

预变形对 Cu-6Ag 合金时效析出及性能的影响

杜靖文^{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, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

(3. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: Cu-Ag 合金是具有重要应用前景的高强度高导合金, 其形变加工和热处理工艺的改进对性能的进一步提高具有重要作用, 但热处理前预变形的作用一直未受重视。本工作通过 XRD 物相分析、维氏硬度、电导率、金相显微镜和扫描电镜等方法, 研究了预变形对固溶+时效处理的 Cu-6Ag 合金组织和性能的影响。结果表明, 预变形促使 Cu-6Ag 合金发生再结晶, 晶粒尺寸明显减小。同时, 预变形降低了时效处理后 Cu-6Ag 合金的固溶量。预变形+时效处理的样品与未进行预变形的样品中均观察到非连续性析出相。预变形合金中的非连续性析出相间距更小, 为 95 ± 9.5 nm。预变形合金的硬度 (HV) 稍低于未预变形合金, 为 840.8 MPa, 电导率与未预变形合金基本持平, 为 90.3% IACS。

关键词: Cu-6Ag; 预变形; 时效析出; 非连续性析出相; 性能

中图分类号: TG132.2⁺1; TG146.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)01-0403-06

Cu-Ag 合金具有高强度、高导电性及良好的加工性能, 被广泛应用于引线框架、高铁接触线及高强磁场绕组线圈导体材料^[1-3]。因为强度的提高常常伴随着电导率的下降^[4], 所以如何获得强度和导电性能匹配良好的 Cu-Ag 合金是研究热点之一。低 Ag 含量 Cu-Ag 合金的导电性较高, 但强度往往较低^[5]。现今, 提高 Cu-Ag 合金强度的主要方式为纤维强化^[6-7]。纤维密度越大, 强度越高, 为了在低 Ag 含量 Cu-Ag 合金中获得高密度 Ag 纤维, 有学者在 Cu-Ag 合金中添加了 Fe^[8]、Cr^[9]、Zr^[9-10]、Nb^[11]、Sc^[12]等第 3 组元来提高 Ag 析出相的密度, 进而提高变形后的强度, 但都不可避免地降低了导电性。Mao 等^[13]发现对发生再结晶的 Cu 进行变形和时效处理后可以形成平行于变形方向的通道, 减小对电子的散射, 进而打破了强度和导电性之间的制约。

预变形+时效处理可以发生回复与再结晶, 形成细小晶粒^[14-15]。Fatemi-Varzaneh 等^[16]通过 EBSD 分析发现再结晶是主要的晶粒细化机制, 进一步处理后再结晶晶粒又会依次通过连续动态再结晶重复细化。与此同时, 预变形过程中会引入位错和亚结构等缺陷, 改变后续时效处理过程中 Ag 析出相的分布和形貌, 影响合金力学性能^[17]。金属材料中, 晶界强化是提高合金强度的重要方式。晶界本身对位错有阻碍作用, 这会导致位错在晶界处发生塞积^[1]。显然, 晶粒越细, 晶界面积越大, 塞

积位错数量越多, 合金强度提高。

目前, 关于在固溶和时效处理之间加入预变形对 Cu-Ag 合金组织和性能的影响研究报道较少, 本实验以 Cu-6Ag 合金为样品, 研究时效处理前进行预变形对合金析出行为、固溶度、硬度、电导率等组织和性能的影响。

1 实验

合金名义成分为 Cu-6Ag (质量分数, %), 原材料选取纯度为 99.97% 的无氧 Cu 和纯度为 99.99% 的 Ag 棒。铸锭在真空感应炉 (WZG-2KG) 中熔炼, 并浇铸到直径为 40 mm 的高纯石墨坩埚中。采用化学成分分析法测得的合金实际成分为 Cu-6.41Ag。铸锭经 780 °C/2 h 固溶处理及水淬后, 切除冒口再切成 63 mm×8 mm×2 mm 的样品, 打磨抛光去除表面氧化皮。利用二辊可逆轧机将厚度为 2 mm 的样品经多道次轧制成厚度为 0.9 mm 的片状样品, 再次打磨抛光。之后在管式炉中进行 450 °C/2 h 时效处理。实验对照组为 780 °C/2 h 固溶处理后不进行轧制预变形而直接进行 450 °C/2 h 时效处理的样品。固溶和时效处理过程中均用氩气保护。

