

热处理对机械合金化 Cu-25Ag 合金组织和性能的影响

李欣^{1,2} 张林¹ 张道琦^{1,2} 郭晓^{1,2} 王恩刚¹

(1.东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室;2.东北大学冶金学院)

摘 要 采用高能球磨机械合金化的方法制备 Cu-25Ag 合金,并进行 100~700 ℃不同温度的退火,研究了其组织及性能随热处理温度的演变。结果表明,高能球磨使 Ag 过饱和固溶于 Cu 基体中,球料比为 10 : 1 时,Cu 的晶粒尺寸达到最小值 4.73 nm,Ag 在 Cu 中的固溶度显著提升至 16.41 %。热处理可使 Cu-25Ag 合金孔隙减小,固溶的 Ag 析出为富 Ag 相,其尺寸随温度的升高而粗化。随着热处理温度升高,合金硬度先升后降,电阻先大幅下降后趋于稳定。150 ℃时合金的硬度(HV)达到 215.39,电阻率在 450 ℃时达到最低值。

关键词 Cu-Ag 合金;热处理温度;显微组织;力学性能;电学性能

中图分类号 TG146.32;TG166.2

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.03.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Heat Treatment on Microstructure and Properties of Mechanical Alloying Cu-25Ag Alloy

Li Xin^{1,2}, Zhang Lin¹, Zhang Daoqi^{1,2}, Guo Xiao^{1,2}, Wang Engang¹

(1.Key Laboratory of Electromagnetic Processes for Materials, Ministry of Education, Northeastern University;
2.School of Metallurgy, Northeastern University)

Abstract: Cu-25Ag alloys fabricated by high-energy ball milling mechanical alloying were annealed at various temperatures in the range of 100~700 ℃, and the evolution of microstructure and performance with heat-treatment temperatures was investigated. The results indicate that Ag can be supersaturated and soluted in Cu matrix by high-energy ball milling. When the ratio of ball to material is 10 : 1, the grain size of Cu reaches the minimum of 4.73 nm and the solid solubility of Ag increase to 16.41 %. Heat treatment can reduce the porosity of Cu-25Ag alloy, and Ag in solution is precipitated as Ag-rich phase, which is coarsened with annealed temperature increasing. With the increase of heat-treatment temperature, the hardness of alloy is firstly increased and then decreased monotonously, and the resistance is decreased sharply and then remain stable. The hardness of the alloy reaches the peak value of 215.39 HV at heat-treatment temperature of 150 ℃, and the resistivity reaches the minimum at 450 ℃.

Key Words: Cu-Ag Alloy, Heat-treatment Temperature, Microstructure, Mechanical Properties, Electrical Properties

随着现代工业的进步,航空航天、通信、微电子等领域快速发展,对不同功能的铜合金的需求不断增加。通过向 Cu 基体中加入 Ag^[1]、Fe^[2]或 Cr^[3]等超低固溶度的第二相元素作为强化相,得到的新型铜合金有了深入研究和进一步开发。其中,Cu-Ag 合金因优异的力学性能及电学性能,成为了大规模集成电路引线框架、强磁场磁体系统、高速列车接触线材以及架空导线等方面优选的导体材料。

目前,Cu-Ag 合金的制备方法大多为熔铸法,铸锭

的组织较粗大,力学性能也较低,需要后续较复杂的形变加工与热处理工艺细化组织和提高力学性能。机械合金化(Mechanical Alloying,MA)是 20 世纪 70 年代初发展起来的一种高性能先进材料制备技术^[4],可使 Cu-Ag 体系的固溶度显著扩展,再通过热处理实现细小增强颗粒的均匀分布^[5],改善产品力学性能。球磨后粉末通过压制和烧结可直接制成较复杂形状的产品,解决熔铸+形变法在该方面的局限性。TOLMA-CHEVA T P 等^[6]将 Cu-Ag 机械合金化后进行了大塑

收稿日期:2022-05-02;修改稿收到日期:2022-05-24
基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFE0107900);国家自然科学基金资助项目(51674083);国家 111 计划 2.0 资助项目(BP0719037)
第一作者简介:李欣,女,1997 年出生,硕士研究生,沈阳(110004),E-mail:Xinli9977@163.com
通信作者:张林,男,1979 年出生,研究员,沈阳(110819),E-mail:zhanglin@epm.neu.edu.cn
引用格式:李欣,张林,张道琦,等. 热处理对机械合金化 Cu-25Ag 合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(3):374-378.
LI X,ZHANG L,ZHANG D Q, et al. Effects of heat treatment on microstructure and properties of mechanical alloying Cu-25Ag alloy[J].
Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(3):374-378.

