

预时效对 Cu-6Ag 合金组织与性能的影响

杨学强^{1,2} 安佰灵^{1,3} 张 林^{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; 3.东北大学材料科学与工程学院)

摘 要 以 Cu-6Ag 合金为研究对象,对其进行不同时间的预时效处理,研究了预时效对 Cu-6Ag 合金的微观组织、硬度和电导率的影响,并与单级析出时效工艺进行对比。结果表明,Cu-6Ag 合金的最佳预时效时间为 8 h,此时合金的析出相尺寸无明显变化,但析出相之间的宽度较单级析出时效的试样明显减小,硬度(HV)提升了 9.4,但对电导率几乎没有影响。

关键词 Cu-6Ag 合金;预时效;硬度;导电性

中图分类号 TG146.1⁺1;TG156.92 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.01.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID): 

Effects of Pre-aging on Microstructure and Properties of Cu-6Ag Alloy

Yang Xueqiang^{1,2}, An Bailing^{1,3}, Zhang Lin^{1,2}, Wang Engang¹

[1.Key Laboratory of Electromagnetic Processes for Materials (Ministry of Education),
Northeastern University; 2.School of Metallurgy, Northeastern University;
3.School of Materials Science and Engineering, Northeastern University]

Abstract: The effects of pre-aging on the microstructure, hardness and electrical conductivity of Cu-6Ag alloy were investigated and compared with those of specimens subjected to single-stage precipitation aging. The results indicate that the optimal pre-aging time is 8 h. Meanwhile, the size of precipitates has no obvious change, where the spacing of precipitates are decreased compared with that of the single-stage aging specimens, leading to an increase of hardness by 9.4 HV. However, effects on the electrical conductivity can be neglected.

Key Words: Cu-6Ag Alloy, Pre-aging, Hardness, Electrical Conductivity

纯 Cu 具有导热性和成形性好、电导率优异的特点,但其抗拉强度仅有 400 MPa^[1~4],无法满足集成电路引线框架(抗拉强度需 600 MPa)^[5]和强磁场磁体线圈(抗拉强度需要达到 1 GPa)的使用要求^[6]。因此研究者对具有高强度、高导电性的复合材料进行研发,包括 Cu-Fe 系^[7~9]、Cu-Ag 系^[10~12]和 Cu-Nb 系合金等^[13~15]。室温下,虽然 Fe 在 Cu 中的溶解度很低,但 Fe 从 Cu 中析出的速度很慢,固溶在 Cu 基体中的 Fe 会显著提高合金的电阻率,难以制得高强高导 Cu-Fe 合金^[16]。Cu-Nb 合金中,Nb 的熔点高,铸造难度大,通常采用累积拉伸捆扎或累积滚压法制备长丝或多层 Cu-Nb 纳米复合材料。然而,这些方法需要非常大的变形应变,使得大尺寸导体的制备困难且昂贵^[10]。Cu-Ag 合金因为容易制备兼具优异的电导率和强度受到关注,被广泛应用于制备磁体线圈^[17]。

分级时效即在析出时效之前进行低温预时效处理。

低温时效使脱溶元素以均质形核的方式在位错或晶界处析出,得到更多的形核质点,使 Cu 基体中的 Ag 可以充分析出,并促进析出相均匀、弥散分布,增强了析出强化的效果,改善合金性能。现阶段,分级时效处理主要应用于 Al 合金^[18]、马氏体时效钢^[19]和铍青铜^[20]等领域。Cu-Ag 合金热处理的研究中未见采用分级时效的报道,多为固溶加单级时效处理^[21]。本课题采用分级时效工艺对 Cu-6Ag 合金进行研究,通过观察微观组织,测定硬度及电导率来研究预时效对 Cu-6Ag 合金组织及性能的影响。

1 试验材料和方法

将纯度为 99.99% (质量分数,下同)的无氧铜和 99.97%的纯银棒放入真空感应熔炼炉(WZG-2KG)中进行熔炼,并浇注到高纯石墨坩锅中,得到 Cu-6Ag 合金铸锭。试样在管式炉中进行 780 ℃×2 h 固溶处理,

收稿日期:2021-04-06;修改稿收到日期:2021-04-24
基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFE0107900);国家 111 计划 2.0 资助项目(BP0719037)
第一作者简介:杨学强,男,1996 年出生,硕士研究生,沈阳(110004),E-mail:yxq960330@163.com
通信作者:王恩刚,男,1962 年出生,教授,沈阳(110004),E-mail:egwang@mail.neu.edu.cn
引用格式:杨学强,安佰灵,张林,等. 预时效对 Cu-6Ag 合金组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(1):32-35.
YANG X Q, AN B L, ZHANG L, et al. Effects of pre-aging on microstructure and properties of Cu-6Ag alloy[J]. Special Casting & Non-ferrous Alloys, 2022, 42(1):32-35.

