

时效态 C17200 合金的组织与性能

彭丽军¹, 熊柏青¹, 解国良¹, 洪松柏², 解浩峰¹

(1. 北京有色金属研究总院 有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 100088;
2. 鹰潭兴业电子金属材料有限公司, 鹰潭 335000)

摘要: 采用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、高分辨电子显微镜(HRTEM)等分析手段研究 C17200 合金时效过程中微观组织演变, 测试不同时效工艺处理后合金的硬度和电导率等性能。结果表明: 合金经 320 °C 时效 1 h 后, 基体(200)主峰的左侧出现比较明显的低角度边带峰, 即合金发生调幅分解, 使得在基体的(100)面上形成圆盘状结构的 GP 区。合金在时效过程中存在两种析出方式: 晶界不连续析出和晶内连续析出, 且连续析出序列为 α 过饱和固溶体 \rightarrow GP 区 $\rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$ 。调幅分解和 γ' 相析出是 C17200 合金在时效过程中硬度升高并达到峰值的主要原因。

关键词: C17200 合金; 时效处理; 调幅分解; 微观组织

中图分类号: TG 111.5

文献标志码: A

Microstructure and properties of aging C17200 alloy

PENG Li-jun¹, XIONG Bai-qing¹, XIE Guo-liang¹, HONG Song-bai², XIE Hao-feng¹

(1. State Key Laboratory of Nonferrous Metals and Process, General Research Institute for Nonferrous Metals,
Beijing 100088, China;
2. Yintan Shine Electric Metal Material Co., Ltd., Yintan 335000, China)

Abstract: The microstructure evolution of C17200 alloy was studied in the precipitation process by X-ray diffractometry, transmission electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy. The hardness and electrical conductivity of this alloy after various aging processes were also tested. The results show that after the alloy was aged at 320 °C for 1 h, low angle side-band peak is observed at the left side of (200) peak of the matrix, and disk-like GP zones form on (100) planes of the matrix by spinodal decomposition. Both discontinuous precipitation and continuous precipitation are found in the aging process of the alloy and the precipitation sequence of the continuous precipitation is α supersaturated solid solution \rightarrow GP zones $\rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$. Making the hardness increase and reach the peak value are mainly attributed to spinodal decomposition and γ' precipitation during the aging process.

Key words: C17200 alloy; aging process; spinodal decomposition; microstructure

C17200 高铍铜合金是一种典型的析出强化型铜合金, 具有高强度、高弹性、耐蚀性、耐磨性、抗应力松弛性、抗疲劳性等诸多优良性能, 被广泛地应用于电子电器、航天航空和机械制造等领域^[1-3]。

国内外学者对 Cu-Be 合金时效过程中的连续析出

的组织演变过程及析出相的结构进行了广泛深入的研究, 认为其时效析出过程为 α 固溶体 \rightarrow GP 区 $\rightarrow (\gamma') \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$ ^[4-8]。在时效初期, GP 区的形成会对后续亚稳相、平衡析出相的析出和合金的强化起到重要作用, 特别还会引起合金的性能变化。因此, BONFIELD 等^[9]运

用透射电子显微镜对镀铜合金的GP区进行研究, 发现GP区是一种直径和厚度分别为10 nm、1 nm的圆盘状析出物, 且该析出物是由90%Be和10%Cu(摩尔分数)组成。此外, 高俊生^[10]和潘奇汉^[11]在研究QBe2.0镀铜合金时发现, 合金在时效过程中发生不连续析出且其会使合金的硬度降低。而关于C17200合金时效过程中组织的演变过程和显微组织的变化研究还不够深入, 尤其是时效初期GP区的形成机理及其对合金性能影响的研究还鲜见报道。因此, 本文作者主要采用XRD、TEM和HRTEM等分析手段重点研究C17200合金时效过程中组织的演变过程及其对性能的影响, 为实验研究和工业生产提供理论依据。

1 实验

试验用材料为厚度0.6 mm的C17200合金冷轧板坯, 化学成分(质量分数, %)如下: 1.91Be, 0.29Ni, 余量为Cu。冷轧板坯经800 °C、15 min的固溶处理后迅速水冷, 随后在320 °C下进行1、2、4、8和16 h的时效处理, 冷却方式为空冷。

