

时效处理对 Cu-Ni-Si 合金应力松弛行为影响研究

杨耀鹏¹ 张彦敏¹ 王要利¹ 刘爱奎² 冯江¹ 张朝民¹ 宋克兴^{1,3}

[1.河南科技大学材料科学与工程学院;2.凯美龙精密铜板带(河南)有限公司;3.河南省科学院]

摘 要 对 Cu-Ni-Si 合金带材进行 400~550 ℃、0.25~8 h 的时效处理,根据时效后带材的力学性能,选择合适的时效处理工艺。对原始态与时效后带材进行 125 ℃、初始加载应力为 80% 的屈服强度下的 48 h 应力松弛试验。结果表明,随着时效温度升高和时间延长,合金屈服强度均有所下降,经 450 ℃×1 h 时效后带材屈服强度为 571 MPa,与原始态接近;应力松弛试验后,原始态合金剩余应力为 391 MPa,应力松弛率为 10.82%;时效态剩余应力为 390 MPa,应力松弛率为 8.85%,时效后的抗应力松弛性能提升了 18.21%。对比分析原始态与时效态合金的微观组织发现,时效后析出相的数量增多且弥散分布,平均尺寸由 67 nm 减小到 35 nm;孪晶规律分布且宽度尺寸减小,平均宽度由 551 nm 减小到 126 nm;位错密度降低会进一步减少位错运动,这是 Cu-Ni-Si 合金带材的抗应力松弛性能提升的主要原因。

关键词 Cu-Ni-Si 合金;应力松弛;性能;组织

中图分类号 TG146.1⁺1;TG113.25

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.09.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Aging Process on Stress Relaxation Behavior of Cu-Ni-Si Alloy

Yang Yaopeng¹, Zhang Yanmin¹, Wang Yaoli¹, Liu Aikui², Feng Jiang¹, Zhang Chaomin¹, Song Kexing^{1,3}

[1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology;
2. KMD Precise Copper Strap(Henan) Co.,Ltd.; 3. Henan Academy of Sciences]

Abstract: The aging treatment at 400~550 ℃ for 0.25~8 h was carried out on Cu-Ni-Si copper alloy strip, and appropriate aging treatment process was adopted according to the mechanical properties of aged strip. The stress relaxation experiment was conducted on primary and aged stripe at 125 ℃ for 48 h with yield strength of 80%. The results indicate that with increase of aging temperature and time, the yield strength is decreased, which is 571 MPa after 450 ℃×1 h treatment, approaching the primary one. After the stress relaxation experiment, the residual stress and stress relaxation rate of primary strip reach up to 391 MPa and 10.82%, and those of the aged ones is 390 MPa and 8.85%, respectively, where the stress relaxation resistance is increased by 18.21% after aging treatment. Compared with the primary ones, the quantities of precipitated phase are increased and dispersed after aging treatment, of which the average size is reduced from 67 nm to 35 nm. The twins are distributed regularly with width reduction, where the average width size is decreased from 551 nm to 126 nm, and the decline of dislocation density further hinders dislocation motion, which are main responsible for the rise of stress relaxation resistance of Cu-Ni-Si alloy strip.

Key Words: Cu-Ni-Si Alloy, Stress Relaxation, Performance, Microstructure

随着通信技术的快速发展,信号传输速率越来越 高,高速连接器需求迫切。连接器用铜合金带材的主要

收稿日期:2023-03-21;修改稿收到日期:2023-04-17

基金项目:河南省重大科技专项基金资助项目(221100210300);河南省科学院科研开发专项基金资助项目(220910009)

第一作者简介:杨耀鹏,男,1998 年出生,硕士研究生,河南洛阳(471000),E-mail:1434968033@qq.com

通信作者:张彦敏,女,1970 年出生,教授,河南洛阳(471000),E-mail: zhangmin70@163.com

引用格式:杨耀鹏,张彦敏,王要利,等. 时效处理对 Cu-Ni-Si 合金应力松弛行为影响研究[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(9):1 230-1 234.

YANG Y P, ZHANG Y M, WANG Y L, et al. Effects of aging process on stress relaxation behavior of Cu-Ni-Si alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(9):1 230-1 234.

[10] 葛世超,梁艳,曲媛,等. 差压铸造在薄壁复杂铝合金铸件生产中的应用[J].热加工工艺,2012,41(1):48-49.

