

时效处理对 Cu-Ni-Be 合金组织和性能的影响

方森鹏¹ 陈乐平¹ 周全¹ 周水军²

(1.南昌航空大学航空制造工程学院; 2.新余长城铜产品开发有限公司)

摘 要 采用 Cu-1.7Ni-0.5Be 低铍铜合金为对象,研究了时效温度和时效时间对 Cu-1.7Ni-0.5Be 合金的强度、电导率等性能和组织的影响。结果表明,Cu-1.7Ni-0.5Be 合金经 920 ℃×1 h 固溶+480 ℃×6 h 时效处理后的综合性能最佳,电导率为 34.278 MS/m,抗拉强度为 758 MPa,伸长率为 21%;在 0.25~10 h 范围内,时效初期无明显析出相,合金强化主要体现为 Be 原子聚集区(G.P.区)强化。随着时效时间延长,合金的析出相逐渐形成并弥散分布;时效 10 h 时,510 ℃下的析出相比 480 ℃时的析出相更为粗大。在 450~510 ℃时效下,合金抗拉强度整体上均随着时效时间的延长先升后降,450、480、510 ℃达到峰值的时间分别为 8、6、2 h,时效温度越高达到峰时效越早;合金的电导率随着时效时间的延长,逐渐上升且增加速度逐渐变缓,合金的室温断裂方式为韧性断裂。

关键词 时效;抗拉强度;伸长率;电导率;析出相

中图分类号 TG146.1⁺1;TG156.92

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.07.015

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Aging Process on the Microstructure and Properties of Cu-Ni-Be Alloy

Fang Senpeng¹, Chen Leping¹, Zhou Quan¹, Zhou Shuijun²

(1.School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University;

2.Xinyu Great Wall Copper Product Development Co., Ltd.)

Abstract: Effects of aging temperature and duration on the strength, electrical conductivity and microstructure of Cu-1.7Ni-0.5Be alloy were investigated by OM, SEM, EDS and tensile testing. The results indicate that the comprehensive performance of Cu-1.7Ni-0.5Be alloy is desirable after solid solution at 920 ℃ for 1 h and aged at 480 ℃ for 6 h, where the electrical conductivity, tensile strength and elongation reach 34.278 MS/m, 758 MPa and 21%, respectively. In the range of 0.25~10 h, absence of precipitated phase is observed at the beginning of aging, and the alloy strengthening is dominated by the G.P. region. With the increase of aging time, the precipitated phase is generated gradually and exhibits dispersed distribution. When aging for 10 h, the precipitation at 510 ℃ is coarser than that of ones at 480 ℃. Under the aging temperature of 450~510 ℃, the tensile strength is increased at first and then decreased with the increase of aging time on the whole. The peak time of the alloy at 450 ℃, 480 ℃ and 510 ℃ are 8 h, 6 h and 2 h, respectively. The higher the aging temperature is, the earlier the peak value appears. With the increase of aging time, the electrical conductivity is increased gradually with a slower rate. The main fracture mode is dominated by ductile fracture under normal temperature stretch.

Key Words: Aging, Tensile Strength, Elongation, Conductivity, Precipitation Phase

铍青铜合金是一种典型的时效析出强化型合金,经过合理的热处理之后可以使合金具有高强度、高硬度、高导电性、高弹性等一系列优良的综合性能^[1~3],是理想的高导、高强弹性材料,被广泛应用于电子电器、汽车制造、航空航天、油气钻探、仪器仪表等领域^[4~6],因此制定合理的热处理参数对其性能的提高具有重要的意义^[7]。近年来,时效工艺对铍青铜合金组织和性能的影响得到研究者关注。王晶莉等^[8]研究发现,随着时效时

间的延长,QBe2.0 合金的硬度、屈服强度与抗拉强度持续上升,于 8 h 时达到峰时效状态,主要强化相为以调幅组织的形式存在于基体中的 γ' 相。彭丽军等^[9]研究发现,C17200 合金在 320 ℃时效初期,合金发生调幅分解和 γ' 相的析出是合金在时效过程中强度、电导率升高的主要原因。王迎鲜等^[10]研究发现,在 460 ℃下,Cu-0.2Be-0.5Co 合金电导率及显微硬度随时效时间的变化规律基本一致,分别在时效初期(0~2 h)急剧升