在HITACHI-S4800型扫描电子显微镜上观察显微组织, 采用ImageTool图像处理软件测定晶界宽度和晶界反应面积分数。在JEM 2100 LaB6型透射电镜上进行显微组织TEM观察分析, 操作电压为200 kV。样品预先在砂纸上进行机械减薄至0.05 mm, 冲剪成d 3 mm的小圆片后在双喷仪上进行减薄、穿孔。双喷液采用硝酸+甲醇(硝酸和甲醇体积比1:3)混合液, 工作温度为-30 °C左右。

在德国D8 Fous broker X线仪上分别进行物相和边带峰的分析, 对应的扫描速度分别为1 (°)/min。此外, 分别采用430SVD维氏硬度计和7501型涡流电导仪对热处理后的试样进行硬度和电导率测试。

2 结果与分析

2.1 XRD分析

在时效过程中, C17200合金在320 °C下不同时效时间的X射线衍射峰的宽化和峰位的偏移分别是由晶格畸变和基体中溶质原子析出引起的^[12-13]。图1所示为C17200合金在320 °C下不同时效时间的XRD谱。从图1可以看出, 合金经过1 h时效后, 合金中的主衍射峰峰形发生比较明显的宽化、峰位也往低角度偏移; 时效时间为4 h时, 峰形开始锐化, 峰位的变化

逐渐减小; 随着时效至8 h时, 合金除了继续脱溶出溶质原子外, 还会有γ相的析出和γ'相向γ相的转变, 从而降低晶格畸变, 使得主峰的峰形变得锐化; 时效时间为16 h时, 峰位的变化趋于稳定。

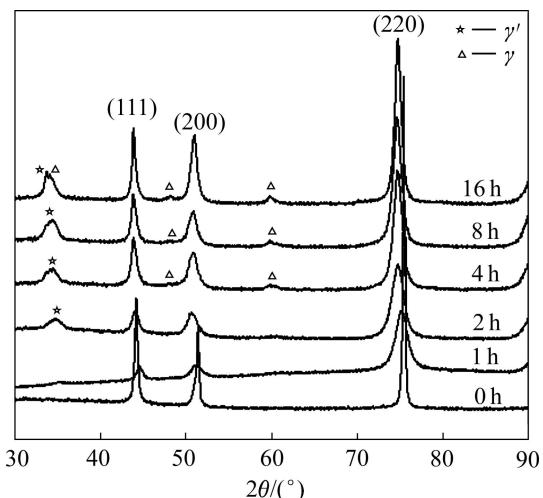


图1 C17200合金在320 °C下不同时效时间的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of C17200 alloys aged at 320 °C for different times

当合金发生调幅分解形成贫、富溶质区时, 在基体X射线的主衍射峰两侧或者一侧伴随边带峰的出现, 且边带峰的强度及位置会随着时效过程的进行发生变化^[14-16]。由图1可知, 合金时效后, 其Cu(111)、(200)、(220)各衍射峰的边部都出现由于调幅分解引起的边带峰, 其中又以(200)最为典型。图2所示为C17200合金在320 °C下不同时效时间(200)主峰附近峰形貌。由图2可知, 在(200)主峰的左侧出现比较明显低角度边带峰, 且边带峰强度随着时效时间的延长先增加后降低。一般来说, 随着时效的进行, 贫溶质区的晶格常数减小, 富溶质区的晶格常数增大。利用布拉格方程和结合图2可以得出, 在时效初期, 合金主要以富溶质区为主, 贫溶质区不明显, 即出现GP区。这一现象的出现主要是由于在调幅分解初期, 大多数的Be原子在富溶质区常沿着基体的软弹性方向<100>富集, 由此引起的晶格变化率比贫溶质区的要大, 从而表现出只有低角度边带峰出现^[15]。通过利用Daniel-Lipson公式(见式(1))对成分调幅波长进行计算, 得到不同时效时间下的调幅波长, 如表1所列。

$$\lambda = \frac{ah \tan \theta}{\Delta \theta} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (1)$$