[11] 张喆,洪润洲,周永江,等. 铝合金复杂管铸件树脂砂型真空吸铸工艺[J]. 热加工工艺,2012,41(21):29-31.

[12] 向小汉. 车架纵梁成形模设计与制造[J]. 热加工工艺,2013,42(5):113-116.

[13] 于顺阳.现代铸造设计与生产实用新工艺、新技术、新标准[M].北京:中国当代出版社,2011.

[14] 童胜坤,尚淑珍,孙秀云,等. 低压铸造 A356.2 铝合金轮毂轮辐的性能[J]. 特种铸造及有色合金,2012,32(11):1 030-1 033.

(编辑:张正贺)

体系有 Cu-Sn 系、Cu-Ni-Si 系、Cu-Cr-Zr 系等^[1-3]。连接器的快速发展对铜合金综合性能提出更高要求,除了具有高强度与良好导电性外,由于连接器在使用过程中会承受高温和冲击,要求材料应具有优异的抗应力松弛性能。20 世纪 80 年代,美国奥林公司开发了 Cu-Ni-Si 系铜合金,之后多种 Cu-Ni-Si 合金被开发出来^[4-5]。Cu-Ni-Si 系合金是一种时效强化型合金,具有高强度、中等导电以及高的抗应力松弛性能,具有良好的综合性能,市场应用前景广阔^[6-9]。

Cu-Ni-Si 合金是一款应用于高速连接器合金,在服役过程中的应力松弛性能非常重要。研究者对 Cu-Ni-Si 系合金进行了较深入研究,发现通过时效处理进行微结构调控是提升合金抗应力松弛性能的有效手段之一。张文芹^[10]、张英等^[11]、SEMBOSHI S 等^[12]研究发现,在时效过程中,Cu-Ni-Si 系合金组织中析出相会发生演变,微结构发生变化,从而影响合金的力学性能。LEI Q 等^[13]研究了 Cu-6.0Ni-1.4Si-0.15Mg-0.1Cr 合金在 450 ℃×1 h 时效处理后的抗应力松弛性能,发现时效过程会形成析出相,能有效地提高材料抗应力松弛性能,合金在 150 ℃经过 100 h 应力松弛试验后,应力松弛率为 12.14%。XIAO X P 等^[14]对比研究了 C7035 合金和 C7025 合金的应力松弛性能,发现 C7035 合金由于位错数量较少和析出相的均匀弥散分布,使得 C7035 合金比 C7025 合金具有更低的应力松弛率和更高的抗应力松弛能力,C7035 和 C7025 合金室温下经过 100 h 应力松弛试验后应力松弛率为 7.69% 和 10.19%。LIN H R 等^[15]研究了 Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al-0.15Mg-0.1Cr 合金经时效处理后的抗应力松弛性能,发现析出相与位错的交互作用会影响应力松弛过程中位错的动态回复,从而影响材料的抗应力松弛性能,合金室温下经 10 h 应力松弛试验后应力松弛率为 32%。

本研究以 Cu-Ni-Si 合金带材为研究对象,首先分析不同时效工艺下材料的屈服强度,在满足强度性能的前提下,分析处理前后合金的抗应力松弛性能,通过微结构演变揭示抗应力松弛性能提升机理,为该合金的应用提供参考。

1 试验材料和方法

试验材料为厚 0.2 mm 的 Cu-Ni-Si 合金带材,其成分(质量分数)为:2.32% 的 Ni,0.54% 的 Si,余量为 Cu。分别进行 400、450、500 与 550 ℃,0.25、0.5、1、2、4 与 8 h 的时效处理。时效处理试验在 STGK-100-12 管式电阻炉真空气氛中进行,热处理炉温度控制精度为 ±2 ℃。

根据 GB/T 228.1-2010,采用 RDL10 高温电子应

力松弛试验机测试合金的力学性能和应力松弛性能,通过线切割将厚 0.2 mm 的带材加工成标准试样,见图 1,拉伸速率为 0.5 mm/min,试验结果取 3 组平行试样的平均值。应力松弛试验温度为 125 ℃,初始加载应力为屈服强度($\sigma_{0.2}$)的 80%,加载时间为 48 h。

