

冷变形与热处理对 Cu-Cr-Zr-Ag 合金组织与性能的影响

谢 明, 张吉明, 王 松, 刘满门, 王塞北, 陈永泰, 杨有才, 杨云峰, 李爱坤
(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,
昆明贵金属研究所 云南省贵金属材料重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 采用扫描电镜、透射电镜、万能电子试验机、数字式微欧计等分析手段, 研究了不同冷轧变形量和热处理工艺对高强高导 Cu-Cr-Zr-Ag 合金显微组织与性能的影响。结果表明, 合金冷轧后, 其显微组织中出现大量的位错和胞状结构, 经 500 °C/1 h 时效处理, 合金基体中随机析出了弥散的第二相。随着冷轧变形量逐渐增大, 合金抗拉强度不断升高, 最高值可达 632 MPa, 而延伸率略有降低。时效态合金的断口形貌呈现出大量的韧窝, 其断裂方式为微孔缩聚型塑性断裂。

关键词: 金属材料; Cu-Cr-Zr-Ag 合金; 冷变形; 热处理; 组织与性能

中图分类号: TG146.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)01-0048-04

Effect of Cold Working and Heat Treatment on Microstructures and Properties of Cu-Cr-Zr-Ag Alloy

XIE Ming, ZHANG Jiming, WANG Song, LIU Manmen, WANG Saibei,
CHEN Yongtai, YANG Youcai, YANG Yunfeng, LI Aikun

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd.,
Key Laboratory of Yunnan Province Precious Materials, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The influences of cold working and heat treatment on microstructures and properties of Cu-Cr-Zr-Ag alloy with high strength and high conductivity were studied by SEM, TEM, electronic universal testing machine and digital micro-ohm meter. Experimental results show that, after cold rolling, a large number of dislocations and cell structures appear in the microstructure of the alloy. The second phase precipitates are randomly dispersed in the matrix, when the alloy is aged at 500°C for 1 hour. The tensile strength increases with the increase of cold rolling, and the highest tensile strength value is 632 MPa, while the elongation drops a little. The fracture surface of the aged alloy exhibits a large number of dimples and the fracture mode of the alloy is micro-porous condensation plastic fracture.

Key words: metal materials; Cu-Cr-Zr-Ag alloy; cold working; heat treatment; microstructure and property

随着现代高速电气化列车的不断发展, 对接触导线的强度、导电率、耐磨损等性能也提出了愈来愈高的要求。作为时效析出强化型合金, Cu-Cr-Zr 系合金具有优良的力学性能和导电性能, 已经被广泛用作高速电气化列车架空接触导线^[1-4]。为了进一

步提高高强高导 Cu-Cr-Zr 系合金的性能以及深入研究其时效析出行为和组织演变规律, 材料研究者分别从合金成分优化设计、微合金化机理、多种制备工艺集成、时效析出机制、微观组织结构演化行为等方面, 开展了大量的研究工作^[5-8]。解浩峰等^[9]

收稿日期: 2013-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51164015)、对外科技合作计划省院省校专项(2012IB002)和昆明市科技创新团队项目(2012-01-01-A-R-07-0005)。

第一作者: 谢 明, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 新型电接触材料的制备。E-mail: powder@ipm.com.cn

研究了 Cu-0.22Cr-0.05Zr-0.05Sn 合金不同形变热处理状态微观组织的演变以及时效过程中析出相的状态,发现合金中存在 2 种析出相,分别是 Cr 相和 Cu_4Zr 相。其中 Cr 相在时效过程中分别经历了固溶体、GP 区、脱溶并与基体共格以及长大;而 Cu_4Zr 相则以早期 Cr 析出相为核伴随析出,与基体半共格。由于析出相尺寸很小,且分布较为均匀,使合金具有很强的时效强化效果,时效后合金的抗拉强度和电导率可分别达到 400 MPa 和 84% IACS。慕思国等^[10]采用高分辨电子显微镜和光学显微镜研究了 Cu-0.43%Cr-0.17%Zr-0.05%Mg-0.05%RE 合金的微观组织,结果表明,合金经过冷轧与时效后,析出相细小且弥散分布在基体中。高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)和能谱(EDS)分析表明,析出的铬相在合金中有棒状、六边形和球状 3 种存在形态;锆主要以富锆相存在于合金基体中。黄金亮等^[11]通过测量 Cu-Cr-Zr-Y 合金时效过程中的电导率变化和电导率与时效析出相的转变量之间的内在关系,计算出了时效过程中析出相的转变比率,并确定了不同温度下描述时效析出相转变比率与时效时间关系的 Avrami 经验方程。在此基础上,确定了一定温度下电导率随时效时间变化的电导率方程,同时用固态热分解反应机理的微分方程,验证了用 Avrami 经验方程来描述合金的析出过程的正确性。

