

固溶温度对铍青铜 QBe2 带材组织与性能的影响

黄旭刚¹ 李海龙² 张健康¹ 李春生¹ 李美岁¹ 黑冬梅¹

(1.西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司稀有金属特种材料国家重点实验室;2.宁夏中色新材料有限公司)

摘 要 对铍青铜 QBe2 带材进行了 600~830 ℃ 的固溶处理和 320 ℃ 的时效处理,研究固溶温度对合金显微组织和力学性能的影响。结果发现,固溶时合金显微组织同时发生 α 相再结晶和 Be 元素迁移两种不同步的演变,并导致时效析出相的不同。分析了固溶温度对 QBe2 带材固溶和时效显微组织与力学性能的影响,在连续热处理 70~90 s 和 320 ℃×2 h 时效下,厚 0.3 mm 的 QBe2 带材固溶温度为 800 ℃ 时塑性达到 67%,820 ℃ 时抗拉强度超 1 100 MPa,830 ℃ 时硬度(HV_{1.0})达 400。

关键词 QBe2 铍青铜;固溶;时效;显微组织;力学性能

中图分类号 TG166.2;TG146.1⁺1 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.012.015

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Solution Temperature on Microstructure and Properties of Beryllium Bronze QBe2 Strip

Huang Xugang¹, Li Hailong², Zhang Jiankang¹, Li Chunsheng¹, Li Meisui¹, Hei Dongmei¹

(1.State Key Laboratory of Special Rare Metal Material, Northwest Rare Metal Materials Institute;
2.Ningxia Zhongse New Materials Co., Ltd.)

Abstract: The effects of solid solution on the microstructure evolution and mechanical properties of beryllium bronze QBe2 strip were investigated after solid solution at 600~830 ℃ and aging treatment at 320 ℃. The results indicate that the microstructure of the alloy undergoes different unsynchronized evolutions, which are α phase recrystallization and Be migration, leading to the various aging precipitates. The influence law of solid solution temperature on microstructure and mechanical properties of QBe2 tape was analyzed. Under the condition of continuous heat treatment for 70~90 s and aging treatment of 320 ℃×2 h, the ductility reaches 67% at 800 ℃, the tensile strength exceeds 1 100 MPa at 820 ℃, and the hardness reaches 400 HV_{1.0} at 830 ℃.

Key Words: QBe2 Beryllium Bronze, Solid Solution, Aging, Microstructure, Mechanical Properties

铍青铜是以 Be 为主要合金元素的铜基合金材料,具有较高的强度、硬度和弹性极限,弹性滞后小,弹性稳定性好,并且具有耐疲劳、耐腐蚀、无磁性、高导热导电性,受冲击时不产生火花等良好的综合性能,在电子通讯、航空航天、石油化工、冶金矿山、精密仪器和仪表制造等领域中广泛应用^[1-5]。其中 QBe2 淬火冷轧板带材(Be 质量分数 1.85%~2.0%)的应用最为广泛,QBe2 带材的关键工艺是固溶和时效处理,也是扩大其应用范围的关键^[3-4]。

铍青铜利用过饱和固溶体的时效析出大幅提升合金的力学性能^[1-8]。固溶机理是 Be 的溶解度随温度升高而提高,使富 Be 相充分固溶于铜基体中,快速冷却后获得最大浓度的过饱和固溶体^[4];时效强化机理是从

过饱和固溶体中析出 γ 相及其衍生相,相转变过程为:α 固溶体→G.P.区→γ''→γ'→γ,析出相及分布的不同决定了合金力学性能的变化^[6-10]。对铍青铜的固溶和时效处理进行了大量研究,发现固溶温度是关键因素,温度过高,会引起 α 晶粒急剧长大,降低合金的力学性能;温度过低,富 Be 相不能充分固溶,降低了沉淀硬化能力,时效过程中容易发生不连续脱溶和晶界反应,从而恶化合金的弹性性能和稳定性^[4]。同样的,在时效处理时其固溶组织状态会影响到析出相的类型和分布,影响 QBe2 带材力学性能。国内有公司和科研机构一直在进行固溶温度和冷却速率方面的探索,以及低温和高温时效方面的研究,并在动态时效方面进行了探索^[6-10]。

收稿日期:2022-11-21;修改稿收到日期:2023-02-12
基金项目:国家重点研发计划资助项目(2021YFC2902304)
第一作者简介:黄旭刚,男,1979 年出生,高级工程师,宁夏石嘴山(753000),E-mail:huangxg2050@163.com
通信作者:李海龙,男,1980 年出生,工程师,宁夏石嘴山(753000),E-mail:lihailong@126.com
引用格式:黄旭刚,李海龙,张健康,等. 固溶温度对铍青铜 QBe2 带材组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(12): 1 669-1 673.
HUANG X G, LI H L, ZHANG J K, et al. Effects of solution temperature on microstructure and properties of beryllium bronze QBe2 strip [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(12): 1 669-1 673.