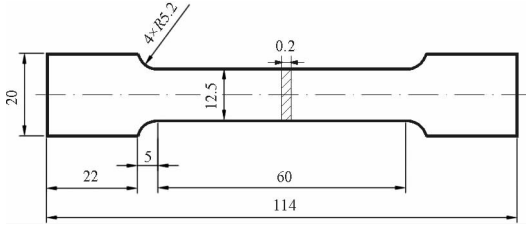


图 1 拉伸与应力松弛试样示意图

Fig.1 Schematic diagram for tensile and stress relaxation specimens

对原始态与时效处理后的试样依次使用 400~2000 目砂纸进行机械打磨,使其厚度降至 50 μm 以下。将试样冲压成 $\phi 3$ mm 的试样,使用离子抛光系统在 4 kV 电压下进行离子减薄。利用 JEM2100 高分辨率透射电镜观察 Cu-Ni-Si 合金试样的析出相与位错特征。

2 试验结果与分析

2.1 Cu-Ni-Si 合金拉伸性能

图 2 为不同时效工艺下 Cu-Ni-Si 合金带材的屈服强度。可以看出,原始态合金的屈服强度为 580 MPa。随着时效温度升高,合金的屈服强度逐渐下降,温度越高下降幅度越大,特别是超过 500 ℃以后会急剧下降。随着时效时间延长,400 ℃与 450 ℃时效下屈服强度变化不明显,500 ℃与 550 ℃时随着时效时间延长屈服强度迅速下降。在 450 ℃×1 h 时带材具有较好的屈服性能,屈服强度为 571 MPa,考虑到具体服役工况对合金强度的要求,选择 450 ℃×1 h 时效处理作为合金的时效工艺。

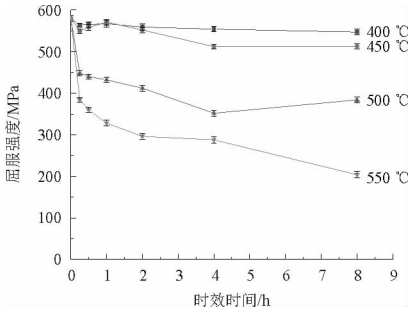


图 2 不同时效工艺下 Cu-Ni-Si 合金的屈服强度
Fig.2 Yield strength of Cu-Ni-Si alloy under different aging processes

2.2 Cu-Ni-Si 合金应力松弛性能

图 3 为原始态与时效态 Cu-Ni-Si 合金带材应力松

弛曲线和应力松弛率。由图 3a 可以看出,Cu-Ni-Si 合金原始态与时效态的应力松弛曲线趋势基本一致;合金的应力松弛行为符合金属材料应力松弛行为的典型特征^[16-17]。应力松弛过程存在两个阶段:第一阶段,试样的剩余应力衰减很快,经过 1 h 时,原始态的应力松弛率为 4.95%,随着松弛时间延长,剩余应力衰减速度逐渐减慢;第二阶段,剩余应力衰减缓慢,经过 48 h 松弛后,应力松弛率为 10.82%,与松弛 1 h 相比仅增加了 5.87%,最后应力松弛率达到稳定。由图 3b 可知,随着松弛时间延长,应力松弛性能提升速率逐渐减小,并逐渐趋于平稳,原始态合金经 48 h 应力松弛后剩余应力为 391 MPa,应力松弛率为 10.82%;450 ℃×1 h 时效态经过 48 h 后剩余应力为 390 MPa,应力松弛率为 8.85%;与原始态相比抗应力松弛性能提升率为 18.21%。

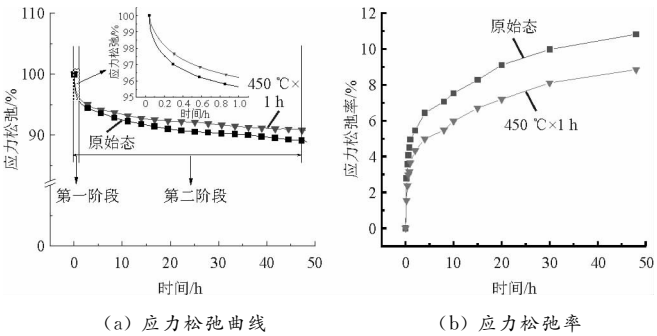


图 3 原始态与时效态 Cu-Ni-Si 合金应力松弛曲线和应力松弛率
Fig.3 Stress relaxation curves and stress relaxation rate of primary and as-aged Cu-Ni-Si alloy

