

Cu-Ni-Co-Si 合金在制备过程中组织的演变

申珍奇, 余方新, 谢惠根, 程建奕

(南昌大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330031)

摘要: 通过 EBSD 研究了 Cu-1.6Ni-1.2Co-0.65Si 合金板材在生产制备过程中组织的演变。结果表明: 该合金固溶态试样的组织成分主要是 α 纤维组织的 Brass 组织, Goss 组织, S 组织及少量 Copper 组织。固溶后直接时效处理不改变试样的组织种类, 但会显著降低 Brass 组织的强度, 略微增强 Copper 组织的强度。冷轧变形态试样随着冷轧变形量的增加, Brass 组织会逐渐取代其他原始类型组织, 整体组织极密度增大, 该合金加工硬化对于硬度的提升与 Brass 组织极密度的增加呈正相关。500 °C 时效初期组织种类保持不变, 组织整体极密度略微增大, 随着时效时间的延长, 整体组织的极密度逐渐下降, 组织种类趋于分散。时效过程中组织极密度先增大后减小的趋势与硬度的变化规律相同; 随着时效温度的增加, 冷轧试样发生再结晶以及晶粒长大, Brass 组织趋于分散, 强度逐渐减弱, 再结晶组织形成并逐渐集中, 极密度强度逐渐增大。

关键词: Cu-Ni-Si 系; EBSD; 组织; 时效

中图分类号: TG146.1⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0586-07

Cu-Ni-Si 系合金因其具备高强度, 高导电性以及优良的抗应力松弛等特点成为极具潜力的引线框架材料^[1-3], 目前国内外对于 Cu-Ni-Si 系合金的研究^[4,5]主要集中在微合金化以及微合金化后第二相粒子对合金性能的影响。组织对材料的性能也有显著影响, 其中 Cu-Ni-Si 系合金属于固溶时效强化型合金, 在板材的生产制备过程中需要对固溶样品采用冷轧后时效退火的加工方式, 合金在冷加工过程中会形成变形组织, 在随后的退火过程中又可形成再结晶组织, 但对于合金制备过程中组织的演变研究较少^[6-11]。Cu 属于面心立方结构金属, 其常见的冷轧变形组织以及再结晶退火组织主要有表 1 中的几种^[12-13]。

本实验通过 EBSD 对 Cu-1.6Ni-1.2Co-0.65Si 合金在制备过程中组织的演变进行分析, 以期能为铜镍硅系合金的工业生产以及性能改良提供理论依据和研究方向。

1 实验

本实验采用合金成分为 Cu-1.6Ni-1.2Co-0.65Si(质量分数, %) 的商用 3 mm 厚的固溶 (980 °C × 1 h, 水冷) 板材, 对部分原始样进行 500 °C × 12 h 时效退火, 对部分原始试样采取单向轧制的加工方式, 其冷轧变形量分别为 25%, 50%, 75%。选取轧制面中心区域制样, 尺寸 RD-TD 为 15 mm × 10 mm。

收稿日期: 2022-02-23

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0301302)

作者简介: 申珍奇, 男, 1995 年生, 硕士, 南昌大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330031, E-mail: 626260943@qq.com

表 1 面心立方常见的组织及其密勒指数与欧拉角

Table 1 Common textures of face-centered cubic and their Miller index and Euler angle

Type	{hkl}<uvw>	$\Phi_1/(\text{°})$	$\Phi/(\text{°})$	$\Phi_2/(\text{°})$
Cube	{001}<100>	0	0	0
R-Cube	{001}<110>	45	0	0
Copper	{112}<111>	90	35	45
Brass	{011}<211>	35	45	0
Goss	{011}<100>	0	45	0
S	{123}<634>	59	37	63
R	{124}<211>	57	29	63
Brass-R	{236}<385>	79	31	33
	{025}<100>	0	22	0

对冷轧 75% 变形量试样进行退火处理, 退火温度 500~800 °C, 退火时间 0.25~12 h。

对研磨, 机械抛光后的样品使用金相显微镜进行显微组织观察; 利用 HXS-1000A 显微维氏硬度计 (载荷 0.2 kg, 载荷时间 10 s) 进行硬度测量; 对机械抛光后的样品用成分为 40% 磷酸, 40% 乙二醇, 20% 去离子水的电解液进行电解抛光 (电压 6 V, 电流 0.15 A, 时间 40 s), 对电解抛光后的样品采用高分辨场发射扫描电子显微镜配合 Oxford 公司的 EBSD 探头进行背散射电子衍射分析, 其加速电压为 20 kV, 样品倾斜角 70°。