随后水冷。将固溶后的试样切片,在 250 ℃下分别保温 2、4、8 和 16 h,空冷至室温,再进行 450 ℃×2 h 的析出时效处理。对照组仅进行 450 ℃×2 h 的单级析出时效处理。热处理过程中通入 Ar 气对试样进行保护。

采用 Keithley 2450 微欧计测量试样电阻,每个试样测 3 次取平均值。试样的电阻率 ρ 可计算如下:

$$\rho = \frac{A}{l} \cdot R \quad (1)$$

式中, R 为电阻; A 为试样截面积; l 为试样长度。电导率采用国际退火 Cu 标准(20 ℃下退火纯 Cu 电阻率为 0.017 241 $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$,此时电导率为 58.0 MS/m),试样电导率 σ 计算如下:

$$\sigma = \frac{0.017\ 241}{\rho} \times 100 \times 0.58 \quad (2)$$

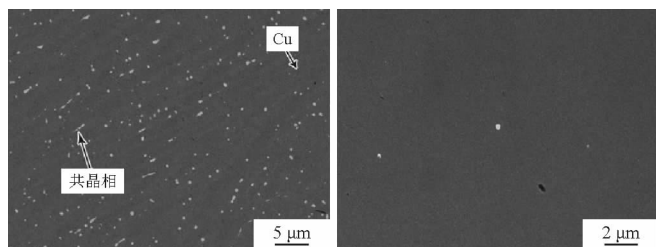
使用 THVP-50 维氏硬度计测量试样的硬度,载荷为 1 N,时间为 10 s,每个试样随机测试 10 个点取平均值;观察 Ag 析出相形貌时,先将片状试样用砂纸磨平再进行机械抛光。之后进行电解腐蚀,电解液为 30% 的磷酸水溶液,试样为阳极,纯 Cu 片为阴极,电压为 8 V,腐蚀时间约为 13 s。使用日立 S4800 场发射扫描电镜进行能谱成分分析(EDS)并观察不同热处理状态下的显微组织。使用 Image-Pro-Plus 软件,沿析出相垂直方向划线,测量线所穿过棒状析出相的宽度和间距,每种条件至少测量 3 张图片(每张图片至少划 3 条线),取其平均值。

2 试验结果与分析

2.1 固溶处理对 Cu-6Ag 合金微观组织和性能的影响

图 1 为 Cu-6Ag 合金背散射 SEM 图。可见 Cu-6Ag 合金的铸态组织以 Cu 基体为主(见图 1a 中暗色部分),并存在大量弥散分布的共晶相(见图 1a 中白色部分),共晶相有圆形和长条形,平均尺寸为 1.43 ± 0.32

μm 。Cu-Ag 合金的共晶温度为 779 ℃,共晶反应在 Ag 含量为 7.9%~91.2%,共晶点 Ag 含量应为 28.1%^[22]。本试验合金中 Ag 含量仅为 6%,平衡状态下不会产生共晶组织。但由于凝固过程中,试样冷却较快,发生了非平衡凝固,形成了非平衡共晶组织(见图 1a)。为了增加 Cu 基体中的 Ag 含量,对铸态 Cu-6Ag 合金进行 780 ℃×2 h 的固溶处理。从图 1b 看出,绝大部分共晶相消失,这说明共晶相充分固溶进 Cu 基体中,形成过饱和固溶体;固溶处理后的合金硬度(HV)由 60.6 上升到 64.8,电导率由 52.78 MS/m 下降到 45.24 MS/m。这是由于固溶到 Cu 基体中的 Ag 元素导致周围 Cu 基体发生晶格畸变,阻碍位错的运动^[23],产生固溶强化,进而提高合金的硬度。与此同时,晶格畸变也破坏了晶格的势场周期性,提高了电子散射概率,增大了电阻率^[23]。



