

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1218-06

合金元素对 Cu-Ag 合金组织、力学性能和电学性能的影响^①

张 雷, 孟 亮

(浙江大学 材料与化学工程学院, 杭州 310027)

[摘 要] 采用冷变形及中间热处理方法制备了具有双相纤维复合组织的 Cu-Ag 合金, 研究了成分与组织、性能的关系。随着变形程度的增加, 合金强度上升而电导率下降。合金中 Ag 含量由 6% 增加至 24% 时, 铸态组织中第二相数量明显增多, 变形后能够形成更多的 Ag 纤维复合相, 因而合金强度明显上升。在 Cu-6% Ag 中添加 1% Cr 元素可以使合金基体得到进一步强化并在一定程度上细化了 Ag 纤维相, 也可使合金强度得到显著改善。在 Cu-6% Ag-1% Cr 合金中添加微量稀土元素可使 Ag 纤维分布更为弥散, 因而使合金在不降低导电性的同时增加强度, 尤其在高强度范围内这种作用更为显著。

[关键词] Cu-Ag 合金; 合金元素; 显微组织; 力学性能; 相对电导率

[中图分类号] TB 331; TG 146.3

[文献标识码] A

近年来, 强磁场脉冲磁体系统的进一步发展受到了磁体线圈中导体材料性能的限制。在这种条件下工作的导体材料必须具有高强度以抵抗强磁场引起的洛伦兹力, 同时又必须具有高导电性以减小大电流带来的焦耳热, 这种工作条件要求导线材料至少应同时具有高于 1.0 GPa 的抗拉强度和 60% IACS 以上的相对电导率^[1~4]。由于目前普通铜基合金导体材料难以满足上述条件, 因此, 进一步研制具有更优良性能的新型高强高导铜基合金具有重要意义。

有研究表明^[2~7], 双相复合铜合金具有高强度和高导电率的较佳匹配, 已具备了强磁场导体材料所需性能。此类铜合金一般由铜基体和高熔点体心立方过渡族金属(如 Nb, Mo, Ta, V, W, Cr)或者面心立方金属 Ag 的第二相构成。其中, Ag 纤维相强化的 Cu 合金以其更为突出的性能而成为研究重点。在 Cu-Ag 合金的共晶温度(779 °C)下, Ag 中可以溶解 8.8% (质量分数, 下同)的 Cu, Cu 中可以溶解 7.9% 的 Ag, 而室温下两者几乎互不相溶。因此, 在 Cu 中添加超过极限溶解度的 Ag 可以得到双相组织, 对合金冷拉拔达到一定变形度后, 组织中可以形成细密的 Ag 纤维结构, 从而使合金成为纤维增强双相复合材料。研究发现^[5, 8], 含 Ag 量超过 6% 的 Cu-Ag 合金组织中会出现一定比例的富 Ag 强化相, 经过冷变形后可以形成纤维状形态。合

金强度随变形程度的增加而增大^[5, 9~11], 在这种情况下, 合金中除能够产生加工硬化效应外, 还叠加了纤维相强化效应, 因此, 可导致强度大幅上升。若在合金冷加工过程中结合一定的中间热处理, 可使合金在获得高强度的同时保持较高的电导率^[9]。近些年来, 在二元 Cu-Ag 合金中添加第三组元如 Zr, Nb 及 Cr 而形成 Cu-Ag-Zr^[12], Cu-Ag-Nb 和 Cu-Cr-Ag 等三元合金的研究也逐渐成为重点, 添加第三组元一方面是为了在不显著降低导电性的同时进一步提高强度, 另一方面也希望能够研制出具有优良性能的低 Ag 含量合金, 从而降低合金成本, 扩大应用领域。

本文作者通过改变合金中 Ag 含量、添加 Cr 和稀土元素的方法, 研究了合金元素对 Cu-Ag 合金变形前后微观组织形态、合金抗拉强度和相对电导率的影响, 分析了合金元素对组织和性能的影响机制。

