

# 新型 Cu-Fe-(C)复相合金的变形及时效析出行为对比研究

杨 阔<sup>1</sup>, 王 虎<sup>2,4</sup>, 莫永达<sup>2,4</sup>, 娄花芬<sup>2,3</sup>, 郭明星<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

(2. 中国铜业工程技术研究院, 北京 102209)

(3. 中铝科学技术研究院有限公司, 北京 102209)

(4. 昆明冶金研究院有限公司北京分公司, 北京 102209)

**摘 要:** 采用真空感应熔炼和快速凝固法制备了组织性能优异的新型 Cu-Fe-(C)复相合金材料, 并通过 OM、TEM 以及力学性能测试分别对熔铸态、超低温深冷轧态、时效态组织和变形行为进行了研究。结果表明, 添加溶质元素 C 有利于避免 Cu-3%Fe(质量分数)合金铸态晶界偏析, 降低晶内  $\gamma$ -Fe 相尺寸, 增加其在基体内的数量密度, 使得该合金屈服强度较低, 而延伸率却较高; 超低温深冷轧变形可使 Cu-Fe-(C)合金基体内  $\gamma$ -Fe 相发生  $\gamma$ -Fe $\rightarrow\alpha$ -Fe 马氏体转变, 屈服强度提升至 520 MPa 以上, 但是 C 元素的引入, 会使合金残留部分细小  $\gamma$ -Fe 相而维持高塑性; 进一步经不同温度时效 1 h 时, 2 种合金均随温度升高逐渐发生回复再结晶导致硬度降低, 不过 Cu-Fe-C 合金经 400 °C/1 h 处理后发生再结晶的同时, 还会析出更多更细小的  $\alpha$ -Fe 沉淀相, 并残留较多位错, 最终导致其具有较高的强度和延伸率。此外, 对不同状态的沉淀相分布进行了统计和理论强度计算, 深入分析了合金强度差异的本质原因。

**关键词:** Cu-Fe-(C)合金; 相变; 变形行为; 时效析出; 强化机制

中图分类号: TG146.1<sup>†1</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)12-4666-09

随着众多高新技术领域的快速发展, 对高强、高导铜合金的性能要求也越来越苛刻, 不过这也使得先进铜合金的性能和应用领域均获得了显著提升和拓展。这其中以沉淀强化型铜合金最为典型, 如 Cu-Fe, Cu-Cr、Cu-Be 和 Cu-Ni-(Si, Al, Sn)等, 均已开展广泛研究并在众多高新技术领域获得应用, 如电子、核电、交通和航空航天领域<sup>[1-3]</sup>。与其它沉淀强化型铜合金相比, Cu-Fe-(X)合金(如 Cu-Fe、Cu-Fe-P 和 Cu-Fe-Ag 合金)由于兼具有较低的成本和优异的综合性能, 近年来受到广泛关注并对其沉淀行为和强化机制进行了大量研究<sup>[4-9]</sup>。尤其为了更好调控沉淀相构成和分布, 针对  $\gamma$ -Fe、 $\alpha$ -Fe 和 Fe-P 沉淀相的形核、长大和结构转化等已开展大量相关研究<sup>[10-13]</sup>。具体以 Cu-Fe 系合金为例, 对其沉淀析出行为研究发现, 该系合金在高温时效过程中会析出大量  $\gamma$ -Fe 沉淀相, 但是  $\gamma$ -Fe 相在 Cu-Fe 系合金内时效析出速率十分缓慢, 经 700 °C/6 h 时效后仅形成半径为 15 nm 左右的共格  $\gamma$ -Fe 相; 同时由于该相与 Cu 基体晶格错配度较低(仅为 1.25%)会

导致其强化贡献较低; 如果延长时效时间, 这些  $\gamma$ -Fe 相会进一步转化为强化效果较好的  $\alpha$ -Fe 相<sup>[10]</sup>。因此, 如果该系合金内能够形成大量均匀弥散分布的纳米  $\alpha$ -Fe 相, 合金强度就可获得显著提高。由此可见, 为了进一步提高该系合金综合性能, 非常有必要对 Cu-Fe 系合金进行成分设计和工艺优化, 进而在加快沉淀析出速率的同时, 显著提升合金的强度和导电率。

考虑到 C 元素在 Cu 基体内基本不固溶, 但是却能与 Fe 相互溶解并形成各种 Fe-C 沉淀相, 因此, 如果能够在 Cu-Fe 系合金内引入合适的 C 元素, 那么可以推测其不仅可与 Fe 相互作用, 促进 Fe 元素从 Cu 基体内的快速析出, 而且还可促进沉淀相结构的多样化, 如  $\gamma$ -Fe、 $\alpha$ -Fe 以及马氏体结构等。尤其经过合适的工艺调控能在合金基体内形成大量细小均匀弥散分布的 Fe-C 马氏体粒子, 合金的强度一定可获得显著提升(因为 Fe-C 马氏体相的强化效果远高于  $\gamma$ -Fe 和  $\alpha$ -Fe 沉淀相的强化效果)。为此, 本研究在传统 Cu-3.0%Fe(质量分数)合金基体内引入了溶质元素 C,

收稿日期: 2021-12-10

基金项目: 北京市科技计划课题 (Z201100004520023); 国家自然科学基金 (51871029, 51571023, 51301016)

作者简介: 杨 阔, 男, 1998 年生, 硕士生, 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083, E-mail: yangkuo19981226@163.com

设计开发了新型的 Cu-Fe-C 复相合金, 并通过快速凝固、超低温深冷轧变形以及时效工艺调控等系统研究了 Cu-Fe-(C)复相合金的组织 and 性能变化规律, 及其相关作用机制。期望该研究能够对进一步开发新型 Cu-Fe 系合金提供理论和技术指导。