(a) 铸态

(b) 固溶态

图 1 Cu-6Ag 合金背散射 SEM 图像

Fig.1 Back-scattered SEM images of Cu-6Ag alloy

2.2 预时效对 Cu-6Ag 合金显微组织的影响

固溶态 Cu-6Ag 合金在 250 ℃下进行不同时间的预时效后再进行 450 ℃×2 h 的时效后的微观组织见图 2。由图 2a 可以看到,Cu 基体内部大部分为非连续析出相,还存在连续析出相。非连续析出相为细长的棒状组织,连续析出相呈网格状分布。通常 Cu-6Ag 合金中产生非连续析出相,因为晶界能量较高且晶界处溶质原子易扩散^[24],Ag 相析出行为先发生在晶界处,并迅

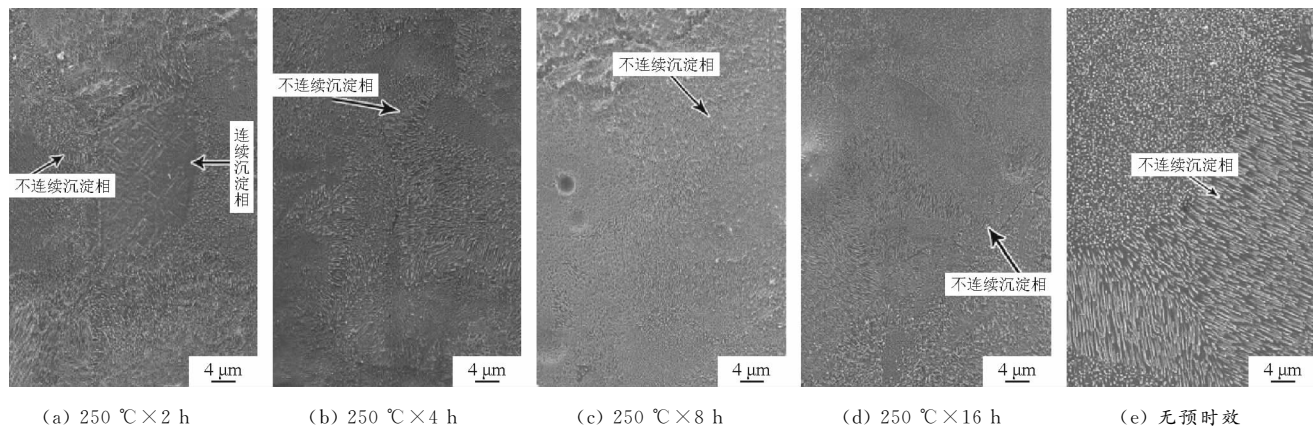


图 2 Cu-6Ag 合金在 250 ℃经不同预时效时间后再经 450 ℃×2 h 时效的微观组织

Fig.2 Microstructure of Cu-6Ag alloy with different pre-aging time+450 ℃×2 h

速向晶粒内部生长。但连续析出相通常在晶粒内部形核,比非连续析出相形核困难。图 2 中观察到了 Cu-6Ag 中存在小部分连续析出相,可能的原因是晶粒尺寸较大,非连续析出相需要较长时间占据整个晶粒,此时晶粒中心部位会利用这部分时间形成连续析出相。

对非连续 Ag 析出相的宽度及间距进行测量,结果见图 3。可以看出,随着预时效时间延长,析出相的宽度先增大后减小,最后再增大。预时效时间为 8 h 时,析出相宽度较小,约为 60.0 nm。预时效时间为 16 h,析出相宽度增加到 76.8 nm。析出相间距的变化趋势与析出相宽度类似,预时效 8 h 的析出相间距最小,为 108.2 nm。预时效 2 h 和 16 h 时析出相宽度和间距均大于未进行预时效的试样。