实验样品经 5 g FeCl₃+2 mL HCl+96 mL C₂H₅OH 腐蚀, 采用 DMI5000M 型金相显微镜观察样品的显微组织。扫描电镜观察样品经 30% 磷酸水溶液电解腐蚀, 腐蚀电压为 8 V, 腐蚀时间为 8~10 s。采用 Hitachi S4800

收稿日期: 2022-04-19

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFE0107900); 国家“111”计划 2.0 (BP0719037)

作者简介: 杜靖文, 女, 1997 年生, 硕士生, 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83681745, E-mail: dujingwen_d@163.com

型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察析出相的形貌和分布。采用岛津-7000X 射线衍射仪 (XRD) 进行样品物相分析。使用 THVP-50 自动转塔数显维氏硬度计进行样品硬度测量, 载荷为 2 N, 加载时间为 10 s, 每个样品至少收集 10 组数据, 求取平均值。采用四点探针法, 通过 Keithley2450 微欧计测量样品的电阻测量, 测量温度为室温。IEC 标准规定: 电阻率为 $1.7241 \mu\Omega \text{ cm}$ 的标准软铜的导电率作为 100%, 其它材料的导电率与之比较, 用 %IACS 作为单位来表示。

2 结果与讨论

2.1 预变形对 Cu-6Ag 合金组织的影响

图 1a 为 Cu-6Ag 合金经 $780 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ 固溶处理后不进

行轧制预变形, 直接进行 $450 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ 时效处理的金相组织, 其晶粒尺寸为 $740.4 \pm 98.2 \mu\text{m}$ 。图 1b 和图 1c 为 Cu-6Ag 合金经 $780 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ 固溶处理后施加预变形, 再进行 $450 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ 时效处理的金相组织, 由图可见, 施加预变形样品的晶粒得到明显细化, 晶粒尺寸为 $5.6 \pm 1.3 \mu\text{m}$, 这说明轧制预变形促进了时效处理后合金晶粒的细化, 为合金晶粒强化提供方向。

图 2a 为经 $780 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ 固溶处理后 Cu-6Ag 合金的 SEM 像。由图可见, 基体中不存在 Ag 相, Ag 已经充分固溶进 Cu 基体中, 形成了单一的过饱和固溶体。图 2b 为样品固溶处理后不进行轧制预变形直接进行 $450 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ 时效处理的 SEM 像。通常 Cu-Ag 合金中 Ag 析出相分为连续性析出相和非连续性析出相。连续性析

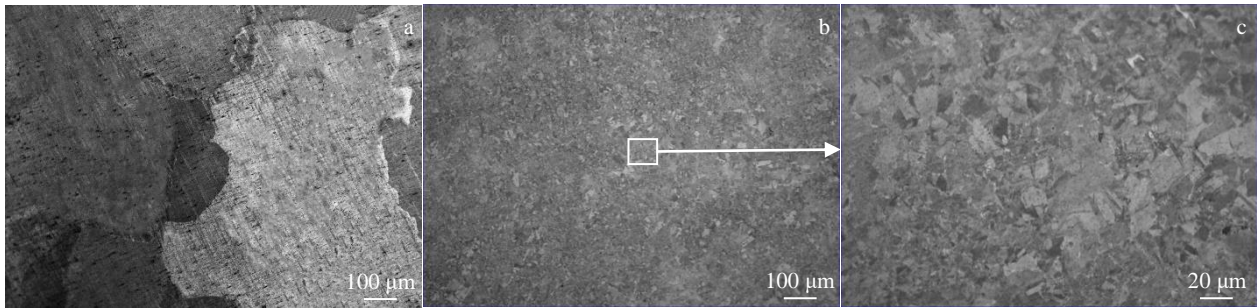


图 1 轧制预变形对 Cu-6Ag 合金时效处理后微观组织的影响 (金相组织)

Fig.1 Effect of rolling pre-deformation on the microstructure in Cu-6Ag alloy after aging treatment (metallographic image): (a) without rolling pre-deformation and (b, c) rolling pre-deformation

