

文章编号: 1004-0609(2006)06-0982-07

形变热处理对用微量 Cr 合金化的 Cu-Zn 合金组织性能的影响^①

戴姣燕, 尹志民, 宋练鹏, 张生龙, 李 雪, 孙 伟

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 用中频熔炼-半连续铸锭技术制备了一种成分为 Cu-2Zn-0.6Cr 的合金, 铸锭经热挤压成 28 mm × 8 mm 的条材并进行在线水淬, 之后对条材分别实施时效和冷拉变形-时效两种处理, 冷拉变形量为 35%。测试了合金的拉伸力学性能和电学性能, 用金相、X 射线衍射和电子显微分析研究了不同处理态合金的微观组织结构及其变化。研究表明: 研究合金有很强的时效强化效应和优良的中温特性; 时效前的预冷变形可以显著提高合金的强度, 强度增量达到 130 MPa; 这种合金最佳的形变热处理工艺为在线固溶-35%冷拉变形-450 ℃下时效 4 h, 在此条件下合金抗拉强度和屈服强度分别达到 467 MPa 和 390 MPa, 延伸率和电导率分别达到 20.8% 和 64.5% IACS。显微组织结构分析结果表明, 形变热处理状态的合金力学性能和电学性能由时效过程中的回复-再结晶和时效析出两个过程控制, 合金的高强度主要来源于预冷变形引起的亚结构强化和 Cr 粒子的析出强化。

关键词: 铜合金; Cr 合金化; 形变热处理; 组织; 力学性能

中图分类号: TG 146.1; TG 146.3

文献标识码: A

Effects of thermomechanical heat treatment processing on microstructures and properties of Cu-Zn alloy by minor Cr alloying

DAI Jiao-yan, YIN Zhi-min, SONG Lian-peng, ZHANG Sheng-long, LI Xue, SUN Wei

(School of Materials Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: An Cu-2Zn-0.6Cr alloy was prepared using intermediate frequency melting and semi-continuous casting. The ingots were extruded into bands with dimension of 28 mm × 8 mm which were then immediately immersed into water. The extrusion ratio was 15:1. After extrusion, the bands were 35% cold-drawn and then aged under different conditions. The effects of aging temperature and time on mechanical and electrical properties of the alloy, which were processed using solution-aging and solution-35% cold drawing-aging, respectively, were studied. The results show that, firstly, the alloy has strong aging strengthening effect and good performance at intermediate temperature; secondly, cold-drawing prior to aging can significantly increase the strength of the alloy; thirdly, the optimum treatment is proved to be solution treatment followed by 35% cold-drawing and then aged at 450 ℃ for 4 h, under which the tensile strength, yield strength, elongation and electrical conductivity of 467 MPa, 390 MPa, 20.8% and 64.5% IACS, respectively, were obtained. It is shown that the properties of the alloy are controlled by reversion-recrystallization and precipitation during the aging process. Substructure strengthening due to cold-drawing deformation and precipitation strengthening by the Cr particles precipitation are responsible for the high strength of the studied alloy.

Key words: Cu-Zn alloys; Cr alloying; thermomechanical heat treatment; microstructures; mechanical properties

