

多级形变热处理对 Cu-Fe-P 合金微观组织与性能的影响

罗文远¹ 段庆阳^{1*} 王少华¹ 冯泽强¹ 景洁¹ 吴慧云² 黄家亮³

1.太原晋西春雷铜业有限公司, 山西 太原 030081

2.中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051

3.运城康道合金科技有限公司, 山西 河津 043399

[摘要]Cu-Fe-P 系合金具有低成本, 优异的导电性、力学性能优势, 广泛应用在电子信息领域。为进一步提升其综合性能, 本文以 Cu-Fe-P 系合金中的 C19400 合金为研究对象, 研究了形变热处理工艺对力学性能、导电性及其及微观组织影响规律。结果表明, 合金经 940 °C×2 h (固溶)+冷轧 80%+550 °C×3.5 h+冷轧 50%+550 °C×4 h, 维氏硬度 160.3 HV, 抗拉强度 398.8MPa, 导电率 53.1% IACS, 伸长率 23.68%。显微组织分析显示, 经过多级形变热处理后获得了大量弥散分布的细小的球状 Fe₂P 和 Fe₃P 析出相颗粒, 使合金具备良好的导电性同时也具有优异的力学性能, 本研究为 Cu-Fe-P 系合金综合性能的提升及工程应用提供了良好的借鉴和理论指导。

[关键词]Cu-Fe-P 合金; 形变热处理; 显微组织; 机械性能

DOI: 10.33142/ect.v3i8.17500

中图分类号: TG146

文献标识码: A

The Effect of Multi-stage Deformation Heat Treatment on the Microstructure and Properties of Cu-Fe-P Alloy

LUO Wenyuan¹, DUAN Qingyang^{1*}, WANG Shaohua¹, FENG Zeqiang¹, JING Jie¹, WU Huiyun², HUANG Jialiang³

1. Taiyuan Jinxi Chunlei Copper Industry Co., Ltd., Taiyuan, Shanxi, 030081, China

2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan, Shanxi, 030051, China

3. Yuncheng Kangdao Alloy Technology Co., Ltd., Hejin, Shanxi, 043399, China

Abstract: Cu-Fe-P alloy has the advantages of low cost, excellent conductivity, and mechanical properties, and is widely used in the field of electronic information. In order to further improve its comprehensive performance, this paper takes C19400 alloy in Cu-Fe-P system alloy as the research object, and studies the influence of deformation heat treatment process on mechanical properties, conductivity, and microstructure. The results show that the alloy has a Vickers hardness of 160.3 HV, a tensile strength of 398.8 MPa, a conductivity of 53.1% IACS, and an elongation of 23.68% after being subjected to 940 °C× 2 h (solid solution)+cold rolling 80%+550 °C× 3.5 h+cold rolling 50%+550 °C× 4 h. Microstructure analysis shows that a large number of dispersed spherical Fe₂P and Fe₃P precipitation phase particles were obtained after multi-stage deformation heat treatment, which endows the alloy with good conductivity and excellent mechanical properties. This study provides good reference and theoretical guidance for the comprehensive performance improvement and engineering application of Cu-Fe-P alloy.

Keywords: Cu-Fe-P alloy; deformation heat treatment; microstructure; mechanical properties

C19400 合金是一种典型的 Cu-Fe-P 合金, 其主要由铜 (Cu)、铁 (Fe) 和磷 (P) 元素组成, 因具有较高的强度、良好的电导率和低廉的成本, 被广泛应用制备电连接器等关键部件^[1]。作为一种典型的析出强化型铜合金, C19400 合金主要强化机制来源于时效过程中弥散析出的 Fe₃P 和 Fe₂P 等析出强化相^[2,3]。这些强化相可以钉扎和阻碍位错运动, 从而显著提高合金的强度, 同时由于其对电子散射作用较弱, 使 C19400 合金在获得高强度的同时仍能保持较高的导电性能^[4-6]。