2 结果与分析

2.1 时效与冷轧变形率对固溶态 Cu-1.6Ni-1.2Co-0.65Si 板材组织的影响

原始固溶态试样平均晶粒尺寸约为 61.93 μm , 晶粒尺寸分布在 4.51~348.97 μm 之间。图 1 为固溶样品分别经时效和轧制后的 IPF 图。从图 1a 和 1b 对比看出, 直接时效处理不改变晶粒尺寸大小, 二者都有较多的取向不同的孪晶^[14-15], 有利于提升合金的强度和延展性, 并具备较好的积累位错的能力, 孪晶边界还可以看成有效的晶界, 所以孪晶的存在也可以细化晶粒。原始样品存在部分小角度 ($< 10^\circ$) 晶界, 经时效后小角度晶界基本消失。时效后的取向与原始试样取向基本一致, $< 101 >$ 取向较多但整体取向类型复杂。

图 1c, 1d 和 1e 是不同冷轧变形的 IPF 图。25% 变形量所引入的变形量较低, 晶粒在 TD 方向被轻微压缩, 沿 RD 方向变形拉长^[16], 晶界处有少许破碎, 引入少许形变应力, 位错密度增加, $< 111 >$ 、 $< 101 >$ 附近取向增多; 当引入变形量增加到 50% 时, 晶界破碎大量增多, 位错在晶界以及孪晶附近堆积和塞积, 整体位错密度增大, 晶粒进一步沿 RD 方向被拉长, 整体取向以 $< 101 >$ 和 $< 111 >$ 取向为主; 当引入变形量增加到 75% 时, 等轴晶晶粒沿着 RD 方向被急剧拉长, 破碎和纤维化, 等轴晶粒转变成片层纤维状组织, $< 101 >$ 方向为主要取向。

对于面心立方金属 Cu-Ni-Co-Si 合金板材冷轧以及时效过程的组织主要体现在 $\Phi_2=0^\circ, 45^\circ, 65^\circ$ 的 ODF 图中。图 2 为固溶态试样与时效后试样的 ODF 图。由图 2 可以看出, 原始试样的组织主要是 α 纤维结构的 Brass 结构, Goss 结构, S 结构及少量 Copper 结构。其中 Brass 结构和 Goss 结构极密度值最大依次是 18.9 和 18.2, S 结构的极密度值是 14.4, Copper 结构极密度值仅为 5.6; 时效后试样的组织种类保持不变, 但整体组织最大极密度值由 21.9 下降到 18.8, 其中 Brass 结构极密度下降最为明显, 极密度值仅为 8.4, 从 $\Phi_2=45^\circ$ 的 ODF 图可以看出时效后试样的 Copper 结构极密度反而增加, 表 2 中时效后合金硬度的降低与整体组织极密度的下降, 尤其是 Brass 结构极密度的下降有关。

表 2 为固溶态试样经时效和轧制后的维氏硬度。图 3 为不同冷轧变形率的 ODF 图。从图 3 可以看出冷轧变形对于原始组织的影响主要是: 其他组织逐步被 Brass 类型组织所取代以及试样整体组织最大极密度逐渐增加。其中 25% 冷轧变形试样的组织主要是 Brass 结构、S 结构和 Copper 结构。其中 Brass 结构极密度值增大到 21.5, Goss 结构基本消失; 50% 冷轧变形样组织最大极密度值相比于 25% 冷轧变形试样组织极密度值略微增大, Brass 结构极密度值增大到 25.8, Copper 结构基本消失; 冷轧变形量增加到 75% 时, Cu-1.6Ni-1.2Co-0.65Si 合金中

