

时效处理对形变 Cu-10Fe-3Ag 原位复合材料组织及性能的影响

李 勇^{1,2}, 易丹青¹, 柳瑞清², 孙顺平¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 国家铜冶炼及加工工程技术研究中心, 赣州 341000)

摘 要: 采用大气熔炼与形变原位复合的方法制备形变 Cu-10Fe-3Ag 原位复合材料。在不同温度时效 6 h 后, 用 SEM 观察分析材料的显微组织; 用 XRD 测定晶面间距的变化, 分析合金元素 Ag 在时效过程中的行为规律和作用机制。结果表明: Ag 能够促进 γ -Fe 在 Cu 基体中的时效析出, 同时降低 Fe 纤维的热稳定性; 随着时效温度的升高, 形变 Cu-10Fe-3Ag 复合材料的硬度和导电率都是先增加后降低, 在 475 °C 时效 6 h 后, 导电率达到 58.4% IACS。合金的断口全是韧性断裂, 随着时效温度的升高, 韧窝变小。

关键词: Cu-10Fe-3Ag 原位复合材料; Fe 纤维; 硬度; 导电率

中图分类号: TG146

文献标志码: A

Effect of aging treatment on microstructure and mechanical properties of deformation-processed Cu-10Fe-3Ag in-situ composite

LI Yong^{1,2}, YI Dan-qing¹, LIU Rui-qing², SUN Shun-ping¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. National Center for Copper Smelting and Process Engineering Technology Research, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The deformation-processed Cu-10Fe-3Ag in-situ composite was prepared using fusion cast in air. After aging 6 h at different temperatures, the microstructure of Cu-10Fe-3Ag in-situ composite was studied by SEM, the lattice space of Cu-10Fe-3Ag in-situ composite was tested by XRD, and the mechanism of Ag element was analyzed during ageing treatment. The results show that the presence of Ag can not only accelerate γ -Fe precipitation from the Cu matrix, but also reduce the thermal stability of Fe fibers. The hardness and conductivity of Cu-10Fe-3Ag in-situ composite increase at first and then decrease with the ageing temperature increasing. The conductivity of Cu-10Fe-3Ag in-situ composite can reach 58.4% IACS when ageing at 475 °C for 6 h. The fractures of the alloy are all ductile rupture and the dimples become smaller with the ageing temperature increasing.

Key words: Cu-10Fe-3Ag in-situ composite; Fe fiber; hardness; conductivity

现代工业的飞速发展对导电材料的综合性能提出了越来越高的要求。高强度、高抗磨性和良好导电性集于一身早已成为导电材料发展的方向^[1-2]。但一般来讲, 材料的强度和导电性是一对矛盾, 提高强度将导致导电性的明显下降。20 世纪 70 年代末 BECK 等^[3]在研究超导材料时首次发现, 铸态的 Cu-20%Nb 合金经大量拉拔变形后形成 Nb 纤维分布在 Cu 基体上的复

合材料, 具有极高的抗拉强度和良好导电性的结合。由于 Nb 纤维是在变形加工过程中形成的, 故称这类材料为形变原位复合材料。从理论上讲, 适合制备这类复合材料的合金元素有 Nb、Ag、Cr、Fe、Ta、V、W 等, 其中形变 Cu-Ag、Cu-Nb 原位复合材料已作为长脉冲高强磁场导体材料处在试用阶段^[4-5], 但由于这两类材料中添加了大量的 Ag 和 Nb, 使材料成本变得

很高,影响了其应用前景,因此,有必要在合金组元选择和合金制备工艺等方面作改进,以降低成本为原则,开发研制新型的高性能形变铜基原位复合材料。

形变 Cu-Fe 系原位复合材料与 Cu-Ag 和 Cu-Nb 相比,不但原材料比较便宜,而且还具备以下优点: Fe 的剪切模量高,形变 Fe 纤维对铜基体具有极好的强化效果; Fe 的熔点相对较低,液态 Fe 与 Cu 的溶混间隙小,采用普通的工业熔炼设备即可制备合金坯料。但 Fe 也有一定的缺点,即固溶于铜基体中的 Fe 原子会引起强烈的电子散射,严重降低铜基体的导电率。

