Total 181	铜业工程	总第181期
No.3 2023	COPPER ENGINEERING	2023年第3期

引文格式:邓利鹏,黎超丰,章新立,刘峰,张青科,许赪,宋振纶. 冷轧变形对 CuNiCoSi 合金组织和性能的影响 [J]. 铜业工程,2023(3):46-54.

冷轧变形对CuNiCoSi合金组织和性能的影响

邓利鹏', 黎超丰², 章新立², 刘 峰³, 张青科¹, 许 赪¹, 宋振纶¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所,浙江宁波315201; 2. 宁波康强电子股份有限公司,浙江宁波315105; 3. 宁波兴业盛泰集团有限公司,浙江宁波315336)

摘要:为通过形变热处理进一步提高 CuNiCoSi 合金的力学性能,对去应力热处理后 1.0 mm 厚的 Cu-1.6Ni-1.2Co-0.6Si(质量比)合金带材分别 进行了不同变形量的冷轧、固溶、时效和进一步冷轧,研究了固溶前和时效后冷轧对合金组织和性能的影响。结果显示:固溶前的冷轧变形 量越大,固溶后晶粒组织越细,且这种晶粒组织可在时效后、时效+轻度冷轧后保留,从而提高合金强度,但韧化效果不明显。时效后冷轧 可进一步提高 CuNiCoSi 带材的强度,对电导率影响不大,但塑性明显降低。通过冷轧-短时固溶-时效-冷变形组合处理,预期可获得屈服强 度≥850 MPa、电导率≥40%IACS(国际退火铜标准)的 CuNiCoSi 合金带材。

关键词: CuNiCoSi合金; 冷轧; 变形强化; 硬度; 电导率

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2023.03.006

中图分类号: TF813; TF804.2 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2023)03-0046-09

1 引 言

CuNiCoSi合金是目前应用较为广泛的一种新型CuNiSi系高强高导铜合金^[1-2],经过常规的单级冷变形、固溶和时效处理后,其屈服强度可达到700~800 MPa,能够满足连接器、接插件、引线框架等构件的制造需求^[3-5]。然而,一些新型的电子设备元器件,如中央处理器(CPU)插槽等,对铜合金的强度要求更高,采用常规的固溶+时效处理方法已难以达到要求。一些研究发现,可通过优化形变热处理工艺促进析出相析出,提高Cu-Ni-Si系合金的强度和导电性^[6-8],但针对CuNiCoSi合金的研究报道并不多见。

为此,本文以1.0 mm厚的CuNiCoSi板带为初 始样品,分别对其进行冷轧、固溶、时效和最终冷 轧,其中固溶前的冷轧会影响再结晶后的晶粒尺 寸,从而影响合金的力学性能,时效后的冷轧可进 一步提高合金强度。而后,表征了加工过程中 CuNiCoSi合金的晶粒组织、拉伸性能、断裂行为、 强度和导电性等,分析其演化行为及冷轧变形的 影响,希望为优化加工工艺、进一步提升CuNiCoSi 合金的性能提供一些依据。

2 实 验

2.1 材料制备

实验所用的合金为 Cu-1.6Ni-1.2Co-0.6Si 合金 (质量比,名义成分),实测成分与之非常接近,经 过熔炼、浇铸、均匀化热处理、粗轧、热轧、冷轧 等工序,厚度轧至 1.0 mm,在 540 °C 退火 15 min, 而后分为两组进行相同流程、不同具体参数的加 工处理。如表1所示,其中,1*~4*为第1组,5*~8* 为第2组。第一组冷轧至 0.272 mm,然后进行固 溶、时效处理,最后冷轧至 0.25 mm;第二组冷轧 至 0.19 mm,固溶、时效处理后进一步冷轧至 0.15 mm。 在各加工阶段分别取样,分析合金在轧制和热处 理过程中的晶粒组织和性能演化行为及冷轧的 影响。

2.2 晶粒组织电子背散射衍射(EBSD)表征

将合金板带中间部分切割成10 mm×10 mm的 小片, 热镶嵌制样, 露出垂直于轧向的侧面, 进行 机械打磨、抛光, 而后用离子研磨抛光仪(Leica EM TIC 3X)处理降低表面内应力。电子背散射衍 射(EBSD)测试是在配备有EBSD探头(Oxford Symmetry)的场发射扫描电镜(SEM, FEI Verios G4 UC)