式中: λ为调幅波长; a为固溶体的晶格常数; h、k、l为主衍射峰的晶面指数; Δθ为高、低角度边带峰与

主衍射峰的 Bragg 角度差。由表 1 可知, 时效初期, 富 Be 区的调幅波长为 4.75 nm, 约为 20 个 Be 原子距离。时效时间为 2 h 时, 由于贫、富溶质区浓度差的进一步增大, 使得低角度边带峰向主衍射峰靠近, 边带峰的强度有所增加, 导致边带峰与主衍射峰的衍射角角度差 $\Delta\theta$ 减小, 增大富 Be 区的调幅波长。至 4 h 时, 由于富溶质区的浓度已接近形成亚稳相的成分而不再向主衍射峰靠近, 增大 $\Delta\theta$, 使得富 Be 区的调幅波长降为 3.89 nm。同时, 低角度边带峰的强度明显降低, 表明 GP 区已逐渐长大, 并有向 γ' 相转化的趋势。随着时效时间的延长, GP 区逐渐转化成 γ' 相, 边带峰逐渐消失。

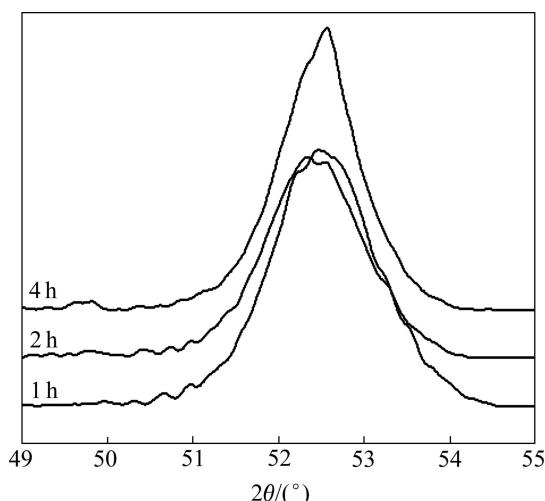


图 2 C17200 合金在 320 °C 下不同时效时间(200)主峰附近峰形貌

Fig. 2 XRD patterns corresponding to (200) peak of supersaturated α phase of C17200 alloys aged at 320 °C for different times

表 1 C17200 合金在 320 °C 下不同时效时间调幅波长

Table 1 Wavelengths of modulation of C17200 alloy aged at 320 °C for different times

Aging time/h	$\Delta\theta/\text{rad}$	λ/nm
1	0.018	4.75
2	0.010	8.47
4	0.022	3.89
8	-	-
16	-	-

2.2 组织分析

图 3 所示为在 320 °C 下不同时效时间后 C17200 合金的显微组织。从图 3 可知, 合金在时效过程中晶界发生比较明显的不连续析出, 产生晶界反应。且随

着时效过程的进行, 晶界上析出的不连续脱溶产物数量逐渐增多。图 4 所示为 C17200 合金在 320 °C 下不同时效时间的不连续脱溶物的晶界宽度和晶界反应面积分数。从图 4 可得出, 随着时间的延长晶界上不连续脱溶产物的宽度和面积分数不断增大, 如 8~16 h 时效过程中, 不连续脱溶产物的宽度和面积分数分别增加 1.32 μm 和 3.87%, 增加的幅度较大, 如图 3(c) 和(d) 所示。当时效时间为 16 h 时, 其晶界不连续脱溶的产物的宽度和反应面积分数分别为 3.82 μm 和 18.57%, 已处在一个过时效状态。

图 5 所示为 C17200 合金在 320 °C 下时效 8 h 后不连续脱溶物的 TEM 像。从图 5 可看出, 不连续脱溶产物主要由棒状、片状或粒状析出相和固溶体组成, 且从其衍射斑点(见箭头所示)可知, 此析出相为体心立方结构的 $\gamma(\text{CuBe})$ 相, 与文献[17]中的结论一致。产生不连续脱溶产物的主要原因是当时效温度达到 320 °C 时, 镍原子通过铜基体中的空位向晶界聚集形成富镍区, 当富镍区的镍浓度具备了析出相形成的热力学和动力学条件时, 析出相即可在富镍区产生, 从而降低晶界处的镍浓度, 促使晶界向晶内迁移。与此同时, 优先析出的析出相粒子能够有效对晶界起到钉扎作用。因此, 迁移界面在溶质原子贫化和析出相双重作用下呈弓形前进。在此过程中, 溶质原子通过界面扩散流入到析出相中, 使得析出相呈片状或者粒状长大^[18]。在实际生产当中, 通常采用分级或者多级时效来提高形成富镍区热力学和动力学条件, 阻碍不连续脱溶物的析出。