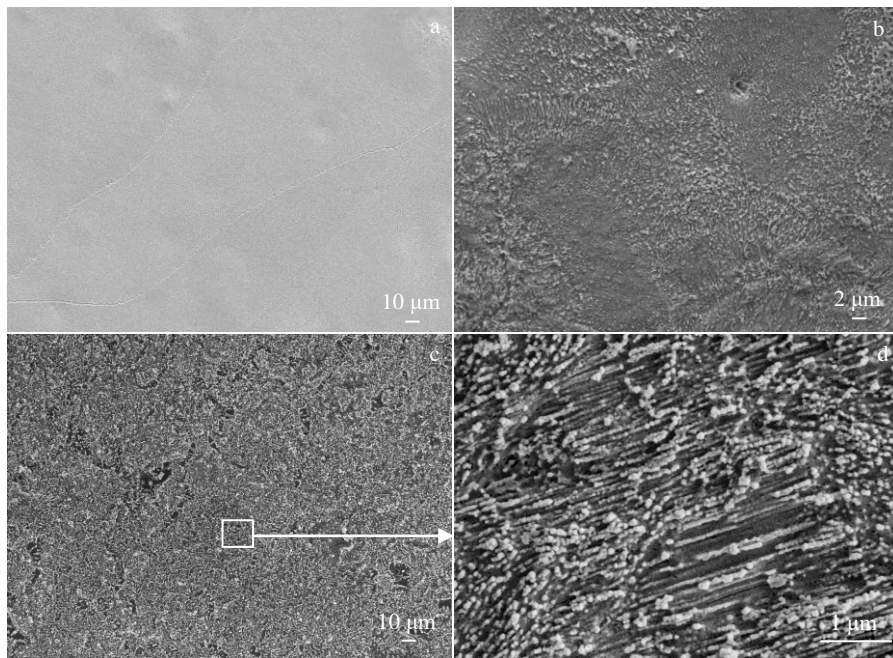


图 2 轧制预变形对 Cu-6Ag 合金中 Ag 析出相的影响 (SEM 组织)

Fig.2 Effect of rolling pre-deformation on Ag precipitates in Cu-6Ag alloy (SEM microstructures): (a) solution treated at $780 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, (b) without rolling pre-deformation after solution treatment, and (c, d) rolling pre-deformation after solution treatment

出相在晶粒内部形核，呈网状分布；而非连续性析出相呈棒状或颗粒状，在晶界处形核^[18-22]。由图 2b 可见，Ag 析出相呈棒状且从晶界处向晶内生长，为非连续性 Ag 析出相（DP）。图 2c 和图 2d 为 Cu-6Ag 合金经 780 °C/2 h 固溶处理后施加预变形，再进行 450 °C/2 h 时效处理的 SEM 组织，组织中全部为非连续性析出相；且晶界部分非连续析出相尺寸增大，发生了粗化。

图 3a 为 Cu-6Ag 合金经 780 °C/2 h 固溶处理后不进行轧制预变形，直接进行 450 °C/2 h 时效处理和经 780 °C/2 h 固溶处理后施加预变形，再进行 450 °C/2 h 时效处理的高倍 SEM 组织。利用 Image Pro Plus 软件统计样品中非连续性析出相的平均间距，发现经过轧制预变形后的 Cu-6Ag 合金中非连续性 Ag 析出相的间距为 95±9.5 nm，远小于未经过轧制预变形时样品中的非连续析出相间距（171.8±2.9 nm），这说明轧制预变形能增加 Cu-6Ag 合金中非连续性 Ag 析出相的密度（图 4 和图 5）。

2.2 预变形对 Cu-6Ag 合金 Ag 固溶量的影响

图 6a 为 Cu-6Ag 合金经 780 °C/2 h 固溶处理后不进行轧制预变形，直接进行 450 °C/2 h 时效处理和经 780 °C/2 h 固溶处理后施加预变形，再进行 450 °C/2 h 时效处理的 XRD 图谱。根据布拉格方程，运用柯亨法的最小二乘法（公式（1））计算合金的晶格常数^[23]。

$$\begin{aligned} \sum a \sin^2 \theta &= A \sum a^2 + C \sum a \delta \\ \sum \delta \sin^2 \theta &= A \sum a \delta + C \sum \delta^2 \end{aligned} \quad (1)$$