本文采用扫描电镜、透射电镜等分析测试手段,研究了冷变形和热处理对 Cu-Cr-Zr-Ag 合金微观组织、抗拉强度、电导率等的影响,以期对冷轧和时

效工艺的合理制定提供理论参考。

1 实验

采用水平连续铸造设备(RT100型,英国劳同美德)获得直径为20 mm的合金棒材,合金的最终成分为Cu-0.81Cr-0.23Zr-0.21Ag。合金棒材经过900 °C/1 h固溶处理后,对其进行不同变形量的冷轧变形,总变形量为30%~50%,获得了不同尺寸的线材。继而对合金线材分别进行500 °C/30 min、500 °C/1 h的时效处理,使合金中过饱和固溶体发生脱溶分解,在合金基体组织中形成弥散的析出相。在万能电子试验机(AG-IC10 kN,日本岛津)上测量合金的抗拉强度。采用数字式微欧计(SX1941型,苏州电讯仪器厂)测量合金的电导率,试样长度均大于100 mm。采用透射电子显微镜(HT7700型TEM,日本日立)观察加工态合金的显微组织结构和时效后合金析出相的形貌与分布。采用钨灯丝扫描电子显微镜(S-3400型SEM,日本岛津)观察合金的拉伸断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 冷轧态和时效态合金的显微组织

图1所示为经连续铸造后,冷轧态和短时间时效后 Cu-Cr-Zr-Ag 合金显微组织的 TEM 图象,冷轧总变形量为 40%,时效温度为 500 °C,时效时间分别为 30 min 和 1 h。

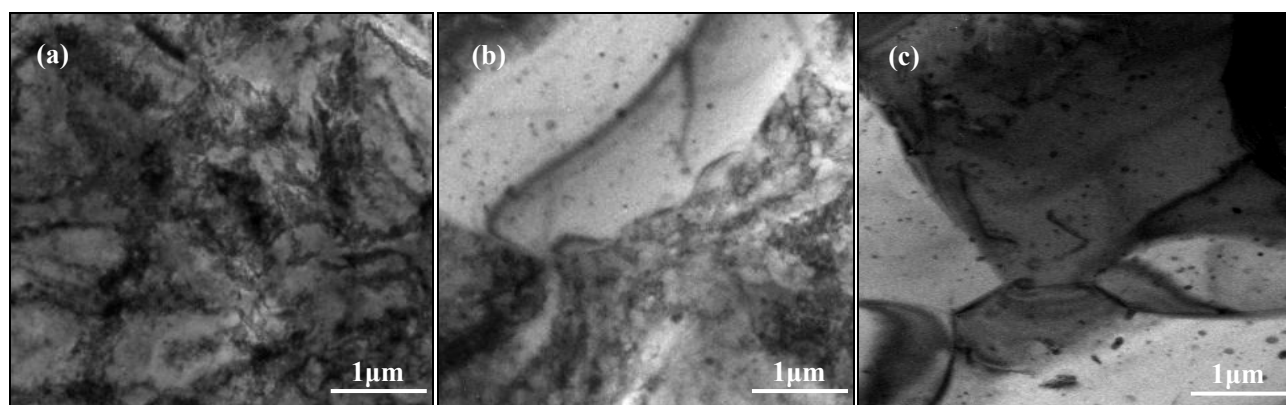


图1 冷轧态和时效态 Cu-Cr-Zr-Ag 合金的 TEM 图象

[(a) 室温下冷轧变形量为 40%; (b) 500 °C 时效 30 min; (c) 500 °C 时效 1 h]

Fig.1 TEM images of Cu-Cr-Zr-Ag alloy at cold rolling and aging

[(a) cold rolling of 40% at room temperature; (b) 500 °C/30 min aged; (c) 500 °C/1 h aged]

从图 1(a)可知,冷轧态的 Cu-Cr-Zr-Ag 合金显

微组织中存在大量的位错以及位错缠绕在一起形成

的位错胞。在对 Cu-Cr-Zr-Ag 合金进行冷轧时,其内部的位错密度会因为位错的萌生与增殖机制的激活而显著升高。随着不同滑移系位错的启动以及位错密度的增大,位错之间的相互交截和缠结的情况也会增加。位错缠结的边界表现得比较模糊,从而形成独立的大小不一的胞状结构。位错的积累和相互阻挡等形成的胞状结构可以通过适当的人工时效来消除。

由图 1(b)和图 1(c)可知,人工时效后,基体中位错的密度大大降低,位错胞开始被逐渐消除,材料发生回复与再结晶过程,且在 Cu 基体组织中开始析出弥散点状的第二相。经冷轧形变的合金在 500 °C/30 min 条件下时效时,如图 1(b)所示,TEM 观察表明其精细结构已发生变化,位错密度有所降低,但并未完全完全消除,其胞状组织也逐步消失,胞状组织中的位错排列成位错墙而构成清晰和较完整的小角度亚晶界,材料发生回复过程。同时,合金基体中开始析出第二相,第二相的析出量较少且尺寸细小。