性变形; TANASESCU S等^[7]制成了 Ag-28Cu 复合纳米粉,测试了从室温至 1 048 K 的力学性质^[8]。SUN Y F等^[9]研究发现,机械合金化可将 Cu-Ag 合金制成非晶态。TOLMACHEV T 等^[10]研究发现,针对 Cu-Ag 合金在 20 ℃ 和 -197 ℃ 的低温下进行机械合金化大变形可形成超过平衡成分的置换固溶体。ZHU M 等^[11]通过机械合金化制备了 Cu-Ag 合金的固溶体,并研究了其退火过程中的纳米相生长动力学,证明其生长是由晶界扩散控制的;曹中秋等^[12]研究了机械合金化合成的 Cu-50Ag 纳米晶合金在酸性溶液中的腐蚀行为。王文芳等^[13]研究了稀土对机械合金化制备 Cu-Ag 合金性能的影响,发现稀土可提高材料的硬度和导电性能。

Cu-Ag 合金的机械合金化制备工艺仍缺少针对热处理温度的系统性研究。本研究利用机械合金化技术制备 Cu-25Ag 合金,高能球磨后得到的纳米复合粉末经液压机压制成形,探究了在 100~700 ℃ 下的烧结对其组织和性能的影响,旨在为其应用提供参考。

1 试验材料和方法

试验原料采用纯度≥99.7% (质量分数,下同),粒度为 48 μm (300 目) 的 Cu 粉,以及纯度≥99.9%,粒度为 44 μm (325 目) 的 Ag 粉,以 Cu-25Ag 成分进行配料。混合粉末在 QM-3C 高速振动球磨机中进行机械合金化,转速为 1 200 r/min;采用硬质合金罐和不锈钢磨球,装球量为 100 g,直径为 10 mm 和 6 mm 两种球的数量比为 1:1;球磨开始前进行抽真空处理,球磨过程在 Ar 气保护下进行。球磨时间为 2 h,设置 5:1、10:1 和 15:1 等 3 组球料比。将制得的纳米复合粉体在 10³ MPa 压力下压制,分别在 100、150、250、350、450、600 和 700 ℃ 下对试样进行 2 h 烧结,制成 φ10 mm×3 mm 的试样。

采用 S-4800 场发射扫描电镜观察 Cu-25Ag 合金在不同热处理状态下的微观组织形貌,并用附带的能谱仪 (EDS) 测试相成分和元素面扫描;采用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪分析不同球料比的 Cu-25Ag 合金物相组成;采用 THVP-50 维氏硬度计测量试样硬度,载荷为 0.5 N,保持时间为 10 s;采用 SIGMASCOPE SMP10 电导率仪进行电阻测试。

2 试验结果与分析

2.1 不同球料比条件下的合金 XRD 物相分析

图 1 为不同球料比条件下 Cu-25Ag 合金的 XRD 图。可以看出,球料比为 5:1 时,在 2θ 为 43.28°、

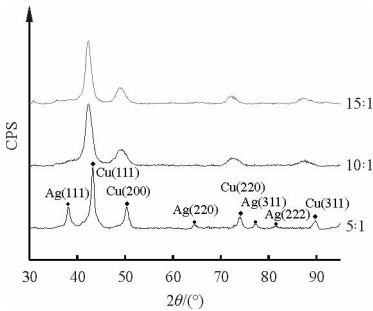


图 1 不同球料比制备 Cu-25Ag 合金的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of Cu-25Ag alloy fabricated with different ball to material ratios

