

二次时效工艺对 Cu-0.22Cr-0.24Zr 合金组织和性能的影响

赵美, 付颖, 曹宇飞, 韩旭, 杨鹏亮, 赵春实, 倪红彪

(营口理工学院, 辽宁营口 115299)

摘要: 利用扫描电镜和透射电镜观察固溶及时效后Cu-0.22Cr-0.24Zr合金的微观组织和析出相的形态, 研究二次时效处理工艺对Cu-0.22Cr-0.24Zr合金的力学性能和导电性能的影响。通过对不同工艺条件下Cu-0.22Cr-0.24Zr合金强度和导电率变化规律的研究, 确定了一种新的热处理工艺——固溶+二次时效工艺方法。试验结果表明: 最佳热处理工艺为980 ℃保温2 h后水淬, 一阶段时效工艺为440 ℃×15 h, 二阶段时效工艺为480 ℃×5 h, 合金抗拉强度达到380 MPa, 导电率达到86.18%IACS。

关键词: Cu-Cr-Zr合金; 固溶; 二次时效; 抗拉强度; 导电率

高强高导电铜合金是一类有优良综合物理性能和力学性能的结构功能材料, 在众多工业领域中有着不可替代的作用, 广泛应用于集成电路的引线框架^[1]、电气化铁路接触导线^[2]、热核实验反应堆(ITER)、偏滤器垂直靶散热片、电气化铁路接触导线^[3]、各类点焊和滚焊机的电极、大功率异步牵引电动机转子^[4]等。Cu-Cr-Zr合金具有高的强度和良好的导电、导热性能, 被广泛应用于高强、高导领域^[5]。铜合金导电率和强度是一对相互矛盾的性能指标, 如何协调好两者之间的关系是开发和研制高强高导电铜合金要解决的主要问题。目前的基本思路是: 采用低固溶度的合金元素进行固溶强化和固溶时效处理^[6]。在保证铜合金较高导电率的同时, 使铜合金具有更高强度。目前Cu-Cr-Zr合金研究的强化方式主要是形变强化, 或者通过形变强化与时效析出强化等方式共同作用。由于冷加工产生的晶体缺陷对材料的导电性影响不大, 这种强化方式在提高强度的同时仍使合金具有很高的导电性, 是一种主要的强化方法。通过形变强化以及结合其他强化方式, Cu-Cr-Zr合金的抗拉强度可以达到600 MPa以上, 导电率可以达到80%IACS以上^[6]。但是对于一些特定用途的产品, 如铸造制品, 不允许进行变形, 而研究不经过形变强化来提高Cu-Cr-Zr合金性能的报道较少。本文针对Cu-Cr-Zr合金在铸造产品上的应用, 研究二次时效工艺对合金性能和组织结构的影响, 旨在获得高强度、高导电率的Cu-Cr-Zr合金制品。

作者简介:

赵美(1980-), 女, 高级工程师, 博士, 主要研究方向为金属凝固理论和高性能铜合金。E-mail: 52339078@qq.com

中图分类号: TG146.1⁺1
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2021)12-1397-05

基金项目:

营口理工学院引进人才科研启动项目(YJRC202008)。收稿日期: 2021-04-15 收到初稿, 2021-06-04 收到修订稿。

1 试验材料与方法

试验材料选用电解铜、Cu-Cr中间合金、高纯锆、适量的Mg作为原料。试验用主要设备有: 下方带有立式离心机的50 kg真空感应水平连铸炉和硅碳棒箱式电阻炉。熔炼过程主要工艺参数为: 熔炼温度为1 300~1 350 ℃时, 保温时间为20 min, 浇注前充氩气0.08 MPa, 浇注温度约1250 ℃, 离心转速为300 r/min。浇注出合金的化学成分为Cu-0.22Cr-0.24Zr。合金的固溶和二次时效热处理在热处理用设备硅碳棒箱式炉中进行, 980 ℃×2 h固溶后水淬, 一次时效温度为440 ℃, 时效后空冷, 二次时效温度分别为480 ℃、510 ℃、540 ℃、570 ℃、600 ℃、630 ℃, 时效后空冷。

试棒尺寸为 $\Phi 20$ mm×120 mm, 试棒经过固溶、时效处理后, 按照GB/T6397—1986《金属拉伸试验试样》的规定加工, 选用 $\Phi 5$ mm的规格。在CMT电子拉伸试验机上进行检测, 加载速度2 mm/min。导电率测量采用FQR-7501A涡流导电仪进行。

