

文章编号: 1006-4710(2015)03-0301-05

第二相对析出强化铜合金大变形量多道次连续拉拔变形组织和性能的影响

王青¹, 梁淑华¹, 宋克兴^{2,3}, 国秀花^{1,2,3}, 周延军^{2,3}

(1. 西安理工大学 陕西省电工材料与熔渗技术重点实验室, 陕西 西安 710048; 2. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023; 3. 有色金属共性技术河南省协同创新中心, 河南 洛阳 471023)

摘要: 本文以典型析出强化型 Cu-0.88Cr 合金为研究对象, 通过大变形量多道次连续拉拔变形试验, 对比研究了 Cu-0.88Cr 合金和纯铜拉拔过程中的抗拉强度和延伸率变化规律, 揭示了第二相对铜合金组织和性能的影响。结果表明: Cu-0.88Cr 合金的抗拉强度随着变形量的增大呈现先升高后降低的趋势, 当应变为 0.7 时, 抗拉强度达到最大值 475 MPa。纯铜抗拉强度随变形量的增加先增大后基本保持不变。当应变为 4.9 时抗拉强度与纯铜接近。微观组织观察表明: 未变形时, 第二相与铜基体界面关系为共格界面。随着变形量的增大, 第二相与基体的界面关系由共格界面向非共格界面发生转变, 从而导致 Cu-0.88Cr 合金的抗拉强度在应变大于 0.7 时呈下降趋势。Cu-0.88Cr 合金变形过程中延伸率低于纯铜, 且在开始变形后随变形量增加变化不大, 分析表明第二相存在降低了延伸率, 但第二相与铜基体界面关系的转变对延伸率影响不明显。

关键词: Cu-0.88Cr 合金; 析出强化; 界面; 共格; 应变

中图分类号: TG146.1⁺1

文献标志码: A

The influence of second phase on microstructure and properties of precipitation strengthening of copper alloy during multi-pass deep wire drawing

WANG Qing¹, LIANG Shuhua¹, SONG Kexing^{2,3}, GUO Xiuhua^{1,2,3}, ZHOU Yanjun^{2,3}

(1. Key Laboratory of Electrical Materials and Infiltration Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Institute of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China; 3. Collaborative Innovation Center of Nonferrous Metals, Luoyang 471023, China)

Abstract: With this paper taking precipitation strengthening of Cu-0.88Cr alloy as the research object, and by comparing the changing laws of tensile strength, elongation of copper and Cu-0.88Cr during deep wire drawing, the influence of second phase on microstructure and properties of copper and Cu-0.88Cr is indicated. The results show that: the tensile strength of Cu-0.88Cr alloy increases at first and then decreases as the true strain increases. When the true strain is 0.7, tensile strength reaches a maximum of 475 MPa. The tensile strength of copper increases at first and then remains almost constant when the true strain increases. When the true strain is 4.9, the tensile strength of Cu-0.88Cr alloy is close to that of copper. Microstructure observations indicate that the interface relationship between second phase and matrix of Cu-0.88Cr alloy is coherent before wire drawing, With an increase in the deformation, the interface relationship gradually changes from coherent relationship to incoherent relationship, leading to a decrease in tensile strength, whereby that the elongation of Cu-0.88Cr alloy is smaller than copper during draw-

收稿日期: 2015-04-16

基金项目: 河南省杰出人才资助项目(134200510011); 河南省高校科技创新团队资助项目(14IRTSTHN007); 洛阳市科技攻关资助项目(1401055A); 广东省教育部产学研结合资助项目(2012B091100038); 陕西省电工材料与熔渗技术重点科技创新团队资助项目(2012KCT-25)。

作者简介: 王青, 男, 博士生, 研究方向为铜合金材料。E-mail: wangqing0737@163.com。

通讯作者: 宋克兴, 男, 教授, 博导, 博士, 研究方向为高性能铜合金及其先进制备加工技术和摩擦磨损相关基础理论研究和技术开发。E-mail: kxsong@haust.edu.cn。

ing, and remains almost constant when the true strain increases. Microstructure observations show that existence of second phase decreases the material plasticity, but the change of interface relationship between second phase and matrix Cu-0.88Cr alloy has no obvious effect on it.