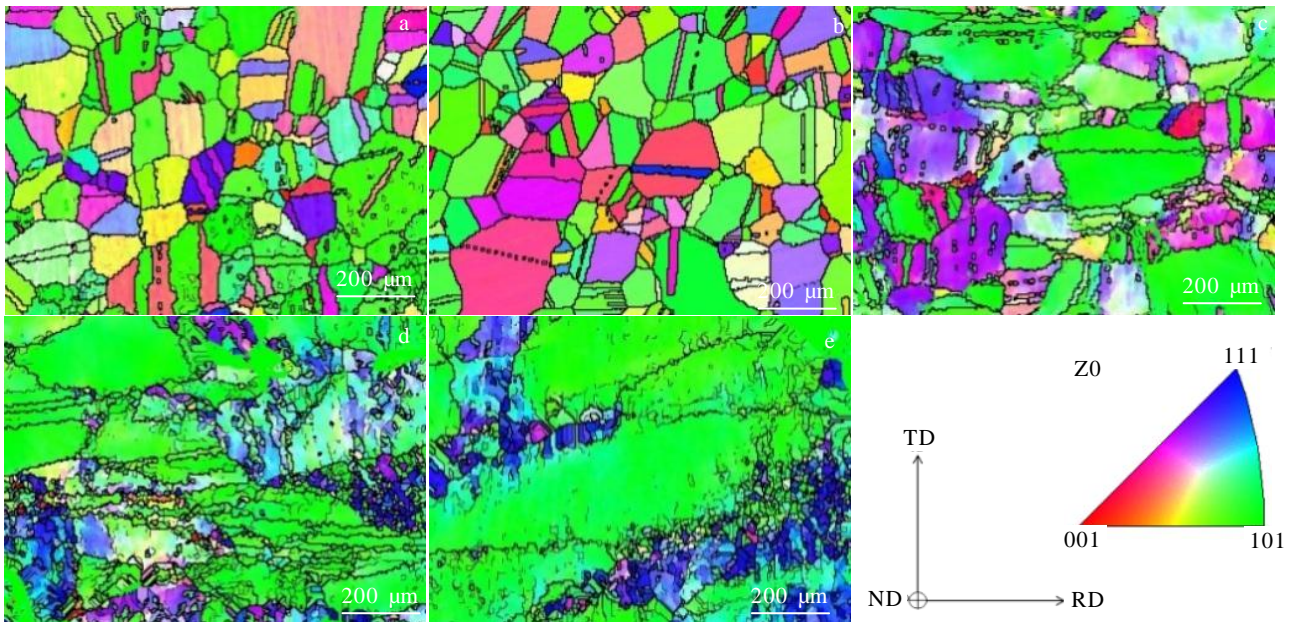


图 1 固溶样品分别经时效和轧制后的 IPF 图

Fig.1 IPF of solid solution sample after aging and rolling: (a) solution-treated, (b) aging-treated, (c) 25% cold-rolling, (d) 50% cold-rolling, and (e) 75% cold-rolling

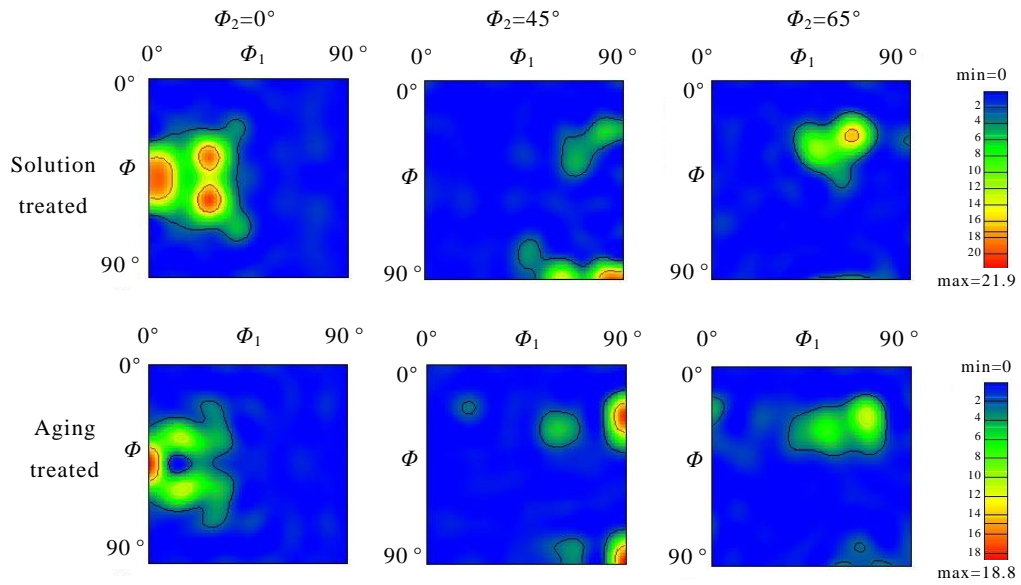


图 2 固溶态试样与时效后试样的 ODF 图

Fig.2 ODF of the samples after solid solution and aging treatment

表 2 固溶态试样经时效和轧制后的维氏硬度

Table 2 Vickers hardness of solid solution sample after aging and rolling

Sample	Solution-treated	Aging-treated	25% cold-rolling	50% cold-rolling	75% cold-rolling
Hardness, HV/ $\times 9.8$ MPa	164.7	97.1	221.6	230.8	290.1