形变热处理是提高析出强化型铜合金力学性能和导电率的一种有效手段该工艺通常先对固溶态样品进行冷轧等塑性变形, 使合金基体中形成大量位错、亚晶界等形核缺陷, 为第二相提供大量形核位点; 随后经时效热处理,

使析出相在缺陷处快速形核、弥散分布, 实现强度与导电性能的协同优化^[7-9]。常见的形变热处理工艺包括单级形变热处理和多级形变热处理。与单级工艺相比, 多级形变热处理通过在不同温度区间分步实施形变与热处理, 在铜合金的纳米结构调控、析出相弥散化更具优势, 因而更有利于导电性和力学性能的提升。如 Sun 等^[10]对比了单级形变热处理与多级形变热处理对 Cu-1Cr-1Ni-0.6Si 合金性能的影响, 发现经过双级液氮冷轧-时效处理后合金抗拉强度 (783.6MPa) 和导电率 (48.3%IACS) 分别比单级形变热处理提高了 91.3MPa 和 4.9%IACS。

近年来, 国内外学者对多级形变热处理在铜合金中的应用开展了大量研究并取得一定的进展。例如, Qin 等^[11]对 Cu-1.3Ni-1.2Co-0.7Si-0.3Cr-0.1Mg 合金进行了形变热

处理研究,发现经多级形变热处理后在高密度位错区和亚晶界处析出大量纳米级 β -Ni₃Si、 δ -(Ni,Co)₂Si及Cr相颗粒,使合金的具有了良好的导电性和力学性能,其屈服强度为857MPa、电导率46.7%IACS。Xin等^[12]采用深冷轧制工艺和多级形变热处理制备了Cu-0.4Cr-0.39Zn-0.1Mg-0.07Zr合金,获得纳米变形孪晶和弥散细小的Cr相的特征组织,使合金抗拉强度达635MPa、电导率75.3%IACS。Zhu等^[13]采用多级形变热处理制备了一种新型的沉淀强化的Cu-0.96Ni-0.22P合金,实现屈服强度630MPa和电导率75.3%IACS的综合性能,显著提升了该类合金的应用潜力。现阶段,有关Cu-Fe-P系合金多级形变热处理研究还在不断持续和完善中,通过调控冷轧变形量和时效工艺参数,可显著影响Fe₃P和Fe₂P等析出强化相的形核与长大行为,从而改善时效后合金的组织与性能^[14]。为此,在保证低生产成本的前提下,探索并优化多级形变热处理工艺以提升Cu-Fe-P合金性能,具有重要科学意义和工程价值。

基于此,本文以C19400为研究对象,开展多级形变热处理的组织演变与性能研究,研究多级形变热处理工艺对C19400硬度,强度以及导电性的影响规律,并阐述多级形变热处理过程中组织演变情况,建立多级形变热处理的微观组织与宏观性能的关联,为C19400多级形变热处理工艺制定和优化提供理论依据和实验支持。

1 实验材料与方法

采用中频感应熔炼炉冶炼C19400合金铸锭,其成分如表1所示。铸造后去除宏观缺陷并进行热轧开坯,随后在退火炉中进行固溶处理(940°C, 2h)。对固溶处理后的

试样,进行一次冷轧变形和一次时效热处理,冷轧变形量为80%,时效温度为450°C、550°C、650°C,时效时间为3~5h。然后再进行二次冷轧和二次时效,二次冷轧变形量为50%,二次时效时间为3~5h,具体工艺路线如图1所示。

采用线切割机对加工所需试样。采用维氏硬度计在载荷0.5kgf、保持15s条件下测量试样硬度。采用Sigma2008A型涡流导电仪测量样品电导率。采用电子万能试验机按照GB/T228.1—2021《金属材料拉伸试验第1部分:室温试验方法》的标准测试对合金力学性能。

合金经研磨抛光后,使用腐蚀剂(2g固体氯化铁、3mL浓盐酸和50mL蒸馏水)对试样进行金相腐蚀,然后通过Leica金相显微镜观察金相。使用X射线衍射分析仪进行物相分析,扫描角度范围为20°~90°。使用扫描电子显微镜进行合金微观形貌观察,并利用能谱仪对试样微区成分分析。

