

Fe 和 C 元素对铜合金组织结构及力学性能的影响

刘杰慧^a, 鲜勇^a, 刘政^b, 杨超^a, 丁义超^a, 肖杰^a

(成都工业学院 a. 材料与环境工程学院, b. 大学科技园, 成都 611730)

摘要: **目的** 增强铜合金的强度、硬度, 拓展该合金的应用范围。**方法** 在铜粉中添加不同比例共析成分的铁粉和石墨粉, 利用真空热压烧结法, 制备 Cu-Fe-C 合金。**结果** 热压烧结可以原位生成渗碳体; 随着铁粉、石墨粉添加量的增加, 铜基体的硬度持续增加, Cu-Fe-C 合金的抗拉强度先上升后下降; 当铁粉和石墨粉的质量分数为 5% 时, 抗拉强度由 197 MPa 增大至 281 MPa, 提升了 43%。**结论** 强度和硬度的升高是第二相引起的晶粒细化和第二相强化所致, 强度先升后降的原因是随着石墨粉的增加, 石墨粉聚集区逐渐增多, 割裂了铜基体。

关键词: 热压烧结; Cu-Fe-C 合金; 微观组织; 力学性能

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2021.05.018

中图分类号: TG146.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2021)05-0141-06

Effects of Fe and C on the Structure and Mechanical Properties of Copper Alloys

LIU Jie-hui^a, XIAN Yong^a, LIU Zheng^b, YANG Chao^a, DING Yi-chao^a, XIAO Jie^a

(a. School of Materials and Environmental Engineering, b. University Science Park,
Chengdu Technological University, Chengdu 611730, China)

ABSTRACT: This paper aims to enhance the strong hardness of the copper alloy and expand the application range of the alloy. Cu-Fe-C alloy was prepared by adding iron powder and graphite powder with different proportions of eutectoid composition to copper powder, and using vacuum hot pressing sintering method. The effect of the addition of iron powder and graphite powder on the microstructure and mechanical properties of Cu-Fe-C alloy was studied. The results show that hot press sintering can generate cementite in situ; with the increase of iron powder and graphite powder addition, the hardness of the copper matrix continues to increase, but the tensile strength of Cu-Fe-C alloy first increases and then decreases; when the powder and graphite powder are added at 5% (mass fraction, the same below), the tensile strength increases from 197 MPa to 281 MPa, an increase of 43%. The increase of the strong hardness is caused by the second phase to refine the crystal refinement and the second phase strengthening, and the reason for the first increase and then decrease of the strength is that with the increase of graphite powder, the graphite powder accumulation area gradually increases, which splits the copper matrix.

KEY WORDS: hot press sintering; Cu-Fe-C alloy; microstructure; mechanical properties

金属铜具有优良的电学、热学性能以及较低的强度、硬度。为了拓展其应用, 需要对铜进行强化。目前, 用作强化的增强相主要有 SiC, Al₂O₃ 等陶瓷相以及 Cr, Ag, Nb 等典型金属相^[1-4]。这些原材料或

资源匮乏, 或成本较高, 或制备工艺复杂, 限制了此类高强高导铜合金的广泛应用。相对而言, Fe 元素具有比其他合金元素更低的成本, 因此 Cu-Fe 系合金近年备受关注^[5-7]。由于纯铁的强度、硬度不高, 对

收稿日期: 2021-06-21

基金项目: 四川省科技厅项目 (2018JY0278)

作者简介: 刘杰慧 (1983—), 女, 讲师, 主要研究方向为金属材料成形与热处理。

铜的增强作用十分有限,因此,纯铁通常需要添加碳元素,以提升强度。近年来,刘秋香等^[8]和 Lu 等^[9]在纯铜、工业纯铁中添加不同比例的 Fe-5C 中间合金,采用真空熔炼法制备了不同含碳量(0, 0.05%, 0.2%, 0.7%, 质量分数)的 Cu-14Fe-C 合金,并研究了 C 对铜合金组织的影响;郭炜等^[10]和 Guo 等^[11]还按上述制备方法系统地研究了 Cu-14Fe-C 合金(不同含碳量)的拉拔及退火后的组织与性能。

