

Cu-2.0%Be 合金中晶界析出相对弹性性能的影响

张伟玮¹, 赵之赫², 方继华¹, 何平¹, 晁振龙², 陈国钦², 姜龙涛²

(1. 中国工程物理研究院 电子工程研究所, 四川 绵阳 621999)

(2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘要: 对 Cu-2.0%Be (质量分数) 合金晶界处不连续析出相的形貌及其与热处理参数之间的关系进行了研究, 利用正交试验设计的方法选取热处理参数, 制备微观结构差距较大的样品, 从中筛选所需样品研究了晶界反应物对滞弹性行为的影响。不连续析出相主要存在于晶界处, 主要由 γ 相和 α 基体相组成。根据极差分析结果, 影响晶界反应量的热处理参数主要为二级时效温度, 其次为一级时效时间和二级时效时间。滞弹性行为分析表明, 晶界反应量对样品加载过程中的变形量影响较大, 这是由于不连续析出形成的 γ 相与基体为非共格关系, 在 γ 相周围存在原子无序区域, 位错在此处的湮灭引起原子重排, 因此晶体产生滑移, 造成合金塑性变形。而无晶界反应物的晶界两侧交错排列着 γ' 相, 位错容易在此处塞积, 阻碍晶体滑移。

关键词: Cu-Be 合金; 晶界析出相; 滞弹性; 晶体滑移

中图分类号: TG146.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)06-2194-07

Cu-Be 合金是典型的沉淀强化型合金, 具有高强度、良好的弹性性能, 尤其是弹性滞后性很小。除此之外, 它还具有良好的导电性、耐腐蚀性、无磁性等优点。由于这些特点, Cu-Be 合金被广泛应用于关键电子元器件的弹性零件^[1,2]。这些元件需要经受大量的重复使用, 如果长时间使用后合金产生不可逆的微变形, 对元件寿命影响极大, 所以有必要研究 Cu-Be 合金的弹性滞后行为及其影响因素。

在合金的滞弹性理论中, 晶界始终起到关键作用。早在 1941 年, Zener^[3]首先提出了晶界滑移引起机械内耗的模型, 即晶界处的粘滞性滑动造成能量损耗, 使应变落后于应力变化。为了解释滞弹性理论的微观机制, Mott^[4]和 Ge^[5]分别提出了“Island Model”和“无序原子群模型”, 前者认为晶界滑动的过程是晶界处原子排列整齐的“岛”边缘的一些原子的无序化, 后者认为是晶界处包含无序的原子群, 其中的原子重排引起晶界的局部滑移, 并积累成为晶界的整体滑动。20 世纪 70 年代开始, 众多研究提出位错相关的微观机制, 他们认为晶界内耗是由位错运动引起的^[6-8], 而两端钉扎的位错是限制晶界滑动的因素。此外, 一些研究提出, 晶界处包含取向偏离晶界的“小平面(facet)”, 这些小平面交界 (facet junction) 可能成为限制晶界滑动的结构单元。

在许多合金系统中, 在晶界处会产生不连续析出

相 (DP), DP 的存在势必会对晶界滑动产生影响, 不连续析出相的体积分数称为晶界反应量。Koyanagi^[9]研究了 Ni-38Cr-3.8Al 合金的蠕变行为, 发现蠕变变形会首先发生在不连续析出相的层状结构塌陷形成的粗大 γ 相中。Goto^[10]研究了 Cu-Ni-Si 合金中不连续析出相相关的疲劳行为, 他们发现疲劳裂纹是首先在晶界处产生, 但是不是在不连续析出相和基体的界面。对于 Cu-Be 合金, Monzen^[11]研究了不连续析出相的生长过程, 晶界析出相由平衡相 γ (CuBe 金属间化合物) 和 α 相 (富 Cu 固溶体) 组成, γ 相倾向于以 $\{112\}\alpha$ 和 $\{445\}\alpha$ 惯析面成核, 边界能越高的界面, 不连续析出相的扩散率更高。

