

文章编号: 1673-5196(2020)02-0001-06

时效对形变 Cu-Zr-Si 合金组织及性能的影响

郭廷彪^{1,2}, 吴一博¹, 魏士儒¹, 王炳¹, 马迪¹, 贾智^{1,2}

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用等径角挤压 (ECAP) 技术对 Cu-0.16Zr-0.04Si 合金在室温和液氮低温下进行 1 道次变形, 随后在 450 °C 下时效 4 h. 通过扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (EDS) 等技术, 研究时效对合金变形组织的影响, 分析了合金力学性能和导电性能的变化. 结果表明: 合金在变形及时效后, 晶界处出现不均匀分布的棒状或颗粒状析出相, 基体中出现弥散分布的细小点状析出相; 合金的抗拉强度和导电率在变形时效处理后得到同步提高; 随着时效时间的延长, 合金的断裂韧性逐渐变差.

关键词: 铜合金; 时效; 析出相; 强度; 导电性

中图分类号: TG379 **文献标志码:** A

Effect of aging on microstructure and properties of deformed Cu-Zr-Si alloy

GUO Ting-biao^{1,2}, WU Yi-bo¹, WEI Shi-ru¹, WANG Bing¹, MA Di¹, JIA Zhi^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Alloys and Processing, The Ministry of Education, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: Equal-channel angular pressing (ECAP) technique was employed to perform single-pass deformation of Cu-0.16Zr-0.04Si alloy at room temperature and liquid-nitrogen low temperature, and then the alloy was aged at 450 °C for 4 h. The effect of aging on the microstructure of the alloy were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy spectroscopy (EDS) and the alteration of mechanical properties and electrical conductivity of the alloy were analyzed. The result showed that after the alloy being deformed and aged, an ununiformity distributed rod-like or granular precipitated phase would appear at the grain boundary and a dispersively distributed fine point-like precipitated phase would appear in the matrix. The tensile strength and electrical conductivity of the alloy would be improved synchronously after deformation and aging treatment. With the aging time prolonged, the fracture toughness of the alloy would gradually deteriorate.

Key words: copper alloy; aging; precipitation phase; strength; electrical conductivity

随着科学技术和社会经济的不断发展, 人们对于高性能铜合金的需求与要求越来越高, 而 Cu-Zr 系合金更是现在的研究热点, 其具有优良的导热导电性、耐腐蚀性、易加工性以及良好的强度和抗疲劳性能, 被广泛用于引线框架、高速列车接触导线等领域^[1-3]. Cu-Zr 合金属于析出强化型合金, 室温时 Zr 元素可以不断从铜基体中析出形成纳米强化相, 可改善合金的力学性能, 显著提高铜合金的再结晶温度、软化温度和蠕变性能^[4], 但仍具有许多缺陷,

例如 Cu-Zr 合金的析出疏散, 析出物容易回复、长大, 合金析出硬化率低等^[5], 这表明单一的析出强化难以满足现有领域对高性能材料的追求.

针对上述问题, 国内外学者进行了大量的研究. 有研究表明, 添加其他微量元素可以有效地改善析出强化效果, 如在铜合金中少量加入 Si 元素可以细化稳定析出物, 提高材料的力学性能^[7]. 同时, 时效前的预变形可显著改善时效后材料的力学性能, 等径角挤压技术 (ECAP) 可在不影响纯铜导电率的基础上, 改善组织均匀性, 大幅度提高材料强度^[8-11], 而被人们广泛关注. Purcek G 等^[8]对 Cu-Cr-Zr 合金进行 8 道次 ECAP 挤压时效后, 发现抗拉强度增加

收稿日期: 2019-03-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51861022, 51261016)

作者简介: 郭廷彪 (1974-), 男, 甘肃武威人, 博士, 副教授.

