

时效工艺对铸轧辊铍铜合金力学性能和显微组织影响

周延军¹ 陈伟² 李立鸿³ 孔令宝¹ 宋克兴¹ 刘海涛¹ 国秀花¹

[1.河南科技大学材料科学与工程学院; 2.汕头华兴(饶平)铜业有限公司; 3.汕头华兴冶金设备股份有限公司]

摘 要 对制备的 Cu-0.33Be 合金进行固溶(960 ℃×60 min)和不同时效工艺热处理,对比研究了锻态和时效过程中 Cu-0.33Be 合金的硬度、抗拉强度和拉伸断口形貌的变化。结果表明,时效处理可以显著改善 Cu-0.33Be 合金的硬度和抗拉强度,460 ℃时效 60 min 后,抗拉强度达到峰值 661.6 MPa,此时硬度(HB)为 207;时效 60 min 时晶粒最小,时效时间进一步延长,晶粒长大;微观断口形貌在锻态时为韧性断裂,随着时效时间延长,韧性断裂逐渐向脆性断裂转变,峰时效后为典型的脆性颗粒间断裂。

关键词 Cu-0.33Be 合金;时效;硬度;抗拉强度;断口形貌

中图分类号 TG146.1⁺1;TG113.25 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.12.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Aging Processes on the Mechanical Properties and Microstructure of Roll Casting Cu-Be Alloy

Zhou Yanjun¹, Chen Wei², Li Lihong³, Kong Lingbao¹, Song Kexing¹, Liu Haitao¹, Guo Xiuhua¹

[1.College of Material Science and Engineering, Henan University of Science and Technology;

2.Shantou Huaxing (Raoping) Copper Co., Ltd.; 3.Shantou Huaxing Metallurgical Equipment Co., Ltd.]

Abstract: The Cu-0.33Be alloy was treated by solid solution at 960 ℃ for 60 min and different aging processes. The changing law of hardness, tensile strength and tensile fracture morphology of Cu-0.33Be alloy under forging condition and during aging process were investigated. The results indicate that aging treatment can significantly enhance the tensile strength and hardness of Cu-0.33Be alloy, which reach up to 661.6 MPa and 207(HB), respectively, after aging at 460 ℃ for 60 min. The grain is fine with aging for 60 min, which grows as the aging time increases. The fracture morphology is characterized by ductile fracture in forging state, which is gradually converted to brittle fracture with the extension of aging time. After peak aging, the fracture is typical brittle intergranular fracture.

Key Words: Cu-0.33Be alloy, Aging, Hardness, Tensile strength, Fracture Morphology

铍青铜作为典型的析出强化型铜合金,经固溶时效热处理后具有较高的强度和硬度、优良的耐磨性以及耐腐蚀性能等特点,在连续铸轧辊、非晶吊带辊环、国防军

工、海洋工程、石油化工等领域具有广泛的应用前景^[1~3]。目前,相关学者开展了铍青铜合金性能和组织研究^[1,4~7]。岳丽娟等^[4]研究了固溶对 QBe2 合金性能

收稿日期:2021-03-10;**修改稿收到日期:**2021-04-15
基金项目:河南省自然科学基金青年基金资助项目(202300410139);河南省高等学校重点科研资助项目(19A430012);潮州市科技计划资助项目(2020ZX15)
第一作者简介:周延军,男,1985 年出生,讲师,河南洛阳(471023),E-mail:dazhou456@163.com
引用格式:周延军,陈伟,李立鸿,等. 时效工艺对铸轧辊铍铜合金力学性能和显微组织影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(12):1 514-1 517.
ZHOU Y J, CHEN W, LI L H, et al. Effect of aging processes on the mechanical properties and microstructure of roll casting Cu-Be alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(12):1 514-1 517.

[24] LI Q, HU S, WANG H, et al. Study of copper foam-supported Sn thin film as a high-capacity anode for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(24): 5 884-5 888.