随着时效时间的延长,如图 1(c)所示,材料发生了再结晶过程,合金的显微组织中产生了无应变的新晶粒,即为再结晶核心。新晶粒不断长大,导致原来的变形组织完全消失,几乎观察不到位错的存在。由图 1(c)可以明显看出,再结晶核心是通过晶界或亚晶界合并而形成的,其四周由大角度边界将它与形变且已回复了的基体分开。大角度边界迁移时,核心便开始长大且具有方向性特征。再结晶后的显微组织呈等轴状晶粒。与此同时,还可以观察到,合金中的第二相主要于基体组织的晶粒内弥散析出,且第二相在基体晶粒内部的析出是随机的。

2.2 不同冷轧变形量对合金抗拉强度和时效后导电率的影响

表 1 所示为经不同变形量冷轧以后对 Cu-Cr-Zr-Ag 合金进行室温拉伸所得的力学性能。由表 1 可知,随着冷轧变形量的增大,加工硬化效应越大,导致合金的抗拉强度不断升高,而延伸率逐步降低。Cu-Cr-Zr-Ag 合金在冷轧过程中,合金基体中的位错发生滑移和增殖,出现位错的缠结,其晶粒也会沿冷轧方向被拉长,继而发生破碎和纤维化,使合金内部产生一定的残余应力。结合冷轧后合金组织的 TEM 图象(图 1(a))分析可知,冷轧后,合金中滑移面和其附近的晶格发生扭曲,组织中存在大量的位错以及位错缠绕在一起形成的位错胞,因而继续塑性变形就变得困难,引起强烈的加工硬化效应,

导致合金的强度升高。

表 1 Cu-Cr-Zr-Ag 合金冷轧变形后的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of Cu-Cr-Zr-Ag alloy after cold rolling

变形量/%	抗拉强度/MPa	延伸率/%
0	418.3	16.9
30	525.6	14.5
40	603.7	11.1
50	632.0	9.8

图 2 所示为冷轧态 Cu-Cr-Zr-Ag 合金在 500 °C 下时效不同时间后的导电率。大量研究表明,影响 Cu-Cr-Zr 系合金导电率的主要因素是基体中的缺陷和固溶原子对电子的散射作用。合金中缺陷(如位错)越多,基体的过饱和度越大,对电子的散射作用就越强,合金的导电率就越低^[12]。

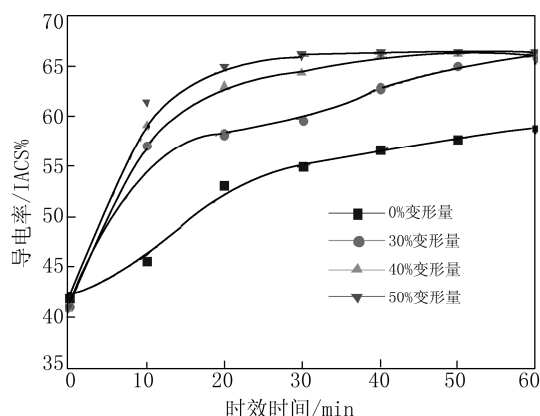


图 2 不同冷轧变形后 Cu-Cr-Zr-Ag 合金导电率与时效时间的关系曲线

Fig.2 Curves of conductivity with aging time under various cold rolling of Cu-Cr-Zr-Ag alloy

由图 2 可知,冷轧态 Cu-Cr-Zr-Ag 合金在时效初期,由于基体的过饱和度大,第二相析出的驱动力大,析出速度较快,使合金的导电率在时效初期上升较快,且随着时效时间的延长,导电率不断增大。同时,由于基体中溶质元素的不断析出,基体的过饱和度不断降低,使第二相析出速度变缓,因而导电率的增幅逐渐趋于平缓。由图 2 还看出,时效前对 Cu-Cr-Zr-Ag 合金进行冷轧变形会使析出相析出速度加快,使合金的导电率达到峰值的时间变短。这是由于合金时效前经过冷轧处理,可以大大增加合金内部位错、空位等缺陷的数量,造成点阵

畸变及内应力的升高, 为析出相的形核及生长提供了有利条件。

2.3 合金室温拉伸断口形貌观察

图 3 所示为时效态 Cu-Cr-Zr-Ag 合金室温拉伸断口形貌。观察拉伸试样断口低倍形貌(图 3(a))可知, 合金在断裂之前, 经历了明显的颈缩过程。这是在拉应力的作用下, 合金试样发生了局部截面缩减, 合金在断裂前发生过大量的塑性变形, 合金出现颈缩的原因是由位错滑移的不均匀性造成的。观察合金试样断口的高倍形貌(图 3(b))可知, Cu-Cr-Zr-Ag 合金断口的特征是存在韧窝, 其断裂机制为微孔缩聚型塑性断裂。