## 1 实验

试验用 Cu-Fe-(C)系合金成分设计为, 1#合金 Cu-3.0% Fe, 2#合金 Cu-3.0%Fe-0.018%C(质量分数)。所采用的原材料为 99.9% 电解高纯 Cu, 高纯 Fe, 高纯 C。合金熔炼设备采用真空中频感应炉, 为使合金元素 C 更好地加入到合金中, Fe、C 元素提前利用真空中频感应炉熔铸成 Fe-0.6%C(质量分数)中间合金, 配料时以铸锭质量为 2 kg 来计算所需要的中间合金质量, 其中 C 在熔炼过程中按 2% 的烧损率计算, 其余元素不考虑烧损问题, 最终 2#合金 C 含量测得为 0.01791%(质量分数)。然后将其与高纯 Cu 在真空度小于 1 Pa 的中频感应炉中进行熔炼复合, 之后将金属熔体浇注到水冷铜模中进行快速冷却凝固, 铸锭尺寸为  $\Phi 50 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ , 最后将铸锭切头、铣面。随后沿轴向将铸锭切成 10 mm 厚的圆片, 对圆片进行打磨铣面处理, 然后置于液氮中冷却, 保证合金完全冷却到液氮温度后, 随即进行深冷轧变形, 终轧厚度为 2 mm。随后再对合金进行不同温度时效处理, 研究合金的时效析出行为。

试样硬度测试采用 Wolpert-402MVD 显微维氏硬度计进行, 加载载荷为 200 g, 满载时间为 15 s, 每个样品至少检测 7 个点, 在数据处理过程中去掉最高值和最低值, 取其余数据的平均值作为最终测试结果。对不同成分合金铸态、深冷轧态以及时效态板材进行拉伸力学性能测试。合金板材拉伸性能检测过程依据美标 ASTM E8/E8 M-08 进行。试验所用设备为 MTS810 电液伺服万能力学试验机, 拉伸速度为 1 mm/min。合金金相组织利用 Axio Imager A2m 金相显微镜观察, 侵蚀剂采用 5 g 固态  $\text{FeCl}_3 + 25 \text{ mL}$  浓盐酸 + 100 mL 去离子水配制而成, 腐蚀时间为 15~25 s。实验中采用 TecnaiG2 F30 S-TWIN 场发射透射电镜对材料显微组织及物相结构进行观察检测, 操作电压 300 kV。透射试样采用机械研磨减薄+双喷减薄方法进行制备, 电解双喷液为 30%  $\text{HNO}_3 + 70\% \text{CH}_3\text{OH}$ (体积分数)的混合溶液。温度控制在 -25~20 °C 之间, 电压为 25 mV, 电流为 100 mA。

## 2 实验结果

### 2.1 深冷轧对合金显微组织的影响

图 1 为 Cu-Fe-(C)合金不同状态的金相显微组织。由图可见, 1#和 2#合金铸态下金相组织均呈等轴晶, 晶粒尺寸相近, 平均粒径分别为 60 和 70  $\mu\text{m}$ 。2 种合金晶粒尺寸的这一差异主要与基体内微米级和纳米级初生相分布状态不同相关。由图 1 可以看出, 1#合金微米级初生相主要偏聚分布于晶界处, 尤其是在 3 个晶粒相邻的晶间三角区域更加明显。虽然这些晶界处分布的粒子可有效阻碍晶界的移动, 从而起到一定细化晶粒的作用, 但是该分布状态对于铸态合金的性能并非十分有利, 下文将结合合金力学性能对其进行详细讨论。相比而言, 2#合金由于有 C 元素的引入, 铸态合金基体内的微米级初生第二相粒子却能够相对均匀弥散分布于晶粒内部, 且粒子尺寸明显小于 1#合金内的初生相粒子尺寸, 对应的数量密度却有明显升高。可见, C 元素的引入可有效促进合金凝固时 Fe 相粒子的快速形成和弥散分布程度。如果进一步对 2 种合金进行超低温深冷轧变形, 其组织均会发生显著变化(如图 1c、1d 所示)。1#合金铸态下偏聚在晶界处的微米级第二相粒子经超低温深冷轧变形后均匀性获得提高, 不过仍然主要分布于被拉长的晶粒之间, 此外, 晶粒获得破碎的同时还出现了大量流线型排布的条带状组织, 内部还分布有一定数量的剪切带组织。与 1#合金相比, 2#合金经超低温深冷轧变形后, 合金晶粒破碎更加明显, 条带状组织宽度较窄, 且内部分布有更多的剪切带组织。这主要与铸态合金内微米级初生相结构和分布紧密相关。大量研究表明<sup>[8,9,13]</sup>, Fe 相粒子尺寸长大到一定程度后会由  $\gamma\text{-Fe}$  相转化为  $\alpha\text{-Fe}$  相, 微米级时基本均为  $\alpha\text{-Fe}$  相, 因此, 产生不同影响主要与铸态所含微米级初生  $\alpha\text{-Fe}$  相分布不同所致。

为了更好地对比 2 种合金不同状态的组织特征, 还对 2 种合金铸态和超低温深冷轧态分别进行了 TEM 组织结构表征。由图 2 Cu-Fe-(C)合金铸态 TEM 组织照片可以看出, 两成分合金铸态下晶粒内部均匀弥散分布有大量细小的纳米级初生 Fe 相粒子(以  $\gamma\text{-Fe}$  相为主), 其形态主要以圆盘状为主, 而且与周围基体呈完全共格状态。这是由于  $\gamma\text{-Fe}$  相与 Cu 基体都为面心立方结构(fcc), 晶格常数也十分相近, 分别为 0.3590 和 0.3615 nm, 计算所得两者的错配度  $\delta$  仅为 0.7%, 因此  $\gamma\text{-Fe}$  相的晶面与基体晶面呈一一对应关系。 $\gamma\text{-Fe}$  相粒子沿同一方向呈马蹄形共格衬度像, 其正中的无衬度白线方向与操作矢量相垂直, 且随操作矢量的变化而变化, 这种共格应变衬度进一步说明  $\gamma\text{-Fe}$  相粒子与基体间的完全共格关系<sup>[14]</sup>。

虽然 1#与 2#合金铸态下所含纳米级初生相结构和分布状态相似, 但由于 2#合金中 C 元素的添加, 两

者所含纳米级初生相的尺寸明显不同。由图 2a、2b 可以看出, 1#和 2#铸态合金中纳米级初生相粒子平均半径分别约为 31 和 19 nm。可见, C 元素的添加有助于促进  $\gamma$ -Fe 相的形核率, 进而细化纳米级  $\gamma$ -Fe 初生相粒子的尺寸, 并增加其在合金基体内的数量密度。同时, C 元素的添加还可以促进  $\gamma$ -Fe 相的稳定性<sup>[15]</sup>, 对于提高 Cu-Fe 系合金的综合性能十分有利。