收椅口期:	2023-04-17; 1951日朔: 2023-05-19
基金项目:	宁波市重点研发计划项目(2021Z118, 2021Z049)资助
作者简介:	邓利鹏(1996—),男,浙江建德人,硕士,研究方向:金属材料成形加工,E-mail:denglipeng@nimte.ac.cn;通信作者:
	张青科,研究员,E-mail,zhangqingke@nimte.ac.cn

121	1+11 200 5	- 加州与及及建工乙		
Table	1 Speci	men number and treatment processes		
编号		办理专注		

主1 米口炉口工队四十世

编号	处理方法
1#	1.0 mm冷轧至0.272 mm
2#	1 [#] 样品+1000 ℃ 固溶 30 s
3*	2 [#] 样品+500 ℃时效2 h
4#	3*样品+冷轧至0.25 mm
5*	1.0 mm冷轧至0.19 mm
6*	5 [#] 样品+1000 °C 固溶 30 s
7#	6 [#] 样品+500 ℃时效2 h
8#	7 [#] 样品+冷轧至0.15 mm

中进行,使用HKL Channel 5软件分析数据。

2.3 力学与导电性能测试

从板带样上切下骨棒状拉伸试样,对其边缘进行打磨,去除切割痕迹。试样总长为100 mm, 宽为10 mm,其中标距段长为45 mm,宽为5 mm, 过渡圆角半径为12.5 mm。在电子万能试验机 (MTS/E45.105)上拉伸,横梁移动速率为1.0 mm/min, 断后使用扫描电镜(SEM, Sirion 200)观察断口。

硬度试样与组织观察试样相同,在室温下使 用维氏硬度仪(HVS-1000)测量硬度,所用载荷 2N,保持时间15s,每组7个点,去除最高值最低 值,剩下5个点的硬度取平均值作为合金的硬度 值。电导率使用涡流电导仪(Sigma 2008B)测试, 样品尺寸为20mm×20mm,每个状态测7个样 品,去除一个最高值一个最低值,剩下的5个样品 的测试结果取平均值作为电导率值。

3 结果与讨论

3.1 合金晶粒组织

图1是合金截面的晶粒取向分布图。可以看 出,1"和5"样品是由1.0 mm分别轧至0.272 mm和 0.19 mm的冷轧态样品,如图1(a,e)所示,可见其 晶粒尺寸较为细小,且垂直于轧制方向的一些晶 粒被压扁,一些白色区域是轧制缺陷导致的,未能 识别。由于两组样品的轧制变形量差别不大,其 晶粒尺寸差别较小。然而,时效后的2"和6"样品 [图1(b,f)],通过比较可见0.19 mm厚的样品晶粒 组织明显更细一些,原因是固溶过程中发生了再 结晶,而在相同的再结晶条件下,铜合金应变能越 大,晶粒组织越细^[9-10]。当时效温度远低于固溶温 度,固溶后形成的再结晶晶粒在时效过程中可基 本保持热稳定^[11],时效后的晶粒尺寸通常变化不 大,参见图1(c,g)。时效后进一步冷轧变形后, 晶粒又有一定程度的压扁,与图1(d,h)所示的4[#] 和8[#]样品进行比较可发现:两者塑性变形程度明显 不同,4[#]样品仍能维持接近等轴晶的再结晶晶粒形 貌,8[#]样品的再结晶组织特征则开始不明显,但其 晶粒尺寸变化不大。