近年来,铜基原位复合材料开始向三元或多元化方向拓展,多元化的目标主要有两个:1) 降低材料的成本;2) 进一步提高材料的强度和电导率。添加第三组元可以获得更多的热力学和动力学途径,从而得到更好的强度和电导率匹配。Ag、Cr、Co、Mg、Zr、Al 等元素已经在原位复合材料的研究中被采用^[6-8]。孙世清等^[9]对形变 Cu-Fe-Cr 原位复合材料进行了大量研究,发现 Cr 主要起强化 Fe 纤维的作用,不但对电导率改善作用很小,反而严重恶化材料的导电性能;同时还会降低材料的塑性变形能力。葛继平等^[6]在 Cu-Fe 合金中加入少量 Zr 和 Mg,发现材料的强度略有提高,但电导率比二元的 Cu-Fe 更低,并使材料变脆。HONG 等^[7]和 SONG 等^[8]在二元 Cu-9%Fe 合金中分别加入 1.2%的 Ag、Co 和 Cr,经中间热处理后,材料的强度和电导率分别达到 939 MPa 和 56.4% IACS(Ag)、853 MPa 和 53.3% IACS(Co)、855 MPa 和 53.3% IACS(Cr)。可见,含 Ag 材料的综合性能优于含 Cr 和 Co 材料的综合性能。相关研究也表明^[8,10],固溶铜基体中的 Ag 与固溶在铜基体中的其他溶质原子相比有以下两大优点:第一,对铜的导电性影响很小;第二,可以抑制 Fe 原子在铜中的固溶。本文作者主要通过时效实验及相应的组织和性能分析,重点研究和分析合金元素 Ag 在时效过程中的行为规律与作用机制,寻找合理的中间热处理或热力学处理工艺,调控和优化材料的强度和电导率匹配。

1 实验

实验原料为电解铜、工业纯铁和纯银,材料的纯度(质量分数)均在 99.9%以上。实验前将电解铜块在金相预磨机上打磨,去除表面氧化物,清洗烘干备用。将原料按设计的名义成分配制后,放入中频感应炉中进行熔炼,制备了 Cu-10Fe-3Ag 合金。浇铸后对铸锭进行洗面,再进行挤压和冷拉变形。冷加工变形应变 η 定义为

$$\eta = \ln(A_0 / A_f) \quad (1)$$

式中: A_0 是试样冷变形前的截面面积; A_f 为变形后的截面面积。

将形变为 $\eta=4.1$ 的线材封装在抽真空的石英管中,分别在 150、250、350、475、550 和 600 °C 保温 6 h 进行等时时效,出炉水冷。

取样制备金相试样,抛光腐蚀后在金相显微镜和扫描电镜下进行组织观察。浅腐蚀采用 120 mL H_2O+20 mL $HCl+5$ g $FeCl_3$ 混合溶液,深腐蚀采用 80 mL H_2O+5 mL H_2SO_4+10 g $K_2Cr_2O_7$ 。腐蚀冲洗后将试样浸入乙醇中进行超声波清洗。采用 Axioskop2MAT 型图像分析仪观察和拍摄铸态金相组织。采用 XL-30 扫描电子显微镜观察材料的变形组织和拉伸断口形貌。采用 Miniflex 型 X 射线衍射仪测定合金时效后的晶格参数。硬度和电导率测试分别在 HXD-1000 显微硬度计和 FIRST101 型电导率测量仪上进行。同时,在 H800 型拉伸试验机对试样进行拉伸性能测试。

2 结果与分析

2.1 时效对显微组织的影响

图 1 给出了形变 $\eta=4.1$ 后 Cu-10Fe-3Ag 原位复合材料中 Fe 纤维的形貌变化,随温度升高,Fe 纤维依次产生纵向分裂、柱状化、断裂和球化。图 1 所示分别为 Cu-10Fe-3Ag 在不同温度时效 6 h 后纵断面 SEM 像。从图 1 可以看出,在 350 °C,薄片状 Fe 纤维沿纵向发生分裂,少量纤维端部开始产生球化(见图 1(b));当温度升至 475 °C,纤维的断裂和球化已经十分明显,部分细小纤维已经沿变形方向形成了球链,甚至开始竞争生长(见图 1(c))。温度达到 600 °C 后,大部分纤维开始沿纵向断裂,横截形貌接近圆形(见图 1(d))。实验结果表明,添加 Ag 后,Fe 纤维的热稳定性略有下降。