为了进一步确认马蹄形共格衬度初生相的结构, 以及与铜基体的位向关系, 对 1#合金中尺寸较小的纳米级初生相粒子进行了进一步 HRTEM 分析。图 2c

示出了 1#合金铸态沉淀相的 HRTEM 像及不同选区 FFT 转换, 图中 A 和 B 区域分别对应初生相和 Cu 基体。进一步分别对 A 区与 B 区进行了高分辨相的晶面间距测量, 根据测量结果可知选区 A 的晶面间距为 0.2102 nm, 其数值与  $\gamma$ -Fe 相(111)晶面间距十分接近; 选区 B 的晶面间距为 0.2091 nm, 其数值与 Cu 基体(111)晶面间距接近, 因此 B 区域应该为 Cu 基体 [011]晶向。此外, 通过对图中两选区进行测量可得其代表晶向相互平行, 所以 A 初生相与 Cu 基体在[011]方向上完全共格。对选区 A 和 B 进行傅里叶转换得到衍

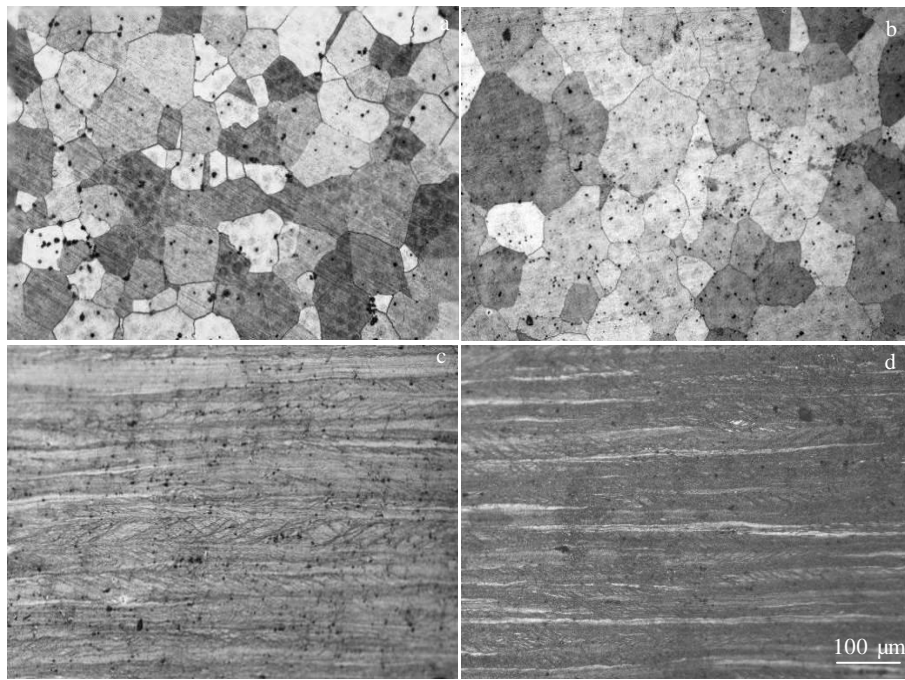


图 1 Cu-Fe-(C)合金不同状态金相组织

Fig.1 OM microstructures of Cu-Fe-(C) alloy under different conditions: (a) alloy 1# in the as-cast state; (b) alloy 2# in the as-cast state; (c) alloy 1# after cold rolling 80% at low temperature; (d) alloy 2# after cold rolling 80% at low temperature

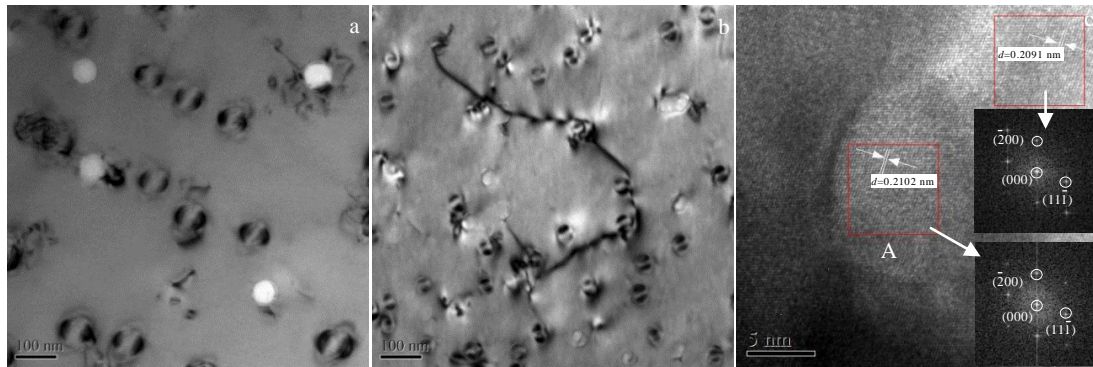


图 2 Cu-Fe-(C)合金铸态 TEM 显微组织和 FFT 转换

Fig.2 TEM microstructures of alloy 1# (a) and alloy 2# (b) in the as-cast state; HRTEM image and the corresponding FFT patterns of the precipitates of the areas marked by A and B in the alloy 1# (c)

射斑点如图 2c 所示, 通过测量分析可以发现 2 种衍射斑点参数非常接近, 经标定两者均为面心结构, 晶带轴为  $\gamma$ -Fe 相的[011]晶向, 与之垂直的晶面(111)间距为 0.2113 nm, 与测量值非常接近, 因此进一步确定了合金中呈马蹄形共格衬度像的纳米级初生相粒子为面心立方结构的  $\gamma$ -Fe 相。

此外, 由上述分析可见, 2 种合金经超低温深冷轧变形后, 其对应的金相组织均发生显著变化, 并存在一定差异。考虑到 2 种合金基体均分布有大量的细小  $\gamma$ -Fe 相, 经深冷轧变形后这些相应该会发生相结构转变。为了清楚掌握深冷轧过程中  $\gamma$ -Fe 相结构转变及其对合金性能的影响情况, 对 2 种合金深冷轧态的组织及相结构进行了 TEM 精细表征。图 3 分别为 1# 和 2#合金经深冷轧变形 80%后的 TEM 显微组织。对比可以看出, 2 种合金经深冷轧变形后, 合金内部均产生大量位错缠结和位错胞, 且细小弥散粒子对位错的钉扎较为明显。与 1#合金相比, 2#合金中的位错缠结更加严重。选用 750 nm 选区光阑分别对两合金基体进行选区电子衍射分析, 发现都呈现一定的多晶形貌, 不过 2#合金多晶环现象更加明显。这进一步说明含 C

