

• 工艺技术 Technology •

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2025.5070

形变热处理工艺对 Cu-3.06Ti 合金组织与性能的影响

李婧婷¹, 郭春文^{1,2}, 王锦程³, 赵红亮^{1,2}, 张书亚^{1,2}, 范宇恒^{1,2}, 董祥雷^{1,2}

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院 河南 郑州 450001 2. 郑州大学 稀有金属特种材料全国重点实验室 河南 郑州 450001 ; 3. 西北工业大学 凝固技术全国重点实验室 陕西 西安 710072)

摘 要: Cu-Ti 合金凭借高强度、良好机械加工性能、资源丰富及成本低廉等优势, 成为最具潜力替代传统铍青铜的高强弹性导电材料。但是 Cu-Ti 合金的强度和导电率相互掣肘, 常规时效工艺难以实现 Cu-Ti 合金的强导协同优化。以热锻 Cu-3.06Ti(质量分数, %)合金为研究对象, 通过设计 3 种工艺路线, 结合显微硬度、拉伸性能、电导率测试及 OM、TEM、XRD 分析, 优化 Cu-3.06Ti 合金形变热处理工艺, 探究不同工艺条件对 Cu-3.06Ti 合金组织及性能的影响规律。结果表明, 常规工艺路线 (固溶+冷轧 86.4%+450 °C 时效 40 min) 下 Cu-3.06Ti 合金的峰值硬度为 327.9 HV, 此时抗拉强度为 1 110.7 MPa, 导电率为 10.55%IACS, 但析出相尺寸差异较大。引入双级时效工艺后, 工艺路线 (固溶+20%预变形+峰值预时效+冷轧 83%+400 °C 二级时效) 处理后合金的峰值硬度、抗拉强度和导电率分别可达 367.6 HV、1 293.2 MPa 和 12.87%IACS, 工艺路线 (固溶+20%预变形+欠峰值预时效+冷轧 83%+450 °C 二级时效) 处理后合金的峰值硬度、抗拉强度和导电率分别可达 376 HV、1 341.1 MPa 和 9.20%IACS。研究证实, 预时效阶段形成的纳米亚稳相与冷变形引入的高密度位错可以协同作用, 细化终时效过程析出的 β' -Cu₄Ti 强化相并使其均匀分布, 从而实现 Cu-Ti 合金强度与导电性能的同步提升。

关键词: Cu-Ti 合金; 热处理工艺; 预时效; 时效强化; 性能

中图分类号: TG166.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2025)09-0910-11

Effect of Thermomechanical Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of Cu-3.06 wt.%Ti AlloyLI Jingting¹, GUO Chunwen^{1,2}, WANG Jincheng³, ZHAO Hongliang^{1,2}, ZHANG Shuya^{1,2},
FAN Yuheng^{1,2}, DONG Xianglei^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. National Key Laboratory of Special Rare Metal Materials, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Cu-Ti alloys are considered promising alternatives to Cu-Be alloys owing to their high strength, good workability, resource abundance and low cost. However, a trade-off between strength and electrical conductivity remains a major challenge, and conventional aging treatments often fail to achieve a balanced enhancement of both mechanical properties and electrical conductivity. A hot-forged Cu-3.06 wt.% Ti alloy was studied through three designed thermomechanical processing routes. Microhardness, tensile strength, and electrical conductivity were evaluated, along with microstructural characterization via OM, TEM, and XRD, to investigate the effects of various thermomechanical treatment conditions on the microstructure and properties of the Cu-3.06 wt.% Ti alloy. Under conventional processing route I (solution treatment + cold rolling with an 86.4% reduction + aging at 450 °C for 40 min), the alloy reaches a peak hardness of 327.9 HV, tensile

收稿日期: 2025-04-18

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3710001); 凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLS202405)

作者简介: 李婧婷, 2002 年生, 博士生. 研究方向为高性能 Cu-Ti 合金热处理工艺及组织性能调控. Email: lijingting@gs.zzu.edu.cn

通信作者: 郭春文, 1988 年生, 博士, 副教授. 研究方向为跨尺度的微观组织演化数值模拟以及铜合金板带材成分与成形工艺优化设计. Email: guochunwen@zzu.edu.cn

引用格式: 李婧婷, 郭春文, 王锦程, 赵红亮, 张书亚, 范宇恒, 董祥雷. 形变热处理工艺对 Cu-3.06Ti 合金组织与性能的影响[J]. 铸造技术, 2025, 46(9): 910-920.

LI J T, GUO C W, WANG J C, ZHAO H L, ZHANG S Y, FAN Y H, DONG X L. Effect of thermomechanical treatment on the microstructure and mechanical properties of Cu-3.06 wt.%Ti alloy[J]. Foundry Technology, 2025, 46(9): 910-920.

strength of 1 110.7 MPa, and electrical conductivity of 10.55% IACS, although the precipitate size distribution is inhomogeneous. With the introduction of a two-step aging strategy, significant improvements are observed. Processing route II (solution treatment + 20% predeformation+peak-aged preaging treatment + cold rolling with an 83% reduction + aging at 400 °C) results in a peak hardness of 367.6 HV, tensile strength of 1 293.2 MPa, and electrical conductivity of 12.87% IACS. Processing route III (solution treatment + 20% predeformation + underaged preaging treatment + cold rolling with an 83% reduction + aging at 450 °C) further enhances the hardness and tensile strength to 376 HV and 1 341.1 MPa, respectively, although the electrical conductivity slightly decreases to 9.20%IACS. The nanoscale metastable β' -Cu₄Ti phase formed during preaging, in combination with the high dislocation density induced by cold deformation, contributed to the refinement and uniform dispersion of precipitates during the final aging process. This synergistic effect effectively enhances both the strength and electrical conductivity, offering a viable pathway for the comprehensive performance optimization of Cu-Ti alloys.

Key words: Cu-Ti alloy; heat treatment process; preaging treatment; age hardening; properties

高强高弹导电铜基合金作为关键功能材料广泛应用于仪器仪表、弹性元件、导电导热元件等领域,尤其适用于载流弹性元件、接触弹簧及微型化电子器件^[1]。随着我国高端装备制造领域智能化与集成化进程的加速,导电铜基弹性元件逐渐趋于微型化、轻薄化和异型化^[2],这对铜合金的综合性能提出更高要求,高性能导电弹性铜基材料亟待研制和应用。传统 Cu-Be 合金以其优异的综合性能被誉为“导电弹性材料之王”^[3],但其高成本、严格的热处理制度、热稳定性不足以及铍的强致癌性等缺陷严重制约了铜铍合金在新时代的绿色可持续发展^[4]。相比之下,资源丰富且成本低廉的 Cu-Ti 合金凭借其高强度、高弹性模量和良好的机械加工性能受到广泛关注^[5],被认为是最有潜力替代 Cu-Be 合金在高性能导电弹性元件等领域应用的铜合金材料。

Cu-Ti 合金是典型时效强化铜合金,其强度与导电性显著受到析出过程的影响,近年来关于 Cu-Ti 合金析出行为的研究日益增多。在时效早期,Ti 原子沿着{100}基体晶面聚集并有序排列,在透射电镜(TEM)下呈现出特征性的“波浪状”调制结构,同时在 X 射线衍射图谱中出现“边带”,表明存在调幅分解现象^[6-7]。随后基体中经调幅分解形成的富 Ti 区通过有序化连续转变为亚稳共格相 β' -Cu₄Ti 相^[8]。该相也是 Cu-Ti 合金的主要强化相,峰时效状态 Cu-Ti 合金组织一般由 Cu 固溶体和 β' -Cu₄Ti 相组成^[9],但此时基体中仍残余很多 Ti 原子^[10],由 Ti 原子与 Cu 原子的尺寸差异导致的严重晶格畸变会阻碍自由电子的传输,使得高强 Cu-Ti 的导电性能普遍较差^[11];过时效阶段,亚稳 β' -Cu₄Ti 相通过不连续析出转变为层片状稳定相 β -Cu₄Ti,通常会使合金导电性能提高,同时会引起合金强度的显著降低^[12]。因此,如何在保持超高强度的同时提升 Cu-Ti 合金的导电性能,已成为该研究领域的热点和难点。

