

组合时效对高强导电 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔组织与性能的影响

董亚光, 董祥雷, 王琮琳, 赵红亮

(郑州大学, 河南 郑州 450002)

摘要: 采用硬度、导电率测试和 OM、SEM 观察等方法, 研究了组合时效对时效强化型 Cu-3Ti-0.2Fe-0.2Cr 合金箔组织与性能的影响。结果表明, 经过 900 °C 固溶 4 h 后水冷+50%初冷轧+450 °C 初时效 4 h+95.6%终冷轧+450 °C 再时效 1.5 h 后, Cu-3Ti-0.2Fe-0.2Cr 合金箔的综合性能最优, 硬度、抗拉强度、延伸率和导电率分别为 3546 MPa、1062 MPa、1.9% 和 17.1 %IACS, 与未经初时效样品的峰时效性能相比, 其力学性能相近, 并具有更高的导电率, 该状态下合金箔的断口形貌为扁平、河流状花样和韧窝组成的混合断裂形貌。

关键词: Cu-Ti 合金; 组合时效; 显微组织; 力学性能; 导电率

中图分类号: TG146.1^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)05-1689-05

Cu-Be 合金具有优异的力学性能和电学性能, 是制备精密仪器中导电弹簧片、继电器等电子元器件的关键材料^[1], 但 Cu-Be 合金在加工和使用过程易产生有毒 Be 化合物, 且 Cu-Be 合金高温下易失效, 这些制约了 Cu-Be 合金的发展和使用, 因此亟需一种能够取代毒性 Cu-Be 合金的高强弹性铜合金。

时效强化型 Cu-Ti 合金通过调幅分解沉淀析出共格 β' -Cu₄Ti 相来强化合金^[2-4], 从而获得可与 Cu-Be 合金相媲美的力学性能, 同时 Cu-Ti 合金具有优良的最小弯曲半径和目前铜合金中最好的耐应力松弛性能, 是取代毒性 Cu-Be 合金的理想材料之一^[3], 但 Cu-Ti 合金的导电率偏低, 只达到 Cu-Be 合金的一半。为了平衡综合性能, 研究者进行了大量关于 Cu-Ti 合金成分优化的研究, 但结果表明成分优化对综合性能的提高有限^[4-8]。众多铜合金强化工艺的开发使得材料性能进一步提升^[9-11]。文献表明^[10, 11], 组合时效可以有效提高时效强化型合金的力学性能和电学性能。为了研究组合时效对 Cu-Ti 合金组织与性能的影响, 本实验以 Cu-3Ti-0.2Fe-0.2Cr 合金为研究对象, 旨在通过优化的组合时效制度来提高综合性能, 并探讨组合时效强化机制和导电率提升机制。

1 实验

以纯度为 99.9%(质量分数, 下同)的电解铜和钛棒、99.95%的铁块和铬块为原料, 在真空感应熔炼炉

中熔铸成厚度为 5 mm 的 Cu-3Ti-0.2Fe-0.2Cr (% 质量分数)合金板材 (以下以 Cu-Ti-Fe-Cr 表示该合金)。在气体保护中进行 850 °C 均匀化处理 12 h 后炉冷至室温, 随后进行 900 °C 固溶处理 4 h, 水淬至室温。去除表面缺陷和氧化皮后获得厚度为 4.5 mm 的板材, 先进行变形量为 50%的冷轧 (cold rolling, CR), 随后在 450 °C 进行初时效处理 (以 Pre 表示), 选取不同初时效状态的合金板材, 并终冷轧至 0.1 mm, 最后进行 400~500 °C 再时效处理 (以 Re 表示)。

试样用 5 g FeCl₃+15 mL HCl+100 mL H₂O 溶液腐蚀 5~15 s, 利用 Leica DM4000M 金相显微镜进行观察。利用 FEI Quanta 200 型扫描电镜 (SEM) 观察铸态组织和时效态合金断口形貌。利用 HXD-1000TMSC/LCD 硬度计进行硬度测试, 载荷为 4.9 N, 保载时间为 15 s。拉伸试验在 Shimadzu AG-IC 万能试验机上进行, 应变速率为 0.5 mm/min。利用 STR-B 多功能直流电阻测试仪测试电阻, 经计算得出合金箔的导电率。

