

[文章编号] 1004-0609(2002)01-0115-05

大变形 Cu-10Ag 原位纤维复合材料的结构和性能^①

张晓辉¹, 宁远涛¹, 李永年¹, 戴红¹, 杨家明²

(1. 昆明贵金属研究所, 昆明 650221; 2. 昆明冶金研究院, 昆明 650031)

[摘要] 研究了低 Ag 含量(10%, 质量分数)的 Cu-Ag 原位纤维复合材料的结构和性能, 结果表明通过原位复合技术可获得强度 > 1.5 GPa、导电率(IACS) > 65% 的原位纤维复合材料。研究了不同中间热处理温度对材料性能的影响, 并考察了材料的稳定性, 结果表明通过控制变形量、调整中间热处理及稳定化热处理规范, 可以获得具有不同强度和导电率组合的 Cu-10Ag 原位纤维复合材料。材料在自然时效与低温退火过程中, 有沉淀强化效应产生, 但导电率基本保持稳定。

[关键词] Cu-Ag 合金; 原位纤维复合材料; 中间热处理; 沉淀强化

[中图分类号] TG 146.3⁺ 2

[文献标识码] A

铜和银是高导电率材料, 但纯铜和纯银的强度都较低。近年来研究^[1~3]表明 Cu-Ag 合金大变形后, 具有高强度与高导电的良好结合。目前, 对 Cu-Ag 的研究和开发主要是为满足高脉冲磁场导体材料的需要; 该材料也可在集成电路引线框架、电车及电力火车架空导线、磁悬浮列车强磁场磁铁和导电簧片等众多领域得到应用。

Cu-Ag 是共晶系, 在共晶温度, Ag 中最多可溶解 14.1% (摩尔分数) 的 Cu, Cu 中最多可溶解 4.9% (摩尔分数) 的 Ag; 在室温时, 两者的固溶度都非常小^[4]。Cu-Ag 共晶系在铸态时包含 α 和 β 相, 经大变形后, 各相发展为细的纤维结构^[5~8]。采用合适的中间热处理工艺, 可明显提高材料的强度和导电率^[1~3]。已有的工作^[5, 7]多以高 Ag (> 20%, 质量分数) 的 Cu-Ag 合金为主, 而对较低 Ag 含量的 Cu-Ag 合金研究较少。另外, 随着 Ag 含量的增加, Cu-Ag 的强度迅速增大, 但在 Ag 含量大于 10%~20% (摩尔分数) 时, 其强度逐渐饱和, 在 Ag 含量为共晶成分时, 其强度达到最大^[2, 8]。然而, 材料的强度和导电率是一对有矛盾的因素, 增加 Ag 含量虽可提高其强度, 但降低其导电率, 同时亦提高了材料的成本。基于此, 作者研究了低 Ag (10%, 质量分数) 含量的 Cu-Ag 原位纤维复合材料结构与性能。

1 实验

原料选用纯度大于 99.9% 的电解铜和银。

Cu-Ag 合金按含 Ag 10% (质量分数) 配制。采用高频真空感应炉熔炼, 首先将熔室抽至 0.133 Pa, 然后充入 Ar 气, 将 Cu-10Ag 合金化, 随后冷却。将合金化的锭子放在底部有孔的 Al_2O_3 坩埚内再熔炼, 熔液浇入水冷铜模内成锭, 所得的铸锭直径为 14 mm。将铸锭锻至 $d6.5$ mm, 然后拉拔至 $d3.2$ mm。将材料分成 A, B, C, D 四组, A 组直接拉拔至 $d0.08$ mm, B 组经 350 °C 热处理 1 h 并拉拔至 $d0.08$ mm; C 组和 D 组分别在 250 和 350 °C 热处理 1 h, 然后拉拔到 $d0.5$ mm。

用 FM250 和 FM3 型拉伸试验机测试直径为 $d0.82\sim 0.08$ mm 的样品抗拉强度, 用 QJ36 型单双臂两用直流电桥测试直径为 $d0.5\sim 0.08$ mm 的样品电阻率。稳定化处理的样品直径为 $d0.1$ mm。

用 D/MAX-RC 型 X 射线衍射仪测试了热处理后晶格常数的变化。

显微结构分析的样品用氯化铁盐酸溶液腐蚀, 然后采用光学显微镜(OM)和扫描电镜(SEM)观察形貌, 并测量了纤维的尺寸。用 EPMA1600 型电子探针分析成分。