在 C17200 合金时效过程中, 除了发生晶界不连续析出反应外, 晶内连续析出也同时存在。图 6 所示为 C17200 合金 320 °C 时效的 TEM 和 HRTEM 像。合金时效 1 h 时, 基体中产生大量的 GP 区, 如图 6(a) 所示。从图 6 可看出, 基体中观察到大量、分布弥散的圆盘状析出物, 衬度较为明显。从其电子衍射谱可发现, 时效后的衍射斑点呈芒果状, 有方向性, 斑点间出现明显的平行条纹, 从其条纹的取向可推断出 GP 区在基体的(100)面上形成。这可以进一步验证以上通过 XRD 分析得到合金在时效早期通过发生调幅分解产生 GP 区的结论。随着时效过程的进行, GP 区不断长大、变厚, 平行条纹开始收缩变得不连续。当 GP 区长大到一定程度时, 与基体脱离共格关系, 此时将转化为半共格的 γ' 相。时效至 4 h 时, 合金出现大量的 γ' 相, 其形貌呈交互的板条状, 如图 6(b) 所示。从其衍射斑点(图 6(c)) 中可以确认析出相与基体的位相关系如下: $(110)_\alpha \parallel (100)_{\gamma'}$, $[001]_\alpha \parallel [001]_{\gamma'}$ 。此外, 从图 6(c) 还可以发现: 在 $2/3\{002\}$ 衍射斑点处出现“箭头”,

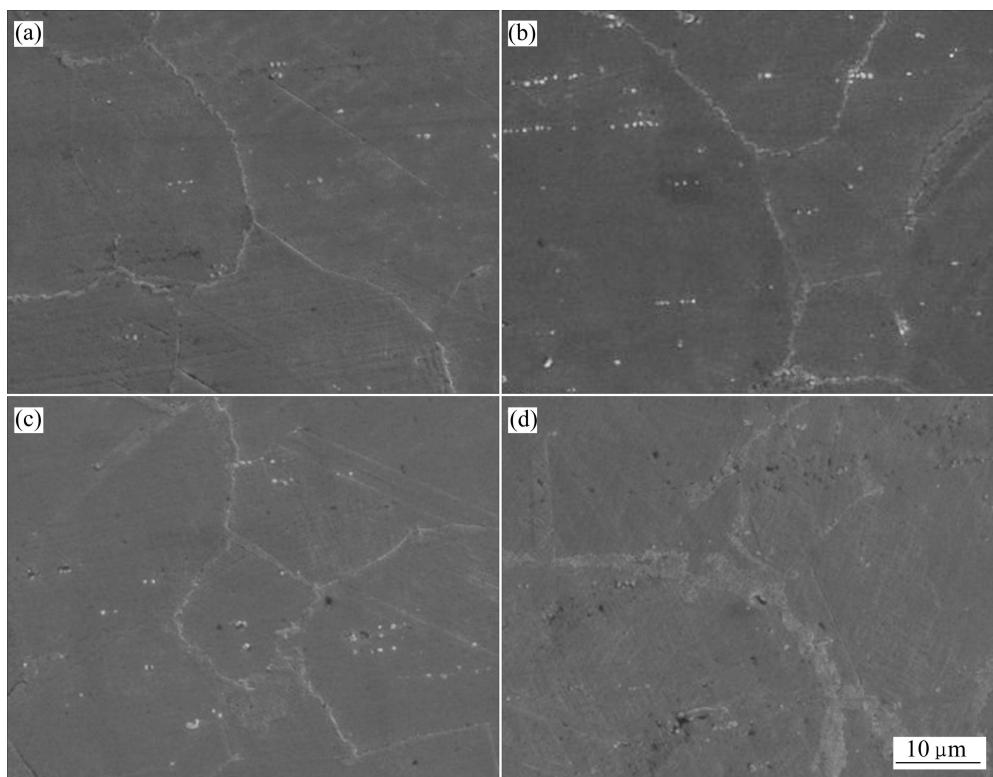


图3 C17200合金在320 °C下不同时效时间的显微组织

Fig. 3 Microstructures of C17200 alloy aged at 320 °C for different times: (a) 1 h; (b) 4 h; (c) 8 h; (d) 16 h