其中， $a = h^2 + k^2 + l^2$ 为点阵参数， h, k, l 分别为晶面指数； θ 为衍射半角（即发生衍射峰对应的 θ 角度）； $\delta = 10 \sin^2 \theta$ ，为了使方程各项系数的数量级相同而在 $\sin^2 \theta$ 前引入常数 10； $A = \lambda^2 / 4a_0^2$ 为确立正则方程时产生的系数， a_0 为真实晶格常数， λ 为 Cu 靶的波长； C 为常数。联立 2 个方程求解，得出 A ，之后通过 A 计算出合金的 a_0 。图 6b 为 Cu-6Ag 合金经 780 °C/2 h 固溶处理后不进行轧制预变形，直接进行 450 °C/2 h 时效处理和经 780 °C/2 h 固溶处理后施加预变形，再进行 450 °C/2 h

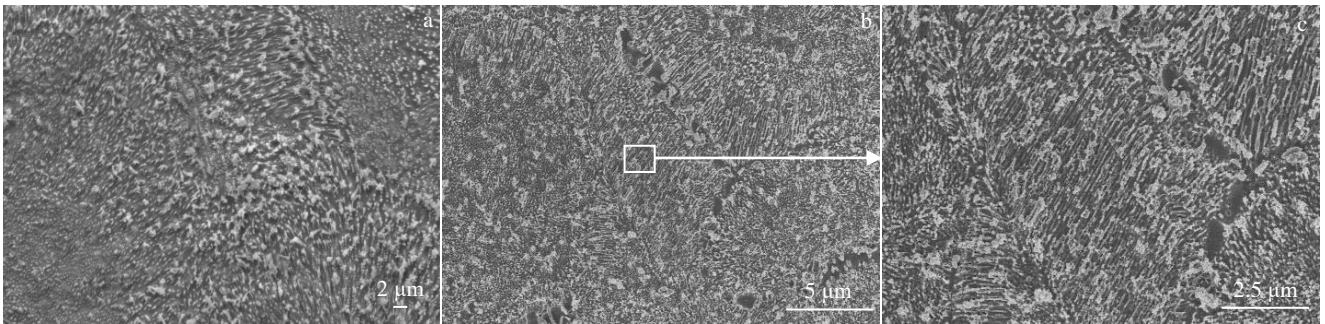


图 3 轧制预变形对时效处理后 Cu-6Ag 合金中 Ag 析出相的影响（高倍 SEM 组织）

Fig.3 Effect of rolling pre-deformation on Ag precipitates after aging treatment in Cu-6Ag alloy (SEM microstructures in high magnification): (a) without rolling pre-deformation and (b, c) rolling pre-deformation

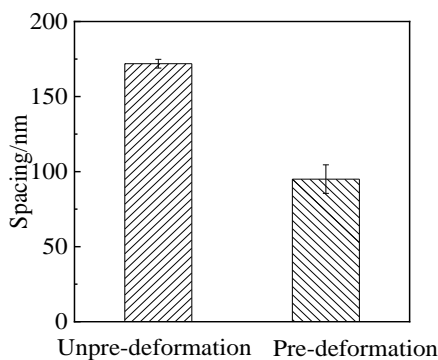


图 4 轧制预变形对 Cu-6Ag 合金中非连续性析出相间距的影响

Fig.4 Effect of rolling pre-deformation on the interphase spacing of discontinuous precipitates after aging treatment in Cu-6Ag alloy

时效处理的晶格常数。预变形+时效处理样品的晶格常数大于直接时效处理的样品。虽然预变形后合金内部的位错、空位等缺陷和内应力会对晶格常数产生影响，但后续的时效处理使样品发生回复和再结晶，导致这些缺陷消失。因此，预变形+时效处理样品晶格常数的改变主要反映 Cu 基体中的 Ag 固溶量。图 6c 为以 Vegard 定律为基础，利用晶格常数推算出的 Cu 基体中 Ag 的固溶量^[24]。固溶量的变化规律与晶格常数相对应，预变形+时效处理样品的固溶度为 4.67at%，直接时效处理样品的固溶度为 4.78at%，进行预变形样品的固溶度明显更低。这说明预变形促进了 Ag 的析出。这是因为预变形一方面使 Cu-6Ag 中产生了大量的晶体缺陷，为 Ag 析出相提供了更多的形核点；另一方面为再结晶提供了能量，再结晶会促进非连续析出相的形核^[25]。

