

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0012- 05

CuZn(Cr, Zr) 合金的热变形行为^①

罗丰华, 尹志民, 左铁镛

(中南工业大学 材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘 要: 制备了 CuZn 和 CuZnCrZr 两种合金, 用 Gleeble 1500 测定它们在恒温 and 恒速下的稳态变形抗力, 绘制成 $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$ 和 $\ln \sigma - 1/T$ 关系曲线, 从而确定合金的变形激活能 Q 和应力指数 n , 并观察了热变形组织。结果表明: 在 Cu13Zn 合金中加入 0.1% Zr 和 0.1% Cr, 对合金的动态再结晶有强烈抑制作用, 合金在 650~ 820 °C 之间热变形为不完全动态再结晶组织, 而 Cu13Zn 合金在 750~ 820 °C 之间为完全动态再结晶组织。与此相对应, CuZn 合金热变形激活能在 650~ 700 °C 温度段为 367 kJ/mol, 在 750~ 820 °C 温度段为 252 kJ/mol; 而 CuZnZrCr 合金始终保持为 366 kJ/mol。

关键词: 铜合金; 热变形激活能; 动态再结晶

中图分类号: TG111.7

文献标识码: A

近年来, CuCrZr 合金由于具有优良的耐热性、高强度、高导电性且作为 IC 引线框架用材得到广泛研究^[1~ 5]。众多文献表明 CuCrZr 合金高达 500 °C 的再结晶温度^[4, 5], 归功于 Zr, Cr 化合物的强化机制。作者曾在 CuZn 合金中添加 Zr, Cr 元素, 研制用于大功率牵引异步电动机转子的铜合金^[6], 这种铜合金要有适宜的恒定电阻率并且具有较高的耐热性^[7, 8]。本文主要通过热模拟实验, 对比 CuZn 合金和 CuZnZrCr 合金在热变形过程中的变形行为和再结晶行为, 确定 CuZnZrCr 合金的塑性流动方程。

1 材料制备与实验方法

1.1 材料制备

研究用合金的成分为 Cu13Zn, Cu13Zn 0.1Zr 0.1Cr。用 10 kg 中频感应炉熔炼制取。其中 Cu, Zn, Cr 都以纯金属形式配料, Zr 用 Cu-12Zr 中间合金配料。铸锭经 840 °C/12 h 的均匀化处理, 机加工成 $d 8 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 的热模拟压缩试样。

1.2 热模拟实验方法和组织观察

通过 Gleeble 1500 实验机自动控制系统在预设的温度和变形速率下进行恒温、恒应变速率的压缩实验。热模拟实验的升温速率为 200 °C/min, 保温时间为 3 min。变形过程中采用应变传感器(横向延伸计)测定压缩过程中的试样直径变化, 利用热模

拟实验机提供的硬件分析功能, 直接获得真应力-真应变($\sigma - \epsilon$) 曲线。实验方案如下。

变形温度(°C): 650, 700, 750, 820;

应变速率(s^{-1}): 5×10^{-2} , 1×10^{-1} , 5×10^{-1} , 1×10^0 , 5×10^0 ;

压下量为 60%, 热变形后迅速水冷, 以保留热变形组织。将部分快速水冷保留下来的热模拟实验样品沿纵截面、即压缩的方向切开, 用 NEOPHOT-21 金相显微镜进行组织对比和分析。

2 热模拟实验结果

对不同温度、不同应变速率热变形条件下的稳态变形抗力 σ 取对数, 绘制成图 1 所示的 $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$ 和 $\ln \sigma - 1/T$ 关系曲线。