本研究针对 QBe2 半硬态铍铜带材进行了不同固溶温度的试验,测试了固溶显微组织和性能,以及时效工艺处理后时效组织和性能的变化,并分析了其实际应用,旨在为扩大铍青铜合金的应用范围提供参考。

1 试验材料及方案

试验材料为 CY2 态 QBe2.0 铍铜带材(淬火后冷轧,变形量约为 20%,下同),厚为 0.3 mm,化学成分见表 1。

表 1 QBe2.0 合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of QBe 2.0 alloy %					
w_B					
Be	Ni	Fe	Al	Si	Cu
1.87	0.22	0.08	0.056	0.07	余量

采用 Ebner 立式连续淬火炉和 25 kW 箱式电阻炉分别进行固溶和时效处理;固溶时间均为 90 s,温度分别为 600、650、700、730、760、790、800、810、820 和 830 ℃,进行连续固溶处理,气冷;采用时效工艺为 320 ℃×2 h,气冷。

采用 INSTRON 5582 万能材料拉伸试验机测试合金的拉伸性能,按照 GB/T228.1 测试,拉伸速率为 2 mm/min,结果取 3 个试样的平均值;采用 HVS-1000 型显微维氏硬度计测试试样的硬度,压力为 9.8 N,保压 10 s,符合 GB/T4340.1,测试结果取 3 个试样的平均值。其中相对误差分别为抗拉强度 $\leq \pm 15$ MPa,伸长率误差 $< 5\%$,硬度(HV)误差 $\leq \pm 3$;金相试样尺寸为 20 mm×15 mm×0.3 mm,磨抛后使用 CuCl₂氨水溶液(8 g CuCl₂+100 mL 氨水)腐蚀,FeNO₃酒精溶液(4 g Fe(NO₃)₃+100 mL 酒精)擦洗,使用 Axio ObserverA3蔡司金相显微镜观测显微组织,根据 YS/T347测量晶粒平均直径,相对误差 $< 3\%$ 。

2 试验分析与讨论

2.1 合金组织

图 1 为 CY2 态 QBe2 试样的显微组织。可以看

出,经过一定变形量加工,晶粒沿加工方向有轻微变形,显微组织存在微量晶内析出物(图 1 中箭头处)。

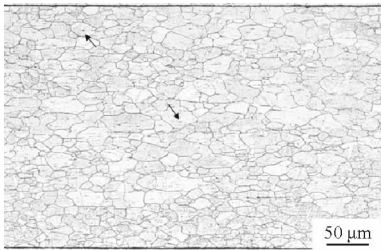


图 1 CY2 态 QBe2 试样的显微组织
Fig.1 Microstructure of QBe2 specimens in CY2 state

QBe2 铍青铜在固溶处理时主要是 Be 元素迁移固溶形成过饱和 α 相的过程,过程中主要的驱动力为内应力和热量,可将驱动力称为动力学和热力学^[10-11]。图 2 为不同温度固溶处理后试样的显微组织。可以看出,固溶温度为 600 ℃时,由于温度较低,热力学动力不足以促进再结晶,但此时有晶粒加工变形的内应力存在,动力学驱动组织发生回复,加工组织消失;当固溶温度在 600~760 ℃之间,热力学动力不足以促进再结晶,同时动力学因素消失,因此晶粒未成形;固溶温度在 780~800 ℃时,热力学动力充足促进显微组织完成了再结晶, α 相晶粒完全成形。晶粒尺寸基本一致,这可能是部分能量消耗在促使 Be 元素迁移上;固溶温度 > 800 ℃,热力学动力强大,同时再结晶已完成,多余的能量转而推动 α 相晶粒的快速长大,因此这个温度段晶粒长大非常明显,也可称为“过热”,这种现象会使得合金变脆。