2.3 微结构分析

2.3.1 原始态 TEM 组织

图 4 为原始态 Cu-Ni-Si 合金析出相形貌及衍射花样标定。由图 4a 可以看出,Cu-Ni-Si 合金原始态析出相为圆球状粒子,析出数量较少,分布密度较低,主要分布在晶界处,析出相尺寸整体较大,平均尺寸为 67 nm。结合图 4b 可知,析出相为 Ni₂Si 相。

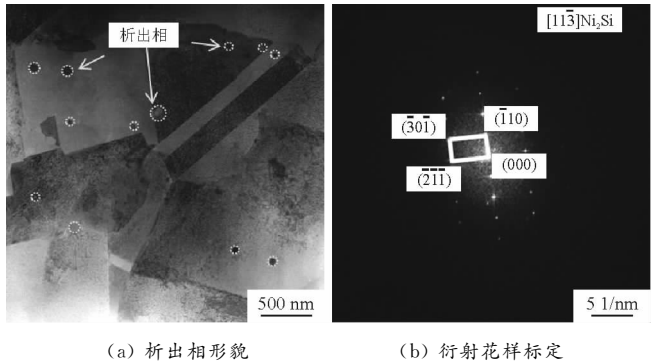
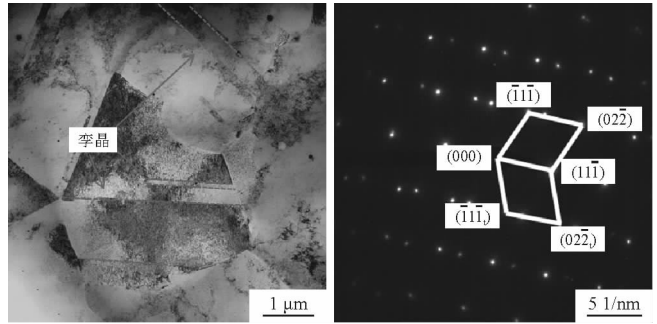


图 4 原始态 Cu-Ni-Si 合金析出相形貌及衍射花样标定
Fig.4 Morphologies and diffraction pattern calibration of precipitated phase in primary Cu-Ni-Si alloy

图 5 为原始态 Cu-Ni-Si 合金孪晶形貌及衍射花样标定。可以看出,组织中孪晶分布较杂乱,孪晶宽度尺寸平均为 551 nm。



(a) 孪晶形貌 (b) 衍射花样标定
图 5 原始态 Cu-Ni-Si 合金孪晶形貌及衍射花样标定
Fig.5 Twin morphologies and diffraction pattern calibration of primary Cu-Ni-Si alloy

图 6 为原始态 Cu-Ni-Si 合金位错形貌。可以看出,原始态的材料中存在位错线(Dislocation line)、位错墙(Dislocation wall)与位错缠绕(Dislocation tangle),整体位错密度较高。

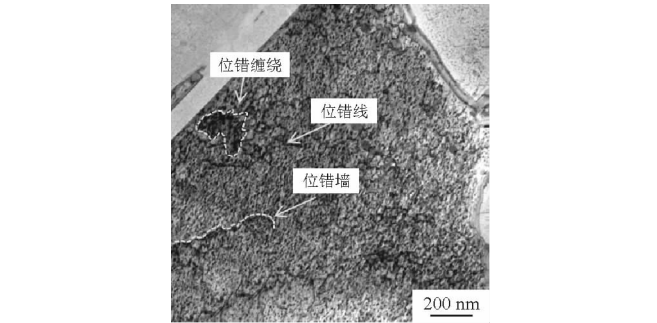
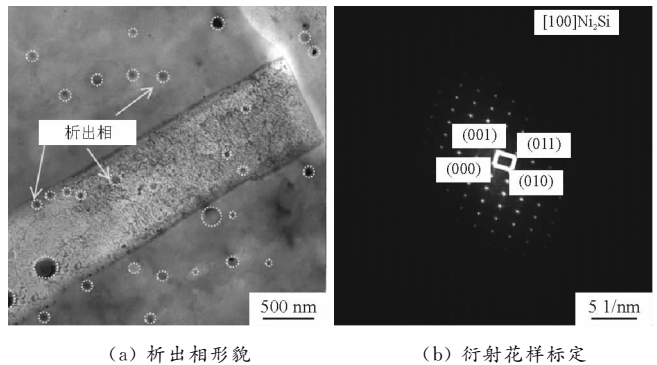


