

喷射成形 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的 显微组织及性能^①

沈 军 李振宇 曹福洋 蒋祖龄 李庆春

(哈尔滨工业大学金属精密热加工国防科技重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要 采用喷射成形工艺制备了 Cu-Cr-Zr-Mg 合金, 对合金进行了形变热处理, 并对热处理后材料的维氏硬度、拉伸断裂行为和室温导电率进行了研究。结果表明, 喷射成形合金经形变热处理后其强度和导电性的综合性能良好。

关键词 喷射成形 形变热处理 Cu-Cr-Zr-Mg 合金 性能

中图法分类号 TG146.2

铜合金在现代电子、电力、航空航天、能源交通等领域有着广泛的应用。传统铸锭冶金铜合金存在晶粒粗大、偏析严重等问题, 在当今高新技术产业中的应用面临严峻挑战。喷射成形技术是一种新型的现代材料制备技术, 与传统铸锭冶金技术相比, 喷射成形技术可在细化基体组织、减少偏析的同时大幅提高合金元素在铜中的固溶度, 从而使沉淀析出相更弥散, 材料的使用性能得以显著提高^[1-3]; 另外与粉末冶金技术相比, 喷射成形技术还具有工序简单、氧化程度低等特点^[4-6]。本文采用喷射成形技术制备了 Cu-Cr-Zr-Mg 高强高导电合金, 并对材料进行了形变热处理, 对合金的显微组织及性能进行了分析。

1 实验材料及方法

铬、锆、铜是目前广泛使用的高性能铜合金, 本实验设计合金成分为 Cu-1.4 Cr-0.8 Zr-0.1 Mg(%)。喷射成形实验采用哈尔滨工业大学金属精密热加工国家重点实验室的超音雾化喷射沉积装置进行。

采用 180 t 双辊热轧机对沉积态合金进行了热轧处理, 热轧温度 800 °C, 轧制后分别进行固溶和时效处理。固溶处理温度 950 °C, 保温时间 1 h, 水淬。时效处理温度 350~600 °C, 保温时间 0.5~2 h。

维氏硬度是在标准 HV120 型维氏硬度计上测量的, 实验载荷 50 N, 保持时间 10 s。拉伸实验在 Instron 1186 型标准测量试验机上进行, 拉伸速度 0.5 mm/min, 引伸计标距为 12 mm。

导电性能测试仪器采用上海电工仪器厂生产的 QJ57 型直流电阻电桥, 仪器测量范围 10^{-6} ~100 Ω , 精度 10^{-8} 。

2 实验结果及讨论

图 1(a) 和(b) 分别是沉积坯底部和中心部位的显微组织照片。在沉积坯底部可以观察到明显的原始颗粒边界(PDB)的存在, 这是因为基底较强的冷却作用和较高的冷却速率使得雾滴在到达沉积基底时迅速凝固。在沉积坯底部还可以观察到快凝颗粒和孔隙的存在。在中心