2 结果及讨论

2.1 显微组织

在铸态时, Cu-Ag 合金的显微组织为 Cu 基体呈树枝状晶分布, 富 Ag 相分布在铜枝晶臂之间(见图 1(a))。测量其二次枝晶间距为 5 μ m, 通过计算,

① [基金项目] 云南省自然科学基金资助项目(98E104M)

[收稿日期] 2001-02-13; [修订日期] 2001-03-06

[作者简介] 张晓辉(1975-), 男, 硕士研究生。

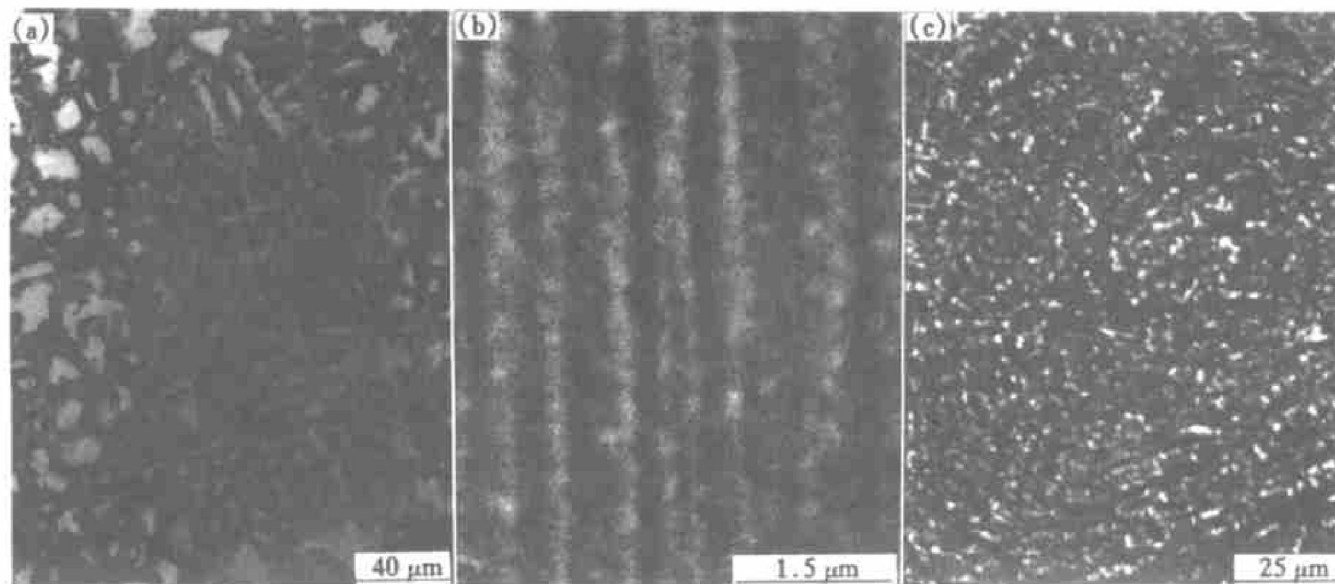


图 1 Cu-10Ag 原位纤维复合材料的显微结构

Fig. 1 Microstructures of Cu-10Ag in-situ filamentary composite

(1) —As cast, OM; (b) —Vertical section, $\eta = 7.5$, SEM; (c) —Cross section, $\eta = 2.9$, SEM

其冷却速率达到 $5.8 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C/s}^{[9]}$ 。电子探针面分析表明, Cu-Ag 的显微结构组成物为初生 Cu 基体、(Cu+Ag) 共晶体和沉淀相(Ag), 在铸态时, 沉淀相(Ag) 为 0.7%, 大变形后, 沉淀相(Ag) 溶解, 在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 后, 沉淀相(Ag) 又析出, 其所占比例又有所提高, 大约为 0.2%。

大变形后, Cu-Ag 合金铸态树枝晶结构变成发达的纤维结构, 如图 1(b) 所示, 图 1(c) 是横截面扫描电镜形貌图, 图中(Ag) 呈小圆点(亮点) 分布在基体中。在变形过程中, 合金各相的尺寸随着变形量的增大而减小, 其中 Ag 纤维尺寸与真实应变的关系如图 2 所示(图中横坐标为真实应变, $\eta = \ln(A_0/A_1)$, A_0 , A_1 分别为材料的初始和相应变形阶段的横截面积), 随着真实应变 η 增大, Ag 纤维尺寸逐渐减小, 当 $\eta = 9.8$ 时, Ag 纤维尺寸达到 100 nm 左右。Benghalem 和 Morris^[5] 在 Cu-3Ag 合金中发现位错胞的尺寸为 $0.15 \sim 0.2 \text{ } \mu\text{m}$ 。大变形后显微结构尺寸已明显低于位错胞尺寸, 使之不能容纳这种稳定的位错胞结构, 位错从纤维迁移到界面, 纤维的显微结构观察不到位错, 此时具有丰富的界面^[9]。