在 Cu-Be 合金中除了晶界不连续析出相, 晶内的连续析出相对合金的力学性能有着重要影响。本研究利用正交试验设计的方法对合金进行了大量而系统的热处理试验, 获得微观组织差距很大的多组样品。在这些样品中进行筛选, 得到连续析出相差别很小但是晶界析出量差异巨大的样品进行研究。

1 实验

结合实际应用背景, 本研究所用样品为极薄合金片, 由厚度 0.15 mm 的铸态 Cu-Be 合金冷轧至 0.1 mm, 冷变形量为 33%。合金成分如表 1 所示。

收稿日期: 2020-06-28

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51805497)

作者简介: 张伟玮, 男, 1985 年生, 博士, 中国工程物理研究院电子工程研究所, 四川 绵阳 621999, E-mail: zhangweiwei0509103@163.com

表1 Cu-2.0%Be 合金化学组成

Table 1 Chemical composition of Cu-2.0%Be alloy (wt%)

Cu	Be	Ni	Co
Bal.	1.9~2.1	0.3~0.5	0.1~0.2

通常 Cu-2.0%Be (质量分数, 下同) 合金的热处理工艺包括固溶、一级时效、二级时效 3 个过程。因此, 本研究选择了固溶温度、固溶时间、一级时效温度、一级时效时间、二级时效温度和二级时效时间 6 个因素进行正交试验设计, 热处理参数如表 2 所示。为了防止样品氧化, 热处理全程在纯度为 99.999% 的氩气气氛中进行。此外, 为了防止合金片翘曲变形, 使用 3 mm 厚的钢片对样品进行固定。

拉伸试验在微机控制的电子万能试验机上进行, 拉伸速率为 1 mm/min。金相观测样品制备方法为机械研磨抛光后, 用 30% 双氧水和浓氨水混合溶液 (1:5) 进行腐蚀, 之后在 ZEISS-40MAT 光学显微镜下进行观察。透射电子显微镜 (TEM) 和选区电子衍射 (SAED) 在 Talos F200X 透射电镜下观察, 样品通过电解双喷减薄。

2 结果与讨论

2.1 晶界析出相微观结构

在光学显微镜下对 25 组样品进行了金相组织分析, 选择晶界反应量差异较大的 2 组样品, 在光学显微镜下对比了晶界反应物的形貌及分布。图 1 为样品 18 和样品 22 的金相照片及晶界反应物分布示意图。第 18 组样品的晶界反应量为 10.32%, 第 22 组样品的晶界反应量为 2.39%。非连续析出相集中在晶界处形成, 为黑色瘤状物。样品 18 的晶界析出相宽度为 1.68~8.62 μm , 分布非常不均匀; 样品 22 的晶界析出相宽度最大为 1.09 μm , 各处晶界宽度相近。不均匀分布的晶界析出相必定会对合金的力学性能产生影响。

在透射电镜下对比了样品 22 中无连续析出物的晶界和有连续析出物的晶界的微观结构。如图 2a 所示, 晶粒内部存在大量的细长条状析出相, 为连续析出相 γ' 相和 γ'' 相。 γ' 相和 γ'' 与基体相之间为半共格关系, 析出相宽度为 0.5~2 nm, 通过 Orowan 位错绕过机制对合金起到强化作用^[11,12]。由于相邻两相之间取向差异, 晶界两侧的位错呈现交错排列的形貌, 如