Key words: Cu-0.88Cr alloy; precipitation strengthening; interface relationship; coherent relationship; true strain

析出强化是将过饱和固溶合金在高于室温的某一温度下进行保温处理,从而使溶质原子从过饱和固溶体中脱溶析出,在铜基体中形成细小弥散分布的第二相颗粒,该方法不仅能大幅度提高铜合金的强度,并且对合金电导率损害很小,是制备高强高导铜合金常用的强化方法之一^[1]。常见的析出强化型铜合金有 Cu-Cr、Cu-Cr-Zr、Cu-Ni-Si、Cu-Ni-P、Cu-Fe-P 等^[2-7],其中 Cu-Cr 合金(0.4~1.1wt%Cr)是典型的析出强化型铜合金,它继承了纯铜优异的导电导热、加工成型性能,同时具有较高的强度,被广泛应用于制造高压开关触头、电阻焊电极、电车线材料、发动机零件等^[8-12]。

近年来,对析出强化型铜合金的研究主要集中于析出相晶体学特征、极限性能提高、应用领域拓展等方面^[13-15],然而对于析出强化型铜合金变形过程中,析出相对铜合金的组织 and 性能方面的影响研究较少。本文以典型析出强化型 Cu-0.88Cr 合金为研究对象,通过大变形量多道次连续拉拔变形试验,对比研究 Cu-0.88Cr 合金和纯铜在拉拔过程中的抗拉强度和延伸率的变化规律,研究变形过程中析出相对铜合金组织和性能的影响,以期对析出强化型铜合金材料设计提供一定的理论依据。

1 实验过程

实验材料采用商业用纯铜和 Cu-0.88wt%Cr 合金棒材。将 Φ7.0 mm 的 Cu-0.88Cr 合金棒材在 980 ℃ 条件下进行 1 h 固溶处理,在 460 ℃ 条件下经 4 h 保温时效处理,多道次冷拉拔变形至 Φ0.6 mm,总应变 $\eta=4.9$,未进行中间退火处理。应变 η 用对数表示: $\eta=\ln(A_0/A_f)$,其中 A_0 是试样变形前的横截面积; A_f 是变形后的横截面积。为便于对比,将 Φ7.0 mm 的纯铜棒材在 650 ℃ 条件下经 2 h 保温退火处理后,进行上述相同的变形处理。对各种变形方式均进行累加。拉伸实验在 AG-I250KN 拉伸实验机上进行,不同直径的拉伸试样标注为 10 倍直径长度,常温拉伸速率为 1 mm·min⁻¹。用 JSM-5610LV 扫描电镜(SEM)和 JEM-2100 透射电镜(TEM)进行组织观察。用于组织观察的试样先采用冷镶法镶嵌,镶嵌用的固化剂为邻苯二甲酸二丁酯+乙二胺+环氧树脂(质量比为 20:7:80),经

研磨抛光后,用 FeCl₃+HCl+乙醇溶液对其进行腐蚀,最后进行组织观察。透射电镜试样制备:利用线切割制出 1 mm 薄片,然后依次用不同型号的砂纸研磨至最终厚度为 30~50 μm,再利用离子减薄至 2~3 μm 厚度。

2 实验结果

2.1 抗拉强度和延伸率

图 1 为纯铜和 Cu-0.88Cr 合金的抗拉强度随变形量的变化曲线。可以看出,随着变形量的增大,Cu-0.88Cr 合金的抗拉强度呈现先升高后降低的趋势,未变形时 Cu-0.88Cr 合金的抗拉强度为 341 MPa;当应变增加至 0.7 时,Cu-0.88Cr 合金的抗拉强度急剧增加并达到最大值 475 MPa;当应变继续增加至 4.9 时,抗拉强度减小至 424 MPa。而纯铜的抗拉强度则呈现先升高后平缓的趋势,未变形时纯铜抗拉强度为 217 MPa;当应变增加至 2.6 时,纯铜抗拉强度增加至 402 MPa;当应变继续增加至 4.9 时,纯铜抗拉强度为 399 MPa,基本没有发生变化。Cu-0.88Cr 合金的抗拉强度在变形过程中始终高于纯铜,且当应变为 4.9 时,与纯铜抗拉强度最为接近。

