

[文章编号] 1004-0609(2002)01-0145-06

Cu-17.0Zn-xCr合金形变热处理^①

曹玲飞, 汪明朴, 李周, 王艳辉, 尹志民

(中南大学材料科学与工程系, 长沙410083)

[摘要] 制备了 Cu-17.0Zn, Cu-17.0Zn-0.15Cr, Cu-17.0Zn-0.35Cr, Cu-17.0Zn-0.50Cr 4种合金(质量分数, %), 通过合金硬度、电阻率测定和显微组织观察, 对 Cu-17.0Zn-xCr 合金形变热处理进行了研究。结果表明: 微量 Cr 能提高 Cu-Zn 合金硬度和再结晶温度, Cr 对合金性能的影响是通过沉淀强化来实现的, 快速热轧淬火具有保留加工强化的效果, 形变热处理还产生了组织强化。

[关键词] Cu-Zn-Cr 合金; 形变热处理; 沉淀强化; 再结晶

[中图分类号] TG 146

[文献标识码] A

随着轨道交通和高速铁路的发展, 对其牵引动力一异步牵引电动机的要求越来越高, 由于异步牵引电动机转速高、工作温度高, 其导电材料需要足够的高温强度和一定的电阻率^[1, 2]。Cu-Cr 合金具有较好的耐高温强度和优良的导电性。高温下 Cr 在 α -Cu 基体中有一定的固溶度, 温度下降 Cr 固溶度急剧减少, 以细小的粒子沉淀, 高度弥散地分布于 α -Cu 基体中, 强化基体, 阻碍再结晶, 因此 Cu-Cr 合金有较高的再结晶及软化温度, 多用于制造室温及高温下的导电耐磨零件^[3, 4], 但其电阻率往往难以满足电机设计的需要。Cu-Zn 合金在一定成分范围内为单相 α 固溶体, 且电阻率可调, 不足之处是高温强度较差。但 Cu-Zn 合金具有与 Cu 相同的面心立方晶格, 预计在 Cu-Zn 合金中加 Cr 应有 Cu-Cr 合金类似的效果, 但这方面的研究国内外均少见报导。利用在 Cu 中有较大固溶度的 Zn 对合金电阻率的调整效应和 Zn 本身的固溶强化效果^[5], 以及 Cr 粒子的沉淀强化和提高耐热性的作用, 可望开发新型铜合金, 满足高速列车异步牵引电动机导电材料必须具备高温强度高、电阻率适当的要求。作者根据上述设想, 制备了4种不同 Cr 含量的 Cu-Zn-Cr 合金, 并对其形变热处理进行了研究。

1 合金制备与实验方法

实验合金 Cu-17.0Zn-xCr (质量分数, %, Cr 含量分别为 1[#]: 0, 2[#]: 0.15, 3[#]: 0.35, 4[#]:

0.50) 经半连铸制成锭坯, 机加工剥去外皮, 并切割成 80 mm × 60 mm 矩形锭, 加热到热轧温度(如 960 °C)开轧, 经多道次轧制后于 650 °C 终轧, 终轧尺寸为 35 mm × 10 mm, 从出炉到终轧约 2 min, 整个轧制过程中不断喷水, 且终轧后水冷, 以获取变形加淬火的效应。时效(550 °C 以下)和退火(550 °C 以上)分别在 400, 425, 450, 475, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900 °C 温度下进行, 保温时间 1 h, 空冷。然后测定各状态下硬度值、电阻率。金相观察在 Neophot-21 金相显微镜下进行, Cr 粒子形态及分布研究在 H-800 透射电镜下进行。

2 实验结果

2.1 Cr 含量对 Cu-17.0Zn-xCr 合金硬度的影响

图 1 示出了不同 Cr 含量的实验合金经 930 °C 热轧后硬度与时效(或退火)温度的关系(时间 1 h)。可见, 就热轧态而言, 随 Cr 含量的增加, 合金硬度是增大的, 这说明, 微量的 Cr 确有强化 Cu-Zn 合金的效果。值得注意的是, 无 Cr 的 Cu-Zn 合金, 在实验所述的快速热轧淬火条件下, 也获得了很高的硬度(HB=108), 这表明本研究采用的快速热轧淬火工艺具有保留加工强化的效果。随着时效(或退火)温度升高, 无 Cr 的 Cu-Zn 合金硬度基本上呈单调下降的趋势, 表现出一般金属材料加工硬化的退火效应。随着 Cr 含量的增高, 合金硬度随时效(或退火)温度的升高而下降的趋势变缓, Cr 含量大于

