

文章编号:1674-9669(2018)03-0017-05
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2018.03.004

低温时效对 QBe2.0 铍青铜组织与性能的影响

王晶莉^{1a,1b}, 岳丽娟², 闫永², 吴文博², 寻坚^{1a,1b}, 林高用^{1a,1b}

(1.中南大学,a.材料科学与工程学院;b.有色金属材料科学与工程教育部重点实验室,长沙 410083;

2.宁夏东方有色金属集团有限公司,宁夏 石嘴山 753000)

摘要:通过硬度测试、室温拉伸实验、电导率测试合金性能,以及借助 OM、XRD、TEM 等手段分析合金组织特征,研究 QBe2.0 合金在 280 °C 下时效的组织与性能,结果表明:随着时效时间的延长,合金的硬度、屈服强度与抗拉强度持续上升,于 8 h 达到峰时效状态,主要强化相为以调幅组织的形式存在于基体中的 γ' 相;时效初期,基体中析出共格 γ'' 相,引起严重的晶格畸变,使合金在时效过程中电导率先降低后升高;时效 16 h 后合金发生过时效,金相组织显示此时发生了较为严重的晶界反应,XRD 图谱显示此时析出了少量平衡相 γ ,两者的共同作用使合金的力学性能下降。

关键词:QBe2.0 铍青铜;时效;电导率;力学性能;微观组织

中图分类号:TG146.1 **文献标志码:**A

Effects of low temperature aging on the microstructure and properties of QBe2.0 alloy

WANG Jingli^{1a,1b}, YUE Lijuan², YAN Yong², WU Wenbo², XUN Jian^{1a,1b}, LIN Gaoyong^{1a,1b}

(1a. School of Materials Science and Engineering; 1b. Key Laboratory of Ministry of Education of Non-ferrous Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Ningxia Oriental Nonferrous Metal Group Co., Ltd., Shizuishan 753000, China)

Abstract: The microstructure and properties of QBe2.0 alloy aging at the temperature of 280 °C were investigated. The room temperature tensile test, hardness testing and conductivity test were performed to measure the properties of the alloy, while the OM, XRD, TEM and other methods were used to analyze the microstructure. The results showed that with the prolonging of aging time, the hardness, yield strength and tensile strength of the alloy continue to increase, reaching the peak aging state at 8 h. The main strengthening phase was the γ' phase in the matrix in the form of amplitude-modulated structure. Since the lattice distortion was caused by coherent precipitated phase of γ'' , the conductivity of the alloy first decreased and then increased with the aging time. After 16 hours, the alloy reached the over-aged state. It was obvious to find that the discontinuous precipitation widely appeared at grain boundary and small amount of γ phase was detected in XRD pattern. Both two factors deteriorated the mechanical properties of the alloy.

Keywords: QBe2.0 alloy; aging; conductivity; mechanical property; microstructure

作为“有色弹性材料之王”,铍青铜合金具有较高
的强度、弹性、耐磨性、耐疲劳性能,以及优良的导电

导热性、耐腐蚀性、耐寒性、无铁磁性以及冲击时不产
生火花等性能,广泛应用于仪器仪表、航空航天工业、

收稿日期:2018-02-18

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFB0301300);中南大学研究生创新资助项目(2016zzts263);中南大学大学生米塔尔创新资助项目(201610533029)

通信作者:林高用(1966-),男,教授,博导,主要从事材料加工专业的科研与教学方面的研究工作,E-mail:mater218@163.com.

核工业和电子电器工业^[1-3].

铍青铜是一种典型的沉淀硬化型合金,时效处理后能发生强烈的沉淀硬化,硬度、耐磨性与力学性能得到了很大提高.许多国外学者对Cu-Be合金的时效析出第二相的组织演变进行了研究,结果表明Cu-Be合金的析出序列为 α 固溶体 $\rightarrow\gamma$ 相 $\rightarrow\gamma'$ 相^[4-6],QBe2.0铍青铜的热处理工艺对其性能与组织的影响已有大量研究.丁雨田等^[7]研究了固溶处理、时效处理对QBe2.0合金的显微组织和性能的影响,指出780℃固溶10 min后水淬,320℃时效2 h后可得峰时效组织,此时晶界粗化,晶界上已有 γ 相析出;而在低于320℃时效时,晶界粗化不明显,且时效4 h内性能呈现单调上升的趋势.杨鑫等^[8]采用真空时效替代空气中时效,发现320℃时效2 h为QBe2.0合金的较优时效工艺,此时合金达到较高的力学性能,晶界析出物比例适中,并观察到290℃时效时,晶内发生了大面积沉淀析出,而晶界未发生明显变化.由此可见,低温时效能一定程度上改善QBe2.0合金在时效中晶界的粗化.彭丽军等^[9]通过XRD分析了C17200合金在320℃的时效中的相变过程,认为调幅组织和 γ' 相是合金达到峰时效的主要原因.但是在较低的时效温度下,对时效过程中QBe2.0合金的性能与组织变化之间的关系少有研究,因此文中通过利用力学性能测试、电导率测试、金相、XRD与TEM等分析测试方式对QBe2.0合金在时效过程中的性能与组织变化进行了深入研究.