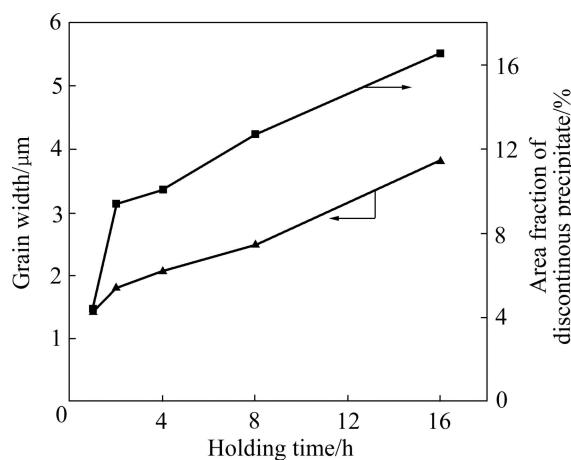


图4 C17200合金在320 °C下的不同时效时间的不连续脱溶物的晶界宽度和晶界反应面积分数

Fig. 4 Grain width and area fraction of discontinuous precipitate of C17200 alloy aged at 320 °C for different times

此“箭头”的出现往往是由于 γ' 析出相的惯习面发生变化所导致。BONFIELD等^[9], RIOJA等^[19]和RYOICHI等^[20]学者在研究Cu-Be合金的时效过程中,指出“箭头”的出现是由于 γ' 析出相的惯习面由{112}向{113}转变产生的,认为 γ' 与基体的位相关系如下: $(\bar{1}13)_\alpha/\!(130)_{\gamma'}$ 、 $[\bar{1}10]_\alpha/\![001]_{\gamma'}$ 。从 γ' 析出相的高分

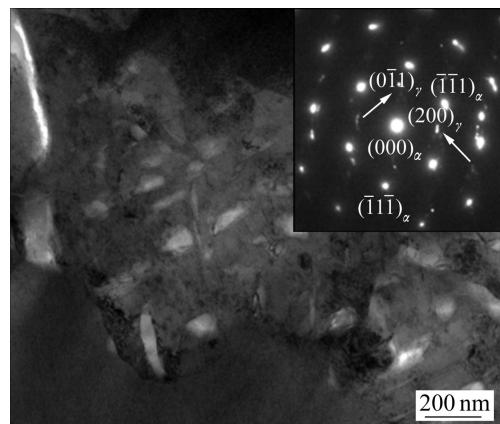


图5 在320 °C下时效8 h后C17200合金的不连续脱溶物的TEM像和SAD谱

Fig. 5 TEM image and SAD pattern of discontinuous precipitate of C17200 alloy aged at 320 °C for 8 h

辨图中(见图6(d))可看出,其惯习面存在两个,并且在时效过程中会发生转变,使得析出相与基体的位相关系也随之改变。当时效时间延长至8 h时,合金内除了存在大量的 γ' 相,还存在少量的 γ 相,其形貌如图6(e)所示。随着时效过程的不断进行, γ' 相逐渐转化成 γ 相,并且 γ 相发生了长大,如图6(f)所示。基于