① [基金项目] 国家科技部中小企业创新基金资助项目(00C26214300352)

[收稿日期] 2001-01-23; [修订日期] 2001-06-29

[作者简介] 曹玲飞(1977-), 女, 硕士研究生。

0.35%时,在400~500℃间出现了硬度比热轧淬火态升高的现象,表现出类似于Cu-Cr合金的时效强化效应。如硬度开始明显下降的时效(或退火)温度,在HB=100时对应于合金2#,3#和4#分别约为400,500和600℃。在此后更高的温度下,含Cr的Cu-Zn合金硬度一直高于无Cr的Cu-Zn合金,Cr含量愈高,硬度亦愈大。

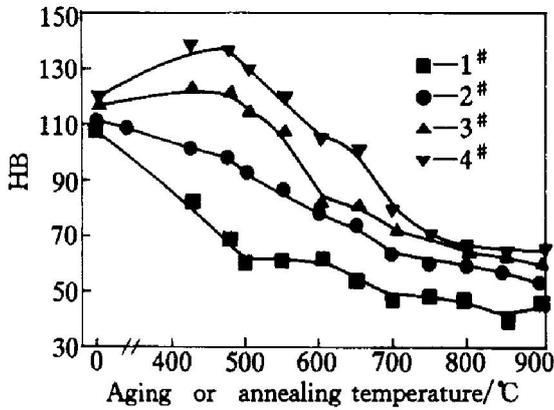


图1 不同Cr含量的Cu-17.0Zr-xCr经930℃热轧后硬度与时效(或退火)温度的关系(时间1h)

Fig.1 Relationship between hardness and aging (or annealing) temperature for Cu-17.0Zr-xCr with different amount of Cr after heat rolling at 930°C(1h)

2.2 不同热轧温度对Cu-17.0Zr-xCr合金硬度的影响

图2示出了Cu-17.0Zr-0.5Cr合金经不同温度热轧后硬度与时效(或退火)温度的关系(时间1h)。可见,热轧温度升高,合金热轧态硬度增加;随着时效(或退火)温度的升高,合金的硬度首先上升(出现了硬度比热轧淬火态升高现象),达到峰值后下降。不同热轧温度的合金硬度-温度关系曲线变化趋势相同,硬度最高位置出现在400~500℃间,且随着热轧温度的升高,峰值位置向较高时效温度移动。如仍以HB=100的时效(或退火)温度作为合金的软化温度,对应于900,930,960,975℃热轧,依次为510,600,640,640℃,特别是960℃与975℃热轧后合金在600℃时效时硬度仍与热轧态相当,这说明合金具有优良的抗高温软化能力。此后继续升温,合金硬度明显降低,700℃时约降至HB=70。

2.3 冷轧变形量对Cu-17.0Zr-xCr合金硬度的影响

图3示出了960℃热轧后Cu-17.0Zr-0.5Cr合金在不同冷轧变形量下硬度与时效(或退火)温度的

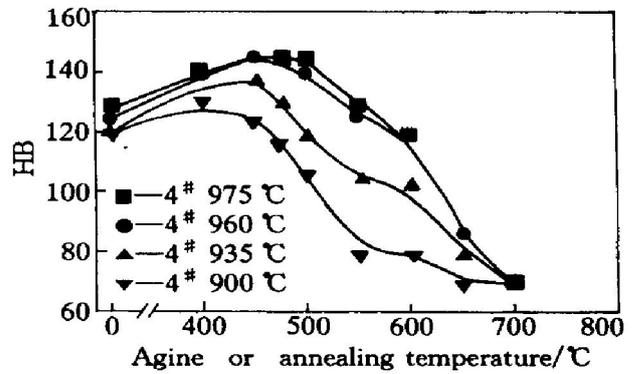


图2 Cu-17.0Zr-0.5Cr合金经不同温度热轧后硬度与时效(或退火)温度的关系(时间1h)

Fig.2 Relationship between hardness and aging (or annealing) temperature for Cu-17.0Zr-0.5Cr with different hot rolling temperature(time 1h)