从图 1(a) 可以看出, 在同一变形温度下, 随变形速率增加, CuZn 合金的变形抗力增加, 合金的 $\ln \sigma$ 与 $\ln \dot{\epsilon}$ 的关系可以回归到一条直线上, 即 $\ln \sigma$ 与 $\ln \dot{\epsilon}$ 成正比; 图 1(a) 的结果还表明, 650 °C 和 700 °C 下的 $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$ 回归直线基本平行, 而 750 °C 和 820 °C 的 $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$ 回归直线也基本平行, 但后者的斜率较大。图 1(b) 的结果表明, 同一变形速率下, 变形温度升高, CuZn 合金的变形抗力 σ 下降。另外还可以看出, 5 种变形速率下的该合金的 $\ln \sigma - 1/T$ 曲线的变化规律基本相似, 从 650~ 700 °C, $\ln \sigma$ 下降较慢, 而从 750~ 820 °C 时, $\ln \sigma$ 下降较快。

① 收稿日期: 1998- 03- 17; 修订日期: 1998- 11- 01

作者简介: 罗丰华(1969-), 男, 博士研究生

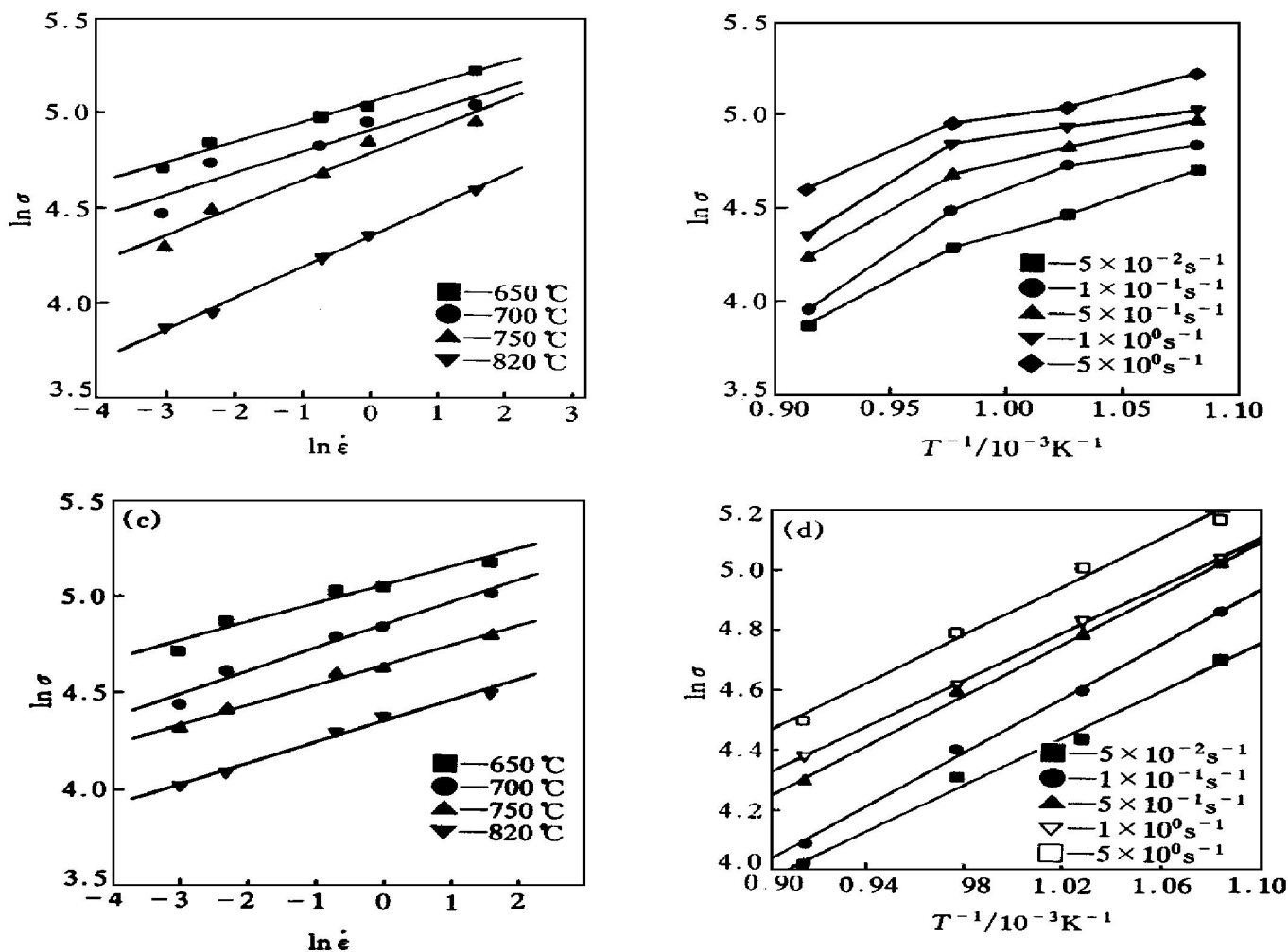


图 1 热模拟实验结果

Fig. 1 Experimental results of hot deformation simulation

(a) —Cu13Zn, $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$; (b) —Cu13Zn, $\ln \sigma - 1/T$;
(c) —Cu13Zn0.1Zr0.1Cr, $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$; (d) —Cu13Zn0.1Zr0.1Cr, $\ln \sigma - 1/T$

与 CuZn 合金不同的是, CuZnCrZr 合金不仅在 4 种温度下的 $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$ 回归直线都基本平行, 而且在 5 种变形速率下的 $\ln \sigma - 1/T$ 曲线同样可以回归成直线, 即 $\ln \sigma$ 与 $1/T$ 成正比。