1 实验

实验材料为企业提供的80 mm×0.6 mm的QBe2.0带材,化学成分如表1所列.QBe2.0带材的固溶制度为780℃×5 min,室温水淬;时效温度为280℃,时间为1 h、2 h、4 h、8 h、16 h,室温空冷.

表1 QBe2.0带材的化学成分/(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of QBe2.0 alloy/(mass fraction, %)

元素	Be	Ni	Fe	Si	Al	Cu
含量	1.94	0.29	0.021	0.002 3	0.002 7	余量

采用HVS-1000显微维氏硬度测试合金的硬度,实验载荷为1 kg,保持时间为10 s,每个试样测6个点取平均值.测试室温拉伸力学性能,测试在美国Instron3369力学试验机上完成,拉伸速度为2 mm/min,每个状态测试3个试样,取平均值.电导率测试采用

D500K数字金属电导率测量仪,试样尺寸均为25 mm×25 mm×0.6 mm,每个试样测试3次取平均值.

使用日本Rigaku D/max 2500型X射线衍射仪进行QBe2.0合金的物相分析,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$.

对磨制并抛光后的试样表面进行腐蚀,腐蚀剂由8 g CuCl₂+92 mL NH₃·H₂O配置而成,腐蚀时间为15 s,用酒精冲洗并风干后在POLYVAR-MET II型金相显微镜上进行组织观察.

不同时效工艺的试样,经机械减薄后,采用MTP-1A型双喷电解减薄仪对圆片试样进行减薄,所用电解液为25% HNO₃+75% CH₃OH,双喷电压为20~25 V,温度为-35~-30℃.采用Tecnai G²20透射电镜观察不同时效状态下QBe2.0合金的显微组织.

2 结果

2.1 合金性能

图1所示为QBe2.0合金在280℃时效不同时

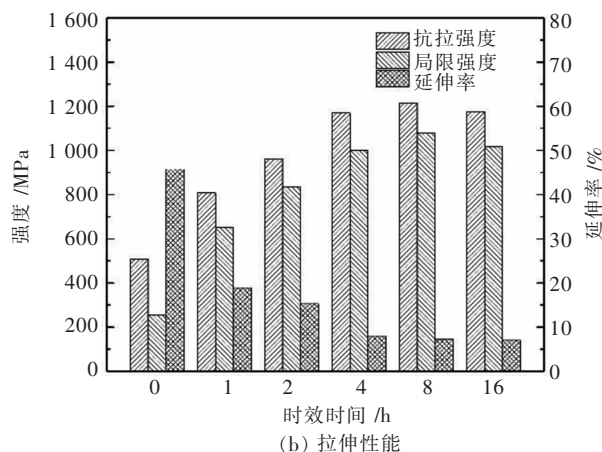
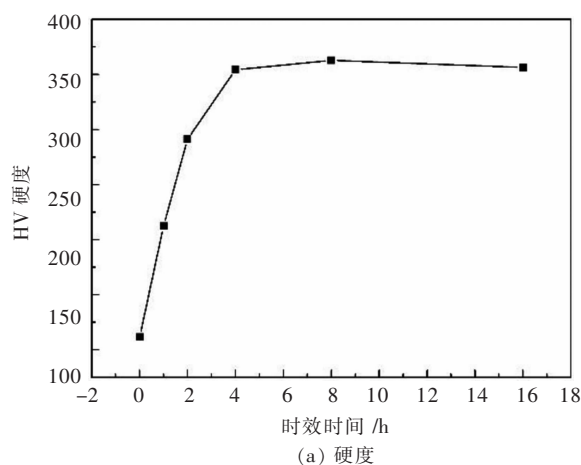


图1 QBe2.0合金280℃时效后的硬度与室温拉伸性能
Fig. 1 Hardness and room temperature tensile strength of QBe2.0 alloy aged at 280℃