关系(保温1h)。首先,就冷加工态而言,随变形量的增加,合金硬度是增大的;相对初始态(即冷轧变形量为0%)30%变形量合金相对硬度增幅最大,进一步加大变形量到50%相对硬度增幅变小,变形量为70%时相对增幅接近最大值。其次,初始态合金在400~500℃时效时硬度高于冷轧态;冷轧变形量为30%合金在400℃时效硬度略高于冷轧态;冷轧50%合金在400℃硬度已较冷轧态有所降低;而冷轧变形量为70%的合金在400℃时效时硬度陡降($\Delta HB = 159 - 121 = 38$)。这说明随冷变形量增大,时效(退火)过程加快,合金硬度下降速度加快,软化温度提前(降低)。同时可见,冷轧变形量为30%,50%,70%合金硬度基本呈单调下降趋势,与初始态合金具有明显的时效硬度峰值现象存

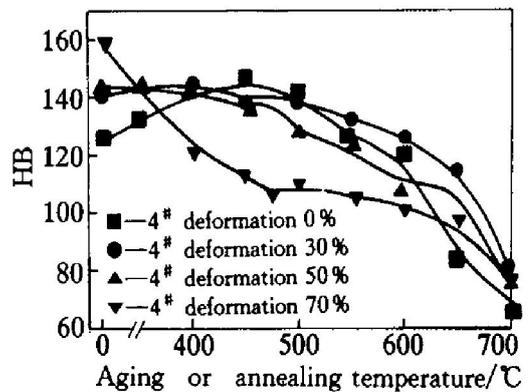


图3 960℃热轧后Cu-17.0Zr-0.5Cr合金在不同冷轧变形量下硬度与时效(或退火)温度的关系

Fig.3 Relationship between hardness and aging (or annealing) temperature for Cu-17.0Zr-0.5Cr with different cold rolling deformation after hot rolling at 960°C

在差异。

2.4 Cr 含量对 Cu-17.0Zn-xCr 合金电阻率的影响

图4示出了含Cr与不含Cr的Cu-Zn合金经930℃热轧后电阻率与时效(或退火)温度的关系(保温1h)。可见,就热轧态而言,Cu-Zn-Cr合金电阻率明显高于Cu-Zn合金,这说明快速热轧工艺能起到固溶淬火的作用,热轧后,Cr仍是以固溶方式存在于Cu-Zn合金中的。Cr的固溶造成了较大的点阵缺陷,电子散射几率增加,电阻率上升;随着时效(或退火)温度的升高,Cu-Zn合金电阻率比较稳定,而Cu-Zn-Cr合金电阻率在(400~500℃)区间陡降。考虑到电阻率回复阶段改变较大,再结晶过程中变化平缓,可以推断400℃时效时,Cu-Zn已发生再结晶而Cu-Zn-Cr尚处于回复阶段。这也说明Cr的添加的确提高了合金再结晶温度。在450~600℃时效温度区间Cu-Zn-Cr合金电阻率保持相对稳定,在650℃及以后则呈持续上升趋势。650℃以后电阻率增大的现象是因为Cr粒子高温下发生了回溶。值得注意的是,Cu-Zn-Cr合金在时效过程的电阻率稳定温区内亦未发生明显软化。因此在此温区进行热处理可同时获得提高强度与稳定电阻率的效果。

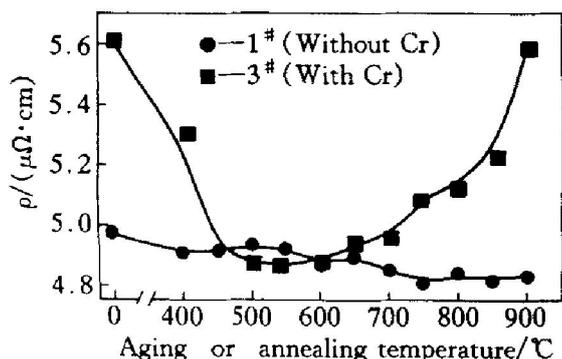


图4 含Cr与不含Cr的Cu-Zn合金经930℃热轧后电阻率与时效(或退火)温度的关系

Fig. 4 Relationship between electric resistance and aging (or annealing) temperature for Cu-Zn with Cr and without Cr after hot rolling at 930 °C