表1 C19400合金成分(wt.%)

元素名称	Fe (%)	P (%)	Zn	Cu (%)
C19400	2.1~2.6	0.02~0.04	0.05%~0.2%	Bal

2 结果与讨论

2.1 固溶处理后合金组织性能

如图2(a)所示,经过940°C×2h固溶处理后,C19400合金组织形貌为等轴晶组织,并且在等轴晶内部和晶界处没有明显的第二相颗粒,这说明经过固溶处理后第二相较为充分的固溶到基体中。图2(b)为固溶后对应的XRD结果,发现其主要特征衍射峰为Cu基体,没有明显的第二相颗粒特征峰,这也说明固溶后基本为单相的铜基体。

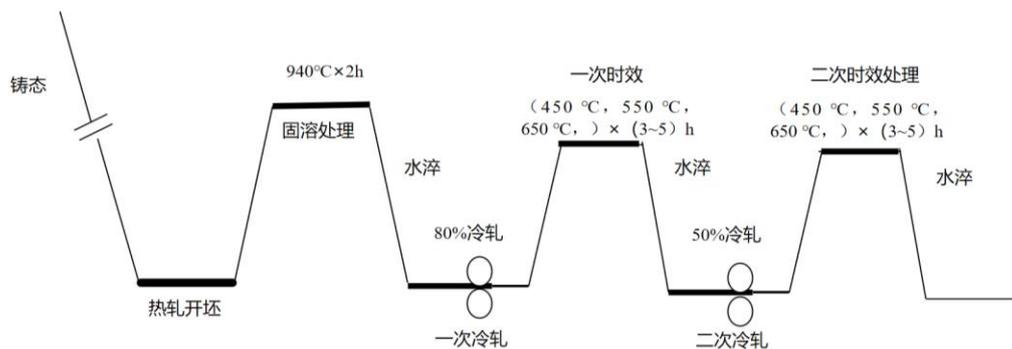


图1 合金热处理工艺示意图

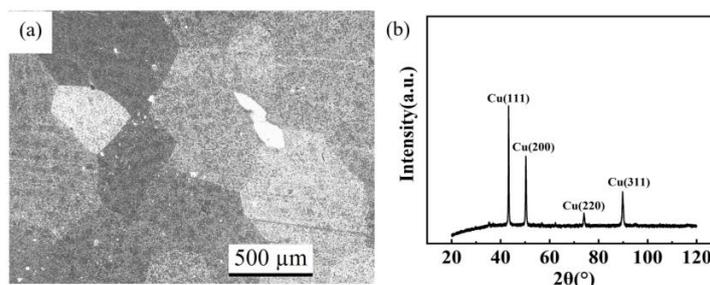


图2 940°C×2h固溶处理 (a) 金相组织; (b) XRD结果

2.2 多级形变热处理对合金的性能影响

2.2.1 冷轧与一次时效处理对 C19400 合金性能的影响

对固溶处理后的 C19400 合金进行 80% 冷轧变形和一次时效热处理。如图 3(a) 所示，在 450°C、550°C 和 650°C 三个温度条件下，硬度随时间的演变规律大体一致，均表现出先升高后降低的趋势。不同温度下的硬度峰值有所差异，其中在 550°C×3.5h 条件下的峰值硬度最高，约为 126.9HV；而在 450°C 和 650°C 条件下，峰值硬度分别为 119.12HV 和 119.63HV。图 3(b) 为相应的导电率结果。可见在上述三种温度下，随着时效时间延长，导电率均呈缓慢上升趋势，但在所选时间范围内增幅相对有限。在时效 5h 时，导电率最大值分别为 53.5%IACS (450°C)、54.7%IACS (550°C) 和 45.5%IACS (650°C)。综合硬度与导电率结果，可以确定各温度下的一次峰时效工艺为：450°C×3.5h、550°C×3.5h 以及 650°C×4h。