的 2#合金经深冷轧变形后基体晶粒破碎更为严重。此外, 对深冷轧变形后基体内的细小沉淀相进行观察, 发现原铸态所含呈马蹄形共格衬度像特征的细小纳米级沉淀相已经基本消失, 所分布的沉淀相与基体均呈非共格关系(见图 3b、3d)。进一步对图 3d 中的粒子进行选区衍射分析, 发现黑色沉淀相为[001]晶带轴下的体心立方  $\alpha$ -Fe 相。由此可见, 所开发合金经 80%深冷轧变形后, 铸态基体内分布的  $\gamma$ -Fe 相会转变为  $\alpha$ -Fe 相, 而且由于深冷轧变形温度较低, 且变形量较大, 1#和 2#合金铸态所含大部分初生纳米级  $\gamma$ -Fe 相应该均会发生  $\gamma$ -Fe $\rightarrow\alpha$ -Fe 相变, 当然相变转化率随成分(C 含量)和粒子尺寸变化会有所不同。

### 2.2 深冷轧对合金力学性能的影响

随着成分变化和深冷轧变形的进行, 2 种合金不同状态的力学性能应该会有较大不同。为此, 首先对熔铸态合金进行了相应的显微硬度和拉伸性能测试(图 4a 和表 1)。可见, 1#合金铸态硬度(HV)较低, 仅为 780.08 MPa, 而添加 C 元素后的 2#合金对应的硬度基本与其相当。但是 2 种合金对应的拉伸性能却存在较大差异, 由图 4a 可以看出, 添加

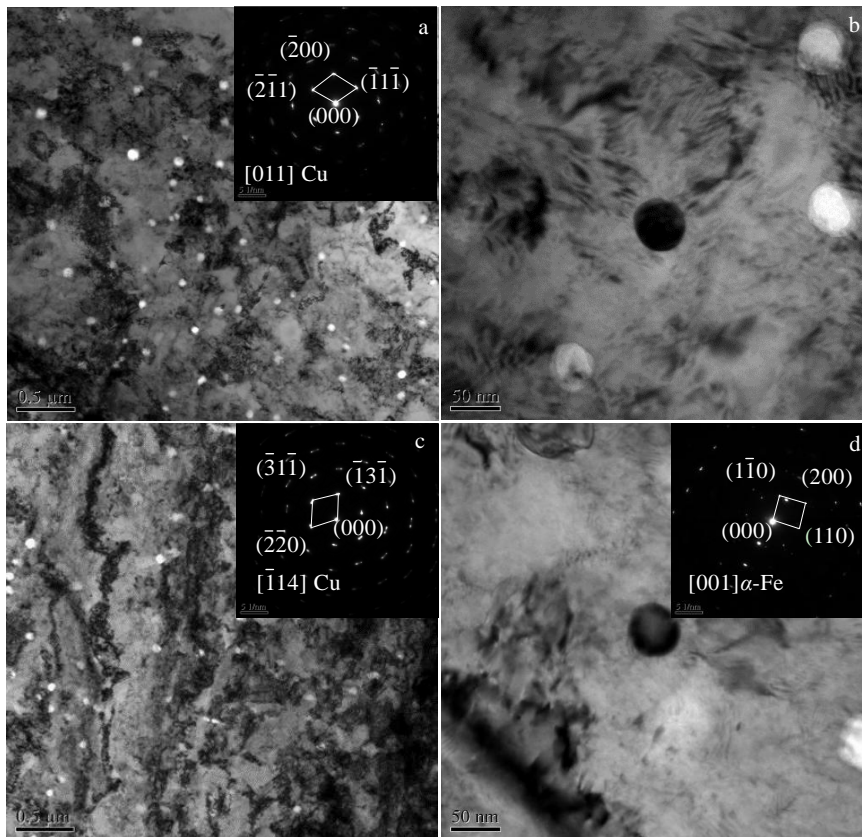


图 3 Cu-Fe-(C)合金 80%深冷轧态 TEM 显微组织及 SAED 花样

Fig.3 TEM microstructures and SAED patterns of Cu-Fe-(C) alloy in the condition of cold rolling 80% at low temperature: (a, b) alloy 1# and (c, d) alloy 2#

C 元素的 2#合金具有较低屈服强度，但是抗拉强度和断后伸长率却较高。出现这一现象的原因主要与铸态合金中初生相粒子的分布状态有关。上文提到，虽然 2 种合金基体内的微米级和纳米级初生相使得铸态晶粒尺寸获得细化，但是对于 1#合金，由于大部分微米级初生相主要分布于三叉晶界交汇处，合金在拉伸变形过程中很容易在这些区域发生应力集中，进而诱发微裂纹产生，降低微米级沉淀相与基体间的协调变形能力，从而使合金的延伸率有所降低（见表 1）。相比之下，2#合金铸态所含微米级初生相大多均匀弥散分布于晶粒内部，且尺寸相对较小，拉伸过程中微米级  $\alpha$ -Fe 以及纳米级  $\gamma$ -Fe 相可与基体发生更好的协调变形，最终导致该合金表现出较高的断后伸长率（见表 1）。

除了铸态性能存在较大差异之外，2 种合金经超低温深冷轧变形后的力学性能差异更为明显（见图 4 和表 1）。由图可见，深冷轧变形后，合金的显微硬度均发生显著提升，增幅可达 1 倍以上，不过 2#合金的显微硬度(HV)明显高于 1#合金的，可达 1709.12 MPa。同时，超低温深冷轧变形也使得 2 种合金屈服和抗拉强度均获得显著提升，相比之下，2#合金不仅具有较高的抗拉强度（达 582.5 MPa），而且还能维持较高的断后延伸率（达 9.4%）。这一综合性能的提升主要在于如下几点：（1）虽然 2 种合金在深冷轧过程中均会发生  $\gamma$ -Fe $\rightarrow\alpha$ -Fe 相变，但是 2#合金由于 C 元素的引入，其会降低该合金在深冷轧变形过程中发生  $\gamma$ -Fe $\rightarrow\alpha$ -Fe