2.2 形变态 Cu-Ag 合金的性能

Cu-Ag 原位纤维复合材料的抗拉强度(UTS) 随着变形量的增大而升高, 如 $\eta = 10.1$ 时, $\sigma_b = 1.55 \text{ GPa}$, 相比之下, 纯铜的强度变化很小, 而且比 Cu-Ag 原位纤维复合材料的强度低很多, 如 $\eta = 10.1$ 时, 其差值可达到 1 GPa, 如图 3 所示。文

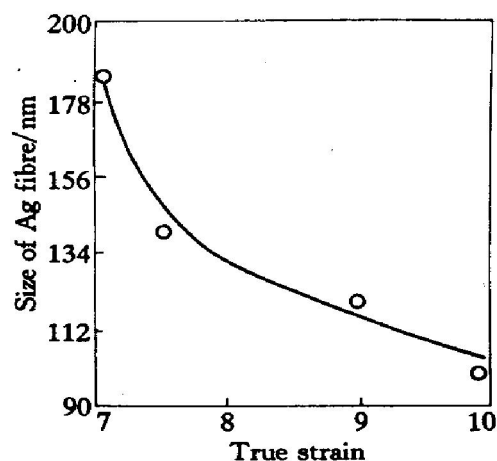


图 2 Ag 相纤维尺寸与真实应变(η) 的关系

Fig. 2 Dependence of size of Ag fibre on true strain (η)

献[9]证实, 在变形量较小时材料显微结构内部具有高的位错密度, 强化以位错强化为主, 变形量较大时, 材料呈无位错状态, 其强化以界面强化为主。

2.3 中间热处理对性能的影响

从图 3 可以看出, 经中间热处理后(曲线 2), 材料的强度得到很大提高, 最大强度增值可达 200 MPa。图 4 所示是强度和相对导电率(IACS) 的关系图, 从图中可以看出, 采用中间热处理可提高材料的综合性能。但是中间热处理温度必须控制在一定的温度范围, 才起到好的效果。图 5 示出了在经过 $\eta = 2.9$ 形变, 中间热处理温度对随后变形量 $\eta =$

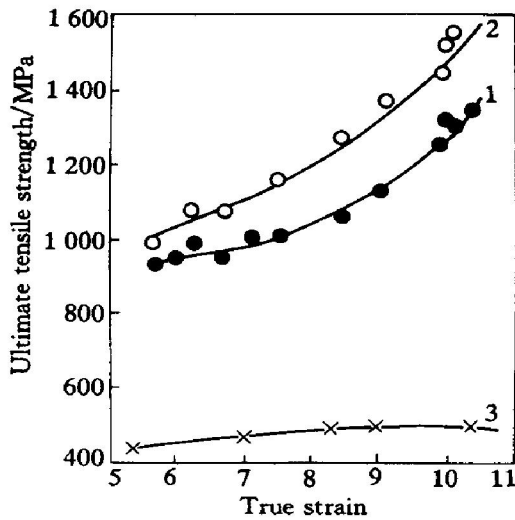


图 3 强度与真实应变 (η) 的关系

Fig. 3 Relationship between ultimate tensile strength and true strain (η)

1—Cu-10Ag, non-heat-treatment;

2—Cu-10Ag, 350 °C, 1 h at stage of 94.7% reduction;

3—Pure copper^[10]

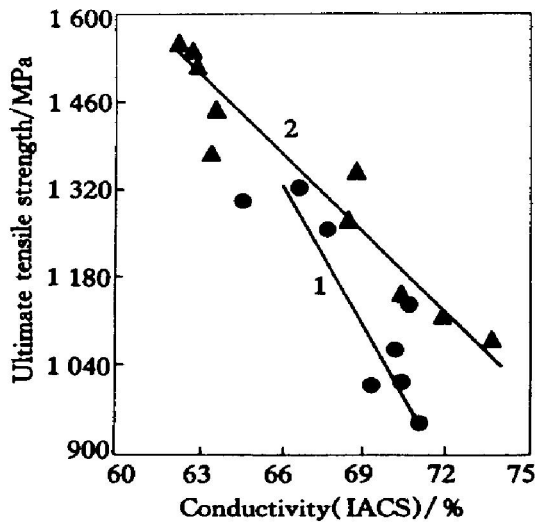


图 4 Cu-10Ag 合金强度与导电率的关系

Fig. 4 Relationship between strength and conductivity of Cu-10Ag alloy

1—Non-heat-treatment;