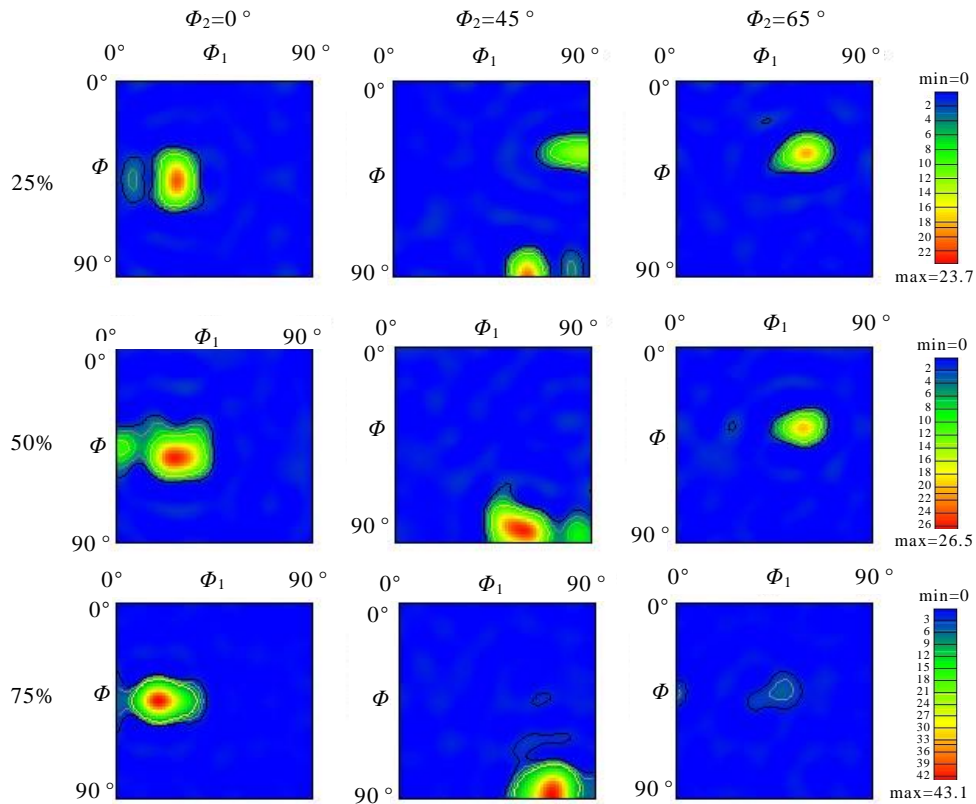


图 3 不同冷轧变形率试样的 ODF 图

Fig.3 ODF of the samples after different cold-rolling deformation rates

Brass 织构极密度值达到 42.2, 织构极密度急剧增大, 试样维氏硬度增加到 2842.98 MPa。随着冷变形程度的增加, 该合金在冷变形过程中产生的加工硬化对该合金硬度的增加与整体织构极密度的增大, 尤其是与 Brass 织构极密度的增大呈正相关。

2.2 时效对冷轧态 Cu-1.6Ni-1.2Co-0.65Si 板材织构的影响

2.2.1 时效时长对冷轧态 Cu-1.6Ni-1.2Co-0.65Si 板材织构的影响

图 4 和图 5 分别为 75% 冷轧态试样 500 °C 时效不同时间的硬度变化及显微形貌与 IPF 图。从图 5 可以看出 500 °C 时效 0.25 h 以及时效 4 h 期间, 试样微观形貌与 75% 冷轧态相似, 存在明显的 RD 方向的轧制带以及大量的近平行于 TD 方向的剪切带, 无明显的再结晶晶粒。从其 IPF 图看出, 时效初期, 试样整体取向较为集中以 <101> 为主, 伴有少量的 <111> 取向。时效时间增长到 12 h 时的微观形貌仍存在明显的轧制带与剪切带, 但综合其 IPF 图可以观察到此时已有少量的再结晶晶粒以及孪晶, 其取向完全不同于时效初期, 取向较为分散。

图 6 为 75% 冷轧试样 500 °C 时效不同时间的 ODF 图。可以看出, 500 °C 时效 0.25 h 时的试样织构种类未发生变化, 其织构最大极密度与 Brass 织构极密度值相比 75% 冷轧态均略微增大, 可能与第二相的析出对基体的钉扎作用有关, 与图 4 的时效初期硬度的增大相对应; 时效中期 4 h 时, 回复作用使得试样整体织构极密度降低, Brass 织构有分散