相变的相转化率；（2）2#合金铸态含有尺寸较小的  $\gamma$ -Fe 相，其也会降低  $\gamma$ -Fe $\rightarrow\alpha$ -Fe 相变转化率；（3）上述两方面因素必然导致 2#合金深冷轧变形后残留较多的细小  $\gamma$ -Fe 相，残留较多的  $\gamma$ -Fe 相不仅会使 2#合金屈服强度略低于 1#合金对应的强度（见表 1），而且也会使得深冷轧态 2#合金在拉伸过程中沉淀相与基体具有更好的协调变形能力，从而表现出较高的延伸率（见图 4 和表 1）。由此可见，正是由于 C 元素的引入，不仅可使得 2#合金铸态下的  $\gamma$ -Fe 相尺寸降低，均匀弥散分布程度提高，而且还会进一步降低后续深冷轧变形过程中  $\gamma$ -Fe $\rightarrow\alpha$ -Fe 相变转化率，使得深冷轧态合金基体内残留有一定量的细小  $\gamma$ -Fe 相，最终使得深冷轧态 2#合金也能兼具有优异的综合性能。

### 2.3 深冷轧板材的时效析出行为

由上可见，Cu-Fe 合金由于元素 C 的引入导致其在熔铸和超低温深冷轧变形过程中组织演化规律不同，为了更进一步析出基体内固溶的溶质元素，调控合金强度和导电率，仍然有必要对其进行后续时效析出和再结晶行为的过程调控研究。为此，采用不同温度相同时效时间的时效方式研究合金性能变化情况。图 5 示出了 2 种合金分别在不同温度 100、200、250、300、350、400 °C 时效 1 h 后的硬度变化规律。从图中可以看出，经 100 °C/1 h 时效后，2 种合金硬度均有小幅增加，这是由于过饱和固溶体合金在低温时效时，温度较低基体位错回复困难，基体软化效果不明显，

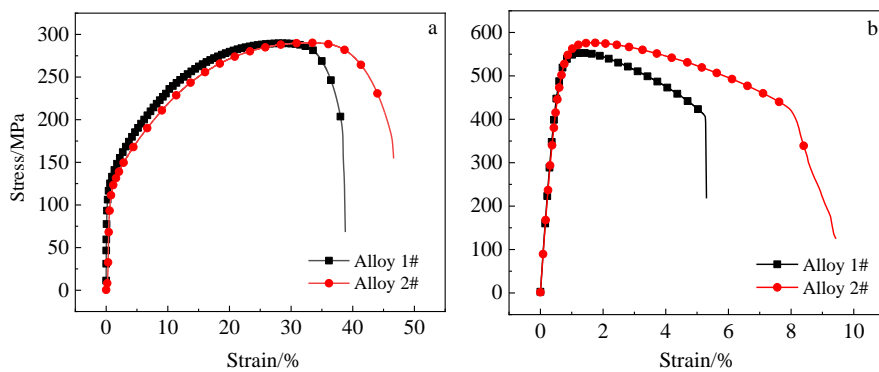


图 4 Cu-Fe-(C)合金不同状态工程应力-应变曲线

Fig.4 Engineering stress-strain curves of Cu-Fe-(C) alloy in the as-cast state (a) and in the low temperature final cold rolling state (b)

表 1 1#和 2#合金铸态和深冷轧态力学性能

Table 1 Mechanical properties of alloy 1# and 2# in the as-cast and low temperature cold rolling states

Condition	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\sigma_b$ /MPa	Elongation/%	Hardness, HV/MPa
Alloy 1#, as-cast state	106.3	289.6	38.7	780.08
Alloy 2#, as-cast state	102.8	290.3	46.7	791.84
Alloy 1#, final cold rolling state	523.3	553.2	5.3	1571.92
Alloy 2#, final cold rolling state	520.2	582.5	9.4	1709.12

但是由于位错可作为溶质元素的快速扩散通道, 基体内固溶的溶质元素会析出形成细小溶质原子团簇或沉淀相先驱体(如 G.P 区等)强化基体所致。此外, 由图可见, 随着温度的逐渐升高, 合金内部开始发生位错回复甚至再结晶, 进而表现出硬度快速降低的软化现象, 经 200 °C/1 h 处理后便显著下降, 250 °C 以后直到 400 °C 合金硬度基本均趋于稳定。此外, 与 1#合金相比, 2#合金降低速率略快于 1#合金, 这主要是由于位错回复的同时, 2#合金可以析出更多细小纳米级  $\gamma$ -Fe 相, 由后文所述可知, 该相尺寸越小强度贡献越低, 甚至可以低于 Fe、C 元素固溶所产生的固溶强化所致。考虑到合金彻底软化后不仅基体位错密度显著降低(基体较为干净), 而且基体内会析出更多的沉淀相, 便于分析所析出强化相对合金强度和变形行为的影响规律, 选取最高温度 400 °C/1 h 处理后的合金进行拉伸性能测试和 TEM 组织表征。由图 5 可以看出, 合金经此温度时效后, 合金强度较深冷轧态均发生显著降低, 而对应的延伸率却显著上升, 不过 2#合金对应的强度和延伸率均明显高于 1#合金对应的强度和延伸率, 其力学性能如表 2 所示。这种性能的差异应该主要与 2#合金内引入 C 元素相关, 微米级 Fe 相粒子能够更加均匀弥散分布(如图 1 所示), 进而对合金沉淀析出行为和再结晶行为均会产生积极影响。为此,

非常有必要对 2 种合金在该时效状态下的组织进行 TEM 精细表征。

### 2.4 典型时效态组织表征

为了清楚掌握 2 种合金经 400 °C/1 h 时效后的性能差异原因, 对此状态 2 种合金进行了 TEM 组织结构表征(如图 6 所示)。由图 6 可以看出, 时效后的 2 种合金基体内均分布有大量沉淀析出相, 且粒子尺寸较大。此外, 从图可以看出, 1#合金已发生完全再结晶, 同时再结晶晶粒内部还可以观察到明显的孪晶组织(如图 6a 所示)。相比而言, 添加 C 元素后的 2#合金虽然位错回复比较明显, 但是仅发生了部分再结晶, 基体内仍然残留有大量位错线。此外, 虽然 2#合金同样观察到了少量的孪晶组织, 但是片层间距较 1#合金发生明显细化。由此可见, C 元素的引入对于深冷轧态合金后续的时效或退火过程具有明显的抗高温软化抑制作用。此外, 对 1#和 2#合金经 400 °C/1 h 时效后沉淀相粒子进行统计发现, 2 种合金基体内所析出的沉淀相半径基本分布在 45~60 nm 之间, 明显大于 2 种合金铸态下所分布的初生相粒子尺寸(1#和 2#合金对应的相半径分别为 31 和 19 nm), 而且 2#合金内的沉淀相尺寸明显小于 1#合金内的沉淀相尺寸。这再次说明 C 的引入可以显著加快 Cu-Fe 合金沉淀析出速率。这对于传统 Cu-Fe 系合金沉淀析出速率较慢