2 结果与分析

2.1 组合时效对性能的影响

图 1 为固溶态 Cu-Ti-Fe-Cr 合金经 50%初冷轧后在 450 °C 初时效过程中硬度和导电率的变化。合金硬度随时效时间延长先快速升高, 达到峰值后缓慢下降。合金硬度在初时效 4 h 时达到峰值 2861 MPa, 这是由于时效前期快速析出的纳米沉淀相对基体的强化所致。

收稿日期: 2019-05-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51801186); 国家重点实验室开放课题 (SKLSP 20814)

作者简介: 董亚光, 男, 1993 年生, 硕士生, 郑州大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450002, E-mail: dyg35360@163.com

在时效过程中, Ti 原子逐渐析出, 固溶原子对电子的散射作用减弱, 导电率呈缓慢上升趋势。

对初时效时间分别为 0, 1, 4 和 8 h 的合金板进行冷轧, 变形量约为 95.6%, 获得厚度为 0.1 mm 的合金箔。图 2 为终冷轧态 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔在 450 °C 再时效过程中硬度和导电率的变化。随着再时效的进行, 4 种状态的合金箔硬度都是先迅速升高至峰值后快速降低, 且初时效时间越长的样品在再时效过程中获得峰值硬度所需的时间越短。导电率随再时效的进行而逐渐升高, 但再时效态样品的初时效时间越长, 导电率越快趋于平衡。

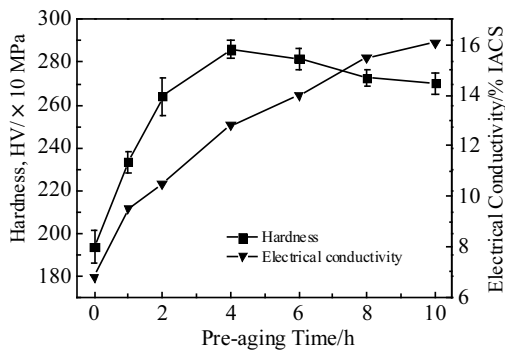


图 1 Cu-Ti-Fe-Cr 合金在 450 °C 初时效过程中硬度和导电率的变化

Fig.1 Evolution of hardness and electrical conductivity of Cu-Ti-Fe-Cr alloy during pre-aging process at 450 °C

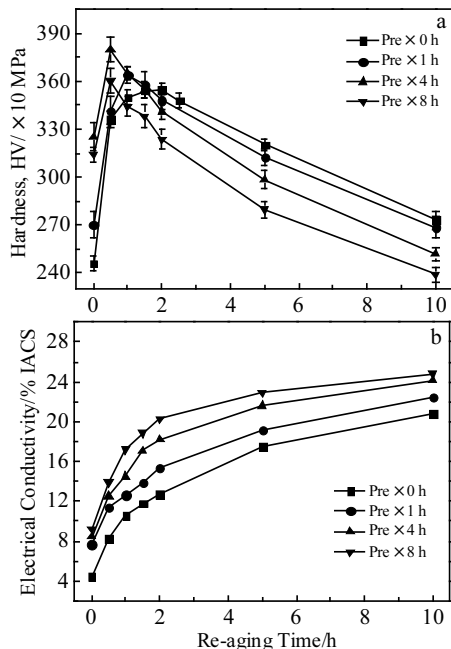


图 2 终冷轧态 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔在 450 °C 再时效过程中硬度和导电率的变化

Fig.2 Evolution of hardness (a) and electrical conductivity (b) of Cu-Ti-Fe-Cr alloy foils during re-aging process at 450 °C (Pre: pre-aging)

经 450 °C 初时效 4 h+95.6% 终冷轧处理的 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔在不同再时效温度下硬度和导电率随时效时间的变化曲线如图 3 所示。在 3 种再时效温度下, 合金箔的硬度都在 0.5 h 时达到峰值, 且峰值硬度随着再时效温度的升高而降低, 这是因为再时效温度的提高增加了基体中原子的扩散速率和析出速率, 同时也加快了相转变速率和长大速率, 使得时效后期硬度下降速度增加。合金箔的导电率呈现先快速后缓慢增长的趋势, 且再时效温度的升高使时效后期导电率增速逐渐降低。