① 黑龙江省自然科学基金资助项目 E9712 收稿日期: 1999-01-15 沈 军, 男, 35 岁, 博士, 副教授

部位材料的孔隙明显减少, 看不到明显原始颗粒边界的存在。

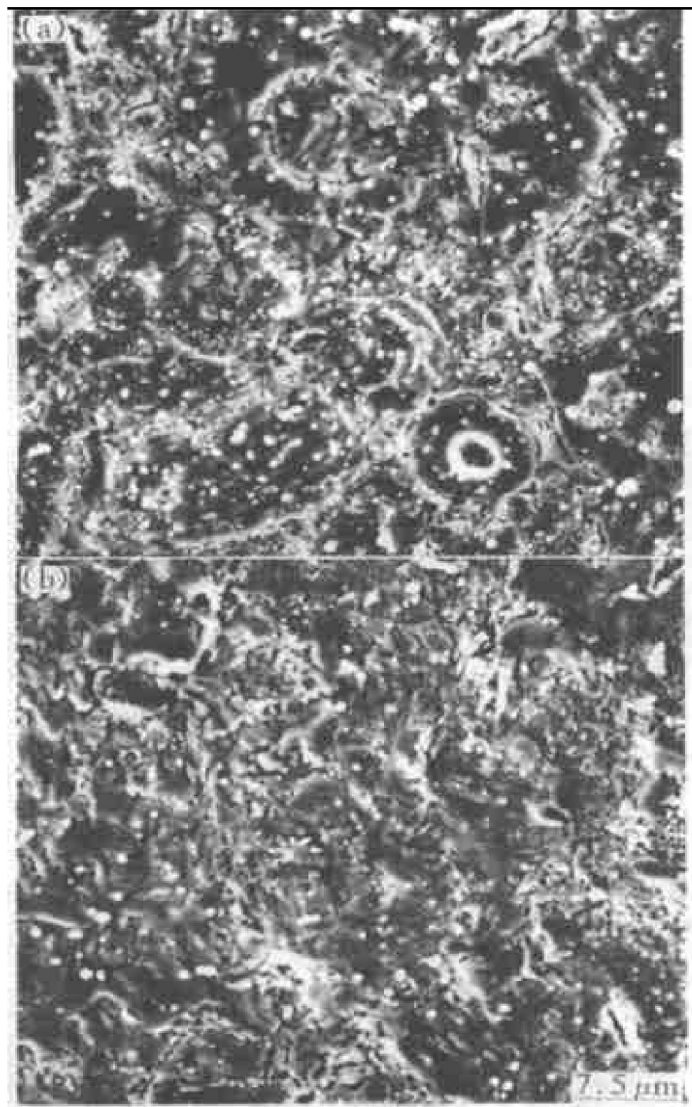


图1 沉积态材料中不同区域的形貌

Fig. 1 Morphologies of preform at different position

(a) —Bottom; (b) —Center

图2为沉积态材料的透射电镜像, 可以看到材料的晶体组织非常细小, 晶粒尺寸为10~20 μm 。另外在基体中存在大量的位错, 如图2(b)所示, 这表明: 沉积态材料中存在较大的变形和内应力。这主要是由于在沉积过程中, 雾化颗粒的动能较大, 在到达沉积层后对沉积层造成较大的冲击和变形, 但由于凝固条件所限, 沉积层凝固过程中无法完全释放这种应力。

图3为轧制态材料显微组织的透射电镜像。可以看到, 经高温热轧制后材料的晶体组织仍然非常细小, 晶粒度约10 μm , 晶粒形状

变为多角形, 这是在热轧过程中温度较高、晶粒发生一定的粗化的结果。在晶粒内和晶界上还有大量的细小弥散相析出, 其直径约为10~20nm。对这些弥散相的能谱分析表明材料中的第二相主要是以下3种: (a) Cr粒子, (b) Cu(Zr, Cr)相, (c) Cu(Mg, Zr)相。图4是这些第二相的透射电镜照片。

图5为材料固溶和时效热处理后的透射电镜像, 可以看出即使在500 $^{\circ}\text{C}$ 时效1h, 材料的晶粒也没有明显的粗化, 这主要是由于细小析出相的钉扎作用, 另外还有可能是较大的变形获得了稳定的亚晶界和晶粒结构。从图中还可以看出随时效温度的增加, 析出相增多, 但并未发生明显的粗化, 析出相主要分布在晶内和晶界, 分布比较弥散、均匀。

图6是400 $^{\circ}\text{C}$ 时效后材料显微组织的透射电镜像, 可以看出, 这时的弥散析出相仍然保持了很细小的尺寸, 直径为15~25nm。

轧制态材料的维氏硬度随时效温度和时效时间的变化如图7所示。从图7(a)中可以看到, 材料的显微硬度随时效温度的增加, 由350 $^{\circ}\text{C}$ 时的HV 107增加到400 $^{\circ}\text{C}$ 时的峰值HV 156, 然后随时效温度的进一步升高, 材料的显微硬度逐渐降低, 这是由于晶粒随时效温度的增加而发生粗化。从图7(b)中可以看出, 材料的显微硬度随时效时间的增加呈马鞍形变化, 在1h时达到峰值HV 114, 2h保温后材料的显微硬度下降也不是很大, 仍然达到HV 98.5, 这说明材料在高温下具有较好的组织粗化抗力。

轧制态合金室温下的拉伸实验结果及导电性能列于表1。在室温条件下, 该合金室温强度和导电性能的综合性能良好。抗拉强度达到523.7MPa, 在导电率下降不大的情况下, 室温强度比快速凝固(PM/RS)合金Cu-0.5Cr高近70MPa^[3]。这说明喷射成形工艺由于细化了晶体组织, 提高了合金元素的固溶度, 减少了氧化, 消除原始颗粒界面, 对合金的性能改善发挥了作用。