近年来,研究者们通过微合金化与热机械工艺

处理探索 Cu-Ti 合金的性能突破路径。Huang 等^[13]证实 Mg 的添加可加速纳米级连续析出相 β' -Cu₄Ti 的形成,抑制粗大层片状不连续析出相 β -Cu₄Ti 的析出;Liu 等^[14]研究了 Cu-3Ti-3Ni-0.5Si 合金的时效相变析出行为,发现添加 Ni 与 Si 在时效过程中可以与 Ti 结合额外形成 Ni₃Ti 等析出相,促进 Ti 从基体中析出从而使合金导电率达到 30%IACS,但合金抗拉强度仅有 615 MPa。综合上述研究可知,添加合金化元素的策略对强导协同提升效果有限。基于冷变形引入位错可通过加工硬化提高强度并通过异质形核促进析出动力学的理论分析^[15-16],业内研究者开发“固溶处理+冷变形+时效”的形变热处理工艺路线以期同步提升 Cu-Ti 合金的强度和导电性,但位错过度缠结会限制纳米析出强化相的均匀分布,容易导致析出相粗化,制约了合金性能上限^[17-18]。

目前,大量铝合金研究已证实“预时效+再加工+二次时效”这种预析出-变形协同机制可以在变形前构筑均匀纳米析出相,调控后续位错并同步优化合金析出分布与电子传输路径^[19-21],该方法有望实现 Cu-Ti 合金强度与导电性的同步提升。

基于此,本文设计了 3 种不同的形变热处理工艺路线,研究其对 Cu-3.06Ti(质量分数,%,下同)合金显微组织、力学性能和导电性能的影响,在优化 Cu-3.06Ti 合金热处理工艺参数的基础上,探究不同时效工艺条件对 Cu-3.06Ti 合金性能和组织演变的作用机制。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料及热处理方案

以北京北冶功能材料有限公司提供的热锻 Cu-3.06Ti 合金为研究对象。该合金化学成分由电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)检测,其中 C、S 杂质元素含量均小于 0.005%。在真空感应熔炼炉中熔炼并浇铸成型,所用原材料为纯 Cu(99.99%)和

Cu-50%Ti 中间合金。去除铸锭表面缺陷后,将铸锭置于 920 °C 均匀化 5 h 以消除元素偏析,然后在 900 °C 将直径 8 cm 的圆柱铸锭锻造为厚度 2 cm 的长方锭,并采用电火花线切割机将经过表面清理的热锻锭切割成厚度为 6 mm 的样品板若干。对所得样品进行固溶处理,随后按照不同形变热处理工艺路线对固溶所得过饱和固溶体进行处理(图 1)。

1.2 性能与组织测试

显微硬度测试使用 HV-1000A 型维氏硬度计,下压载荷 9.8 N,保压时间 15 s,在每个试样上选取 5 个不同位置点进行测量,并对测量结果取平均值。拉伸测试在额定载荷为 100 kN 的 UTM 万能拉伸机上进行,对同一工艺下的合金进行 4 次拉伸测试取平均值,拉伸测试前对样品表面进行打磨,去除氧化层以及擦痕,打磨标距段与过渡段至表面光洁为止。样品的电导率采用 Sigma 2008 数字涡流金属电导率仪测量,测试前将样品从 200# 打磨至 2000# 并抛光,对每个样品进行 5 次测试并取平均值。

金相组织观察样品采用不同目砂纸进行打磨(砂纸标号依次为 300#、600#、1000#、1500#、2000#),之后用粒径为 0.25 μm 的抛光液进行抛光。对抛光完成后的样品使用盐酸氯化铁溶液(5 g FeCl_3 +10 mL HCl +90 mL H_2O)腐蚀后再置于 OLYMPUS BX51M 型金相显微镜下进行样品形貌观察。X 射线衍射(XRD)分析使用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射源,在 40 kV 电压下进行,以分析样品的相组成。所有衍射图谱通过扫描 2θ 角度范围为 $20^\circ\sim 100^\circ$ 获得,步长为 0.013° ,每步驻留时间为 40.8 s。用于 TEM 观察的样品首先进行机械研磨,然后通过氩离子束进一步减薄。所有 TEM 观察均在 FEI Talos F200S 透射电子显微镜上

进行,配备高角环形暗场(HAADF)探测器和能谱仪(EDS),操作电压为 200 kV。

2 实验结果及讨论

2.1 固溶工艺参数对 Cu-3.06Ti 合金组织及性能的影响

铸态 Cu-3.06Ti 合金的金相组织如图 2a 所示,观察到典型的树枝晶结构,说明铸锭凝固过程中出现了成分偏析现象,这可能会影响后续加工过程及材料的力学性能。为消除铸造过程中产生的元素偏析,对铸锭进行 920 °C $\times$ 5 h 的均匀化退火处理,其金相组织如图 2b 所示。由 OM 图可知,高温均匀化退火可促使钛元素在基体中发生扩散,有效消除铸态下的元素偏析现象,合金晶粒尺寸范围约为 100~500 μm ,且分布较为均匀。

对于 Cu-3.06Ti 合金,热锻空冷处理虽有助于其初步成形,但由于热锻空冷过程中冷却速率较慢,可能会在合金基体中析出部分相导致组织不均,且存在应力集中区,因此有必要对合金进行固溶处理。固溶处理可以将这些析出相重新溶入基体获得单相过饱和固溶体,有助于均匀组织、释放热锻过程中产生的残余应力,提高材料的加工性和稳定性,为后续时效过程析出强化创造理想的基体环境。通过 Pandat 绘制如图 3 所示 Cu-Ti 合金二元相图确定合理的固溶处理温度范围,由相图可知,若要通过固溶处理获得 Cu-3.06Ti 合金的 FCC 单相过饱和固溶体,固溶温度区间约为 800~975 °C,因此在后续的实验中,将固溶温度设置为 900 °C,固溶时间设置为 15 min、30 min、1 h 和 2 h。

在固溶时间选择时,需要综合考虑溶质原子的

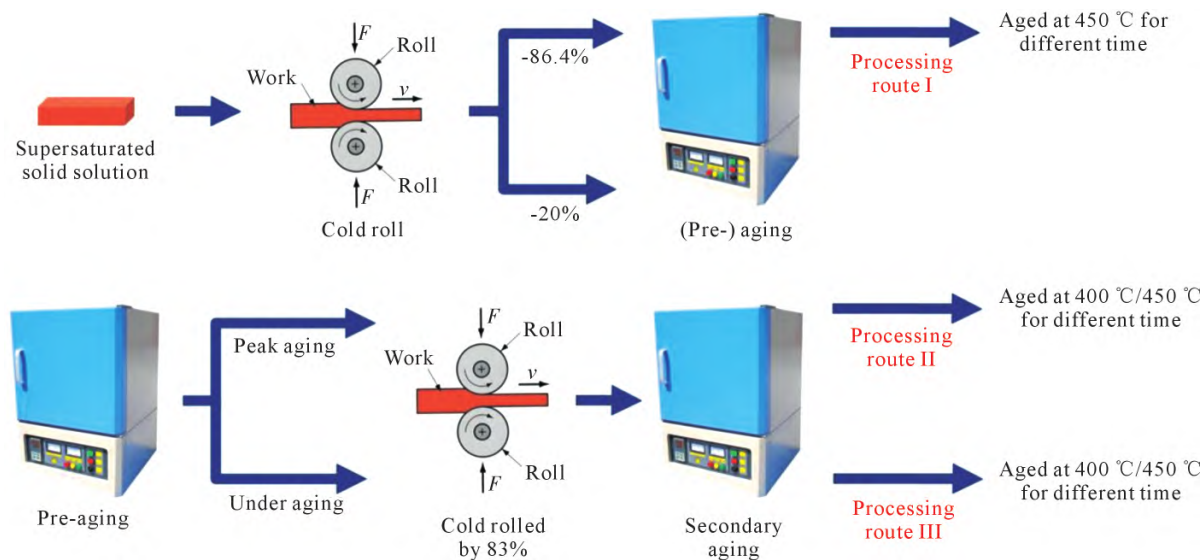


图 1 Cu-3.06Ti 合金形变热处理工艺路线

Fig.1 Flowchart of the thermomechanical processing routes of the Cu-3.06 wt.% Ti alloy