结合铁碳二元相图,共析成分(在铁碳二元合金中,当碳的质量分数为 0.8%,铁的质量分数为 99.2% 时为共析成分,即铁碳质量比为 124:1)得到珠光体时,材料的综合性能最佳。当 Cu-14Fe-C 合金中的含碳量(质量分数)分别为 0.05%, 0.2%, 0.7% 时,相当于铁碳二元合金中,碳的质量分数分别约为 0.35%, 1.4%, 4.9%。文献[8—11]主要采用真空熔炼法研究了亚共析成分、过共析成分和过共晶成分的铁碳合金对铜合金组织和性能的影响;在铜基体中添加共析成分的铁碳合金尚未有系统研究。目前,多采用真空熔炼法制备 Cu-Fe-C 合金,其他制备方法少见报道。

文中采用真空热压烧结法,重点研究共析成分的 Fe, C 元素对铜合金组织结构和力学性能的影响。为此,笔者在铜粉中添加不同质量分数共析成分的铁粉和石墨粉(如表 1 所示,铁碳质量比固定为 124:1),采用真空热压烧结的方法合成 Cu-Fe-C 合金。通过抗拉强度、硬度测试,对比研究共析成分的铁粉、石墨粉对 Cu-Fe-C 合金抗拉强度和硬度的影响,并通过金相分析、扫描电镜、X 射线衍射、能谱分析等表征手段研究材料的成分、微观组织结构与性能之间的关系。

1 试验

主要设备: XQM-4KL 行星球磨机, VHP140/25-2300 真空热压烧结炉, 石墨模具($\Phi 60$ mm \times 140 mm), 光学显微镜(BX53, Olympus), TD-3500 X 射线衍射仪, Delphi CLEM 扫描电镜, WDW-20 电子万能试验机, HV-1000A 维氏硬度计, 天平等。

主要原料: 气雾化铜粉(纯度为 99.99%, 平均粒度为 30 μ m), 石墨粉(纯度为 99.95%, 粒度为 150 μ m), Fe 粉(纯度为 99.95%, 粒度为 74 μ m), 无水乙醇。原料主要化学成分见表 1, 铁粉、石墨粉的质量配比为共析成分(即 2[#], 3[#], 4[#]组中, 铁碳质量比固定为 124:1), 其总质量分数分别占合金材料的 0, 5%, 10%, 15%, 具体添加量见表 1。

将表 1 中 4 种质量配比的原材料分别放入不同不锈钢球磨罐中, 球料比均为 3:1。添加无水乙醇进行湿球磨, 设定转速为 280 r/min, 球磨时间为 12 h。

表 1 试验方案

Tab.1 Experimental scheme

试样	(Fe+C) 质量分数/%	添加量/g		
		Fe	C	Cu
1 [#]	0	0	0	150
2 [#]	5	7.44	0.06	142.5
3 [#]	10	14.88	0.12	135
4 [#]	15	22.32	0.18	127.5

将得到的浆料在 400 $^{\circ}$ C 的氢气中干燥还原, 最后放入石墨模具中进行热压烧结。参考文献[12]中的烧结参数: 烧结压力为 20 MPa, 烧结真空度为 0.1 Pa, 升温速率为 10 $^{\circ}$ C/min, 烧结温度为 950 $^{\circ}$ C。为防止晶粒粗大, 设计保温时间为 30 min。

将烧结后的样品制成 3 件拉伸试样(标距尺寸: 厚为 1 mm, 宽为 3 mm, 长为 13 mm), 并在电子万能试验机上测量抗拉强度, 并采用维氏硬度计测量铜基体和第二相的硬度。利用 X 射线衍射做物相分析; 将体积分数为 4% 的硝酸酒精溶液和氯化铁盐酸溶液(5 g 的氯化铁、50 mL 盐酸和 100 mL 水)作为侵蚀剂, 分别观察铁及铁合金的组织 and 铜晶粒的变化情况; 用扫描电镜及能谱仪观察、分析样品的微观组织和成分。