3 讨论

上述实验表明:微量Cr提高了Cu-Zn合金硬度和软化温度,使电阻率有较大变化且具有一时效相对稳定区;热轧温度的升高也可提高合金硬度;若在热轧淬火后继续冷轧,冷轧形变量对合金时效

也有较大的影响;同时合金还存在高温时效问题。这些现象发生的机理如何,尚需结合显微组织结构分析作进一步探讨。

图5示出了Cu-17.0Zn-0.5Cr合金经930℃热轧后时效(或退火)过程中典型的金相显微组织。可以看出:

1) 合金热轧态为明显的变形组织(图5(a)),这表明快速热轧淬火可以保留加工强化效果,微量Cr的加入能抑制热加工过程中的再结晶进程,反映为硬度-温度曲线上热轧态有很高的硬度。

2) 合金450℃时效后变形组织仍大量存在(图5(b)),高倍下观察到大量明显的滑移线,存在交滑移现象(图5(c))。这再次说明微量Cr的加入可有效抑制合金发生再结晶,提高了合金软化温度。

3) 合金550℃退火出现了部分再结晶组织(图5(d)),此时硬度稍有下降。

4) 合金700℃退火,再结晶已较明显(图5(e)),硬度有了较明显的下降。尽管700℃退火合金已发生再结晶但晶粒细小,表明Cr尚有阻碍晶粒长大的作用。

若合金热轧温度升高,即加工前固溶温度升高,Cr在Cu-Zn固溶体中的含量增加,过饱和程度大,时效时脱溶粒子就多,其阻碍再结晶作用更为明显使合金硬度升高。这就解释了合金硬度随热轧温度的升高而增加的实验现象。若继续冷轧,冷变形量大则贮能大,时效动力增大,在相同时效温度下合金易于过时效,故冷轧70%合金硬度在400℃时效时陡降。在此过程中,再结晶与Cr粒子析出、长大并存,两者的同时作用造成了不同形变量合金硬度变化的差异。

图6示出了透射电镜下观察到的Cu-17.0Zn-0.50Cr合金典型组织,可见:

1) 合金450℃时效时有大量粒状析出相(平均颗粒直径约为25nm),分布比较均匀(图6(a))。对其进行的电子衍射分析,在Cu的面心立方衍射斑点附近发现一些小斑(图6(b)),此为析出Cr粒子的衍射特征,这与Knight^[6~8]等人研究Cu-Cr合金时得到的结果一致。