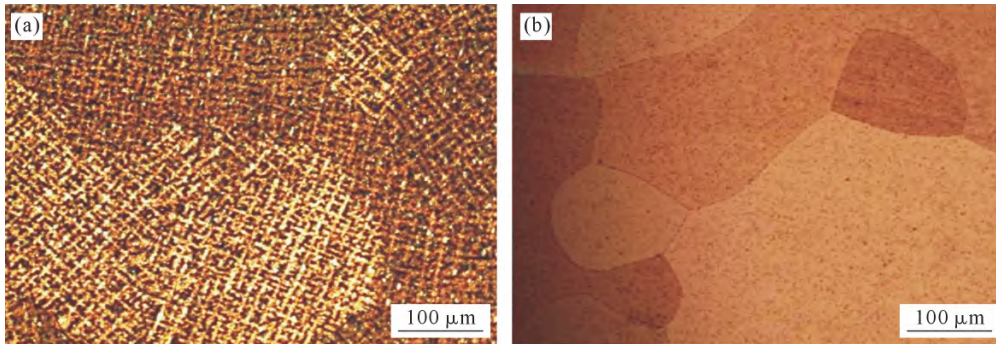


图2 铸态和均匀化处理后 Cu-3.06Ti 合金金相组织:(a) 铸态;(b) 均匀化

Fig.2 Metallographic structure of the Cu-3.06 wt.% Ti alloy in the as-cast and homogenized conditions: (a) as-cast alloy; (b) homogenization-treated alloy

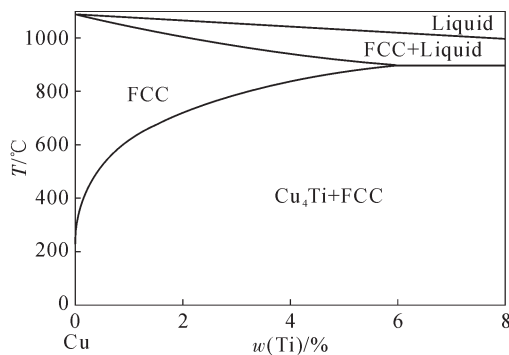


图3 Cu-Ti 合金相图

Fig.3 Phase diagram of the Cu-Ti alloy

固溶度以及合金的晶粒尺寸等因素,前者可由固溶处理后合金的导电率反映,后者则可根据金相组织直接进行观测。图4为Cu-3.06Ti合金在900℃固溶处理不同时间水冷后的金相组织。随着固溶时间从15 min 延长到2 h,铜钛合金的晶粒逐渐增大(图4a1~c1, a2~c2),固溶处理前期合金平均晶粒尺寸由123 μm 增大到149.2 μm,增幅较缓,晶粒尺寸分布较均匀。随着固溶时间进一步延长至2 h,合金内出现晶粒异常长大现象,平均晶粒尺寸为356.8 μm,但部分大尺寸晶粒等效圆直径超600 μm。固溶过

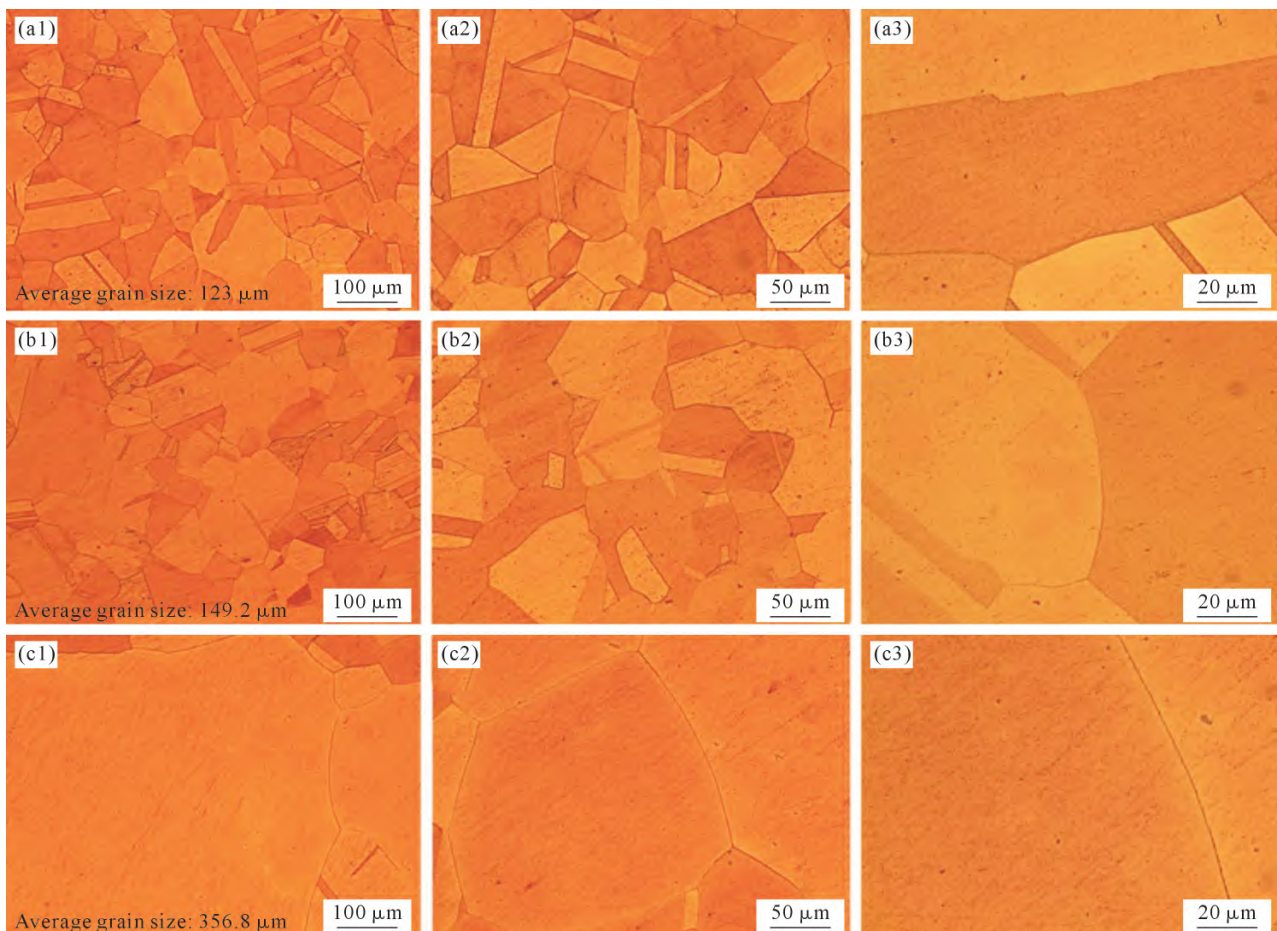


图4 Cu-3.06Ti 合金在900℃固溶不同时间的金相组织:(a1~a3) 0.25 h;(b1~b3) 0.50 h;(c1~c3) 2 h

Fig.4 Metallographic structure of the Cu-3.06 wt.% Ti alloy after solution treatment at 900 °C for different durations: (a1~a3) 0.25 h; (b1~b3) 0.50 h; (c1~c3) 2 h

程中晶内未溶入基体的第二相数量逐渐减少(图4a3~c3),当固溶时间达到30 min时,晶粒内部已无明显的第二相残留,说明溶质原子基本已全部固溶到铜基体中,但对比900℃×2 h与900℃×30 min固溶处理后合金的晶粒尺寸,可以发现900℃×2 h固溶处理合金的晶粒尺寸过大。图5为Cu-3.06Ti合金在900℃固溶处理30 min的XRD图谱,如图所示,固溶处理后的Cu-3.06Ti合金仅有Cu的衍射峰,说明固溶效果较好。从图6a的STEM-HAADF中可以看出,经过900℃×30 min固溶处理后的合金,晶内已无可见沉淀相。从图6b~d的元素分布图可见,此时溶质元素已完全固溶到基体中,晶内无