了 260%，而导电率几乎无变化；Wei K X 等^[6]通过 ECAP+冷轧+时效获得了抗拉强度达到 554 MPa 和导电率为 84% IACS 的 Cu-0.5Cr 合金。

基于以上的研究，本文将微量 Zr 和 Si 元素加入铜基体中形成 Cu-0.16Zr-0.04Si 合金，并分别进行室温和液氮低温 ECAP+450 °C 时效处理，研究了剧烈塑性变形和时效处理对 Cu-0.16Zr-0.04Si 合金的强韧化和导电性能的影响。

1 实验

1.1 材料制备

将 T2 纯铜和 Cu-Zr 中间合金按配比在 ZG-85 型真空感应炉熔炼，待合金基本熔化后，再将由纯铜皮包裹的 Si 元素加入，继续熔炼 8 min 后进行浇注，胚料随炉冷却后取出，得到直径 100 mm，重 15 kg 的合金铸锭，挤压前将铸锭进行固溶处理（900 °C，5 h）后水冷，然后切割为 12 mm×12 mm×80 mm 的条形料备用。检测合金的实际成分为 $w(\text{Zr}) = 0.16\%$ ， $w(\text{Cu}) = 0.04\%$ ，Cu 为余量。

1.2 实验设计与检测

设计了 2 种变形时效工艺：工艺 1 为合金经室温 ECAP 变形+450 °C 时效；工艺 2 为合金经液氮低温 ECAP 变形+450 °C 时效。工艺 2 是液氮低温挤压环境，试样在挤压前置于液氮环境中保温 5~10 min，并在模具上喷涂液氮。挤压机采用 YT071-100A 液压机，挤压模具为内角 105°，外角 30°，通道长宽均为 12 mm 的方形模具，挤压速度设定为 20 mm/s；时效处理为挤压试样 450 °C，时效时间以 0.5 h 为一间隔，分别保温 0.5~4 h。

将原始变形试样以及不同工艺处理的试样打磨、抛光和腐蚀（ $\text{FeCl}_3 : 5 \text{ g}$ ， $\text{HCl} : 50 \text{ mL}$ ， $\text{H}_2\text{O} : 100 \text{ mL}$ ）。使用 Quanta FEG-450 扫描电镜（SEM）完成显微组织及 EDS 检测；对不同工艺下的试样用 HV-1000 显微硬度仪进行硬度测试；用 Sigma2008B/C 数字涡流金属电导仪测试电导率，误差控制在 0.1%；将不同工艺的试样在 WDW-300D 微机控制电子万能试验机上以 1 mm/min 的拉伸速率进行拉伸试验，并用扫描电镜观察端口形貌。

2 结果与分析

2.1 变形组织

图 1 为 Cu-0.16Zr-0.04Si 合金经室温和低温变形前后的显微组织。可以看出，合金未变形组织为尺寸较大、不均匀分布的等轴晶，在晶界处未发现析出相；常温变形后，晶粒被拉长，晶界逐渐变得平直（如

图 1b 所示），在晶粒内分布着的滑移线，在不同晶粒的滑移带方向不同；冷变形组织为柱状晶（如图 1c 所示），但尺寸分布极不均匀，晶粒的宽度约为 250 μm ，部分晶粒内部出现大量相互平行且终止于晶界处的滑移线，部分晶粒未出现明显滑移带。分析认为，不同晶粒内部滑移带方向不同，是由于多晶体各晶粒原始位向不同，最易滑移的滑移带在定向变形时临界驱动力不同所致，而单道次变形的不均匀性导致了部分晶粒变形后未出现滑移带。