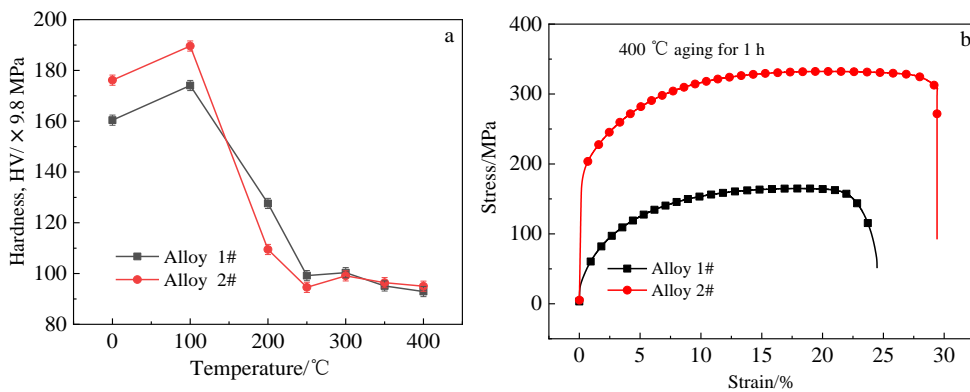


图 5 Cu-Fe-(C)合金时效硬化规律及典型状态应力-应变曲线

Fig.5 Age-hardening curves (a) and typical stress-strain curves (b) of Cu-Fe-(C) alloy

表 2 1#和 2#合金时效态拉伸性能

Table 2 Mechanical properties of alloy 1# and 2# in the age state

Condition	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\sigma_b$ /MPa	$\delta$ /%
Alloy 1#, 400 °C/1 h aging state	79.73	164.94	24.44
Alloy 2#, 400 °C/1 h aging state	188.48	332.42	29.38

等问题具有重要意义。进一步对 1#和 2#合金内的析出相进行观察发现, 2 种合金内析出的沉淀相大部分均与基体呈非共格关系(如图 6e、6f 所示), 即大部分沉淀相以  $\alpha$ -Fe 相为主。不过 1#合金由于未添加溶质元素 C, 沉淀析出速率相对较慢, 合金基体内仍然可以观察到少量呈马蹄形共格衬度像的  $\gamma$ -Fe 沉淀相(如图 6b 中白色箭头所示)。

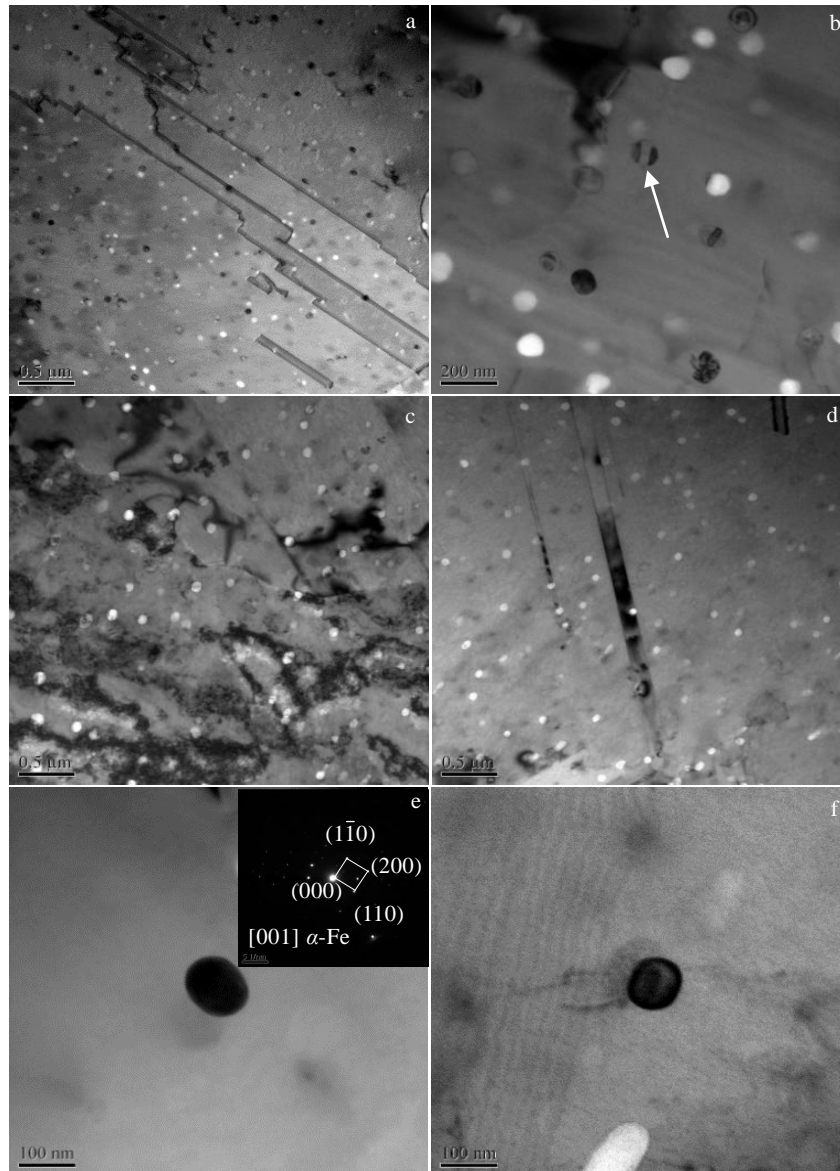


图 6 1#和 2#合金深冷轧态经 400 °C/1 h 时效后的 TEM 组织形貌

Fig.6 TEM microstructures of cold rolled Cu-Fe-(C) alloys after aging at 400 °C for 1 h: (a, b) alloy 1#; (c, d) alloy 2#; high magnification morphology of precipitate of the alloy 1# and its corresponding SAED patterns (e); high magnification morphology of precipitate of the alloy 2# (f)

### 3 分析与讨论

由上述结果可以看出，溶质元素 C 引入到 Cu-Fe 合金内会对熔铸态组织、超低温深冷轧变形组织和性能，以及后续时效析出行为等产生重要影响。其原因关键在于 Fe、C 元素间的相互作用以及 Fe-C 相形成后对合金变形和强化能产生显著影响所致。由于 Fe-C 奥氏体形成后，在拉伸和超低温深冷轧变形过程中均会发生应变诱发马氏体转变，而且随着变形温度的降低或变形量的增加，应变诱发马氏体转化量也会增加<sup>[13, 16, 17]</sup>，最终无论