表2 正交试验热处理参数

Table 2 Orthogonal test arrangement of heat treatment parameters

Group	Solid solution		First aging		Second aging	
	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Time/min	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Time/h	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Time/h
1	765	3	150	1	280	2.5
2	765	8	175	1.5	300	3
3	765	13	200	2	320	3.5
4	765	18	225	2.5	340	4
5	765	23	250	3	360	4.5
6	775	3	175	2	340	4.5
7	775	8	200	2.5	360	2.5
8	775	13	225	3	280	3
9	775	18	250	1	300	3.5
10	775	23	150	1.5	320	4
11	785	3	200	3	300	4
12	785	8	225	1	320	4.5
13	785	13	250	1.5	340	2.5
14	785	18	150	2	360	3
15	785	23	175	2.5	280	3.5
16	795	3	225	1.5	360	3.5
17	795	8	250	2	280	4
18	795	13	150	2.5	300	4.5
19	795	18	175	3	320	2.5
20	795	23	200	1	340	3
21	805	3	250	2.5	320	3
22	805	8	150	3	340	3.5
23	805	13	175	1	360	4
24	805	18	200	1.5	280	4.5
25	805	23	225	2	300	2.5

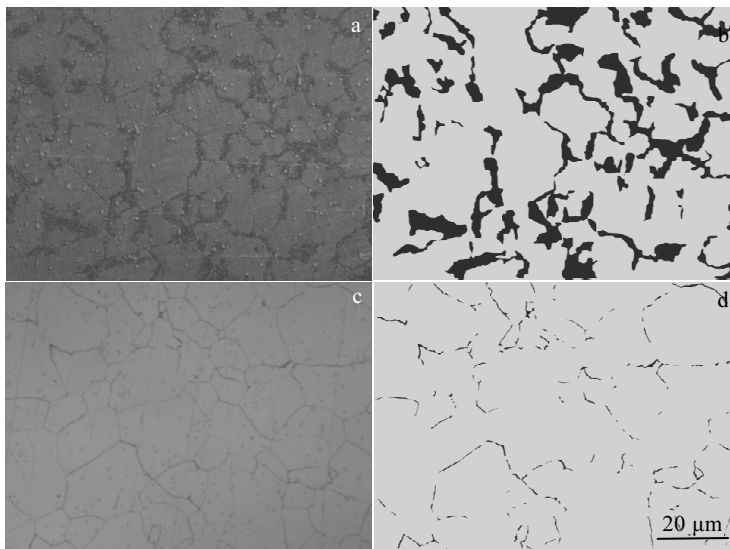


图 1 样品 18 和样品 22 的金相照片及晶界析出相分布图

Fig.1 OM images (a, c) and distribution diagram of precipitates at grain boundaries (b, d) of sample 18 (a, b) and sample 22 (c, d)

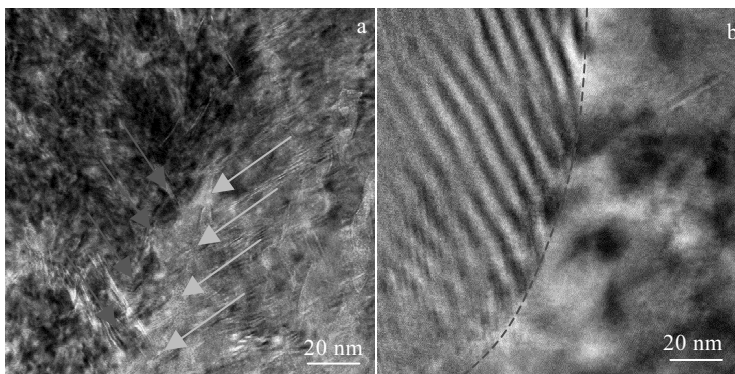


图 2 样品 22 的晶界处 TEM 照片

Fig.2 TEM images of grain boundary region of sample 22: (a) no grain boundary precipitates and (b) containing grain boundary precipitates

图中蓝色箭头和黄色箭头指向。图 2b 为存在不连续析出相的晶界处微观组织图像，图中红色虚线所示为晶界。晶界析出相内由 γ 相和 α 基体相交替间隔组成^[13,14]，平均片层厚度为 1.96 nm， γ 相与晶界通常为较大角度的非共格界面。