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371106); 中南大学博士生创新基金资助项目

收稿日期: 2005-09-06; 修订日期: 2006-03-06

通讯作者: 尹志民, 教授; 电话: 0731-8830262; E-mail: yinzgm@mail.csu.edu.cn

微量 Cr、Zr 和稀土添加到 Cu 中可以显著提高铜和铜合金的强度和耐热性, 用微量铬、锆和稀土微合金化的铜合金在在电工、电子、电机行业有广泛用途^[1~3]。微合金化的高强导电铜合金引起了国内外广泛关注, 相继展开了许多研究和应用^[4~6]。材料制备过程中, 形变热处理对这类合金组织和性能有很大的影响, 是提高这类合金性能的有效途径, 热处理工艺对 Cu-Cr 合金组织与性能的影响已有许多报道^[7~9]。谢春生等^[9]对电极用 CrZrCuRe 合金的研究表明, 铜中加入微量元素 Ce、Cr 和 Zr 后, 合金导电率和软化温度显著升高, 经 50%~60% 的冷变形及 450~480 °C 时效处理, 合金的硬度大于 120 HV, 导电率大于 60% IACS。苏娟华等^[10]研究了时效条件对引线框架材料用 Cu-Cr-Sn-Zn 合金的组织性能影响, 得出最佳时效工艺条件为 450 °C 时效 3~6 h, 在此条件下, 合金硬度达 120 HV, 导电率可达到 70% IACS, 研究认为细小弥散有序的 Cr 析出相使合金具有较高的硬度, 大量共格弥散的 Cr 析出相是合金时效强化的重要因素。Cu-Zr-Cr 合金是作者在 Cu-Zn 合金基础上添加微量 Cr 等的新合金^[11], 添加微量 Cr 的目的是要在提高合金的室温力学性能的同时提高合金的中温强度, 使这种合金在 350 °C 下具有高强度和高的导电性, 此类合金的详细研究工作在国内还未见报道。本文作者研究了形变热处理工艺对这种合金组织与性能的影响, 旨在为这类合金的加工和热处理工艺优化提供实验依据。

1 实验

研究合金的成分为 Cu-2Zr-0.6Cr, 中频感应熔炼之后半连续激冷铸造铸成 d 145 mm 的铸锭。铸锭锯切成 220 mm 长的圆锭, 950 °C 加热后在 800 t 卧式挤压机上进行挤压并在线水淬, 挤压比为 15:1, 挤压材尺寸为 8 mm × 36 mm。为了研究形变热处理工艺对合金组织和性能的影响, 一部分挤压材在 10 t 拉床上再冷拉成 6 mm × 30 mm 的条材, 冷拉变形量为 35%。

研究了时效工艺对挤压条材和冷拉变形条材组织和性能的影响。时效温度范围为 350~550 °C。参照前期工作的研究成果^[11, 12], 时效时间先定为 4 h。时效温度优化后, 在优化的时效温度下对时效时间做进一步的优化, 时间为 0~6 h, 时效后空冷。条材室温和高温力学性能样品沿纵向截取, 样品尺寸及加工按国标进行, 标距长 50 mm, 试样拉伸速

度为 2 mm/min。样品的常温力学性能和中温力学性能分别在 CSS-44100 万能电子拉伸试验机和 8032 高温拉伸试验机上进行, 常温力学性能的测试温度为室温, 中温力学性能测试的温度为 200~350 °C。用 7501 型涡流导电仪测试电导率, 金相样品磨面取自条材纵向截面, 研磨抛光后用重铬酸钾-盐酸溶液侵蚀, 之后在 MET-1 显微镜上观察分析样品再结晶的情况, 采用 D-max 2500X 射线衍射仪和 Tecnai G2 20 S-TWIN 分析电镜对形变热处理过程中合金的微观组织结构及其变化进行观察和分析。

2 实验结果

2.1 固溶-时效处理和固溶-冷拉-时效处理条件下合金的力学性能和电学性能

挤压后在线固溶-时效和挤压后在线固溶-35%冷拉变形-时效两种工艺处理条件下合金的力学性能和电学性能见表 1 和表 2。

表 1 和表 2 的结果表明, 挤压后在线固溶-时效工艺处理的合金 370 °C 以下时效时, 合金的抗拉强度和屈服强度上升缓慢; 370 °C 以上时效时, 合金的抗拉强度和屈服强度迅速上升, 470 °C 达到峰值, 合金表现出明显的时效强化效应, 此后, 合金的抗拉强度和屈服强度随温度升高而下降。电导率的变化则不同, 随时效温度升高而单调上升。挤压后在线固溶-冷拉变形-时效处理的合金 330 °C 以下时效时, 合金的抗拉强度和屈服强度下降, 在 330 °C 以上时效时, 合金的抗拉强度和屈服强度迅速提高, 450 °C 时合金的抗拉强度和屈服强度最高, 此后, 随时效温度升高, 合金的抗拉强度和屈服强度又迅速下降。综合合金的力学性能和电学性能, 450 °C 是比较好的时效温度。在这个温度下时效, 合金的抗拉强度和屈服强度随时效时间延长先升后降, 时效 4 h 强度达到峰值; 而合金的电导率随时效温度升高和时效时间的延长而持续升高。