收稿日期:2021-03-24;**修改稿收到日期:**2021-04-08

基金项目:江西省科技重点研发资助项目(20192BBE50035);江西省研究生创新专项基金资助项目(YC2020-S517)

第一作者简介:方森鹏,男,1997 年出生,硕士研究生,南昌(330063),E-mail:2374847281@qq.com

通信作者:陈乐平,男,1964 年出生,教授,南昌(330063),E-mail:jnnclp@163.com

引用格式:方森鹏,陈乐平,周全,等.时效处理对 Cu-Ni-Be 合金组织和性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2021,41(7):867-871.

FANG S P, CHEN L P, ZHOU Q, et al. Effect of aging process on the microstructure and properties of Cu-Ni-Be alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(7):867-871.

高,时效中期(2~4 h)缓慢增加,时效后期(4~8 h)趋于稳定。ZHU D 等^[11]研究了双级时效和单级时效对 Cu-2.7Be 合金组织和力学性能的影响,发现在 320 ℃ 和 340 ℃ 时,双级时效和单级时效处理后合金强度和伸长率差异不明显,同时断口 SEM 结果表明,随着时效温度升高,韧窝的数量增加。

目前国内外对铍铜合金在时效方面的研究多针对高强度铍铜,而有关低铍铜的研究报道较少。本课题选用 Be 含量较低的 Cu-1.7Ni-0.5Be 合金,利用导电仪、透射电镜等研究了时效温度和时效时间对 Cu-Ni-Be 合金的强度、电导率等性能和微观组织的影响,旨在为实际生产提供参考。

1 试验材料和方法

试验材料采用 $\phi 32$ mm 合金棒材,经 ICP-AES 测定,其化学成分(质量分数,下同)为 Cu-1.7Ni-0.5Be。该合金原材料为电解 Cu(99.95%,质量分数,下同)、Cu-3.8Be 中间合金、镍板(99.99%)。采用非真空中频感应熔炼炉进行熔炼,浇注温度为 1 250 ℃,随后经过脱模、热锻、固溶、冷拉拔成 $\phi 32$ mm 的试样。合金进行 920 ℃ $\times$ 1 h 的固溶处理后快速水冷。将材料预先加工好后采用 SX2-5-12 型箱式电阻炉进行时效,炉内底部铺好木炭以减少氧化,分别在 450、480、510 ℃ 下进行时效处理,时效时间分别为 0.25、0.5、1、2、4、6、8、10 h。采用 D60K 数字金属电导率测量仪测量合金的电导率,多次测量取平均值;使用 WDW-200D 电子万能材料拉伸试验机对合金进行抗拉强度测试,试样拉伸速率为 1 mm $\cdot$ min⁻¹,试样尺寸见图 1;采用 Quanta-200 型扫描电镜对合金拉伸断口形貌进行观察;透射试样经机