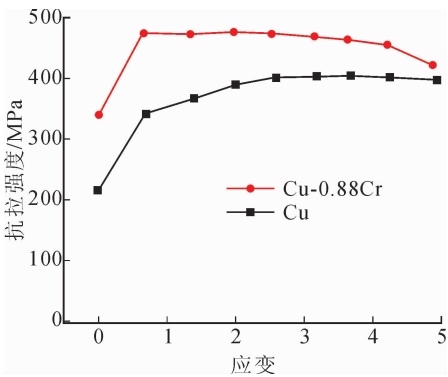


图 1 纯铜和 Cu-0.88Cr 合金抗拉强度随变形量的变化曲线

Fig. 1 Effect of true strain on tensile strength of copper and Cu-0.88Cr alloy

图 2 为纯铜和 Cu-0.88Cr 合金的延伸率随变形量的变化曲线。从图中可以看出,纯铜在未变形时延伸率为 51%;当应变增加至 0.7 时,延伸率急剧下降为 9%;随着变形量的继续增加,延伸率变化不大;当应变为 4.9 时,延伸率为 7.4%。Cu-0.88Cr

合金未变形时延伸率为 25%;当应变增加至 0.7 时,延伸率急剧下降为 7.6%;当应变为 2.5 时,延伸率变为 4.6%,略有下降;当应变继续增加至 4.9 时,延伸率变为 4.3%,延伸率变化不大。纯铜延伸率在变形过程中始终高于 Cu-0.88Cr 合金。

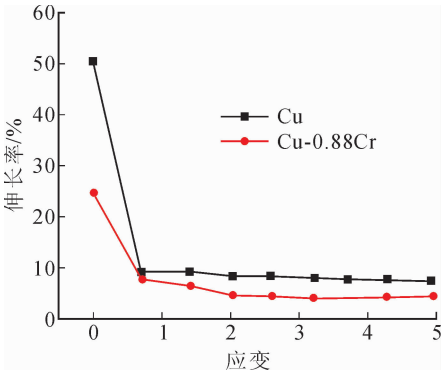


图2 纯铜和 Cu-0.88Cr 合金延伸率随变形量的变化曲线
Fig.2 Effect of true strain on elongation of copper and Cu-0.88Cr alloy

2.2 组织

图3为纯铜和 Cu-0.88Cr 合金拉拔前后的纵截面 SEM 组织。可以看出,纯铜和 Cu-0.88Cr 合金在拉拔变形前均为等轴晶组织,晶粒大小 1~30 μm,经多道次拉拔变形至应变为 4.9 后,等轴晶组织变成了细长的纤维状组织。为了进一步观察纯铜和 Cu-0.88Cr 合金在拉拔变形过程中晶粒的细化程度,对拉拔后应变为 4.9 的纯铜和 Cu-0.88Cr 合金进行 TEM 组织观察,如图4所示。从图中可以看出,纯铜和 Cu-0.88Cr 合金纤维状组织的平均宽度约 200 nm,在拉拔变形过程中,晶粒细化程度基本一致,且晶内分布着大量的位错和位错塞积。

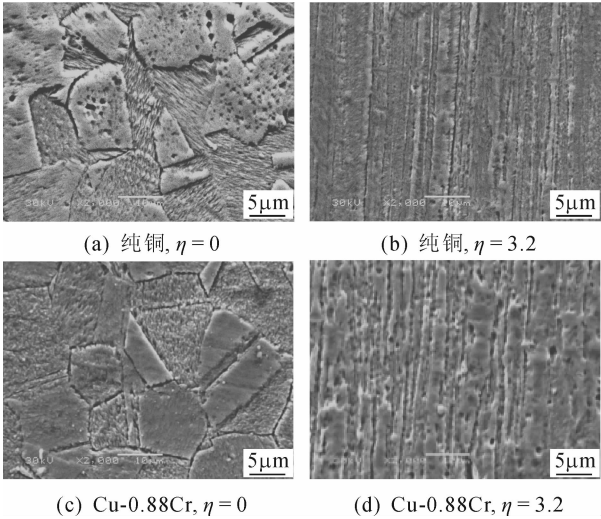


图3 纯铜和 Cu-0.88Cr 合金不同变形量下的纵截面 SEM 组织

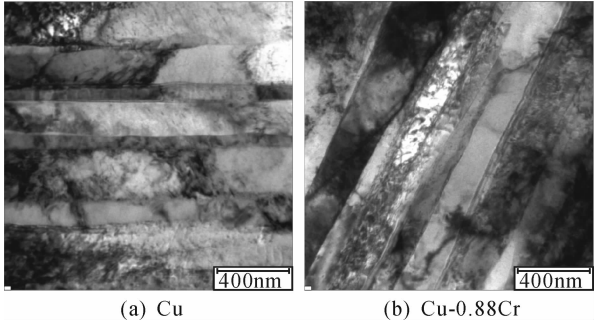


图4 纯铜和 Cu-0.88Cr 合金线材应变 4.9 时的纵截面 TEM 组织

Fig.4 TEM micrographs of copper and Cu-0.88Cr alloy in longitudinal section with true strain of 4.9