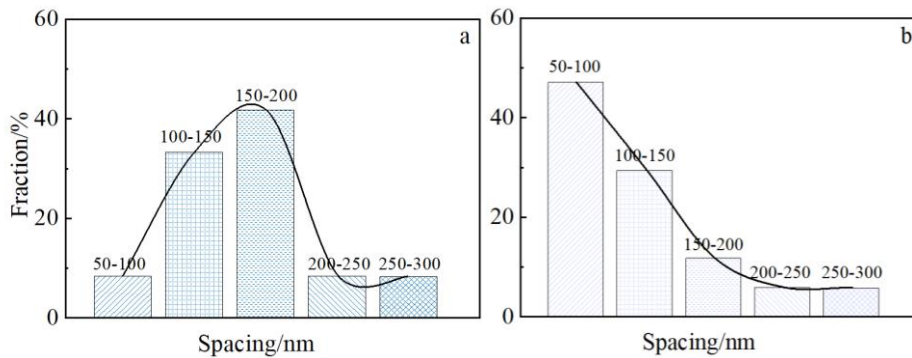


图 5 轧制预变形对时效处理后 Cu-6Ag 合金中非连续性析出相间距分布的影响

Fig.5 Effect of rolling pre-deformation on the distribution of discontinuous precipitates spacing after aging treatment in Cu-6Ag alloy: (a) without rolling pre-deformation and (b) rolling pre-deformation

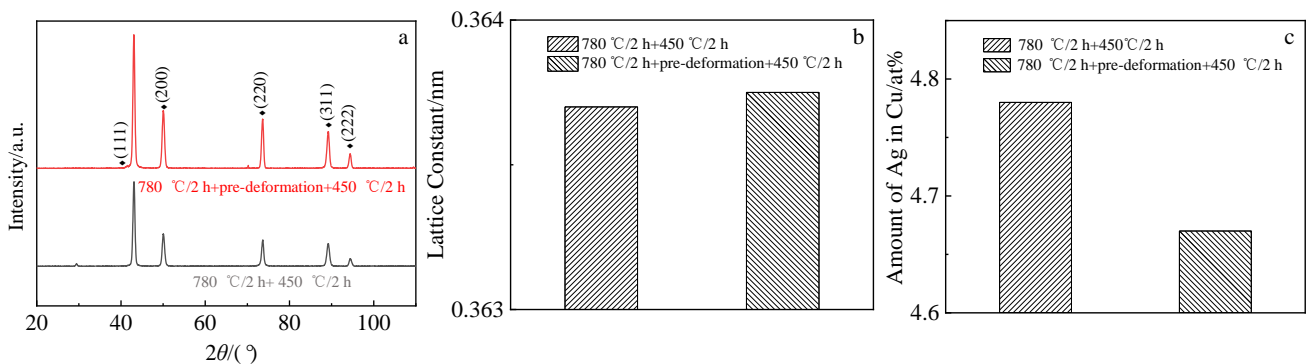


图 6 轧制预变形对时效处理后 Cu-6Ag 合金的 XRD 图谱、晶格常数和固溶度影响

Fig.6 Effect of rolling pre-deformation on XRD patterns (a), lattice constants (b) and solid solubility (c) after aging treatment in Cu-6Ag alloy

2.3 预变形对 Cu-6Ag 合金力学及电学性能的影响

图 7 为仅进行时效处理和进行预变形+时效处理样品的硬度值和导电率。相对于未进行预变形的样品，经预变形的 Cu-6Ag 合金硬度值 (HV) 从 1007.4 MPa 降至 840.8 MPa。Cu-Ag 合金的硬度 (m_{Cu-Ag}) 通常由如下公式进行计算^[26]：

$$m_{Cu-Ag} = f_{Cu} m_{matrix} + f_{precipitation} m_{precipitation} + f_{eutectic} m_{eutectic} \quad (2)$$