综上所述, 研究合金最佳的形变热处理工艺是: 挤压后在线固溶-35%冷拉变形-450 °C 时效 4 h。在此条件下, 合金的抗拉强度、屈服强度和延伸率分别达到 467 MPa、390 MPa 和 20.8%, 相对电导率为 64.5% IACS。与通常的固溶-时效处理工艺相比, 相同时效工艺下固溶-冷拉变形-时效处理合金的抗拉强度和屈服强度比常规固溶-时效处理合金分别高 134 MPa 和 188 MPa, 显示出预冷变形能显著提高合金的强度, 而延伸率和电导率仍分别

表 1 时效温度对两种工艺处理条件下合金的室温力学性能的影响(时效时间为 4 h)

Table 1 Effect of aging temperature on properties of studied alloy under two processing conditions (aging time 4 h)

Aging temperature/ °C	Solution aging				Solution 35% cold drawing aging			
	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ_5 / %	κ_f / % IACS	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ_5 / %	κ_f / % IACS
20	215	123	39.5	42.9	341	339	14.8	42.0
350	234	130	37.0	44.9	323	291	17.2	44.5
370	237	130	35.1	48.8	334	301	18.0	48.2
390	260	141	34.7	52.2	336	305	18.3	52.0
410	297	138	33.0	61.8	356	311	19.3	61.0
430	317	150	31.5	63.4	388	329	21.2	63.0
450	333	202	27.5	64.6	467	390	20.8	64.5
470	357	223	23.5	65.3	458	384	23.2	65.0
490	355	220	25.0	65.6	449	373	25.0	65.6
510	315	190	27.7	66.1	394	350	27.1	66.2
530	310	180	28	66.3	380	330	27.5	66.5
550	291	174	29	66.5	335	307	28.0	66.8

表 2 时效时间对两种工艺处理条件下合金室温力学性能的影响(时效温度为 450 °C)

Table 2 Effect of aging time on properties of studied alloy under two processing conditions (aging at 450 °C)

Aging time/ h	Solution aging				Solution 35% cold drawing aging			
	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ_5 / %	κ_f / % IACS	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ_5 / %	κ_f / % IACS
1	258	146	34.5	63.0	375	312	23.3	62.7
2	284	151	31.0	63.8	423	352	23.0	63.6
3	310	153	29.4	64.7	448	368	22.0	64.3
4	333	156	27.5	64.6	467	390	20.8	64.5
5	329	154	27.2	66.0	455	369	22.6	65.8
6	322	153	26.7	66.5	454	369	24.1	66.3
8	320	152	26.7	67.0	455	376	24.9	66.8
10	319	152	27.1	67.4	451	373	22.0	67.3

保持在 20.8% 和 64.5% IACS 的高水平。

到 23% ~ 48%，而电导率则变化不大，这种新合金优良的中温特性拓宽了高强导电铜合金的应用范围。

2.2 合金的中温强度

挤压后在线固溶-35%冷拉变形-450 °C时效 4 h 工艺条件下的 Cu-Zn-Cr 合金在 250、280、300、320 和 350 °C保温 10 min 条件下的短时中温拉伸力学性能见表 3。作为比较，表中列出相同锌含量的 Cu-Zn 合金相同实验条件下的短时中温拉伸力学性能。

表 3 的结果表明，在 Cu-Zn 合金基础上添加微量铬的 Cu-Zn-Cr 新合金短时中温强度有了明显的提高，在 200~350 °C实验温度范围内，强度增幅达

2.3 不同处理态合金的显微组织结构及其变化

挤压后在线固溶-时效和挤压后在线固溶-35%冷拉变形-时效两种工艺处理条件下典型处理态合金的显微组织如图 1 和 2 所示。X 射线衍射物相分析结果如图 3 所示。