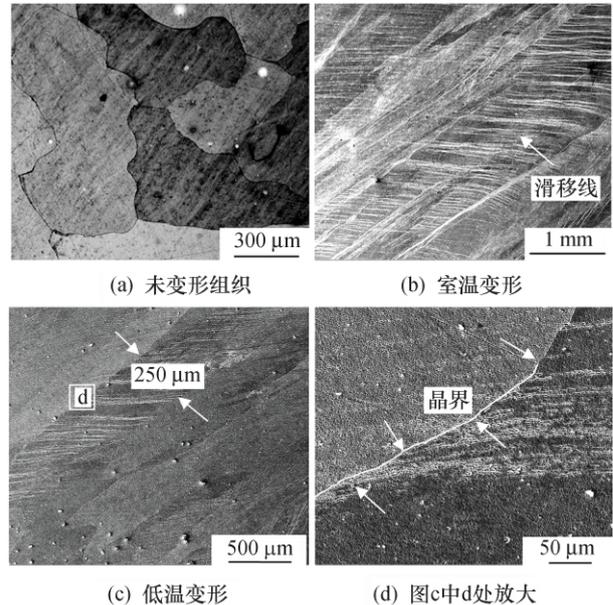


图 1 Cu-Zr-Si 合金变形前后的显微组织

Fig.1 Microstructure of Cu-Zr-Si alloy before and after deformation

研究表明^[12]，材料在经过大塑性变形后会析出少量析出相，对于材料力学性能的提升有限，而位错强化和细晶强化起主要作用。图 1d 为冷变形组织晶界处结构，可以看出 ECAP 变形后在晶界附近有少量析出相，而晶粒内几乎没有析出相，这是由于变形升温效应使试样内部温度急剧升高，使晶界处于高能状态，且变形导致的大量位错空位等缺陷多聚集于晶界处，为第二相析出提供了有利条件，因此只在晶界处有少量颗粒状析出相。

2.2 时效态组织

材料的微观组织决定材料的力学性能，可以明显反应时效效果，为此通过 SEM 观察了 Cu-0.16Zr-0.04Si 合金不同工艺条件下的微观组织，如图 2 所示。从图 2a, b 可知常温变形后的时效组织演变，时效初期晶粒内部保留致密的滑移带，同一晶粒内滑移带互相平行且终止于晶界处；滑移带的间距明显减小，而随着保温时间变长，剪切带逐渐变浅，但不能完全消失。图 2d~f 为低温变形时效后的组

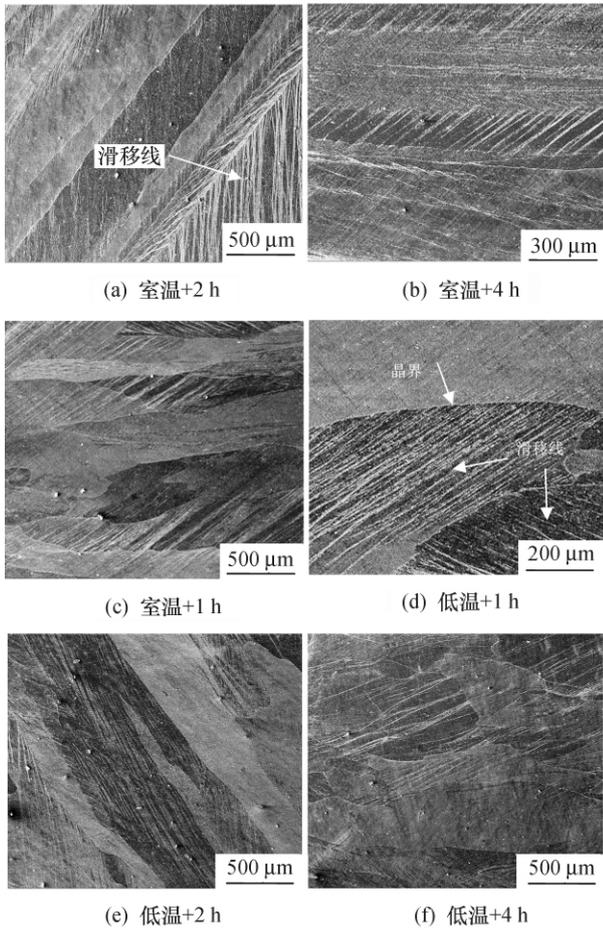


图 2 合金变形+450 °C 时效的微观组织

Fig.2 Microstructure of alloy after deformation plus 450 °C aging

织演变,时效初期不同晶粒内部同样保留着取向不一致的滑移带结构,并随着时效时间的延长而逐渐变浅消失;被拉长晶粒的平直晶界逐渐弯曲成为不规则的曲边形.这种现象表明时效处理可以部分消除加工硬化的影响,使剧烈塑性变形所积累的能量得到释放,变形组织逐渐消失.