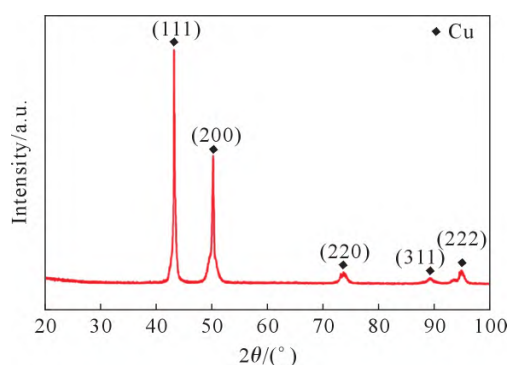


图5 Cu-3.06Ti合金在900℃下固溶处理30 min的XRD谱

Fig.5 XRD pattern of the Cu-3.06 wt.% Ti alloy treated at 900℃ for 30 min

明显的元素偏聚。

固溶处理时合金溶质原子固溶到基体中引起的晶格畸变会增加自由电子的散射,导致合金导电率迅速下降;但固溶时间延长会使晶粒异常长大,合金晶界密度的降低可以减少电子传输过程中的阻力,从而提高合金的导电率。经过不同时间固溶处理的Cu-3.06Ti合金的导电率如图7所示。随着固溶时间延长,溶质原子的固溶程度增大,晶格畸变增加,合金的导电率逐渐降低。当固溶时间超过30 min,合金的导电率提高,说明此时晶粒的继续长大会减弱电子传输的阻碍作用,其减弱程度大于固溶原子增加对电子传输阻碍作用的增强程度,最终导致合金的导电率再次升高。

综上所述,延长固溶时间虽然能使更多的沉淀相固溶到基体中,但是会导致晶粒异常粗大,不利于合金在后续形变热处理工艺中力学性能的提升。结合上述组织观察及导电率结果,选择900℃×30 min作为最终固溶处理工艺。

2.2 不同形变热处理工艺路线下的试样组织及性能

2.2.1 固溶处理+冷轧+时效

固溶+冷轧+时效(图1 Processing route)为铜钛合金较常规的形变热处理工艺。对经上述固溶处理得到的过饱和固溶体进行压下量为86.4%的冷轧,其金相组织如图8a所示,合金晶粒沿轧制方向拉长,

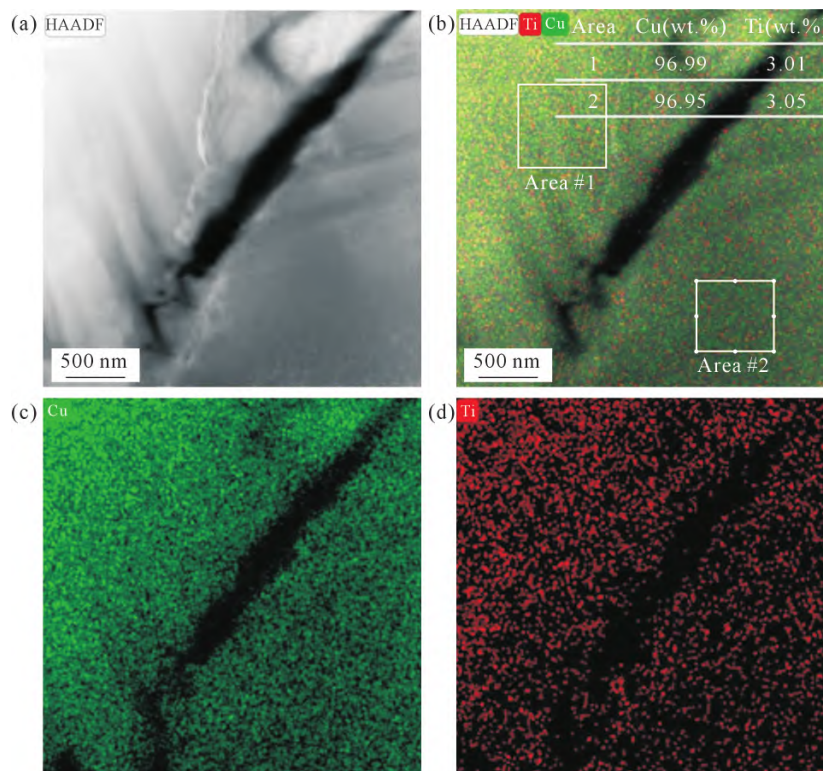


图6 Cu-3.06Ti合金在900℃固溶处理30 min的TEM照片:(a) STEM-HAADF图像;(b~d) a区域获得的Cu和Ti的元素分布

Fig.6 TEM images of the Cu-3.06 wt.% Ti alloy treated at 900℃ for 30 min: (a) STEM-HAADF image; (b~d) elemental distribution maps of Cu and Ti obtained from the region a

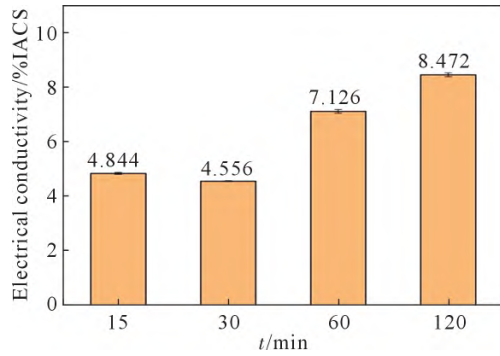


图7 Cu-3.06Ti 合金在 900 °C 固溶处理不同时间的导电率
Fig.7 Electrical conductivity of the Cu-3.06 wt.% Ti alloy after solution treatment at 900 °C for different durations

变形晶粒内位错滑移带堆积,部分晶粒发生破碎并呈现纤维状结构,滑移带互相交割,将原始粗大的晶粒分割为较小的晶粒。图 8b 和 c 为 Cu-3.06Ti 合金冷轧后的 TEM 明场像图,由图可见经过大变形冷轧处理,合金内部引入了大量位错,并在晶内产生位错胞。

图 9 为大变形量冷轧后的 Cu-3.06Ti 合金在 450 °C 下硬度和导电率随时效时间的变化曲线。由图可知,时效后 Cu-3.06Ti 合金硬度呈现先上升后下降的趋势,合金硬度在 40 min 时达到峰值,导电率均随着时效时间的延长不断上升,但其上升趋势逐渐平缓。Cu-3.06Ti 合金在该工艺路线 I 下的峰时效硬度为 327.9 HV,此时合金抗拉强度为 1 110.7 MPa,

导电率为 10.55%IACS。在合金时效初期,基体处于高度过饱和状态,溶质原子浓度较高,析出驱动力强。这种状态促使溶质原子在较短时间内以第二相的形式从过饱和固溶体中析出,使合金硬度随着时效时间的延长而快速提升。同时,第二相的析出也显著减少了基体中的溶质原子含量,在很大程度上净化了基体结构,从而使合金导电率显著提高。随着时效的持续进行,基体中溶质原子的浓度逐渐降低,偏离其平衡浓度的程度减少,导致第二相析出的驱动力逐步减弱,合金硬度的增长速率随之减缓,导电率也随着溶质含量趋于平衡而逐渐稳定。对峰时效(450 °C×40 min)状态 Cu-3.06Ti 合金进行 OM 及 TEM 表征,由图 10 可知,经过大变形冷轧的 Cu-3.06Ti 合金在峰时效处理后组织内仍以轧制变形晶粒为主,晶粒内位错滑移带堆积,说明形变强化效果并未被完全消除。从图 11a 和 b 的 TEM 明场像可以看出合金内部存在较多球状析出相和少量尺寸过大(50~100 nm)的析出相,由图 11c 的 SAED 知该大尺寸析出相为正交结构的 Cu₃Ti 相。形变强化与析出强化产生互补协同效应,可共同提升 Cu-3.06Ti 合金的强度。