选用与图1相对应的样品进行EBSD测试,图 2为衍射花样(菊池线)质量衬度图。晶内缺陷(主 要是位错)的密度是影响衍射花样中菊池线清晰程 度的主要因素, 菊池线的清晰度随缺陷密度的增 大而下降, 菊池线模糊则表明分析点区域的晶体 存在较大的应变。因此,可根据衍射花样的质量 图定性评价应变的大小。由于1*和5*样品为初始 的冷轧样品,内应力较高,因此其花样质量较差, 存在大量的深色模糊区,如图2(a, e)所示,且有 较多的未解析点。其中,冷轧变形量更大的5*样品 花样质量更差一些,并表现出比图1中更明显的织 构特征。经固溶处理后,发生再结晶,从图2(b,f) 所示的图像可见内部位错及织构基本被消除,不 再有内应力,衍射花样质量显著提高。3*和7*样品 为时效处理后的样品,由于时效过程中析出纳米 尺寸的强化相,在此过程中会产生一定的内应力, 因此花样质量有所下降,但总体上变化不大,如图 2(c,g)所示。再次经过冷轧处理后,引入新的内 应力,衍射花样质量明显下降[图2(d,h)]。由于 4*样品冷轧变形量较小,其花样质量仍较高,晶界 清晰可辨,而轧制变形量较大的8*样品则明显出现 大量的高内应力区。总体上衍射花样质量衬度图 与晶粒组织取向图符合度较好,且随加工处理特 别是冷轧变形的增大出现明显的变化,可显示冷 变形导致的缺陷密度,可用于评价合金的内部变 形程度。

3.2 强度及断裂行为

图 3 为两组样品的拉伸屈服强度和抗拉强度 统计图,将两组数据放在同一图中进行比较可以 发现:初始的冷轧态样品具有较高的强度,其强化 机制主要是变形强化,且冷轧变形量较大的5*样品 屈服强度和抗拉强度均高于冷轧变形量较小的1* 样品。进行固溶处理后,合金的强度明显下降,主 要原因是再结晶导致冷轧变形强化被消除,同时



图 1 不同加工状态下 CuNiCoSi 合金试样的晶粒取向分布图 (a) 1[#]样品;(b) 2[#]样品;(c) 3[#]样品;(d) 4[#]样品;(e) 5[#]样品;(f) 6[#]样品;(g) 7[#]样品;(h) 8[#]样品 Fig.1 Grain orientation distribution of CuNiCoSi alloy specimens after different processing (a) Sample 1[#];(b) Sample 2[#];(c) Sample 3[#];(d) Sample 4[#];(e) Sample 5[#];(f) Sample 6[#];(g) Sample 7[#];(h) Sample 8[#]

析出物的分解也导致析出强化基本被消除。虽然 此时固溶强化有所增加,但由于合金元素含量较 低,且固溶强化的效果远低于析出强化和变形强 化,而固溶强化增加程度远不能弥补前面两种强 化效果的下降,最终合金的强度显著下降。此时, 6*样品由于再结晶后晶粒组织较细,其强度略高于 2*样品。

经过时效处理后,两组样品的屈服强度和抗

拉强度显著上升,且差异不大,此时合金以析出强 化为主,因此晶粒尺寸差异对强度影响相对较小。 时效后再次经过冷轧变形后,由于8*样品的冷轧变 形量(21%)远高于4*样品(8.1%),其屈服强度、抗 拉强度也明显高于4*样品,但较大的冷变形显然会 降低延伸率。

图4为两组试样的拉伸工程应力-应变曲线图。 可以看出,对于同一组样品,冷轧态时由于冷轧变



图 2 不同加工状态下 CuNiCoSi 试样的衍射花样质量衬度图 (a) 1^{*}样品;(b) 2^{*}样品;(c) 3^{*}样品;(d) 4^{*}样品;(e) 5^{*}样品;(f) 6^{*}样品;(g) 7^{*}样品;(h) 8^{*}样品 Fig. 2 Diffraction pattern quality contrast maps of CuNiCoSi alloy specimens after different processing (a) Sample 1^{*};(b) Sample 2^{*};(c) Sample 3^{*};(d) Sample 4^{*};(e) Sample 5^{*};(f) Sample 6^{*};(g) Sample 7^{*};(h) Sample 8^{*}

形量很高,在80%左右,因而其强度较高,但延伸 率很低,在5%以下。固溶后强度大大下降,延伸 率显著上升。时效后由于析出强化的作用,强度 显著上升,延伸率有所下降,但远高于冷轧态的试 样,表明析出强化对韧性的不利影响低于变形强 化。对时效后的样品进一步冷轧,屈服强度可明 显上升,抗拉强度的上升相对较小。