表 1 为不同状态的 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔的性能对比。未经初时效的合金箔经 450 °C 时效 2 h 后硬度达到峰值 3551 MPa, 导电率为 12.7%IACS。在与未初时效样品的峰值硬度基本相同时, 经过初时效处理的合金箔导电率都有所提升, 其中 450 °C 初时效 4 h +95.6%CR+450 °C 再时效 1.5 h 的合金箔的导电率最高, 达到 17.1%IACS。

图 4 为不同状态下 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔的拉伸性能。经 450 °C 初时效 4 h+95.6%终冷轧+450 °C 再时效 1.5 h 的合金箔抗拉强度、屈服强度和延伸率分别为

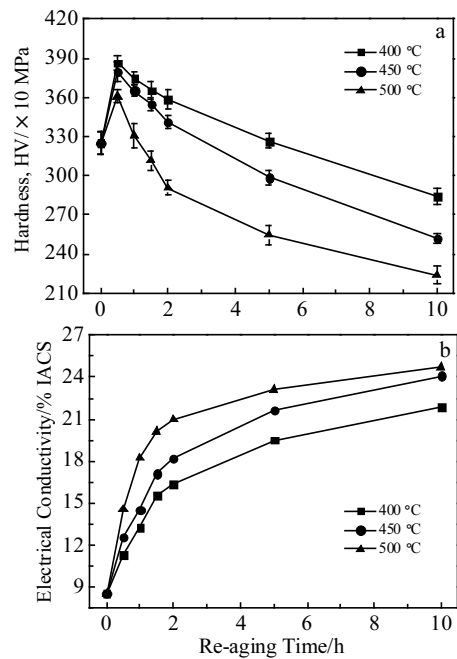


图 3 450 °C 初时效 4 h +95.6% 终冷轧处理的 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔在不同再时效温度下硬度和导电率随时效时间的变化

Fig.3 Evolution of hardness (a) and electrical conductivity (b) of Cu-Ti-Fe-Cr alloy foils treated with pre-aging at 450 °C for 4 h and 95.6% cold rolling at different re-aging temperatures

表 1 不同再时效态 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔的性能对比

Table 1 Comparison of properties of Cu-Ti-Fe-Cr alloy foils in different re-aged conditions

| Condition | Hardness/ MPa | Conductivity/ %IACS |
|---------------------------------|------------------|------------------------|
| 450 °C/0 h+95.6%CR+450 °C/2 h | 3551 | 12.7 |
| 450 °C/1 h+95.6%CR+450 °C/1.5 h | 3604 | 13.9 |
| 450 °C/4 h+95.6%CR+450 °C/1.5 h | 3546 | 17.1 |
| 450 °C/8 h+95.6%CR+450 °C/0.5 h | 3622 | 13.8 |
| 450 °C/4 h+95.6%CR+400 °C/2 h | 3579 | 16.3 |
| 450 °C/4 h+95.6%CR+500 °C/0.5 h | 3608 | 14.5 |

1062 MPa、968 MPa 和 1.9%，与未初时效样品的峰时效性能相比，强度都轻微提升，但延伸率轻微降低，根据表 1 中结果可知该状态的合金箔导电率最高，因此该组合时效制度下的 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔的综合性能最优。

2.2 组合时效对显微组织的影响

图 5 为 Cu-Ti-Fe-Cr 合金在初冷轧、初时效、终冷轧过程中的金相组织。从图 5a 中可以看出固溶态合金经冷轧变形后，晶粒被压扁拉长，基体中出现大量的滑移带和形变孪晶，滑移带与轧制方向呈 40°~45°角。课题组前期研究表明，基体中的颗粒状物质为 FeCrTi 三元相^[8]。经 450 °C 初时效 4 h 后，滑移带和孪晶数量减少，孪晶尺寸变小。在终冷轧过程中，60%终冷轧时晶粒进一步延长，呈明显的纤维状组织，但变形量增加至 95.6%，晶界重叠度高，基体上已无法观察到明显的纤维状形貌。图 5d 中呈白色颗粒状区域的形成是在轧制过程中部分 FeCrTi 相脱落后基体各处腐蚀