在喷射成形 Cu-Cr-Zr-Mg 合金中虽然加入

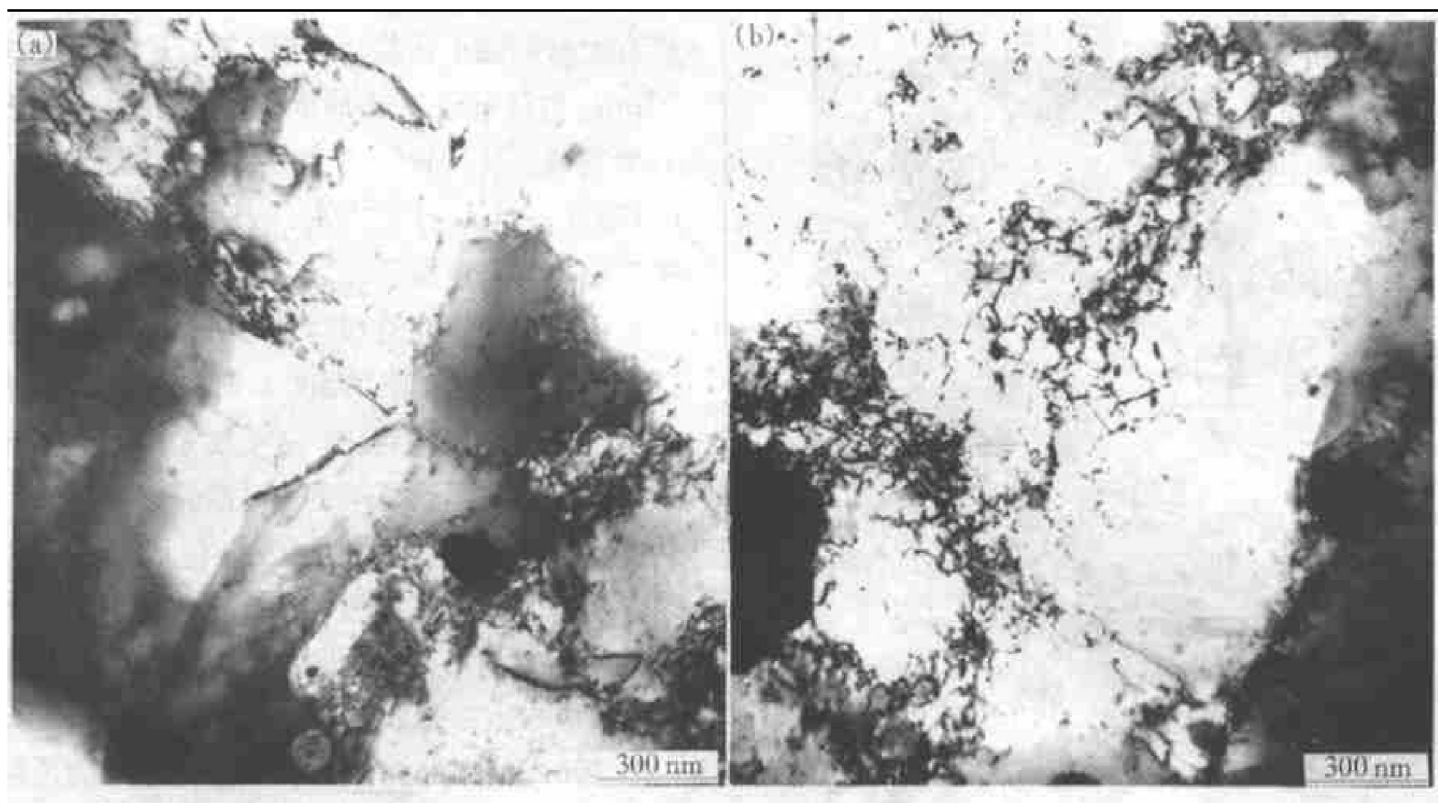


图 2 沉积态材料的透射电镜像

Fig. 2 TEM morphologies of preform

(a) —Grain; (b) —Dislocations

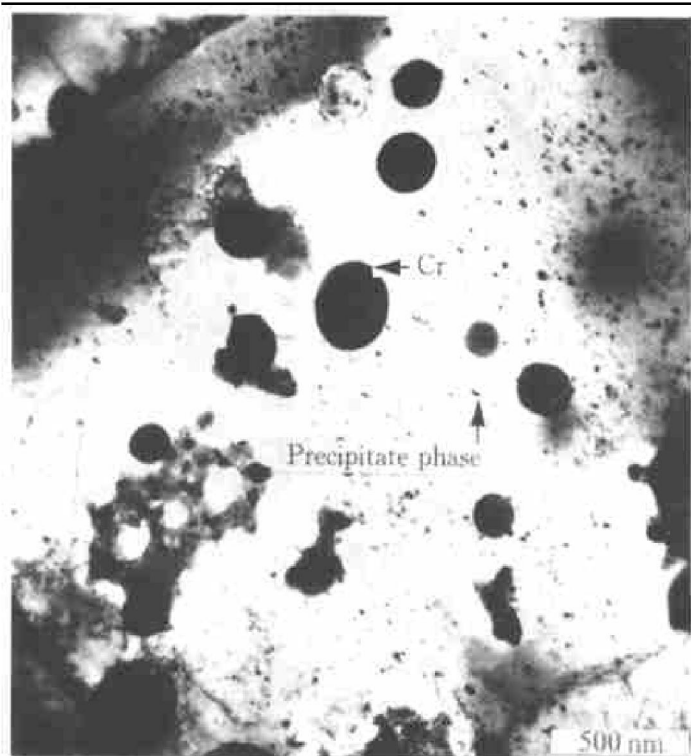


图 3 轧制态材料的透射电镜像

Fig. 3 TEM morphology of as-roll materials