上述结果表明,Fe 纤维在加热过程中的变化规律是:原始薄片状 Fe 纤维依次产生纵向分裂、柱状化、断开和球化、粗化。纵向分裂发生的温度较低^[11],可能是由于充分的亚晶界或位错所致。纵向分裂后,柱状化开始,柱状化的动力学来自于表面曲率半径的不同,边缘高曲率半径的原子向片中心低曲率半径处扩散而最终形成圆柱体状。然后,细长的圆柱体不稳定,趋于断开形成一系列小球状。由于纵向分裂发展非常快,对圆柱状化,所需时间要比断开所需时间小 2~3 个数量级^[11],整个过程中,断开阶段占主导作用,

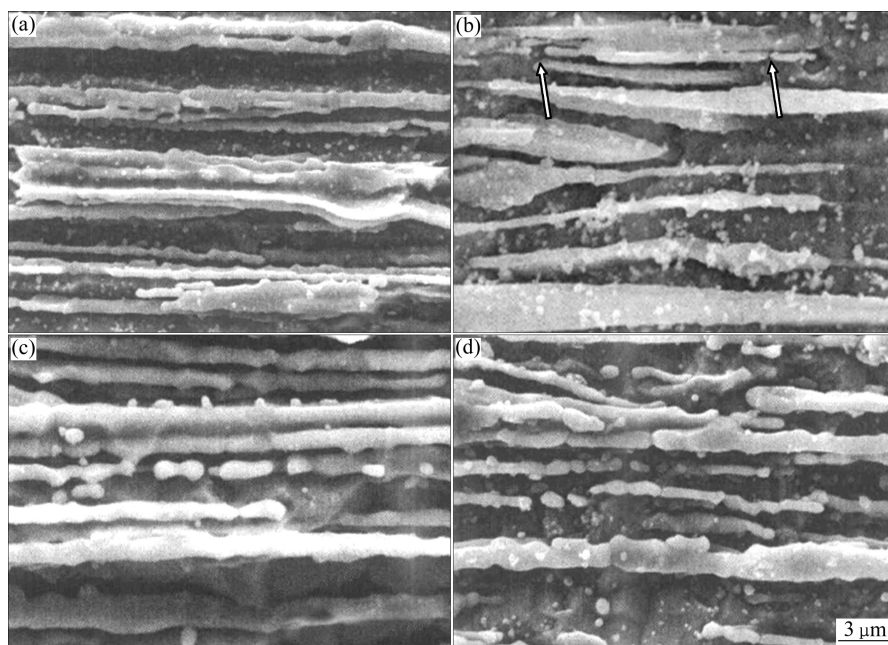


图1 Cu-10Fe-3Ag 原位复合材料时效后纵断面的SEM像

Fig.1 Longitudinal section SEM images of Cu-10Fe-3Ag in-situ composite after ageing at different temperatures: (a) 250 °C; (b) 350 °C; (c) 475 °C; (d) 600 °C

即 Fe 纤维的热不稳定性主要受圆柱体断开过程的控制。

根据 RAYLEIGH^[12]、MULLINS^[13]、COURTNEY 和 KAMPE^[14]提出的 3 种不同的模型解释 Fe 纤维的失稳变化过程,即在给定的退火温度和保温时间的条件下,形变 Fe 纤维的热稳定性主要取决于 3 个因素:纤维的初始尺寸、纤维/基体的界面能以及 Fe 在基体中的扩散系数。对 Cu-10Fe-3Ag 的显微组织结构分析表明,由于 Ag 对 Fe 枝晶和形变 Fe 纤维的细化作用,固溶 Ag 原子降低了纤维/基体的界面能和扩散系数,因此,在时效升温过程中,Cu-Fe-Ag 原位复合材料中 Fe 纤维的热稳定性下降。