Cu-0.88Cr 合金由于在基体中引入了金属 Cr, Cr 原子经固溶处理后形成过饱和固溶体,此时 Cr 以单个原子形式均匀分布在铜基体中,在时效过程中,Cr 原子脱溶扩散、逐渐聚集并形成第二相颗粒。图5所示为 Cu-0.88Cr 合金在未变形和应变为 3.2 时的 TEM 组织和高分辨像。从图5(a)中可以看出,第二相颗粒尺寸细小,且均匀弥散分布在铜基体中。第二相颗粒平均尺寸约为 5 nm,如图5(c)所示。由于基体 Cu 晶格类型为面心立方(FCC)晶体,Cr 原子原位析出后的第二相与基体保持相同的晶格类型,并与基体形成共格界面,如图5(c)所示。Cu-0.88Cr 合金第二相 Cr 作为强化相,在拉拔变形过程中起钉扎作用,阻碍位错的运动,由图5(b)可以看出,Cu-0.88Cr 合金经拉拔变形至应变为 3.2

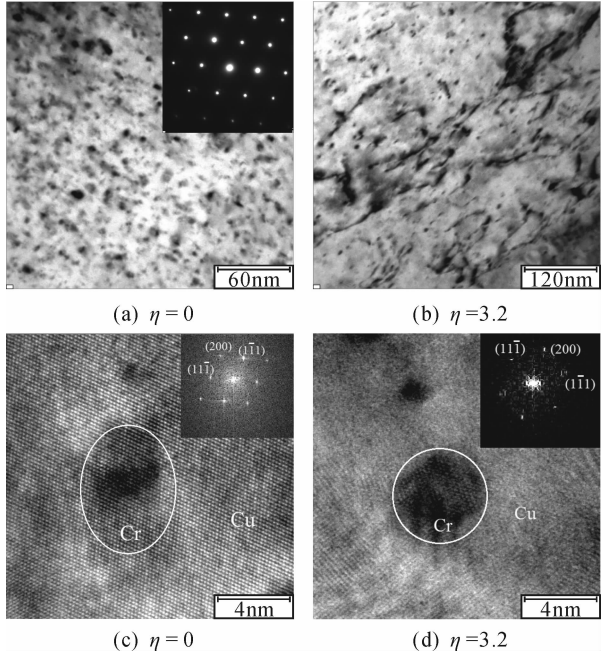


图5 Cu-0.88Cr 合金不同应变量下的 TEM 组织和高分辨图像

Fig.5 TEM and HRTEM micrographs of Cu-0.88Cr alloy with different true strain

时,基体中有大量的位错线,且在位错线上能清晰的看到有第二相的存在。由于第二相颗粒物理性质与基体不同,在变形过程中,第二相变形程度与基体不同,导致第二相和基体的结合方式发生改变,由图5(d)可以看出,第二相颗粒中的Cr原子排列整齐,而与第二相结合界面处看不到明显的铜原子排列,这说明第二相颗粒与基体之间存在取向差,即第二相与基体界面为非共格界面。由此可以看出,Cu-0.88Cr合金在拉拔变形过程中,随着应变量的增加,第二相与基体的结合方式从未变形时的完全共格界面逐渐向非共格界面转变。

