷。从 $\delta_{\text{RRR}}=f(t)$ 曲线可知, δ_{RRR} 值随退火温度的增加而减小, 且 δ_{RRR} 值在开始阶段减速很快, 在一定退火时间(大约1h左右)后变化不明显。

综上所述, 纯度为99.94%的金属铍的 δ_{RRR} 值随冷却方式的不同而不同, 其大小为45~147; δ_{RRR} 值是试样内部应力和杂质的溶解及析出等因素共同影响的结果; 保温温度575℃是 δ_{RRR} 值增加或降低的温度转变点, 即在500~800℃区间, 当温度小于575℃时, $\delta_{\text{RRR}}=f(t)$ 曲线呈递增趋势, 而当温度大于575℃时,

$\delta_{RRR}=f(t)$ 曲线呈递减趋势。这说明含微量杂质的高纯度(99.94%)铍具有时效处理倾向, 可以作为时效型微合金来研究其杂质对金属的性能影响。

图 5 所示为热处理后 B 批试样(纯度为 99.91%)的剩余电阻比与时效时间 t 的曲线。从 $\delta_{RRR}=f(t)$ 曲线可观察到, 当时效温度分别为 500 °C 和 600 °C、且时效时间不大于 7 h 时, $\delta_{RRR}=f(t)$ 曲线随退火时间增加而增加, 特别是 500 °C 时整个时效过程的 $\delta_{RRR}=f(t)$ 曲线具有一个最小值和一个最大值, 即“双峰”。当时效温度继续升高, 如 700 °C 和 800 °C 时, δ_{RRR} 值开始减小, 并趋于稳定值。

以上实验数据证明: 剩余电阻比值随金属铍样品的纯度增加而增加, 如 B 批试样的杂质含量比 A 批试样的多 0.03%, A 批试样的 δ_{RRR} 值为 45~147, 而 B 批试样的 δ_{RRR} 值为 20~118。

从以上 $\delta_{RRR}=f(t)$ 关系可以认为, 铍试样的剩余电阻比值不仅与热处理时时效温度有关, 而且受时效时间的影响。在时效过程中, 铍试样会发生杂质的溶解或二次相的析出, 特别是在高温时效时, 杂质的溶解和析出过程是主要的, 同时也证明剩余电阻比对金属结构和微小应力的变化是非常敏感的。因此, 通过测量剩余电阻比 δ_{RRR} 可以比较准确地测出用其他检测手段无法观察到的微量杂质变化对铍结构和性能的影响。

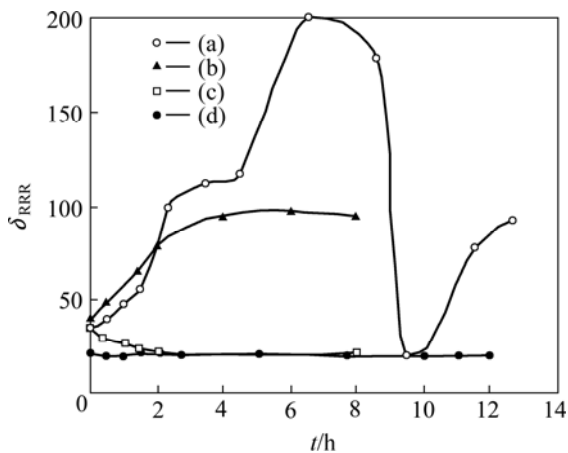


图 5 不同温度下 B 批试样 δ_{RRR} 值与时效时间 t 的关系

Fig.5 Relations between δ_{RRR} value and aging time of B group samples at different temperatures: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C

3.2 讨论

金属电阻主要来自如下两个方面的贡献^[12]: 1) 点阵热振动的电阻, 也称本征电阻, 它随温度的降低而减少。2) 剩余电阻, 它是杂质原子、空位、位错等的贡献, 也称静态缺陷电阻。对于大多数金属来说,

在室温下本征电阻远大于静态缺陷电阻。在极低的温度下, 本征电阻应趋于零, 这时金属的电阻趋于一个恒定值, 即剩余电阻。因此, 本实验采用 293 K 和 4.2 K 时试样的电阻率之比作为剩余电阻比, 通过测量金属铍的 δ_{RRR} 值来评价纯金属在时效处理时发生的结构变化。