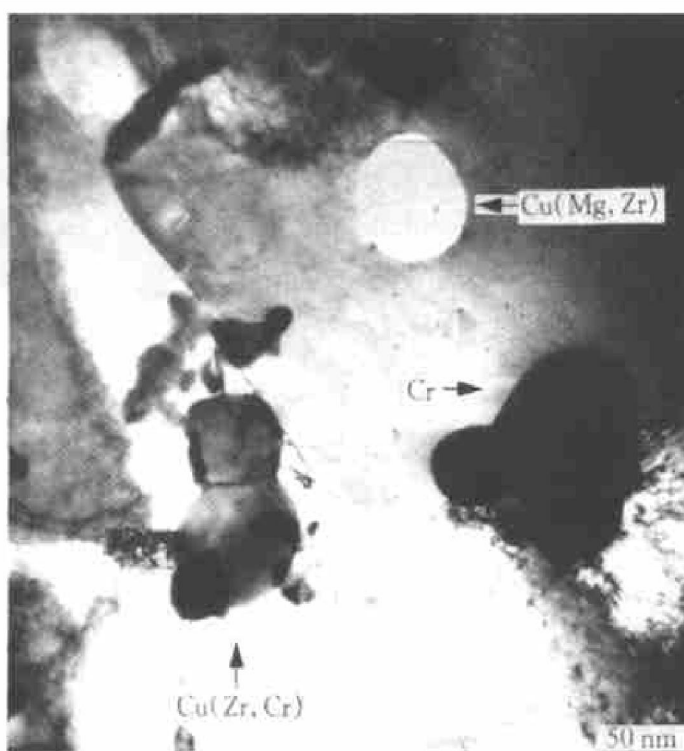


图 4 析出相的透射电镜像

Fig. 4 TEM morphology of dispersed phases

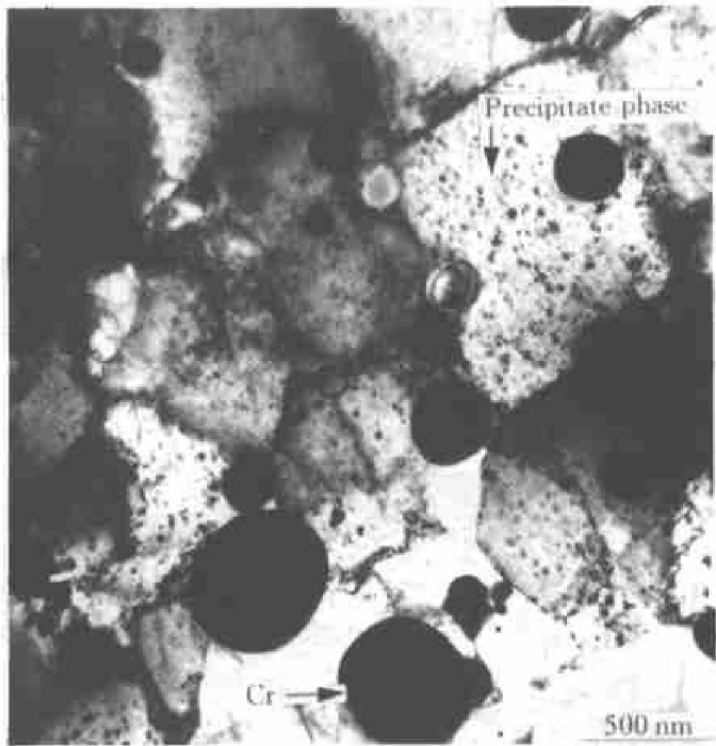


图 5 固溶和时效处理后材料的显微组织

Fig. 5 Microstructure of materials after solutionizing and aging treatment