转化为  $\alpha$ -Fe 相还是马氏体均会导致合金强度不同程度的提高。为了更好说明这些沉淀相强化效果的差异，现以观察到的  $\gamma$ -Fe 和  $\alpha$ -Fe 沉淀相为例，对比计算不同状态合金内这些沉淀相所能产生的强度贡献。考虑到  $\gamma$ -Fe 与 Cu 基体间普遍处于共格状态，且相互间存在一定的错配度，因此， $\gamma$ -Fe 相形成后所能产生的屈服强度增量  $\Delta\sigma$  应该主要由共格应变所控制，因此对应的  $\Delta\sigma_{\gamma-Fe}$  可表示为<sup>[18,19]</sup>：

$$\Delta\sigma_{\gamma-Fe} = 3G\varepsilon^{3/2}(f\bar{R}/b)^{1/2} \quad (1)$$

式中,  $G$  (45.5 GPa)为 Cu 基体的剪切模量,  $\varepsilon$  是沉淀相与 Cu 基体间的错配度( $\varepsilon=0.008^{[17]}$ ),  $f$  和  $\bar{R}$  分别是沉淀相的体积分数和半径,  $b$  是柏氏矢量。由式(1)可以看出, 合金基体内分布的  $\gamma$ -Fe 沉淀相, 其体积分数和半径大小直接影响合金的屈服强度增量。相比而言, 如果经过应变诱发马氏体转变使  $\gamma$ -Fe 相转化为  $\alpha$ -Fe 相或马氏体, 其强化贡献量会发生显著提升。在此仅以观察到的  $\alpha$ -Fe 相为例加以计算分析。考虑到  $\alpha$ -Fe 相与 Cu 基体不共格, 位错与其发生交互作用时应该以 Orowan 强化为主。因此, 合金基体内所存在的均匀弥散分布的细小  $\alpha$ -Fe 相粒子所能产生的屈服强度增量可以按如下公式进行计算<sup>[20]</sup>:

$$\Delta\sigma_{\alpha\text{-Fe}} = \frac{0.81Mgb}{2\pi(1-\nu)^{1/2}} \cdot \frac{\ln(\pi\bar{R}/4b)}{\bar{R}((2\pi/3f)^{1/2} - \pi/2)} \quad (2)$$

式中,  $f$  是沉淀相粒子体积分数,  $G$ (45.5 GPa)和  $M$ (3.1) 分别为 Cu 基体的剪切模量和 Taylor 因子,  $\nu$  是泊松比 (0.34),  $\bar{R}$  是沉淀相平均半径,  $b$  为柏氏矢量 (0.255 nm)。根据此公式可以看出, 沉淀相粒子半径和体积分数同样是影响屈服强度增量高低的关键因素, 不过其影响程度远复杂于  $\gamma$ -Fe 沉淀相。根据 2 种合金熔铸态和时效态 TEM 组织表征结果, 可以统计出 1#合金和 2#合金熔铸态所含  $\gamma$ -Fe 相粒子对应的  $f$  和  $\bar{R}$  分别为: 0.07% 和 31.57 nm (1#合金), 0.14% 和 19.37 nm (2#合金); 而时效态所含  $\alpha$ -Fe 相粒子 (考虑到 1#合金和 2#合金应该仅含有少量的  $\gamma$ -Fe 沉淀相, 在此为了计算方便, 所分布的沉淀相均认为是  $\alpha$ -Fe 相) 对应的  $f$  和  $\bar{R}$  分别为: 2.45% 和 55.01 nm (1#合金), 5.09% 和 50.6 nm (2#合金)。根据上述理论公式及统计结果, 可分别计算出 1#和 2#合金熔铸态所含  $\gamma$ -Fe 相产生的屈服强度贡献  $\Delta\sigma_{\gamma\text{-Fe}}$  为 30.20 和 31.64 MPa; 而 1#合金和 2#合金时效态所含  $\alpha$ -Fe 相产生的屈服强度贡献  $\Delta\sigma_{\alpha\text{-Fe}}$  分别为 69.3 和 109.93 MPa。根据此计算结果可以看出, 2#合金由于溶质元素 C 的引入使得合金形成更加细小的  $\gamma$ -Fe, 合金熔铸态表现出较低的屈服强度和较高的延伸率。而且这种相形成后, 即使合金经过超低温深冷轧变形后强度获得显著提高, 2#合金仍然能够表现出较高的延伸率 (见表 1)。正如上述所述, 该合金深冷轧态具有较高的延伸率, 主要是由于 C 元素的引入影响了应变诱发马氏体相变转化率, 使得超低温深冷轧态仍然能残留部分细小的  $\gamma$ -Fe 相, 该相与合金基体具有更好的协调变形能力, 从而使得该合金仍然能够维持较高的延伸率。

相比而言, 如果合金基体内析出大量  $\alpha$ -Fe 沉淀相, 其尺寸和体积分数对合金屈服强度提升同样影响显著。由于 2#合金经超低温深冷轧变形后再在 400 °C 时效时, 沉淀相形核率明显高于 1#合金的, 所以合金

基体内不仅  $\alpha$ -Fe 沉淀相数量密度较高, 而且其尺寸也明显小于 1#合金内沉淀相的尺寸。正是由于沉淀相的这种分布特征, 最终使得 2#合金屈服强度比 1#合金的高 1 倍以上。当然根据理论计算结果以及 TEM 组织表征可以发现, 其较高的屈服强度除了与合金基体内析出大量细小的  $\alpha$ -Fe 沉淀相有关之外, 还与 2#合金熔铸态所含更高数量密度的细小  $\gamma$ -Fe 沉淀相, 在超低温深冷轧变形过程中可转化为细小  $\alpha$ -Fe 相有关。具体而言, 超低温深冷轧过程中由细小  $\gamma$ -Fe 相转化而来的细小  $\alpha$ -Fe 相, 不仅本身可以强化基体增加强度, 而且还可以在深冷轧和时效过程中有效钉扎位错, 从而使得时效态合金基体内残留更多的位错线 (如图 6c 所示), 残留的位错也会增加合金强度。综合上述这几方面因素, 最终必然使得时效态 2#合金表现出较高的屈服强度和抗拉强度 (见表 2)。与此同时, 该合金还表现出较高的延伸率, 这主要是由于沉淀相与合金基体具有更好的协调变形能力所致。由此可见, 在 Cu-Fe 系合金内引入溶质元素 C, 不仅可以优化熔铸态组织, 而且还可对后续变形和时效过程产生积极影响作用 (如高强度和高塑性等), 包括对  $\gamma$ -Fe $\rightarrow$  $\alpha$ -Fe 相变速率以及沉淀相形核率等的影响。