[25] LI H, CHENG F, ZHU Z, et al. Preparation and electrochemical performance of copper foam-supported amorphous silicon thin films for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(6): 2 919-2 923.

[26] KANG Z, WU C, DONG L, et al. 3D porous copper skeleton supported zinc anode toward high capacity and long cycle life zinc ion batteries[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(3): 3 364-3 366.

[27] GUPTA T, KIM A, PHADKE S, et al. Improving the cycle life of a high-rate, high-potential aqueous dual-ion battery using hyper-dendritic zinc and copper hexacyanoferrate[J]. Journal of Power Sources, 2016, 305: 22-29.

[28] HONG B, FAN H, CHENG X B, et al. Spatially uniform deposition of lithium metal in 3D Janus hosts[J]. Energy Storage Materials, 2019, 16: 259-266.

(编辑:刘晨辉)

的影响,发现当固溶温度为 790 ℃时,合理的固溶时间为 90~120 min;MOHAMED M I^[5]研究发现,在时效早期冷轧试样的硬度显著增加,提高冷轧变形量时,时效温度降低,硬度也显著增加;ZHOU Y J 等^[6]研究发现,Cu-0.23Be-0.84Co 合金的峰时效工艺为 460 ℃×240 min,此时合金硬度(HB)为 119,电导率为 41.528 MS/m;武婧婷等^[7]研究发现,QBe2 合金经三级时效后组织得到明显改善,硬度(HV)可达 370~380。

本课题针对连续铸轧辊用 Cu-0.33Be 合金,对铸态杆坯进行 960 ℃保温 60 min 的固溶处理后,在 460 ℃分别保温 10、30、60、120、180 min,对比研究了锻态和时效态 Cu-0.33Be 合金的硬度、抗拉强度和拉伸断口形貌的变化,以期为该合金的工艺调控提供参考。

1 试验方法

选用 1 号电解铜(99.99%,质量分数,下同)和 Cu-3.3Be 中间合金在中频感应炉中制备了 Cu-0.33Be 铸锭,熔炼温度控制在 1 150~1 250 ℃,加料先后顺序为电解铜、Cu-3.3Be 中间合金,最后加入适量 Cu-P 合金进行脱氧,将熔体浇入 $\phi 100$ mm 金属型中;采用空气锤自由锻工艺,将直径为 $\phi 80$ mm 的 Cu-0.33Be 合金铸锭热锻成 $\phi 20$ mm 棒材,锻造温度为 780~890 ℃,经机加工为 $\phi 16$ mm 棒材;采用气氛保护管式炉对 $\phi 16$ mm×15 mm 试样进行 960 ℃×60 min+水冷固溶处理,在 460 ℃下分别保温 10、30、60、120、180 min+空冷时效处理。

借助岛津 250 KN 精密万能试验机进行室温单向拉伸试验,按照 GB/T 2281-2010 标准制备拉伸试样(见图 1),恒定应变速率为 2 mm/min;采用 320HBS-3000 型数显布氏硬度计测量试样硬度,压头直径为 $\phi 5$ mm,载荷为 0.98 N,保压时间为 20 s;采用超声波对拉伸断口进行清洗,采用 JSM-5610LV 型扫描电镜观察拉伸断口形貌。