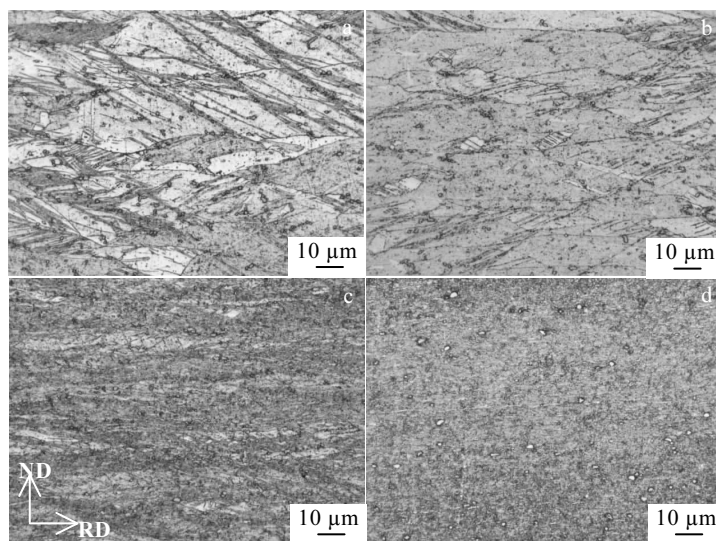


图 5 Cu-Ti-Fe-Cr 合金在初冷轧、初时效和终冷轧过程的金相组织

Fig.5 Optical micrographs of Cu-Ti-Fe-Cr alloy during the pre-CR, pre-aging and re-CR process: (a) 50% Pre-CR, (b) 50% Pre-CR+Pre × 4 h, (c) Pre × 4 h+60% Re-CR, and (d) Pre × 4 h+95.6% Re-CR

电位不同而引起的。

经 450 °C 初时效 4 h 和 95.6% 终冷轧的 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔在 450 °C 再时效过程中的金相组织变化如图 6 所示。在 450 °C 再时效 1.5 h 后，组织形貌与终冷轧态试样相比没有发生明显变化。延长再时效时间至 10 h 时，冷轧态形貌消失，基体上存在很多非常微小的再结晶晶粒。

图 7 为经初时效 4 h 和 95.6% 终冷轧的 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔在 450 °C 再时效 1.5 和 10 h 的 XRD 图谱。从图 7a 中可以看出该合金箔在(220)晶面上表现出很强的择优取向。图 7b 为图 7a 的局部放大图，1.5 h 再时效处理基体中主要由 α-Cu 和 β'-Cu₄Ti 相组成，增加再时效时间至 10 h，β'-Cu₄Ti 相衍射峰消失，基体上形成较多的 β-Cu₄Ti 相，这也说明了时效过程中 β'相向 β 相的转变。

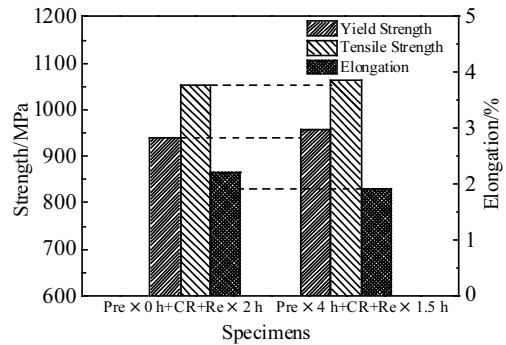


图 4 不同状态下 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔拉伸性能比较

Fig.4 Tensile properties of Cu-Ti-Fe-Cr alloy foils

图 8 为不同时效制度下 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔的断口形貌。图 8a 中由韧性断裂的韧窝组成，而图 8b 中经优化的组合时效处理的合金箔断口形貌由扁平面、河流状花样和韧窝组成，准解理断裂形貌和韧性断裂形貌的同时出现意味着该合金箔发生了混合断裂。初时效的引入使韧窝变得小而浅，合金箔的塑韧性下降，这与延伸率的变化结果一致。

2.3 组合时效强化机制

Cu-Ti-Fe-Cr 合金经冷轧后，随着变形程度的提高，位错密度的增加和位错交互作用的加剧使形变强化效果增强。同时基体形变存储能大，第二相析出动力大，位错为析出相的形成提供了扩散通道，时效前期合金硬度迅速提高。继续增加时效时间，析出相发生多型性相变，即由 β' -Cu₄Ti 相逐渐转变成 β -Cu₄Ti 相， β' -Cu₄Ti 相对基体的共格强化效应高于 β -Cu₄Ti 相的 Orowan 强化效应^[2]，且析出相尺寸逐渐增大^[3]，因此析出相对基体的强化效果在达到一个峰值后会出现下降的趋势。