1 实验

采用电解铜、纯银、纯铬和混合稀土在真空感应炉中熔炼试验合金, 成分如表 1 所示。在氩气保护下用铜模将熔体浇注成 $d=20\text{ mm} \times 180\text{ mm}$ 的棒状铸锭, 随后在 450 °C 下退火 2 h, 再对铸锭进行车削加工去掉表面缺陷。对铸锭多次冷拔, 使最终截面收缩率达到 99.6%, 冷拔过程中进行多次中间

① [基金项目] 高等学校博士学科点专项科研基金资助

[收稿日期] 2002-01-21; [修订日期] 2002-04-22

[作者简介] 张 雷(1978-), 男, 博士研究生。

热处理, 工艺如表 2 所示。试验合金加工的变形程度用 $\eta = \ln(A_0/A)$ 表示, A_0 和 A 分别表示拉伸前后合金线材的横截面积。测定了不同变形程度试样的抗拉强度及电阻率。采用光学金相显微镜和扫描电子显微镜 (SEM) 对不同变形程度的试验合金进行组织分析, 并利用 X 射线能谱 (EDAX) 分析了组成相成分。

表 1 试验合金化学成分

Table 1 Compositions of tested alloys (mass fraction, %)

Alloy	Ag	Cr	Rare earth*	Cu
Cu-6% Ag	6.0	—	—	Balance
Cu-24% Ag	24.0	—	—	Balance
Cu-6% Ag-1% Cr	6.0	1.0	—	Balance
Cu-6% Ag-1% Cr-0.16% RE	6.0	1.0	0.16	Balance

* 26% La-16% Nd-8% Pr-Ce

表 2 试验合金热处理加工过程

Table 2 Thermomechanical treatment condition of tested alloys

Drawing stage	Draw ratio, η	Sample diameter/mm	Heat treatment process
1	0.4	13.5	450 ℃, 1 h, air cooling
2	0.8	11.0	400 ℃, 1 h, air cooling
3	1.4	8.0	380 ℃, 1 h, air cooling
4	2.2	5.5	360 ℃, 1 h, air cooling

2 结果

2.1 显微组织

有关试验合金的铸态组织如图 1 所示。合金 Cu-6% Ag 中第二相所占体积分数较少, 分布于 Cu 枝晶间隙中。含 Ag 量较高的合金 Cu-24% Ag 中第二相体积分数较大, 形成连续分布在 Cu 枝晶之间的网状 Cu-Ag 共晶层, 二次枝晶间距明显小于合金 Cu-6% Ag。添加 Cr 元素的合金 Cu-6% Ag-1% Cr 铸态组织形貌与合金 Cu-6% Ag 的相似。在平衡条件下, Cr 元素一般不溶入 Cu 基体, 但在本试验中, 浇铸时冷却速度较快, 合金凝固为非平衡过程。经 EDAX 分析, Cu 基体中 Cr 含量在 1% 左右, 而第二相中几乎没有, 因此 Cr 元素主要以固溶形式存在于 Cu 基体中, 即仍处于过饱和状态。由于 Cr 的固溶, Cu 中 Ag 的溶解度下降, 因此 Ag 相数量有所增多且分布更为弥散。在 Cu-6% Ag-1% Cr 合金

中添加 0.16% RE, 对铸态组织的影响不明显。

随着冷加工的进行, 组织中各相均沿加工方向被拉长, 当变形达到一定程度后, Ag 相逐渐形成纤维状分布于 Cu 基体中, 并随冷加工变形量的增加而越来越细密。变形程度 $\eta = 5.6$ 时的合金组织如图 2 所示。合金 Cu-6% Ag 中 Ag 相呈长度有限的不连续纤维状, 径向上排列松散且分布不均匀。合金 Cu-24% Ag 中的共晶层在拉伸过程中始终保持连续并逐渐演变成膜状, 进一步拉伸后则变成细密排列的层叠结构, 在纵截面上即为密集排列的纤维状。