2.2 时效处理对晶面间距的影响

对发生形变 $\eta=4.1$ 后的 Cu-10Fe-3Ag 原位复合材料在不同温度时效 6 h 后,分别对其做 X 射线衍射物相结构分析,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着时效温度的升高, α -Fe 析出量越来越多,晶格畸变降低,晶面间距发生变化。为了研究时效温度对晶面间距的影响,通过 X 射线衍射分别测定了不同时效温度下的晶面间距(见表 1)。

从表 1 中晶面间距的变化可知,随着 Fe 在铜基体中的溶解,可能由于异类原子(Fe)在铜晶格中的溶解,形成置换固溶体,晶格产生畸变,溶解得越多,畸变程度越大,随着时效温度的升高,Fe 在铜基体中

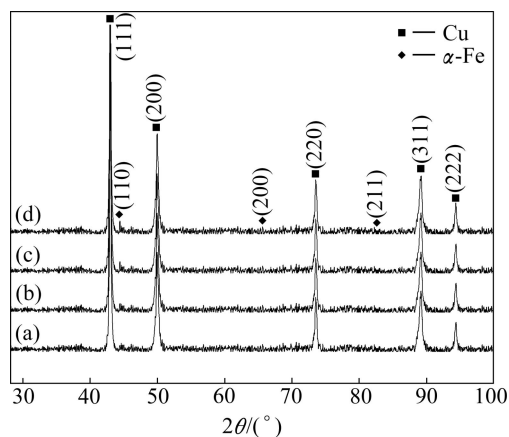


图2 Cu-10Fe-3Ag 合金在不同时效温度的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of Cu-10Fe-3Ag alloy aged at different temperatures: (a) 250 °C; (b) 350 °C; (c) 475 °C; (d) 600 °C

的溶解度先降低后升高,在(475 °C, 6 h)时效处理后获得的固溶度最小,晶格畸变程度最小。由此可见,在 475 °C 时效处理铁的溶解量相对最小,合金在 600 °C 时效会出现过时效现象(铁在铜基体中重新溶解)。

2.3 时效对合金性能的影响

图 3 和 4 分别给出了当 $\eta=4.1$ 时, Cu-Fe-Ag 合金在各给定温度时效 6 h 后纵向显微硬度和电导率变化。从图 3 可以看出, Cu-Fe-Ag 合金的等时时效显微硬度曲线先升高后降低。在温度 350 °C 以下,合金的硬

表 1 Cu-10Fe-3Ag 合金在不同温度时效后的晶面间距

Table 1 Lattice space of Cu-10Fe-3Ag alloy aged at different temperatures

Temperature	Lattice space/nm				
	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Standard	0.208 08	0.180 80	0.127 80	0.109 00	0.104 36
Solution	0.207 76	0.180 31	0.127 59	0.108 92	0.104 25
250 ℃	0.207 81	0.180 45	0.127 64	0.108 94	0.104 28
350 ℃	0.207 86	0.180 57	0.127 73	0.108 95	0.104 30
475 ℃	0.207 95	0.180 65	0.127 76	0.108 97	0.104 32
600 ℃	0.207 88	0.180 59	0.127 4	0.108 94	0.104 30

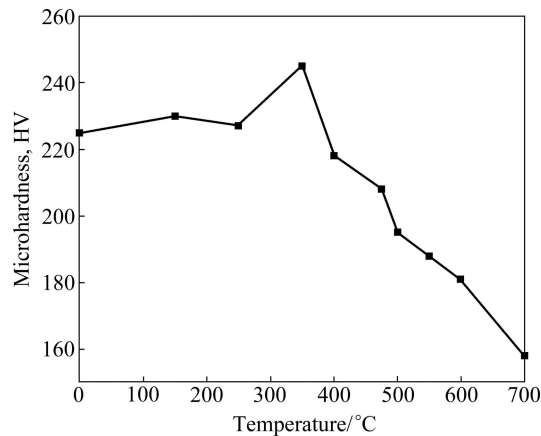


图 3 Cu-Fe-Ag 合金在时效 6 h 后的硬度变化
Fig.3 Hardness changes of Cu-Fe-Ag alloy after ageing treatments for 6 h

