时效处理对Cu-Co-(Ti)合金力学和电学性能影响

杨惠雅¹, 谢宏斌¹, 关慰勉¹, 孟亮¹, 王宏涛², 刘嘉斌^{1*}

1. 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027;

2. 浙江大学应用力学研究所, 杭州 310027

* E-mail: liujiabin@zju.edu.cn

收稿日期: 2019-02-16; 接受日期: 2019-07-02; 网络版发表日期: 2019-09-09

国家重点研发计划(编号: 2017YFB1200800)、浙江省科技计划(编号: 2017C31076)、国家自然科学基金(批准号: 11572281)和中央高校基本科研经费(编号: 2018XZZX001-05)资助项目

摘要 本文设计开发了一种无毒耐高温的高强高导铜合金, 用以替代Cu-Co-Be合金材料. 通过熔铸法制备了Cu-0.13 wt% Co及Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金, 并对其进行了固溶、冷轧、时效处理. 测试合金时效后硬度和电导率变化, 同时采用金相显微镜和透射电子显微镜观察合金显微组织, 分析其组织与性能的关系. 研究发现, 合金在400℃时效时, 随着时效时间的延长, Cu-0.13 wt% Co合金电导率轻微上升, 硬度大幅度降低; Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金电导率逐渐升高, 时效24 h后硬度几乎保持不变, 抗软化性能良好. 时效前两种合金组织中均无第二相, 经400℃时效24 h后Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金中析出CoTi_x相, 平均尺寸为15 nm. 析出相产生的时效硬化作用和净化基体作用是Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金具有良好力学和电学性能的关键.

关键词 Cu合金, 时效, 显微组织, 性能

1 引言

铜合金由于其优异的导电性、导热性、耐腐蚀性及易加工性等, 广泛应用于电子、电力、机械制造等领域^[1,2]. 其中, Cu-Co-Be是一种具有高强度、高硬度铜合金, 尤其适用于制造高工作电流密度的电极和结晶器内套^[3~5]. Chen等人^[3]制备了Cu-Co-Be合金并对其进行了固溶、热轧处理, 发现合金室温下抗拉强度约900 MPa, 电导率约50%国际退火铜标准(IACS); Özyürek等人^[6]制备了Cu-2 wt% Co-0.5 wt% Be合金, 发现合金经500℃时效2 h后, 合金电导率可达75%

IACS, 硬度达220 HV. Hibino等人^[7]利用高压扭转的方式制备了Cu-Co-Be合金并对其进行了时效处理, 发现经室温长时间(1个月)时效后, 合金中位错密度、晶粒尺寸等均未发生变化; 可见Cu-Co-Be合金有着强度高、耐自然时效的优异特性. 然而, Cu-Co-Be合金对温度相当敏感, 研究表明Cu-Co-Be合金450℃下显微维氏硬度为室温的80%, 电导率仅为室温的36%^[3]. Cu-Co-Be不宜在较高温度下长时间工作, 其使用温度一般低于150℃^[8]. 同时值得注意的是, Be具有一定的毒性, Cu-Co-Be合金制备及使用过程中, 人体一旦吸入一定剂量Be的氧化物或粉尘, 将会引起致命性的肺

引用格式: 杨惠雅, 谢宏斌, 关慰勉, 等. 时效处理对Cu-Co-(Ti)合金力学和电学性能影响. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 1208–1214

Yang H Y, Xie H B, Guan W M, et al. Effects of aging treatment on mechanical and electrical properties of Cu-Co-(Ti) alloys (in Chinese). Sci Sin Tech, 2019, 49: 1208–1214, doi: 10.1360/SST-2019-0059

部疾病^[9]; 因而, 非常有必要开发Cu-Co-Be合金替代品^[4].

在铜合金中利用Ti取代Be具有较好效果. 早期研究发现, 二元Cu-Ti合金可以通过时效等处理达到1000 MPa以上的抗拉强度, 获得与Cu-Be合金相当的机械性能^[10-12]. 据报道, Cu-Ti合金时效过程中可能存在短程有序化、调幅分解、长程有序化等一系列复杂的过程, 然而Cu-Ti合金时效过程中调幅分解与不同类型有序化发生的顺序一直是研究者们争论的焦点. 较为公认的观点是, 在时效初期, 调幅分解对Cu-Ti合金起到了硬化的作用, 随着时效时间的延长, β -Cu₄Ti则成为合金主要的强化相, 使合金强度提高到与Cu-Be合金相近的水平^[13-15]. 利用Cu-Ti合金取代Cu-Be合金已有一定的研究基础, 然而利用Cu-Co-Ti合金取代Cu-Co-Be合金还鲜有研究. Nagarjuna等人^[16]通过固溶时效的方法制备了Cu-4.5 wt% Ti-0.5 wt% Co合金, 其峰时效抗拉强度可达1350 MPa, 电导率为8% IACS. 他们认为少量Co的加入可抑制Cu-4.5 wt% Ti合金过时效平衡相Cu₃Ti的析出, 从而延缓过时效. Batra等人^[4]也发现了Co有抑制Cu-Co-Ti合金过时效的作用. Donoso等人^[17]制备了Cu-1.0 at% Co-0.5 at% Ti合金, 差示扫描量热分析表明, 合金在室温到900 K温度区间内存在两个放热反应, 他们将这归因于CoTi相和Co₂Ti相的先后形成. Mineau等人^[18]研究了Cu-1 at% Co-1 at% Ti合金中的沉淀行为, 认为在300℃~950℃温度范围内CoTi相在Cu中的溶解度极限远低于Co和Ti, 从热力学的角度考虑Co和Ti有强烈的趋势形成CoTi相. 已有的研究结果表明, Cu-Co-Ti合金时效过程中确有时效相析出, 但有关Cu-Co-Ti合金时效性能的研究还很少, 合金时效组织与性能的关系待进一步阐释.