2—350 °C, 1 h at stage of 94.7% reduction

7.12时的 Cu-10Ag 合金的强度与导电率的影响, 由图可见, 抗拉强度随中间热处理温度的升高而升高, 在 350 °C 达到峰值(提高强度 130 MPa), 而在 450 °C 热处理 1 h, 强度反而下降约 90 MPa。导电率与中间热处理温度呈现相反的趋势, 在 350 °C 以后, 导电率明显提高。

用电子探针进行面分析表明, 在铸态, 初生 Cu 基体和沉淀相(Ag)所占比例较高, 大变形后, 初生 Cu 基体相和沉淀相(Ag)所占比例降低, 表明大变

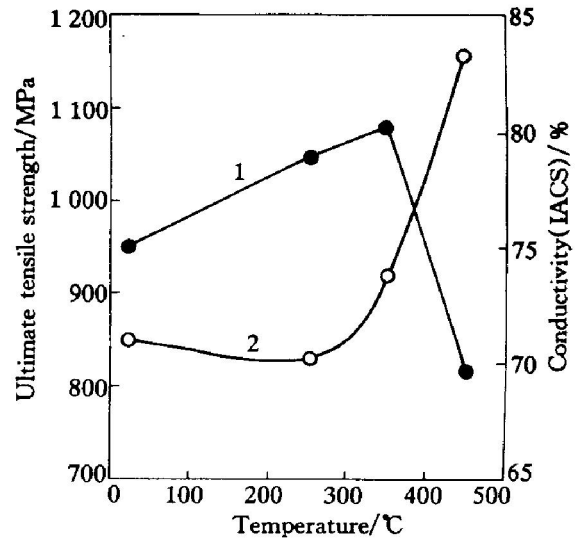


图 5 不同中间热处理温度对强度和导电率的影响(退火时间 1 h)

Fig. 5 Influence of different temperature of intermediate heat treatment on strength and conductivity (annealing time 1 h)

1—UTS; 2—Conductivity

形过程中 Ag 原子会溶解, 经中间热处理后, 一些 Ag 原子又沉淀出来。作 X 射线衍射分析, 大变形 ($\eta=2.94$) 时, Cu 基体的晶格常数 $a=0.36231$ nm, 经 300 °C 热处理 1 h 后, 晶格常数 $a=0.36176$ nm。铜基体晶格常数降低表明铜基体中有 Ag 沉淀出来, 文献[11]和[12]报道了类似的结果。Sakai 等人^[8]用 TEM 在热处理的样品中的富 Ag 相中观察到大约 20~50 nm 的纤维状 Ag 沉淀, 并且这些沉淀与拉拔方向平行; 而在未中间热处理的样品中, 未发现此类沉淀。在 250 °C 和 350 °C 热处理 1 h, Cu-Ag 原位纤维复合材料发生回复, 在回复过程中, 材料的纤维结构没有发生很大变化, 但是, 显微结构内部缺陷减少, 尤其是空位减少, 另一方面, 在热处理的过程中, 纤维状 Ag 沉淀出来, 净化了基体, 这为后续加工材料的导电率的提高提供了前提。纤维状 Ag 的沉淀, 对提高强度贡献很大。这种贡献主要体现在两个方面: 其一, 在中间热处理后变形初期, Ag 沉淀阻止位错的运动, 使位错增殖, 从而使 Cu-Ag 原位纤维复合材料显微结构内部保持高位错密度, 造成材料强度的提高; 其二, 在变形量较大时, Cu-Ag 原位纤维复合材料显微结构呈无位错状态, Ag 沉淀形成细小的纤维, 具有高的界面面积, 从而使材料的强度提高。在 450 °C 以上热处理 1 h, 材料的强度下降, 是因为此时材料已发生充分再结晶, 材料的显微组织已失去原来的纤维结构。

从图 5 可以看出, 对于 Cu10Ag 原位纤维复合材料, 中间热处理温度以 350 ℃ 为宜。表 1 列出了本工作与有关文献中 Cu-Ag 原位纤维复合材料的中间热处理制度, 可以看出, 随着初始变形量的增大, 中间热处理温度有降低的趋势。