其中， f_{Cu} 、 $f_{precipitation}$ 和 $f_{eutectic}$ 分别为 Cu 基体、Ag 析出相和共晶相的体积分数； m_{matrix} 、 $m_{precipitation}$ 和 $m_{eutectic}$ 分别为固溶强化、析出强化和共晶强化产生的硬度。如图 2a 所示，固溶处理后的 Cu-6Ag 合金几乎不存在非平衡共晶组织， $f_{eutectic}=0$ 。时效处理后的合金无论是否进行预变形均出现 Ag 析出相，此时合金的强化方式主要为析出强化。Cu-Ag 合金的电阻率主要取决于如下 4 个散射机制^[27]：

$$\rho_{Cu} = \rho_{pho} + \rho_{imp} + \rho_{dis} + \rho_{int} \quad (3)$$

其中， ρ_{pho} 、 ρ_{imp} 、 ρ_{dis} 、 ρ_{int} 分别为声子散射、杂质散射（包括固溶原子和杂质）、缺陷散射（包括空位和位错）以及界面散射（相界面和晶界）。声子散射主要与温度有

关，本实验电导率的测量均在室温下进行，因此不考虑声子散射的影响。经过时效处理后 Cu-Ag 合金虽然析出了大量 Ag 相，但基体内仍存在部分 Ag 原子，导致合金产生杂质散射。缺陷散射与 Cu-Ag 合金中的缺陷密度相关，虽然样品进行预变形，但其变形量较小，所以缺陷

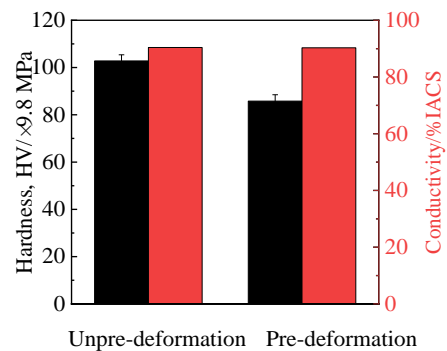


图 7 轧制预变形对时效处理后 Cu-6Ag 合金的硬度和导电率影响
Fig.7 Effect of rolling pre-deformation on hardness and electrical conductivity of Cu-6Ag alloy after aging treatment

散射对电阻率的影响很小。预变形+时效处理使样品发生再结晶, 形成了大量晶界, 产生界面散射。因此本实验中的合金电阻率主要与杂质散射和界面散射有关。预变形促进了 Ag 析出相的形核, 使得 Cu 基体中的 Ag 固溶量降低, 降低了杂质散射, 但由于再结晶过程中产生了大量的晶界, 增加了界面散射, 所以预变形对样品的总体导电率影响很小, 预变形+时效处理样品的导电率为 90.4% IACS, 仅进行时效处理的样品的导电率均为 90.3% IACS。虽然预变形+时效处理使硬度值降低, 但预变形降低了 Ag 析出相间距, 得到了细小的晶粒, 这些会在后续大变形中形成更高密度的界面, 阻碍位错移动, 提高大变形后 Cu-Ag 合金的强度。

3 结 论

1) 预变形促使 Cu-6Ag 合金发生再结晶, 晶粒尺寸明显减小。预变形为合金晶粒强化提供方向。

2) 预变形降低时效后 Cu-6Ag 合金中 Ag 的固溶量。预变形+时效处理的样品固溶量为 4.67at%。

3) 预变形提高了时效后 Cu-6Ag 合金中的 Ag 析出相密度。预变形+时效处理的样品与未进行预变形的样品中均观察到非连续性析出相, 预变形+时效处理样品的析出相间距为 95 ± 9.5 nm。

4) 预变形+时效处理的 Cu-6Ag 合金硬度值 (HV) 从未预变形的 1007.4 MPa 降至 840.8 MPa, 导电率二者相差不大。时效处理前进行预变形能够减小 Ag 析出相间距, 细化晶粒, 在后续大变形中形成更高密度的界面, 提高 Cu-6Ag 合金的强度。