2.2.2 固溶处理+预冷变形+预时效+冷轧+时效

有研究表明,在合金的热处理制度中引入预时

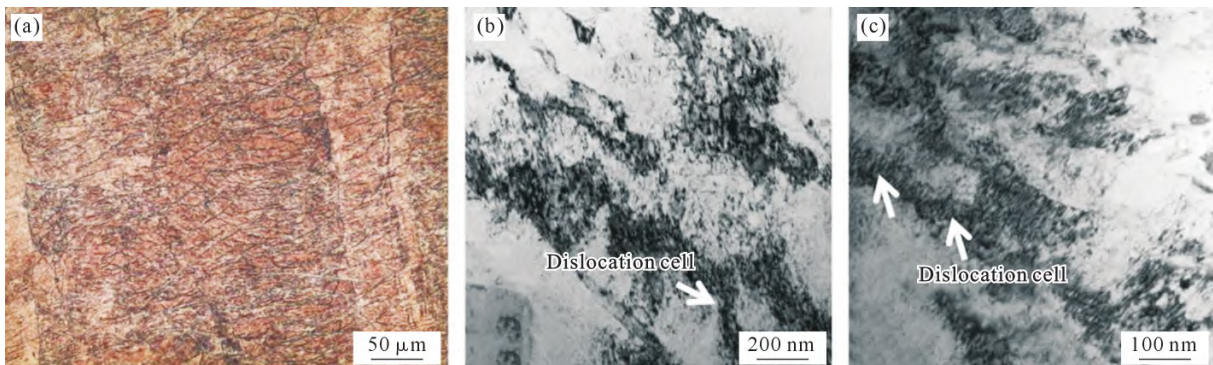


图8 Cu-3.06Ti 合金经冷轧处理后显微组织:(a) OM 照片;(b, c) 明场像
Fig.8 Microstructure of the Cu-3.06 wt.% Ti alloy after cold rolling: (a) OM image; (b, c) bright-field images

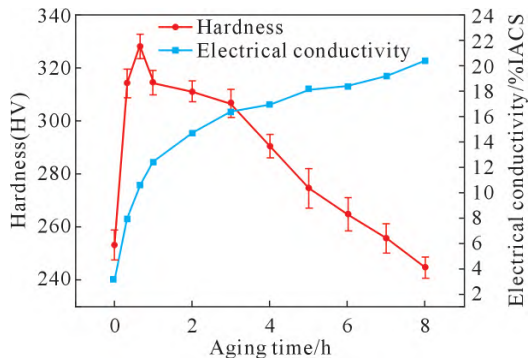


图9 Cu-3.06Ti 合金在 450 °C 时效温度下硬度和导电率随时效时间的变化
Fig.9 Hardness and electrical conductivity trends of the Cu-3.06 wt.% Ti alloy aged at 450 °C for different durations

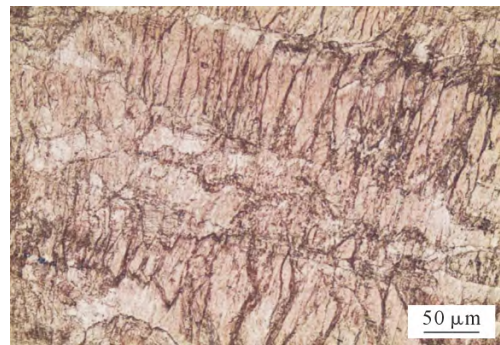


图10 峰时效 Cu-3.06Ti 合金(工艺路线 I)金相组织
Fig.10 Metallographic structure of peak-aged Cu-3.06 wt.% Ti alloy (processing route I)

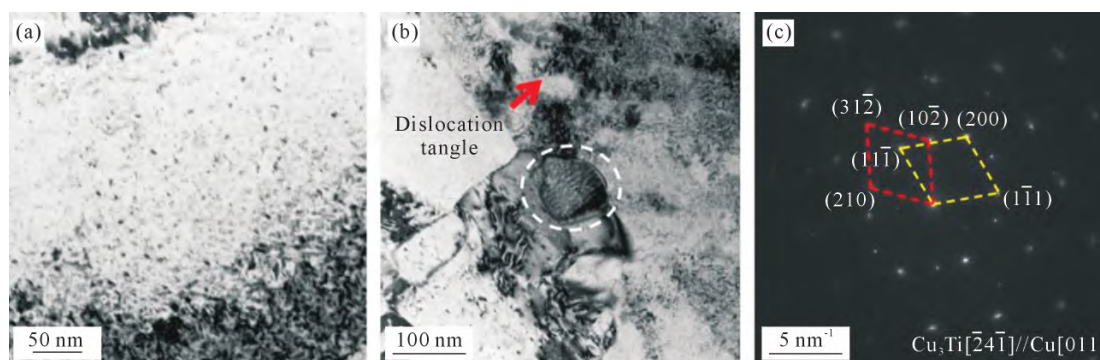


图 11 峰时效 Cu-3.06Ti 合金(工艺路线 I)TEM 照片:(a, b) 明场像;(c) 白圈区域对应 SAED 图
Fig.11 TEM images of peak-aged Cu-3.06 wt.% Ti alloy (processing route I): (a, b) bright-field images; (c) corresponding SAED patterns in the circled area along the zone axis of $[011]_{\text{Cu}}$

效工艺,通过预时效生成亚稳的纳米团簇优先占据溶质原子富集区域,可以抑制粗大平衡相的形成^[22-23]。在预时效处理前引入小变形量(通常 5%~30%)的预冷轧,则可以优化合金在预时效过程中的时效动力学及析出行为^[23-25]。预变形与预时效的联合应用可以通过优化微观结构的方式对后续形变热处理工艺产生积极影响。在固溶处理后 Cu-3.06Ti 合金的时效工艺路线中引入变形量为 20%的预冷轧,其显微组织及如图 12 所示。由图 12 的金相组织和 TEM 明场像可知,预变形能够破碎晶粒,引入位错与亚结构,为后续时效析出提供更多形核位点,促进更细小、均匀的析出相分布。为了确定合理的预时效参数,对经固溶处理和 20%预变形处理的 Cu-3.06Ti 合金进行(450、500、550 °C)×8 h 的时效处理。图 13

为 Cu-3.06Ti 合金在不同温度下时效硬度与导电率随时间的变化曲线。由图可知,随时效时间延长,合金的硬度出现典型的先上升后下降的趋势,导电率则先快速增加后趋于稳定。时效温度越高,合金达到峰时效所需时间越短,导电率提升越明显,但峰时效后硬度下降更迅速。经过 20%预冷变形的 Cu-3.06Ti 合金在 500 °C 时效 40 min 时达到峰值硬度 297.2 HV,此时合金导电率为 10.23%IACS。选取欠峰值时效(500 °C×20 min)状态 Cu-3.06Ti 合金进行 TEM 观察,结果如图 14 所示,合金内发现球状沉淀相,该区 SAED 图中仅观察到 Cu 基体的衍射斑,表明沉淀相具有与铜基体相同的晶体结构。

图 15 为经过固溶和预变形处理的合金分别以上述峰值时效状态(图 1 processing route I)和欠峰

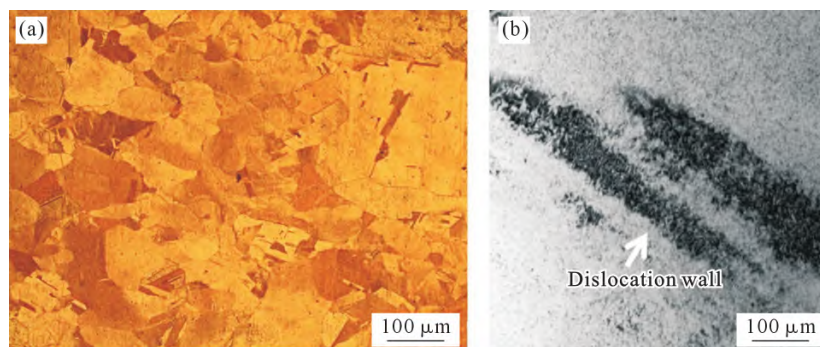


图 12 Cu-3.06Ti 合金经预变形处理后显微组织:(a) OM 照片;(b) 明场像

Fig.12 Microstructure of the Cu-3.06 wt.% Ti alloy after predeformation treatment: (a) OM image; (b) bright-field image