表 1 不同情况的中间热处理温度

Table 1 Temperature of intermediate heat treatment under different condition

Alloy	Original diameter / mm	Reduction of areas / %	t / °C	Time / h	Diameter / mm	Reference
Cu10Ag	20	12	439	2	18.7	
Cu10Ag	20	42	430	1	15.2	[1]
Cu10Ag	20	77	370	1	9.6	
Cu12Ag	20	40	450	1	15.5	[8]
Cu12Ag	20	75	450	1	10.0	
Cu10Ag	14	94.7	350	1	3.2	In this study

2.4 大变形 Cu10Ag 合金的稳定性

将 $d0.1$ mm ($\eta=9.8$) 的 Cu10Ag 原位纤维复合材料丝材(未经中间热处理)进行自然时效, 其结果列于表 2 中。从表中可以看出, 随着时效时间的增加, 材料的强度有所提高, 这是由于 Ag 析出的结果。

表 2 不同时效时间对强度的影响

Table 2 Effect of different aging time on strength

Time/d	0	280	410
Strength/MPa	1 257	1 299	1 311

图 6 所示是稳定化热处理温度与强度和导电率的关系图。从图中可以看出, 对大变形合金进行稳定化处理, 可以明显提高其导电率。未经自然时效的大变形样品, 在 100~150 ℃ 热处理, 强度几乎没有变化, 这是因为在低于 150 ℃ 热处理时, 材料的显微结构没有明显变化^[7]。在 200~300 ℃ 时, 强度稍有升高是在此温度范围热处理时, 大变形过程中溶解的 Ag 原子形成沉淀强化的缘故。值得注意的是, 此时的导电率也有所提高, 这是因为 Ag 沉淀出来减小了 Ag 在铜基体中的固溶度。在 >300 ℃ 以后, 强度开始明显下降, 经长期自然时效的样品, 在 >200 ℃ 以后, 强度即开始下降, 这是铜基体发生再结晶和银纤维严重粗化^[7]造成的结果。另一方面, 这表明材料经长时间自然时效后, 其再结晶温度降低。一般来说, 再结晶温度与材料的变形

量及纯度有关, 在本研究中材料的再结晶温度主要是指铜基体的, 杂质为 Ag 原子。经长时间自然时效后, 大变形材料的储能得到部分释放, 本应使材料的再结晶温度增高, 但是, Ag 原子析出使铜基体的纯度提高, 又降低其再结晶温度, 在这一对矛盾因素中, 显然 Ag 的析出是造成长时间自然时效试样再结晶温度降低的主要原因。由图 4 和图 6 可知, 通过控制变形量、中间热处理和稳定化热处理可以获得具有不同强度和导电率组合的复合材料。

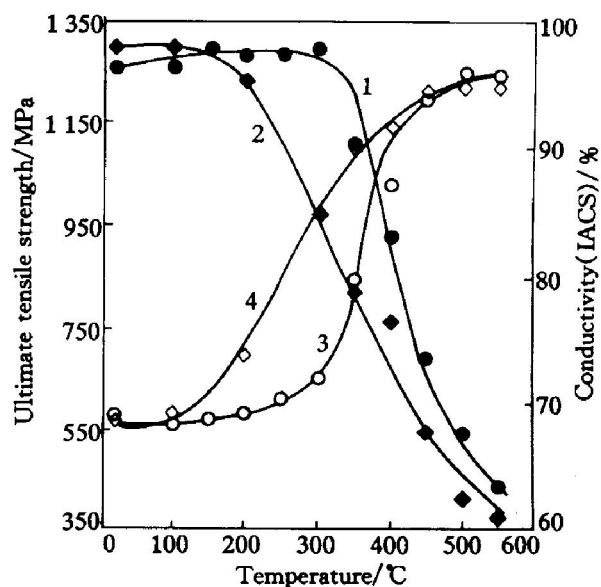


图 6 稳定化处理温度对强度和导电率的影响 ($\eta=9.8$)

Fig. 6 Influences of different temperature of stabilizing treatment on strength and conductivity ($\eta=9.8$)

1, 3—Non aging treatment; 2, 4—Nature aging for 410 d;
1, 2—UTS; 3, 4—Conductivity