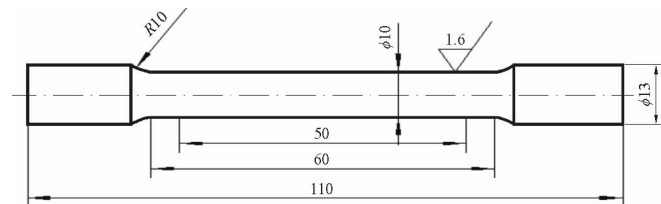


图 1 室温拉伸试样

Fig.1 Room temperature tensile specimen

2 试验结果与讨论

2.1 力学性能

Cu-0.33Be 合金在不同时效态的抗拉强度和硬度

变化见图 2。可以看出,抗拉强度和硬度总体变化规律一致。在时效初期(0~60 min),随着时效时间延长,抗拉强度和硬度不断增大。固溶态合金的抗拉强度和硬度(HB)分别为 252.6 MPa 和 123.3;当时效时间为 60 min 时,合金抗拉强度和硬度达到峰时效状态,抗拉强度和硬度(HB)分别达到 661.6 MPa 和 207,较固溶态分别提高了 160%和 67.9%,较锻态合金的抗拉强度(324.5 MPa)和硬度(114.7 HB)分别提高了 103.9%和 80.5%。随着时效时间延长,合金力学性能先下降后上升,当时效时间延长到 180 min 时,合金抗拉强度和硬度(HB)分别为 635.5 MPa 和 204,较峰时效态分别降低了 4.0%和 1.4%。

合金力学性能的变化主要是由于固溶时效热处理过程中析出相的演变。866 ℃下 Be 在铜基体中的极限固溶度为 2.73%,而在室温下的固溶度低于 0.2%,因此对于 Cu-0.33Be 固溶态合金,经 960 ℃固溶处理后,Be 完全固溶到铜基体中形成 α 过饱和固溶体,促使大量空位形成,破坏了基体晶格的完整性,使得固溶态合金的力学性能相对较低^[6]。在此基础上进一步进行时效热处理,固溶在铜基体中的 Be 随着保温时间延长而析出,尤其在时效初期(0~60 min),析出相大量析出促使合金抗拉强度和硬度显著提升,其微观机制是大量析出的第二相在铜基体中均匀分布,并与位错运动产生交互作用实现合金强化,该阶段析出相的大小、形貌和间距会显著影响合金的力学性能^[8]。而随着时效时间延长,析出相的数量不再增加,对合金强度和硬度的提升作用有限,同时部分析出相随着时效时间延长发生粗化导致合金性能降低。

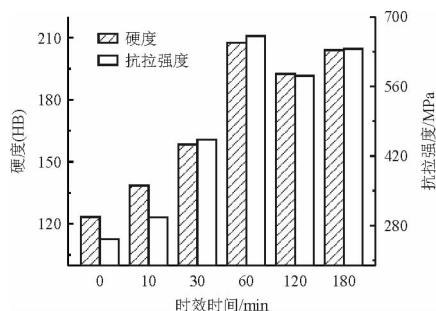


图 2 Cu-0.33Be 合金的硬度和抗拉强度

Fig.2 Hardness and tensile strength of Cu-0.33Be alloy

2.2 显微组织

图 3 为不同状态下 Cu-0.33Be 合金的微观组织。从图 3a 可以看出,锻造态 Cu-0.33Be 合金铜基体表面具有较多弥散细小的第二相颗粒,因为采用热锻,加工硬化和再结晶并存导致合金力学性能并不高;时效后,合金中第二相颗粒变化不明显,发生了回复的晶粒较小,有孪晶产生;时效时间为 10~60 min 时(见图 3b~