3 讨论

本试验Cu-0.88Cr合金拉拔变形过程中,影响抗拉强度的主要因素有晶粒大小、位错密度和第二相。而纯铜抗拉强度的主要影响因素为晶粒大小和位错密度。从图3和图4可知,纯铜与Cu-0.88Cr合金在变形过程中,晶粒细化程度和位错密度相差不大。Cu-0.88Cr合金与纯铜相比,多了第二相的强化作用,故在变形过程中,Cu-0.88Cr合金抗拉强度始终高于纯铜。在拉拔变形开始阶段,位错强化影响明显,位错密度急剧增加,这是造成纯铜和Cu-0.88Cr合金在变形开始阶段抗拉强度升高的主要原因。纯铜在应变较大时(应变大于2.6),抗拉强度基本不发生变化,这是由于在变形过程中发生的形变回复所致,此时晶粒大小和位错密度基本达到平衡值。与纯铜相比,Cu-0.88Cr合金在应变大于2.6时,抗拉强度呈现下降趋势,这说明与Cu-0.88Cr合金中引入的第二相有关。文献[16]中,刘平在研究Cu-0.8Cr合金第二相与基体界面关系对强度的影响中得出,共格第二相对合金的强化效果大于非共格第二相。本文通过组织观察得出Cu-0.88Cr合金第二相与基体的结合方式由共格逐渐向非共格转变(图5(c)、(d)),合理的解释了抗拉强度呈现下降趋势的原因。

与纯铜相比,影响Cu-0.88Cr合金塑性的主要因素除了晶粒大小、位错密度外,第二相也对材料塑性有重要的影响。晶粒越细小,位错越少,塑性越高,而本文中纯铜与Cu-0.88Cr合金在拉拔变形后晶粒内部位错密度的急剧增加,是导致材料延伸率急剧降低的主要原因。Cu-0.88Cr合金在拉拔变形过程中,延伸率始终低于纯铜,这是因为第二相为强化相,在变形过程中,对变形起阻碍作用,变形主要发生在塑性较好的铜基体中,造成第二相与基体的不均匀性,从而导致第二相与基体的机械分割,使得

材料的塑性有一定的降低^[14]。Cu-0.88Cr合金和纯铜延伸率的差值在应变为2.5~4.9时变化不大,这是由于第二相呈颗粒状且弥散分布在铜基体中,变形过程中对基体相的连续性影响较小,它可随基体的变形而流动,故Cu-0.88Cr合金基体与第二相的结合方式对材料的延伸率影响不明显。

4 结论

本文通过对纯铜和Cu-0.88Cr合金进行大变形量连续拉拔变形,对比研究了Cu-0.88Cr合金和纯铜拉拔过程中的抗拉强度和延伸率变化规律,并通过组织观察,分析第二相对铜合金组织和性能的影响,得到以下结论。

1) Cu-0.88Cr合金的抗拉强度随着变形量的增大,呈现先升高后降低的趋势,当应变为0.7时,抗拉强度达到最大值475 MPa。纯铜的抗拉强度随变形的增加,先增大后基本保持不变,当应变为4.9时,抗拉强度与纯铜接近。微观组织观察表明:未变形时,第二相与铜基体的界面关系为共格界面;随着变形量的增大,第二相与铜基体的界面关系由共格界面向非共格界面发生转变,从而导致Cu-0.88Cr合金的抗拉强度在应变0.7时呈下降趋势。

2) Cu-0.88Cr合金的延伸率在变形过程中低于纯铜,且在开始变形后随变形量增加变化不大。分析表明,第二相的存在降低了延伸率,但第二相与铜基体界面关系的转变对延伸率影响不明显。

参考文献:

- [1] 郭凯旋. 铜和铜合金牌号与金相图谱速用速查及金相检验技术创新应用指导手册[M]. 北京:中国知识出版社,2005.
- [2] Dobatkin S V, Gubicza J, Shangina D V, et al. High strength and good electrical conductivity in CuCr alloys processed by severe plastic deformation[J]. Materials Letters, 2015, 153: 5-9.
- [3] Dong Q Y, Shen L N, Cao F, et al. Effect of thermo-mechanical processing on the microstructure and properties of a Cu-Fe-P alloy[J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2015, 24(4): 1531-1539.
- [4] Hu T, Chen J H, Liu J Z, et al. The crystallographic and morphological evolution of the strengthening precipitates in Cu-Ni-Si alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(4): 1210-1219.
- [5] Mishnev R, Shakhova I, Belyakov A, et al. Deformation microstructures, strengthening mechanisms, and electrical conductivity in a Cu-Cr-Zr alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2015, 629: 29-40.