TEM样品经离子减薄后在普通型H-800透射电镜及JEM-2010型高分辨电子显微镜下观察其微观形貌和相结构,同时进行选区电子衍射分析。

将Cu-0.22Cr-0.24Zr合金铸态和不同热处理工艺条件的试样进行编号,详见表1。

表1 Cu-0.22Cr-0.24Zr合金的不同热处理工艺对应试样编号

Table 1 Different heat treatment processes for the sample numbers of the Cu-0.22Cr-0.24Zr alloy

试样编号	热处理工艺	试样编号	热处理工艺
A	铸态	F	450 °C × 15 h + 540 °C × 5 h
B	980 °C × 2 h 固溶	G	450 °C × 15 h + 570 °C × 5 h
C	450 °C × 20 h	H	450 °C × 15 h + 600 °C × 5 h
D	450 °C × 15 h + 空冷 + 480 °C × 5 h	I	450 °C × 15 h + 630 °C × 5 h
E	450 °C × 15 h + 510 °C × 5 h		

2 试验结果

2.1 二次时效对合金性能的影响

由于Cr、Zr在铜中的溶解度随温度降低而明显减小,通过高温处理形成过饱和固溶体,固溶体的强度与纯铜相比有所提高。而后通过时效,使过饱和固溶体分解,合金元素以沉淀相的形式析出,弥散分布在基体中。沉淀相能有效地阻止晶界和位错的移动,从而提高了合金的强度。Zr的析出相比Cr的析出相颗粒大,其弥散析出效果低于Cr,但Zr对铜基体导电率的影响小于Cr。Cr相稳定性很差,在加热过程中,容易发生聚集长大,而Zr的添加能影响Cr在铜中的析出行为,在细化析出相的同时,使形状更趋向于球形。对于Cu-Cr-Zr合金的热处理工艺包括固溶和时效两个主要环节,固溶是使Cr、Zr溶质元素充分溶到铜基体中,使成分均匀。时效过程是使溶质元素充分脱溶,从而获得良好的导电性能。过高的加热温度和长时间保温将造成合金的晶粒粗大,产生过烧现象。相反,加热温度过低,保温时间过短,溶质元素固溶不充分,溶质含量少,在随后的时效过程中容易产生不连续脱溶,从而降低合金的性能。

不同热处理工艺(A-I)条件下试样的性能分别见图1。可见,Cu-0.22Cr-0.24Zr合金铸态下的力学性能、导电率分别为198 MPa和45.75% IACS。通过固溶时效热处理后,铸件的抗拉强度及电导率均大幅度提高。一次时效后抗拉强度由198 MPa提高至330 MPa,导电率由45.75% IACS提高至81.5% IACS。不同的二次时效工艺后,试样的最高抗拉强度可以达到380 MPa,最高电导率为90.54% IACS。

2.2 二次时效对合金显微组织的影响

图2为经980 °C × 2 h固溶、不同二次时效工艺的显微组织。可见,在铸态下,Cu₂Zr析出物比较粗大,而且不规则,经过固溶后在440 °C × 15 h + 480 °C × 5 h时效工艺下得到的显微组织最为均匀细小,且大部分呈现球形,抗拉强度达到380 MPa,导电率达到86.18% IACS,而高于480 °C的二次时效的Cu₂Zr析出物颗粒明显变大,而且分布不均匀。

在440 °C × 15 h + 570 °C × 5 h时效条件下,导电率达到了最大值90.53% IACS,但是强度只有295 MPa,比440 °C × 15 h + 480 °C × 5 h条件下的强度降低了85 MPa,导电率只提高了6.15% IACS。可见,440 °C × 15 h + 480 °C × 5 h时效为最佳热处理工艺。从图2中可以看出,经固溶时效处理后,析出相为微米级弥散析出分布,尺寸在10 μm左右,同时也可以看出,在440 °C × 15 h + 480 °C × 5 h的热处理工艺条件下得到的Cu₂Zr析出物最细小而且均匀,故在此工艺下得到的强度和导电率较高,综合性能较好。

文献及前期试验^[7-9]表明:时效后Cu-Cr-Zr合金中析出相分布呈现双峰值范围的微观尺度细小粒子(≤100 nm)和亚微观尺度粗大粒子(1~10 μm)。进一步对其微观组织进行透射电镜分析。可见,合金中确实存在两类尺寸的粒子,一类粒子尺寸在微米数量级(图2 SEM图片),一类粒子尺寸在纳米数量级(图3 TEM图片),完全符合粒子的双态分布规律,且两类粒子在基体上的分布都比较均匀。