2 结果与讨论

图 1 为添加不同铁粉、石墨粉含量时, Cu-Fe-C 合金的抗拉强度和维氏硬度的变化情况。由图 1 可知, 纯铜粉经热压烧结后, 抗拉强度为 197 MPa。随着铁粉、石墨粉的增加, Cu-Fe-C 合金的强度先增大后减小。当铁粉、石墨粉的质量分数为 5% 时, Cu-Fe-C 合金的强度达到了最高值, 为 281.6 MPa, 与未加铁粉、石墨粉的试样相比, 抗拉强度增加了 43%。铜基体的硬度随着铁粉、石墨粉的增加持续增加, 当铁粉、石墨粉质量分数为 15% 时, 最高硬度为 HV74.94; 与未加铁粉、石墨粉的试样相比, 铜基体的硬度增加了 45%。为分析铜基复合材料硬度和强度的变化原因, 进一步对样本进行了金相组织观察。

图 2 为添加不同铁粉、石墨粉含量时, Cu-Fe-C 合金样品经氯化铁盐酸溶液腐蚀后的金相组织。由图 2a 可知, 纯铜的组织接近铸态, 晶粒最为粗大, 粒径为 50~200 μ m, 这说明纯铜经 950 $^{\circ}$ C 烧结后, 组织发生完全再结晶并最终形成了粗大组织。当加入铁粉和石墨粉后, 组织中出现了第二相。第二相的尺寸大小不一, 较大尺寸的呈不规则长块状, 长约 20~30 μ m, 宽约为 3~5 μ m; 较小的则呈现颗粒状。随着铁粉、石墨粉含量的增加, 逐渐出现了越来越多的黑色第二相, 第二相的分布也越来越均匀。

由图 2b—c 可知, 在黑色第二相组织周围的铜晶

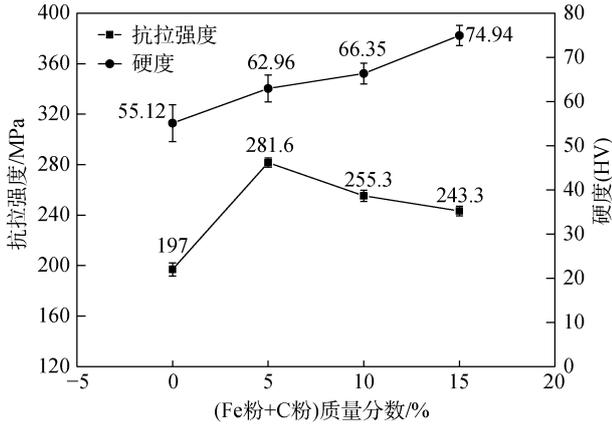


图 1 试样的力学性能
Fig.1 Mechanical properties of samples

粒更为细小，尤其是在黑色长块状第二相附近，铜晶粒得到了明显细化。这是因为在热压烧结过程中，第二相能钉扎铜晶粒的晶界，从而阻碍铜基体晶粒的形核与长大。由于第二相比较少，对铜基体晶粒的形核与长大的阻碍有限，因此晶粒细化呈现区域性。随着铁粉、石墨粉的添加量逐渐增多，第二相逐渐增加，且分布更为均匀，对晶粒形核和长大的阻碍作用变大，最终导致铜基体的晶粒均匀细小，见图 2d。综上所述，铁粉、石墨粉的加入可以细化铜基体的晶粒，从而在整体上提高了铜基复合材料的抗拉强度和硬度，尤其是铜基体的硬度，晶粒越细小，其硬度就越高。随着铁粉、石墨粉总量的增加，抗拉强度先增后降的原因还需结合微观组织做进一步分析。