2.2 热处理工艺对晶界反应量的影响

由于试验中每个热处理步骤的参数均在变化，无法判断各个因素影响程度的主次，极差分析法可以很好地判断各个热处理工艺对测试结果的影响程度^[15]。所谓极差是指各个因素、不同水平的试验结果的最大差值。假设因子个数为 N ，序号为 j ， $j=1, 2, \dots, N$ ，每个因子水平数为 M ，序号为 r ， $r=1, 2, \dots, M$ ， \overline{K}_{jr} 为第 j 列因素 r 水平对应的试验指标和， \overline{K}_r 为 \overline{K}_{jr} 的平均值。

由 \overline{K}_r 的大小可以判断 j 因素的最优水平和各因素的水平组合。 R_j 为第 j 列因素的极差，即第 j 列因素各水平下平均指标值的最大值与最小值之差。

$$R_j = \max(\overline{K}_{j1}, \overline{K}_{j2}, \dots, \overline{K}_{jm}) - \min(\overline{K}_{j1}, \overline{K}_{j2}, \dots, \overline{K}_{jm}) \quad (1)$$

式中， R_j 反应了第 j 列因素的水平变动时试验指标的变动幅度。 R_j 越大，说明该因素对试验指标的影响越大，因此也就越重要。于是可以依据 R_j 的大小，判断各热处理工艺对晶界反应量的影响主次^[16,17]。

图 3 为不同热处理工艺条件下 Cu-2.0%Be 合金晶界反应随工艺参数的变化曲线。在本研究选择的热处理工艺下，晶界反应在 1%~10%之间。根据各因素的范围分析，归一化 R 值如图 4 所示。从图中可以看出，二级时效温度是引起晶界反应量变化的主要因素。此

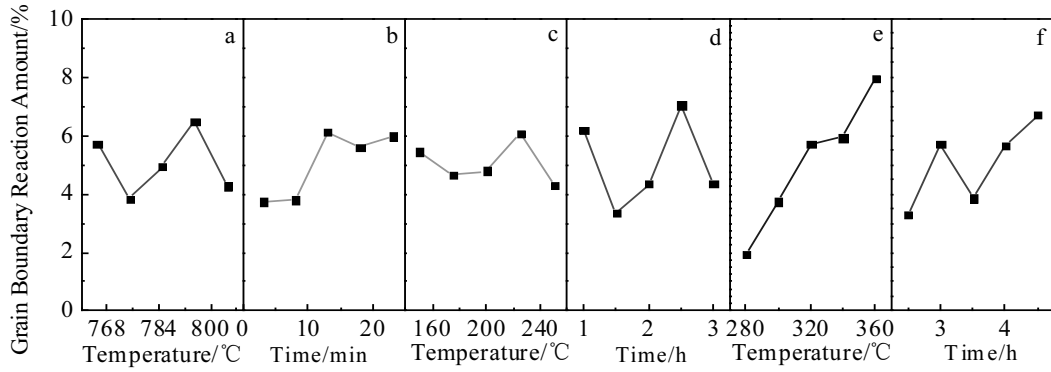


图 3 不同热处理工艺下 Cu-2.0%Be 合金晶界反应量随工艺参数的变化曲线

Fig.3 Trend curves of grain boundary reaction amount of Cu-2.0%Be alloy under different heat treatment parameters: (a) solid solution temperature, (b) solid solution time, (c) first aging temperature, (d) first aging time, (e) second aging temperature, and (f) second aging time

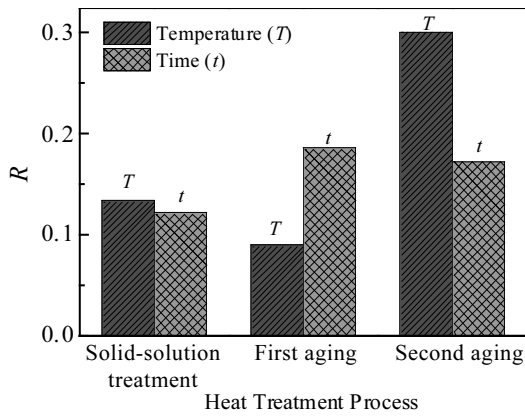


图 4 晶界反应量对应的各热处理工艺下的极差 R

Fig.4 Range analysis of the influence of heat treatment parameters on grain boundary reaction amount