由图 2 还可以看出,晶粒生长速度与固溶温度明显相关。理论上,固溶温度为 780 ℃时即可满足晶粒长大的条件,但固溶温度为 810 ℃时,晶粒才明显长大,这是因为连续固溶工艺的时间较短,与热力学动力增幅带来的晶粒生长速度相互抵消,直到 810 ℃时,晶粒生长速度大幅增加并体现出来。

各试样均采用 320 ℃×2 h 时效处理,研究表明,时效过程组织演变较为复杂,大体上是 Be 元素从过饱和基体析出形成 γ 相及衍生相的过程,包括 γ'' 、 γ' 、 γ

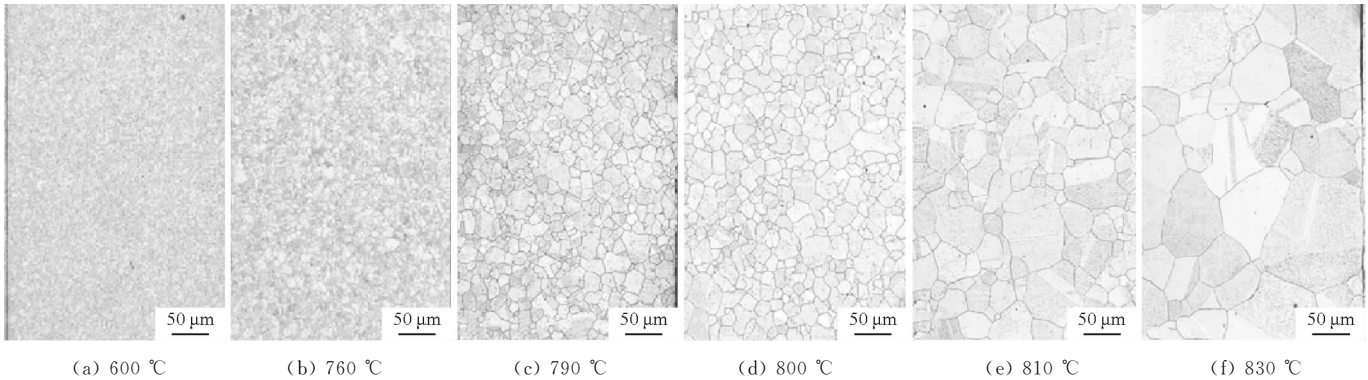


图 2 不同温度固溶处理后试样的显微组织
Fig.2 Microstructure of specimens after solid solution treatment at different temperatures

相,其中 γ'' 为亚稳态与基体 α 相共格, γ' 是存在于基体 α 相的调幅组织, γ 相则为平衡相^[6,12-14]。因此,时效显微组织的演变主要受到固溶温度的影响。图3为经不同温度固溶+320℃×2h时效处理后试样的显微组织。可以看出,固溶温度 ≤ 760 ℃时,由于温度低,Be元素未固溶于基体中,也未发生再结晶,时效后显微组织未呈现明显晶粒。固溶温度为780~800℃时,试样时效后经腐蚀,暗色区域占优势,这是因为固溶时热力学动力消耗在再结晶方面,其余晶界迁移的驱动力,不足以促进Be元素快速迁移完成固溶,晶界大部分Be元素仍未充分固溶于基体 α 相中,并破坏了基体晶格的

完整性,当时效后易腐蚀而形成了暗色区域。固溶温度 >800 ℃时,热力学动力充足,除促使再结晶之外,还和晶界迁移的驱动力共同促进Be元素迁移、固溶,Be元素过饱和及均匀程度明显提高,因此时效组织在腐蚀后呈现亮色,且比例随着温度提高而提高。该亮色组织耐腐蚀,应为共格 γ'' 相或者平衡相 γ 相,结合时效初期析出共格 γ'' 相的理论可以确定,时效析出为共格 γ'' 相^[6,12-14]。固溶温度为830℃时,热力学动力足够强大,大大加快了Be元素的迁移,Be元素基本完成了固溶过饱和和均匀化,在时效腐蚀后,析出共格 γ'' 相的比例极高,即图3中亮色区域。