研究表明^[13],在 Cu-0.75Cr-0.105Zr 合金时效过程中存在粗大和细小弥散的两种沉淀相,而对 Cu-0.16Zr-0.04Si 合金变形时效后的组织进行 EDS 分析发现存在类似的结构,如图 3 所示.合金时效初期,在晶界处出现尺寸较大的不规则或棒状析出相,而在铜基体中出现尺寸较小(3 μm)的白色点状析出相.随着时效的继续进行,合金中的析出相数量逐渐增多,且部分析出相开始长大.分析认为,时效初期合金中的溶质原子过饱和度较大,且有大量位错和变形带为其提供形核位置,变形造成的晶格畸变使溶质原子逐渐在晶界和界面能较高处偏聚析出,因此在晶界处和铜基体中可观察到析出强化相.

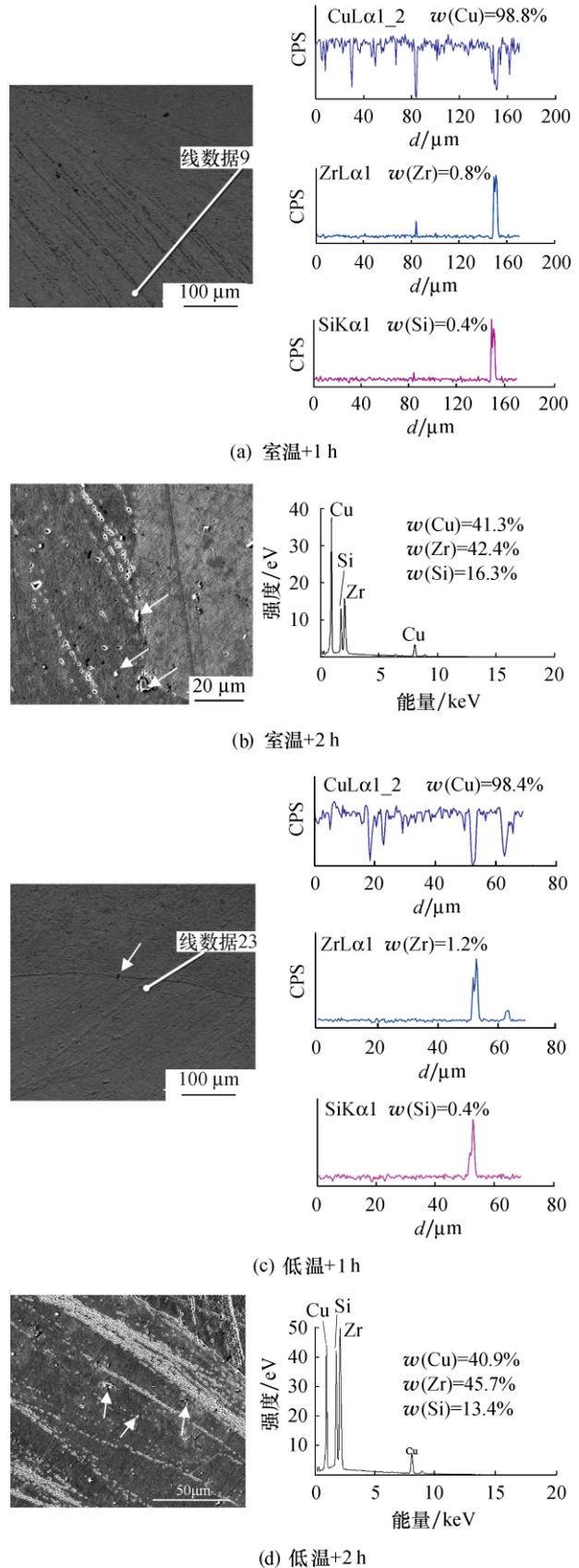


图 3 合金变形+450 °C 时效的析出相分析

Fig.3 Precipitation phase analysis of alloy after deformation plus 450 °C aging

在常温变形组织晶界处分布着大小不均匀的颗粒和板条状析出相,而基体中出现随机分布的颗粒状白色析出相(如图 3b 所示),尺寸较小;而低温变形由于变形量较大,时效后的析出相总体尺寸相对较小,但晶界上的棒状析出相尺寸要大于基体中的细小点状析出相.如图 3b,d 所示,对析出相的成分进行 EDS 分析发现,Cu、Zr、Si 三种元素的质量分数比接近 3 : 3 : 1,根据三种元素的电负性可知,差值越大,越易形成化合物,而 Cu、Si 的电负性均为 1.90,Zr 为 1.33,因此 Zr 易于与 Cu 和 Si 形成化合物,因此推测析出相的主要为 Cu-Zr、Zr-Si 的金属间化合物.