间的硬度和室温拉伸性能结果. 由图 1 可知,随着时效时间的延长,合金的硬度、屈服强度和抗拉强度在 0~4 h 时急剧升高,4~8 h 时增加缓慢,并在 8 h 时达到最大,其值分别为 362.7 HV、1 080.4 MPa、1 214.9 MPa;而在时效 16 h 后,QBe2.0 合金的硬度、屈服强度与抗拉强度均有小幅度的下降,分别为 356.4 HV、1 015.4 MPa、1 176.1 MPa;QBe2.0 合金的延伸率则随着时效时间延长一直持续下降. QBe2.0 合金时效脱溶过程中由于 Cu 原子与 Be 原子半径差较大(约 13.2%),导致脱溶物与基体比容相差较大,使得脱溶物周围存在的共格与半共格应变场比其他合金更为明显,产生的内应变强化可以强烈地阻碍位错运动,从而使合金的力学性能在时效初期就能得到大幅度的提升^[10-11].

图 2 所示为 QBe2.0 合金在 280 °C 时效不同时间后的电导率变化曲线,由图 2 可知,合金的电导率随着合金时效时间的延长先降低后升高. 780 °C 固溶 5 min 后,QBe2.0 合金的电导率为 12.5 %IACS,时效 1 h 后,电导率达到最低值,为 11.7 %IACS,随后电导率持续升高,时效 8 h 时达到 18.9 %IACS. 时效中饱和固溶体的脱溶伴随着固溶体内合金元素的逐渐贫化,使合金元素引起的晶格畸变对导电电子的散射作用逐渐减弱,这通常会引起合金电导率在时效过程中持续升高^[12-13]. 而合金的电导率不仅受基体中合金元素贫化作用的影响,还与时效时产生的共格脱溶相与基体的应变场大小相关. 在 QBe2.0 合金时效初期, γ'' 相析出总量相对较少,使得基体贫化所引起的电导率变化较小,而 γ'' 相与基体的共格关系使得应变场快速增大,由此引起的晶格畸变会造成电导率下降明显,从而在整体上呈现出电导率在时效初期出现较为反常的下降^[14].

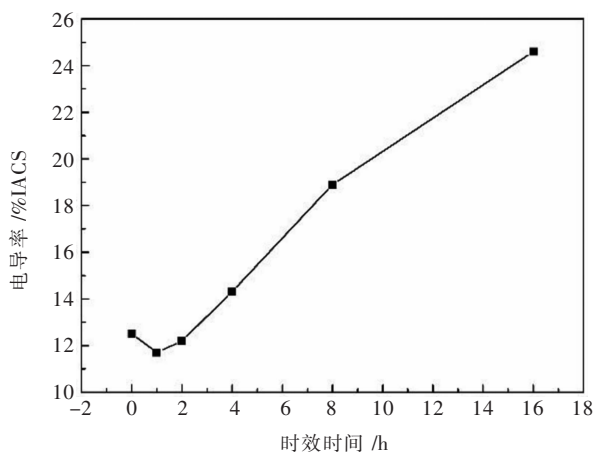
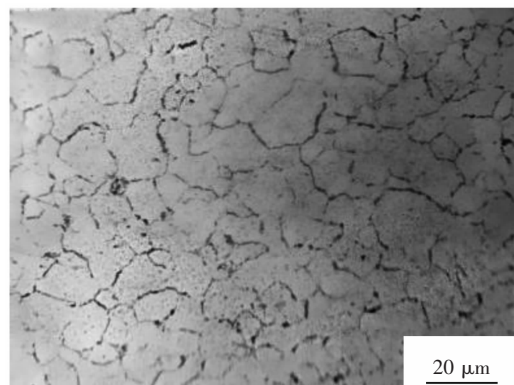


图 2 QBe2.0 合金 280 °C 时效后的电导率

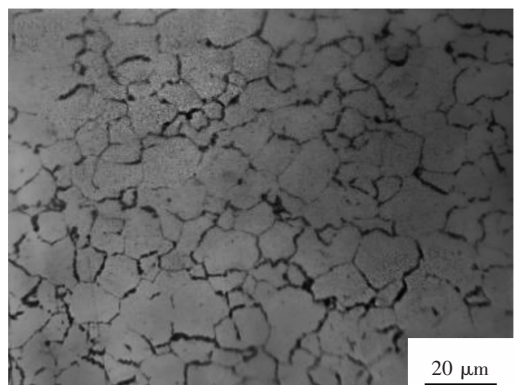
Fig. 2 Conductivity of QBe2.0 alloy aged at 280 °C