2) 相同状态下,还发现析出粒子的周围有大量的位错缠结(图6(c)),这说明弥散析出的Cr粒子是通过阻碍位错运动来提高合金的强度的。

3) 合金加热到600℃时,析出的粒子为圆形,且有明显的聚集长大的过时效特征,平均颗粒直径约150nm(图6(d))。

Hall MG^[6,9,10]等人认为此过时效产物为bcc结

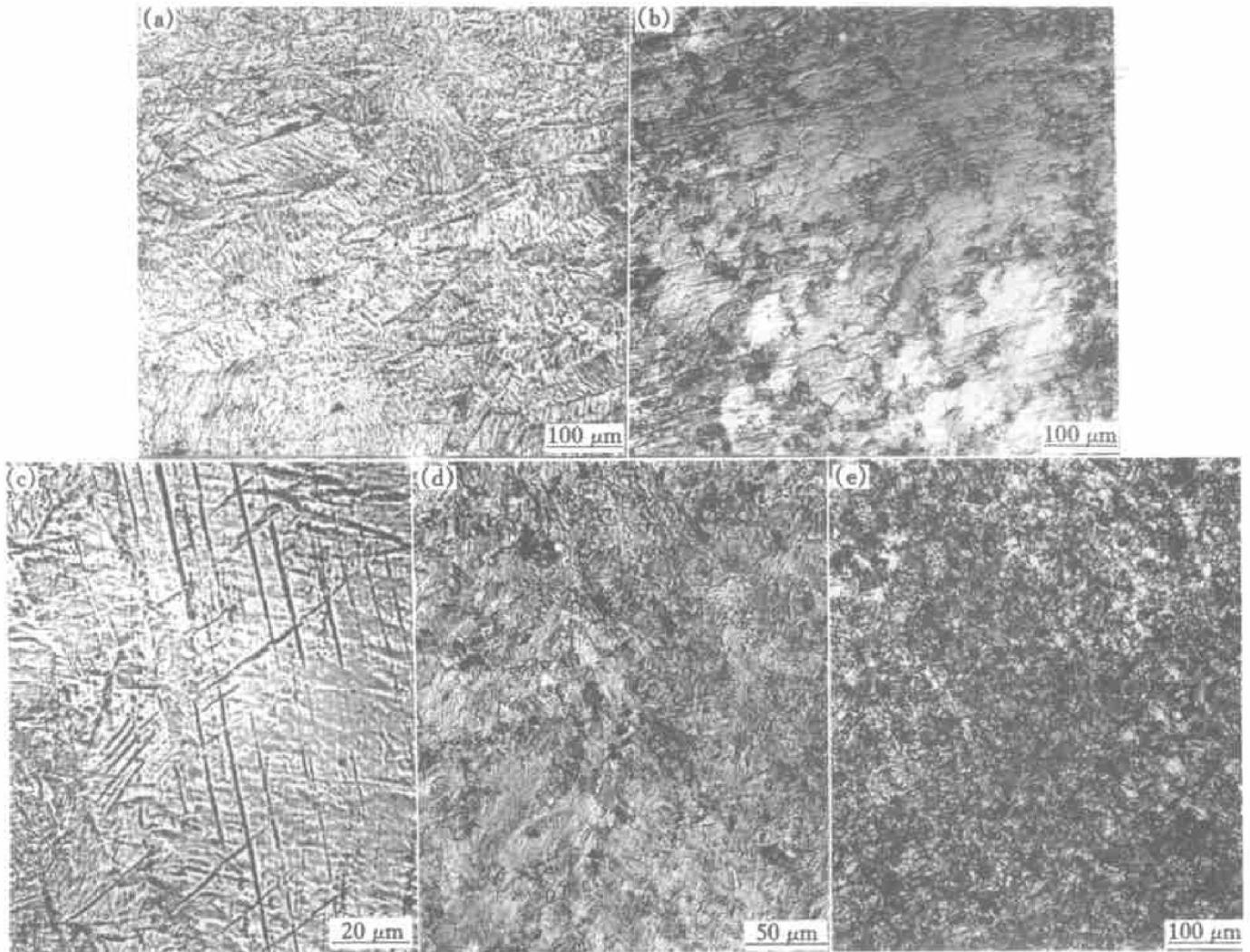


图5 Cu-17.0Zr-0.5Cr合金经930℃热轧后时效(或退火)过程中典型的金相显微组织

Fig. 5 Optical microstructures of Cu-17.0Zr-0.5Cr

(a) Hot rolling structure; (b) -450 °C, 1 h; (c) -450 °C, 1 h; (d) -550 °C, 1 h; (e) -700 °C, 1 h

构。由于 Cu, Zn, Cr 原子半径差较小(Cu= 25.56 nm, Zn= 26.65 nm, Cr= 24.98 nm)^[11], 所以生成的脱溶相应变能不大且将力图使界面能减小而成球状, 即图示的圆形 Cr 粒子析出强化相。按照 Orowan 模型, 切应力增量 $\Delta\tau = kf^{1/2}R^{-1}$, 式中 k 为定值, f 为析出相体积分数, R 为析出物半径, 说明 $\Delta\tau$ 与 $f^{1/2}$ 成正比, 与 R 成反比, 析出物半径愈大, $\Delta\tau$ 则愈小, 这就解释了合金高温过时效时硬度下降的原因。同时, 电镜下尚可看到部分细小 Cr 粒子。大小粒子作用的叠加使得析出的 Cr 粒子尺寸粗化时仍能保留部分时效强化的效果, 这样合金即使在过时效状态下也具有比无 Cr 的 Cu-Zn 合金高的强度。

合金的电阻率变化可根据关系式 $\rho = \rho_0 + \rho_{固溶} + \rho_{沉淀} + \rho_{缺陷}$ 来解释, 其中 $\rho_{固溶}$ 是控制因素^[12], 热处理将对后面三项产生影响。总的说来, Cu-Zr-Cr 合金在时效初期产生大量脱溶 Cr 质点, $\rho_{固溶}$ 迅