3d)晶粒不断生长,出现了退火孪晶;当时效时间在60~180 min时(见图3d~图3f),晶粒逐渐长大,孪晶逐渐

增多;时效60 min时晶粒最小,通常材料的屈服强度随晶粒尺寸的减小而增加,且符合Hall-Petch关

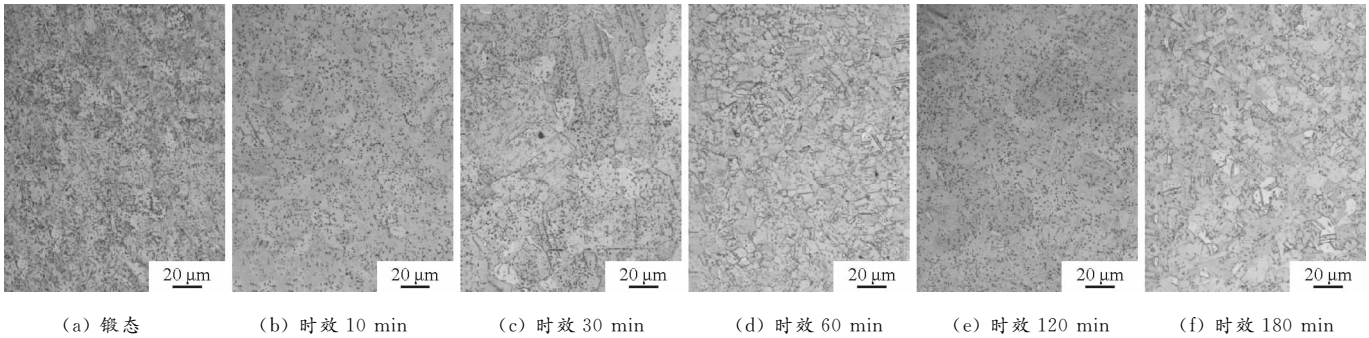


图3 Cu-0.33Be合金微观组织

Fig.3 Microstructure of Cu-0.33Be alloy

系^[9],因此抗拉强度也会较高。

图4为不同状态下Cu-0.33Be合金的拉伸断口形貌。从图4a可以看出,锻造态Cu-0.33Be合金断口形貌有明显的颈缩现象,属于典型的微孔聚集型韧性断裂,观察到了大量韧窝和空腔,且等轴韧窝数量较多,韧窝较深且分布密集,其形成的主导应力状态为均匀应变型,此时合金强度和硬度较后续峰时效低^[10,11]。时效10 min后的断口形貌较锻态平整(见图4c),由大量等轴韧窝转变为剪切抛物线韧窝为主;时效30 min后断口形貌发生了显著变化(见图4f),处于韧性断裂向脆性断裂转变的过程中,断裂方式为沿晶断裂,韧窝数量

显著降低,此时合金的力学性能出现较大幅度增加;当时效时间延长至60 min,发现试样在剪切力作用下,断口呈现出与轴向接近45°的脆性断裂,断口呈现“砂糖”状态,表现出明显的脆性断裂,部分晶粒存在具有塑性特征的撕裂区,韧窝形貌基本消失(见图4h),对应的合金抗拉强度和硬度(HB)达到峰值661.6 MPa和207;当时效时间为120~180 min时,其断裂方式表现为更明显的沿晶脆性断裂,宏观断口呈现为明亮光滑的表面,其为相邻两个晶粒的晶界,同时部分晶界间观察到了裂纹分布(见图4j和图4l),导致宏观力学性能较峰时效态有所降低。