合金 Cu-6% Ag-1% Cr 中的第二相也呈纤维状, 与不含 Cr 的合金 Cu-6% Ag 相比, 由于 Cr 元素固溶 in Cu 相中, 增加了 Cu 基体的变形抗力, 使 Ag 相承受的变形量更大, 结果在相同 η 下变形得到的 Ag 纤维更为细长。由于此合金铸态组织中 Ag 相体积分数较大且其分布弥散, 因此变形组织中 Ag 纤维所占比例较多, 分布也更均匀紧密。在此合金中, 有的纤维会出现分叉或弯曲现象, 与 Cu 基体的界面也变得粗糙。这可能是由于 Cr 元素易富集于晶界附近, 使得 Cu 基体晶界局部金属流变能力下降而导致紧邻的 Ag 相变形时沿轴向不能随之正常伸展所致。在中间热处理过程中, 由于 Cr 元素在合金中的扩散速率比 Cu 或 Ag 元素的低, 因此 Cr 元素主要仍以过饱和状态固溶在 Cu 基体中, 变形组织中没有明显的富 Cr 析出相。

在合金 Cu-6% Ag-1% Cr 中添加 0.16% RE 使 Ag 纤维的分布略加弥散与规则。两种合金变形组织中都有沿 Cu 相两侧分布的细 Ag 纤维, 这是中间退火时从 Cu 基体相中析出的次生 Ag 相在后续拉伸变形中形成的。

2.2 力学和电学性能

试验合金抗拉强度随 η 的变化如图 3 所示, 各种合金的抗拉强度均随 η 的增大而增加。合金 Cu-6% Ag-1% Cr-0.16% RE 的强度最高, 其次为 Cu-6% Ag-1% Cr 合金, 充分表现出了稀土及 Cr 元素有益于抗拉强度的合金化效果。

试验合金相对电导率随 η 的变化如图 4 所示。各种合金的相对电导率均随 η 的增大而减小。合金 Cu-6% Ag 具有最高的相对电导率, 且随变形程度下降的趋势也较小。合金 Cu-24% Ag 的相对电导率比合金 Cu-6% Ag 的低, 随 η 增大相对电导率下降的趋势也增大, 但始终保持在 70% IACS 以上。添加 Cr 元素后, 合金相对电导率进一步降低, 且