上述结果表明，挤压后在线固溶-450 °C时效 4 h 的金相组织为等轴晶粒组织(见图 1(a))，基体上还有一些较粗大的未溶相。图像衬度和微区成分

表 3 研究合金的短时中温拉伸力学性能

Table 3 Tensile mechanical properties of studied alloy at different temperatures

Test temperature/ °C	Cu-Zn			Cu-Zn-Cr		
	σ_b / MPa	δ_5 / %	K_t / % ACS	σ_b / MPa	δ_5 / %	K_t / % ACS
20	467	20.8	64.5	352	19.8	68
250	334	11.1	52.0	270	16.8	54.1
280	323	11.0	50.7	256	14.0	52.8
300	295	10.5	49.9	240	11.0	51.9
320	289	9.4	49.1	212	9.6	51.0
350	275	9.6	48.0	186	9.2	49.8

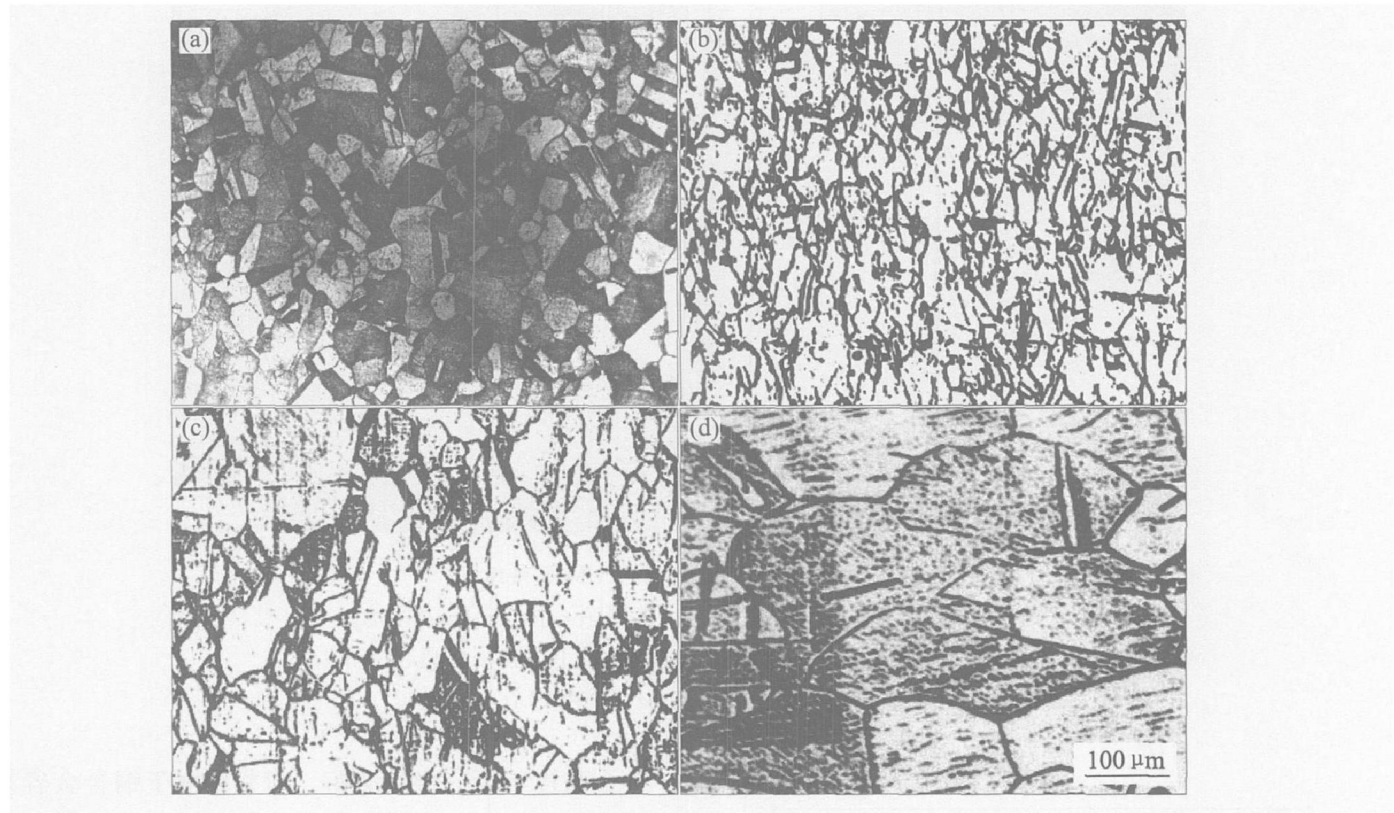


图 1 不同处理态合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of different treated alloys