械减薄、压片、冲孔后在 Gatan691 型离子减薄仪上减薄,采用 FEI Talos F200X 型透射电镜观察合金的微观组织。

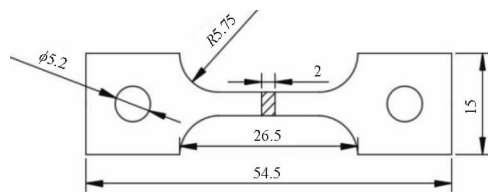


图 1 拉伸试样尺寸示意图

Fig.1 Schematic diagram of tensile specimen

2 试验结果与分析

2.1 合金的显微组织

铍青铜作为一种典型的时效析出强化型铜基合金,经固溶处理后得到过饱和 α 固溶体,在时效初期,不稳定的过饱和固溶体会发生分解形成 Be 原子聚集区(G.P.区),并随着时效进行,G.P.区范围逐渐扩大并转变成亚稳定的过渡相,最后变成稳定的平衡态 γ -CuBe 相析出并长大。其过程可表示为:G.P.区 $\rightarrow\gamma''\rightarrow\gamma'$ $\rightarrow$ 稳定 γ ^[12,13]。图 2 为不同时效工艺下 Cu-1.7Ni-1.5Be 合金的 TEM 组织。可以看出,经 480 ℃ $\times$ 0.25 h 处理后,合金组织中存在大量细小的直径约为 5 nm 的圆盘状 G.P.区,均匀分布于基体中,呈现显著的明暗交替的衬度对比,时效 0.25 h 时并未形成明显的析出相;经 480 ℃ $\times$ 6 h 处理后,晶体内部出现大量条形过渡相(γ'' 相或 γ' 相,箭头处),其长约为 7 nm,宽约为 3 nm;在图 2c 中,过渡相已经长大粗化为 γ 相,呈椭球形,其长为 300~500 nm,宽约为 250 nm。510 ℃时效 10 h 时,与图 1c 相比,合金析出相更接近 $\phi 400$ nm 的圆盘状。

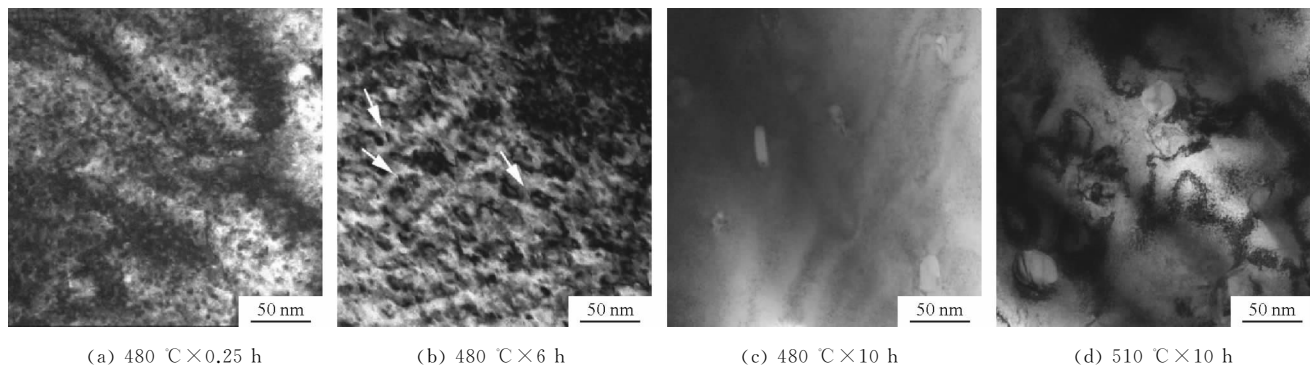


图 2 不同时效工艺下的 Cu-1.7Ni-1.5Be 合金的 TEM 组织

Fig.2 TEM images of Cu-1.7Ni-1.5Be alloys at different aging conditions

2.2 合金的强度

图 3 为不同时效工艺处理后合金的室温抗拉强度。可以看出,整体上时效温度一定时,合金的抗拉强度均随着时效时间的增加呈先迅速上升后增加变缓最终略

有下降并趋于稳定的变化趋势。当时效温度为 480 ℃ 时,合金的抗拉强度在 0~1 h 迅速升高,在 2~6 h 时缓慢增加,在时效 6 h 时达到峰值,为 758 MPa,随后开始下降。在 450 ℃ 时效 8 h 时合金抗拉强度达到峰值

776 MPa, 510 ℃ 于时效 2 h 时, 抗拉强度达到峰值 750 MPa, 可见时效温度越高, 合金的抗拉强度越早达到峰值。

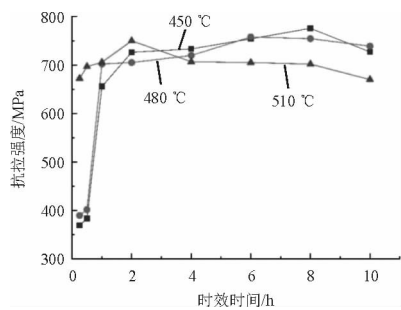


图 3 时效过程中 Cu-1.7Ni-1.5Be 合金的强度变化
Fig.3 Strength variation of alloy during aging process at different temperatures