当固溶处理冷却速度较小时, 铍试样就会发生部分析出, 随析出过程不断进行, 所产生的应力和应变会越来越大。当应力和应变不断增加而诱发的再结晶 (Strain-induced recrystallization), 有别于在应力和应变保持不变条件下温度增加时发生的一般再结晶退火。为了减小应力对剩余电阻的影响, 所以本实验试样固溶处理后将以约 5 °C/min 的速度冷却。

剩余电阻率主要取决于晶体的不完整性, 如晶体缺陷和杂质等^[12]。实际上, 由于金属铍中杂质种类不同, 其 $\delta_{RRR}=f(t)$ 曲线也不相同。在实验中观察到高温时效(700~900 °C)处理后铍剩余电阻比在数值上的区别。在较高温度时, 间隙杂质 O_2 和 H_2 等发生溶解; 而在较低温度时可形成置换型固溶体, 金属杂质的溶解是主要的。实验表明: 800 °C 非真空退火后的试样 δ_{RRR} 值比真空热处理后的试样 δ_{RRR} 值高出几十个百分点, 原因是来自于空气中气体杂质的扩散和溶解。当温度小于 600 °C 时, 铍在干燥空气中氧化很慢; 当温度高于 600 °C 时, 氧化速度将逐渐加快。

在时效过程中, 过饱和固溶体中的溶质浓度将逐渐减少。时效温度是个重要的影响因素, 它对析出过程的机理和动力学、合金在时效后的结构、组织和性能都有很大的影响。相比之下, 时效处理持续时间是个次要的因素, 时间不能太长, 以免发生过时效。如图 5 所示的 500 °C 时效处理, 由于时效持续时间达 13 h, 因此在 $\delta_{RRR}=f(t)$ 曲线上出现“双峰”。从图 4 和图 5 中 A 批试样及 B 批试样的数据可知, 在时效温度小于 600 °C 时, δ_{RRR} 值的变化不仅取决于时效温度和杂质浓度, 而且受时效时间的影响; 在高温(大于 700 °C)下时效处理后的 δ_{RRR} 值主要取决于时效温度, 在开始阶段(1 h)有一定的影响。微小杂质浓度变化将导致 δ_{RRR} 产生较大变化。

在时效时, 铍试样晶体缺陷处有较高的能量, 优先形核并析出, 常见析出方式有滑移面析出和晶界析出两种。纯铍实际上是由金属铍与铁、铝微含量元素组成的微合金, 时效处理后可能形成 $AlFeBe_4$ 和 $FeBe_{11}$ 沉淀物, 这主要取决于时效温度与时效时间以及杂质的数量等因素。铁在铍中是一种可溶性杂质, 其溶解度随温度的升高而增大, $FeBe_{11}$ 沉淀物是铁在铍中溶解度饱和时的结晶产物, 且随温度的降低而增

多。铝是铍中的不溶性杂质,在一定温度下,铍试样中铝和铁的含量比 $\geq 2:1$,可与铁、铍结合生成 $AlFeBe_4$

4 结论

1) 利用电位方法测量剩余电阻比来研究时效处理后纯金属的性能是非常有效的方法。金属铍的剩余电阻比不仅与时效温度有关,而且受时效时间的影响,保温时间(大约 1 h)是高纯金属内应力变化的拐点,保温温度区间为 500~600 °C,这是剩余电阻比正负增值的转变区间,证明剩余电阻比对微小应力的变化非常敏感。