50.38°、74.10° 及 89.78° 附近位置出现了 Cu 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面的特征峰,在 2θ 为 38.12°、64.52°、77.10° 及 81.72° 附近位置出现了 Ag 的 (111)、(220)、(311) 及 (222) 晶面的特征峰。当球料比增加至 10:1 和 15:1 时,Ag 的特征峰消失,表明球料比的增加提高了磨球与粉末之间的碰撞几率,粉末的研磨和破碎更加充分,使得 Ag 能够更好地固溶于 Cu 基体中。相比于球料比为 5:1 条件下试样的衍射峰,球料比的增加使得衍射峰的强度降低且明显宽化,说明高能球磨过程中合金粉末的纳米晶粒发生了细化,晶体缺陷增加,并存在内应变。当球料比进一步增加至 15:1 时衍射峰强度几乎未降低且宽化不明显,说明此时高密度的位错结构和晶粒细化不再随球料比而提高;衍射峰的位置向低角度区移动,表明合金的晶格常数发生了变化。根据 Scherrer 公式:

$$D = k\lambda / (\beta \cos\theta) \tag{1}$$

式中, D 为晶粒尺寸, nm; β 为实测试样衍射峰的半高宽, 需转化为弧度, rad; k 为 Scherrer 常数; λ 为 X 射线波长, 为 0.154 056 nm; θ 为布拉格衍射角, (°)。对不同球料比条件下制成的 Cu-25Ag 合金中 Cu 晶粒尺寸进行计算,并结合柯亨法的正则方程^[14]计算 Cu 的晶格常数及 Ag 在 Cu 基体中的固溶度:

$$\begin{aligned} \sum \alpha \sin^2 \theta &= A \sum \alpha^2 + C \sum \alpha \delta \\ \sum \delta \sin^2 \theta &= A \sum \alpha \delta + C \sum \delta^2 \end{aligned} \tag{2}$$

式中, α = h² + k² + l², 为晶面指数平方和; δ = 10 sin² 2θ (1/sinθ + 1/θ); 联立上述方程求解 A、C 值, 晶格常数 a 可表示为 a = [λ/(4A)]^{1/2}。已知纯 Cu 及纯 Ag 的晶格常数分别为 0.361 50 和 0.408 62 nm, 通过计算高能球磨前后 Cu 晶体晶格常数差值与未球磨时纯 Cu、纯 Ag 晶体晶格常数差值二者间的比值, 进而得到 Ag 在 Cu 基体中的固溶度。

合金的晶粒尺寸、晶格常数及固溶度结果见表 1。Cu 的晶粒尺寸在这一过程中得到明显细化, 在球料比为 10:1 时 Cu 的晶粒尺寸达到最小, 为 4.73 nm, 球料

比提高至 15 : 1 时 Cu 的晶粒尺寸稍微增大至 5.13 nm。虽然机械合金化中球料比的提高一般会减小晶粒尺寸,但是在球料比达到一定程度时所产生的冲击能量

表 1 不同球料比 Cu-25Ag 合金的晶粒尺寸、晶格常数及固溶度

Tab.1 Grain size, lattice constant and solid solubility of Cu-25Ag alloy with different ball to material ratios

球料比	晶粒尺寸(Cu)/nm	晶格常数/nm	固溶度/%
5 : 1	9.5	0.362 08	1.23
10 : 1	4.73	0.369 23	16.41
15 : 1	5.13	0.370 52	17.51

不能满足粉末继续细化的要求,会发生晶粒的回复和复合粉末颗粒之间的团聚^[15],影响晶粒的继续细化。当粉末晶粒的回复速度超过晶粒细化速度,纳米晶晶粒尺寸反而稍微增大。此外,Ag 在 Cu 基体中的固溶度也有了明显的提升,这是由于球料比的增加使粉末获得更加充分的研磨与破碎,更多的 Ag 能够固溶于 Cu 基体中。球料比提高到 10 : 1 和 15 : 1 时的固溶度由 5 : 1 条件下的 1.23% 增加至 16.41% 和 17.51%,此时高能球磨所造成的固溶度已经远超相图平衡条件下的饱和固