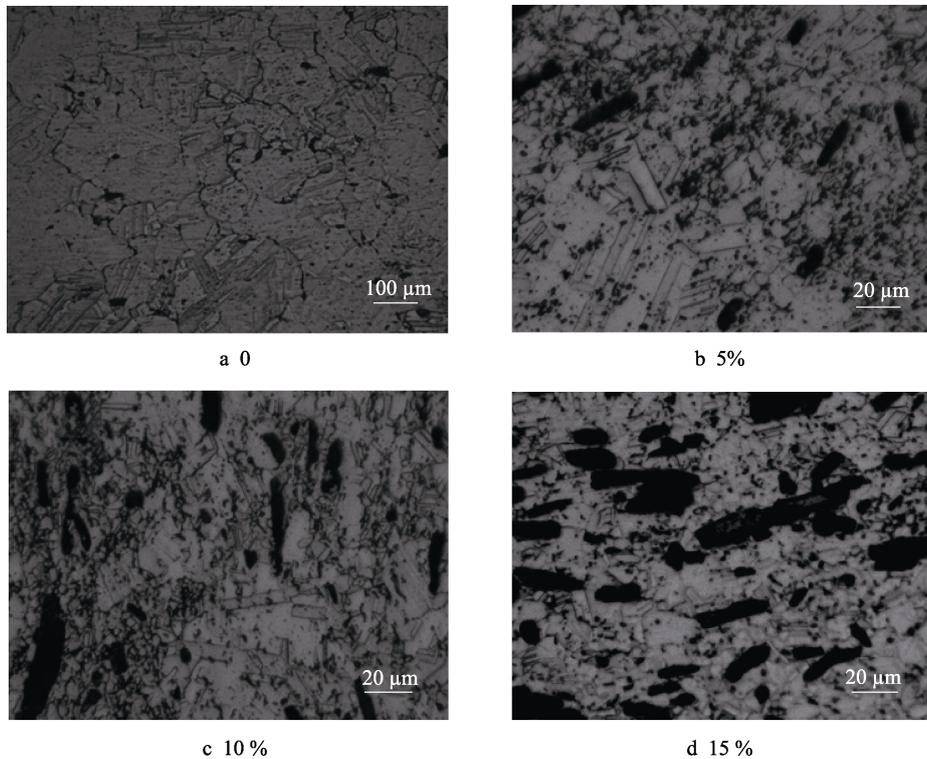


图 2 烧结试样的金相组织
Fig.2 Microstructure of sintered samples

图 3 为不同铜、铁、碳含量的 XRD 图谱。由图 3 可知，热压烧结后的主相是铜；当铁粉和石墨粉的质量分数增加到 10% 时，出现 α -Fe 的最强峰；当质量分数进一步增加至 15% 时， α -Fe 的特征峰更加明显，由此可判定大部分的第二相为 α -Fe。但在 XRD 图谱中并未观察到碳的特征峰或者碳化物的特征峰，这是因为与铜基体相比，石墨粉的添加量极少，即使存在游离碳或者碳化物，经衍射后形成的衍射峰强度也非常弱，因此在 XRD 图谱上难以显示。

结合金相组织可以得出，随着铁粉、石墨粉的加入，主要的物相是铜，其次是 α -Fe。在金相组织中，

α -Fe 受到氯化铁盐酸溶液的强烈侵蚀后，在光学显微镜下呈现黑色。 α -Fe 是细化铜基体晶粒的主相，也是增强铜基体的第二相。

为了更好地观察第二相的组织形貌，采用体积分数为 4% 的硝酸酒精溶液对不同铜、铁、石墨含量的样品进行腐蚀，并通过 SEM 观察其背散射电子像。其中，图 4a—c 为电镜下较低放大倍数的组织分布。由图 4 可知，随着铁粉、石墨粉的增加，第二相的分布密度越来越大，这与金相组织的分布特点一致，但铜基体未被硝酸酒精腐蚀。为了进一步观察第二相的形貌和衬度等细节，特将黑色框图放大至高倍进行观

察,如图4d—f所示。其中,大部分第二相呈灰色,其形貌主要为长块状以及不规则块状,黑色区域的主要形貌为细条状和颗粒状,随着铁粉、石墨粉添加量的增多,这些区域趋于密集;除此以外,还有部分组织呈现灰白相间的片层状。