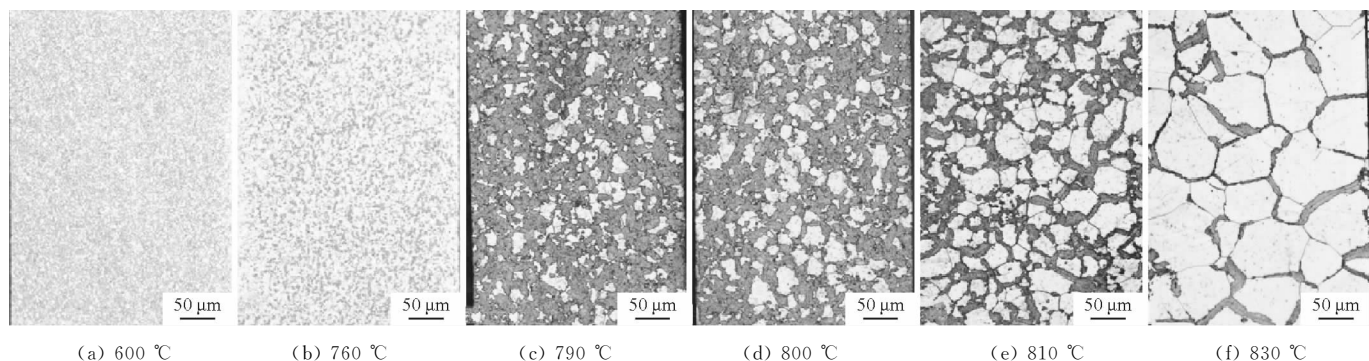


图3 经不同温度固溶+320℃×2h时效处理后试样的显微组织

Fig.3 Microstructure of specimens after solid solution at different temperatures +320℃×2h aging treatment

Be元素的迁移、固溶速度与晶界迁移的驱动力和固溶温度、时间有关。理论上,固溶温度为780℃时即可实现Be元素的迁移、过饱和固溶,但即使固溶温度为810℃时,晶粒明显长大,而其时效组织仍是暗色的未饱和固溶区占优,Be元素并未完成过饱和固溶;直到固溶温度为830℃时,晶粒长大非常明显,其时效组织才表明Be元素完成了过饱和固溶,其析出的亮色共格 γ'' 相占优,这说明Be元素的迁移、固溶滞后于晶粒结晶,也说明固溶时间是重要工艺参数,固溶时间不足则需要提高固溶温度,以提高热力学动力来促进Be的迁移和过饱和固溶。

根据图2和图3可知,在固溶过程中显微组织同时发生两种变化:加工组织的回复 $\rightarrow\alpha$ 相再结晶 $\rightarrow\alpha$ 相均匀化 $\rightarrow\alpha$ 相晶粒长大,Be元素溶解 $\rightarrow$ Be元素迁移、固溶 $\rightarrow$ Be元素过饱和固溶。初始试样一致,晶界迁移的驱动力对Be元素迁移、固溶影响相对恒定,因此固溶温度即热力学提供了 α 相晶粒再结晶、长大和Be元素迁移、固溶的动力,影响最大,提高固溶温度可加快晶粒再结晶及Be元素迁移、固溶,但需要控制在适当范围如810℃以下,以确保对晶粒长大和提高Be元素迁移、固溶之间的平衡,获得良好的固溶组织和时效组织。同时,晶粒生长和Be元素固溶不完全同步,时效显微组织的变化表明Be元素过饱和固溶滞后于 α 相晶粒结

晶及长大,这说明固溶时间也是重要影响因素,延长固溶时间可有效降低对固溶温度的需求。

2.2 合金性能

不同状态下试样的力学性能及平均晶粒尺寸见表2。可以看出,随着固溶温度升高,合金的抗拉强度和硬度呈缓慢下降趋势。与初始试样相比,固溶处理后合金的抗拉强度和硬度下降明显。这是因为固溶处理是 α 相的转变过程,初始试样轻微变形的晶粒,在内应力驱动下,发生了断裂和回复,晶格畸变减少,加工硬化消除,同时由于热力学动力的推动,显微组织开始向 α 相转变,抗拉强度和硬度出现明显下降,并且随着固溶温度升高,下降幅度增大。此外,在固溶温度为760℃以下时,显微组织未完全再结晶,在780~830℃区间,晶粒完成再结晶并逐渐长大,且固溶温度越高,晶粒尺寸增大越快。这是因为再结晶形成 α 相的过程中,随着 α 相的转变完成,热力学动力转而促进晶粒长大。伸长率随着固溶温度的提高而增大,在800℃时达到顶峰(67.7%),固溶温度继续提高,伸长率下降,这主要是因为随着固溶温度提高, α 相转化已完成,晶粒开始长大,而Be元素固溶未完成、未达到过饱和,当晶粒长大到一定尺寸时,大晶粒导致的脆性增加超过了Be元素均匀固溶带来的韧性提高,即伸长率下降。