(a) —Extruded; (b) —Cold-drawing; (c) —Extrusion, aged at 390 °C for 4 h;

(d) —Cold-drawing, aged at 450 °C for 4 h

分析结果表明, 未溶相是没有完全固溶的微米级 Cr 粒子(图 2(a)); 挤压后在线固溶- 450 °C 时效 4 h 的合金基体上有球形粒子的析出。冷拉后挤压材晶粒沿拉伸方向拉长(图 1(b)), 透射电镜下可见冷拉合金晶粒内有大量位错缠结(图 2(c))。冷拉条材经 390~ 550 °C 时效后, 合金的金相组织发生了明显的再结晶和晶粒长大, 与此同时, 铜基固溶体基体中析出了大量的粒度为 15~ 30 nm 的球形粒子, 如图 2(d) 所示。电子衍射物相分析和 X 射线衍射物相分析结果表明(见图 3), 这些粒子为单质 Cr

粒子。

3 分析与讨论

3.1 固溶-时效处理工艺条件下合金的组织与性能

挤压在线淬火条件下, 挤压材出口处在线水淬温度为 940 °C, 这个温度远高于合金的再结晶温度, 也高于合金的固溶温度。因此, 挤压材在线水淬后得到的金相组织是完全的再结晶等轴晶粒组织和过饱和的固溶体(见图 1(a) 和图 2(a)), 固溶态