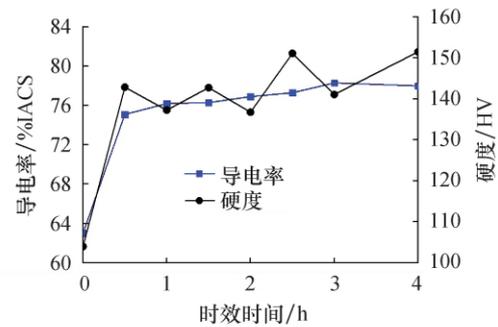
以上现象说明了 Cu-0.16Zr-0.04Si 合金变形后时效过程中析出相主要以两种形态存在,一种是不均匀分布在晶界处或缺陷处的颗粒状或棒状析出相,另一种是以细小点状弥散分布在基体中的纳米析出相.

2.3 时效对合金性能影响

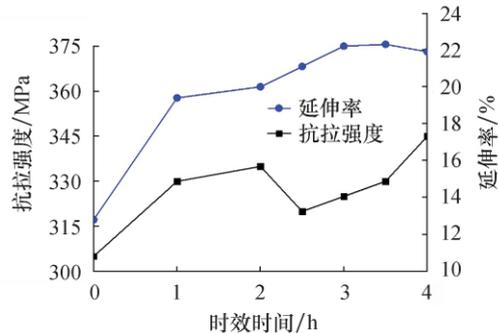
材料的力学性能和导电性能可直观地反映变形时效的强化效果,为此对不同处理工艺的合金进行力学性能和导电性能检测,如图 4 所示.可以看出两种工艺处理后的导电率变化基本一致(如图 4a,c 所示),都随着时效时间的延长先迅速上升后基本保持不变或略有升高.工艺 1 的合金硬度在时效初期迅速升高,而后呈波动变化趋势,工艺 2 的合金硬度则是在时效 1 h 时先出现硬度峰值 145.1 HV,后硬度下降至 135 HV,并在此水平波动变化.

两种工艺处理后合金的抗拉强度变化趋势有明显差异(如图 4b,d 所示).工艺 1 合金抗拉强度变化出现轻微转折,时效初期抗拉强度先升高,在 2 h 时迅速达到 335 MPa,而后处于波动状态,时效 4 h 后抗拉强度达到最大值,强度较未失效时提高了 13% 达到了 345 MPa.工艺 2 抗拉强度在时效 2 h 后迅速升高达到峰值 375 MPa,较原始状态 305 MPa 提高了 23%,随着时效的继续,抗拉强度出现明显下降趋势.两种工艺合金的延伸率变化趋势基本一致,都是在时效初期迅速升高,后又保持波动趋势,工艺 1 合金的延伸率要优于工艺 2.工艺 2 合金时效 2 h 后导电率为 82% IASC,抗拉强度达到 375 MPa,都高于工艺 1,具有良好的综合性能.