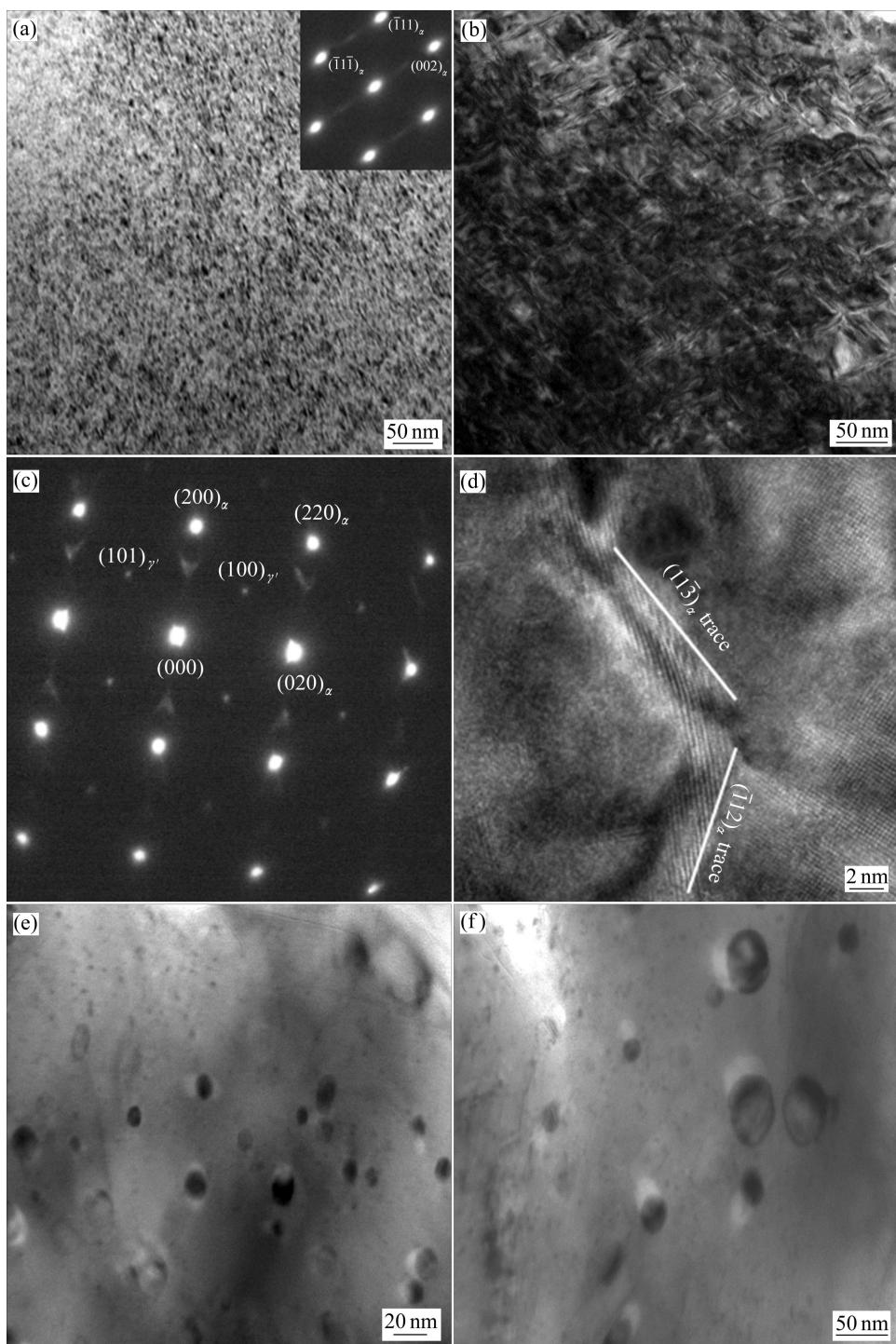


图 6 C17200 合金 320 °C 时效的 TEM 和 HRTEM 像以及选区的 SAD 谱

Fig. 6 TEM and HRTEM images of C17200 alloy aged at 320 °C and corresponding SAD patterns: (a) 1 h; (b) 4 h; (c) Selected area diffraction pattern of (b); (d) HRTEM image of (b); (e) 8 h; (f) 16 h

前面对 C17200 合金 XRD 谱的分析, 可以总结出 C17200 合金在 320 °C 下的时效析出序列为: α 过饱和固溶体 \rightarrow GP 区 \rightarrow γ' \rightarrow γ 。

2.3 材料性能分析

图 7 所示为 C17200 合金在 320 °C 下不同时效时

间的维氏硬度和电导率曲线。从图 7 可知, 合金的电导率随着时效时间的延长, 先剧增后缓慢增大。这主要是由于合金在时效初期, 过饱和固溶体发生脱溶过程, 大量的 Be 原子从基体中脱溶出来, 降低溶质原子对电子的散射作用, 从而使得合金的电导率有很大幅度的提高。但根据前面对合金 XRD 和 TEM 分析结

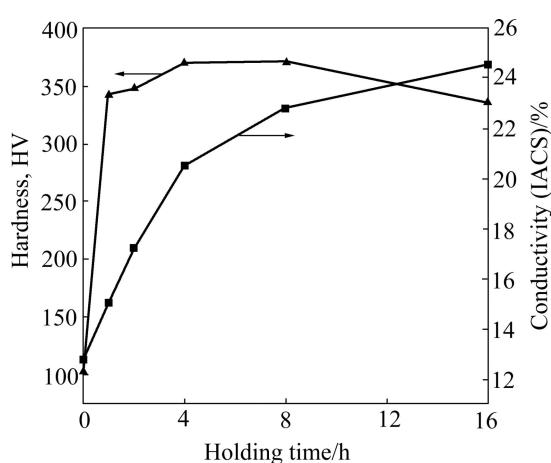


图7 在320 ℃下时效不同时间后C17200合金的硬度和电导率曲线

Fig. 7 Curves of hardness and conductivity of C17200 alloy aged at 320 ℃ for different times