图 6 原始态 Cu-Ni-Si 合金位错形貌
Fig.6 Dislocation morphology of primary Cu-Ni-Si alloy

2.3.2 时效态 TEM 组织

图 7 为时效态 Cu-Ni-Si 合金析出相形貌及衍射花样标定。从图 7a 可以看出,经过 450 ℃×1 h 时效处理后,析出相形貌没有发生明显变化,仍为球状粒子。然



(a) 析出相形貌 (b) 衍射花样标定
图 7 时效态 Cu-Ni-Si 合金析出相形貌及衍射花样标定
Fig.7 Morphology and diffraction pattern calibration of precipitated phase in as-aged Cu-Ni-Si alloy

而,析出相粒子数量明显增多,析出相的密度增大,在基体中更加弥散分布,孪晶内部也出现了较多的析出相,某些析出相长大,尺寸达到 150 nm,析出相平均尺寸为 35 nm。为能够准确确定时效后析出相种类,对其同样进行衍射花样标定,见图 7b,时效后析出相也为 Ni_2Si 相。图 8 为时效态 Cu-Ni-Si 合金孪晶形貌及衍射花样标定。可以看出,经过 $450\text{ }^{\circ}\text{C}\times 1\text{ h}$ 时效处理后,组织中孪晶组织由原来分布杂乱转变为按照一个方向有规律分布的细长条状孪晶组织,时效后,孪晶宽度平均尺寸为 126 nm。

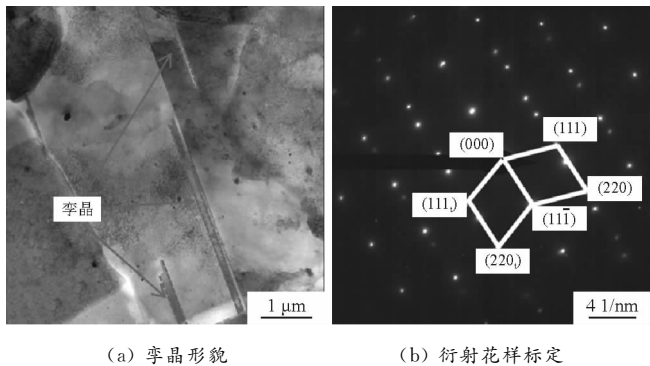


图 8 时效态 Cu-Ni-Si 合金孪晶形貌及衍射花样标定
Fig.8 Twin morphology and diffraction pattern calibration of as-aged Cu-Ni-Si alloy

图 9 为经 $450\text{ }^{\circ}\text{C}\times 1\text{ h}$ 时效处理后 Cu-Ni-Si 合金的位错形貌。可以看出,时效处理后位错缠绕消失,位错线明显减少,位错密度与原始态相比明显降低。在时效过程中,位错激活能增加使得位错迅速重排,在晶体内部移动,异号位错相互抵消,位错缠绕发生回复,使得位错密度降低^[18],因此时效处理后组织中的位错密度减少。

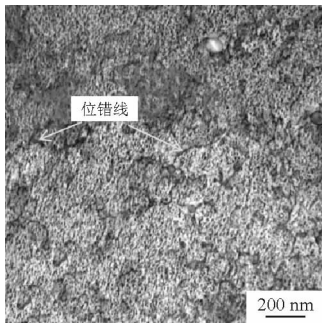


图 9 时效态 Cu-Ni-Si 合金位错形貌

Fig.9 Dislocation morphology of as-aged Cu-Ni-Si alloy

2.3.3 应力松弛机理

应力松弛是在给定的温度以及一定应力的作用下,随着时间延长,试样中的应力逐渐降低的现象,其中试样中微区的弹性变形转变为塑性变形,是发生应力松弛的关键原因,因此对塑性变形阻碍作用的提升是材料抗应力松弛性能提升的主要原因之一。有研究表明位错