2.2.2 冷轧与一次时效处理后析出相形貌分析

图 4 为 C19400 合金在 450°C×3.5h 时效处理后的微观形貌、元素分布及 EDS 分析结果。如图 4(a) 所示，可以看出 C19400 合金在 450°C×3.5h 时效处理后存在大量弥散分布的细小析出相，析出相形貌为棒状或球形颗粒状，

沿晶内和晶界均有分布。如图 4(b)~4(d) 为对应颗粒相元素分布结果，结果表明，析出相主要由 Fe、P 元素组成。如图 4(e、f) 为对图 4(a) 中 A、B 两处典型析出物的 EDS 点分析结果，发现 Fe/P 的原子比接近 3:1，说明这些沉淀颗粒可能是 Fe₃P。

2.2.3 冷轧和二次时效处理对 C19400 合金性能的影响

在上文确定的一次冷轧及峰值时效工艺后，进行了二次冷轧和二次时效处理。图 5 为 C19400 合金经二次时效处理后的硬度及导电率结果。由图 5(a) 可见，不同温度下二次时效处理后合金硬度的演变规律基本一致，均在时效时间由 3h 延长至 4h 时逐渐升高，并在 4h 达到峰值硬度，分别为 150.1HV (450°C)、160.3HV (550°C) 和 112.3HV (650°C)；当时效时间延长至 5h 时，硬度出现轻微下降，但整体变化幅度较小。图 5(b) 为二次时效处理后合金的导电率结果，可以看出，随时效进程延长，各温度下导电率均呈缓慢上升趋势，在时效 4h 后增幅逐渐趋于平缓，对应导电率分别为 45.7%IACS (450°C)、53.1%IACS (550°C) 和 50.9%IACS (650°C)。综合硬度与导电率的测试结果，选取各温度下 4h 二次时效样品开展室温拉伸试验，以进一步评估并确定最优工艺参数。