3 分析与讨论

3.1 实验合金热变形塑性流动方程的建立

应变速率 ($\dot{\epsilon}$) 和温度 (T) 对流变应力 (σ) 的影响在高温变形过程中是至关重要的, 对于发生动态再结晶的热变形过程, 一般利用蠕变理论来描述它们之间的关系^[9, 10]:

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

式中 n 为应力指数, A 为材料常数, Q 为变形激活能。

塑性流动方程存在的必要条件得到满足, 就可以得到 $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$ 曲线, 这种曲线在对数坐标上成直

线, 直线的斜率即为应变速率敏感指数 $m (= 1/n)$ ^[11]。图 1 中的 $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$ 关系都呈直线, 说明两种合金的塑性流动方程都可以建立。

由变形激活能的定义可得^[12]

$$Q = nR \ln \sigma / (1/T) \quad (2)$$

从方程 2 可以看出, 当 Q 与温度无关时, $\ln \sigma$ 与 $(1/T)$ 的关系为直线^[11]。图 1(d) 中 5 种变形速率下的 $\ln \sigma - 1/T$ 关系基本上可视为平行直线就说明 CuZnCrZr 合金在所设定的变形条件下的激活能 Q 基本相同, 变形过程只有一个激活系统开动。而对于 CuZn 合金, 从图 1(b) 中可以看到 $\ln \sigma - 1/T$ 关系曲线并不能作直线回归, 也就说明 CuZn 合金在所实验的温度范围内有不同的热变形激活能。

通过热模拟实验, 得到合金的 $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$ 和 $\ln \sigma - 1/T$ 曲线, 可以求得热变形激活能 Q 与应力指数 n 或应变敏感指数 m , 利用直线回归, 得到材料常数 A , 从而建立合金在一定变形温度、变形速