对两组样品进行横向比较,可以发现固溶前

的冷轧变形有助于提高固溶和时效后的强度,但 并不能同时提升延伸率;时效后的冷变形能直接 增强变形强化效果,其对屈服强度的提高很明显, 但冷轧变形较小时对抗拉强度的影响较小,原因 是此时合金材料在屈服后仍能发生变形强化,其 机制与轧制强化的机制相同^[12-13],因而抗拉强度会 明显高于屈服强度,接近轻度冷轧的试样。而对 于时效后冷轧变形量较大的样品,其冷轧塑性变



Total 181

Fig.3 Yield strength and tensile strength of two groups of samples

形已超过在拉伸条件下所能达到的最大塑性变形,因而其屈服强度很高,接近900 MPa,但此时几乎不能再发生塑性变形。

第一组试样的拉伸断口形貌如图5所示,图中 每2张为一组,左侧为宏观形貌,右侧为微观形 貌。从图5(a,b)中可见,1*样品冷轧态试样仍有 较高的断面收速率,且微观断口上可见韧窝,说明 虽然发生了显著的变形强化,但仍有一定的塑性。 经过固溶后的2*样品断面收缩率明显上升,最终断 裂区的宽度很小,微观上韧窝尺寸明显增加,说明 具有良好的塑性,如图5(c,d)所示。图5(e,f)为 时效后3*样品的断口形貌,此时强度上升,塑性下 降但仍高于冷轧态样品,微观断口表面的韧断特 征也更明显,韧窝尺寸相对于冷轧态样品更大。 进一步冷轧后,韧性进一步下降,宏观上断面收缩 率很低,微观上只能看到很小尺寸的韧窝,与韧性 的下降相一致,如图5(g,h)所示。



Fig.4 Diffraction pattern quality contrast maps of CuNiCoSi alloy specimens after different processing

(a) Samples 1[#]~4[#]; (b) Samples 5[#]~8[#]

第二组试样由于形变热处理过程和第一组样 品相似,总体上断口形貌的演化规律也相似,如 图6所示,表现为固溶后韧性显著增加,时效后则 明显下降,进一步冷轧后再次下降,主要差异表现 在8*样品的塑性大大下降,几乎未见断面收缩,说 明时效后冷轧变形量过大时会导致塑性变差。如 用于制备引线框架、接插件等需要弯折的产品,需 要注意控制时效后的冷轧变形量,避免塑性的过 度降低而导致弯折时断裂。

3.3 电导率和显微硬度

图7是两组试样的电导率, 轧制与热处理过程

中两种试样电导率的演变规律基本相同。可以发现,初始样品经过不同变形量的冷轧处理之后电导率基本相同,约为65%IACS(国际退火铜标准),相对较高。此时,合金元素以大颗粒的析出相存在,铜基体基本为纯铜,因此电导率相对较高。虽然冷轧会引入缺陷而降低电导率,但在冷轧变形差异不太大时这种影响的差异也不太显著^[9,14],且其影响远低于固溶元素的影响。经过高温固溶处理之后,溶质原子基本上完全进入基体,导致晶格畸变,电导率大大降低,且有一定的差异,因为此时2*和6*样品仅有晶界密度不同。时效之后电导



图 5 第一组试样的拉伸断口不同放大倍数 SEM 图像 (a, b) 1^{*}样品; (c, d) 2^{*}样品; (e, f) 3^{*}样品; (g, h) 4^{*}样品 Fig.5 SEM images of tensile fracture surfaces of the first group of specimens with different magnification (a, b) Sample 1^{*}; (c, d) Sample 2^{*}; (e, f) Sample 3^{*}; (g, h) Sample 4^{*}

率在很大程度上恢复,进一步冷轧后电导率基本 不变。总体上冷轧会轻度降低电导率,固溶前的 冷轧会增加时效后晶界密度而使电导率有所降 低,而时效后的冷轧会引入更高密度的位错而降 低电导率。固溶前的冷轧变形量越大,时效后电 导率越低,但时效后冷轧对电导率影响不大。

两组试样的显微硬度如图8所示,其演变规律 与强度类似,固溶后硬度大幅下降,时效后硬度显 著增加,冷轧变形可提高硬度,冷轧变形量越大硬 度越高。因此,合金的显微硬度可作为评估合金 强度的简单替代方法。