外, 一级时效时间和二级时效时间的变化也会在一定程度上引起晶界反应量的变化。据此分析, 晶界析出

相主要在时效处理阶段形成, 尤其是温度较高的二级时效。为了验证这一观点, 取时效处理前后的样品进行了 TEM 分析。

图 5 为时效处理前 (图 5a) 和时效处理后 (图 5b) 样品 18 的晶界区域的 TEM 照片。对比 2 张照片, 固溶处理后样品的晶体结构统一, 固溶淬火形成过饱和固溶体, 晶粒内部没有形成起强化作用的连续析出相。时效处理后, 如图 5b 所示, 晶体中形成了大量交错的连续析出相, 但晶界处也形成了大量不连续析出物, 宽度超过 500 nm。连续析出相在晶界处受到不连续析出物的阻隔, 相邻 2 个晶粒之间的连续析出相无交互作用。

2.3 晶界析出相对合金滞弹性的影响

在 Cu-2.0%Be 合金中, 对力学性能影响程度最大的相结构是晶粒内部均匀分布的连续析出相, 由于本研究中样品数量较多, 无法对连续析出相的形貌进行一一分析。连续析出相的结构与抗拉强度之间关系密切, 所以可以根据抗拉强度的数据筛选出连续析出相

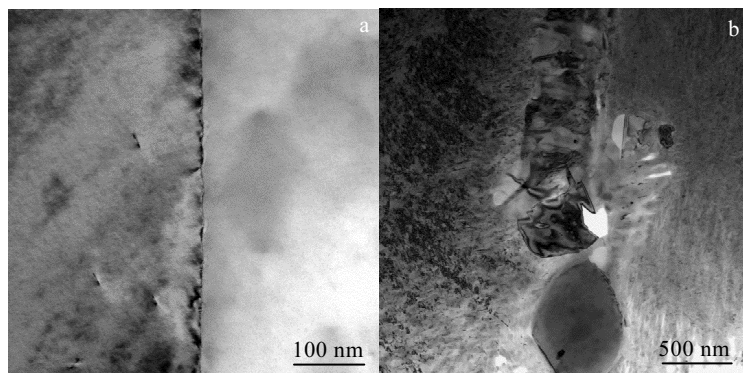


图 5 样品 18 在固溶处理后和时效处理后晶界处的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of grain boundaries of sample 18 after solution treatment (a) and aging treatment (b)

形貌类似的样品,并且结合透射电子显微镜进行验证。筛选标准为抗拉强度 1050~1150 MPa,且晶界反应量存在较大差异。以此为标准筛选出 6、9、13、18、22 这 5 组样品进行进一步研究,其抗拉强度和晶界反应量统计在表 3 中。

为了进一步排除连续析出相的影响,对 5 组样品进行了 TEM 分析。图 6 为第 18 组样品和第 22 组样品的微观组织形貌。2 组样品的晶粒内部均呈现相似的析出相形貌,存在大量的 γ' 析出相,且沿着 2 个方

向分布,存在约 45°的取向差。其余样品的连续析出相形貌类似。从而证实该筛选方法可以在一定程度上排除连续析出相的差异。

结合应用背景,采用单悬臂梁加载的方式对筛选出来的样品进行了滞弹性测试,加载力为 0.147 N,加载 1 次、5 次、30 次后测试样品变形量。如图 7 所示,不同加载次数的测试结果规律相近,在本研究范围内,加载次数的增加没有造成合金变形量的持续增大。第 6 组、第 9 组、第 13 组、第 22 组样品的弹性滞后量均处于 2~5 μm 之间,差距较小,对应于这 4 组样品的晶界反应量均处于较低水平。第 18 组样品的弹性滞后量超过 13 μm ,与其他 4 组样品形成鲜明对比,此结果对应于该样品超过 10%的晶界反应量。该结果显示,CuBe 合金弹性滞后量与晶界反应量之间关系密切,较高的晶界反应量会造成合金滞弹性性能的下降,而这 5 组样品中连续析出相形貌相近的观测结果说明合金中连续析出相对合金滞弹性性能影响较小,主要影响的是合金的强度。