原子序数不同是呈现背散射电子像明暗的本质原因,因此,采用能谱分析探究各种衬度组织的成分。在图4中A,B,C等3处做点扫描,得到了灰、黑、白区域的成分信息,如表2所示。由表2可知,B处黑色条状组织中的碳原子数占比为94.83%,说明黑色条状组织处主要聚集了没有参与反应的石墨粉。由图4d—f可知,石墨粉聚集区在电镜下的形状主要为细条状、颗粒状。因为铜相与碳相的互溶程度很低,铜-碳界面区的结合强度也较低,因此这些形态相当于裂缝和孔洞,割裂了铜基体,破坏了基体的连续性。随着铁粉、石墨粉总量的增加,黑色石墨粉聚集区越来越多,割裂作用越来越明显。综上所述,随着铁粉、石墨粉的质量分数增加到10%,更多的石墨粉发生聚集,形成了割裂基体的缺陷,进而导致抗拉强度开始下降。

灰色长块状组织的分布仅次于基体组织,经能谱分析得出其主要成分为铁;经XRD测试可知,该组

织为 α -Fe。白亮片层组织中仍以铁元素为主,同时含有较多的碳元素,该区域Fe与C的原子比约为3:1,从原子比可推断白亮片层组织为原位反应生成的渗碳体。为证明片层状组织中含有渗碳体,笔者调小显微硬度计的载荷,分别在长块状组织和片层状组织处测试硬度,结果如表3所示。