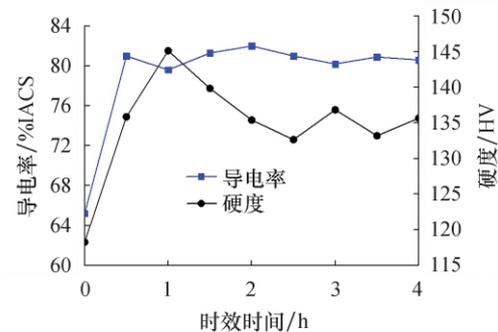
分析认为,时效前的变形有利于析出相沿着晶界和界面能较高的缺陷处析出,析出的弥散第二相粒子钉扎位错,缓解了后续时效过程中的回复现象,有利于材料强度提高^[14-15];同时第二相粒子的不断析出降低了固溶原子的浓度,且第二相粒子对电子



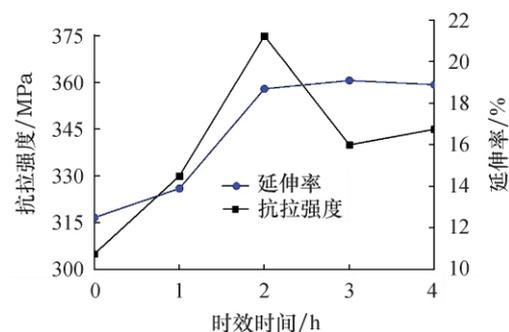
(a) 工艺1合金导电率和硬度



(b) 工艺1合金强度和延伸率



(c) 工艺2合金导电率和硬度



(d) 工艺2合金强度和延伸率

图 4 两种处理工艺后合金的性能对比

Fig.4 Performance comparison of alloys after two treatment processes

的散射作用相比于固溶原子对电子的散射作用要小得多,可使合金导电率得到恢复与提高.换言之,时效初期,基体中固溶原子的过饱和浓度较大,析出相的析出驱动力更大,导致大量析出相析出,使晶界和位错运动更加困难,形变强化和析出强化共同作

用使得材料的硬度和强度迅速提高,此时的析出相基本与基体保持共格关系,而析出相对电子散射的影响比溶质原子的影响更小,使材料的导电性能得到恢复.随着时效时间的延长,材料内部因变形产生的应力被消除,位错空位等缺陷的密度逐渐降低,形变强化作用减弱,同时析出相继续析出,并缓慢长大,使材料强度开始下降,而导电率仍保持较高水平.时效后期,析出强化得到加强,同时材料内部部分晶粒可能发生恢复和再结晶,使材料内部缺陷密度进一步降低,再结晶形成的细小晶粒增加了晶界面积,材料强度可能得到部分恢复,塑性得到进一步提升,导电率变化不明显或略有上升.

因此,工艺 1 在时效后期合金内部可能发生了部分回复和再结晶,降低了对电子散射的影响,使材料塑性一直稳步提高,同时大量析出相不断析出抵消了部分再结晶的影响,使强度变化不大.工艺 2 的应变变量要大于工艺 1,并且随着时效的进行变形畸变能逐渐释放,促进了溶质原子的析出,析出量明显增多,分布更均匀,对位错的钉扎作用更明显,在时

效初期强度显著提高;在时效后期形变强化效果被消除,析出相部分长大使合金强度有所下降;由于时效析出的第二相对电子的散射作用相比于固溶原子对电子的散射作用要小得多,也提高了合金的导电率,使导电率维持在较高水平.

2.4 时效后合金的断裂特征

断口形貌可以显示材料的断裂方式、塑性等信息,为此对两种处理工艺下合金的端口形貌进行了 SEM 分析,如图 5 所示.可以看出,不同处理工艺合金的断裂特征基本保持一致,时效前室温变形断口颈缩面积要大于低温变形(如图 5a,e 所示),而时效后的低温变形韧窝尺寸相对较小,分布更均匀(如图 5b,f 所示),使其抗拉强度要优于常温变形,但二者的断裂方式都为韧性断裂.