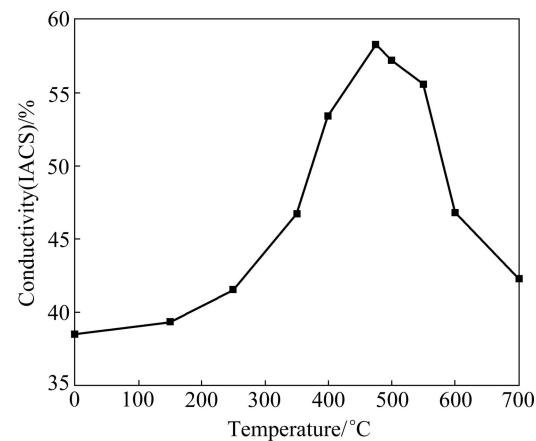


图 4 Cu-Fe-Ag 合金在时效 6 h 后的电导率变化
Fig.4 Conductivity changes of Cu-Fe-Ag alloy after ageing treatments for 6 h

度随时效温度升高,随后,随着温度的升高,硬度逐渐下降。Cu-Fe-Ag 合金在时效温度范围内产生了两个硬度峰,对应的时效温度分别为 150 和 350 ℃。从图 4 可以看出,随时效温度提高,电导率逐渐提高,在温度 475 ℃附近产生电导率峰值,温度高于 550 ℃

后,材料的电导率又迅速降低,出现过时效现象。

有关研究认为,时效强化主要是由第二相粒子在时效过程中随时效时间的延长逐渐析出引起的,特别是在时效开始阶段,时效强化的效果最为显著^[15-16]。一般认为,时效强化的作用比固溶强化更强烈,而固溶体的脱溶过程是扩散型的,即反应过程需要通过原子的扩散进行,温度越高,原子的扩散速率越快。另外,温度越高,原子振动越剧烈,新相析出所需的能量起伏及浓度起伏条件更易达到,因此温度越高,脱溶分解反应发生越快,并且更多的区域易发生脱溶分解。因此,当时效温度在 350 ℃时,合金硬度达到最高值。然而,随着时效温度的升高,由于析出 γ -Fe 粒子长大,失去沉淀强化效果,材料的硬度将迅速降低。

对于 Cu-Fe-Ag 合金电导率的影响,相关研究认为固溶原子或杂质引起的点阵畸变对电子的散射作用比第二相的作用更为显著^[17]。在时效过程中,随着 Cu 基体中溶质原子以次生 Fe 相析出,合金电导率逐渐升高,并且析出比例增长越快,合金电导率也升高越快,当固溶体脱溶接近完成时,合金电导率上升减缓,最终趋于稳定。不同温度时效,电导率上升存在的差异与析出反应的快慢有关。当时效温度较低时,基体产生回复使位错密度降低,空位减少,因此,电导率缓慢增大,时效温度超过 400 ℃以后, γ -Fe 的大量析出导致材料电导率迅速提高。值得注意的是,电导率峰值对应的温度高于时效硬化峰对应的温度,主要原因在于,随温度升高,析出 γ -Fe 粒子粗化以及基体晶粒长大使材料的电导率继续增大^[18]。但当温度上升到 500 ℃以后,Fe 在 Cu 基体中的固溶度提高,将大幅度降低材料的电导率。