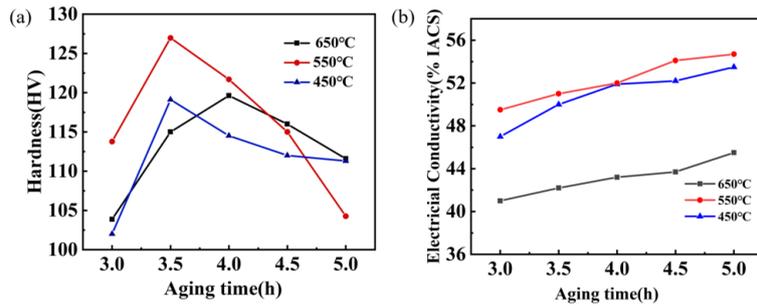


图 3 C19400 合金 80% 冷轧变形+一次时效处理 (a) 硬度; (b) 电导率

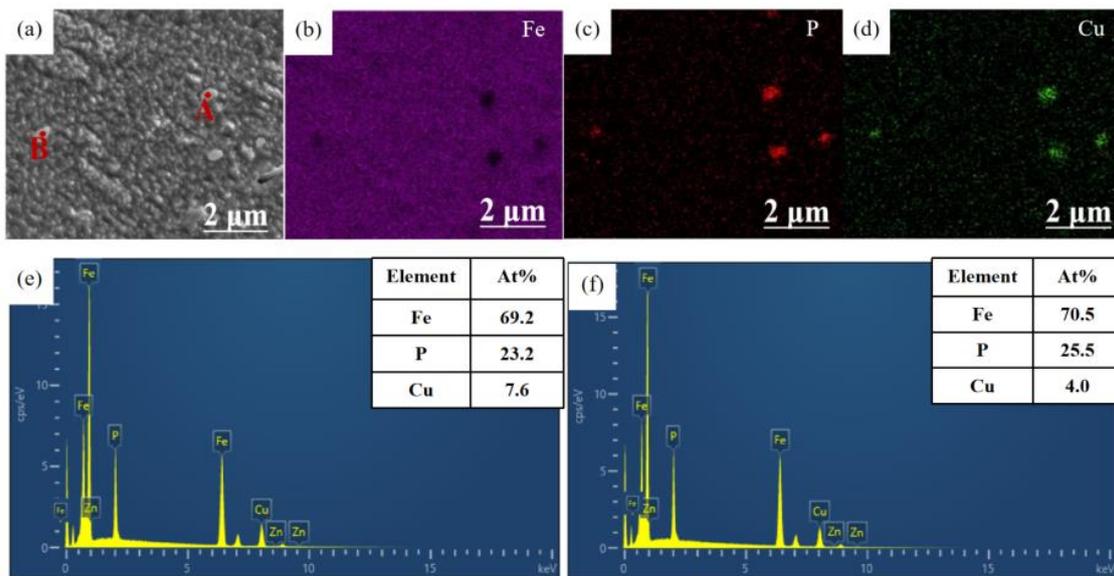


图 4 C19400 合金经过 450 °C×3.5 h 一次时效处理后 (a) SEM 形貌; (b) Fe; (c) P; (d) Cu; (e) A 位置 EDS; (f) B 位置 EDS

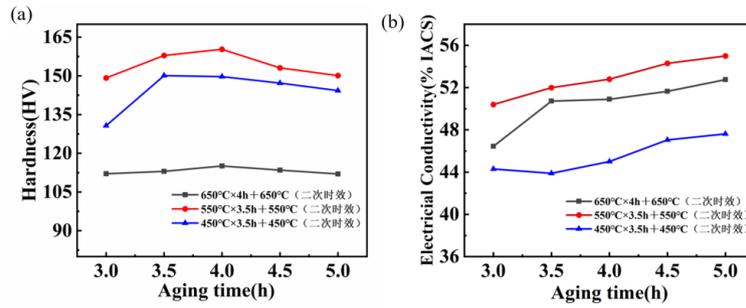


图5 C19400 合金经过不同二次时效处理后 (a) 硬度; (b) 导电率

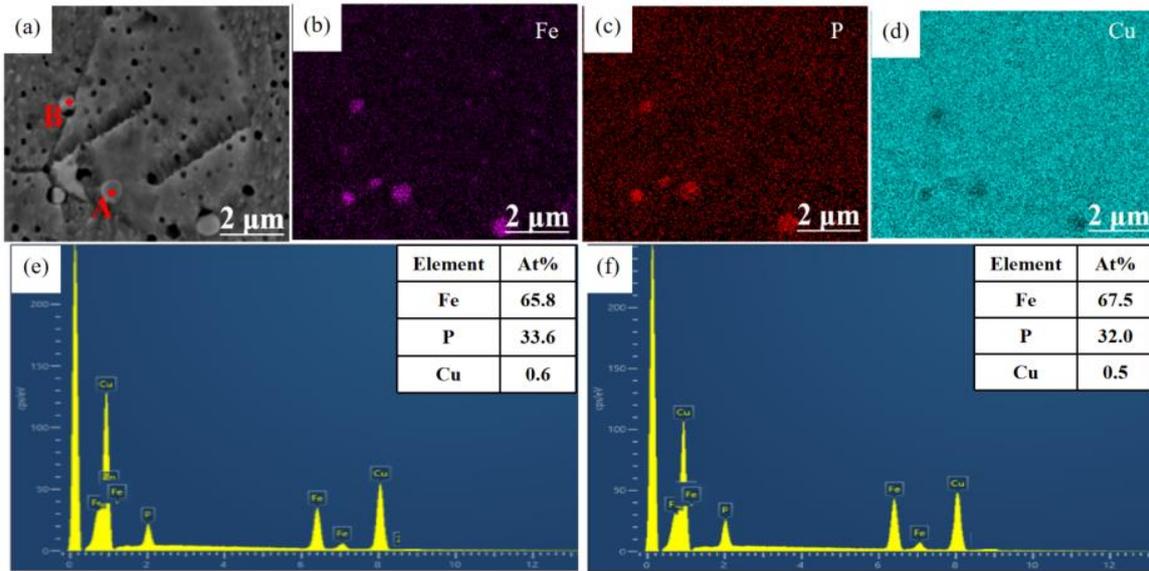


图7 C19400 合金经 550 °C×4h 二次时效处理 (a) SEM 形貌; (b) Fe; (c) P; (d) Cu; (e) A 位置 EDS; (f) B 位置 EDS