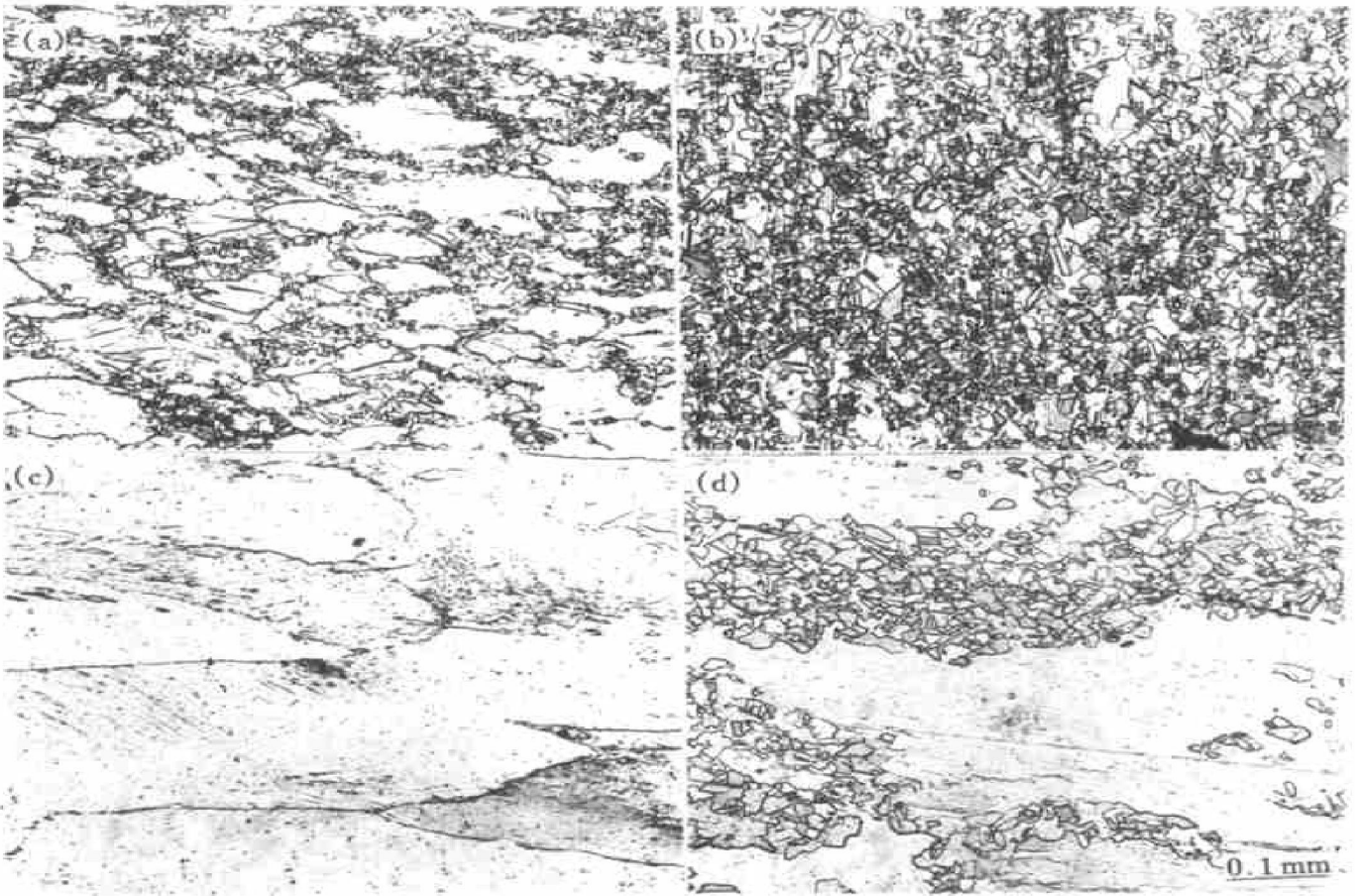


图 2 热变形显微组织

Fig. 2 Microstructures of hot deformation

(a) —Cu13Zn(650 °C, $\dot{\epsilon}$ = 0.5/s); (b) —Cu13Zn(750 °C, $\dot{\epsilon}$ = 0.5/s);
(c) —Cu13Zn0.1Zr0.1Cr(650 °C, $\dot{\epsilon}$ = 0.5/s); (d) —Cu13Zn0.1Zr0.1Cr(750 °C, $\dot{\epsilon}$ = 0.5/s)

度条件下的塑性流动方程。

表 1 列出了根据 CuZn 合金的 $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$ 直线回归而求得的不同温度下的变形激活能 Q ，应力指数 n 以及材料常数 A 值。

从表 1 可以看出，Cu13Zn 的变形激活能 Q 和应力指数 n 明显分为 650~ 700 °C 和 750~ 820 °C 两个温度阶段，也就是说在设定的实验温度范围内存在两个不同的变形激活机制，因此，Cu13Zn 合金的塑性流动方程应该分为以下两部分。