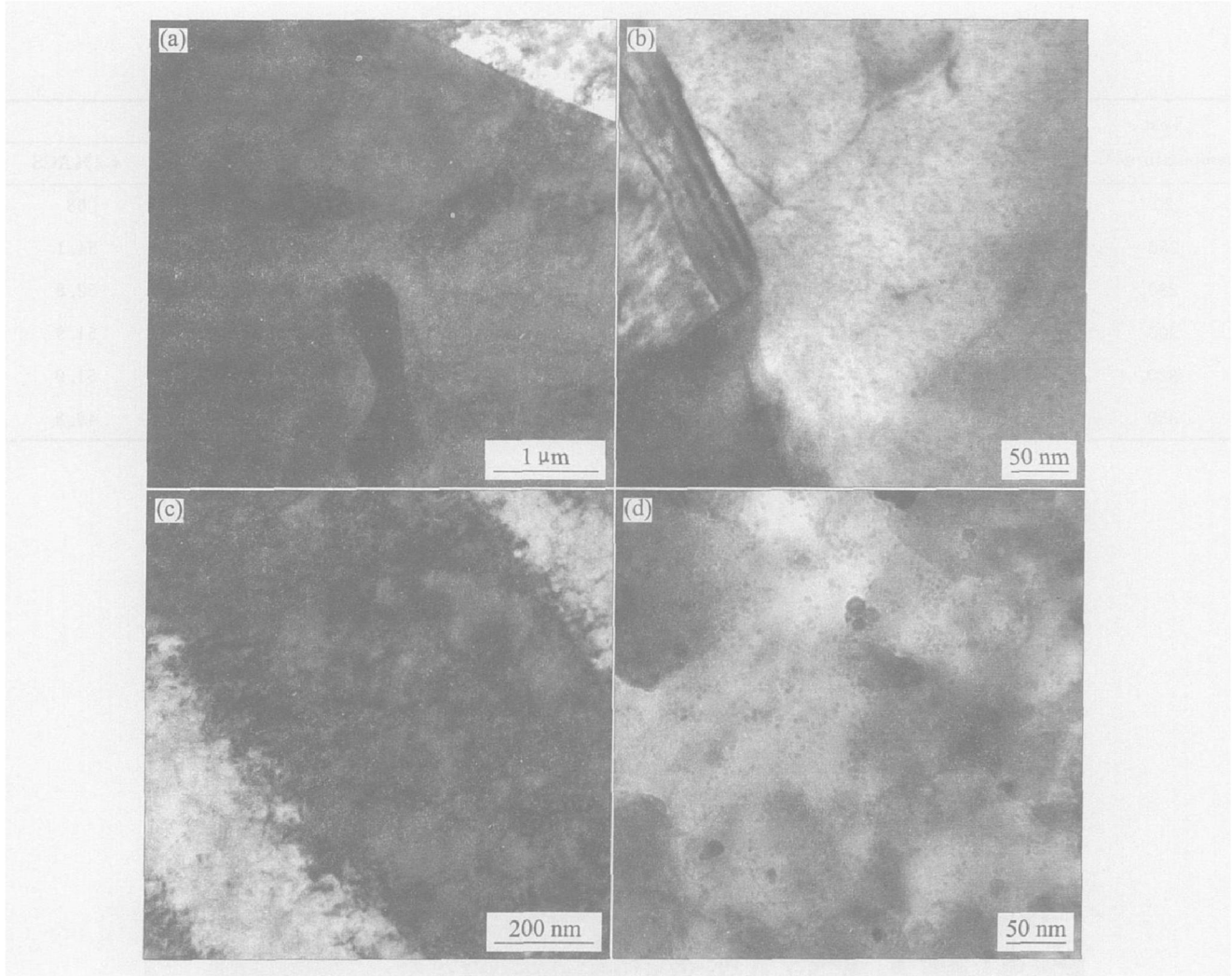


图 2 不同处理态合金的 TEM 显微组织

Fig. 2 TEM morphologies of different treated alloys

(a) —Extruded; (b) —Aged at 450 °C for 4 h; (c) —Cold-drawing;
(d) —Cold-drawing, aged at 450 °C for 4 h

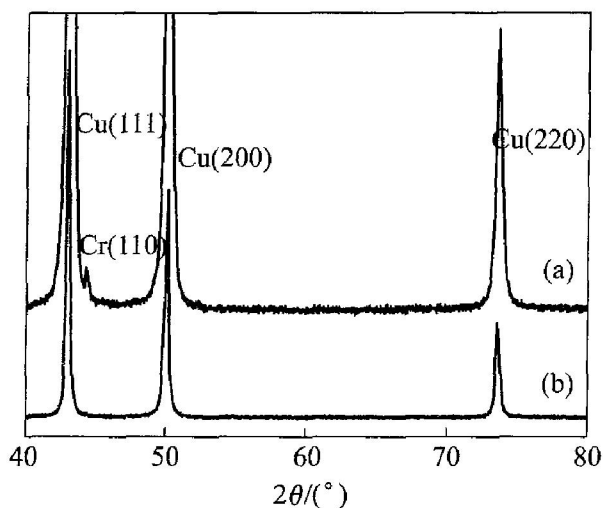


图 3 450 °C/4 h 时效处理态(a) 和固溶处理态(b) 的合金的 X-射线衍射物相分析

Fig. 3 XRD patterns of alloys aged at 450 °C for 4 h(a) and solution-aged(b)

合金强度较低, 塑性较好。但是, 由于铜合金容易氧化, 现场工艺上挤压前的加热采用的是中频感应快速加热, 连续加热的时间大约只要 10 min, 因此从图 2(a) 可以看到, 还有极少数铸态下析出的微米级的 Cr 粒子还没有完全固溶。挤压材在线水淬后时效后, 由于室温下 Cr 在 Cu 中的溶解度只有 0.002%, 因此, 时效过程中, 含 Cr 的过饱和固溶体在一定的温度下会发生分解析出纳米级的 Cr 粒子。透射电镜分析表明: 390 °C 以上时效, 固溶体基体上才会见到明显的析出物; 450 °C 时效 4 h, 固溶体基体上析出物的尺寸为 10 nm 左右, 析出物密度最大(见图 2(b)); 时效温度升高和时效时间延长时, 析出物粗化, 析出物密度也下降。合金的强度理论^[13]指出, 非共格弥散 Cr 粒子的析出会显著强化固溶体基体, 使合金的硬度、强度上升, 延展性则有所降低。强度理论还指出, 析出强化的效果与析出物的特性密切相关。随时效温度升高和时