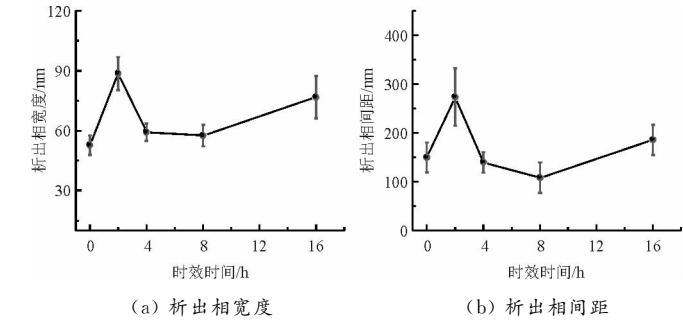
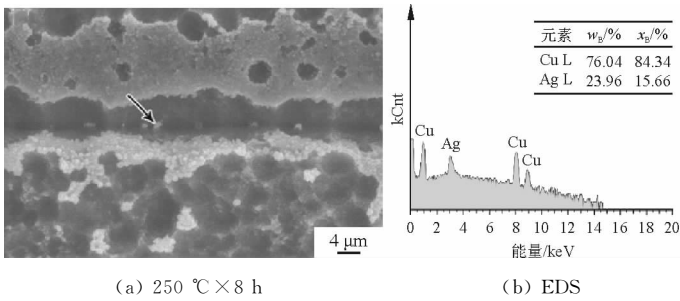


图 3 Cu-6Ag 合金在 250 °C 下不同预时效时间后经 450 °C × 2 h 时效的析出相宽度与间距

Fig.3 Width and spacing of Ag precipitates in Cu-6Ag alloy after pre-aging at different time+450 °C × 2 h

Cu-6Ag 合金在 250 °C 下经 8、16 h 预时效的 SEM 组织及 EDS 分析见图 4。Cu-6Ag 合金在预时效阶段

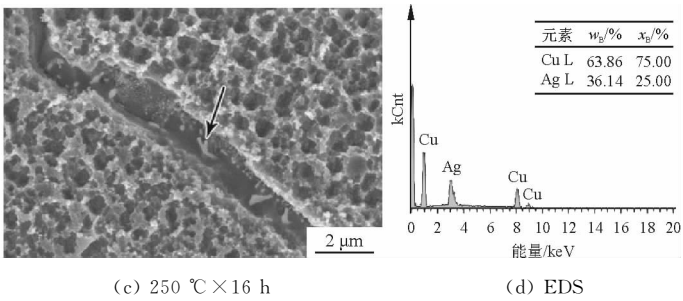


图 4 Cu-6Ag 合金在 250 °C 预时效 8、16 h 后的析出相和能谱分析

Fig.4 Precipitates and EDS results of Cu-6Ag alloy after pre-aging for 8, 16 h

晶界处形成了一定数量、尺寸细小的脱溶相。通过 EDS 成分分析证明这些脱溶相为富 Ag 相。因此,预时效能够增加晶界处非连续析出相的数量,导致析出相间距减小。预时效 16 h 时,观察到晶界处有尺寸较大的脱溶相,可能产生粗化。

2.3 预时效对 Cu-6Ag 合金硬度和电导率的影响

固溶态 Cu-6Ag 合金先在 250 °C 下进行不同时间的预时效后再经 450 °C × 2 h 时效的硬度和电导率见图 5。与固溶态相比,时效后的试样硬度迅速升高。预时效时间为 2 h 时,硬度略低于 450 °C × 2 h 的单级析出时效。随着预时效时间的延长,合金硬度(HV)先逐渐增大,直至 8 h 时达到最大 88.1(HV),随后硬度开始下降,但始终高于单级时效合金硬度。根据 Cu-Ag 合金的硬度 m 计算模型如下^[24]:

$$m_{\text{Cu-Ag}} = f_{\text{Cu}} \cdot m_{\text{合金基体}} + f_{\text{析出相}} \cdot m_{\text{析出相}} + f_{\text{共晶相}} \cdot m_{\text{共晶相}} \quad (3)$$

式中, f_{Cu} 、 $f_{\text{析出相}}$ 和 $f_{\text{共晶相}}$ 分别为 Cu 基体、Ag 析出相和共晶相的体积分数; $m_{\text{合金基体}}$ 、 $m_{\text{析出相}}$ 和 $m_{\text{共晶相}}$ 分别为固溶强化、析出强化和共晶强化产生的硬度。Cu-6Ag 合金经过固溶处理后,大部分非平衡共晶组织溶于 Cu 基体中(见图 1b),此时固溶强化起主要作用。时效后的 Cu-6Ag 合金组织中有 Ag 相析出,开始出现析出强化,