表 2 不同固溶和时效试样的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of different solid solution and aging specimens

固溶温度/ ℃	固溶				时效				γ'' 相面积比/ %
	抗拉强度/MPa	伸长率/%	平均晶粒尺寸/ μm	硬度(HV)	抗拉强度/MPa	伸长率/%	平均晶粒尺寸/ μm	硬度(HV)	
初始状态 780	620.4	30.0	26.7	195	620.4	30.0	26.7	195	-
600	522.2	39.6	未完全再结晶	133	629.1	33.7	未完全再结晶	128	0
650	516.1	52.4	未完全再结晶	126	691.2	27.0	未完全再结晶	210	0
700	511.9	56.1	未完全再结晶	123	771.1	21.5	未完全再结晶	239	0
730	501.8	61.6	未完全再结晶	122	827.8	19.8	未完全再结晶	253	0
760	502.3	59.6	未完全再结晶	123	899.2	17.0	未完全再结晶	266	5
790	491.4	62.5	26.7	114	990.3	13.6	26.7	310	15
800	470.0	67.7	26.7	106	1 034.6	13.1	31.8	317	30
810	456.5	65.5	44.9	97	1 117.9	9.1	63.5	353	55
820	455.5	60.1	63.5	99	1 137.9	7.2	75.5	357	75
830	435.2	48.1	75.5	103	1 103.9	2.9	89.8	402	90

结合表 2 和图 2 中固溶显微组织的变化可知,固溶温度在 780~800 ℃ 区间, α 相的晶粒相对初始状态并没有进一步长大,仍为 26.7 μm ,这进一步说明此区间温度的提高、热力学动力的增加并未消耗在晶粒长大上,而是消耗在 Be 元素迁移、固溶方面;相应的,在此温度区间,伸长率上升至峰值 67.7%,抗拉强度则略有下降,这是因为 Be 元素过饱和固溶和均匀化程度提高导致的塑性增加和强度下降。在固溶温度为 800~830 ℃ 时,合金晶粒随固溶温度的提高而快速长大,这是因为温度高于标准固溶温度 780 ℃ 时,热力学动力充沛,除促进 Be 元素迁移固溶外,仍有充足能量促使晶粒快速长大。

从表 2 可见,时效后晶粒尺寸的变化规律与固溶时一致。时效后的伸长率则随着固溶温度的提高不断下降,而硬度不断提高,这与过饱和 α 相在时效 Be 析出形成共格 γ'' 相有关, γ'' 相降低了伸长率,提高了硬度^[6-8]。随着固溶温度提高,时效后合金硬度和抗拉强度明显上升,这与图 3 时效显微组织中析出相 γ'' 相的变化一致,固溶温度越高,Be 元素迁移越快,形成的过饱和固溶 α 相越多,在时效时的析出相 γ'' 相越多,从而导致硬度和抗拉强度的增加。在 820 ℃ 时合金抗拉强度达到峰值 1 138 MPa,此时晶粒的尺寸为 75.5 μm 。结合图 3 中 γ'' 相和晶粒的变化,这是因为随着过饱和固溶组织的增加,在时效析出时 γ'' 相比比例提高,提高了抗拉强度和硬度,但同时晶粒的快速长大也会导致脆性增加,因此抗拉强度在达到平衡点之后,开始下降。此外,还可能开始有硬脆相 γ' 析出,降低了塑性^[15]。