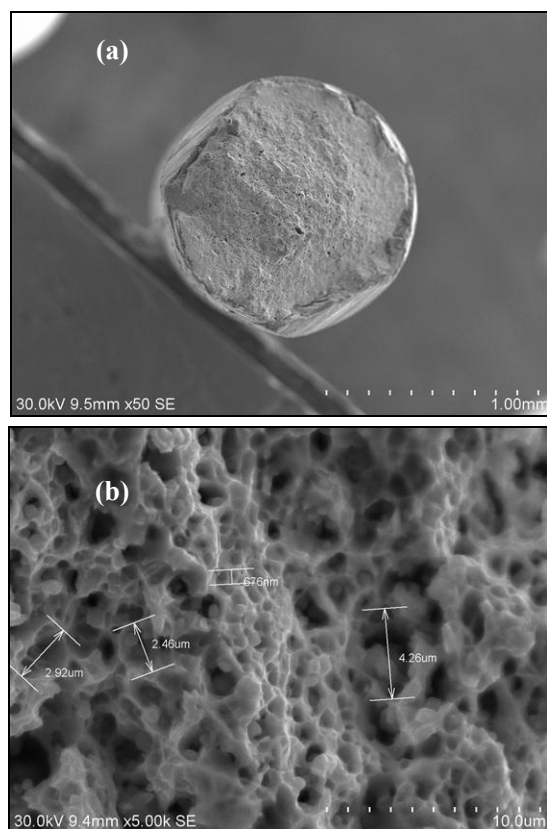


图 3 时效态 Cu-Cr-Zr-Ag 合金拉伸试样断口形貌

[(a) 低倍; (b) 高倍]

Fig.3 Morphologies of Cu-Cr-Zr-Ag alloy tensile sample after aging

[(a) low magnification; (b) high magnification]

3 结论

(1) Cu-Cr-Zr-Ag 合金冷轧变形后, 其微组织中存在大量的位错以及位错缠绕在一起形成的位错胞, 经 500℃人工时效处理, 基体中位错的密度大

大降低, 位错胞开始被逐渐消除, 同时 Cu 基体中开始析出弥散点状的第二相, 且第二相在基体晶粒内部的析出是随机的。

(2) 随着冷轧变形量的增大, Cu-Cr-Zr-Ag 合金的抗拉强度不断升高, 而延伸率逐步降低。对冷轧态 Cu-Cr-Zr-Ag 合金作时效处理, 其导电率在时效初期上升较快, 且随着时效时间的延长, 导电率不断增大, 在时效后期导电率的增幅逐渐趋于平缓。

(3) 从时效态 Cu-Cr-Zr-Ag 合金室温拉伸宏观断口可以观察到明显的颈缩, 微观断口显示出大量的韧窝, 其断裂机制为微孔缩聚型塑性断裂。

注: 本文系 2013 年中国贵金属研讨会论文。

参考文献:

- [1] Seyyed M H, Fatemeh M, Gholam H A. A Cu-Cr alloy with nano and microscale Cr particles produced in a water-cooled copper mold[J]. JOM, 2010, 17(5): 629-634.
- [2] Liu Yang, Liu Ping, Su Juanhua, et al. Aging behavior of Cu-Cr-Zr-Ce alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(5): 612-614.
- [3] Su Juanhua, Ren Fengzhang, Tian Baohong, et al. Aging strengthening in rapidly solidified Cu-Cr-Sn-Zn alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2009, 25(2): 230-232.
- [4] Huang Fuxiang, Ma Jusheng, Ning Honglong, et al. Analysis of phases in a Cu-Cr-Zr alloy[J]. Scripta Materialia, 2003, 48: 97-102.
- [5] Chen Xiaofang, Zhang Meng, Yin Jianying, et al. Effect of lanthanum and yttrium on microstructures of Cu-Cr alloys[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(5): 56-60.
- [6] Xie Haofeng, Mi Xujun, Huang Guojie, et al. Effect of thermomechanical treatment on microstructure and properties of Cu-Cr-Zr-Ag alloy[J]. Rare Metals, 2011, 30(6): 650-656.
- [7] Peng Liming, Mao Xiemin, Xu Kuandi, et al. In-situ composite Cu-Cr contact cables with high strength and high conductivity[J]. Rare Metals, 2002, 21(1): 52-66.
- [8] Liu Ping, Su Juanhua, Dong Qiming, et al. Microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy after rapidly solidified aging and solid solution aging[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2005, 21(4): 475-478.

(下转第 55 页)