所以时效后的 Cu-6Ag 合金硬度的计算模型为:

$$m_{\text{Cu-Ag}} = f_{\text{Cu}} \cdot m_{\text{合金基体}} + f_{\text{析出相}} \cdot m_{\text{析出相}} \quad (4)$$

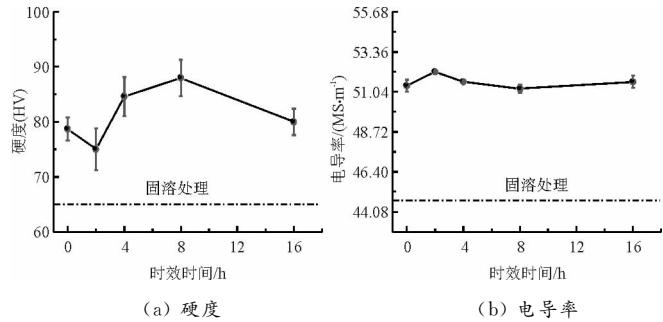


图 5 Cu-6Ag 合金在 250 °C 下预时效不同时间后经 450 °C × 2 h 的硬度和电导率

Fig.5 Hardness and electric conductivity of Cu-6Ag alloy at 250 °C for different pre-aging time+450 °C × 2 h

当时效开始时,基体中的 Ag 快速析出,析出强化提供的硬度分量升高,导致 Cu-6Ag 合金的过饱和度下降,固溶强化所提供的硬度分量减小,但析出强化效果占主导地位,所以总体合金硬度逐渐升高。由图 3 可以看出,预时效 2 h 时的析出相宽度和间距均大于单级析出时效的试样,所以预时效合金硬度低于单级析出时效合金硬度。预时效 8 h 时,试样中析出相的间距最小,合金硬度达到最大。继续延长预时效时间,脱溶相发生粗化,预时效合金析出相的宽度和间距增大,合金的硬

度减小。

从图 5b 可以看出,时效处理后的合金电导率与固溶态相比快速升高,增加预时效时间后,其电导率无明显改变。Cu-Ag 的电阻率来源与电子散射有关,散射机制可以表示为:

$$\rho_{\text{Cu}} = \rho_{\text{pho}} + \rho_{\text{imp}} + \rho_{\text{dis}} + \rho_{\text{int}} \quad (5)$$

式中, ρ_{pho} 、 ρ_{imp} 、 ρ_{dis} 及 ρ_{int} 分别为声子散射、杂质散射、位错散射以及界面散射所引起的电阻率。在时效过程中, Cu-6Ag 合金中固溶的 Ag 原子从 Cu 基体中析出,形成 Ag 析出相,导致 ρ_{imp} 降低,进而降低电导率。预时效处理的 Cu-6Ag 合金中, Ag 析出相的间距更小、分布更均匀,导致 ρ_{int} 升高,降低合金电导率。试验合金均未经变形,因此位错和界面密度较低,对电阻率的影响较小,所以杂质散射起到的作用更显著^[25]。

3 结 论

(1) Cu-6Ag 合金经过不同时间的预时效后经 450℃×2 h 时效,组织中出现了大量的非连续析出相,只有小部分为连续性析出相。经不同时间的预时效后,析出相宽度变化较小,析出相间距在预时效 8 h 后达到最小值,为 108.2 nm。

(2) Cu-6Ag 合金经不同时间的预时效后再经 450℃×2 h 时效后,合金硬度随着预时效时间的延长而逐渐增大,在 8 h 时硬度(HV)最高,为 88.1,较单级析出时效提高 9.4。