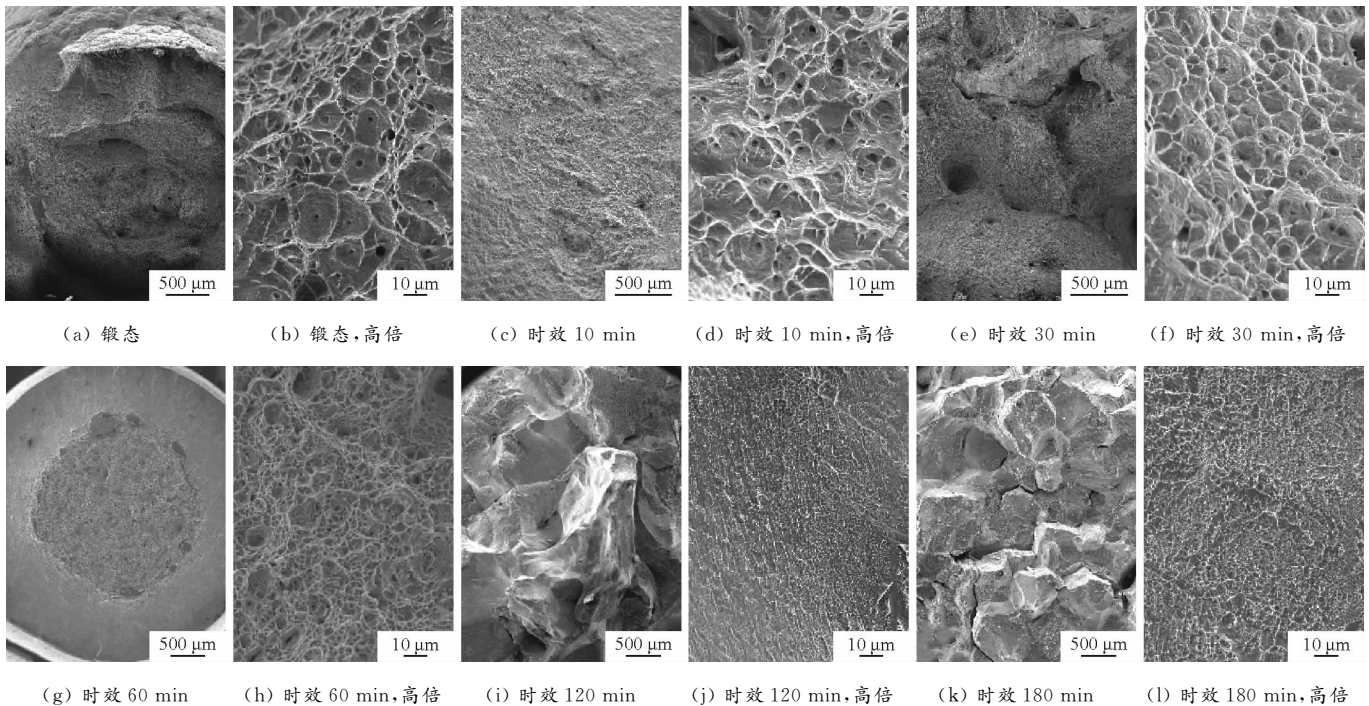


图4 锻态和不同时效时间的Cu-0.33Be合金断口形貌

Fig.4 Fracture morphology of as-forged and as-aged Cu-0.33Be alloy for different aging time

Cu-0.33Be合金锻态试样的断裂机制以韧性断裂为主,微观断口形貌以等轴韧窝为主,微孔均匀生长,断

裂后出现近似圆形的等轴韧窝,韧窝形状受持续应力状态的控制,而韧窝尺寸和深度则与材料的延展性有关,

属于高延性断裂的能量吸收过程,会在塑性变形严重的区域形成微孔(腔)^[12~15]。而峰时效态 Cu-0.33Be 合金在室温下的断裂机制主要是沿晶脆性断裂,其脆性断裂面通常垂直于拉伸应力方向,主要取决于试样的晶界表面状态。由于冶金或热处理因素的影响,脆性相沿晶界析出,易导致晶体脆性断裂^[16]。

3 结 论

(1)时效处理可以显著改善 Cu-0.33Be 合金的抗拉强度和硬度。时效初期,合金强度和硬度急剧增加,当 460 ℃时效 60 min 后,抗拉强度和硬度(HB)达到峰值 661.6 MPa 和 207,相较锻态分别提高了 103.9% 和 80.5%,相较固溶态分别提高了 160% 和 67.9%。

(2)时效后,Cu-0.33Be 合金发生回复且有孪晶出现,460 ℃时效 60 min 时合金微观组织较为细小。微观断口形貌表明,Cu-0.33Be 合金锻态时为塑性断裂,断裂后颈缩明显,断口由等轴韧窝和微孔组成。随着时效时间延长,塑性断裂逐渐向脆性断裂转变,峰时效态为典型的沿晶脆性断裂机制。

(3)在试验条件下,Cu-0.33Be 合金时效工艺为 460 ℃×60 min 时合金具有良好的力学性能。

参 考 文 献

[1] 方森鹏,陈乐平,周全,等. 高性能铍青铜研究进展[J]. 铸造技术, 2020, 41(4): 384-390.

[2] BERTO F, GALLO P, LAZZARIN P. High temperature fatigue tests of a Cu-Be alloy and synthesis in terms of linear elastic strain energy density[J]. Key Engineering Materials, 2015, 627: 77-80.