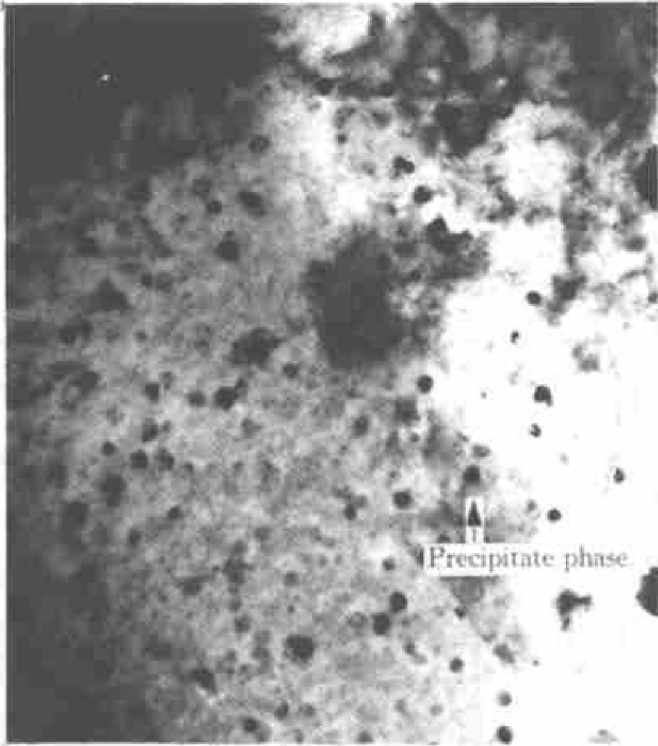


图 6 400 °C 时效后材料的显微组织

Fig. 6 Microstructure of material after aging treatment at 400 °C

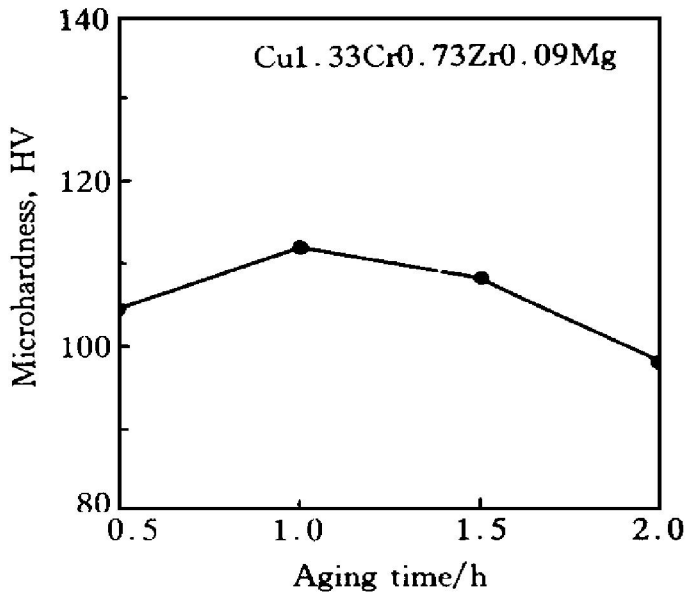
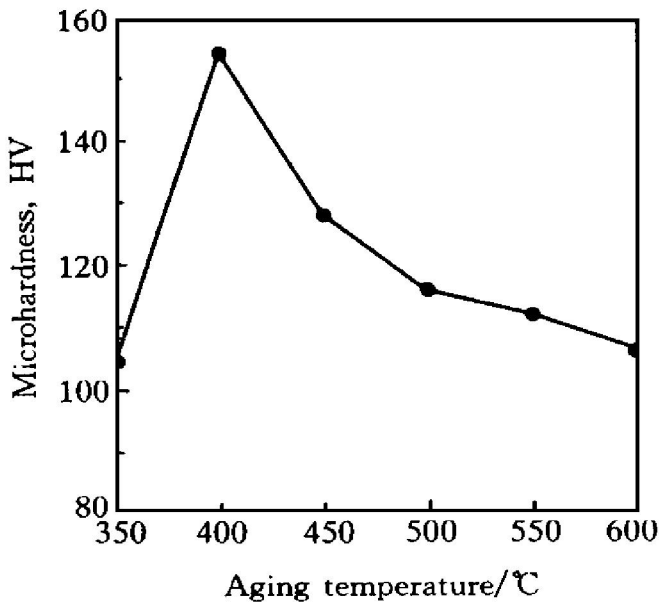