运动的阻力和位错的数量是影响微区塑性变形的两大因素^[19]。析出相与孪晶会阻碍位错的运动;析出相的尺寸越小,越均匀弥散分布,析出相与位错的交互作用越强,抗应力松弛性能越好^[20-23]。对比图 4 与图 7 可以看出,Cu-Ni-Si 合金经过 $450\text{ }^{\circ}\text{C}\times 1\text{ h}$ 时效处理后,从基体中析出更多细小析出相,析出相粒子分布更加密集,能够有效阻碍位错运动,从而提升材料的抗应力松弛性能。孪晶晶界的能量是普通晶界能量的 1/10 左右,根据位错在应力松弛过程中由高能量向低能量的转移,在相同条件下,孪晶晶界比例越高则与位错的交互作用越强,从而提升材料的抗应力松弛性能^[19]。对比图 5 与图 8 可以看出,经时效处理后,基体中的孪晶由原始态的分布杂乱演变为按一定方向有规律的分布,且由宽度尺寸较大转变为细长条孪晶组织,从而有效阻碍位错的运动。应力松弛与位错运动密切相关,在一定温度下进行应力松弛试验,会使得位错获得足够的热激活能,位错通过滑移和攀移由高能量向低能量的转移从而产生应力松弛现象^[24-25]。对比图 6 与图 9 可以看出,时效处理后 Cu-Ni-Si 合金位错密度降低,会减少位错在应力松弛过程中的运动,抑制材料的微塑性变形,合金的抗应力松弛性能得到提升。

3 结 论

- (1)合适的时效工艺能够提升抗应力松弛性能。Cu-Ni-Si 合金原始态的应力松弛率为 10.82%;时效工艺为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}\times 1\text{ h}$ 时的应力松弛率为 8.85%,与原始态相比,抗应力松弛性能提升了 18.21%。
- (2)析出相特征、孪晶特征及位错密度是影响合金应力松弛的主要因素。时效处理后,析出相的数量增多且弥散分布,析出相平均尺寸减小;孪晶有规律分布且宽度尺寸减小以及与位错密度降低都能有效抑制应力松弛过程中的微塑性变形。

参 考 文 献

[1] 孟祥鹏. 5G 高速连接器用高性能铜合金[A].2021 年中国铜加工产业年度大会暨中国(三门峡)铜产业高质量发展大会文集[C]. 河南三门峡,2021.

[2] RYOICHI M, CHIHIRO W. Microstructure and mechanical properties of Cu-Ni-Si alloys[J]. Materials Science & Engineering, 2008, A364(5): 117-119.

[3] GHOLAMI M, VESELY J, ALTENBERGER I, et al. Effects of microstructure on mechanical properties of CuNiSi alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 201-212.

[4] 涂德华. 国产铜材 C7025 在连接器鱼眼端子的应用研究[J]. 机电元件, 2016, 36(3): 34-39.

[5] 易志辉. C7025 铜合金带材的生产工艺研究[J]. 有色金属材料与工程, 2012, 33(4): 158-161.