比较图3a、b、c、d,Cu-0.22Cr-0.24Zr合金二次时效的组织与一次时效的组织相比,析出相的尺寸略微增大,而析出相的数量则明显增加,析出粒子的间距减小。一次时效组织中,析出相的平均直径在50 nm左右,间距在100 nm左右,而二次时效组织中,析出相的平均直径在50 nm左右,间距在50 nm左右。

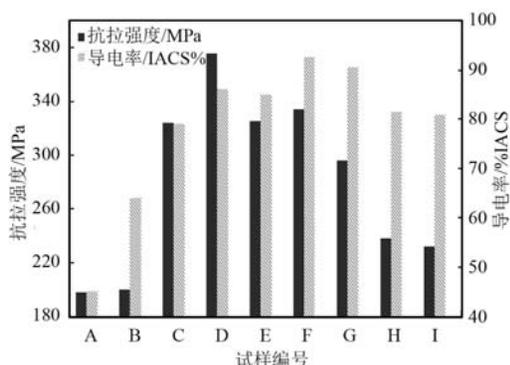


图1 不同热处理条件下Cu-0.22Cr-0.24Zr合金的抗拉强度和导电率
Fig. 1 Tensile strengths and conductivities of the Cu-0.22Cr-0.24Zr alloys under different heat treatment processes