在铁碳合金中,渗碳体的硬度约为HV800,纯铁的硬度小于HV195(GB/T 6983—2008)。由表3可

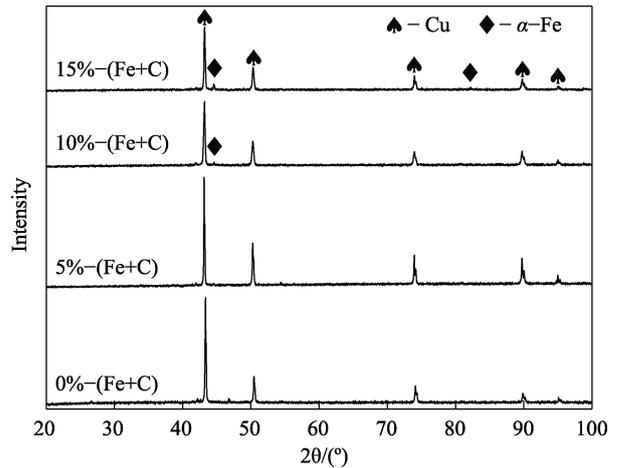


图3 试样的X射线衍射图谱
Fig.3 XRD pattern of samples

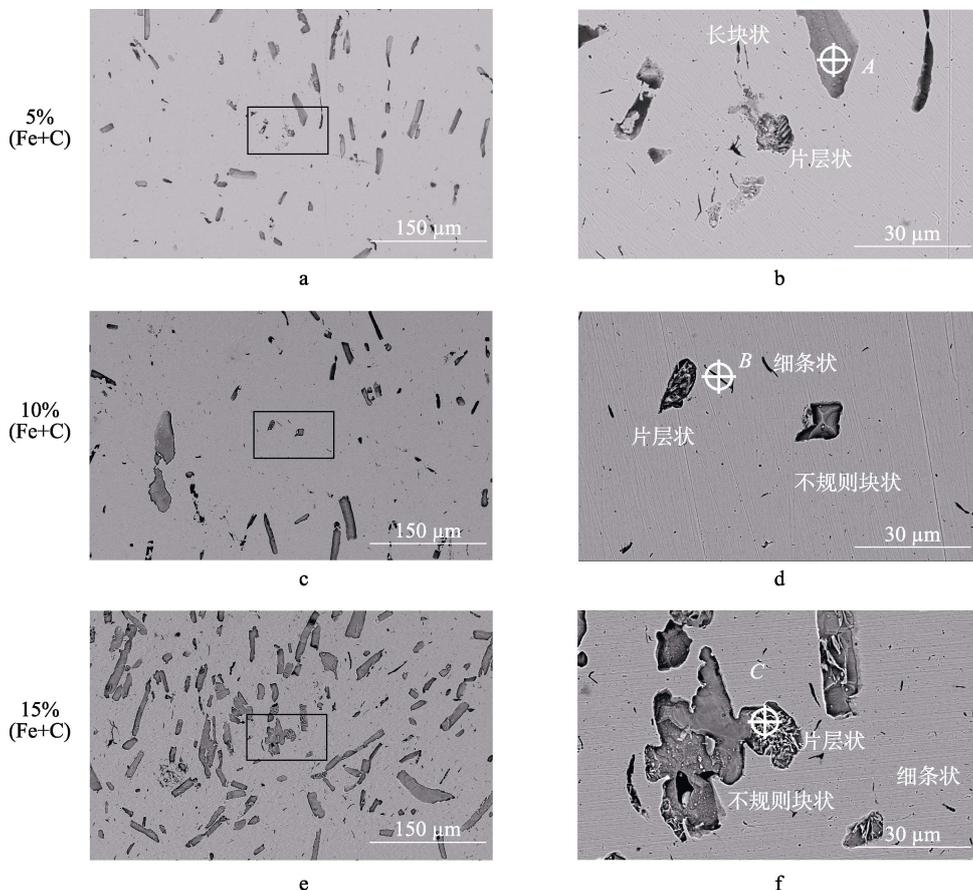


图4 试样的SEM照片
Fig.4 SEM images of samples

知,灰色长块状组织上的平均硬度值约为 HV141.25,在纯铁的硬度范围内;片层状组织上的硬度平均值约为 HV339.83,处于纯铁和渗碳体的硬度区间,因此,从组织形貌和硬度特点均可证明片层状组织为铁素体和渗碳体的混合物。热压烧结的冷却方式为随炉冷却,因此,可判定片层状组织为珠光体类型的组织。片层组织的硬度测量差异性较大,可能是因为片层组织中 铁素体和渗碳体的含量不同,也可能是因为含有珠光体的量不同,即“珠光体+铁素体”或“珠光体+渗碳体”。由此可知,虽然按照共析成分设计铁碳的质量比,但在机械球磨过程中,局部含碳量、含铁量的随机性较大,因此,在高温烧结时,仅少数局部区

域的铁粉、石墨粉能发生原位反应生成渗碳体。虽然这些渗碳体也对 Cu-Fe-C 合金起到了第二相强化和晶粒细化的作用,但因总量较少,XRD 中没有显现特征峰。

表 2 能谱分析各元素的原子比
Tab.2 Energy spectrum analysis of the atomic ratio of each element

位置	Fe	C	Cu
灰色长块状组织 (A)	90.92	3.29	6.79
黑色条状组织 (B)	0.37	94.83	5.24
白亮片层状组织 (C)	71.52	25.21	3.26

表 3 不同区域组织的维氏硬度
Tab.3 Vickers hardness of different regions

组织名称	位置 1	位置 2	位置 3	位置 4	平均值
长块状组织	HV152.3	HV143.0	HV140.9	HV128.8	HV141.25
片层状组织	HV203.5	HV446.5	HV428.9	HV280.4	HV339.83

结合 XRD、金相、SEM 及能谱分析可知,Cu-Fe-C 合金强度、硬度增加的主要原因是 Cu-Fe-C 合金的基体上分布着灰色长块状 α -Fe,少部分灰白相间的片层块状珠光体组织。这些组织可以阻碍铜基体晶粒长大,使铜基体晶粒得到细化,进而强化铜基体。同时, α -Fe、珠光体组织还可以作为第二相强化铜基体。强度先增后降的主要原因是随着铁粉、石墨粉的增加,虽然灰色的 α -Fe 组织增加,但灰白相间的珠光体没有明显增加,反而是细条状、微孔状的游离石墨逐步增加,在铜基体上形成了孔洞和空隙等缺陷,进而对铜基体的割裂作用加大,导致抗拉强度降低。

3 结语

采用真空热压烧结法制备了 Cu-Fe-C 合金,并测试了抗拉强度、铜基体及第二相的硬度。通过金相、XRD,SEM,EDS 等表征手段分析了其组织结构和硬度的关系,得出了以下结论。