就冷变形而言,如图 5e,f 所示,未时效组织宏观拉伸断口颈缩面积较大,存在部分孔洞,边缘部分可观察到微裂纹,此处应为变形后材料内部缺陷的集中区域;微观断口中出现大量分布均匀、尺寸较小的韧窝,这是因为合金经 ECAP 变形后在晶粒内产

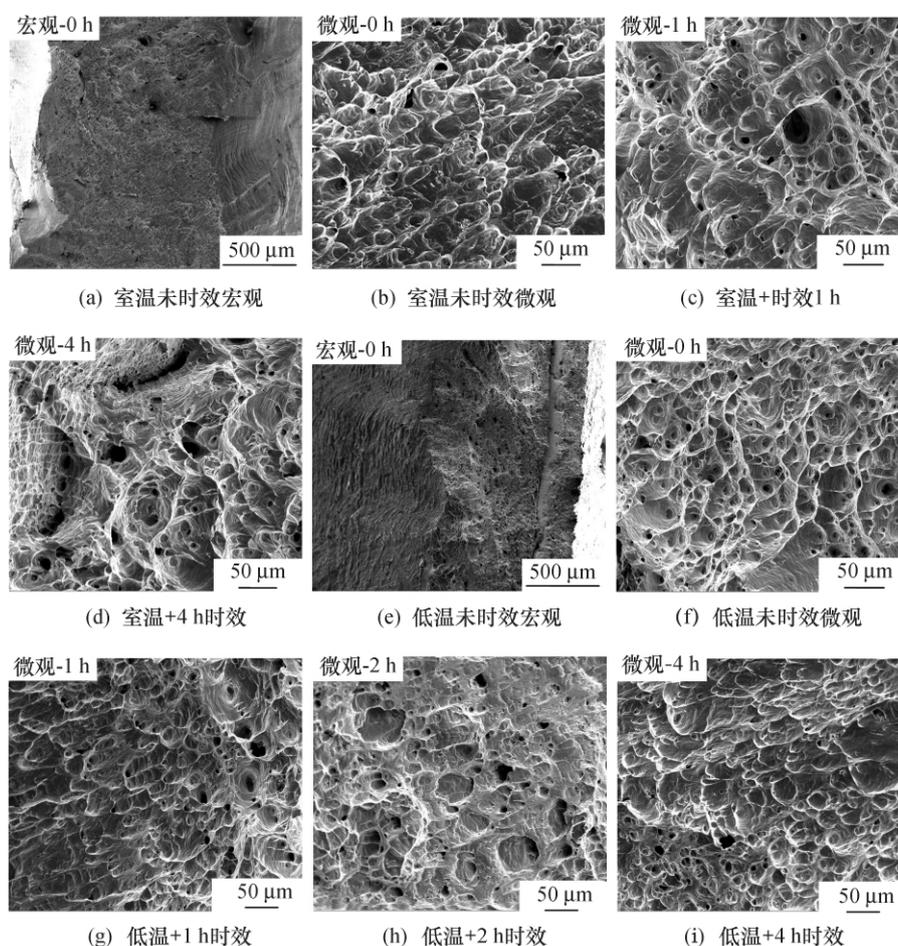


图 5 不同工艺状态下端口形貌

Fig.5 Port morphology under different process conditions

生大量亚晶界,增加了断裂裂纹扩展的阻力,并且变形引起的内部应变未释放,使合金塑性降低,断裂形式为韧性断裂.而随着时效时间的延长,材料内部应变逐渐释放,宏观端口的颈缩面积减小,微观断口形貌仍以大小韧窝为主,且部分韧窝中存在少量析出相,总体上表现为韧性断裂,材料塑性逐渐恢复.

合金经 450 °C 时效 4 h 后(如图 5d 所示),断口表面变得更不规则,同时存在少量的孔洞,微观断口形貌存在大小不一、分布极不均匀、深度较浅的韧窝,并且出现以蠕变沿晶断裂和以韧性断裂的混合断裂形式^[16],这表明,随着时效时间的延长,Cu-0.16Zr-0.04Si 合金的断裂韧性逐渐变差.