[3] ZUO J Y, LIN Y X, ZHONG P, et al. Investigation on adhesive wear process of tool coating surface under high-adhesive rate environment in cutting Beryllium-copper C17200 alloy[J]. Materials Letters, 2020, 279: 128 488.

[4] 岳丽娟,王艳婷,赵红运,等. QBe2 铍青铜合金固溶工艺与组织性能研究[J]. 中国材料进展, 2021(3): 1-5.

[5] MOHAMED M I. Effects of cold rolling and aging treatment on the properties of Cu-Be alloy[J]. Engineering, Technology and Applied Science Research, 2019, 9(4): 4 500-4 503.

[6] ZHOU Y J, SONG K X, XING J D, et al. Precipitation behavior and properties of aged Cu-0.23Be-0.84Co alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 658: 920-930.

[7] 武婧亭,赵斌,韩岷,等.时效工艺对铍青铜薄板弹性元件显微组织和力学性能的影响分析[J].航天制造技术, 2020(5): 27-29.

[8] ZHOU Y J, SONG K X, MI X J, et al. Phase transformation kinetics of Cu-Co-Be-Zr alloy during aging treatment, Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(4): 1 096-1 099.

[9] 陈先华. 李晶对 Cu 的力学和电学性能影响的研究进展[J]. 材料工程, 2011(9): 87-91.

[10] 姜雁斌,张同同,雷宇,等. 制备参数对 HCCM 水平连铸 Cu-0.36Be-0.46Co 铍铜合金板材表面质量、组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(2): 245-263.

[11] YANG H Y, LI K Q, BU Y Q, et al. Nanoprecipitates induced dislocation pinning and multiplication strategy for designing high strength, plasticity and conductivity Cu alloys[J]. Scripta Materialia, 2021, 195: 113 741.

[12] 张保华,张勇,岳丽娟. 高传导铍铜的固溶工艺研究[J]. 中国金属通报, 2019(11): 121-122.

[13] 刘俊伟,刘军,鲁世强,等. 分级时效对 QBe2 铍青铜力学性能及微观组织的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(3): 345-348.

[14] 李永华,潘建立,任海强,等. Ni 对低铍铜合金铸锭组织和硬度的影响[J]. 有色金属加工, 2018, 47(6): 22-24,41.

[15] 姜峰,索忠源,关鲜洪,等. 热处理对混合稀土变质 A356 合金组织及力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(12): 1 414-1 417.

[16] 吕官丽,周延军,苏娟华,等. C19400 合金高温拉伸性能和断口形貌[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(6): 77-83.

(编辑:刘晨辉)

俄罗斯成功研制特高温铝合金导线

据国外媒体近期报道,俄罗斯国立科技大学与克拉斯诺雅尔斯克(Krasnoyarsk)磁体动力学科学生产中心共同研发出了一种新工艺,可制备独特的、以前未见的高强度特耐热导电铝合金,取代在航空航天器和高铁上应用的更昂贵、更重的铜导线。这种新的工艺是先采用电磁模铸法铸造直径为 10 mm 的线坯,再在 400 ℃进行处理,以获得稳定的组织。该铝合金比现有所有铝合金的热稳定性高,可在 250~300 ℃下保持其优秀性能。

俄罗斯国立科技大学金属压力加工系教授 N·别洛夫说:“过去曾尝试使用复杂且昂贵的技术制备具有相似组织和结构的合金,包括超快熔体凝固、制粉和粉末冶金技术。”

线坯在铸造后没有经过均匀化退火处理,而是直接轧制并拉成线材,同时,在加工过程中已经进行了退火,故而合金组织中保有弥散的、纳米级的、含 Cu、Mn 及 Zr 的化合物质点。这种耐热且具有高电导率的新型铝合金线材可以取代铜导线,在航空航天器和高铁中广泛应用。

(摘自中国有色金属报)