效时间延长,析出粒子粗化,合金的硬度和强度会随之下降。所以,合金的力学性能随时效温度和时效时间的变化表现为表 1 和表 2 所示的关系。与此同时,时效过程中基体固溶程度降低,溶质原子造成的晶格畸变对电子的散射将减弱,合金的电导率持续上升(见表 1 和表 2)。

3.2 预冷变形对合金组织和性能的影响

合金挤压后在线水淬,随后冷变形、人工时效,这是典型的形变热处理工艺。在线水淬得到过饱和固溶体,这种过饱和固溶体由于合金元素 Zn 含量和 Cr 含量都比较低,合金性软,容易加工变形。加工变形过程中在铜基固溶体中会形成大量的形变位错(见图 2(c))。冷加工后时效过程中合金显微组织结构和性能会发生两个方面的变化。一方面,预冷变形过程中形成的位错组态在热激活下运动,依据时效温度和时间不同会依次发生回复、再结晶和晶粒长大(见图 1(c) 和 (d))。与此同时,合金的硬度、强度随之下降,延性升高;基体点阵畸变引起的电子散射现象也随之减弱,电导率随之上升^[14, 15]。另一方面,如上所述,时效过程中过饱和固溶体会发生分解析出 Cr 粒子,合金的硬度、强度上升,延性则有所降低,而合金的电导率也随之提高。

综上所述,预冷变形后时效态的合金力学性能由再结晶软化和时效析出强化两个过程控制。450 °C 以下时效,时效时间在 4 h 以内,析出强化大于再结晶软化,合金强度单调上升;温度在 450 °C 以上,时间在 4 h 以后,合金发生明显的再结晶,基体再结晶软化大于析出强化,合金的强度明显下降(见表 1 和表 2)。时效过程中合金的电学性能也由上述两个过程控制:一是再结晶软化导致基体点阵对电子散射作用减弱,合金的电导率会升高;二是析出粒子的存在,对电子会产生附加散射,电导率会降低。此外,Cr 粒子的析出降低了基体的固溶程度,基体对电子的散射将减弱,基体电导率会回升。再结晶、Cr 粒子的析出和基体的固溶程度的降低这几个过程对合金电导率的综合影响见表 1 和表 2。可以看出,挤压在线水淬—35%冷拉变形—450 °C 时效 4 h 是合金获得最佳力学性能和电学性能的形变热处理制度。

3.3 Cu-Zn-Cr 合金的中温特性

Cu-Zn 合金是一种含 Zn 的铜基固溶体合金,在 250~350 °C 中温范围内,合金的强化机制主要

为固溶强化。用微量 Cr 合金化的 Cu-Zn-Cr 合金则不同,在线固溶—35%冷拉—450 °C 时效 4 h 态合金的显微组织结构为铜基固溶体和非共格弥散 Cr 粒子析出相,合金的强化机制除固溶强化外,还有 Cr 粒子的析出强化。体心立方结构的 Cr 粒子在 250~350 °C 中温范围内非常稳定,因此,用微量 Cr 合金化的 Cu-Zn-Cr 新合金中温强度高。按照复相导电理论^[14],铜基固溶体和非共格弥散 Cr 粒子析出相这种复相合金的电导率主要由铜基固溶体电导率控制,因此,Cu-Zn-Cr 新合金在具有高强度的同时又有良好的导电性。

4 结论

1) 用微量 Cr 合金化的 Cu-Zn-Cr 合金有很强的时效强化效应,随时效温度升高和时效时间的延长,析出粒子粗化,合金的硬度和强度随之下降;合金的导电性则不同,随时效过程中固溶体溶质浓度的降低,合金的电导率持续上升。

2) 形变热处理能显著提高 Cu-Zn-Cr 合金的硬度和强度但不明显地降低合金的导电性。合金在线水淬后经 35% 预冷变形和 450 °C 时效 4 h,合金的抗拉强度、屈服强度和延伸率分别达到 467 MPa、390 MPa 和 20.8%,相对电导率为 64.5% IACS。