的趋势, 试样硬度随之降低; 时效中后期 8 h 时, 试样硬度下降速率增大, 是由于此时发生了再结晶, 但由于时效温度较低, 时效 8~12 h 过程中大部分晶粒处于回复态, 再结晶程度较低, 所以再结晶织构强度较弱, 又由于长时间的回复大大降低了冷轧织构的极密度, 其最大极密度值仅为 7.62, 使得此时的织构种类分散且极密度值很小。

2.2.2 时效温度对冷轧态 Cu-1.6Ni-1.2Co-0.65Si 板材织构的影响

图 7 为 75% 冷轧试样不同温度时效 1 h 的 IPF 图。可以看出, 500 °C 时效 1 h 试样与图 6 中 500 °C 时效 0.25 h 的微观形貌与取向均基本一致, 织构最大极密度略微下降, Brass 织构极密度值约为 36.3, 维氏硬度为 2901.78 MPa(296.1 HV), 如图 8

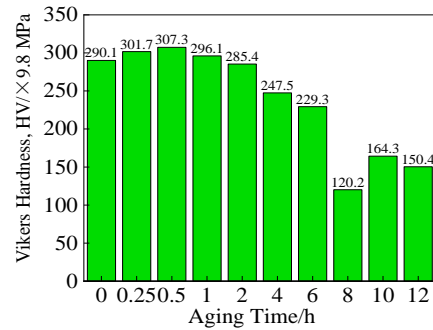


图 4 75% 冷轧态试样的硬度随时效时间的变化

Fig.4 Variation of hardness of 75% cold-rolled sample with aging time

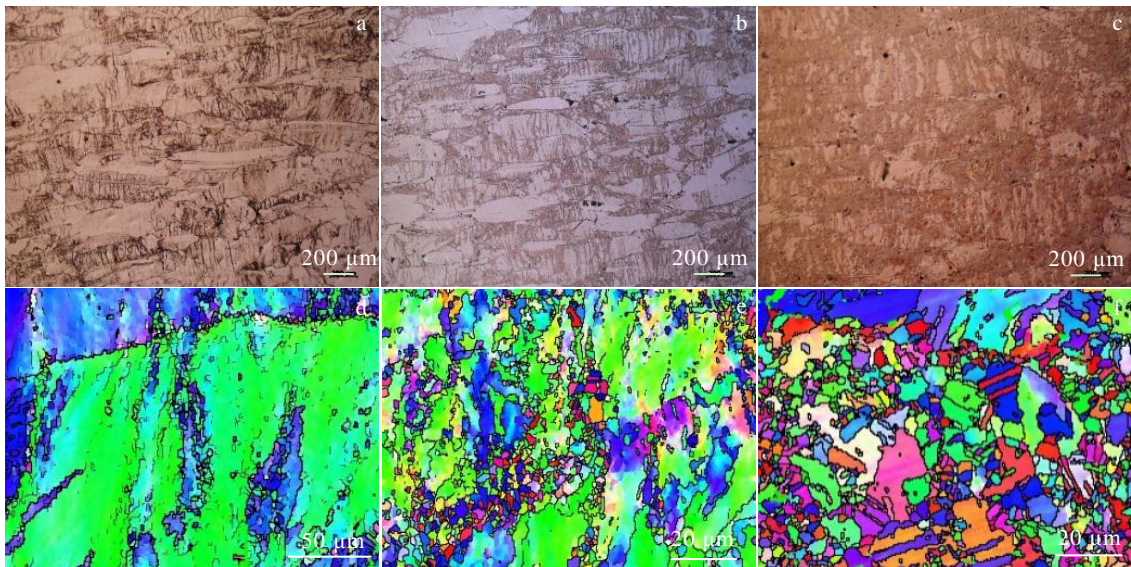


图 5 75% 冷轧试样 500°C 时效不同时间的显微形貌和 IPF 图

Fig.5 Morphologies (a-c) and IPF diagrams (d-f) of 75% cold-rolled samples aged at 500 °C for different aging periods: (a, d) 0.25 h, (b, e) 4 h, (c, f) 12 h