铍青铜在时效阶段会发生脱溶反应, 即从过饱和固溶体中析出第二相或形成溶质原子聚集区以及亚稳定过渡相, 形成弥散强化效应, 从而强化合金性能^[14]。当时效温度为 480 ℃ 时, 在铍铜合金时效初期, 第二相虽然尚未形成, 但在过饱和固溶体中会发生 Be 原子偏聚, 见图 2a, 由于 Be 原子和 Cu 原子的半径尺寸差异较大, 该脱溶物会导致固溶区的晶格发生严重畸变, 产生较强的共格与半共格应变场以阻碍位错运动, 从而在时效初期就能够大幅增强合金的力学性能, 因此可以认为合金在时效初期的强化主要为“G.P. 区强化”。在时效中期, 过饱和 α 固溶体会继续分解, 脱溶物增大, 畸变范围也会增大, 从而进一步强化合金的力学性能。此外, 时效中期还会形成大量的过渡相, 见图 2b, 过渡相一般与母相呈共格或半共格关系, 且随着时效的进行过渡相的密度逐渐增大, 也会使合金硬化。而到了时效末期, 随着过饱和 α 固溶体的分解, 力学性能逐渐下降。此外, 随着时效时间延长, 过渡相逐渐转变成稳定的第二相, 见图 2c, 而稳定相与母相成非共格关系, 共格关系被破坏, 晶格畸变减弱, 因此在一定的时效温度下, 时效时间过长反而会降低强化效果。

随着时效温度升高, 峰时效出现更早, 这是因为时效温度越高, 原子的活动能力越强, 更容易加速脱溶反应的进程, 更快形成脱溶物。此外, 合金时效过程中的脱溶属于扩散型相变^[15]。这种相变方式易受到相变温度的影响, 所以当时效温度较高时, 达到峰时效所需时间也会更短。因此, 适当提高时效温度, 能加快时效过程, 缩短时效时间。但过高的时效温度又会减小过饱和度及自由能之差, 这又会导致脱溶速度减慢, 且促使时效析出相聚集长大, 从而使第二相对位错运动的阻碍作用减小, 降低强化效果。

2.3 合金的塑性

图 4 为 Cu-1.7Ni-1.5Be 合金的伸长率随时效时间

的变化。可以看出, 其伸长率整体上随着时效时间的增加而降低。当时效温度为 480 ℃ 时, 结合图 2a~图 2c 可知, 随着时效进行, 析出相逐渐脱溶析出, 并随着时效时间的延长而长大、粗化, 在合金拉伸变形的过程中, 析出相附近容易发生位错塞积产生应力集中, 析出相与基体间的应变不协调, 会导致析出相脱离基体, 并在界面处萌生显微孔洞, 析出相越多, 显微孔洞形成的也越多, 这些孔洞最终长大、聚合、串联形成可见的宏观裂纹, 最终导致断裂, 从而使得合金的伸长率显著降低。

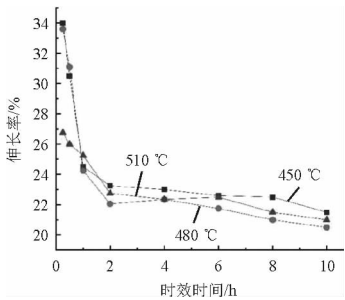


图 4 时效过程中 Cu-1.7Ni-1.5Be 合金的伸长率变化
Fig.4 Variation of elongation of the Cu-1.7Ni-1.5Be alloy during aging process