2) 金属铍的剩余电阻比值随样品的纯度增加而增加,金属铍(纯度大于 99.91%)的剩余电阻比值为 20~147,并随时效温度和时效时间的不同而不同。

3) 含微量杂质的高纯度(纯度 99.94%)铍具有合金时效处理倾向,可以作为时效型微合金来研究其杂质对金属的性能影响。

REFERENCES

- [1] 刘世友. 美国铍工业的概况[J]. 上海有色金属, 1999, 20(1): 30-35.
LIU Shi-you. Beryllium industry of USA[J]. The Shanghai Nonferrous Metals, 1999, 20(1): 30-35.
- [2] 钟景明, 王学泽, 王东新. 固溶处理对铍材力学性能的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2002, 30(3): 4-7.
ZHONG Jing-ming, WANG Xue-ze, WANG Dong-xin. Effect of solid solution treatment on mechanical properties of beryllium material[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2002, 30(3): 4-7.
- [3] 董平, 陈裕泽, 邹觉生, 等. 铍环激光束钎焊过程的数字模拟[J]. 金属学报, 2002, 38(8): 881-884.
DONG Ping, CHEN Yu-ze, ZOU Jue-sheng, et al. Numerical simulation on laser beam braze welding of beryllium ring[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(8): 881-884.
- [4] 闵学仁, 钟景明. 铍中铁铝杂质对铍材性能的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, 142: 45-49.
MIN Xue-ren, ZHONG Jing-ming. Influence of iron and aluminum impurities in beryllium on properties of beryllium materials[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2000, 142: 45-49.
- [5] Ananin V M, Gladkov V P, Zotov V S. Diffusion of nonmetallic elements in beryllium[J]. Physics of Metals and Metallography (USSR), 1981, 52(6): 1318-1320.
- [6] 张友寿, 秦有钧, 吴东周, 等. 铍和含铍材料的性能及应用[J]. 焊接学报, 2001, 22(6): 92-97.
ZHANG You-shou, QIN You-jun, WU Dong-zhou, et al. A nature and application of beryllium, its alloys and beryllium in alloys[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2001, 22(6): 92-97.
- [7] Carter D H, Megeorge A C. Age hardening in beryllium-aluminum-silver alloy[J]. Acta Materialia, 1996, 44(11): 4311-4315.
- [8] 张秋平, 张永寿. Be-Al合金的机械性能[J]. 飞航导弹, 2002(12): 57-61.
ZHANG Qiu-ping, ZHANG Yong-shou. Mechanical properties of Be-Al alloy[J]. Winged Missiles Journal, 2002(12): 57-61.
- [9] 钟景明, 高勇, 王东新, 等. 金属铍的微屈服行为及机理[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(10): 1637-1641.
ZHONG Jing-ming, GAO Yong, WANG Dong-xin, et al. Micro-yield behavior and mechanism of beryllium metal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(10): 1637-1641.
- [10] 钟景明, 王东新, 王学泽. 真空退火对真空热压铍材力学性能的影响[J]. 宁夏工程技术, 2002, 1(1): 29-32.
ZHONG Jing-ming, WANG Dong-xin, WANG Xue-zhe. Pressureless sintering technology of silicon carbide ceramics[J]. Ningxia Engineering Technology, 2002, 1(1): 29-32.
- [11] Varyukhin V S, Egorov S V. Anomalous temperature dependence of the resistance of beryllium containing impurities[J]. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 1979, 76(2): 517-606. (in Russian)
- [12] 刘丽华, 王泽, 李海波, 等. 经热处理的Fe50Cu50亚稳合金的电阻特性研究[J]. 松辽学刊, 2001, 1(2): 6-8.
LIU Li-hua, WANG Ze, Li Hai-bo, et al. Studies on the resistance of annealed Fe50Cu50 alloy[J]. Songliao Journal, 2001, 1(2): 6-8.
- [13] 华崇远, 邓延璋. NbTi复合超导导线剩余电阻比(δ_{RRR})测定国际标准制定中若干问题的实验探讨[J]. 低温物理学报, 1997, 19(6): 420-426.
HUA Chong-yuan, DENG Yan-zhang. Experimental investigation on several matters related with international measurement standard of residual resistance ration (δ_{RRR}) of NbTi composite superconductor[J]. Chinese Journal of Low Temperature Physics, 1997, 19(6): 420-426.
- [14] 惠东. 用于射频谐振腔的纯铌热导率的测量[J]. 低温物理学报, 2003, 25: 531-535.
HUI Dong. Thermal conductivity of niobium used for superconducting RF cavities[J]. Chinese Journal of Low Temperature Physics, 2003, 25: 531-535.
- [15] 王洪涛, 郑毅, 陈学枝, 等. 准一维NbSe₃单晶的制备及其输运特性[J]. 材料研究学报, 2003, 17(3): 247-252.
WANG Hong-tao, ZHENG Yi, CHEN Xue-zhi, et al. Growth of quasi-one-dimensional NbSe₃ crystal and study of its transport properties[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2003, 17(3): 247-252.

(编辑 龙怀中)