2.2 组织分析

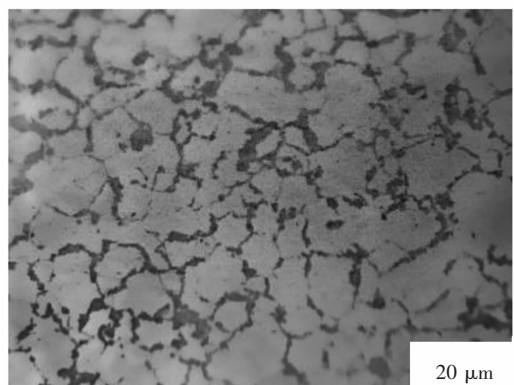
图 3 所示为 QBe2.0 合金在 280 °C 时效 4 h (欠时效)、8 h (峰时效)、16 h (过时效)的金相组织,由图 3 可知,QBe2.0 在时效过程中在晶界处发生了不连续脱溶. 低温欠时效阶段,晶界处有极少的不连续脱溶组织;峰时效时,晶界处不连续脱溶物的数量稍有增加;过时效时,合金晶界宽度明显增加,不连续脱溶物数量较多. 高俊生^[15]在研究 QBe2.0 合金晶界析出对合金硬度的影响时发现,当晶界处出现块状不连续析



(a) 4 h



(b) 8 h



(c) 16 h

图 3 QBe2.0 合金 280 °C 时效不同时间后的金相组织

Fig. 3 Microstructures of QBe2.0 alloy with different aging time

出物时,晶界处的硬度明显低于晶内硬度.当晶界处的不连续脱溶导致晶内产生析出相使合金硬化时,晶界已经处于过时效状态,造成组织与性能的不均匀性.粗大的不连续脱溶物使 QBe2.0 合金材料脆化,会导致合金的强度和塑性同时下降,这也是合金时效 16 h 强度与延伸率下降的(图 1)原因之一.

图 4 所示为 QBe2.0 合金在 280 °C 时效不同时间的 X 射线衍射图谱,结合相关研究可知^[9,16,17],时效 1 h 后合金中已经产生了共格相 γ'' 相,半共格的 γ' 相出现在时效 4 h 后,而当时效达到 16 h 后出现了平衡相 γ . 时效时间较短时(<8 h),合金组织中依次析出的 γ'' 相和 γ' 相会引起晶格畸变,使合金的衍射峰发生了宽化,衍射角向左偏移^[18];时效 16 h 时,析出的 γ 相以及半共格的 γ' 相转化为 γ 相使得晶格畸变减小,引起峰形锐化和衍射角向右偏移.

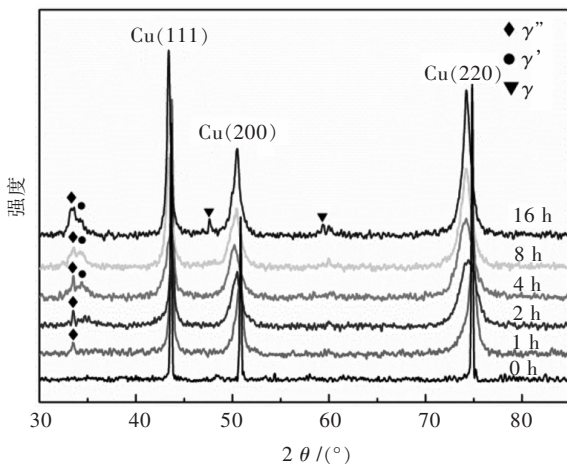
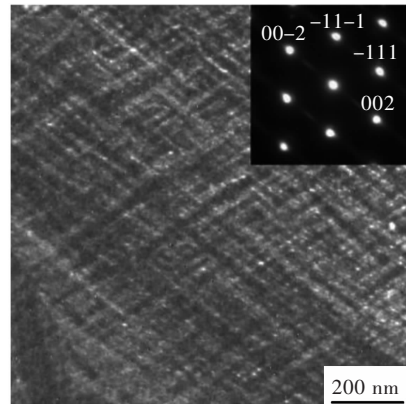