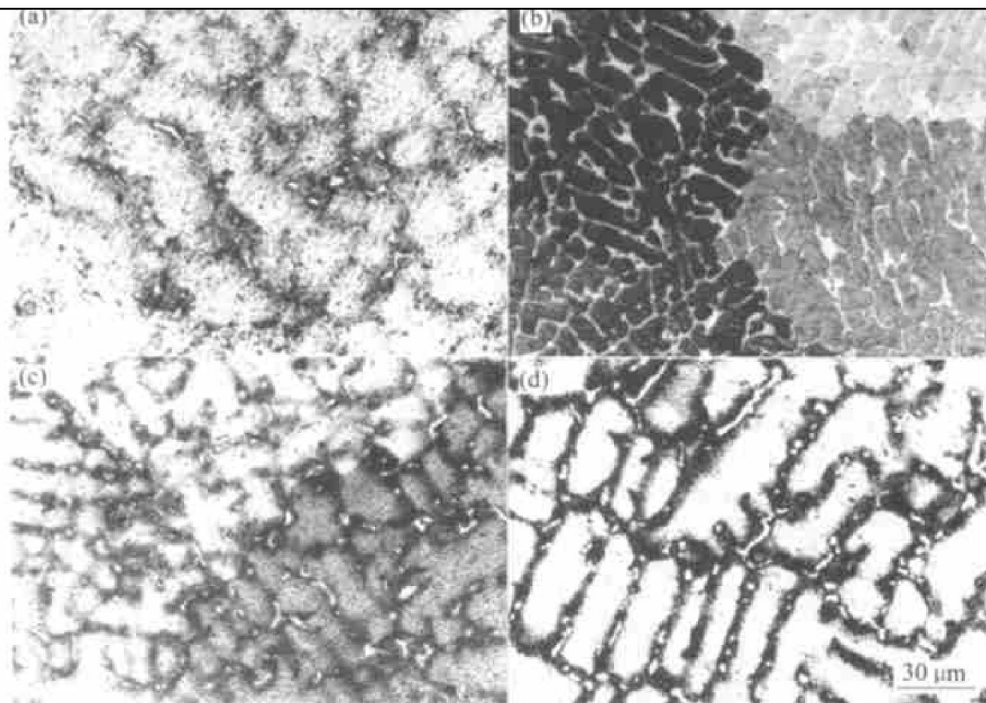


图 1 试验合金铸态光学金相组织

Fig. 1 Optical microstructures of as-cast alloys

(a) -Cu-6% Ag; (b) -Cu-24% Ag; (c) -Cu-6% Ag-1% Cr; (d) -Cu-6% Ag-1% Cr-0.16% RE

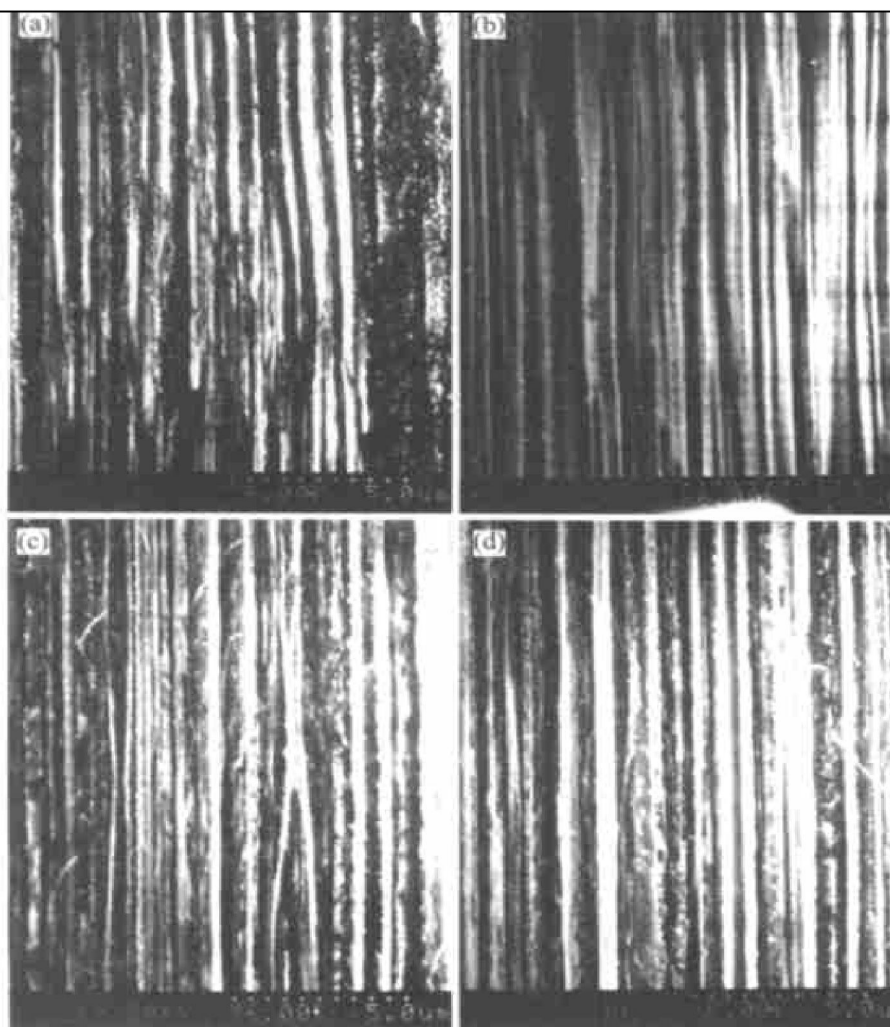


图 2 试验合金拉伸至 $\eta=5.6$ 时纵向 SEM 组织

Fig. 2 SEM microstructures of tested alloys drawn to $\eta=5.6$ in longitudinal section