3 结论

- 1) 采用原位纤维复合技术, 可以获得强度 > 1.5 GPa, 导电率 (IACS) > 65% 的 Cu10Ag 原位纤维复合材料。
- 2) 通过控制形变量以及调整中间热处理和稳定化热处理规范, 可以获得不同强度和导电率的组合。
- 3) Cu10Ag 原位纤维复合材料在自然时效或低温退火过程中, 有 Ag 析出, 因而具有沉淀强化效应。

致谢

本研究得到了昆明贵金属研究所蔡云卓、卢邦洪、胡冰等同志的帮助, 特此表示感谢。

[REFERENCES]

- [1] Sakai Y, Schneider-Muntau H J. Ultra-high strength high conductivity Cu-Ag alloy wires [J]. *Acta Mater*, 1997, 45(3): 1017– 1023.
- [2] Sakai Y, Inoue K, Asano T, et al. Development of high-strength high-conductivity Cu-Ag alloys for high field pulsed magnet use [J]. *Appl Phys Lett*, 1991, 59(23): 2965– 2967.
- [3] Sakai Y, Inoue K, Maeda H. New high-strength high-conductivity Cu-Ag alloy sheets [J]. *Acta Metall Mater*, 1995, 43(4): 1517– 1522.
- [4] Subramanian P R, Perepezko J H. The Ag-Cu system [J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1993, 14(1): 62– 75.
- [5] Benghalem A, Morris D G. Microstructure and strength of wire-drawn Cu-Ag filamentary composites [J]. *Acta Mater*, 1997, 45(1): 397– 406.
- [6] Hong S I, Hill M A. Mechanical stability and electrical conductivity of Cu-Ag filamentary microcomposites [J]. *Materials Science and Engineering*, 1999, A264: 151– 158.
- [7] Hong S I, Hill M A. Microstructural stability and mechanical response of Cu-Ag microcomposite wires [J]. *Acta Metall*, 1998, 46(12): 4111– 4122.
- [8] Sakai Y, Inoue K, Asano T, et al. Development of a high-strength high-conductivity copper-silver alloy for pulsed magnets [J]. *IEEE Trans Magn*, 1992, 28(1): 888– 891.
- [9] 张晓辉, 宁远涛, 李永年, 等. 凝固速率对 Cu-Ag 原位纤维复合材料性能的影响 [J]. *贵金属*, 待发表(已录用).
- ZHANG Xiao-hui, NING Yuan-tao, LI Yong-nian, et al. Influence of casting method on properties of Cu-Ag in-situ filamentary composites [J]. *Precious Metals*, in the press.
- [10] Spitzig W A. Strengthening in heavily deformation processed Cu-20% Nb composites [J]. *Acta Metal*, 1991, 39(6): 1085– 1090.
- [11] 李宗全, 沈 辉, 陈 莉. 纳米晶 Ag-Cu 合金的结构 [J]. *材料研究学报*, 1994, 8(5): 392– 396.
- LI Zong-quan, SHEN Hui, CHEN Li. Characterization of nanocrystalline Ag-Cu alloy [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 1994, 8(5): 392– 396.
- [12] 戚震中, 沈 辉, Gunther B, 等. 纳米 Ag-Cu 合金的 Ag 和 Cu 析出与晶粒长大行为研究 [J]. *科学通报*, 1997, 42(1): 96– 99.
- QI Zhen-zhong, SHEN Hui, Gunther B, et al. Separation and growing of Ag and Cu grains in nanocrystalline Ag-Cu alloy [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42(1): 96– 99.

Microstructure and properties of heavily deformed Cu-10Ag in-situ filamentary composite

ZHANG Xiao-hui¹, NING Yuan-tao¹, LI Yong-nian¹, DAI Hong¹, YANG Jia-ming²

(1. Kunming Institute of Precious Metal, Kunming 650221, China;

2. Kunming Metallurgy Research Institute, Kunming 650031, China)

[Abstract] The microstructure and properties of Cu-Ag in-situ filamentary composite with low Ag content(10%, mass fraction) were studied. The results show that the in-situ filamentary composite with $\sigma_b > 1.5$ GPa, conductivity(IACS) > 65% can be obtained through the in-situ production technique. The influence of different intermediate heat treatment on properties was studied, and the results suggest that Cu-10Ag which have good combination of different strength and conductivity can be obtained through controlling reducing area, adjusting intermediate heat treatment and stabilizing treatment. There are precipitation strengthening effect during nature aging and low-temperature annealing, however, the conductivity remains stable basically.

[Key words] Cu-Ag alloy; in situ filamentary composite; intermediate heat treatment; precipitation strengthening

(编辑 吴家泉)