1) 当加入质量分数为 5% 的铁粉和石墨粉后,抗拉强度达到了最大值,为 281 MPa,比纯铜提升了 43%。铜基体的硬度则持续增大,最大硬度为 HV74.94。强度、硬度增加的主要原因是第二相引起的细晶细化和第二相强化。

2) 在 Cu-Fe-C 合金中,存在原位反应的渗碳体,在扫描电镜下,渗碳体与 α -Fe 呈现为片层状的珠光体组织,平均硬度为 HV339.83。

3) 随着石墨粉的增加,石墨粉聚集区逐渐增多,主要为条状和颗粒状,割裂了铜基体,导致抗拉强度降低。

参考文献:

- [1] ZHAO Q, SHAO Z B, LIU C J, et al. Preparation of Cu-Cr Alloy Powder by Mechanical Alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 607(10): 117—121.
- [2] LIU G L, NIU T, PAN D M, et al. Preparation of Bi-metal Cu-Co Nanoparticles Supported on Meso-Macroporous SiO₂ and Their Application to Higher Alcohols Synthesis from Syngas[J]. 2014, 483(5): 10—18.
- [3] DU J, XIE M, WANG S, et al. Characterization of Cu-Ag-Y Alloy Synthesized by the Continuous Casting Technique[J]. Precious Metals, 2014, 35(S1): 84—89.
- [4] 廖若望, 肖来荣, 刘轩溱, 等. Cu-Zn-Al-Fe 合金的组织与性能[J]. 热加工工艺, 2019, 48(16): 75—79.
LIAO Ruo-wang, XIAO Lai-rong, LIU Xuan-zhen, et al. Microstructure and Properties of Cu-Zn-Al-Fe Alloy[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(16): 75—79.
- [5] 胡号, 李雷, 许磊, 等. Cu-Fe 合金制备技术研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2019, 37(6): 468—474.
HU Hao, LI Lei, XU Lei, et al. Research Progress on the Preparation Technology of Cu-Fe Alloy[J]. Powder Metallurgy Technology, 2019, 37(6): 468—474.
- [6] ZHANG C Z, CHEN C G, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Fe Alloys via Powder Metallurgy[J]. Materials Science Forum, 2021, 5994: 1727—1732.
- [7] 郭炜, 谯昀, 姜江, 等. 退火温度对拉拔 Cu-14Fe 合金微观组织和性能的影响[J]. 锻压技术, 2020, 45(12): 191—195.
GUO Wei, SHEN Yun, JIANG Jiang, et al. Influence of Annealing Temperature on Microstructure and Properties for Drawn Cu-14Fe Alloy[J]. Forging & Stamping Technology, 2020, 45(12): 191—195.
- [8] 刘秋香, 郭炜, 邹晋, 等. C 对 Cu-14Fe 合金微观组织

- 的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(9): 1042—1044.
- LIU Qiu-xiang, GUO Wei, ZOU Jin, et al. Effect of Carbon on Microstructure of Cu-14Fe Alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2020, 40(9): 1042—1044.
- [9] LU D P, GUO W, JIANG J, et al. Effect of Carbon on the Microstructure of a Cu-Fe Alloy[J]. Solid State Phenomena, 2018, 4722: 49—54.
- [10] 郭炜, 陆德平, 姜江, 等. Cu-14Fe-C 合金拉拔后的组织和性能[J]. 金属热处理, 2019, 44(10): 15—19.
- GUO Wei, LU De-ping, JIANG Jiang, et al. Microstructure and Properties of Drawn Cu-14Fe-C Alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2019, 44(10): 15—19.
- [11] GUO W, LU D P, JIANG J, et al. Study on Microstructure and Properties of Cu-14Fe-0.05C Alloy Prepared by Drawing[J]. Materials Science Forum, 2020, 6053: 137—141.
- [12] 鲜勇, 陈德平, 丁义超, 等. 过渡金属 Ti 和 Co 对铜-石墨烯复合材料界面结构及强度的影响[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(5): 66—70.
- XIAN Yong, CHEN De-ping, DING Yi-chao, et al. Influence of Transition Metals Ti and Co on Interfacial Microstructure and Strength of Copper Graphene Composites[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(5): 66—70.