- [6] 姜业欣, 姜花芬, 解浩峰, 等. 先进铜合金材料发展现状与展望[J]. 中国工程科学, 2020, 22(5): 84-92.
- [7] 李周, 肖柱, 姜雁斌, 等. 高强导电铜合金的成分设计, 相变与制备[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2 009-2 049.
- [8] 侯绿林, 尹振兴, 甘春雷, 等. 引线框架用 Cu-Ni-Si 合金及其制备加工工艺的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2020, 14(1): 59-67.
- [9] 文靖瑜. 高强高导铜合金制备方法的研究现状及应用[J]. 金属材料与冶金工程, 2017, 45(3): 3-9.
- [10] 张文芹. 热处理对 CuNi₂Si 合金组织和性能的影响[J]. 有色金属材料与工程, 2015, 36(2): 47-51.
- [11] 张英, 刘焱, 陈建永. Cu-Ni-Si 合金时效处理过程中产品性能影响因素研究[J]. 铜业工程, 2022 (3): 10-13.
- [12] SEMBOSHI S, SATO S, IWASE A, et al. Discontinuous precipitates in age-hardening Cu-Ni-Si alloys[J]. Materials Characterization, 2016, 115: 39-45.
- [13] LEI Q, LI Z, DAI C, et al. Effect of aluminum on microstructure and property of Cu-Ni-Si alloys[J]. Materials Science & Engineering, 2013, A572(10): 65-74.
- [14] XIAO X P, XU H, HUANG J, et al. Stress relaxation properties and microscopic deformation structure in bending of the C7025 and C7035 alloy[J]. Crystals, 2018, 8(8): 324-333.
- [15] LIN H R, SHAO H F, ZHANG Z J, et al. Stress relaxation behaviors and mechanical properties of precipitation strengthening copper alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 861: 1-11.
- [16] 李凯, 钟建英, 国秀花, 等. 高压断路器触指 C18150 合金抗应力松弛行为研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(9): 1 150-1 153.
- [17] 赵亚永, 张彦敏, 宋克兴. Al₂O₃/Cu 弥散强化铜合金应力松弛行为[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2017, 38(1): 6-9, 14.
- [18] 曹峰, 董琦祎, 廖开举, 等. 形变热处理对 Cu-0.7Fe-0.12P 合金组织和性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(3): 464-469.
- [19] 曹延峰. Cu-0.23Cr-0.08Ag 合金连续挤压工艺优化与应力松弛行为研究[D]. 江西赣州: 江西理工大学, 2020.
- [20] HA J W, SEONG B S, WOO W, et al. Effects of γ' precipitation, dislocation density, and grain size on stress-relaxation properties of INCONEL X-750 helical springs[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2017, A48: 3 665-3 674.
- [21] PENG H L, LI X F, XU C, et al. Effect of grain size on high-temperature stress relaxation behavior of fine-grained TC4 titanium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(3): 668-677.
- [22] WANG G, LIU H, SONG K, et al. Aging process and strengthening mechanism of Cu-Cr-Ni alloy with superior stress relaxation resistance[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 3 579-3 591.
- [23] 邹林池, 程佳乐, 王文龙, 等. 不同时效态 7050 铝合金时效成形中析出相对应力松弛行为的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(11): 4 095-4 102.
- [24] 肖翔鹏, 柳瑞清, 陈辉明, 等. Co 对 CuNiSi 合金应力松弛行为的影响[J]. 材料导报, 2015, 29(10): 148-151.
- [25] DENG L P, CHEN T, YANG J, et al. Evolutions in precipitates, microstructure and properties of cold-worked CuNiCoSi alloy during short-time solid solution[J]. Materials Today Communications, 2022, 30(1): 1-11.

(编辑: 刘晨辉)

《特种铸造及有色合金》征订启事

《特种铸造及有色合金》杂志是中国科学技术协会主管、中国机械工程学会铸造分会和武汉机械工艺研究所共同主办的全国性科技期刊, 是对国内外公开发行的中文核心期刊, 中国科技论文统计与分析用刊, SA、CA、MA、AJ、Scopus 等国内外权威数据库及检索系统收录期刊, 并获得全国优秀科技期刊一等奖、国家期刊奖、新中国 60 年有影响力的期刊、湖北省十大有影响力的自然学术期刊等。

本刊主要报道各种(黑色和有色合金)特种铸造方法、各种有色合金及复合材料成形的理论、工艺、设备、材料、测试与控制、计算机应用等方面的科技成果、生产技术和现场经验, 并报道各相关学科和交叉学科, 如挤压铸造(液态模锻)、半固态加工、电子封装、高熵合金、非晶合金(金属玻璃)、焊接、粉末冶金、合金化、热处理、表面处理等方面的学术研究和技術信息以及上述内容的国内外发展动向、行业活动、学术会议、消息动态等。

本刊诚征国内外广告, 业务范围: 铸造及有色合金材料、辅助材料、铸造及相关设备、铸造生产线、测控与控制设备、仪器仪表、计算机应用软件、铸造展会等。

本刊为月刊, 标准(大)16 开, 邮发代号 38-109。邮发订价每期 20 元, 全年 240 元, 如须快递, 费用另计。全国各地邮局均可订阅, 也可直接向本刊编辑部邮购, 本刊还提供过刊、压铸宝典和年会专刊邮购服务。

特种铸造及有色合金杂志社(武汉)有限公司



地址: 武汉市江岸区九万方路 26 号

邮编: 430019

电话: 027-85358206, 85486024

传真: 027-85358127

投稿网址: www.special-cast.com

邮箱: tzzz@special-cast.com