3.4 讨论

对于 CuNiCoSi 合金乃至其他类别的 Cu 基高强

高导铜合金,再结晶一般发生在固溶处理时,固溶 前合金材料内部的应变能是决定固溶后再结晶晶 粒尺寸的内在因素^[15-16]。根据前面的研究结果可 知,在相同固溶热处理条件下,固溶前的应变能即 冷轧变形量越大,固溶后晶粒组织越细,相应地细 晶强化效果越强;固溶过程中合金晶粒会快速长 大^[5],需严格控制固溶时间避免晶粒过度长大。后 续制造过程中如不进行大变形量的冷变形及再结 晶热处理,这种晶粒组织和尺寸特征可以保留,并 始终发生细晶强化效果。在固溶、时效后,合金已 经达到了高强高导状态,但合金处于完全退火状 态,内部位错密度很低,变形强化基本被消除,此 时通过冷变形引入适当密度的位错可显著提高合



图 6 第二组试样的拉伸断口不同放大倍数 SEM 图像 (a, b) 5[#]样品;(c, d) 6[#]样品;(e, f) 7[#]样品;(g, h) 8[#]样品 Fig.6 SEM images of tensile fracture surfaces of the second group of specimens (a, b) Sample 5[#];(c, d) Sample 6[#];(e, f) Sample 7[#];(g, h) Sample 8[#]



Fig.7 Electrical conductivity of two groups of samples



金的屈服强度与抗拉强度^[17-18],但需要注意塑性的 降低,避免变形量过大而导致严重的脆化。

4 结 论

本文对退火态的 CuNiCoSi 合金板带进行了冷 轧+固溶+时效+最终冷轧处理,研究了固溶前和时 效后的冷轧变形对晶粒组织、拉伸行为、显微硬度 和导电性的影响,主要结论如下:

(1)固溶前 CuNiCoSi 合金的冷轧变形量越大, 固溶后的晶粒组织越细小,且这种晶粒组织在时 效后、时效+轻度冷轧后可以保留,从而提高合金 强度,但细晶韧化的效果不明显。

(2)时效后可通过冷轧进一步提高CuNiCoSi合金板带的屈服强度与抗拉强度,对电导率影响不大,但在冷轧变形量超过拉伸条件下延伸率时,合金板带的塑性会大大降低。

(3)通过冷变形-短时高温固溶-恒温时效-冷变 形组合处理,预期可获得屈服强度超过850 MPa、 电导率超过40%IACS的Cu-1.6Ni-1.2Co-0.6Si(质量 比)合金板带,满足高强度要求。

参考文献:

- [1] 董鑫,曹立军,阮金琦,邓立勋,黄伟.高性能Cu-Ni-Co-Si引线框架材料研究进展[J]. 兵器材料科学 与工程,2022,45(6):163.
- [2] 彭丽军,马吉苗,刘兴宇,刘峰,黄国杰,洪松柏, 解浩峰,刘冬梅.不同处理工艺对Cu-Ni-Co-Si合金 组织与性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2019, 48(6):1969.
- [3] WANG Z, LI J, FAN Z Z, ZHANG Y, HUI S X, PENG L J, HUANG G J, XIE H F, MI X J. Effects of Co addition on the microstructure and properties of elastic Cu-Ni-Si based alloys for electrical connectors [J]. Materials, 2021, 14(8): 1996.
- [4] IZAWA K, OZAWA A, KITA K, WATANABE C C, MONZEN R. Influence of Co on strength and microstructure of Cu-Ni-Co-Si alloy [J]. Journal of the Society of Materials Science, 2014, 63(5): 401.
- [5] DENG L P, CHEN T, YANG J, LIU F, ZHANG Q K, ZHENG Z S, XU C, SONG Z L. Evolutions in precipi-

tates, microstructure and properties of cold-worked Cu-NiCoSi alloy during short-time solid solution [J]. Materials Today Communications, 2022, 30: 103150.