图 4 QBe2.0 合金 280 °C 时效不同时间后 XRD 图谱

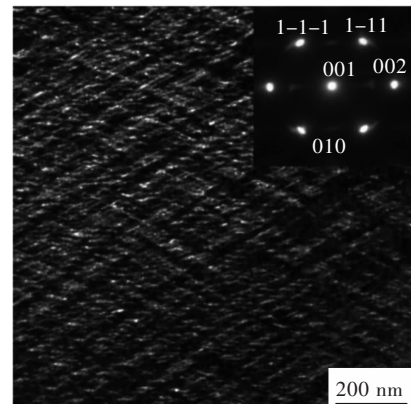
Fig. 4 XRD patterns of QBe2.0 alloy aged at 280 °C with different aging time

280 °C 时效 1 h 后,此时 Cu 基体的衍射峰几乎不发生偏移,说明此时 γ'' 相析出较少,基体中合金元素的贫化不明显.但应变引起的晶格畸变所造成电导率下降较多,使得衍射峰发生明显的宽化,所以电导率出现了下降.随着时效的进行,析出相的数量增加,并且逐渐析出半共格的 γ' 相,应变引起的晶格畸变基本维持不变,但基体贫化引起电导率快速升高,整体上表现出电导率升高的趋势.

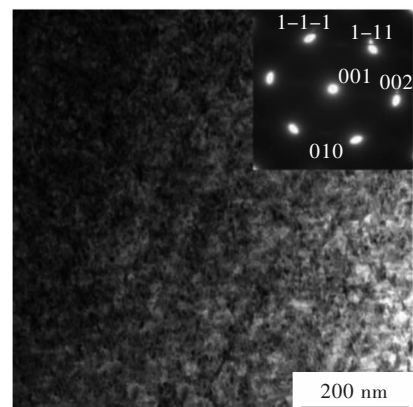
图 5 所示为 QBe2.0 合金在 280 °C 时效 4 h、8 h 与 16 h 的透射组织(TEM)与其对应的选区电子衍射(SADP),由图 5 可知,时效 4 h、8 h 的 QBe2.0 合金组织中存在明暗相间的调幅组织,随着时效时间的延长,调幅周期增大,条纹粗化;时效 16 h,调幅组织发生分解,产生了具有一定方向的棒状第二相.



(a) 4 h



(b) 8 h



(c) 16 h

图 5 QBe2.0 合金 280 °C 时效不同时间后的 TEM 像和 SADP 谱

Fig. 5 TEM images and SADP patterns of QBe2.0 alloy aged at 280 °C with different aging time

时效 4 h (欠时效)的选区电子衍射斑呈椭圆状,且沿[001]方向有平行条纹,相关研究^[8,16]及与选区电子衍射表明,此时组织中主要为在(100)面析出的 γ'' 相,所以,欠时效时,合金组织中主要强化相为 γ'' 相, BONFIELD 等^[19]对 γ'' 相的深入研究发现, γ'' 相是一种由 90 %Be 与 10 %Cu (原子分数)组成的盘状析出物,其直径和厚度分别为 10 nm 和 1 nm. 而时效 8 h

后达到峰时效的选区电子衍射斑中呈现 γ_1 相的衍射斑(γ' 相的一种变体)^[6],其与基体的关系为(110)_d//(100) _{γ'} ,Levent 等^[20]通过 HRTEM 研究了时效析出过程的 γ' 相,发现 γ' 相为 BCT 结构, $a=0.254$ nm, $b=c=0.268$ nm,其析出的惯习面为(3 1 $\bar{1}$)和($\bar{2}$ 1 $\bar{1}$)。发生过时效后,选区电子衍射斑中还存在有 γ' 相衍射斑,但没有明显的 γ 相衍射斑,说明此时已有 γ' 相转化为 γ 相,导致 γ' 相衍射斑弱化,但是由于此时生成的 γ 相较少,没有形成 γ 相的衍射斑。

SADP 的分析结果与 XRD 图谱结果基本保持一致,说明 QBe2.0 合金在 280 °C 时效时,其析出序列为:过饱和固溶体 $\rightarrow\gamma''$ 相 $\rightarrow\gamma'$ 相 $\rightarrow\gamma$ 相。时效 4 h 时,合金硬度与强度大幅上升,与峰值时效力学性能接近,合金组织为调幅组织,主要强化相为 γ'' 相;时效 8 h 时,合金达到峰时效状态,合金组织为较为粗大的调幅组织,XRD 图谱与透射组织的 SADP 表明此时合金中主要析出相为 γ' 相;时效 16 h 后,合金硬度与强度稍有下降,此时虽然调幅组织已经发生分解,组织中析出少量 γ 相,但基体中仍存在较多 γ' 相,这也是时效 16 h 后合金力学性能下降不多的主要原因。由此可知,QBe2.0 合金在 280 °C 时效时,8 h 可达到峰时效状态,此时主要强化相为调幅组织与 γ' 相,时效 16 h 后合金硬度下降,一方面是由于此时 QBe2.0 合金的晶界处产生了粗大的不连续脱溶物,另一方面是析出平衡 γ 相导致的。