第一部分 (650~ 700 °C): $n = 9.118$; $Q = 367$ kJ/mol; $A = e^{-0.8777}$;

$$\begin{aligned}\dot{\epsilon} &= A \sigma^n \exp(-Q/RT) \\ &= e^{-0.8777} \sigma^{9.118} \exp(-367000/RT)\end{aligned}\quad (3)$$

第二部分 (750~ 820 °C): $n = 6.490$; $Q = 252$ kJ/mol; $A = e^{-0.8776}$;

$$\begin{aligned}\dot{\epsilon} &= A \sigma^n \exp(-Q/RT) \\ &= e^{-0.8776} \sigma^{6.490} \exp(-251950/RT)\end{aligned}\quad (4)$$

表 2 列出了按 CuZnZrCr 合金的 $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$ 直线回归求得的不同温度下的变形激活能 Q ，应力指数 n

表 1 Cu13Zn 合金的变形激活能 Q 和应力指数 n

Table 1 Deformation activity energy
(Q) and strain-hardening coefficient
(n) of Cu13Zn alloy

Parameter	$\dot{\epsilon}$ /s	650 °C	700 °C	750 °C	820 °C
Q / (kJ·mol ⁻¹)	5×10^{-2}	342.51	316.06	248.13	217.16
	1×10^{-1}	352.30	334.56	259.59	221.65
	5×10^{-1}	361.95	341.71	270.24	237.51
	1×10^0	365.85	349.72	280.15	244.39
	5×10^0	380.05	356.69	282.82	257.87
	Average	360.53	374.0	268.19	235.72
n		9.482	8.753	6.803	6.176
$\ln A$		-0.8792	-0.8763	-0.8769	-0.8783

以及材料常数 A 值。

表 2 的结果表明，在实验的温度范围内，CuZnCrZr 合金的变形激活能 Q 和应力指数基本上是一致的，也就是说具有相同的变形机制，通过求平均值可得: $n = 9.6025$, $Q = 366$ kJ/mol, $A = e^{-0.9168}$ ，从而可以确立它的应力-应变速率关系方程(5):

表 2 Cu13Zn0.1Zr0.1Cr 合金的
变形激活能 Q 和应力指数 n

Table 2 Deformation activity energy
(Q) and strain-hardening coefficient (n) of
Cu13Zn0.1Zr0.1Cr alloy

Parameter	$\dot{\epsilon}/\text{s}$	650 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$	750 $^{\circ}\text{C}$	820 $^{\circ}\text{C}$
$Q/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	5×10^{-2}	372.06	299.16	355.33	358.38
	1×10^{-1}	384.54	312.63	363.01	364.73
	5×10^{-1}	397.41	325.01	378.53	371.10
	1×10^0	398.95	328.32	380.98	383.46
	5×10^0	409.37	340.61	395.58	401.52
	Average	392.5	321.1	374.6	375.8
n		10.31	8.396	9.692	9.824
$\ln A$		-0.9655	-0.9388	-0.8853	-0.8777

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp(-Q/RT)$$
$$= e^{-0.9168} \sigma^{9.60} \exp(-366007/RT) \quad (5)$$

3.2 热变形组织与热变形机制分析

一般认为金属的热变形激活能与自扩散激活能相近, 适合于发生动态回复的情况^[13]; 对于发生动态再结晶的情况, 热变形激活能往往比自扩散激活能大得多。Samanta 通过实验得到 270~ 570 $^{\circ}\text{C}$ 纯铜的热激活能为 311 kJ/mol^[14], 大于其自扩散激活能 (210 kJ/mol^[15, 16])。对铜合金热变形过程有过许多研究^[17~ 19]: Broyles^[17] 研究了 Al_2O_3 (0.15% Al) 对铜的蠕变变形的影响, 其研究的温度范围为 530~ 720 $^{\circ}\text{C}$, 应力分别为 30 MPa, 40 MPa, 50 MPa, 结果发现变形激活能为 253.3 kJ/mol, 但应力指数很高 ($n = 10 \sim 21$); Blaz^[19] 的研究发现过时效的 Cu3Ni1Si 0.8Cr0.1Mg 合金在 400~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 之间的热变形激活能为 369 kJ/mol, 大于扩散激活能, 其实验的应变速率在 $1.3 \times 10^{-3}/\text{s} \sim 1.3 \times 10^{-2}/\text{s}$ 之间。