图 5 为不同时效条件下的 Cu-Ni-Be 合金的拉伸断口形貌。可以看出, 合金断口中的韧窝均清晰可见, 呈

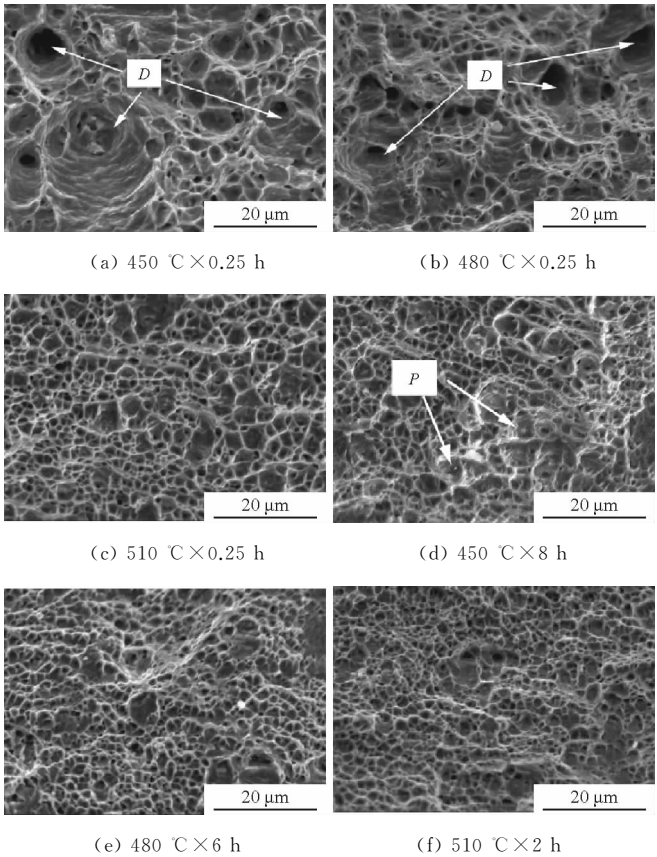


图 5 不同时效工艺下的 Cu-1.7Ni-1.5Be 合金的拉伸断口形貌
Fig.5 Tensile fracture morphology of Cu-1.7Ni-1.5Be alloy under different aging conditions

明显的韧性断裂特征,无明显脆断现象。从图 5a~图 5c 可以看到,韧窝的直径和深度随时效温度的升高逐渐减小,在图 5a、图 5b 中可以见到韧窝尺寸差异较大, D 区域所指的韧窝直径较宽且深,周围密集着较小的韧窝,还存在大量弯曲的撕裂棱;从图 5c 可以看出,合金撕裂棱较短,韧窝大小较为均匀,呈圆形,底部平坦,具有明显的等轴韧窝特征。由图 5d~图 5f 可以看到,与刚开始时效 0.25 h 相比,撕裂棱呈山脊线状,韧窝尺寸更为均匀且显著减小,大尺寸韧窝几乎不见,从图 5d 还可见到一些明显的第二相质点(P 区)。这些与图 2a~图 2c 微观组织及图 3 抗拉强度的变化有着很好的对应。韧窝的大小、深浅及数量主要取决于材料断裂时夹杂物或第二相粒子的大小、间距、数量^[16]。时效初期,第二相尚未形成,此时断口呈现的主要是大尺寸韧窝,随着时效进行,第二相逐渐形成并均匀分布,合金强度提高而塑性下降,韧窝均匀分布且尺寸逐渐减小。

2.4 合金的电导率

图 6 为在 450~480 °C 时效不同时间后,Cu-1.7Ni-1.5Be 合金的电导率与时效时间的关系。可以看出,随着时效时间的增加,合金的电导率上升但增加速度逐渐变缓;当时效时间相同时,电导率则随着时效温度的升高而增加。

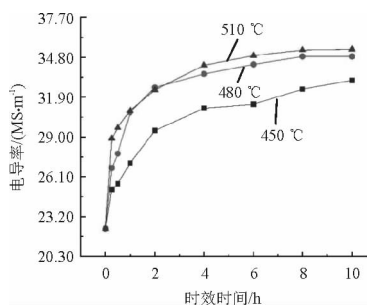


图 6 Cu-1.7Ni-1.5Be 合金在 450~480 °C 不同时效时间下的电导率

Fig.6 Conductivity of the Cu-1.7Ni-1.5Be alloy after different aging treatments

合金的电导率的变化主要由溶质原子浓度和空位等缺陷决定^[17]。一方面当合金经过固溶处理之后,溶质进入溶剂晶格,使溶剂的晶格发生扭曲畸变,影响周期势场,改变固体能带;另一方面,合金固溶时的快速水冷和固溶之后的冷变形均会在晶体中形成大量空位等缺陷^[18]。这些缺陷会严重破坏基体晶格的完整性,因此时效前晶体内部缺陷密度和溶质原子浓度较高,增加了电子的散射,导致时效前的 Cu-Ni-Be 合金的电导率较低,仅为 22.33 MS/m。