## 4 结 论

1) 添加溶质元素 C 可对 Cu-3.0%Fe(质量分数)合金熔铸态组织和性能产生重要影响, C 元素有利于避免 Cu-3%Fe 合金晶界偏析现象的发生; 虽然 1#合金和 2#合金熔铸态所形成的细小初生相均以 fcc 结构的  $\gamma$ -Fe 相为主, 但是 2#合金所含  $\gamma$ -Fe 相数量密度更高、尺寸更小, 进而使得该合金屈服强度较低, 而延伸率却较高。

2) 1#合金和 2#合金经超低温深冷轧变形后, 强度获得显著提高, 屈服强度均在 520 MPa 以上, 不过 2#合金的延伸率却明显高于 1#合金的; 超低温深冷轧可使 2 种合金内的  $\gamma$ -Fe 相发生马氏体转变  $\gamma$ -Fe $\rightarrow$  $\alpha$ -Fe, 但是由于 C 元素的引入, 2#合金内会残留部分细小的  $\gamma$ -Fe 相, 从而使得该状态合金保持较高延伸率。

3) 超低温深冷轧态 1#和 2#合金经不同温度时效 1 h 后, 随着温度的升高, 逐渐发生回复再结晶导致合金整体硬度发生降低; 虽然 1#和 2#合金经 400 °C/1 h 处理后均发生再结晶, 但是 2#合金残留位错较多, 且析出更多更细小的  $\alpha$ -Fe 沉淀相, 最终导致该合金具有较高的强度和延伸率。

## 参考文献 References

- [1] Lei Qian(雷 前), Yang Yihai(杨一海), Xiao Zhu(肖 柱) *et al.* *Materials Reports(材料导报)*[J], 2021, 35(15): 15 153



- [2] Zhao Z, Zhang Y, Tian B H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 797: 1327
- [3] Guo X L, Xiao Z, Qiu W T *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 749: 281
- [4] Yuan D W, Zeng H, Xiao X P *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 812
- [5] Wang M, Jiang Y B, Li Z *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 801(9): 140 379
- [6] Moon H J, Yeo T M, Lee S H *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2021, 205: 114 218
- [7] Liu S C, Xu S S, Jie J C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 888: 161 627
- [8] Wang Fei(王斐), Guo Mingxing(郭明星), Yi Long(易龙). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(9): 2688
- [9] Guo Mingxing(郭明星), Du Jinqing(杜进清), Yi Long(易龙). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(1): 281
- [10] Kita K, Monzen R. *Scripta Materialia*[J], 2000, 43(11): 1039
- [11] Yue Shipeng(岳世鹏), Jie Jinchuan(接金川), Qu Jianping(曲建平) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2021, 31(6): 1485
- [12] Lv Guanli(吕官丽), Su Juanhua(苏娟华), Zhou Yanjun(周延军) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2021, 42(9): 90
- [13] Guo M X, Wang F, Yi L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 657: 197
- [14] Dong Qiwei(董琦祎), Shen Leinuo(申镭诺), Cao Feng(曹峰) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(10): 1224
- [15] Kim H G, Lee T W, Han S Z *et al.* *Metals and Materials International*[J], 2012, 18(2): 335
- [16] Guo M X, Zhu J, Yi L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 697: 119
- [17] Guo M X, Yi L, Zhu J *et al.* *Mater Charact*[J], 2016, 120: 109
- [18] Matsuura K, Kitamura M, Watanabe K. *Journal of the Japan Institute of Metals*[J], 1977, 41(12): 1285
- [19] Ardell A J. *Metallurgical Transactions A*[J], 1942, 16(12): 2131
- [20] Guo M X, Shen K, Wang M P. *Acta Materialia*[J], 2009, 57(15): 4568

## Deformation and Precipitation Behavior of Advanced Cu-Fe-(C) Alloys

Yang Kuo<sup>1</sup>, Wang Hu<sup>2,4</sup>, Mo Yongda<sup>2,4</sup>, Lou Huafen<sup>2,3</sup>, Guo Mingxing<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. China Copper Institute of Engineering and Technology, Beijing 102209, China)

(3. Chinalco Research Institute of Science and Technology Co., Ltd, Beijing 102209, China)

(4. Beijing Branch, Kunming Metallurgical Research Institute Co., Ltd, Beijing 102209, China)

**Abstract:** The advanced Cu-Fe-(C) alloys with dual-phase structure was prepared by combining a vacuum melting and rapid solidification. The microstructure evolution and deformation behaviors of Cu-Fe-(C) alloys under different conditions were studied by OM, TEM and mechanical properties test. The results show that the addition of C element is beneficial to avoid the grain boundary segregation of the Cu-3wt%Fe alloy in the as-cast state, reduces the size of the fine  $\gamma$ -Fe phases and increases the number density in the matrix, so that the alloy has a lower yield strength and higher elongation; although most of the  $\gamma$ -Fe phases can be transformed into  $\alpha$ -Fe phases after cold rolling at low temperature, resulting in the significant increased yield strength above 520 MPa, yet, the addition of C can reduce the transformation rate of  $\gamma$ -Fe $\rightarrow$  $\alpha$ -Fe in the alloy during the cold rolling, causing the higher elongation in this state; additionally, if the cold rolled alloys are aged for 1 h at different temperatures, the hardness of the alloys decreases with the increase of the temperature, corresponding to the recovery and recrystallization; however, compared with alloy 1#, much more fine precipitates and remained dislocations can be found in the alloy 2# after aging at 400 °C for 1 h, finally resulting in the higher strengths and elongation. In addition, based on the TEM characterization on the precipitates in the alloys and the calculated strengthening contribution of them, the different strengthening mechanisms were discussed in this paper.

**Key words:** Cu-Fe-(C) alloy; phase transition; deformation behavior; aging precipitation; strengthening mechanism

Corresponding author: Guo Mingxing, Professor, State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332508, E-mail: mingxingguo@skl.ustb.edu.cn