溶度。可见球料比的提高使晶格常数逐渐增加,Ag 的晶格常数要高于 Cu,因此随着球料比增大后 Ag 固溶度的升高,也使 Cu 的晶格常数提升。

2.2 热处理温度对合金显微组织的影响

对球料比 10 : 1 下球磨 2 h 制得的 Cu-25Ag 复合粉末压制成形后进行烧结。在不同温度下进行 2 h 烧结的 Cu-25Ag 合金的显微组织分别见图 2 和图 3。可以看出,热处理后试样组织中的孔隙随着温度的上升而减少,是由于试样在热处理过程中晶粒长大,复合材料中的内应力得到一定去除,同时晶粒发生热膨胀体积增大,使得组织中分散的小孔隙逐渐焊合。此外,热处理温度越高,试样中的孔隙越细小。当温度达到 450 ℃ 时(见图 3a)试样已无较大孔隙,表面相对光洁平整;温度达到 700 ℃ 时,试样致密度最好,孔隙最少且尺寸细小。350 ℃ 以下较低热处理温度的试样无明显的富 Ag 相出现(见图 2),当温度达到 450 ℃ 时试样中出现细小的富 Ag 相(见图 3b),富 Ag 相的尺寸随温度的升高而增大(见图 3d 和图 3f)。

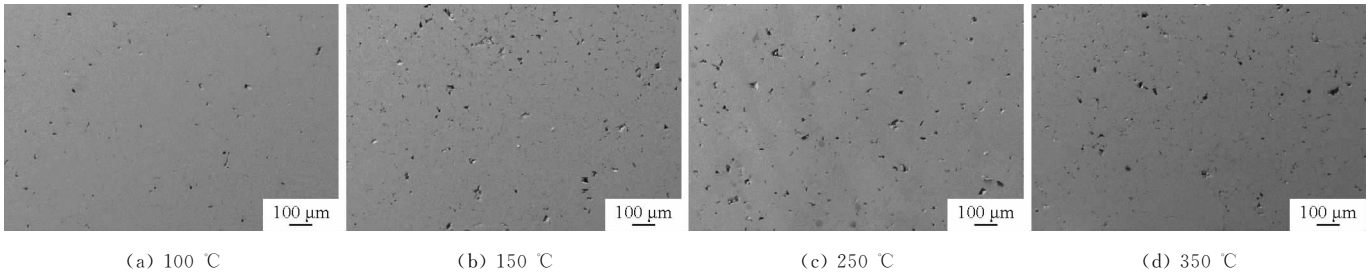


图 2 在 100~350 ℃ 下烧结 Cu-25Ag 合金的显微组织

Fig.2 Microstructure of Cu-25Ag alloy with various heat-treatment temperatures in the range of 100~350 ℃

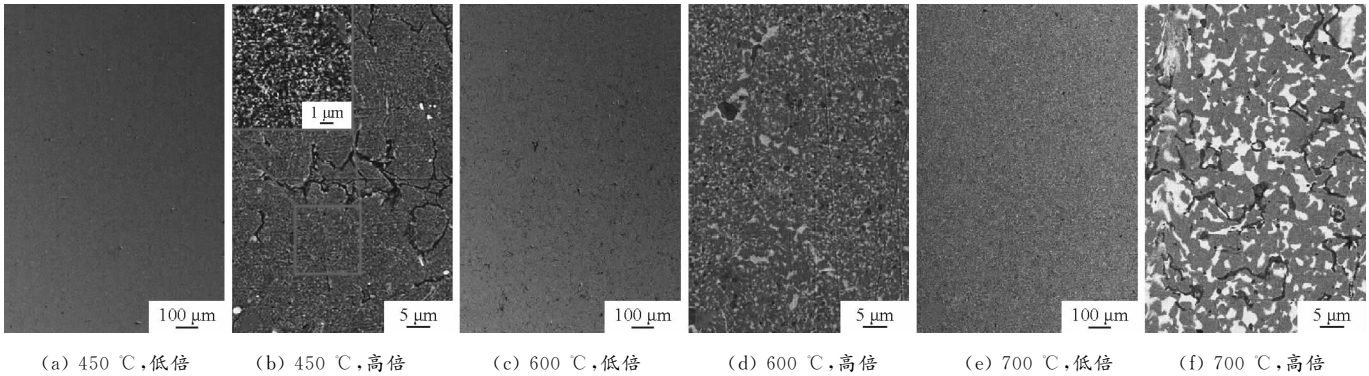


图 3 Cu-25Ag 合金在 450~700 ℃ 温度下保温 2 h 后的显微组织

Fig.3 Microstructure of Cu-25Ag alloy with various heat-treatment temperatures in the range of 450~700 ℃