在时效初期,Cu 基体中溶质原子 Be、Ni 浓度较高,发生脱溶反应后大量合金元素从基体中快速析出,减弱

了合金内部的晶格畸变程度及对电子的散射作用,因而电导率上升速度较快^[19~21];随着时效过程进行,伴随着溶质原子浓度的逐渐降低,析出驱动力也下降,析出速度逐渐降低,电导率上升的速率逐渐趋于平缓。

时效时间相同时,在 450 °C 时效的电导率与 480 °C、510 °C 的电导率相差较大,而 480 °C 和 510 °C 的电导率则接近,这是因为温度越高,原子的活动能力越强,析出速度越快,因而电导率在相同时效时间内更高,但过高的时效温度会减小自由能差^[22],这又会降低析出速度,因而 480 °C 和 510 °C 的电导率差距减小。

3 结 论

(1)在 0.25~10 h 范围内,随着时效时间延长,Cu-1.7Ni-1.5Be 合金的析出相逐渐形成,时效 10 h 时,510 °C 下的 γ 相比 480 °C 时的更为粗大。

(2)当温度一定时,Cu-1.7Ni-0.5Be 合金的抗拉强度整体上均随着时效时间的增加呈现先上升后下降的变化趋势,且时效温度越高抗拉强度越早达到峰值;合金的电导率随着时效时间的增加,逐渐上升且增加速度逐渐变缓;合金的伸长率均随时效时间的增加而降低,塑性逐渐下降,常温拉伸下的主要断裂方式为韧性断裂。

(3)在试验范围内,Cu-1.7Ni-0.5Be 合金经 920 °C×1 h 固溶+480 °C×6 h 时效处理后的综合性能最佳,电导率为 34.278 MS/m,抗拉强度为 758 MPa,伸长率为 21%。

参 考 文 献

- [1] 何霞,张彦敏,宋克兴,等.Cu-0.23Be-0.84Co 合金熔铸工艺及组织性能研究[J].铸造技术,2014, 35(8): 1 765-1 768.
- [2] 陈乐平,周全.铍铜合金的研究进展及应用[J].热加工工艺,2009, 38(22): 14-18.
- [3] 范瑛,谭云,陶萍,等.铍青铜的性能研究综述[J].材料导报,2014, 28(1): 100-103.
- [4] BEHJATI P, DASTJERDI V H, MAHDAVI R. Influence of aging process on sound velocity in C17200 copper-beryllium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505(2): 739-742.
- [5] PANG J C, DUAN Q Q, WU S D, et al. Fatigue strengths of Cu-Be alloy with high tensile strengths[J]. Scripta Materialia, 2010, 63 (11): 1 085-1 088.
- [6] GALLO P, BERTO F, LAZZARIN P, et al. High temperature fatigue tests of Cu-Be and 40CrMoV13.9 alloys[J]. Procedia Materials Science, 2014(3): 27-32.
- [7] 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.
- [8] 王晶莉,岳丽娟,闫永,等.低温时效对 QBe2.0 铍青铜组织与性能的影响[J].有色金属科学与工程, 2018, 9(3): 17-21.
- [9] 彭丽军,熊柏青,解国良,等.C17200 合金时效早期相变行为[J].材料热处理学报, 2013, 34(8): 42-46.

Mn 含量对 Al-Mn 系压铸合金组织和性能的影响

林师朋 贵星卉 王占坤 钟 鼓
(中铝材料应用研究院有限公司苏州分公司)

摘 要 通过金属型重力铸造制备了不同 Mn 含量的 Al-Mn 合金,对其组织、力学性能和阳极氧化性能进行表征。结果表明,Al-Mn 合金中第二相以 Al₆Mn 相为主,以大尺寸菱形或长条形、球状或短棒状形貌为主;随着 Mn 含量增加,合金的流动性先提高后降低,当 Mn 含量为 2.0% 时合金流动性最好(达到同水平 ADC12 合金的 97%);合金的强度先增加后降低,伸长率明显下降,当 Mn 含量为 1.7% 时合金综合力学性能最好;合金的阳极氧化性能良好,色差值均低于 0.5 且阳极氧化膜厚度均大于 10 μm。

关键词 Al-Mn 系合金;流动性;微观组织;力学性能;阳极氧化

中图分类号 TG146.21;TG249.2 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.07.016

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Mn Contents on Microstructure and Properties of Al-Mn Permanent Casting Alloy

Lin Shipeng, Gui Xinghui, Wang Zhankun, Zhong Gu
(Suzhou Branch, Chinalco Materials Application Research Institute Co., Ltd.)