表 3 筛选出的 5 组样品的抗拉强度及晶界反应量统计

Table 3 Statistics of tensile strength and grain boundary reaction

amount of five groups of samples selected					
Samples	6	9	13	18	22
Tensile strength/MPa	1088.2	1049.0	1136.6	1116.5	1150.0
Grain boundary reaction amount/%	3.94	2.25	2.70	10.32	2.39

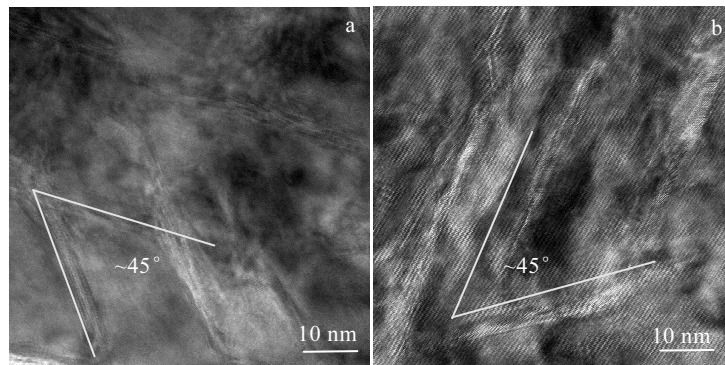


图 6 样品 18 和样品 22 的晶粒内部的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of grains of sample 18 (a) and sample 22 (b)

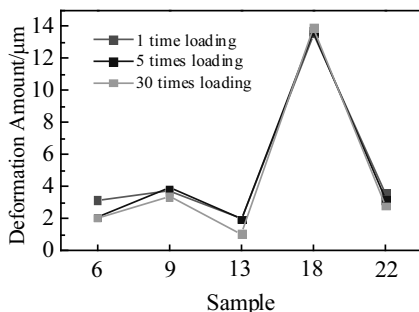


图 7 样品 6、9、13、18、22 在不同加载次数下的弹性滞后量分布曲线

Fig.7 Elastic hysteresis distribution curves of sample 6, 9, 13, 18, 22 under different loading times

利用 HRTEM 照片对比了晶界处 γ 相和 γ' 相的结构,从而分析晶界反应影响滞弹性的微观原因。如图 8a 所示为连续析出相 γ' 相附近的 HRTEM 图像,图 8b 为 γ' 相与基体交界区域局部放大图。在 γ' 相内部,沿轴向有条纹状的小区域。小区域之间的晶格结构不完整,存在大量的位错,这些位错可以阻止晶体的滑移。 γ' 相与基体 α 相之间也有许多缺陷,如图中的黄色虚线所示,这些缺陷对位错滑移起到钉扎作用,从而强化了合金。基体相的晶面在 γ' 相附近发生微弯曲,析出相与基体相呈半相干关系,晶格畸变,微观应力集中,位错驱动阻力增大。另外,从图中可以看出, $[001]\gamma'$ 与 $[101]\alpha$ 之间的夹角为 6.9°,这与一些相关研究相似^[18]。