(a) -Cu-6% Ag; (b) -Cu-24% Ag; (c) -Cu-6% Ag-1% Cr; (d) -Cu-6% Ag-1% Cr-0.16% RE

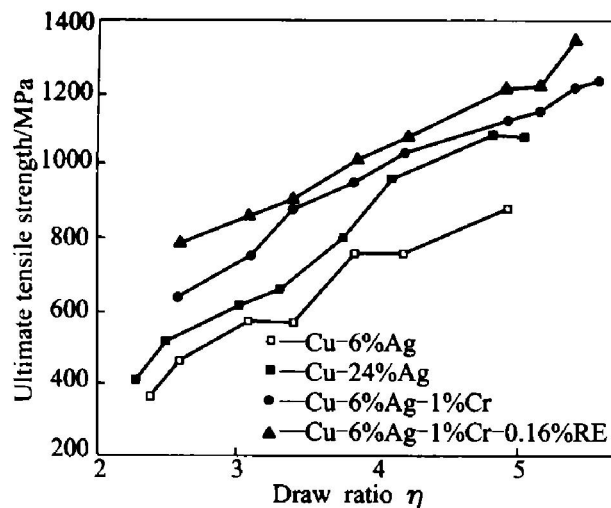


图 3 试验合金抗拉强度随变形程度变化曲线

Fig. 3 Ultimate tensile strength as function of draw ratio of tested alloys

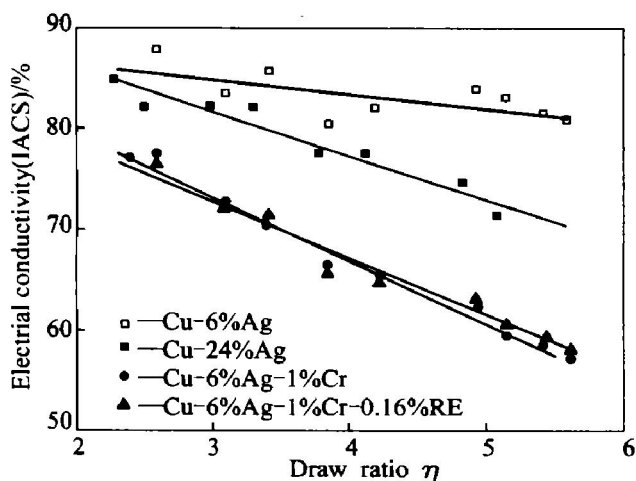


图 4 试验合金电导率随变形程度变化曲线

Fig. 4 Electrical conductivity as function of draw ratio of tested alloys

随 η 的增加其下降趋势更为明显。在含 Cr 合金中添加稀土元素后, 合金相对电导率基本不变, 在 η 较高时还略有增加。

强度与电导率存在反函数关系, 这是目前导体材料存在的普遍现象。在本试验中, 试验合金的强度与相对电导率的关系可用图 5 表示。含 Ag 量较低时, 二元合金强度水平在 900 MPa 以下, 但相对电导率可以保持在 80% IACS 以上。在低 Ag 含量的合金中添加 1% Cr 元素虽然可以大幅提高合金强度, 但相对电导率损失严重。在保持强度水平不变的条件下, 添加稀土元素可以提高含 Cr 合金的相对电导率。例如, 抗拉强度 900 MPa 左右对应的相对电导率提高了 1.5% IACS, 而当强度水平达到 1 200 MPa 时, 相对电导率甚至可以提高 5% I-

ACS。同样, 添加稀土元素也可以在不损害导电性的同时进一步提高强度。例如, 相对电导率在 65% IACS 左右时, 合金抗拉强度可以提高 50 MPa (提高了约 5%), 而在 60% IACS 左右的电导率水平, 含稀土合金的强度提高了将近 200 MPa (提高了约 15%), 达到 1 300 MPa 的高强度。这使得稀土元素微合金化的低 Ag 含量 Cu-Ag 合金颇具开发潜力。

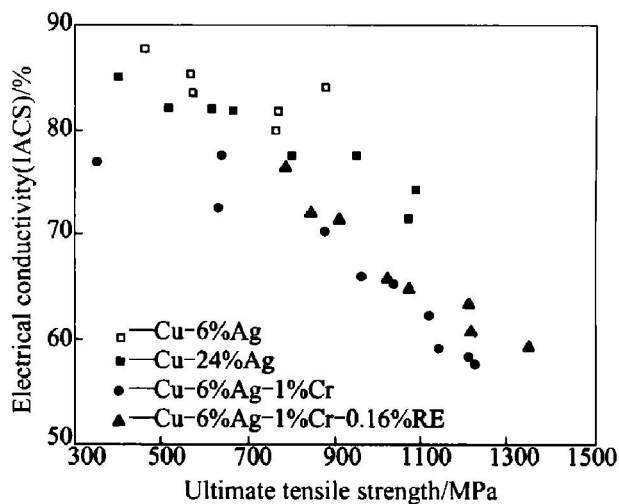


图 5 试验合金强度—电导率关系

Fig. 5 Electrical conductivity as function of ultimate tensile strength of tested alloys