图 7 轧制态 Cu-Cr-Zr-Mg 合金维氏硬度与时效温度和时间

Fig. 7 Variation of microhardness of as-roll Cu-Cr-Zr-Mg alloy with aging temperature and time

了较多的合金化元素,但材料的导电性并没有大的下降,这主要是由于快速凝固条件下合金的晶体组织细化、析出相细小弥散。而在一般常规铸锭冶金条件下,往往由于合金元素的增加而导致材料导电性恶化。这说明喷射成形技

术在保持铜合金良好导电性的同时,可以大大提高铜合金中合金化元素的含量,从而提高合金的强度。

喷射成形技术使该合金得到强化的途径主要有3个方面: (1) 抑制粗大第二相形成,并

表 1 不同工艺制备的高强度高导电铜合金的性能对比

Table 1 Comparison of properties of copper alloy prepared by different process

Alloy composition/ %	Process	Tensile strength / MPa	Elongation / %	Electrical conductivity / % (IACS)	Remarks
Cu 1. 33Cr-0. 78Zr-0. 1Mg	Spray forming, thermal-mechanical processing	523. 7	14. 9	76	This paper
Cu 2% (mole fraction) Cr	Melt spinning, aging	562. 0	3. 6	—	Ref. 7
Cu-0. 5Zr	Gas atomization, hot squeeze	460. 0	11. 0	91	Ref. 8

通过高合金化形成高体积分数而又十分细小的弥散相，实现合金的弥散强化，同时进行时效热处理还可实现沉淀强化；(2) 细化合金基体组织，提高合金中的晶界密度或形成大量亚结构，达到强化合金基体的目的；(3) 大大减少常规铸锭冶金条件下易出现的成分偏析。

图 8 是经热喷射成形 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的室温拉伸断口形貌。该合金的宏观断口形貌为典型的 45° 塑性断裂。该合金的断裂方式为韧窝型穿晶断裂，断口上有大量细小的等轴韧窝，韧窝的尺寸和初生 Cr 相的尺寸相当。裂纹的形成是断裂的关键，在喷射成形铜合金显微组织中存在较多的初生 Cr 相以及一些细小的弥散析出相，这些相大都属于脆性相。在拉伸过程中随着塑性变形的增加，初生 Cr 相和基体的变形程度差别逐渐增大，在应力的作用下被拉拔出基体，最终成为裂纹源，然后裂纹扩展和聚合，直至材料断裂。大量细小的初生相在材料的断裂过程中则起到抑制裂纹扩展的作用。

3 结论

- (1) 利用喷射成形技术成功地制备了高强度高导电 Cu-Cr-Zr-Mg 合金，材料晶粒细小，合金化元素的含量得以提高；
- (2) 经轧制和热处理后材料具有强度、塑性和导电性能的良好综合；
- (3) 喷射成形 Cu-Cr-Zr-Mg 合金中起主要强化作用的不是尺寸较大的初生 Cr 相，而是在经过固溶和时效后从基体中析出的细小沉淀