从前面的实验结果和热激活能以及塑性流动方程的确立中发现, Cu13Zn 合金在 650~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 的热变形激活能为 367 kJ/mol, 约为 Cu13Zn 互扩散激活能的两倍, 与 Blaz^[19] 研究结果相近。而在 750~ 820 $^{\circ}\text{C}$ 之间, Cu13Zn 合金的热激活能降到 252 kJ/mol, 与 Broyles^[17] 研究结果相近。这种现象在 Al 合金的热变形研究中有报导, AA6015 铝合金的热变形激活能在 300~ 350 $^{\circ}\text{C}$ 之间为 460 kJ/mol, 而在 400~ 500 $^{\circ}\text{C}$ 之间为 170 kJ/mol^[20], 但没有给出合理的解释。

结合热变形组织的结果不难发现, CuZn 合金 650~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 的热变形组织为部分动态再结晶组织 (图 2(a)), 而在 750~ 820 $^{\circ}\text{C}$ 温度下变形时, 发生强烈动态再结晶, 组织为完全的细小的动态再结晶

组织 (图 2(b)); 动态再结晶迅速消除了加工硬化, 导致热变形过程容易实现, 相应的热变形激活能降低。而 CuZnZrCr 合金在 650~ 820 $^{\circ}\text{C}$ 温度下的热变形组织始终为部分动态再结晶组织 (图 2(c), (d)), 与 CuZn 合金在 650~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 温度下热变形组织相类似, 其热变形激活能为 366 kJ/mol, 与 CuZn 合金在 650~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 温度段的热变形激活能相近, 可见热变形激活能的大小与发生动态再结晶的难易程度有关。同时还可以得出, Cr, Zr 同时添加到 Cu13Zn 合金中, 通过抑制动态再结晶, 使合金在更高的温度下 (如 820 $^{\circ}\text{C}$) 变形时的变形激活能仍保持较高的值, 但并不增加变形激活能, 只是应力指数略有提高, 增加合金的加工硬化。

4 结论

- 1) Cu13Zn 合金在 650~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 的热变形激活能为 367 kJ/mol; 而在 750~ 820 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 却降低到 252 kJ/mol。
- 2) 在 Cu13Zn 合金中加入 0.1% Zr 和 0.1% Cr, 对动态再结晶有强烈抑制作用, 使其从 650~ 820 $^{\circ}\text{C}$ 之间热的变形始终为不完全动态再结晶组织; 相反, Cu13Zn 在 750~ 820 $^{\circ}\text{C}$ 之间发生完全的动态再结晶。
- 3) 添加 Zr, Cr 抑制 Cu13Zn 合金动态再结晶, 使该合金在更高的温度下的变形激活能仍保持为较高的值; Cu13Zn0.1Zr0.1Cr 合金在 650~ 820 $^{\circ}\text{C}$ 温度下的热变形激活能与 Cu13Zn 合金在 650~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 的热变形激活能相近, 约为 366 kJ/mol。

REFERENCES

[1] Noguchi K. Precipitation and recrystallization behavior and textures of Cu-Cr-Zr alloy sheets [J]. Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 1993, 32: 115~ 120.

[2] Ishida M. Cu-Cr alloy of IC lead frame [J]. Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 1983, 22: 216~ 222.

[3] ZENG K J. Phases relationship in Cu-rich corner of the Cu-Cr-Zr phase diagram [J]. Scripta Metallurgical of Material. 1995, 32(12): 2009~ 2014.

[4] TANG N Y. Precipitation and aging in high conductivity Cu-Cr alloys with additions of zirconium and magnesium [J]. Materials Science and Technology, 1985, (1): 270~ 274.