组合时效中初冷轧和初时效的引入使合金基体中产生大量的纳米析出相^[2]，在终冷轧过程中析出相与位错以切过或绕过机制交互作用，增加位错运动阻力，且基体中剩余的固溶原子与高密度位错之间产生的柯氏气团将进一步钉扎位错^[12]，提高变形抗力，使 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔强度、硬度提高。

组合时效对 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔的强化方式还包括细晶强化。根据 Hall-Petch 公式合金体系的屈服强度 σ_y 与晶粒尺寸 d 呈 -1/2 次方的关系^[13]，晶粒越小，合金强度越高。Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔在 450 °C 再时效过程中发生再结晶，且基体中的再结晶晶粒非常细小，因此合金箔具有很高的晶界强化效应。

2.4 组合时效导电率提升机制

对于时效强化型铜合金，固溶原子引起的晶格畸变对电子的散射作用要大于纳米析出相的作用^[14]，因此导

电率主要由 Cu 基体中溶质原子的含量所决定。根据 Cu-Ti 相图，900 °C 下 Ti 原子在 Cu 中的固溶度约为 4.7%，室温下约为 0.4%，因此尽可能促进基体中 Ti 原子的析出，能够有效提高 Cu-Ti 合金的导电率，这也是获得高强高导 Cu-Ti 合金的关键。初冷轧态 Cu-Ti-Fe-Cr 合金基体过饱和度大，在初时效过程中 Ti 原子析出动力大。随后的终冷轧增大了基体形变储存能，进一步促进再时效过程中溶质原子的析出，因此经优化的组合时效制度处

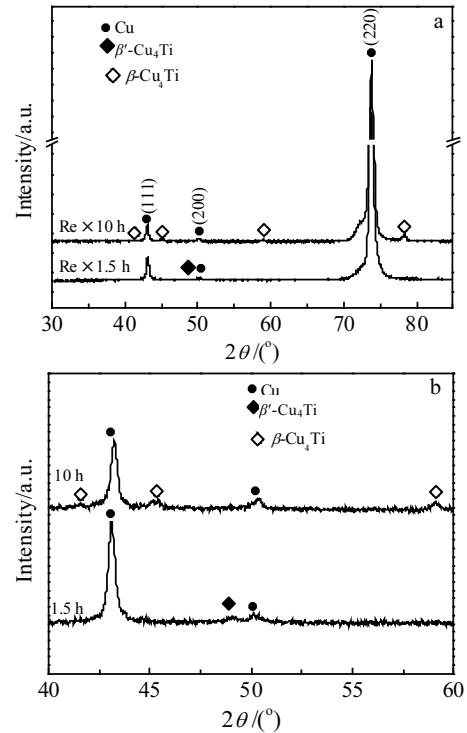


图 7 经初时效 4 h 和 95.6% 终冷轧的 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔在 450 °C 再时效 1.5 和 10 h 的 XRD 图谱及其局部放大
Fig.7 XRD pattern of Cu-Ti-Fe-Cr alloy foils treated with different re-aging processes (a) and 40°~60° detailed pattern of Fig.7a (b)

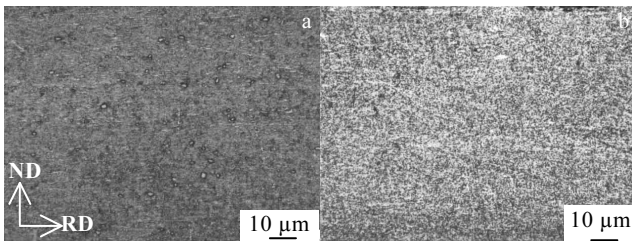


图 6 经初时效 4 h 和 95.6% 终冷轧处理的 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔在 450 °C 再时效过程中的显微组织
Fig.6 Optical micrographs of Cu-Ti-Fe-Cr alloy foils treated with pre-aging for 4 h and 95.6% CR during 450 °C re-aging process: (a) 1.5 h and (b) 10 h

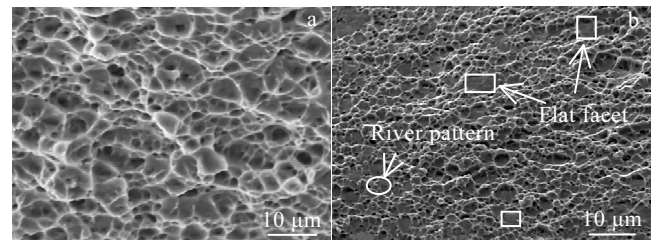


图 8 不同时效工艺下 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔的断口形貌
Fig.8 Fractographs of Cu-Ti-Fe-Cr alloy foils treated with different aging processes: (a) Pre×0 h+CR+Re×2 h and (b) Pre×4 h+CR+Re×1.5 h