相。

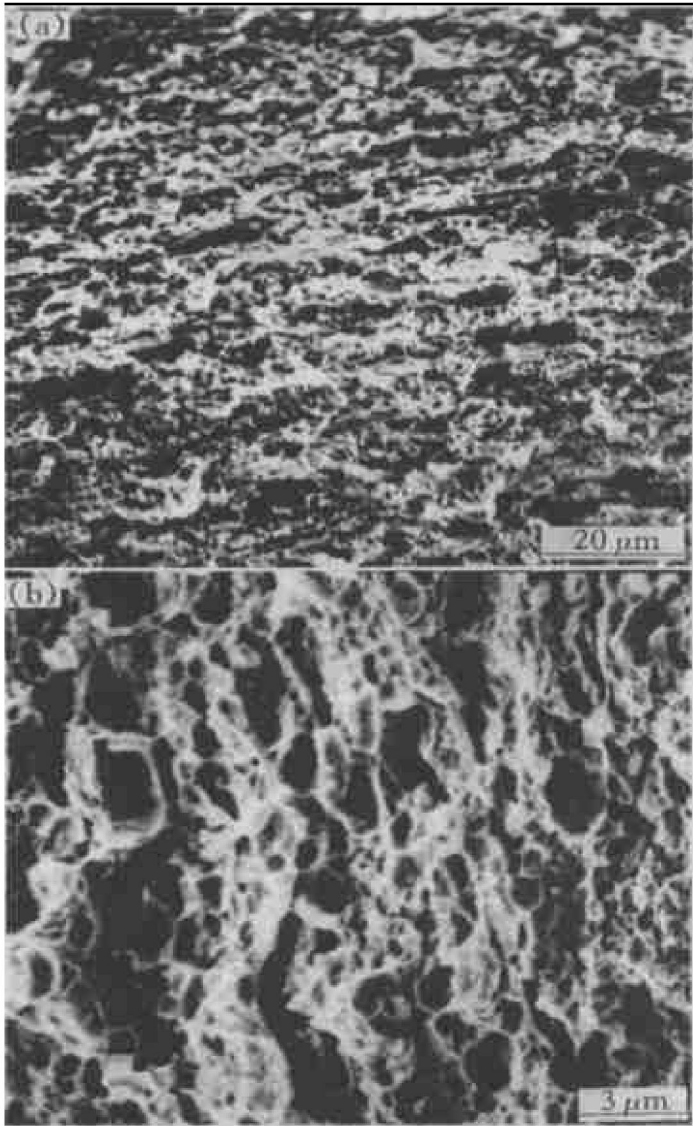


图 8 喷射成形 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的拉伸断口形貌
Fig. 8 SEM morphologies of tensile fracture of spray forming Cu-Cr-Zr-Mg alloy

REFERENCES

1 Grant P S. Prog in Mater Sci, 1995, 39: 497.
2 Annavarapu S and Doherty R D. Int J Powder Metall, 1993, 29: 331.

- 3 Lavernia E J and Wu Y. Spray Atomization and Deposition. New York: John Wiley, 1996: 288.
- 4 Leatham A G. Materials World, 1996, 4: 317.
- 5 Leatham A G and Lawley A. Int J Powder Metall, 1993, 137 (2): 429.
- 6 Shen J *et al.* In: Proceedings of the 1998 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, Vol I, Granada, Spain: EPMA, 1998, 543– 548.
- 7 Morris D G and Morris M A. Acta Metall, 1987, 35 (10): 2511– 2522.
- 8 Arnberg L, Backmark U *et al.* Mater Sci Eng, 1986, 83: 115– 121.

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF Cu-Cr-Zr-Mg ALLOY PREPARED BY SPRAY FORMING

Shen Jun, Li Zhenyu, Cao Fuyang, Jiang Zuling and Li Qingchun
*National Defense S and T Key Lab of Metal Hot Precision Processing,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China*

ABSTRACT A Cu-Cr-Zr-Mg alloy was prepared with spray forming technology. The microstructure was observed and the microhardness, tensile strength and electrical conductivity of alloy after thermal mechanical processing were tested at ambient temperature. The results show that the good combination of high strength and high electrical conductivity can be achieved via spray forming and subsequent thermal mechanical treatments.

Key words spray forming thermomechanical treatment Cu-Cr-Zr-Mg alloy property

(编辑 黄劲松)