- [5] Suzuki H, Kanno M and Maoda T. Effects of small addition of transitional elements on the heat resisting and electrical properties of cold-worked pure copper [J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1984, 48(2): 209~ 213.
- [6] LUO Feng-hua(罗丰华) and YIN Zhi-min(尹志民). 微量 Zr 对 Cu-Zn 合金再结晶的影响 [J]. J of Central South University of Technology(中南工业大学学报), 1999, 30(2): 182~ 185.
- [7] CHENG Zhong-jun(成中均). 双笼高压电动机断条的分析及改进 [J]. Large Electric Machine and Hydraulic Turbine(大电机技术), 1990, (6): 37~ 42.
- [8] LI Fa-hai(李发海). Base of Electric Machine and Trac-tion(电机与拖动基础) [M]. Beijing: Tsinghua Uni-versity Press, 1994: 215~ 298.
- [9] Sellars C M. On the mechanism of hot deformation [J]. Acta Met, 1966, 14: 1136~ 1138.
- [10] Cifkins R C. The influence of thallium on the creep of lead [J]. J Inst Metals, 1952~ 1953, 81: 417.
- [11] GUAN De-lin(关德林). Elevated Temperature Deformation of Crystal(晶体的高温塑性变形) [M]. Dalian: Dalian University of Technology Press, 1989.
- [12] Roberts W and Krauss G. Deformation, Processing and Structure [M]. Krauss G ed. Metals Park, OH: American Society for Metals, 1984: 109~ 184.
- [13] Mcqueen H J. Comparison of dynamic softening in 301, 304, 316 and 317 stainless steels [J]. High Temp Tech, 1990, 8: 185~ 200.
- [14] Samanta S K. Dynamic deformation of aluminium and copper at elevated temperatures [J]. J of Mech Phys Sol, 1971, 19: 117.
- [15] Watanabe T. Misfit twin crystals and misfit dislocations in chromium films deposited on (001) copper substrates [J]. Transaction of the Japan Institute of Metals, 1984, 25(8): 531~ 537.
- [16] Takahashi T. Effect of high pressures on interdiffusion in Cu-Zn alloys [J]. Z Metallkde, 1984, 75(6): 440~ 445.
- [17] Broyles S E. Creep deformation of dispersion-strengthened copper [J]. Metallurgical and Materials Transaction A, 1996, 26A: 1217.
- [18] Sakai T. High temperature yield point phenomenon in copper beryllium alloy [J]. Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 1991, 30: 90~ 105.
- [19] Blaz L. Precipitation effects during hot deformation of a copper alloy [J]. Metallurgical and Materials Transaction A, 1994, 25A: 257~ 266.
- [20] Evangelista E. M. Strength of Metals and Alloys [M]. ICSMA-8, Kettunen P O ed. Pergamon Oxford Press, 1988: 977~ 982.

Hot deformation behavior of CuZn(Zr, Cr) alloys

LUO Feng-hua, YIN Zhi-min, ZUO Tie-yong

Department of Materials Science and Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

Abstract: Cu₁₃Zn and Cu₁₃Zn_{0.1}Zr_{0.1}Cr alloys were prepared. The stable state deformation stresses of these alloys were studied by Gleeble-1500 at constant temperatures and constant strain speeds. The $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$ and $\ln \sigma - 1/T$ curves were calculated, and the hot deformation microstructures were observed. The results showed that the dynamic recrystallization of Cu₁₃Zn is restrained intensively with the additions of 0.1% Zr and 0.1% Cr. A partial dynamic recrystallization structure is remained for Cu₁₃Zn_{0.1}Zr_{0.1}Cr alloy deformed at 650~ 820 °C, whereas a completed recrystallization for Cu₁₃Zn alloy at 750~ 820 °C. Accordingly, the hot deformation activity energy is 367 kJ/mol at 650~ 700 °C and is 252 kJ/mol at 750~ 820 °C for Cu₁₃Zn alloy, and that is 366 kJ/mol at 650~ 820 °C for Cu₁₃Zn_{0.1}Zr_{0.1}Cr alloy.

Key words: copper alloy; thermal deformation activity energy; dynamic recrystallization

(编辑 朱忠国)