3) 与不含 Cr 的 Cu-Zn 合金相比,用微量 Cr 合金化的 Cu-Zn-Cr 合金有较高的中温强度。

4) 形变热处理状态的合金的力学性能由再结晶软化和时效析出强化两个过程控制,合金的高强度主要来源于预冷变形和时效过程中引起的亚结构强化和微量 Cr 引起的 Cr 粒子析出强化。

REFERENCES

- [1] Ahn E C, YU Jin, Park I S. Effects of heat treatment at 350 °C on the adhesion of Cu-Cr alloy films to polyimide[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 1945 - 1955.
- [2] Zeng K J, Hamalainen M, Lilius K. Phase relationships in Cu-rich corner of the Cu-Cr-Zr phase diagram[J]. Scripta Metall Mater, 1995, 32(12): 2009.
- [3] 田荣璋. 铜及铜合金材料手册[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002.
TIAN Yong-zhang. Copper and Copper Alloys[M]. Changsha: Central South University Press, 2002.
- [4] Liu P, Kang B X. Interaction of precipitation and recrystallization in rapidly solidified Cu-Cr-Zr-Mg alloy

- [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 1999, 3: 273.
- [5] Correia J B, Davies H A, Sellars C M. Strengthening in rapidly solidified age hardened Cu-Cr and Cu-Cr-Zr alloys[J]. *Acta Materialia*, 1997, 45(1): 177-190.
- [6] Luo C P, Dahmen U, Westmacott K H, et al. Precipitation in dilute Cu-Cr alloy: the effect of phosphorus impurities and aging procedure[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, 26: 649-654.
- [7] JIN Y, ADACHI K. Ageing characteristics of Cu-Cr in situ composite[J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33: 1333-1341.
- [8] Weatherly G C, Humble P, Borland D. Precipitation in a Cu-0.55% Cr alloy[J]. *Acta Metallurgica*, 1979, 27: 1815-1828.
- [9] 谢春生, 周健, 任合, 等. 稀土铬锆铜合金强化工艺研究[J]. *金属热处理*, 2001, 6: 12-14.
XIE Chun-sheng, ZHOU Jian, REN He, et al. Study on strengthening process of Cr-Zr-Cu-RE alloy[J]. *Metal Heat Treatment*, 2001, 6: 12-14.
- [10] 苏娟华, 董企铭, 刘平, 等. 引线框架 Cu-Cr-Sr-Zn 合金时效组织与性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2004, 12(1): 201-204.
SU Juan-hua, DONG Qiming, LIU Ping, et al. Study of aging precipitation in a Cu-Cr-Sr-Zn alloy[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2004, 12(1): 201-204.
- [11] 尹志民, 汪明朴, 李进泽, 等. 高速列车用大功率异步牵引电动机导条和护环[P]. CN99101984. 1999.
YIN Zhimin, WANG Ming-pu, LI Jinzhe, et al. Conducting Bar and Shroud Ring of Superpower Asynchronous Traction Motor for High Speed Train[P]. CN99101984. 1999.
- [12] 张生龙. Cu-Cr-Zr 和 Cu-Zr-Cr-Zr 合金时效特性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
ZHANG Sheng-long. Aging Properties Study of Cu-Cr-Zr and Cu-Zr-Cr-Zr Alloy[D]. Changsha: Central South University, 2002.
- [13] West E G. 铜和铜合金[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987.
West E G. Copper and Its Alloys[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987.
- [14] Gorelik S S. 金属和合金的再结晶[M]. 北京: 机械工业出版社, 1985. 369-390.
Gorelik S S. Recrystallization of Metal and Alloy[M]. Beijing: China Machine Industry Press, 1985. 369-390.
- [15] 田蔚, 李秀臣, 刘正堂, 等. 合金的物理性能[M]. 北京: 航空工业出版社, 1994. 36.
TIAN Shi, LI Xiuchen, LIU Zhengtang, et al. Physical Property of Metals[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 1994. 36.

(编辑 何学锋)