2.3 组织与性能的关系

固溶温度对固溶组织包括晶粒及相有决定性影响,固溶组织决定了时效组织析出形态。固溶温度与晶粒和性能的关系,见图 4。

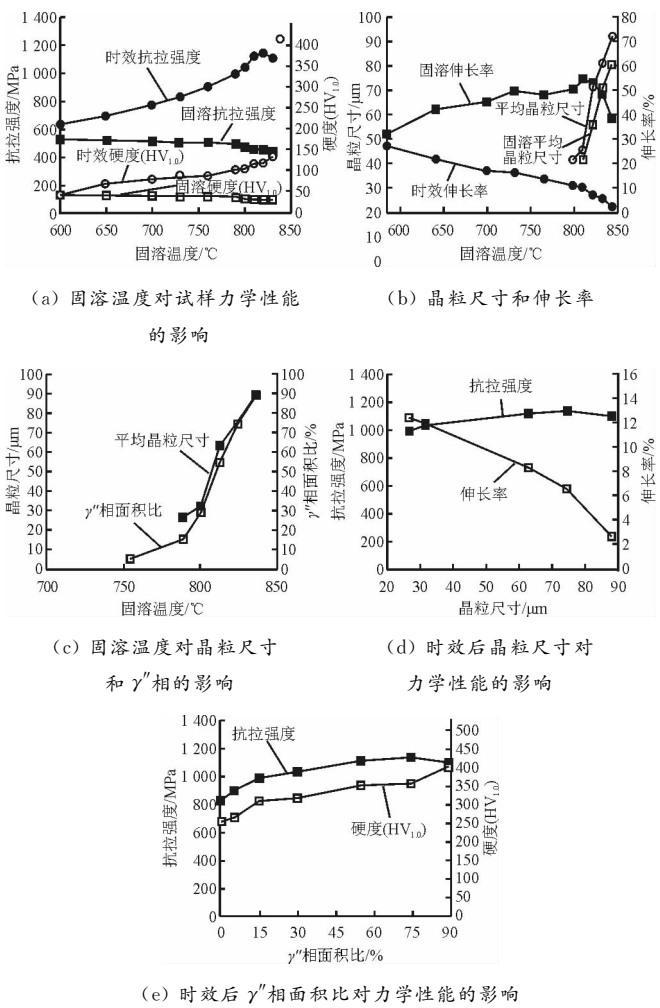


图 4 固溶温度对合金显微组织和力学性能的影响

Fig.4 Effect of solution temperature on microstructure and mechanical properties of the alloy

固溶温度在 760 ℃ 以下时,未完成再结晶,该温度是连续固溶处理的临界点。固溶温度为 830 ℃ 时,时效后硬度(HV_{1.0})达到峰值 402,伸长率达到低值 2.9%,此时对应的抗拉强度则开始下降。结合显微组织,虽然 γ'' 相比比例较高,但此时的晶粒已经过度长大,达到 89.8 μm ,表明 830 ℃ 并不能获得良好的显微组织,可作为连

续固溶处理的临界点。从塑性角度出发,固溶温度在 800 ℃ 左右较为合适,固溶后试样的伸长率可达 67.7%,利于进行加工;从抗拉强度的角度出发,固溶温度在 820 ℃ 左右较为合适,时效后可获得峰值 1 138 MPa,并且硬度(HV_{1.0})为 357、伸长率为 7.2%,保持强度的同时仍有一定的加工性;从晶粒尺寸的角度来讲,固溶温度在 790~800 ℃ 较为合适,其固溶组织和时效组织中晶粒仍保持与初始状态一致未明显长大,可获得良好的塑性;从 γ'' 相的角度出发,810~820 ℃ 较合适,可获得合适比例的 γ'' 相,获得较高强度。最后,延长固溶时间也可促进 Be 元素迁移和过饱和固溶,促进时效析出,降低对固溶温度的需求。

3 结 论

(1)固溶时,QBe2 合金显微组织同时发生 α 相再结晶和 Be 元素迁移、固溶两种不同步的演变,Be 元素迁移、固溶滞后于 α 相晶粒生长,并导致时效析出相的不同。固溶温度决定了 α 相再结晶生长和 Be 的迁移、过饱和固溶速度,其中在 780~830 ℃ 区间,均可获得 α 相和时效析出 γ'' 相,温度越高晶粒尺寸越大、析出 γ'' 相比例越高;在 780~800 ℃ 时 α 相已转化完全且基本未长大,而在 830 ℃ 时基本完成 Be 过饱和固溶,在时效时近 100% 析出 γ'' 相。