速降低为主要因素, 导致合金电阻率在 400~ 450 °C 陡降。随着时效温度升高, Cr 粒子析出量进一步增加, 且先前析出的粒子有所长大, $\rho_{固溶}$ 仍进一步降低, 而 $\rho_{沉淀} + \rho_{缺陷}$ 进一步增加, 两者作用大致持平, 使合金导电性能在时效中出现一个稳定区。

4 结论

1) 微量 Cr 能提高 Cu-Zn 合金硬度和再结晶温度, Cr 对合金性能的影响是通过沉淀强化来实现的。

2) 快速热轧淬火工艺具有固溶淬火和保留加工强化的双重作用, 使热轧态合金具有较高的硬度和具有进一步时效强化的能力。

3) Cu-Zr-Cr 合金的性能可以通过改变时效温度进行调整, 在 450~ 600 °C 时效, 合金可获得强度高、电阻率适当且稳定的综合性能。

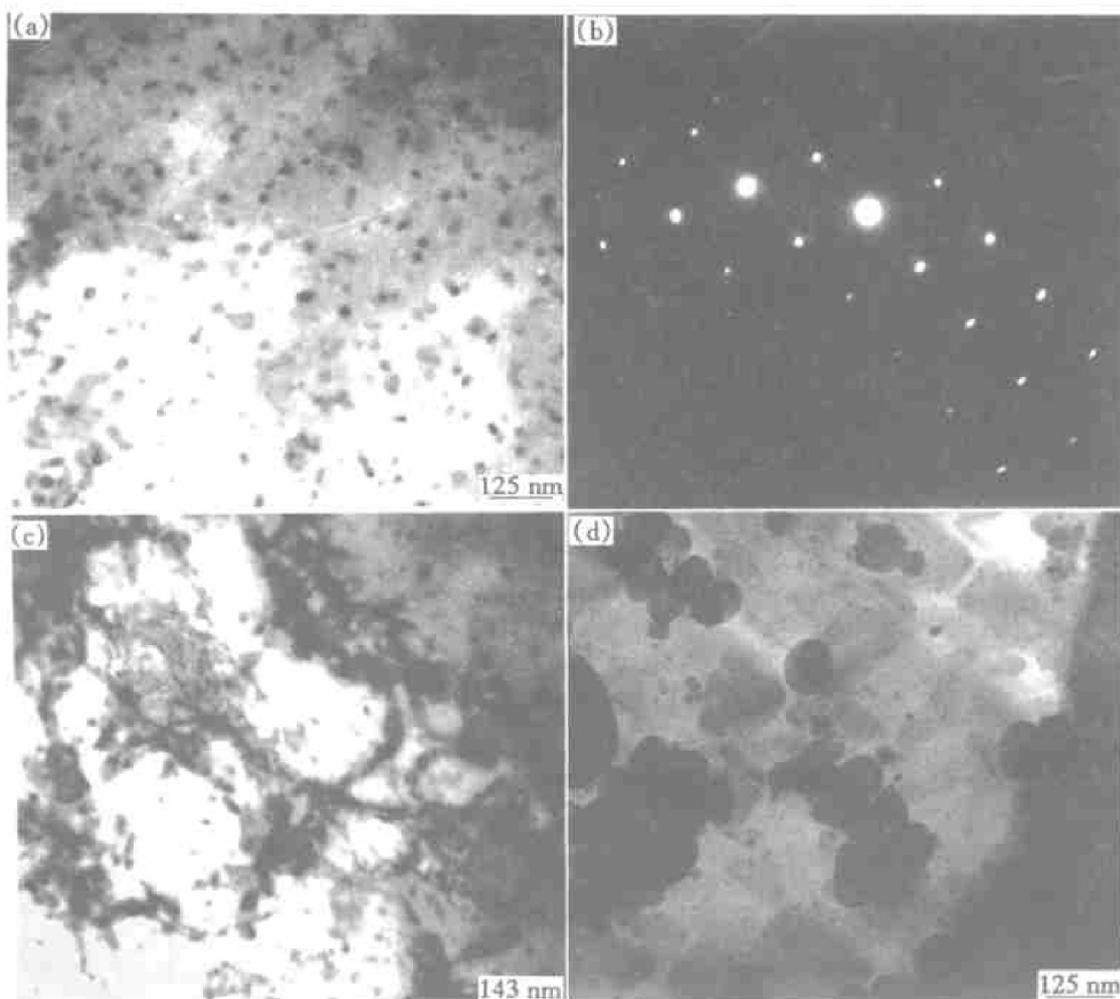


图 6 透射电镜下观察到的 Cu-17.0Zr-0.50Cr 合金典型组织

Fig. 6 TEM of Cu-17.0Zr-0.50Cr

(a) $-450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; (b) —Electron diffraction patterns of (a);
(c) $-450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h (another field of (a)); (d) $-600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h