3 断口形貌分析

图 5 所示为形变 Cu-Fe-Ag 原位复合材料分别经 150、350、450 和 500 ℃时效 6 h 后的断口 SEM 像。

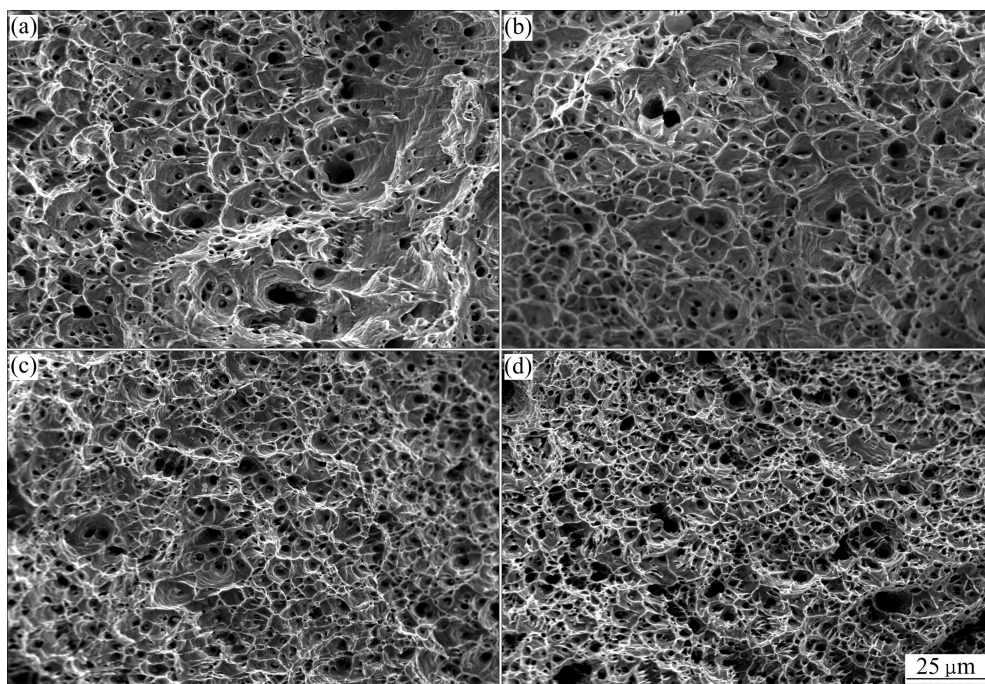


图5 Cu-Fe-Ag合金在不同时效温度下的断口SEM像

Fig.5 Fracture SEM images of Cu-Fe-Ag alloy at different aging temperatures: (a) 150 °C; (b) 350 °C; (c) 450 °C; (d) 500 °C

由图5可以看出,4种试样均为韧窝断口,随着退火温度的增加,韧窝有变小的趋势,这是由于退火处理使变形的Cu-Fe-Ag合金发生了回复再结晶,致使强度下降,从而使塑性得到提高^[19]。

4 结论

1) Ag能够促进 γ -Fe在Cu基体中的时效析出动力学过程,降低Fe纤维的热稳定性,在温度400 °C时效6 h后,Cu基体中开始共格析出 γ -Fe粒子。

2) 随着时效温度的升高,Cu-Fe-Ag合金的硬度和导电率均先增加后降低。在温度350 °C时效6 h,合金的硬度达到最大值,随后逐渐降低;在475 °C时效6 h,导电率达到最大值,而后急剧下降。

3) 从合金的断口形貌分析,断口均为韧性断裂,随着时效温度的升高,韧窝有变小的趋势,合金的塑性变好。

REFERENCES

[1] 陈讲彪,刘平,贾淑果,田保红,任凤章,陈小红. 形变铜基原位复合材料的研究现状及展望[J]. 材料研究与应用, 2007, 1(04): 252-255.

CHEN Jiang-biao, LIU Ping, JIA Shu-guo, TIAN Bao-hong, REN Feng-zhang, CHEN Xiao-hong. Development of deformation processed copper base in-situ composites[J]. Materials Research and Application, 2007, 1(4): 252-255.

[2] 高林华,李炎,刘平,陈小红,贾淑果,田保红. 形变铜位复合材料的研究现状和发展趋势[J]. 热加工工艺, 2007, 36(16): 69-72.

GAO Lin-hua, LI Yan, LIU Ping, CHEN Xiao-hong, JIA Shu-guo, TIAN Bao-hong. Research situation and developing tendency on deformation processed copper based in-situ composite [J]. Hot Working Technology, 2007, 36(16): 69-72.

[3] BECK J, HARBISON J P, BELL J L. Anomalous increase in strength of in situ formed Cu-Nb multi filamentary composites[J]. J Appl Phys, 1978, 49: 6031-6038.

[4] SNOECK E, LECOUTURIER F, THILLY L, et al. Microstructural studies of in-situ produced filamentary Cu/Nb wires[J]. Scripta Materialia, 1998, 38(11): 1643-1648.

[5] SAKAI Y, INOUE K, ASANO T, KIYOSHI T, TAKUCHI T. Development of high-strength, high-conductivity Cu-Ag alloys for high-field pulsed magnet use[J]. Applied Physics Letters, 1991, 59: 2965-2967.