果表明，在时效早期，合金将发生调幅分解，形成GP区，对电子运动有较强的散射作用，影响合金电导率的升高。当时效时间延长至8 h时，GP区逐渐转化成半共格 γ' 相， γ' 相转化成 γ 相，降低晶格畸变，使得合金的电导率上升。至16 h时，由于 γ 相发生长大和不连续析出的进行，致使合金出现过时效，降低析出动力，使合金的电导率上升缓慢。

从图7可知，C17200合金具有明显的时效硬化现象。在320 ℃时效时，随着时效时间的延长，合金的硬度逐渐上升，至8 h时，达到峰值，维氏硬度为370.4 HV。随着时间的进一步延长，合金出现过时效现象，致使硬度下降。这主要是因为在时效初期，合金发生调幅分解，形成了溶质原子的富集区(GP区)和溶质原子的贫化区，富集区和贫化区是共格关系。所以，贫、富溶质区的形成将会对合金的强度起到重要影响。徐祖耀^[21]总结调幅分解使合金强化的机制时指出：合金时效后的屈服强度主要依赖于2个沉淀相的成分差造成的应力场，不依赖于调幅波长和沉淀相的体积分数，并且提出时效的屈服强度可用式(2)表示：

$$\sigma_c = MB\Delta a/a \quad (2)$$

式中： M 包括Taylor因子和弹性模量项； B 表示局部应力场改变 $\Delta a/a$ 效果因子； Δa 为两沉淀相的点阵常数差； a 为点阵常数平均值。所以，针对Cu-Be二元合金中Cu与Be的点阵常数相差较大，使得其时效后屈服强度相对较大。但是，当时效调幅组织周期性局部被破坏，使得局部产生应力场改变时，合金的屈服强度与 Δa 将呈非线性关系。

此外，随着时效进行到8 h时，GP区逐渐转化成与基体呈半共格关系的 γ' 相， γ' 相可以通过与位错发生交互作用，使得硬度达到峰值。当时效时间延长至16 h时，合金的不连续脱溶物明显增多和 γ 相的长大促使合金出现过时效现象，使得合金的硬度降低。

3 结论

1) C17200合金在320 ℃时效1 h时，在(200)主峰的左侧出现较明显的低角度边带峰，合金发生调幅分解，并沿着基体的(100)面上形成圆盘状结构GP区。

2) C17200合金在320 ℃下时效，合金存在两种析出方式：晶界不连续析出和晶内连续析出，且连续析出序列为： α 过饱和固溶体→GP区→ γ' → γ 。

3) 合金发生调幅分解和 γ' 相析出是C17200合金在时效过程中硬度升高并达到峰值的主要原因。

REFERENCES

- 陈乐平, 周全. 镍铜合金的研究进展及应用[J]. 材料热处理技术, 2009, 38(22): 14–18.
CHEN Le-ping, ZHOU Quan. Research and application of beryllium copper alloy[J]. Material & Heat Treatment, 2009, 38(22): 14–18.
- 潘奇汉. 高级弹性材料—镍铜合金[J]. 汽车工艺与材料, 2003, 12: 8–12.
PAN Qi-han. Beryllium copper alloy, a high elastic material[J]. Automobile Technology of Material, 2003, 12: 8–12.
- 董超群, 易均平. 铜合金市场与应用前景展望[J]. 稀有金属, 2005, 29(3): 350–356.
DONG Chao-qun, YI Jun-ping. Prospect of beryllium copper alloy's market and application[J]. Chinese of Journal Rare Earth, 2005, 29(3): 350–356.
- MASAMICHI M, YOSHIKIYO O. Effect of quenching temperature on the intragranular and cellular precipitations in Cu-1.5%Be binary alloy[J]. Material Transactions, JIM, 1995, 36(9): 1118–1123.
- DONOSO E, VARSCHAVSKY A. Microcalorimetric evaluation of precipitation in Cu-2Be-0.2Mg[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, 63: 249–266.
- CHIHIRO W, TOSHIRO S, RYOICHI M. Misfit strains of precipitations phase and dimensional changes in Cu-Be alloys[J]. Philosophical Magazine, 2008, 88(9): 1401–1410.
- ATSUSHI Y, RYOICHI N, TAKASHI M, HARUSHIGE T. Calorimetric study on precipitation in Cu-Be alloys[J]. Material Transaction, JIM, 1993, 34(4): 312–318.
- VARSCHAVSKY A, DONOSO E. A different scanning