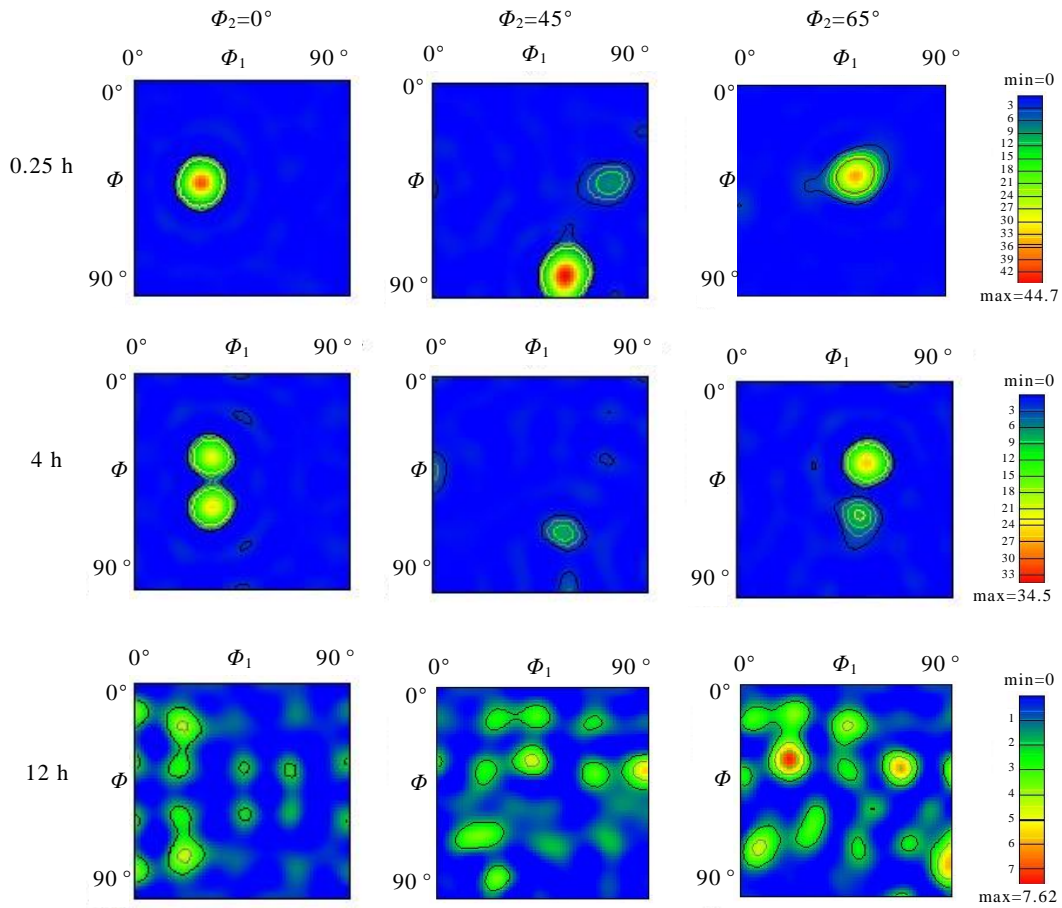


图 6 75%冷轧试样 500 °C 时效不同时间的 ODF 图
 Fig.6 ODF of 75% cold-rolled samples aged at 500 °C for different time

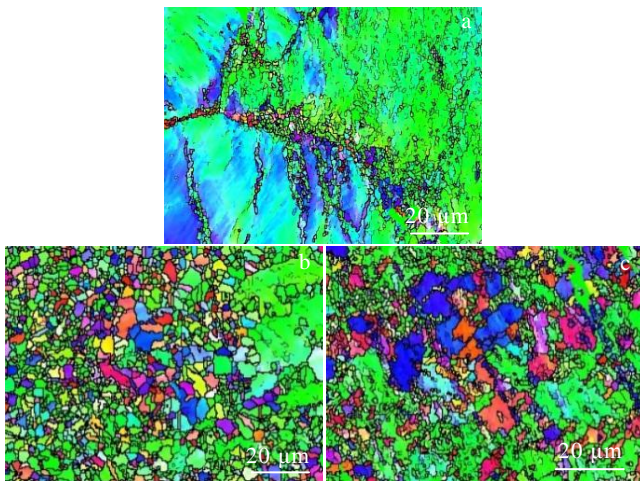


图 7 75%冷轧试样不同温度时效 1 h 的 IPF 图
 Fig 7 IPF of 75% cold-rolled samples aged at different aging temperatures for 1 h: (a) 500 °C, (b) 650 °C, and (c) 800 °C

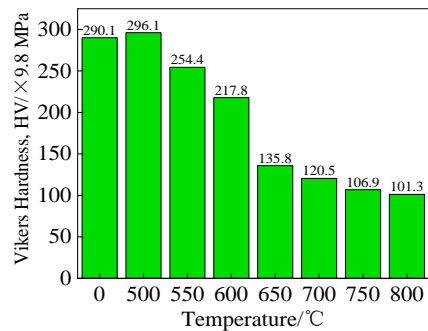


图 8 75%冷轧态试样的硬度随时效温度的变化
 Fig.8 Variation of hardness of 75% cold-rolled sample with aging temperature