- [6] Sun H Q, Shi Y N. An investigation on Hall-Petch relationship in electrodeposited nanocrystalline Cu-Ni-P alloys [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2009, 25(3): 347-350.
- [7] Wang H S, Chen H G, Gu J W, et al. Improvement in strength and thermal conductivity of powder metallurgy produced Cu-Ni-Si-Cr alloy by adjusting Ni/Si weight ratio and hot forging [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 633: 59-64.
- [8] 豆志河, 张延安, 赫冀成, 等. Cu-Cr 合金触头材料的研究进展 [J]. *材料导报*, 2005, 19(10): 63-67.
Dou Zhihe, Zhang Yanan, He Jicheng, et al. Research progress of Cu-Cr alloy contact material [J]. *Materials Review*, 2005, 19(10): 63-67.
- [9] 陈文革, 李永华, 邵菲, 等. 铬青铜和铜铬铝热处理前后的显微组织 [J]. *材料热处理学报*, 2011, 32(8): 68-73.
Chen Wenge, Li Yonghua, Shao Fei, et al. Microstructure of QCr0.5 and Cu-Cr-Zr alloys before and after heat treatment [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2011, 32(8): 68-73.
- [10] 王强松, 黄国兴, 娄花芬, 等. QCr0.8 铜合金的组织 and 性能 [J]. *材料热处理学报*, 2012, 33(5): 95-100.
Wang Qiangsong, Huang Guoxing, Lou Huafen, et al. Microstructure and properties of QCr0.8 copper alloy [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, 33(5): 95-100.
- [11] 张凌峰, 熊毅, 李炎, 等. 不同温度时效对 QCr0.5 铜合金纳米相析出的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2012, 33(6): 47-50.
Zhang Lingfeng, Xiong Yi, Li Yan, et al. Development of nano-scale precipitation in QCr0.5 copper alloy during aging at different temperatures [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, 33(6): 47-50.
- [12] 洗爱平, 朱耀宵. Cu-Cr 触头合金制备技术的发展 [J]. *金属学报*, 2003, 393(3): 225-233.
Xian Aiping, Zhu Yaoyao. The development of manufacture processing for Cu-Cr contact alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 393(3): 225-233.
- [13] 胡特. 几种高强高导铜合金中析出强化相晶体学特征研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
Hu Te. The research on crystallographic characteristics of strengthening precipitates in some kinds of high strength and high conductivity copper alloys [D]. Changsha: Hunan University, 2014.
- [14] Wang Q J, Du Z Z, Luo L, et al. Fatigue properties of ultra-fine grain Cu-Cr alloy processed by equal-channel angular pressing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 526(11): 39-44.
- [15] Bachmaier A, Rathmayr G B, Bartosik M, et al. New insights on the formation of supersaturated solid solutions in the Cu-Cr system deformed by high-pressure torsion [J]. *Acta Materialia*, 2014, 69(5): 301-313.
- [16] 刘平, 康布熙, 曹兴国, 等. 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): 561-564.
Liu Ping, Kang Buxi, Cao Xingguo, et al. Coherent strengthening of aging precipitation in rapidly solidified Cu-Cr alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(6): 561-564.

(责任编辑 周蓓)

(上接第 300 页)

- [11] 朱才辉. 深厚黄土地基上机场高填方沉降规律研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2011: 109-111.
Zhu Caihui. Settlement regularity study of loess-high filled airport foundation with large thickness [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2011: 109-111.
- [12] 李荣建, 邵生俊, 赵树德. 三种地基沉降计算方法的灰色关联评价 [J]. *西安理工大学学报*, 2009, 25(2): 164-168.
Li Rongjian, Shao Shengjun, Zhao Shude. Grey incidence assessment on three kinds of computational method of foundation settlement [J]. *Journal of Xi'an University of Technology*, 2009, 25(2): 164-168.
- [13] 马南飞. 高速公路软土路基沉降规律监测及 FLAC 模拟 [J]. *西安科技大学学报*, 2007, 27(2): 251-254.
Ma Nanfei. Monitoring and FLAC simulating on settlement laws of soft soil roadbed of highway [J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2007, 27(2): 251-254.
- [14] 杨友辉. 高填方路基沉降变形规律及工后沉降控制标准研究 [D]. 重庆: 重庆交通大学, 2007: 86-95.
Yang Youhui. Study on high subgrade settlement laws and post-load settlement control standard [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2007: 86-95.
- [15] 葛栋林, 史宏达. 考虑蠕变特性的斜坡堤软土地基变形数值分析 [J]. *海岸工程*, 2011, 30(1): 1-7.
Ge Donglin, Shi Hongda. Numerical analysis on deformation in consideration of creep behavior of soft soil foundation under sloping breakwater [J]. *Coastal Engineering*, 2011, 30(1): 1-7.

(责任编辑 李斌)