图 8c 和图 8d 分别为 CuBe 合金中存在不连续析

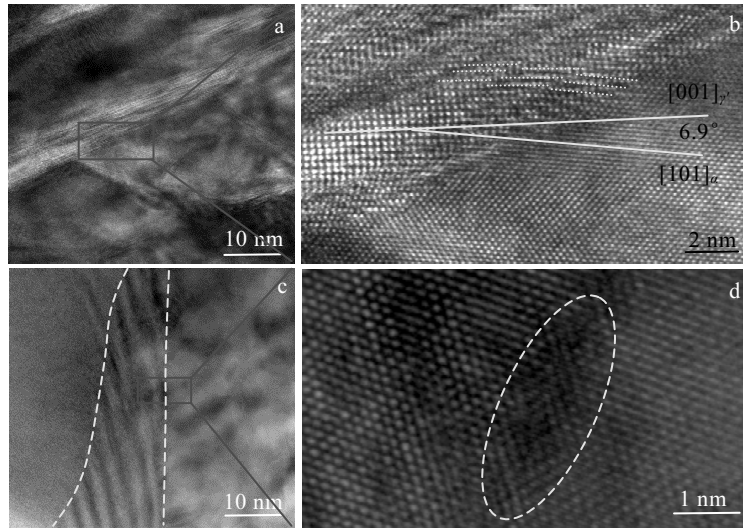


图 8 连续析出相与晶界析出相的 HRTEM 照片及局部放大图

Fig.8 HRTEM image of continuous precipitates (a) and local enlarged image (b); HRTEM image of grain boundary precipitates (c) and local enlarged image (d)

出相的晶界处 HRTEM 图像及局部放大图。如图所示, 2 个晶粒之间存在明暗相间的条状析出相, 分别为 α 相和 γ 相。在不连续析出相-基体界面处可以看到 γ 相与基体之间为非共格界面, 界面处存在原子无序区域, 没有形成明显的位错塞积现象, 与 γ' 相- α 相界面的原子排布存在显著差异。

为了进一步探究合金在发生微量变形时晶界析出相对位错的影响, 对加载后的样品 18 进行了透射电镜分析, 重点关注晶界反应物附近的位错。图 9 为 2 个不同区域的晶界析出相附近的透射电镜照片。在晶界处存在位错塞积现象, 如图中箭头所示。但是位错塞积现象在 γ 相边缘位置终止, γ 相内部没有发现位错的存在。由此可以看出位错的运动无法越过 γ 相, 而是在 γ 相与 α 相的边界区域消失。据此分析在应力的作

用下, 晶粒内部的位错会发生增殖、移动, 运动到原子无序区域会发生湮灭, 从而界面两侧发生滑移。晶界处晶粒滑移的大量累积引起合金的微量塑性变形。 γ 相内部原子排列整齐, 与界面处的无序原子排列存在明显差异, 符合 Mott 提出的“小岛理论”, 即原子排列整齐的“小岛”周围无序的原子群是引起晶界滑移的主要原因。此外, 位错机制与此并不矛盾, 位错在无序原子群中的湮灭是引起晶界滑移的直接原因。 γ' 相与基体之间的半共格关系可以使位错在此塞积而不是湮灭, 位错之间原子排列整齐的小块区域对晶界滑移起到阻碍作用。

3 结 论

1) Cu-2.0%Be 合金中不连续析出相集中在晶界处形成, 为 γ 相和 α 相相间排列的片层结构, 在金相图像上显示为黑色瘤状物。

2) 时效处理阶段是晶界析出相形成的主要阶段, 尤其是二级时效温度对晶界反应量影响最大。

3) 晶界析出物过多会造成合金滞弹性性能的显著下降, 这主要是 γ 相和 γ' 相的结构差异及其与位错之间的交互作用差异引起的。晶界析出相中的 γ 相周围会形成原子无序区域, 位错运动到此区域会发生湮灭, 而不是塞积, 从而导致晶界滑移及塑性变形。