3 讨论

3.1 合金元素对强度的影响

Cu-Ag 合金中一般存在加工硬化及纤维强化两种强化机制。在双相复合合金系统中, 可采用强度叠加原理建立强化模型^[5, 6], 原则上可表示为

$$\sigma_{MMC} = f_{\alpha} \cdot \sigma_{\alpha} + f_{II} \cdot \sigma_{II} \quad (1)$$

式中 f_{α} , f_{II} , σ_{α} 及 σ_{II} 分别代表基体相和第二相的体积分数和强度。对于 Cu-Ag 合金, Hong 和 Hill 等^[6]利用这一原则给出比较具体的强度计算公式:

$$\sigma_{Cu-Ag} = f_{Cu} (\sigma_{dis} + \sigma_{grain} + \sigma_{alloying}) + f_{lamella} (\sigma_{alloying} + \alpha m G b / t) + f_{filament} (\sigma_0 + k \lambda^{-1/2}) \quad (2)$$

式中 f_{Cu} 代表 Cu 基体相的体积分数, $f_{lamella}$ 代表变形组织中层片状 Ag 相的体积分数, $f_{filament}$ 代表 Ag 纤维的体积分数, σ_{dis} 为冷变形引起的位错亚结构强化效应, σ_{grain} 为 Cu 枝晶逐渐细化引起的强化效应, $\sigma_{alloying}$ 为固溶和沉淀强化效应, σ_0 为 Ag 纤维本征断裂应力, α 为数值常数, m 为 Taylor 常数, G 为切变模量, b 为柏氏矢量, k 为系数, t 为层状 Ag 相中 Ag 层平均厚度, λ 为 Ag 纤维间距。合金微观组织尺寸 t 和 λ 是决定 Ag 相强度的主要因

素, 均随 η 增加而减小。

对于 Cu-6% Ag 合金, 因含 Ag 量低于 Cu 的最大固溶度(7.9%), 经均匀化退火和多次中间热处理, 组织中已几乎不存在不平衡共晶反应物经强烈变形过程演变而来的层片状 Ag 相, 即其 f_{lamella} 应近似为零, 由式(2)表达的合金强化效应因素缺少了与此相关的主要一项。同时, 合金变形组织中次生的 Ag 固溶体相数量也有限, 由此演变而来的 Ag 纤维数量也相应较少, 即其 f_{filament} 较小。因此, Cu-6% Ag 合金表现出较低的强度。

对于 Cu-24% Ag 合金, 由于变形过程与 Cu-6% Ag 合金相同, Cu 基体中 Ag 的固溶强化、位错密度及晶粒尺寸不会由于合金 Ag 含量的增加而发生明显变化, 即在式(2)中的($\sigma_{\text{dis}} + \sigma_{\text{grain}} + \sigma_{\text{alloying}}$)值应与 Cu-6% Ag 合金相似。虽然此合金基体相体积分数 f_{Cu} 略小, 但却由于 Ag 含量远高于 Cu 的最大固溶度, 一方面由基体中析出的次生 Ag 相变形后形成层片状 Ag 相增多而使 f_{lamella} 值增大, 另一方面更重要的是组织中出现了较多的共晶体, 其中的共晶 Ag 相变形后形成 Ag 纤维的数量明显增多, 导致了较高的 f_{filament} 值。因此, 相对于 Cu-6% Ag 合金, Cu-24% Ag 合金的强化效应因素更为明显和全面, 故能表现出较高的强度水平。