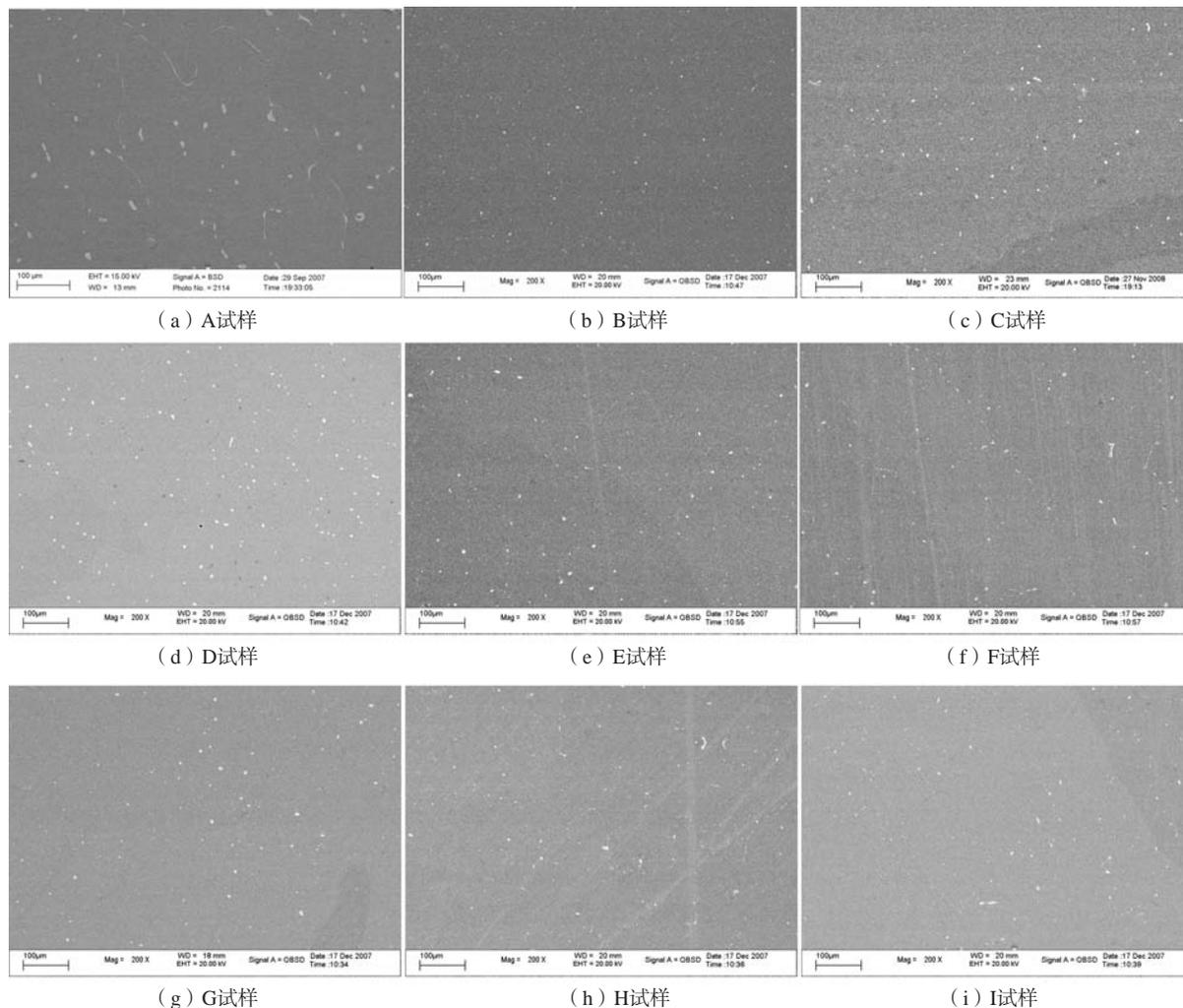


图2 不同热处理条件下Cu-0.22Cr-0.24Zr合金的SEM照片

Fig. 2 SEM images of the Cu-0.22Cr-0.24Zr alloys under different heat treatment processes

3 分析讨论

3.1 二次时效对Cu-0.22Cr-0.24Zr合金强度的影响

一次时效时，Cu-0.22Cr-0.24Zr合金经过980℃×2h固溶处理，水淬后，形成了过饱和固溶体，此时，采用在较低温度（450℃）进行时效处理，时效析出速度较慢，且析出粒子尺寸较小，随着时效时间的增加，析出相长大，数量不断增加，析出强化作用不断增强，但由于时效温度较低，其长大速度缓慢，如果一直以较低温度进行时效，当时效时间达到20h时，即使再增加时效时间，析出相数量增加缓慢，合金的强度和电导率变化缓慢。所以，一次时效450℃×20h后，合金的抗拉强度达到330MPa，比铸态下提高了132MPa。

二次时效时，Cu-0.22Cr-0.24Zr合金经过980℃×2h固溶处理，水淬后，形成了过饱和固溶体，此时，仍然采用在较低温度（450℃）进行时效处理，时效析出速度较慢，且析出粒子尺寸较小，随着时效时间的增加，析出相数目不断增加；当时效时间达到15h，已经

有大量的析出相存在，此时，将时效温度提高到480℃，则合金中一部分相会附着在一次时效析出的颗粒上，使一次析出颗粒长大，且长大速度要比450℃时效时有所增加；还有一部分相会以新的粒子形式继续析出，这部分粒子析出速度和数量都比450℃时效时要快些，且新析出粒子更加细小，因此，两部分粒子的缓慢长大和重新析出都会使第二相的析出更为充分，且由于更多细小新粒子的出现，粒子的平均尺寸并没有太大变化，析出相数量的增加使得析出粒子的间距减小，析出更为弥散，则强度得到进一步提高。透射电镜的观察结果也证实了这一点，二次时效后，析出相粒子的平均尺寸基本没有变化，但析出粒子的数量则增加显著，且析出粒子间距明显减小。因此，二次时效后，合金的抗拉强度比一次时效又提高了50MPa。