3 结论

1) 铸态 Cu-0.16Zr-0.04Si 合金经固溶处理及强塑性变形后,合金内部产生大量滑移带,时效初期颗粒状和棒状析出相主要沿晶界及滑移线分布,随着时效时间延长,滑移带逐渐变浅或消失,晶界处析出相含量增加,基体中也出现弥散分布的点状析出相.

2) Cu-0.16Zr-0.04Si 合金液氮低温变形时效后的综合性能更好,在 450 °C 下时效 2 h 后抗拉强度达到 375 MPa,提高了 23%,延伸率达到 18.7%,而导电率达到了 82% IASC.

3) Cu-0.16Zr-0.04Si 合金变形时效后,随着时效时间增加,合金断裂特征逐渐由韧性断裂向脆性断裂转变.

参考文献:

- [1] 胡号旗,许 颖,杨丽景,等.高强高导铜铬锆合金的最新研究进展 [J].材料导报,2018,32(3):453-460.
- [2] ZHANG Y, VOLINSKY A A, TRAN H T, *et al.* Effects of Ce addition on high temperature deformation behavior of Cu-Cr-Zr alloys [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015, 24(10): 3783-3788.
- [3] GAO Y, JIE J C, ZHANG P C, *et al.* Wear behavior of high strength and high conductivity Cu alloys under dry sliding [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(7): 2293-2300.
- [4] 尹志民,张生龙.高强高导铜合金研究热点及发展趋势 [J].矿冶工程,2002,22(2):1-5,9.
- [5] 董志力,唐祥云,关谷笃,等. Cu-Zr, Cu-Zr-Si 高导电合金的时效析出和导电性 [J].功能材料,1989,20(4):210-215.
- [6] WEI K X, WEI W, WANG F, *et al.* Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of industrial Cu-0.5%Cr alloy processed by severe plastic deformation [J]. Materials Science & Engineering A, 2011, 528(3): 1478-1484.
- [7] 行如意,康布喜,苏娟华,等.时效参数和变形量对 Cu-Cr-Zr-Mg 合金组织和性能的影响 [J].热加工工艺,2004,32(3):1-2,5.
- [8] PURCEK G, YANAR H, DEMIRTAS M, *et al.* Optimization of strength, ductility and electrical conductivity of Cu-Cr-Zr alloy by combining multi-route ECAP and aging [J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 649(1): 114-122.
- [9] ZHU C, AIBIN M A, JIANG J, *et al.* Effect of ECAP combined cold working on mechanical properties and electrical conductivity of conform-produced Cu-Mg alloys [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 582(1): 135-140.
- [10] 丁雨田,张 静,郭廷彪,等.等通道转角挤压过程中材料的受力及变形均匀性 [J].兰州理工大学学报,2017,43(1):19-23.
- [11] 郭廷彪,李 琦,王 晨,等.低温等通道转角挤压中定向凝固纯铜的组织及性能演变 [J].材料导报,2018,32(10):1650-1654,1687.
- [12] CABIBBO M, EVANGELISTA E, VEDANI M. Influence of severe plastic deformations on secondary phase precipitation in a 6082 Al-Mg-Si alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36(5): 1353-1364.
- [13] HOLZWARTH U, STAMM H. Precipitation behaviour of ITER-grade Cu-Cr-Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing [J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 279(1): 31-45.
- [14] BATRA I S, DEY G K, KULKARNI U D, *et al.* Microstructure and properties of a Cu-Cr-Zr alloy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 299(2): 91-100.
- [15] 方善锋,汪明朴,程建奕,等.高强高导 Cu-Cr-Zr 系合金材料的研究进展 [J].材料导报,2003,17(9):21-24.
- [16] 武 丹,田礼熙,马朝利,等.镍基单晶高温合金的拉伸断裂行为 [J].材料导报,2016,30(12):76-80.