4) Cu-Zr-Cr合金在高温下时效会产生过时效,此时 Cr 粒子聚集长大,合金发生软化。

5) 冷加工变形所贮存的能量,能加速 Cu-Zr-Cr合金的时效过程。

[REFERENCES]

- [1] 尹志民,高培庆,汪明朴,等. 高速列车用大功率异步牵引电动机铜合金导条和护环 [P]. 中国发明专利: CN99101884.91, 1999.
YIN Zhimin, GAO Peiqing, WANG Mingpu, et al. CN99101884.91, 1999.
- [2] 铃木,康文. 铁道车辆的高速化与新材料 [J]. 国外铁道车辆, 1994(6): 10.
LING Mu, KANG Wen. High speed and new material of rail truck [J]. Railroad Vehicle Abroad, 1994(6): 10.
- [3] 赵祖德,姚良均. 铜及铜合金材料手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1993.

ZHAO Zu-de, YAO Liang-jun. Manual of Copper and Copper Alloy Materials [M]. Beijing: Science Press, 1993.

- [4] Berge P M, Haupt G R. A new strength, high conductivity copper alloy wire [J]. Wire J Int, 1991(11): 62.
- [5] 罗丰华. 高速列车异步牵引电动机转子专用铜合金的研究 [D]. 长沙: 中南工业大学, 1999.
LUO Feng-hua. The copper alloys used for the asynchronous traction motor rotor of high speed train [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1999.
- [6] Dahmen U, Witcomb M J, Westmacott K H, et al. Morphology of Cr precipitates in an overaged Cu-0.3% Cr alloy [J]. Scripta Metallurgica, 1988(22): 1867.
- [7] Knights R W, Wilke P. Precipitation of chromium in copper and copper-nickel base alloys [J]. Metall Trans, 1973(4): 2389.

- [8] Luo C P, Dahmen V, Westmacott K H, et al. Morphology and crystallography of Cr precipitates in a Cu-0.33 wt% Cr alloy [J]. *Acta Metall Mater*, 1994, 6(42): 923.
- [9] Hall M G, Aaronson H I. The fine structure FCC/BCC boundary in a Cu-0.3% Cr alloy [J]. *Acta Metall*, 1986, 34(7): 1409.
- [10] 刘平, 康布熙. 快速凝固 Cu-Cr 合金时效析出的共格强化效应 [J]. *金属学报*, 1999(35): 6.
LIU Ping, KANG Bu-xi. Coherent strengthening of aging precipitation in rapid solidified Cu-Cr alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999(35): 6.
- [11] 魏全金. 材料电子显微分析 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
WEI Quan-jin. *Material Electronical Microstructure Analyse* [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1997.
- [12] 廖素三, 尹志民. 热处理对 Cu-Cr-Zr 合金力学性能和导电性能的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(5): 684.
LIAO Su-san, YIN Zhi-min. Effect of heat treatment on mechanical properties and electrical conductivity of Cu-Cr-Zr [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(5): 684.

Thermomechanical treatment of Cu-17.0Zn-xCr alloy

CAO Ling-fei, WANG Ming-pu, LI Zhou, WANG Yan-hui, YIN Zhi-min

(Department of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] The thermomechanical treatment of Cu-17.0Zn-xCr alloys was studied by means of hardness, specific resistance measurement and optical microstructure, TEM observation using four types of Cu-17.0Zn, Cu-17.0Zn-0.15Cr, Cu-17.0Zn-0.35Cr, Cu-17.0Zn-0.50Cr alloys. The results show that trace Cr can enhance Cu-Zn alloy hardness and recrystallized temperature in the way of precipitation hardening. Rapid heat rolling and quenching can hold the effects of working hardening, and thermomechanical treatment can develop structure hardening as well.

[Key words] Cu-Zn-Cr alloy; thermomechanical treatment; precipitation hardening; recrystallization

(编辑 朱忠国)