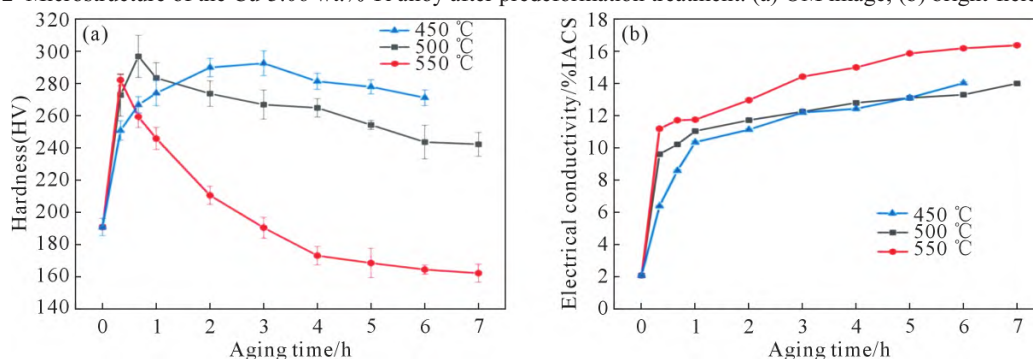


图 13 Cu-3.06Ti 合金在不同时效温度下硬度和导电率随时效时间的变化:(a) 硬度;(b) 导电率

Fig.13 Hardness and electrical conductivity trends of the Cu-3.06 wt.% Ti alloy aged at different temperatures for different durations: (a) hardness; (b) electrical conductivity

值时效状态(图 1 processing route)对应参数作为合金预时效工艺参数,再冷轧压下 83%后置于 400 和 450 °C 下的硬度和导电率随时效时间的变化曲线。由图可知,两种工艺路线处理下的 Cu-3.06Ti 合金的硬度和导电率具有相似的趋势:450 °C 时效使样品更快达到峰时效,其导电率也高于 400 °C 时效样品,但峰时效后合金硬度下降更迅速。时效温度的升高可以加快原子的扩散速率,增强析出驱动力促进析出相的形成,从而使合金硬度的提升更加显著,导电率也相应提高。然而,过高的时效温度也会加速析出相的粗化过程,使合金更早进入过时效阶段,硬度的下降趋势更显著。Cu-3.06Ti 合金经工艺路线 处理在 400 °C 二次时效 40 min 达到最高硬度 367.6 HV,此时合金抗拉强度为 1 293.2 MPa,导电率为 12.87%IACS。经工艺路线 处理并在 450 °C 二次时

效 10 min 的合金达到最高硬度 376 HV,此时抗拉强度为 1 341.1 MPa,导电率为 9.20%IACS。图 16 为 3 种工艺路线处理 Cu-3.06Ti 合金峰值性能对比,可直观发现双级时效处理下合金的强度显著提升,同一时效温度下,双级时效大幅缩短了合金强度达到峰值的时间。工艺路线 峰值时效后合金的强度和导电率均高于常规工艺路线 峰时效合金。对比工艺路线 和 最终峰值时效的性能,发现以欠时效状态作为预时效处理参数可进一步提高合金在终时效后的抗拉强度和硬度,但导电率明显降低。

图 17 为经工艺路线 和 处理 Cu-3.06Ti 合金峰值时效处的金相组织,由图可知,合金经二级时效后组织仍保持大量拉长变形晶粒和位错滑移带堆积,这与经工艺路线 处理的 Cu-3.06Ti 合金金相组织(图 10)具有相似特征,说明较低的时效温

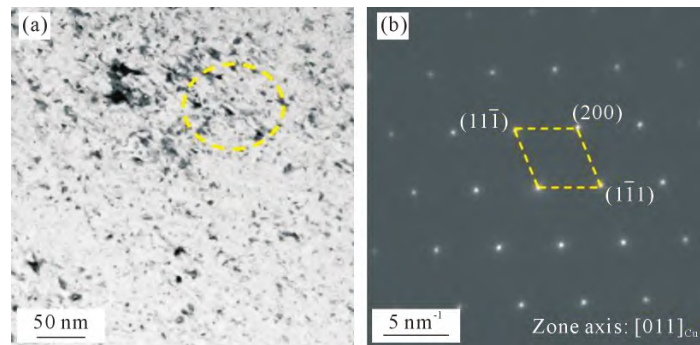


图 14 欠峰值时效 Cu-3.06Ti 合金 TEM 照片:(a) 明场像;(b) 黄圈区域对应 SAED 图

Fig.14 TEM images of the under-aged Cu-3.06 wt.% Ti alloy: (a) bright-field image; (b) corresponding SAED pattern in the yellow-circled area along the zone axis of $[011]_{\text{Cu}}$

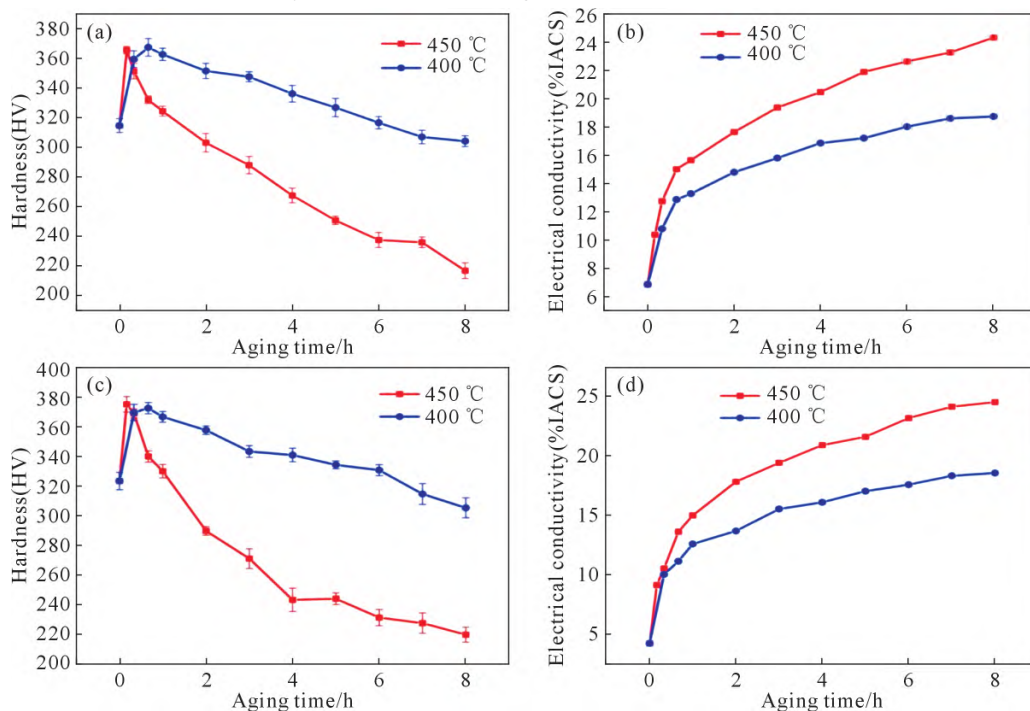


图 15 不同工艺路线处理 Cu-3.06Ti 合金在不同二次时效温度下硬度和导电率随时效时间的变化:(a, b) 工艺路线 II; (c, d) 工艺路线 III

Fig.15 Variations in hardness and electrical conductivity with aging time of the Cu-3.06 wt.% Ti alloy treated via different processing routes at different secondary aging temperatures: (a, b) processing route II; (c, d) processing route III