所示。随着时效温度增加到 650 °C，部分区域发生了再结晶，再结晶率约 43.7%，且再结晶部分晶粒较小，平均晶粒尺寸约为 2.90 μm。再结晶使得此时硬度大幅度降低，仅为 1330.84 MPa(135.8 HV)。图 9 为 75%为冷轧试样不同温度时效 1 h 的 ODF 图。从图

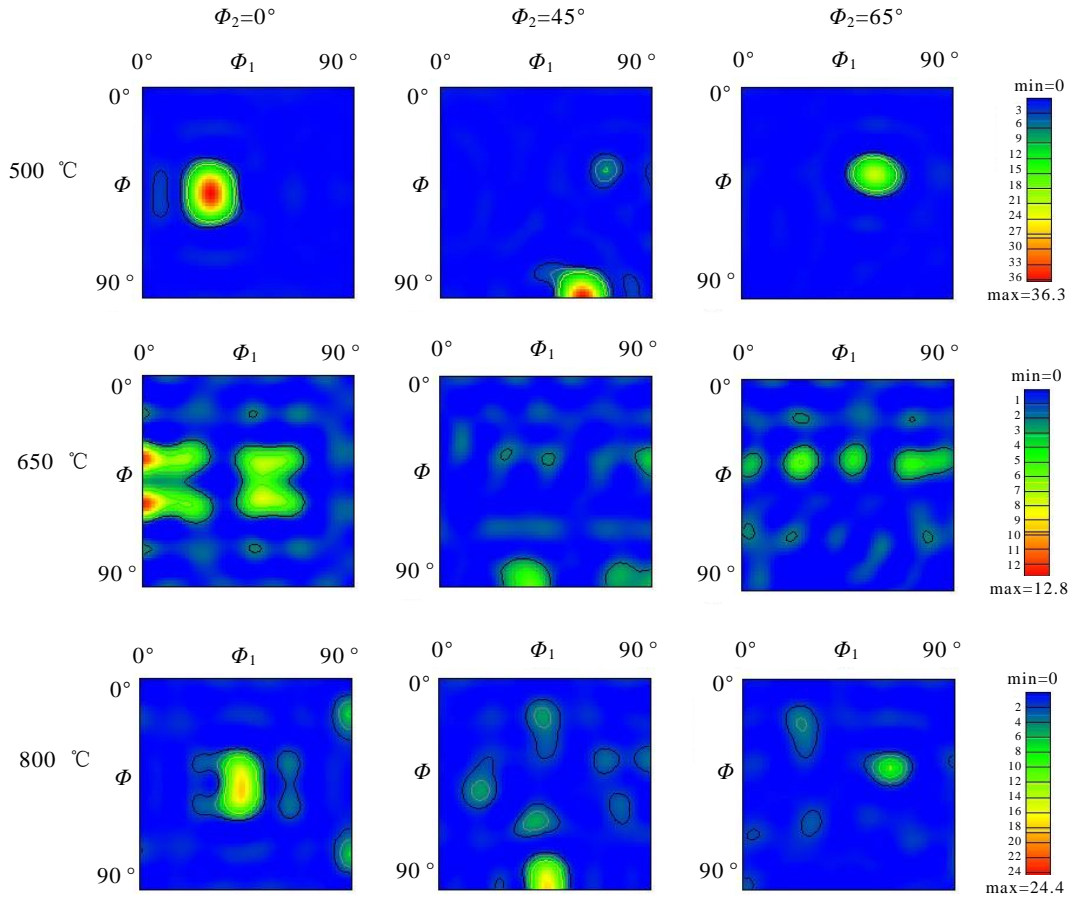


图 9 75%冷轧试样不同温度时效 1 h 的 ODF 图

Fig.9 ODF of 75% cold-rolled samples aged at different aging temperatures for 1 h

由 650 °C 时效 1 h 的 ODF 图可以看出, 此时再结晶组织形成, 近 Goss 组织极密度值达到最大极密度值 12.8, Brass 组织偏转成 $\{110\}\langle 115\rangle$ 以及 $\{110\}\langle 111\rangle$ Goss/Brass 组织, 极密度值均小于 9, 主要组织仍然集中在 α 纤维组织附近。时效温度增加到 800 °C 时, 合金已经完全再结晶, 且晶粒已经略微长大, 平均晶粒尺寸约为 4.53 μm 。 $\{110\}\langle 115\rangle$ 以及 $\{110\}\langle 111\rangle$ 组织进一步集中形成 $\{110\}\langle 232\rangle$ 组织, 其组织极密度增强, 极密度值约为 18.4。