(3) 预时效对 Cu-6Ag 合金的电导率影响较小。

参 考 文 献

- [1] 朱利媛,李雷,冀国良,等. Cu-4.0Ag 合金微细线制备工艺及性能研究[J].特种铸造及有色合金, 2017, 37(12): 1 357-1 360.
- [2] 任秀峰,李旭然.铜及铜合金在电气化铁路接触网系统的应用探讨[J].电气化铁道, 2020, 31(1): 20-23.
- [3] 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, 51(12): 6 727-6 739.
- [4] 袁大伟,龚留奎,陈辉明,等. Cu-Cr-Ag 合金的组织与性能[J].金属热处理, 2018, 43(2): 127-133.
- [5] 马小波,梁明,卢亚锋,等.高强度、高导电性 Cu-Nb 微观复合材料的研 究进展[J].材料导报, 2013, 27(11): 50-53.
- [6] LIU J B, MENG L, ZENG Y W. Microstructure evolution and properties of Cu-Ag microcomposites with different Ag content[J]. Microstruct. Process, 2006, 435: 237-244.
- [7] 左小伟,范正洁,屈磊,等.均匀化处理对 Cu-20Fe 复合材料组织与性能的影响[J].功能材料, 2016, 47(4): 4 143-4 146.
- [8] QU L, WANG E G, HAN K, et al. Studies of electrical resistivity of an annealed Cu-Fe composite[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(17): 173 708.

- [9] QU L, WANG E G, ZUO X W, et al. Experiment and simulation on the thermal instability of a heavily deformed Cu-Fe composite [J]. Materials Science and Engineering, 2011, 528(6): 2 532-2 537.
- [10] ZHAO C, NIU R, XIN Y, et al. Improvement of properties in Cu-Ag composites by doping induced microstructural refinement [J].Microstruct Process, 2021, 799: 140 091.
- [11] AN B, XIN Y, NIU R, et al. Hardening Cu-Ag composite by doping with Sc[J]. Materials Letters, 2019, 252: 207-210.
- [12] ZUO X W, ZHU J Z, AN B L, et al. Influence of Fe addition on microstructure and properties of Cu-Ag composite[J]. Metals and Materials International, 2017, 23(5): 974-983.
- [13] ZHAO H, FU H, XIE M, et al. Effects of Ag content and drawing strain on microstructure and properties of directionally solidified Cu-Ag alloy[J]. Vacuum, 2018, 154: 190-199.
- [14] HAN K, LAWSON A C, WOOD J T, et al. Internal stresses in cold-deformed Cu-Ag and Cu-Nb wires[J]. Philosophical Magazine, 2004, 84(24): 2 579-2 593.
- [15] HAN K, EMBURY J D, SIMS J R, et al. The fabrication, properties and microstructure of Cu-Ag and Cu-Nb composite conductors[J]. Materials Science and Engineering, 1999, 267(1): 99-114.
- [16] 马涛,李运刚. Cu-Fe 合金的研究现状[J].铸造技术, 2016, 37(7): 1 311-1 314.
- [17] 李贵茂,柳艳,李延增,等. Ag 含量对 Cu-Ag 合金组织及性能影响研究[J].铸造技术, 2018, 39(3): 530-532.
- [18] 李红英,张孝军,张建飞,等.分级时效对新型 Al-Cu-Li 合金组织与性能的影响[J].中国有色金属学报, 2008, 18(3): 426-432.
- [19] 高晓婷,赵金龙,任卫斌,等.时效制度对 18Ni(C250) 马氏体时效钢力学性能的影响[J].金属热处理, 2018, 43(6): 207-210.
- [20] 刘俊伟,刘军,鲁世强,等.分级时效对 QBe2 铍青铜力学性能及微观组织的影响[J].特种铸造及有色合金, 2018, 38(3): 345-348.
- [21] 王树森,姚大伟,张远望,等.固溶时效处理及强变形对 Cu-1% Ag 合金的组织 and 性能的影响[J].材料导报, 2018, 32(S1): 89-92.
- [22] ELLIOTT R P, SHUNK F A, GIESSEN W C. The Ag-Cu (silver-copper) system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1980, 1(2): 41-45.
- [23] 赵志方,孙伟.高强度高导电铜合金强化机制[A]. 2017 中国铜加工产业年度大会[C].江西鹰潭, 2017.
- [24] 林剑,张进东,孟亮.时效处理对 Cu-6Ag 合金组织与性能的影响[J].稀有金属材料与工程, 2008(7): 1 304-1 308.
- [25] WU Z W, CHEN Y, MENG L. Microstructure and properties of Cu-Fe microcomposites with prior homogenizing treatments[J]. J. Alloy Compd., 2009, 481(1): 236-240.

(编辑:刘晨辉)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com