但如果二次时效温度过高，析出相粒子就会迅速长大，当粒子的长大速度抑制了新相的析出速度，导致析出粒子平均直径明显变大，则会对合金的强度带

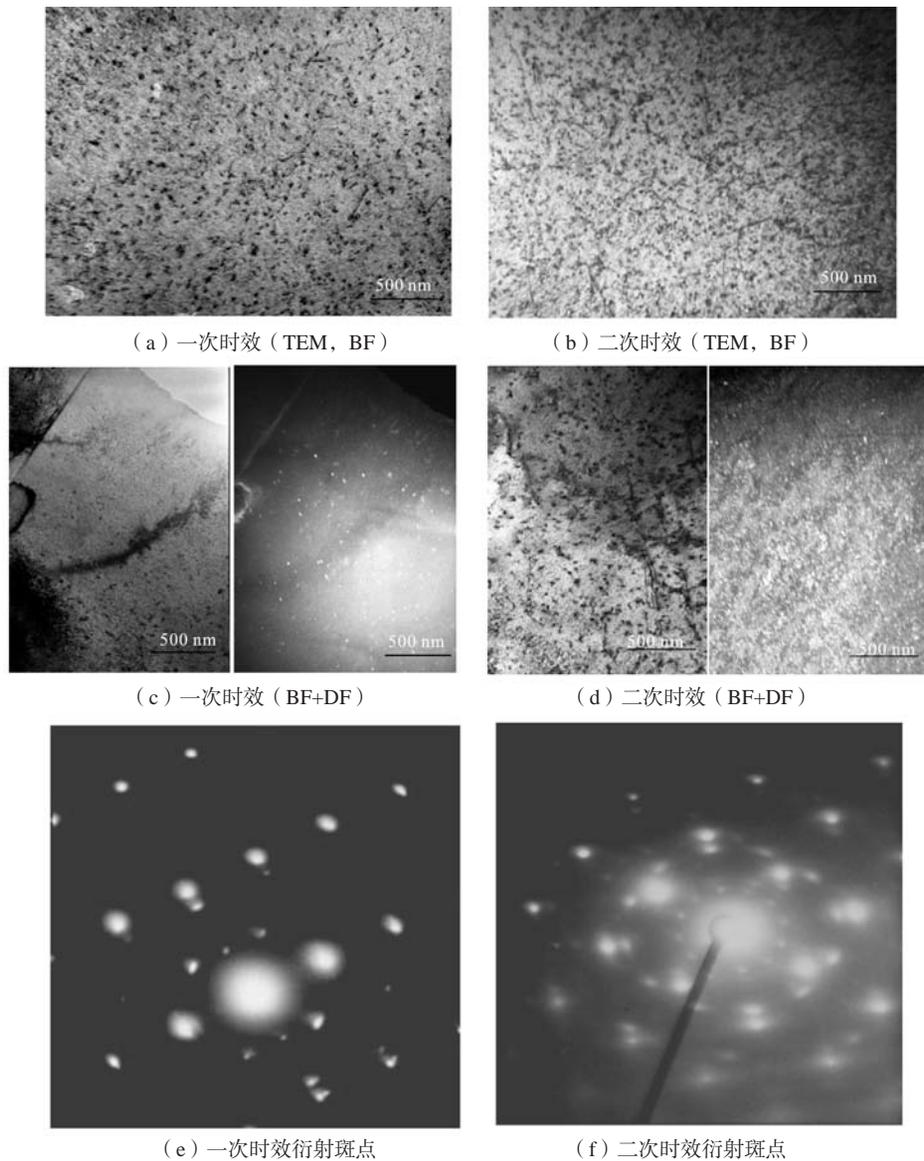


图3 Cu-0.22Cr-0.24Zr合金一次和二次时效后的TEM照片及衍射斑点
Fig. 3 TEM images and diffraction spots of the Cu-0.22Cr-0.24Zr alloys under different heat treatment processes

来负面影响。

3.2 二次时效对 Cu-0.22Cr-0.24Zr 合金电导率的影响

时效过程中影响合金电导率变化的主要因素有两个方面：一是过饱和固溶体的分解使基体中固溶元素减少。对于稀固溶体，按照马提申定则，基体中固溶元素减少，则合金的电导率提高；其次是第二相粒子从过饱和固溶体中析出，使合金结构由单相变为复相。固溶体脱溶过程中，析出粒子的出现会对电子产生附加散射，会使合金电阻率提高，而使合金电导率降低。以往，我们常常因为固溶在铜基体中的原子引起的点阵畸变对电子的散射作用比沉淀析出的第二相引起的散射作用强得多。因而在总体上，脱溶过程

会提高合金的电导率。按照上述理论，可以很好地解释，Cu-0.22Cr-0.24Zr合金时效处理（一次时效和二次时效）后，电导率比铸态下明显提高的原因。按照公式（1），析出相体积分数越大，则合金的电导率越高。且析出相体积分数同析出相数量和析出相平均直径的平方成正比。

$$\sigma = \sigma_0 \frac{1 + 2V_i \frac{1 - \sigma_0/\sigma_i}{2\sigma_0/\sigma_i + 1}}{1 - V_i \frac{1 - \sigma_0/\sigma_i}{2\sigma_0/\sigma_i + 1}} \quad (1)$$

式中： σ 为合金电导率； σ_0 为固溶体基体的电导率； σ_i 为第二相粒子（析出相）的电导率； V_i 为第二相粒子（析出相）所占的体积分数。

一次时效和二次时效对Cu-0.22Cr-0.24Zr合金强度

影响的分析表明：二次时效与一次时效相比，析出粒子的平均直径基本没有变化，而析出粒子的数量有所增加，必然导致析出相的体积分数远远大于一次时效的析出相体积分数，所以，二次时效合金的电导率比一次时效合金的电导率更高。