3 结论

1)QBe2.0 合金在 280 °C 时效时,随着时效时间的延长,合金的硬度、屈服强度与抗拉强度持续上升,8 h 达到峰时效状态,分别为 362.7 HV、1 080.4 MPa、1 214.9 MPa;合金的电导率先降低后升高,1 h 合金电导率达到最低值,随后持续升高,时效 16 h 后电导率达到 24.6 %IACS;

2)QBe2.0 合金在 280 °C 时效时,其析出序列为: α 过饱和固溶体 $\rightarrow\gamma''$ 相 $\rightarrow\gamma'$ 相 $\rightarrow\gamma$ 相,时效 8 h 后,合金达到峰时效状态,此时的主要强化相为调幅组织与 γ' 相,时效 16 h 后合金力学性能下降,一方面是由于此时 QBe2.0 合金的晶界处产生了粗大的不连续脱溶物,另一方面是基体中析出了少量平衡相 γ 。

参考文献:

- [1] 苑和锋,徐玲. 弹性铜合金研究现状及发展趋势[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(3):46-49.
- [2] 朱兴水. 高等级铍铜合金的应用与发展趋势[J]. 科技创新导报, 2014, 11(4):81-82.
- [3] 吴语,柳彩. 铜基高弹性导电合金的研究现状及发展趋势[J]. 金属功能材料, 2011, 18(5):74-78.
- [4] YAMAMOTO S, MATSUI M, MURAKAMI Y. Electron microscopic observation on the precipitation sequence in Cu-Be alloys[J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1971, 12 (3):159-165.
- [5] SAKAI T. Misfit strains of precipitated phases and dimensional changes in Cu-Be alloys[J]. Philosophical Magazine, 2008, 88(9): 1401-1410.
- [6] MONZEN R, SEO T, SAKAI T, et al. Precipitation processes in a Cu-0.9 mass% Be single crystal [J]. Materials Transactions, 2006, 47(12):2925-2934.
- [7] 丁雨田,施永奎,胡勇,等. 热处理对 QBe2 合金组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2007, 36(24):62-65.
- [8] 杨鑫,于芳,苗伟,等. 真空时效对 QBe2 铍青铜组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2013, 38(7):17-20.
- [9] 彭丽军,熊柏青,解国良,等. 时效态 C17200 合金的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(6):1516-1522.
- [10] 唐延川. Cu-Be-Co-Ni 合金组织性能及时效硬化行为研究[D]. 北京:北京科技大学, 2017.
- [11] 唐延川,康永林,岳丽娟,等. 热轧终轧温度对形变时效状态 QBe2 合金薄板性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(5):39-44.
- [12] MIN R, LEE B S, JEONG B Y, et al. The influence of aging treatment on the mechanical and electrical properties of Cu-Be alloy[J]. Journal of Korean Society of Steel Construction, 2011, 31(6):120-122.
- [13] 张明明,吴语. Cu-Ni-Si-Zr 合金时效行为的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(2):12-16.
- [14] 李松瑞. 金属热处理(再版)(精)[M]. 长沙:中南大学出版社, 2005.
- [15] 高俊生. QBe2 铍铜合金的晶界析出和对硬度的影响[J]. 金属热处理, 1990(6):33-35.
- [16] 彭丽军,熊柏青,解国良,等. C17200 合金时效早期相变行为[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(8):42-46.
- [17] XIE G, WANG Q, MI X, et al. The precipitation behavior and strengthening of a Cu-2.0 wt% Be alloy [J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 558:326-330.
- [18] UNGAR T, BORBELY A. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis[J]. Applied Physics Letters, 1996, 69(21):3173-3175.
- [19] BONFIELD W, EDWARDS B C. Precipitation hardening in Cu 1.81 wt % Be 0.28 wt % Co[J]. Journal of Materials Science, 1974, 9(3):415-422.
- [20] YAGMUR L, DUYGULU O, AYDEMIR B. Investigation of metastable γ' precipitate using HRTEM in aged Cu-Be alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2011, 528(12):4147-4151.