- calorimetric study of precipitation in Cu-2Be[J]. *Thermochimica Acta*, 1995, 266: 257–275.
- [9] BONFIELD W, EDWARDS B C. Precipitation hardening in Cu-1.81wt%Be-0.28wt%Co[J]. *Journal of Material Science*, 1974, 9: 398–408.
- [10] 高俊生. QBe2.0 镍铜合金的晶界析出和对硬度的影响[J]. 金属热处理, 1990, 6: 33–35.
GAO Jun-sheng. The precipitate on the grain boundary of the QBe2.0 alloy and its effect on hardness[J]. *Heat Treatment of Metals*, 1990, 6: 33–35.
- [11] 潘奇汉. 国产镍铜与进口镍铜组织的差别[J]. 金属热处理, 1996, 4: 29–31.
PAN Qi-han. The difference in microstructure of beryllium copper between domestic and imported[J]. *Heat Treatment of Metals*, 1996, 4: 29–31.
- [12] UNGAR T, BORBLY A. The effect of dislocation contrast on X-ray line broadening: A new approach to line profile analysis[J]. *Applied Physics Letter*, 1996, 69(21): 3173–3175.
- [13] 周小中. Cu-Ni-Zn-Al 新型系高强导电弹性铜合金组织、性能及相关基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010: 96–98.
ZHOU Xiao-zhong. Microstructure, properties and related basic research on novel Cu-Ni-Zn-Al alloys with high strength, electronic conductivity and elasticity[D]. Changsha: Central South University, 2010: 96–98.
- [14] DITCHEK B, SCHWARTZL H. Diffraction study of spinodal decomposition in Cu-10wt%Ni-6wt%Sn[J]. *Acta Metallurgica*, 1980, 28: 807–822.
- [15] MIYAZAKI T, TAKAGISHI S, MORIH H, KOZAKAI T. The phase of decomposition of iron-molybdenum binary alloys by spinodal mechanism[J]. *Acta Metallurgica*, 1980, 28: 1143–1153.
- [16] 王六定, 陈长乐, 卫英慧, 康沫狂. 面心立方合金调幅分解与有序化的 X 射线和透射电镜衍射研究[J]. 航天材料学报, 1999, 19(3): 13–18.
WANG Liu-ding, CHEN Chang-Le, WEI Ying-hui, KANG Mo-kuang. Investigation of X-ray and TEM diffraction of spinodal decomposition and ordering for Face-centered cubic alloy[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 1999, 19(3): 13–18.
- [17] 钱苗根. Cu-2.0%-0.3%Ni 合金的时效特性[J]. 上海交通大学学报, 1981, 3: 15–27.
QIAN Miao-gen. The aging characteristics of Cu-2.0%-0.3%Ni alloy[J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*, 1981, 3: 15–27.
- [18] 李春富, 陈复民, 李国俊, 高后秀, 姚家鑫. 镍青铜的晶界不连续析出和时效[J]. 稀有金属, 1988, 2: 81–87.
LI Chun-fu, CHEN Fu-min, LI Guo-jun, GAO Hou-xiu, YAO Jia-xin. The discontinuous precipitation on the grain boundary and aging process of beryllium bronze[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 1988, 2: 81–87.
- [19] RIOJA R J, LAUGHLIN D E. The sequence of precipitation in Cu-2wt%Be alloys[J]. *Acta Metallurgica*, 1980, 28: 1301–1313.
- [20] RYOICHI M, TSUTOMU S, TOSHIRO S, CHIHIRO W. Precipitation processes in Cu-0.9mass%Be single crystal[J]. *Material Transactions, JIM*, 2006, 47(12): 2925–2934.
- [21] 徐祖耀. Spiondal 分解始发形成调幅组织的强化机制[J]. 金属学报, 2011, 47(1): 1–6.
XU Zu-yao. Strengthening mechanism of modulated structure initiated by Spiondal composition[J]. *Acta Metallurgical Sinica*, 2011, 47(1): 1–6.

(编辑 龙怀中)