3 结 论

1) 冷轧对于固溶态试样组织的影响: 随着变形量的增加, 其他原始组织向 Brass 组织转变, 整体组织与 Brass 组织的极密度强度逐渐增大, 试样硬度的增大与 Brass 组织极密度的增加正相关。

2) 时效对于冷轧态试样组织的影响: 500 °C 时效初期, Brass 组织极密度增大, 随着时效时间的延长, 整体组织逐渐分散化, 组织极密度减小, 硬度

的变化与时效过程中组织极密度的变化正相关; 随着时效温度的增加, 再结晶组织形成、集中, 最大极密度值逐渐增大。

参考文献 References

- [1] Liu Feng(刘 峰), Ma Jimiao(马吉苗), Liao Junjun(廖骏骏) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2018, 42(4): 356
- [2] Pang Shengqian(庞胜乾), Li Xiaohua(黎晓华). *Special Casting and Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2017, 37(10): 1154
- [3] Hou Lvlin(侯绿林), Yin Zhenxing(尹振兴), Gan Chunlei(甘春雷) *et al. Materials Research and Application*(材料研究与应用)[J], 2020, 14(1): 59
- [4] Liu Zesheng, Chen Yinli, Wei He *et al. Materials Letters* [J], 2019, 236: 292
- [5] Wei He, Chen Yinli, Su Lan *et al. Procedia Engineering*[J], 2017, 207: 1111

- [6] Mao Weimin(毛卫民), Yang Ping(杨平), Chen Leng(陈冷). *Analysis Principle and Detection Technology of Material Texture*(材料织构分析原理与检测技术)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008
- [7] Zhang Zhiqing(张志清), Zhang Jing(张静), Liu Qing(刘庆). *Materials Review*(材料导报)[J], 2011, 25(8): 12
- [8] Han Ying(韩盈), Yu Wei(余伟), Dong Entao(董恩涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(10): 3585
- [9] Ma Peng(马鹏), Liu Donghui(刘东辉). *Heat Treatment*(热处理)[J], 2012, 27(2): 12
- [10] Zhang Yinghui, Feng Xingyu, Wang Zhigang *et al.* *Materials Research Express*[J], 2017, 4(11): 116 522
- [11] Feng Guangbo(冯栲波), Yu Fangxin(余方新), Cheng Jianyi(程建奕) *et al.* *Journal of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2019, 40: 76
- [12] Ban Yijie, Zhang Yi, Tian Baohong *et al.* *Materials Characterization*[J], 2020, 169: 110 656
- [13] Wei He, Chen Yinli, Zhao Yina *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 814: 141 239
- [14] Guo Yu(郭雨). *The Evolution of Microstructure and Texture of High Purity Copper-Manganese Alloy Sputter Target During Recrystallization*(高纯铜锰合金溅射靶材用板材退火过程中微观组织和织构演变)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016
- [15] Schneider M, George E P, Manescau T J *et al.* *International Journal of Plasticity*[J], 2020, 124: 155
- [16] Haase C, Barrales-Mora L A. *Acta Materialia*[J], 2018, 150: 88

Evolution of Texture of Cu-Ni-Co-Si Alloy During Preparation

Shen Zhenqi, Yu Fangxin, Xie Huigen, Cheng Jianyi

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Texture evolution of Cu-1.6Ni-1.2Co-0.65Si alloy sheet during the production process was studied by EBSD. The results show that the texture composition of the solid solution sample of the alloy is mainly the Brass texture of the α fiber texture, the Goss texture, the S texture and a small amount of Copper texture. The direct aging treatment after solution does not change the type of texture of sample, but it will significantly reduce the strength of the Brass texture and slightly increase the strength of the Copper texture. As the cold-rolled deformation increases, the Brass texture of the cold-rolled deformed sample will gradually replace other original textures. The texture pole density increases, and the increase in hardness of the alloy by work hardening is positively correlated with the increase in texture pole density. The texture type remains unchanged at the initial stage of aging at 500 °C, and the overall texture pole density increases slightly as the aging time increases. Extending, the extreme density of the overall texture gradually decreases, and the texture types tend to be dispersed. During the aging process, the texture density first increases and then decreases, the same as the hardness change rule. With the increases of the aging temperature, the cold-rolled samples recrystallize and the grains grow, the Brass texture tends to disperse, the strength gradually weakens, the recrystallized texture forms and gradually concentrates, and the extreme density strength gradually increases.

Key words: Cu-Ni-Si series; EBSD; texture; aging

Corresponding author: Yu Fangxin, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, P. R. China, E-mail: yufangxin@ncu.edu.cn