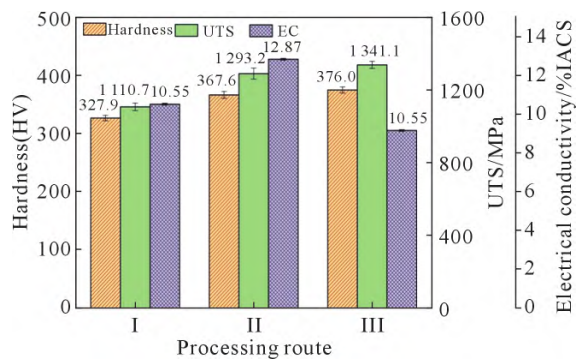


图 16 不同工艺路线处理 Cu-3.06Ti 合金性能对比
Fig.16 Comparison of the properties of the Cu-3.06 wt.% Ti alloys processed via different routes

度(400~450 °C)可以保留合金内部轧制变形结构,从而维持加工硬化效应^[22]。图 18 为经工艺路线 和处理 Cu-3.06Ti 合金峰值时效处的 TEM 图,由图 18a1 和 b1 可知,经预变形和预时效处理后,预时效过程所形成的析出相或细小团簇可与后续冷轧引入的大量位错发生交互作用,从而产生更多位错胞和位错缠结等结构充当原子扩散通道加快溶质原子迁移,促进时效过程中析出相的形成。从图 18a2 和 b2 的 TEM 明场像可以看出工艺路线 峰时效合金内部存在存在大小不均的球状析出相,尺寸较大的析出相直径约为 10 nm,可能是由峰值预时效析出相

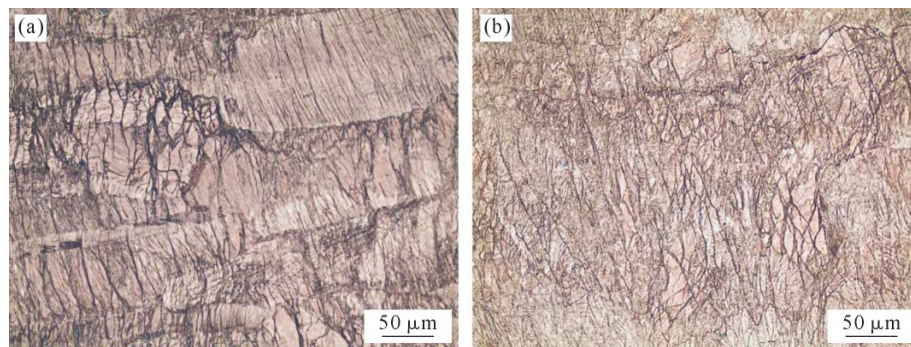


图 17 不同工艺路线处理 Cu-3.06Ti 合金在峰值时效的金相组织:(a) 工艺路线 ;(b) 工艺路线
Fig.17 Metallographic structure of peak-aged Cu-3.06 wt.% Ti alloys processed via different routes: (a) processing route II; (b) processing route III

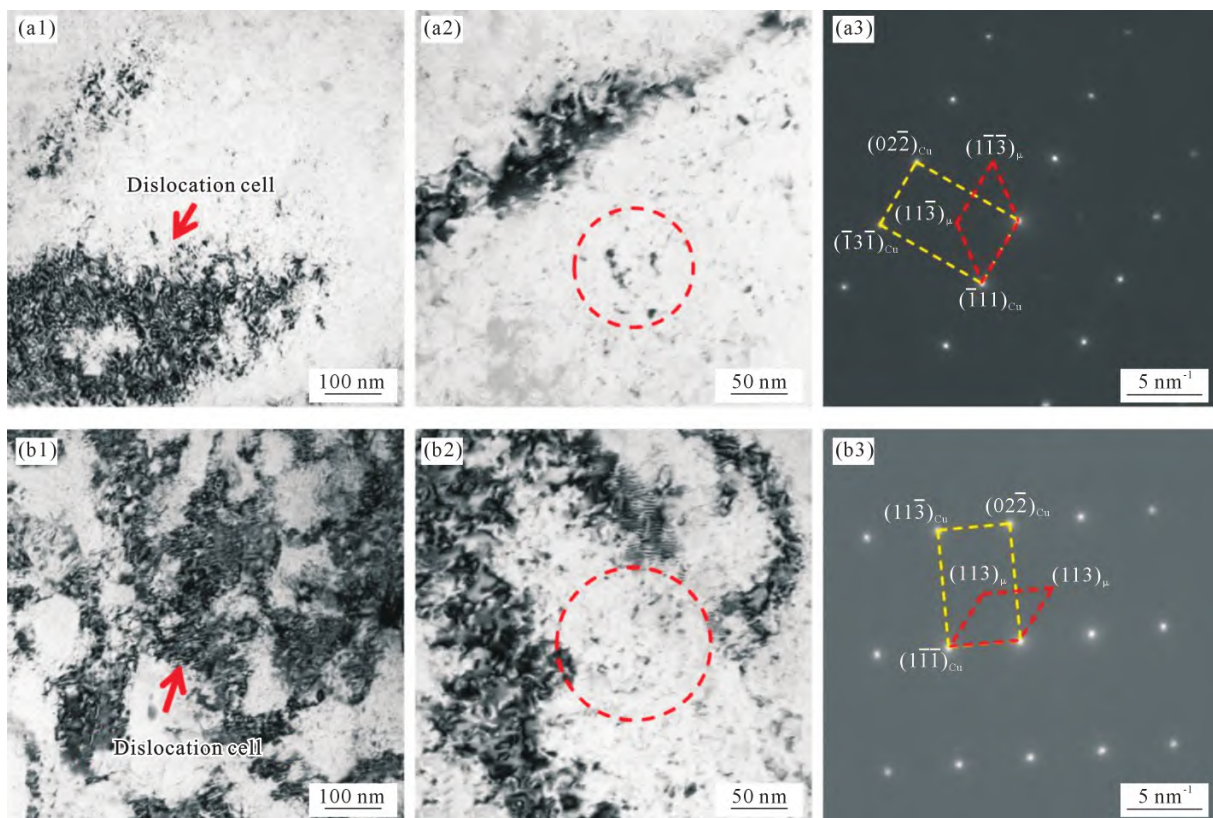


图 18 不同工艺路线处理 Cu-3.06Ti 合金在峰值时效的 TEM 明场像及红圈区域对应 SAED 图:(a1~a3) 工艺路线 ;(b1~b3) 工艺路线

Fig.18 Bright-field images and corresponding SAED patterns in the red-circled area along the zone axis of $[112]_{Cu}$ of peak-aged Cu-3.06 wt.% Ti alloy treated via different processing routes: (a1~a3) processing route II; (b1~b3) processing route III

在二次时效过程中长大形成^[23]。相比工艺路线 , 工艺路线 中欠峰值预时效过程生成的共格亚稳相或纳米团簇(图 14)优先占据溶质原子富集区域,降低后续时效的形核势垒并抑制粗大平衡相的形成,使最终峰时效合金内部球状析出相尺寸更均匀细小、分布更弥散,与位错耦合提高合金强度的作用更强,但溶质原子析出程度较少限制了导电率的提升。图 18a3 和 b3 为图 18a2 和 b2 所示区域沿[112]_{Cu} 晶区轴方向的 SAED 图。衍射斑点的索引结果表明析出相为具有体心四方结构的 β' -Cu₄Ti 相,这一结果与文献[26-27]的报道一致。

3 结论

(1)铸态 Cu-3.06Ti 合金内存在枝晶组织,920 °C×5 h 均匀化退火处理后,枝晶组织基本消失。固溶处理中溶质原子固溶程度和晶粒长大共同作用影响合金的导电率,900 °C 固溶温度下 Cu-3.06Ti 合金导电率随着固溶时间延长先下降后上升,且在 30 min 时最低。综合组织观察及导电率结果,最终选择 900 °C×30 min 作为 Cu-3.06Ti 合金的固溶处理工艺参数。

(2)经固溶+冷轧+时效处理的 Cu-3.06Ti 合金内部形成尺寸不均的 Cu₃Ti 相,析出强化作用有限。Cu-3.06Ti 合金经工艺路线 (冷轧 86.4%+时效)处理在 450 °C 下时效 40 min 达到峰值硬度为 327.9 HV,抗拉强度为 1 110.7 MPa,导电率为 10.55%IACS。