图 4 为 3 种温度下富 Ag 相的尺寸分布图。可见随着温度提高,尺寸分布趋于向大尺寸迁移,尺寸分布范围变宽,概率密度最大点上升。Cu-Ag 合金中 Ag 相的粗化规律可由 LSW(Lifshitz-Slyosov-Wagner)理论解释^[11]:

$$r^3 - r_0^3 = Kt \tag{3}$$

其中,

$$K = \frac{8D\gamma c_\infty V_m^2}{9R_B T} \tag{4}$$

式中, r 为 Ag 颗粒半径; r_0 为 Ag 颗粒原始半径; t 为热处理时间; K 为粗化率; D 为第二相在基体中的体积扩散系数,随着温度的升高而上升; γ 为 Ag 和 Cu 相之间的界面能; c_∞ 为 Ag 在 Cu 固溶体中的溶解度; R_B 为普适气体常数,8.314J/(mol · K); T 为热力学温度; V_m

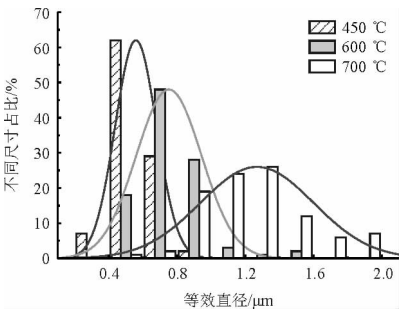


图 4 不同热处理温度下析出的 Ag 相尺寸分布图

Fig.4 Dimension distribution of Ag phase precipitated under different heat treatment temperatures

为气体摩尔体积。LSW 理论所描述的为 Ostwald 熟化过程,对于双相复合材料中的弥散相,其粗化规律为较大的颗粒不断生长粗化,而较小的颗粒则缩小消失,颗粒的数量逐渐减少。固溶在 Cu 基体中的 Ag 加热到 450 °C 时已大量析出,在这一阶段 Ag 纳米相没有显著

的粗化行为;进一步加热 Ag 相发生明显粗化,当加热温度高于 600 °C 时部分 Ag 颗粒的尺寸增大速度明显超过周围颗粒。700 °C 时 Ag 相具有更高的粗化速率。凝固条件下 Cu-Ag 合金会形成网状的共晶区,Ag 元素主要分布于共晶区内,共晶区宽度在 20 μm 以上,Cu 基体内所固溶的 Ag 元素较少,因此时效热处理时 Ag 析出量也较少^[16]。因为机械合金化方法所制备的 Cu-Ag 合金固溶度显著超过平衡条件的饱和固溶度,Ag 大量固溶于 Cu 基体中,细小的 Ag 析出相的总量大幅增加。

图 5 为经 700 °C 热处理后 Cu-25Ag 合金 EDS 面扫描结果。可以看出,Cu 与 Ag 元素的分布与组织中的富 Cu 基体和 Ag 颗粒相对应,富 Cu 基体中均匀分布着富 Ag 相颗粒,多数 Ag 已经析出,只有少量仍固溶在 Cu 基体中。

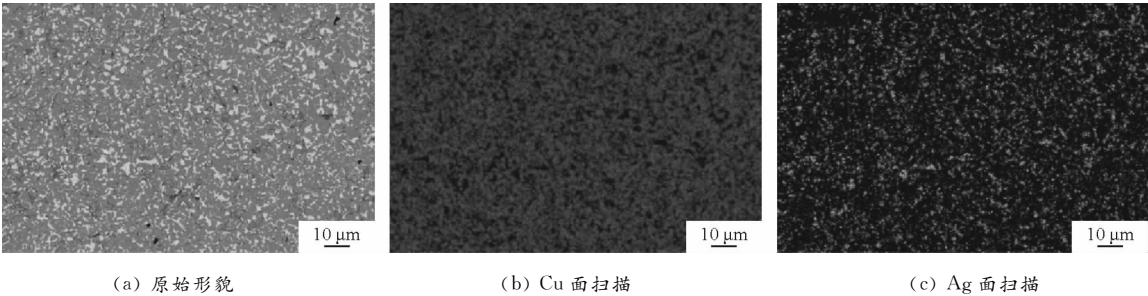


图 5 经 700 °C 保温 2 h 热处理后 Cu-25Ag 合金 EDS 面扫描结果
Fig.5 EDS surface scanning of Cu-25Ag alloy treated at 700 °C × 2 h