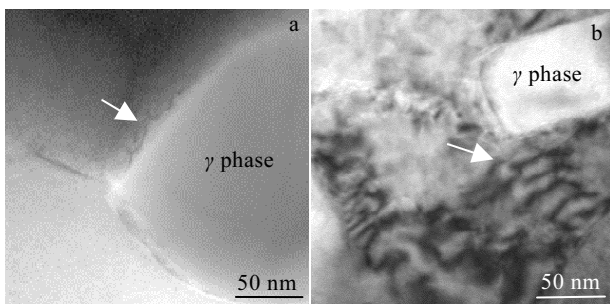


图 9 循环加载试验后的样品 18 晶界析出相附近 TEM 照片

Fig.9 TEM images of sample 18 after cyclic loading test: (a) the first position and (b) the second position

参考文献 References

[1] Berto F, Lazzarin P, Gallo P. *J Strain Anal Eng Des*[J], 2014,

- 49(4): 244
- [2] Behjati P, Dastjerdi H V, Mahdavi R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 505(2): 739
- [3] Zener C. *Elasticity and Anelasticity of Metals*[M]. Chicago: University of Chicago Press, 1948
- [4] Mott N. *Proceedings of the Physical Society*[J], 1948, 60(4): 391
- [5] Ge T S. *Journal of Applied Physics*[J], 1949, 20(3): 274
- [6] Kong Qingping(孔庆平), Fang Qianfeng(方前锋), Jiang Weibin(蒋卫斌) *et al. Progress in Physics*(物理学进展)[J], 2016, 36(2): 46
- [7] Shvedov Y. *Scripta Metallurgica*[J], 1979, 13(9): 801
- [8] Ashmarin G, Zhikharev A, Shvedov Y A. *Proceedings of the Proc 9th Inter Conf on Internal Friction and Ultrasonic Attenuation*[C]. Oxford: Pergamon Press, 1990
- [9] Koyanagi Y, Takabayashi H, Ueta S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 766: 138 333
- [10] Goto M, Yamamoto T, Han S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 747: 63
- [11] Monzen R, Watanabe C, Mino D *et al. Acta Materialia*[J], 2005, 53(4): 1253
- [12] Tang Y, Kang Y, Yue L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 613
- [13] Bonfield W, Edwards B. *Journal of Materials Science*[J], 1974, 9(3): 398
- [14] Tang Y, Zhu G, Kang Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 663: 784
- [15] Wang M, Lou T, Zhai Y *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2005, 30(4): 381
- [16] Shen Q, Zheng Y, Li S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 658: 125
- [17] Lin S L, Fuh M R. *Journal of Chromatography A*[J], 2010, 1217(21): 3467
- [18] Yagmur L, Duygulu O, Aydemir B. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(12): 4147

Effect of Grain Boundary Precipitation on Elastic Properties of Cu-2.0%Be Alloy

Zhang Weiwei¹, Zhao Zhihe², Fang Jihua¹, He Ping¹, Chao Zhenlong², Chen Guoqin², Jiang Longtao²

(1. Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China)

Abstract: The morphology of discontinuous precipitates at the grain boundary of Cu-2.0wt%Be alloy and the relationship between the discontinuous precipitates and heat treatment parameters were studied. The heat treatment parameters were selected by orthogonal experimental design, and the samples with a large difference in microstructure were prepared. The results show that the discontinuous precipitates mainly exist at the grain boundary and are mainly composed of γ phase and α matrix phase. According to the results of range analysis, the main heat treatment parameters affecting grain boundary reaction amount are secondary aging temperature, followed by primary aging time and secondary aging time. The analysis of anelastic behavior shows that the grain boundary reaction amount has a great influence on the deformation of the sample during loading. This is due to the non coherent relationship between the γ phase formed by discontinuous precipitation and the matrix. There is a disordered region around the γ phase, where the annihilation of dislocations causes the rearrangement of atoms, resulting in crystal slip and plastic deformation of the alloy. However, the two sides of the grain boundary without boundary reactants are crisscrossed with γ' phase, where dislocations are easy to pile up and hinder the crystal sliding.

Key words: Cu-Be alloy; grain boundary precipitate; anelasticity; crystal slip

Corresponding author: Zhang Weiwei, Ph. D., Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, P. R. China, E-mail: zhangweiwei0509103@163.com