对于合金 Cu-6% Ag-1% Cr, 虽然其含 Ag 量与 Cu-6% Ag 合金相同, 但铸态组织中 Ag 相体积分数有所增加, 变形组织中 Ag 纤维数量因而增多, 使 f_{filament} 增大。Cr 元素的添加还细化了 Ag 纤维, 使 λ 减小, 这两个作用均加强了 Ag 纤维强化效应。而更重要的是, 在 Cu 相中处于过饱和的 Cr 元素形成固溶及沉淀效应, 可使 Cu 相的 σ_{alloying} 值提高。这些因素的综合效果使此合金强度明显高于不含 Cr 的 Cu-Ag 合金。

由于稀土元素几乎不固溶于 Cu, 对 σ_{alloying} 的贡献可以忽略, 在本试验中也未观察到稀土元素对合金组织中各相比例有明显影响。但在 Cu-6% Ag-1% Cr 中添加稀土元素会使 Ag 纤维分布更为均匀, 能够产生一定的弥散强化效应, 在式(2)中可以表现为使 λ 值下降, 因而造成含稀土合金强度的上升。

3.2 合金元素对导电性的影响

Cu-Ag 合金电阻主要由 4 种散射作用所引起^[7], 即

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

式中 ρ_{pho} , ρ_{dis} , ρ_{imp} , ρ_{int} 分别是声子、位错、固溶原子或杂质以及界面对电子的散射作用所引起的合

金电阻率。

在 Cu-6% Ag 合金中, 固溶在 Cu 中的 Ag 原子可改变局域势场, 增加声子散射效应, 导致 ρ_{pho} 提高。同时, 这些 Ag 原子也可成为电子散射中心, 引起 ρ_{imp} 增大。冷变形开始后, 合金组织中位错密度增加, 由位错引起的电子散射效应即 ρ_{dis} 随之增加。由于 Cu-Ag 合金加工硬化效应比纯 Cu 和纯 Ag 都明显, 位错密度更高, 因此合金电导率下降幅度明显大于纯 Cu 或纯 Ag^[8]。随着 η 的增加, 当合金中 Ag 纤维间距达到一定尺寸后, 因合金中存在大量 Cu/Ag 相界面, 若此时相界面间距达到与电子散射平均自由程可比的数量级, 则会使电子散射严重, ρ_{int} 应显著增加, 成为合金相对电导率进一步下降的主要原因之一。与合金 Cu-6% Ag 相比, 合金 Cu-24% Ag 含 Ag 量更高且相界面更多, 相应的 ρ_{imp} 及 ρ_{int} 更高, 电导率下降幅度因此更明显。

在合金 Cu-6% Ag-1% Cr 中, 主要以固溶形式存在于 Cu 相中的 Cr 元素使合金的 ρ_{imp} 增加明显, 导致相对电导率比合金 Cu-6% Ag 的低。变形过程中, 由于 Cr 元素的固溶效应增加了 Cu 基体相的变形抗力和形变储存能, 使得合金达到相同宏观变形程度时组织中的位错密度更大, 因此不但加强了固溶引起的电子散射效应, 还会使得 ρ_{dis} 比 Cu-6% Ag 的大。又由于 Cu-6% Ag-1% Cr 组织中具有比 Cu-6% Ag 更多的 Ag 相, Cu/Ag 界面也更多, ρ_{int} 也应更高。这两种作用综合效果使此合金相对电导率随 η 增加而下降的幅度明显大于合金 Cu-6% Ag。

合金 Cu-6% Ag-1% Cr-0.16% RE 中稀土元素对铸态组织有除杂作用且对相界面有净化作用, 可以在一定程度上减小合金的 ρ_{imp} , 导致合金在提高强度的同时不损失导电性, 或使合金在相同强度水平下的电导率比 Cu-6% Ag-1% Cr 提高 1.5% ~ 5% IACS。

4 结论

1) 采用冷拉拔结合中间热处理工艺制备的 Cu-Ag 合金线材获得细密的双相纤维复合组织, 随加工变形程度的提高, 合金强度升高而电导率下降。

2) 含 Ag 量较低的合金铸态组织中仅有少量第二相分布于 Cu 枝晶间隙, 而高含 Ag 量合金组织中第二相则以网状连续共晶层形式存在。在含 Ag 量较低的合金中加入 1% 的 Cr 元素使合金铸态组织中第二相数量有所增加。