3.3 衍射斑点分析

从图3f的衍射斑点可以看出：除了同图3e相同的衍射斑点外，在衍射斑点附近出现明显的斑点，也可以看成是额外反射，这种额外反射是由于二次衍射造成的，这是由于由溶质原子聚集成的沉淀物提供了散射能力不同于基体的很小的中心，同时由于溶质原子和溶剂原子的尺寸不同，使基体发生弹性畸变，使得基体衍射斑点附近出现小的衍射斑点群。这种情况说明有共格或者半共格粒子出现，也能从侧面证明这种弥散分布的粒子是嵌于基体内部的沉淀相，即晶内析出相。同时，一些衍射斑点几乎连成了近似圆环的状态，这是因为根据正、侧空间互为倒易的原理，若第

二相为非常弥散的细小粒子，且取向确定，则倒易阵点周围为一弥散壳层，衍射斑点周围可记录到晕环状漫散带。额外衍射斑点和晕环状漫散带的出现，都说明了二次时效后晶内析出更为充分，且析出相更为细小弥散。

4 结论

(1) 兼顾抗拉强度和电导率综合性能，二次时效热处理工艺推荐采用为980 °C × 2 h，水淬450 °C × 15 h + 空冷+480 °C × 5 h + 空冷。该热处理条件下，Cu-0.22Cr-0.24Zr合金的抗拉强度和电导率分别为380 MPa和86.18% IACS，抗拉强度和电导率比一次时效工艺均有所提高。

(2) 经二次时效热处理，起强化作用的纳米数量级第二相的平均直径基本不变，但二次时效后析出相数量增多，粒子间距明显减小，从析出相形貌和衍射斑点上均可以看出二次时效第二相析出更充分，从而同时改善了Cu-0.22Cr-0.24Zr合金的抗拉强度和电导率。

参考文献:

- [1] 赵美, 王自东, 林国标, 等. 高强高导Cu-Cr-Zr系合金的研究进展 [J]. 铸造, 2007, 56 (5): 455-458.
- [2] 吴朋越, 谢水牛, 黄国杰. 高速列车用铜合金接触线用材料及其加工工艺 [J]. 稀有金属, 2006, 30 (2): 203-207.
- [3] BALRA I S, DEY G K. Microstructure and properties of a Cu-Cr-Zr alloy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 29 (9): 91-100.
- [4] 唐生渝. 高强、高导新型电极合金材料 (Cu-0.2Zr-0.2Te、Cu-0.3Zr-0.1As) 及其工艺研究 [J]. 铜加工, 2006, 101 (1): 29-36.
- [5] 向文水, 陈小祝, 匡同春, 等. 集成电路用引线框架材料的研究现状与趋势 [J]. 材料导报, 2006, 20 (3): 122-125.
- [6] 李鸿明, 赵美. 铜合金导电和强度性能的关联 [M]. 长春: 吉林大学出版社, 2020-12.
- [7] HOLZWARTH U, PISONI M, SCHOLZ R, et al. On the recovery of the physical and mechanical properties of a Cu-Cr-Zr alloy subjected to heat treatments simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing [J]. J Nucl Mater, 2000, 279: 19-24.
- [8] ZHAO Mei, LIN Guobiao, WANG zidong, et al. Analysis of precipitation in a Cu-Cr-Zr alloy [J]. China Foundry, 2008, 4 (5): 268-271.
- [9] 程智刚, 王自东, 林国标, 等. 热处理工艺对Cu-Cr-Zr合金组织及性能的影响 [J]. 铸造, 2008 (5): 122-125

Influence of Two-Step Ageing on Microstructure and Properties of Cu-0.22Cr-0.24Zr Alloy

ZHAO Mei, FU Ying, CAO Yu-fei, HAN Xu, YANG Peng-liang, ZHAO Chun-shi, NI Hong-biao
(Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115299, Liaoning, China)

Abstract:

The microstructure of Cu-0.22Cr-0.24Zr alloy was observed by means of SEM and TEM after solid solution and aging, and the effects of aging parameters on mechanical properties and electrical conductivity properties of the Cu-0.22Cr-0.24Zr alloy have been studied. The strength and conductivity of the alloy under different processing conditions were studied, and a new heat-treating process was determined-solid solution and two-step aging. The results show that the best parameters were: solid solution at 980 °C for 2 h, first aging at 440 °C then secondary aging at 480 °C for 5 h. The tensile strength of the alloy reached 380 MPa and the conductivity reached 86.18% IACS.

Key words:

Cu-Cr-Zr alloy; solid solution; two-step aging; tensile strength; conductivity