[6] 葛继平,姚再起,刘书华. 合金元素对形变Cu-Fe原位复合材料性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(1): 14-19.

GE Ji-ping, YAO Zai-qi, LIU Shu-hua. Effect of elements on

- properties of deformation processed Cu-Fe in-situ composite [J]. Transaction of Materials and Heat Treatment, 2005, 26(1): 14-19.
- [7] HONG S I, SONG J S, KIM Y S. Thermo-mechanical processing and properties of Cu-9Fe-1.2Co micro-composite wires [J]. Scripta Mater, 2001, 45: 1295-1300.
- [8] SONG J S, HONG S I, PARK Y G. Deformation processing and strength/conductivity properties of Cu-Fe-Ag micro-composites [J]. J Alloys Compd, 2005, 388(1): 69-74.
- [9] 孙世清, 郭志猛, 殷 声. Cu-Fe-Cr 原位复合材料的纤维相结构[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 658-661.
- SUN Shi-qing, GUO Zhi-meng, YIN Sheng. Microstructure of filaments extracted from Cu-Fe-Cr in-situ composite [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 658-661.
- [10] 高海燕, 王 俊, 疏 达, 孙宝德. Cu-Fe-Ag 原位复合材料的组织和性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(6): 120-126.
- GAO Hai-yan, WANG Jun, SHU Da, SUN Bao-de. Microstructure and properties of Cu-Fe-Ag in-situ composites [J]. Acta Materialia Composita Sinica, 2006, 23(6): 120-126.
- [11] 葛继平. 形变 Cu 基原位复合材料热稳定性研究[J]. 金属热处理学报, 1998, 19(4): 25-31.
- GE Ji-ping. Investigation of the thermal stability of Cu-based in-situ composites[J]. Transaction of Metal Heat Treatment, 1998, 19(4): 25-31.
- [12] RAYLEIGH J W S. Effect of annealing on saturation magnetization in deformed Cu-Fe alloys with transformed Fe particles[J]. Mater Sci Eng A, 1980, 11: 57-69.
- [13] MULLINS W W. Experimental observations in heavily cold worked in situ composites[J]. Acta Metall, 1958, 6: 414-423.
- [14] COURTNEY T H, KAMPE J C M. Shape instabilities of plate-like structures: II Analysis[J]. Acta Metall, 1989, 37: 1735-1745.
- [15] WATANABE Y, MURAKAMI J, MIURA H. Effect of annealing on saturation magnetization in deformed Cu-Fe alloys with transformed Fe particles [J]. Mater Sci Eng A, 2002, 338: 299-304.
- [16] 陆月娇, 田若鸣, 周 健, 薛 烽. Cu-Fe 复合材料的形变对其力学性能及导电性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1480-1487.
- LU Yue-jiao, TIAN Ruo-ming, ZHOU Jian, XUE Feng. Influence of deformation processing on mechanical and conductivity properties of Cu-Fe composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1480-1487.
- [17] 李明生, 姚再起, 刘书华, 葛继平. 时效处理对 Cu-13Fe 合金力学性能和导电性的影响[J]. 热加工工艺, 2004, 33(2): 27-28.
- LI Ming-sheng, YAO Zai-qi, LIU Shu-hua, GE Ji-ping. Effect of ageing on mechanical properties and conductivity of Cu-13Fe alloy[J]. Hot Working Technology, 2004, 33(2): 27-28.
- [18] GAO H Y, WANG J, SHU D, SUN B D. Effect of Ag on the microstructure and properties of Cu-Fe in situ composites[J]. Scripta Materialia, 2005, 53: 1105-1109.
- [19] 毕莉明, 刘 平, 贾淑果, 田保红. 形变 Cu-10Fe-1Ag 原位复合材料的组织和性能[J]. 热加工工艺, 2009, 38(12): 70-72, 82.
- BI Li-ming, LIU Ping, JIA Shu-guo, TIAN Bao-hong. Microstructure and properties of deformation processed Cu-10Fe-1Ag in-situ composite[J]. Hot Working Technology, 2009, 38(12): 70-72, 82.

(编辑 何学锋)