3) 低含Ag量合金中的Ag纤维排列松散,高含Ag量合金中的Ag纤维排列平直细密。在含Ag量较低的合金中添加1%Cr元素对Ag纤维有一定的细化作用,再添加0.16%的稀土元素则会使Ag纤维分布更均匀。

4) 相对于Cu-6%Ag合金,Cu-24%Ag合金具有更高的强度及相对低的电导率。在Cu-6%Ag合金中添加1%Cr虽导致了合金强度的明显提高,但却显著降低了电导率。对合金Cu-6%Ag-1%Cr进行适量稀土元素微合金化可以在不损失合金电导率的同时使合金强度得到一定程度的提高,或者在保持一定强度水平的同时使相对电导率得到一定程度的提高。

[REFERENCES]

- [1] Asano T, Sakai Y, Oshikiri M, et al. Cu-Ag wire pulsed magnets with and without internal reinforcements [J]. IEEE Trans Magn, 1994, 30: 2106 - 2108.
- [2] Hong S I, Hill S I, Sakai Y, et al. On the stability of cold drawn, two-phase wires [J]. Acta Metall Mater, 1995, 43: 3313 - 3323.
- [3] Frings P H, Bockstal L V, Strength versus conductivity [J]. Physic, 1995, B211, 73- 76.
- [4] Wood J T, Embury J D, Ashby M F. An approach to materials processing and selection for high- field magnet design [J]. Acta Mater, 1997, 45: 1099 - 1104.
- [5] Benghalem A, Morris D G. Microstructure and strength of wire-drawn Cu-Ag filamentary composites [J]. Acta Metall Mater, 1997, 45: 397 - 406.
- [6] Hong S I, Hill M A. Microstructural stability and mechanical response of Cu-Ag microcomposite wires [J]. Acta Mater, 1998, 46: 4111 - 4122.
- [7] Hong S I, Hill M A. Mechanical stability and electrical conductivity of Cu-Ag filamentary microcomposites [J]. Mater Sci Eng, 1999, A264: 151 - 158.
- [8] 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: 2965 - 2967.
- [9] Sakai Y, Schneider-Muntau H J. Ultra-high strength high conductivity Cu-Ag alloy wires [J]. Acta Mater, 1997, 45: 1017 - 1023.
- [10] Han K, Embury J D, Petrovic J J, et al. Microstructural aspects of Cu-Ag produced by the Taylor wire method [J]. Acta Mater, 1998, 46: 4691 - 4699.
- [11] Han K, Embury J D, Sims J R, et al. Fabrication properties and microstructure of Cu-Ag and Cu-Nb composite conductors [J]. Mater Sci Eng, 1999, A267: 99 - 114.
- [12] Morris D G, Benghalem A, Morris-Munoz M A. Influence of solidification conditions, thermomechanical processing, and alloying additions on the structure and properties of in situ composite Cu-Ag alloys [J]. Scripta Materialia, 1999, 41: 1123 - 1130.

Effects of alloying elements on microstructure, mechanical and electrical properties of Cu-Ag based alloys

ZHANG Lei, MENG Liang

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

[Abstract] The wires of two-phase Cu-Ag based alloys were obtained by cold drawing combined with intermediate heat treatments and the effects of alloying additions on microstructure and properties investigated by changing the Ag content and adding Cr or rare earth elements. With increasing in draw ratio, the tensile strength of the wires increases but the electrical conductivity reduces. When the Ag content is increased from 6% to 24%, the strength of the wire increases obviously because of the strengthening of more Ag filaments in the alloy after cold drawing. The strength increases significantly if 1%Cr is added to the alloy Cu-6%Ag, which is associated with the strengthening of Cu-matrix and the refinement of the Ag filaments by effects of Cr element. Suitable microalloying of the rare earth elements in Cu-6%Ag-1%Cr alloy further improves the strength and hardly reduces the conductivity, in special, at high strain level with high strength.

[Key words] Cu-Ag based alloy; alloying element; microstructure; mechanical property; electrical conductivity

(编辑 朱忠国)