Abstract: Al-Mn alloys with different Mn contents (1.4%、1.7%、2.0%、2.3%, mass fraction) were prepared by permanent mould casting. The microstructure, mechanical properties and anodic oxidation properties of the alloy ingots were characterized by SEM, EDS and tensile testing. The results show that the second phase in Al-Mn alloy consists largely of Al₆Mn with large diamond shape, long strip shape, spherical shape or short rod shape. The fluidity of the alloy is increased firstly and then decreased. When Mn content is 2.0%, the alloy shows the satisfied fluidity, which is up to 97% of ADC12 alloy at the same level. The strength of alloy is increased firstly and then decreased, while the elongation is decreased continuously. When Mn content is 1.7%, the comprehensive mechanical properties and anodizing properties can be obtained with the desirable effects. The alloy presents great anodizing performance with the color difference less than 0.5, and the thickness of anodic oxide film is more than 10 μm.

Key Words: Al-Mn Alloy, Fluidity, Mechanical Properties, Anodic Oxidation

收稿日期:2020-10-11;修改稿收到日期:2020-12-24

第一作者简介:林师朋,男,1989 年出生,硕士研究生,江苏苏州(215026),E-mail: linshipeng@cmari.com

通信作者:钟鼓,男,1983 年出生,高级工程师,江苏苏州(215026),E-mail: zhonggu@cmari.com

引用格式:林师朋,贵星卉,王占坤,等. Mn 含量对 Al-Mn 系压铸合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(7):871-876.

LIN S P, GUI X H, WANG Z K, et al. Effects of Mn contents on microstructure and properties of Al-Mn permanent casting alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(7):871-876.

[10] 王迎鲜,贾淑果,周延军,等.时效时间对 Cu-0.2Be-0.5Co 合金组织及性能的影响[J].金属热处理,2017(11): 158-161.

[11] ZHU D, LIU C, HAN T, et al. Effect of two-step aging on the microstructure and mechanical properties of Cu-2.7Be alloys[J]. Materials Science Forum, 2016, 850: 532-535.

[12] PENG L J, XIONG B Q, XIE G L, et al. Precipitation process and its effects on properties of aging Cu-Ni-Be alloy[J]. Rare Metals, 2013, 32(4): 332-337.

[13] ZHU Z Y, CAI Y F, SONG K X, et al. Precipitation characteristics of the metastable γ' phase in a Cu-Ni-Be alloy[J]. Materials, 2018, 11(8): 1 381-1 394.

[14] 胡庚祥,蔡珣,戎咏华.材料科学基础[M].上海:上海交通大学出版社,2010.

[15] 崔振择.金属材料及热处理[M].长沙:中南大学出版社,2010.

[16] 张明远,孙建春,陈登明,等.时效处理对 Ni36CrTiAl 合金力学性能的影响[J].功能材料,2013, B44(12): 198-200.

[17] 郭望望,贾淑果,陈小红,等.非真空熔铸 Cu-Cr-Zr 合金的组织性能[J].河南科技大学学报(自然科学版),2011, 32(1): 1-4,116.

[18] 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 & Compounds, 2016, 658: 920-930.

[19] 李宁宁,宋克兴,周延军,等.热处理对 Cu-0.23Be-0.84Co 合金性能和组织的影响[J].河南科技大学学报:自然科学版,2015(2): 10-13.

[20] 范莉,刘平,于志生,等.时效对 Cu-Ni-Si-Cr 合金微观组织和性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2015, 35(8): 799-801.

[21] 张毅,刘平,田保红,等.时效对 Cu-2.0Ni-0.5Si 合金组织和性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2008, 28(10): 810-813,738.

[22] 郭英奎.金属固态相变教程[M].北京:化学工业出版社,2017.

(编辑:刘晨辉)