如图 6 为所示, 可以看出二次时效工艺为 550°C×4h 样品的屈服强度与抗拉强度均显著高于其余两组, 且具有相对较高的延伸率, 其力学性能为屈服强度 (248.5MPa), 抗拉强度 (398.8MPa), 延伸率 (25.5%)。综合导电率, 硬度和应力应变曲线结果优化出最佳的工艺路线为: 合金经 940°C×2h (固溶)+冷轧 80%+550°C×3.5h+冷轧 50%+550°C×4h, 可获得最佳综合性能: 维氏硬度 160.3 HV, 抗拉强度 362.7 MPa, 导电率 53.1% IACS, 伸长率 23.68%。

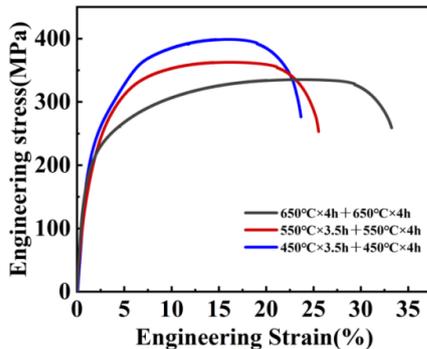


图6 C19400 合金经过不同二次时效处理后力学性能曲线

2.2.4 冷轧和二次时效处理后显微组织与断口形貌分析

图 7 为二次时效工艺 550°C×4h 条件下 C19400 合金试样析出相形貌及 EDS 分析结果。如图 7 (a) 所示: 析出相主要是球形颗粒。图 7 (b) ~7 (d) 为对应颗粒相元素分布结果, 说明二次时效处理后析出相任主要由 Fe、P 元素组成。对图 7 (a) 中 A、B 两处典型析出物的 EDS 点分析结果表明, Fe/P 的原子比接近 2 : 1, 这说明二次时效析出相主要是 Fe₂P。

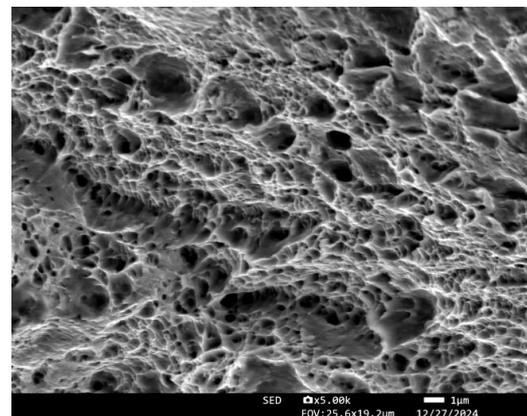


图8 Cu-Fe-P 合金断口 SEM 图

图8展示了合金经多级冷轧变形与二次时效处理后的拉伸断口形貌特征。断口形貌分析表明,该合金主要表现为典型的韧性断裂机制,其特征为断口表面均匀分布的大量等轴韧窝,反映出良好的延展性能^[15]。

3 结论

(1) C19400 合金经过 940°C×2h 固溶处理后,组织呈均匀的等轴晶形貌,晶内及晶界均未见明显第二相颗粒,表明第二相已较为充分固溶于铜基体。

(2) C19400 合金经 940°C×2h (固溶) + 冷轧 80%+550°C×3.5h+冷轧 50%+550°C×4h,可获得最佳综合性能:维氏硬度 160.3HV,抗拉强度 398.8MPa,导电率 53.1%IACS,伸长率 23.68%。