2.3 热处理温度对合金性能的影响

热处理后 Cu-25Ag 合金的硬度测试结果见图 6。可以看出,随着时效温度升高,合金的硬度总体呈先小幅上升后大幅下降趋势,在 150 °C 时硬度(HV)达到峰值 215.39,较未热处理时提升约 28%。热处理温度为 250 °C 时,硬度与未热处理试样硬度相近,继续提高热处理温度,硬度大幅下降。球磨后压制而成的复合材料会受到固溶强化、晶粒细化和加工硬化的作用,有利于使初始压制试样获得较高的硬度。但很多球磨烧结制

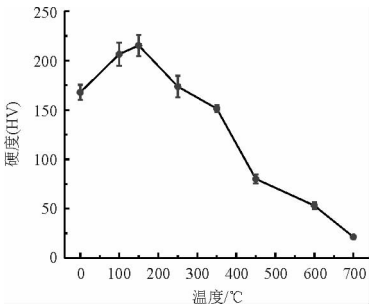


图 6 不同热处理温度下 Cu-25Ag 合金的硬度

Fig.6 Hardness of Cu-25Ag alloy under different heat treatment temperatures

备的合金硬度均会随烧结温度的升高,硬度呈先增后减的趋势^[17-19]。这是因为,球磨烧结的组织中均存在较多的孔隙与缺陷,影响组织的连续性,并容易造成应力集中,使组织性能恶化。孔隙与缺陷随着烧结温度的升高而减小,烧结试样的致密性提高,内应力减小,同时粉末颗粒界面间结合更牢固,会促使材料的硬度上升。但当温度进一步提高,固溶的元素发生析出脱溶,固溶强化效果减弱,同时回复与再结晶过程中晶粒长大,影响了细晶强化的效果,使硬度下降。对不同温度下的组织进行对比,发现硬度的大幅下降伴随着过饱和固溶的 Ag 元素的析出和 Ag 相的粗化过程。富 Ag 相的强化机制与其分布间距有关,间距越小越有利于硬度的提高^[1],但随着热处理温度升高,富 Ag 相粗化且间距增大,合金的硬度随之降低,当温度达到 700 °C 时硬度已降至较低值。

不同处理温度下 Cu-25Ag 合金的电阻率见图 7。可以看出,热处理后电阻率均较未热处理试样显著减小,且随温度的升高合金的电阻率先大幅下降,而在一定温度范围内保持较低的电阻率水平。在热处理温度为 450 °C 时电阻率达到最低值,由 100 °C 时的 $1.38 \times$

$10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 降低至 $0.46 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 。在热处理过程中,固溶 Ag 的析出降低了 Cu 基体的电阻,同时合金内晶粒长大,晶界减少,对自由电子的阻碍程度减小,使得电阻降低,在 450°C 时固溶的 Ag 已经充分析出,电阻因此达到最低值。温度的进一步提升会提高 Ag 在 Cu 基体内的固溶度,反而不利于 Ag 的充分脱溶,虽然同时富 Ag 相粗化和晶粒长大会降低电阻,但不如 Ag 固溶对电阻的影响大,因此烧结温度过高会使电阻增大。铜合金导体要求兼顾力学性能与导电性能,由此可知机械合金化制备 Cu-Ag 合金的较优热处理温度应是 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 。

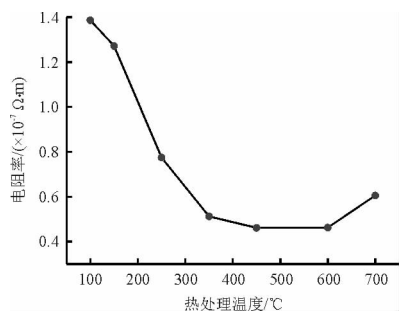


图7 不同处理温度下 Cu-25Ag 合金的电阻率

Fig.7 Resistivity of Cu-25Ag alloy under different treatment temperatures

3 结 论

(1)高能球磨可以实现 Cu-25Ag 合金中 Ag 的过饱和固溶并显著细化晶粒,球料比为 10:1 时粉末纳米晶尺寸达到最小值 4.73 nm,且固溶度显著提升至 16.41%。

(2)随着热处理温度升高,高能球磨 Cu-25Ag 合金孔隙明显减小;在 450°C 以上均发现明显的富 Ag 相大量析出,且其尺寸随温度的升高而粗化,数量减小,间距增大。