参考文献 References

- [1] Hirota T, Imai A, Kumano T *et al.* *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1994, 30(4): 1891
- [2] Freudenberg J, Klauß H J, Heinze K *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2008, 30: 437
- [3] Han K, Baca A, Coe H *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2000, 10(1): 1277
- [4] Sakai Y, Schneider-Muntau H J. *Acta Mater*[J], 1997, 45(3): 1017
- [5] Sakai Y, Inoue K, Maeda H. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1994, 30(4): 2114
- [6] Han K, Embury J D, Sims J R *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 267(1): 99
- [7] Zhang B B, Tao N R, Lu K. *Scripta Mater*[J], 2017, 129: 39
- [8] Li R, Zuo X W, Wang E G. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 773: 121
- [9] Liu J B, Zhang L, Dong A P *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 532: 331
- [10] Gaganov A, Freudenberg J, Botcharova E *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 437(2): 313
- [11] Zhao C C, Niu R M, Xin Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 799: 140 091
- [12] An B L, Xin Y, Niu R M *et al.* *Materials Letters*[J], 2019, 252: 207
- [13] Mao Q Z, Zhang Y S, Liu J Z *et al.* *Nano Letters*[J], 2021, 21(7): 3191
- [14] Liu P, Kang B X, Cao X G *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 265(1-2): 262
- [15] Sakai Y. *MRS Advances*[J], 2016, 1(17): 1137
- [16] Fatemi-Varzaneh S M, Zarei-Hanzaki A, Cabrera J M *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2015, 149: 339
- [17] Zhang Shenglong(张生龙), Yin Zhimin(尹志民). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2003(11): 26
- [18] Gust W, Beuers J, Steffen J *et al.* *Acta Metallurgica*[J], 1986, 34(8): 1671
- [19] Wirth R, Gleiter H. *Acta Metallurgica*[J], 1981, 29(11): 1825
- [20] Grünberger W, Heilmaier M, Schultz L. *Zeitschrift für Metallkunde*[J], 2002, 93(1): 58
- [21] Dong B W, Jie J C, Wang S H *et al.* *Intermetallics*[J], 2020, 120: 106 749
- [22] An B L, Xin Y, Niu R M *et al.* *Materials Research Express*[J], 2022, 9(2): 26 530
- [23] Zhou Yu(周 玉), Wu Gaohui(武高辉). *Materials Analysis and Testing Technology: Materials X-ray Diffraction and Electron Microscopy(材料分析测试技术:材料 X 射线衍射与电子显微分析)*[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1998: 77
- [24] Baoji Nonferrous Metals Research Institute(宝鸡有色金属研究所). *Powder Metallurgy Porous Materials(粉末冶金多孔材料)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978
- [25] Xie M W, Zhou P F, Huang W *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 840: 143 004
- [26] Lin Jian(林 剑), Zhang Jindong(张进东), Meng Liang(孟 亮). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(7): 1304
- [27] Li Guimao(李贵茂), Wang Engang(王恩刚), Zhang Lin(张 林) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2010, 46(9): 5

Influence of Pre-deformation on Aging Precipitation and Mechanical Properties of Cu-Ag Alloy

Du Jingwen^{1,2}, An Bailing^{1,3}, Zhang Lin^{1,2}, Wang Engang¹

(1. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Cu-Ag alloy is a kind of high-strength and high-conductivity alloy with important application prospects. The improvement of the properties of Cu-Ag alloy depends on the development of the deformation and heat-treatment process. However, the effect of pre-deformation before the heat treatment has not attracted sufficient attention. The effects of pre-deformation on microstructure and properties after solid solution were investigated using XRD analysis, Vickers hardness, conductivity, metalloscope and scanning electron microscopy. The results show that pre-deformation promotes the recrystallization of Cu-6Ag alloy, and the grain size is obviously reduced. Meanwhile, the pre-deformation reduces the amount of Ag in Cu-6Ag alloy after aging treatment. Discontinuous precipitates are observed in samples with or without pre-deformation. The discontinuous precipitation in the pre-deformation alloy has a smaller spacing of 95 ± 9.5 nm. The hardness of pre-deformation alloy is 840.8 MPa, lower than that of unpre-deformation alloy. The conductivity of pre-deformation alloy is almost equal to unpre-deformation alloy, which is 90.3% IACS.

Key words: Cu-6Ag; pre-deformation; aging precipitation; discontinuous precipitation; property

Corresponding author: Wang Engang, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83681739, E-mail: egwang@mail.neu.edu.cn