(2)时效析出相 γ'' 相的比例决定了 QBe2 带材的力学性能,随着 γ'' 相比比例的增加,伸长率持续下降至 2.9%、硬度(HV_{1.0})持续提高至 402、抗拉强度不断提高至峰值 1 138 MPa;时效晶粒尺寸对力学性能有重要影响,晶粒尺寸小于 75.5 μm 时,晶粒长大能够改善塑性,部分抵消了 γ'' 相带来的脆性增加,促使抗拉强度提高到峰值 1 138 MPa,而晶粒尺寸大于 75.5 μm 时,晶粒长大导致脆性增加,与 γ'' 相带来的脆性叠加,导致伸长率快速降低,抗拉强度下降。

(3)从显微组织演变来看,增加固溶时间可促进 Be 的迁移,降低对固溶温度的需求,从而在稍低温度下获得 Be 过饱和固溶效果,实现时效析出 γ'' 相。

参 考 文 献

- [1] 焦晓亮,吴文博.不同退火温度和冷却方式对铍青铜组织性能影响的研究[J].宁夏工程技术,2011,10(4): 323-325.
- [2] 付栋,岳丽娟,王秋迎,等.不同时效工艺处理后 QBe2.0 硬态铍铜带材的组织性能[J].宁夏工程技术,2005,4(1): 60-62.
- [3] 岳丽娟,王艳婷,赵红运,等. QBe2.0 铍青铜合金固溶工艺与组织性能研究[J].中国材料进展,2022,41(3): 237-240.
- [4] 王晶莉,岳丽娟,闫永.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.
- [5] 陈文革.热处理对 QBe2/QCr0.5 及 QA19-4 组织与性能的影响[J].

特种铸造及有色合金,2006,26(5): 276-279.

- [6] 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): 344-348.
- [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] 周延军,陈伟,李立鸿.时效工艺对铸轧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.
- [9] 徐玉松,袁正江.热处理对铜铍钛合金组织和性能的影响[J].机械工程材料,2012,36(3): 60-62.
- [10] XIE G L, WANG Q S, MI X J, et al. The precipitation behavior and strengthening of a Cu-2.0Be alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2012, A558: 326-330.
- [11] 关雍,朱戴博,韩坦,等.冷轧铍铜带材 Cu-2.7Be 在高温时效过程中的显微组织演变[J].矿冶工程,2017,37(6): 146-149.
- [12] 张绍芸,耿香月.动态时效对铍青铜 QBe2 组织和性能的影响[J].工程技术,2001(4): 21-22.
- [13] 郁龙贵.用锻造法改善铍青铜 γ' 相的均匀性[J].物理测试,2003(1): 1-3.
- [14] 刘淑凤.铍青铜中 β 相与 γ 相的鉴别方法[J].理化检测-物理分册,2014,50(1): 31-33.
- [15] 丁雨田,施永奎,胡勇,等.热处理对 QBe2 合金组织和性能影响[J].热加工工艺,2007,36(24): 62-65.

(编辑:刘晨辉)

青海省高性能镁合金压铸技术 取得新突破

近日,青海省重大科技专项“高性能镁合金压铸件开发关键技术研究及示范”项目通过专家验收。该项目由青海大学、上海交通大学、重庆大学、青海盐湖股份有限公司、青海海镁特镁业有限公司、青海盐湖镁业有限公司和青海盐湖特立镁有限公司共同承担,解决了原镁纯度高、压铸镁合金难热处理强化和压铸件致密度低等难题,突破了镁合金压铸件不能在汽车大型薄壁主承重部件使用的“瓶颈”问题。

据介绍,该项目研发了电解镁纯化控制新技术,建成了一条年产万吨级高纯电解镁生产线;研制了高强韧可时效强化 AE44-2 压铸镁合金,形成了镁合金熔炼铸造及热处理生产工艺和全套装备,建成了一条年产 1 万吨的高强韧镁合金生产线,镁合金产品在汽车零部件、受力压铸件等领域应用,助力实现汽车轻量化目标;开发了高真空压铸系统和热平衡压铸模具及工艺,建成了一条镁合金高真空压铸生产线,大幅提升了压铸件的屈服强度等性能指标,在汽车功能件压铸和部分高密封要求的 5G 通信器材制造等领域取得应用。

该项目的实施提升了企业镁合金汽车件真空压铸产品核心竞争力,提高了镁合金压铸件产品质量和规模化生产能力,为企业培养了一批镁合金压铸技术人才,预计每年可为企业新增产值 3 亿余元。

(摘自中国有色网)