(3)在烧结温度为 150°C 时高能球磨 Cu-25Ag 合金的硬度(HV)达到峰值 215.39,较未热处理时提升约 28%;进一步提高热处理温度后,硬度随温度的上升而下降。

(4)高能球磨 Cu-25Ag 合金的电阻率随热处理温度的升高先大幅下降,而后在一定温度范围内保持较低的电阻率水平;电阻率在热处理温度为 450°C 时达到最低值。

参 考 文 献

[1] ZHANG L, GUO X, LI Z Y, et al. Effect of alloying elements on the microstructure and performance of Cu-6Ag in-situ composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2020, A51(12): 6 727-6 739.

[2] SAUVAGE X, WETSCHER F, PAREIGE P. Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu-Fe composite[J]. Acta Materialia, 2005, 53(7): 2 127-2 135.

[3] 宋鲁男, 刘嘉斌, 黄六一, 等. 强变形对 Cu-Cr 合金组织性能的影响[J]. 金属学报, 2012, 48(12): 1 459-1 466.

[4] 李灿民, 王文芳, 吴玉程. 机械合金化制备铜碳合金增强铜-石墨复合材料[J]. 稀有金属与硬质合金, 2011, 39(4): 64-69.

[5] YUE H Y, YAO L H, GAO X, et al. Effect of ball-milling and graphene contents on the mechanical properties and fracture mechanisms of graphene nanosheets reinforced copper matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691: 755-762.

[6] TOLMACHEV T P, PILYUGIN V P, ANTONOVA O V, et al. Structural features of Cu-Ag alloys obtained via mechanical alloying with the use of cold and cryogenic severe plastic deformation[J]. Inorganic Materials: Applied Research, 2019, 10(1): 214-219.

[7] TANASESCU S, MILEA A, GINGU O, et al. A correlation between thermodynamic properties, thermal expansion and electrical resistivity of Ag-28Cu nanopowders processed by the mechanical alloying route[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(42): 28 322-28 330.

[8] MILEA A, GINGU O, PREDA S, et al. Thermodynamic measurements on Ag-28Cu nanopowders processed by mechanical alloying route[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 629: 214-220.

[9] SUN Y F, FUJII H, NAKAMURA T, et al. Critical strain for mechanical alloying of Cu-Ag, Cu-Ni and Cu-Zr by high-pressure torsion[J]. Scripta Materialia, 2011, 65(6): 489-492.

[10] TOLMACHEV T P, PILYUGIN V P, ANCHAROV A, et al. On the structural features of mechanically alloyed Cu-Ag and Au-Co by severe cold and cryogenic plastic deformation[J]. Physics Procedia, 2016, 84: 349-354.

[11] ZHU M, WU Z F, ZENG M Q, et al. Bimodal growth of the nanophases in the dual-phase composites produced by mechanical alloying in immiscible Cu-Ag system[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(9): 3 259-3 266.

[12] 曹中秋, 梁秋颖, 田秋月. 纳米晶 Cu-50Ag 合金在酸性溶液中腐蚀行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(11): 2 836-2 842.

[13] 王文芳, 吴玉成, 宗跃, 等. 添加稀土对机械合金化制备 Cu-Ag 合金性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(3): 71-73.

[14] 周玉, 武高辉. 材料分析测试技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998.

[15] 胡保全, 王延忠, 牛晋川. 球料比对 Mo-10Cu 机械合金化粉末特性的影响[J]. 铸造设备与工艺, 2016(1): 30-32.

[16] ZHAO C C, ZUO X W, WANG E G, et al. Strength of Cu-28Ag composite solidified under high magnetic field followed by cold drawing[J]. Metals and Materials International, 2017, 23(2): 369-377.

[17] 王东伟, 战东平, 屈乐欣, 等. 烧结温度对 9CrODS 钢力学性能的影响研究[J]. 金属功能材料, 2020, 27(3): 11-17.

[18] 王靖, 刘锦平, 孙科, 等. 烧结温度对石墨/铜复合材料微观组织与性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(1): 51-59.

[19] 刘宇宇, 甘春雷, 王顺成, 等. 烧结温度对石墨烯增强铜基复合材料组织和性能的影响[J]. 金属热处理, 2019, 44(2): 113-118.

(编辑:刘晨辉)