(3)经固溶+预变形+预时效+冷轧+时效处理的 Cu-3.06Ti 合金具有更高的强度。Cu-3.06Ti 合金经工艺路线 (预冷变形 20%+峰值预时效+冷轧 83%+二级时效)处理并在 400 °C 时效 40 min 后达到峰值硬度为 367.6 HV,抗拉强度为 1 293.2 MPa,导电率为 12.87%IACS;经工艺路线 (预冷变形 20%+欠峰值预时效+冷轧 83%+二级时效)处理并在 450 °C 时效 10 min 后达到峰值硬度为 376 HV,抗拉强度为 1 341.1 MPa,导电率为 9.20%IACS。

(4)相比于单级时效处理,双级时效处理的 Cu-3.06Ti 合金内部主要强化相为 β' -Cu₄Ti 相,高密度位错与大量均匀细小弥散析出相耦合作用可显著提高合金的综合性能。相比于峰值预时效,欠峰值预时效过程生成的共格亚稳相或纳米团簇可使最终峰时效合金内部析出尺寸更均匀细小、分布更弥散的球状析出相,有利于合金强度进一步提高但会限制其导电率的提升。

参考文献:

[1] ZHANG W W, ZHAO Z H, FANG J H, HE P, CHAO Z L, GONG

- D, CHEN G Q, JIANG L T. Evolution and strengthening mechanism of metastable precipitates in Cu-2.0 wt% Be alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 857: 157601.
- [2] HUANG X X, XIE G L, LIU X H, FU H D, SHAO L, HAO Z F. The influence of precipitation transformation on Young's modulus and strengthening mechanism of a Cu-Be binary alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 772: 138592.
- [3] ZHANG H T, JIANG Y B, XIE J X, LI Y H, YUE L J. Precipitation behavior, microstructure and properties of aged Cu-1.7 wt% Be alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 773: 1121-1130.
- [4] ZHOU Y J, SONG K X, XING J D, ZHANG Y M. Precipitation behavior and properties of aged Cu-0.23Be-0.84Co alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 658: 920-930.
- [5] LI S, LI Z, XIAO Z, LI S H, SHEN L N, DONG Q Y. Microstructure and property of Cu-2.7Ti-0.15Mg-0.1Ce-0.1Zr alloy treated with a combined aging process[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 650: 345-353.
- [6] SOFFA W A, LAUGHLIN D E. High-strength age hardening copper-titanium alloys: Redivivus[J]. *Progress in Materials Science*, 2004, 49(3-4): 347-366.
- [7] LAUGHLIN D E, CAHN J W. Spinodal decomposition in age hardening copper-titanium alloys[J]. *Acta Metallurgica*, 1975, 23 (3): 329-339.
- [8] SEMBOSHI S, ISHIKURO M, SATO S, WAGATSUMA K, TAKASUGI T. Extraction of precipitates from age-hardenable Cu-Ti alloys[J]. *Materials Characterization*, 2013, 82: 23-31.
- [9] DATTA A, SOFFA W A. The structure and properties of age hardened Cu-Ti alloys[J]. *Acta Metallurgica*, 1976, 24(11): 987-1001.
- [10] NAGARJUNA S, SRINIVAS M, BALASUBRAMANIAN K, SARMA D S. On the variation of mechanical properties with solute content in Cu-Ti alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1999, 259(1): 34-42.
- [11] YANG K, WANG Y H, GUO M X, WANG H, MO Y D, DONG X G, LOU H F. Recent development of advanced precipitation-strengthened Cu alloys with high strength and conductivity: A review[J]. *Progress in Materials Science*, 2023, 138: 101141.
- [12] SEMBOSHI S, IKEDA J, IWASE A, TAKASUGI T, SUZUKI S. Effect of boron doping on cellular discontinuous precipitation for age-hardenable Cu-Ti alloys[J]. *Materials*, 2015, 8(6): 3467-3478.
- [13] HUANG L, PENG L J, LI J, MI X J, ZHAO G, HUANG G J, XIE H F, CAO Y C, ZHANG W J, YANG Z. Properties and microstructure of copper-titanium alloys with magnesium additions[J]. *Rare Metals*, 2024, 43: 2290-2299.
- [14] LIU J, WANG X H, CHEN J, LIU J T. The effect of cold rolling on age hardening of Cu-3Ti-3Ni-0.5Si alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797: 370-379.
- [15] LI C, WANG X H, LI B, SHI J, LIU Y F, XIAO P. Effect of cold rolling and aging treatment on the microstructure and properties of Cu-3Ti-2Mg alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 818: 152915.
- [16] YANG H Y, BU Y Q, WU J M, FANG Y T, LIU J B, HUANG L Y, WANG H T. High strength, high conductivity and good softening resistance Cu-Fe-Ti alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 925: 166595.

- [17] WANG X, XIAO Z, MENG X P, YI Y H, CHEN L. Microstructure and properties evolution of Cu-Ti-Cr-Mg alloy during equal channel angular pressing at room temperature and cryogenic temperature[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 927: 166940.
- [18] LIU W J, CHEN X, AHMAD T, ZHOU C Y, XIAO X P, WANG H, YANG B. Microstructures and mechanical properties of Cu-Ti alloys with ultrahigh strength and high ductility by thermo-mechanical treatment[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 835: 142672.
- [19] 李雪萍,王前,沈宇凡,王亚光,咸舒凡,王猛. 时效制度对 SLM 成形 2196 铝锂合金组织与力学性能的影响[J]. *铸造技术*, 2024, 45(12): 1138-1144.
- LI X P, WANG Q, SHEN Y F, WANG Y G, XIAN S F, WANG M. Effect of the aging process on the microstructure and mechanical properties of 2196 Al-Li alloy fabricated via selective laser melting[J]. *Foundry Technology*, 2024, 45(12): 1138-1144.
- [20] 车云,张中可,门三泉,李祥. 热挤压工艺对 211Z.1 铝合金组织和性能的影响[J]. *铸造技术*, 2024, 45(12): 1174-1180.
- CHE Y, ZHANG Z K, MEN S Q, LI X. Effect of the hot extrusion process on microstructure and properties of 211Z.1 aluminium alloy[J]. *Foundry Technology*, 2024, 45(12): 1174-1180.
- [21] 聂帅,刘浩翔,武宇浩,刘棚东,贺一轩,王军,李金山. 退火温度对 Al-Co-Fe-Ni 共晶高熵合金组织性能的影响[J]. *铸造技术*, 2024, 45(7): 639-646.
- NIE S, LIU H X, WU Y H, LIU X D, HE Y X, WANG J, LI J S. Effect of annealing temperature on the microstructure and properties of Al-Co-Fe-Ni eutectic high-entropy alloy[J]. *Foundry Technology*, 2024, 45(7): 639-646.
- [22] WEI H, WEI H L, DU H Y, WANG Q, HOU L F, WEI Y H, KOBAYASHI E. Precipitation characteristics and strengthening mechanisms in an ultra-high Cu-Ti-Cr-Mg alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2025, 35: 4496-4509.
- [23] YANG K, GUO M X, WANG H, WANG M M, MO Y D, WANG Y P, LIU F, LIANG D, LOU H F. Synergistically improved strength and electrical conductivity of Cu-3.3 wt% Ti alloy via coupling control of dislocation and multi-scale precipitates[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 915: 147259.
- [24] LIU F Y, XIN R L, ZHONG Y R, LIU Q. Effect of cold rolling on aging precipitation and mechanical properties of magnesium-aluminum alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2025, 13(6): 2606-2617.
- [25] LIU J, WANG X H, CHEN J, LIU J T. The effect of cold rolling on age hardening of Cu-3Ti-3Ni-0.5Si alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797: 370-379.
- [26] SEMBOSHI S, KONNO T J. Effect of aging in hydrogen atmosphere on electrical conductivity of Cu-3 at.% Ti alloy[J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23: 473-477.
- [27] WANG X, XIAO Z, QIU W T, LI Z, LIU F. The evolution of microstructure and properties of a Cu-Ti-Cr-Mg-Si alloy with high strength during the multi-stage thermomechanical treatment [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 803: 140510.

(责任编辑:杨浩雪)