- [6] 侯绿林, 尹振兴, 甘春雷, 周楠, 王顺成. 引线框架 用 Cu-Ni-Si 合金及其制备加工工艺的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2020, 14: 59.
- [7] LI J, HUANG G J, MI X J, PENG L J, XIE H F, KANG Y L. Effect of Ni/Si mass ratio and thermomechanical treatment on the microstructure and properties of Cu-Ni-Si alloys [J]. Materials, 2019, 12: 2076.
- [8] 王长胜, 付华栋, 张洪涛, 谢建新. 冷轧变形对高性 能Cu-Ni-Si 合金组织性能与析出行为的影响[J]. 金 属学报, 2023, 59(5): 585.
- [9] 王俊峰, 贾淑果, 陈少华, 宋克兴, 谢秋风, 刘平. 变 形量对 Cu-Ni-Si 合金再结晶行为的影响[J]. 河南科 技大学学报(自然科学版), 2012, 33(1): 5.
- [10] 李宁, 陈志宝, 李琛. BFe10-1-1 铜合金动态再结晶 及组织演变[J]. 热加工工艺, 2017, 46(4): 72.
- [11] 刘羽飞,胡斐斐,赵久辉. C5210合金生产工艺对组 织和性能的影响[J].铜业工程,2022(3):14.
- [12] 于晗. 热处理工艺对高强高导铜合金组织级性能的 影响[J]. 材料科学与工艺, 2020, 28(5): 31.
- [13] 周伟,张凌峰,熊毅,刘玉亮,任凤章.大变形高纯 Al-4%Cu合金性能与微观结构分析[J]. 塑性工程学 报,2018,25(5):291.
- [14] 刘克明,李小龙,金莹,盛晓春,郭炜,赫广雨,韩宁 乐,周海涛.形变热处理对引线框架用铜合金组织 与性能的影响[J].南昌工程学院学报,2020,39 (4):49.
- [15] 曹光明, 王志国, 李成刚, 贾飞, 张元祥. 基于热轧 流程下 Cu-Ni-Si 合金组织和性能演变规律[J]. 中国 有色金属学报, 2018, 28(10): 2024.
- [16] 张龙,汪明朴,贾延琳,陈畅,董琦祎,易将. 热处理 工艺对Cu-Ni-Si合金组织与性能的影响[J]. 粉末冶 金材料科学与工程, 2014, 19(6): 928.
- [17] 张英, 刘焱, 陈建永. Cu-Ni-Si 合金时效处理过程中 产品性能影响因素研究[J]. 铜业工程, 2022 (3):
 10.
- [18] 李伟,刘平,马凤仓,刘心宽,陈小红,张毅.时效与
 冷变形对Cu-Ni-Si合金微观组织和性能的影响[J].
 稀有金属,2011,35(3):330.

Microstructure and Properties of CuNiCoSi Alloy with Cold Rolling

DENG Lipeng¹, LI Chaofeng², ZHANG Xinli², LIU Feng³, ZHANG Qingke¹, XU Cheng¹, SONG Zhenlun¹

Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;
 Ningbo Kangqiang Electronics Co., Ltd., Ningbo 315105, China; 3. Ningbo Xingye Shengtai Group Co., Ltd., Ningbo 315336, China)

Abstract: To further improve the mechanical properties of CuNiCoSi alloy through deformation combined with heat treatment, an annealed Cu-1.6Ni-1.2Co-0.6Si (mass ratio) alloy strip of 1 mm thick was processed with the steps of cold-rolling of different ratios, solution treatment, aging and further cold-rolling in this study. The effects of cold rolling before the solution treatment and after the aging on microstructure and properties of the alloy strip were studied. The results showed that the higher cold rolling ratio before the solution, the finer grain after solution, and this grain structure could be retained after aging and further slight cold rolling, which improved the strength of the alloy, while its toughening effect was not significant. The cold rolling after aging could further improve the strength of Cu-NiCoSi alloy strip, with little effect on the electrical conductivity, while plasticity of the alloy would be greatly reduced. By combining cold rolling, short-term solid solution, aging and final cold deformation, it was expected to obtain CuNiCoSi alloy strip with a yield strength \geq 850 MPa and a conductivity \geq 40%IACS (International Annealed Copper Standard).

Key words: CuNiCoSi alloy; cold rolling; deformation strengthening; hardness; conductivity

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2023.03.006