(3) C19400 合金经过多级形变热处理后获得了大量弥散分布的细小的球状 Fe₂P 和 Fe₃P 析出相颗粒,使合金在保持较高导电性的同时获得优异的力学性能

(4) C19400 合金经过多级形变热处理后断口形貌呈大量等轴韧窝特征,表明合金主要发生了韧性断裂。

基金项目:太原市“揭榜挂帅”项目:(2024TYJB0113);天津市科学基金(202401);中央引导地方科技发展资金项目:(YDZJSX2024C009)浙江省博士后基金(ZJ2024127)。

[参考文献]

[1]吕官丽,苏娟华,周延军,等.退火温度对 Cu-Fe-P 合金性能和第二相特征的影响[J].材料热处理学报,2021,42(9):90-97.

[2]杨春秀,郭富安,向朝建,等.时效态 Cu-Fe-P 合金组织和性能的研究[J].特种铸造及有色合金,2007(12):975-978.

[3]刘勇,陆德平,杨湘杰,等.热处理工艺对 Cu-Fe-P 合金显微硬度及导电率的影响[J].金属热处理,2004(5):35-37.

[4]Cui J G, Zhou R, Yang W D, et al. High strength, high conductivity and excellent softening resistance Cu-Ni-Fe-P alloy[J].Materials Science and Engineering A,2024(882):147278.

[5]Kim H G,Han S Z,Euh K,et al.Effects of C addition and thermo-mechanical treatments on microstructures and properties of Cu-Fe-P alloys[J].Materials Science and Engineering A,2011(530):652-658.

[6]戴姣燕,尹志民,宋练鹏,等.不同处理状态下 Cu-2.5Fe-0.03P 合金的组织与性能演变[J].中国有色金属学报,2009,19(11):1969-1975.

[7]郑济森,张峻嘉,唐天轶,等.形变热处理工艺对 Cu-Fe-P 合金组织与性能的影响[J].材料与冶金学报,2023,22(5):489-494.

[8]宋宇,杨婧钊,周延军,等.不同处理状态下 C19400 铜合金组织、织构和性能演变[J].特种铸造及有色合金,2022,42(9):1175-1181.

[9]Liu K M,Sheng X C, Li Q P, et al. Microstructure and Strengthening Model of Cu-Fe In-Situ Composites[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2020,30(6):1294-1303.

[10]Sun X L, Jie J C, Wang T M, et al. Effect of two-step cryorolling and aging on mechanical and electrical properties of a Cu-Cr-Ni-Si alloy for lead frames applications[J].Materials Science and Engineering: A, 2020, 809(2):140521.

[11]Qin L X, Zhou T, Jiang X Y, et al. Microstructure and properties of Cu-Ni-Co-Si-Cr-Mg alloy by multistage thermomechanical treatment[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2023,33(12):3739-3755.

[12]Xin Z, Jiang Y B, Wu Z X, et al. Effect of cryogenic rolling and multistage thermo-mechanical treatment on the microstructure and properties of the Cu-0.4Cr-0.39Zn-0.1Mg-0.07Zr alloy[J]. Materials Characterization,2024(207):113557.

[13]Zhu Y Q, Yu Q, Peng L J, et al. Microstructure and properties evolution of a Cu-Ni-P alloy with high strength and high conductivity during thermomechanical treatment[J].Materials Science and Engineering A,2024(893):146098.

[14]曹峰,董琦祎,廖开举,等.形变热处理对 Cu-0.7Fe-0.12P 合金组织和性能的影响[J].粉末冶金材料科学与工程,2015,20(3):464-469.

[15]李建国,黄瑞瑞,张倩,等.高熵合金的力学性能及变形行为研究进展[J].力学学报,2020,52(2):333-359.

作者简介:罗文远(1986.3—),毕业院校:中国计量学院,所学专业:测控技术与仪器,当前就职单位:太原晋西春雷铜业有限公司,职务:总经理,职称级别:高级工程师;*通讯作者:段庆阳(1981.5—),毕业院校:山西兵器工业职工大学,所学专业:机械自动化,当前就职单位:太原晋西春雷铜业有限公司,职务:科技部部长,职称级别:工程师。