理的 Cu-Ti-Fe-Cr 合金箔能够在其力学性能与未初时效样品的相似时, 导电率从 12.7%IACS 提高至 17.1% IACS。

3 结 论

1) 固溶态合金经过 50%冷轧, 基体中出现大量的滑移带和形变孪晶。随后经过 4 h 初时效处理后, 滑移带和孪晶数量减少, 孪晶尺寸变小。

2) 经 900 °C 固溶处理 4 h+50%初冷轧+450 °C 初时效 4 h+95.6%终冷轧+450 °C 再时效 1.5 h 处理的 Cu-3Ti-0.2Fe-0.2Cr 合金箔的综合性能最优, 硬度、抗拉强度、延伸率和导电率分别为 3546 MPa、1062 MPa、1.9%和 17.1%IACS。

3) Cu-3Ti-0.2Fe-0.2Cr 合金经优化的组合时效制度处理后, 该合金箔的断口形貌由扁平面、河流状花样和韧窝组成。

参考文献 References

- [1] Sakai T, Miura H, Muramatsu N. *Materials Transactions JIM*[J], 1995, 36(8): 1023
- [2] Soffa W A, Laughlin D E. *Progress in Materials Science*[J], 2004, 49(3): 347
- [3] Semboshi S, Sato S, Ishikuro M *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2014, 45(8): 3401
- [4] Wei H, Cui Y C, Cui H Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 707: 392
- [5] Liu Jia(刘 佳), Wang Xianhui(王献辉), Ran Qianni(冉倩妮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(7): 1980
- [6] Markandeya R, Nagarjuna S, Sarma D S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 371(1): 291
- [7] Konno T J, Nishio R, Semboshi S *et al. Journal of Materials Science*[J], 2008, 43(11): 3761
- [8] Zhao H L, Dong Y G, Dong X L *et al. Metals*[J], 2018, 8(11): 881
- [9] Zhang X H, Zhang Y, Tian B H *et al. Composites Part B: Engineering*[J], 2019, 160(3): 110
- [10] Cao Feng(曹 峰), Dong Qiyi(董琦祎), Liao Kaiju(廖开举) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2015, 20(3): 464
- [11] Lei Q, Li Z, Gao Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 2413
- [12] Cahn J W. *Philosophical Magazine*[J], 2013, 93(28): 3741
- [13] Hall E O. *Proceedings of the Physical Society Section B*[J], 1951, 64(9): 747
- [14] Nagarjuna S, Balasubramanian K, Sarma D S. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 225(1): 118

Microstructure and Properties Evolution of High-strength Conductive Cu-Ti-Fe-Cr Alloy Foils Treated by Combined Aging Process

Dong Yaguang, Dong Xianglei, Wang Conglin, Zhao Hongliang
(Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Effects of combined aging process on microstructure and properties of age-hardenable Cu-3Ti-0.2Fe-0.2Cr alloy foils were investigated by hardness test, tensile test, conductivity test, OM and SEM. Results show that after the optimized combined aging treatment of pre-rolling with the reduction of 50%, pre-aging at 450 °C for 4 h, re-rolling with the reduction of 95.6% and re-aging at 450 °C for 1.5 h, the hardness, tensile strength, elongation and electrical conductivity of Cu-3Ti-0.2Fe-0.2Cr alloy foil are 3546 MPa, 1062 MPa, 1.9% and 17.1%IACS, respectively. Compared with the specimen treated with Pre-0 h+CR+Re-2 h, the alloy foil treated with optimized combined aging process has similar mechanical properties but higher electrical conductivity. The fractograph of the studied alloy foil treated with optimized combined aging process is composed of flat facets resembling cleavage, river pattern and dimples, manifesting a mixed-rupture mode.

Key words: Cu-Ti alloy; combined aging process; microstructure; mechanical properties; electrical conductivity

Corresponding author: Zhao Hongliang, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, P. R. China, E-mail: zhlwkr@zzu.edu.cn