本文制备了Cu-Co-Ti合金, 并对其进行固溶、冷轧、时效等处理, 探究了等温时效过程中合金的组织及性能变化, 旨在阐释其时效组织与性能联系, 为此类合金的研制开发提供理论依据.

2 实验方法

试验用的两种Cu-Co-(Ti)合金以纯度99.9%的电解铜、99.95%的高纯钴和99%的纯钛为原料, 经WS-500型真空电弧熔炼炉熔炼得到合金铸锭. 在氩气保护气氛中利用OTF-1200型管式炉将合金在1050℃均

匀化处理8 h并淬水, 然后将合金进行冷轧变形处理, 压下量为80%, 每道次压下量均为1 mm; 为获得过饱和固溶体, 冷变形处理后再将合金在1050℃固溶4 h, 淬水后进行第二次冷轧变形, 压下量为80%, 每道次压下量均为1 mm. 最终得到轧制态的Cu-0.13 wt% Co及Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金.

利用电感耦合等离子体原子发射光谱法对合金进行成分分析, 测得合金成分见表1. Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金中Co和Ti元素添加量之和为0.15 wt%, 近似于Cu-0.13 wt% Co合金中Co元素添加量, 因而这两种合金对比实验可突显Ti元素替换了一部分Co元素对Cu合金性能产生的影响. 利用OTF-1200型管式炉对合金进行400℃等温时效处理(0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 24 h). 采用HDX-1000型显微维氏硬度计测试样品硬度, 测试载荷为100 g, 保载时间为10 s. 利用FQR7501涡流导电仪测试合金室温电导率. 采用ZEISS AXIO金相显微镜观察金相组织. 利用JEM-2100透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)观察合金显微组织并利用其所配套能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)做元素半定量分析. 采用TenuPol-5型电解双喷仪制备TEM试样, 双喷液为硝酸甲醇溶液, 配比为 $V_{\text{硝酸}}:V_{\text{甲醇}}=1:3$, 双喷温度为-35℃左右.

3 结果与讨论

3.1 固溶时效处理对Cu-Co-(Ti)合金显微组织的影响

图1为Cu-0.13 wt% Co及Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金经均匀化热处理、冷轧变形然后在1050℃固溶热处理4 h后淬火得到的金相组织, 可以看到两种成分的合金金相组织均近似为粗大的等轴晶, 晶粒内未发现明显的第二相, 但出现一定量退火孪晶.

图2为Cu-0.13 wt% Co及Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金时效前组织TEM像及对应的选区电

表1 试验用Cu-Co-(Ti)合金化学成分(wt%)

合金	Co	Ti	Cu
Cu-0.13 wt% Co	0.13	0	其余
Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti	0.065	0.085	其余

图1 (网络版彩图)Cu-0.13 wt% Co (a)及Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti (b)合金固溶态金相组织

图2 (网络版彩图)Cu-0.13 wt% Co合金(a)和Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金(b)时效前时基体TEM图像及对应的选区电子衍射花样(右上角)

子衍射花样。对比图2(a)和(b)可以看出, 轧制处理后Cu-0.13 wt% Co及Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金内部均出现了大量位错。经标定两种合金的选区电子衍射花样属于 $\langle 011 \rangle_{\text{Cu}}$ 带轴, 未观察到其他衍射斑点。因而可以判断, 时效前Cu-0.13 wt% Co及Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金中Co(Ti)原子固溶进Cu基体, 为过饱和固溶体, 无第二相析出。

图3(a)为Cu-0.13 wt% Co合金400℃时效24 h的TEM图像及对应的选区电子衍射花样, 对比图2(a)时效前Cu-0.13 wt% Co合金组织可知, 时效热处理后合金内部位错密度减小。经标定其对应的电子衍射花样仍为Cu, 可见Cu-0.13 wt% Co合金400℃时效24 h后无第二相析出。图3(b)和(c)分别为Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金400℃时效24 h的TEM明场像及所对应的暗场像, 可见此时合金内部已经有第二相析出, 经计算其密度约为 $25/\mu\text{m}^2$, 合金组织所对应的选区电子

衍射花样如图3(d)所示, 可以看出Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金经400℃时效24 h后, 的确产生了第二相的衍射斑点; 析出相高分辨透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscopes, HRTEM)图像及粒径分布如图3(e)所示, 统计得出析出相平均粒径为15 nm, 由析出相粒径分布图也可以看出析出相尺寸集中在15 nm左右。对析出相做EDS成分分析, 结果如图3(f)所示, 析出相中Co和Ti元素原子百分比为10.1:6.5, 结合文献[18,19]分析推测其为 CoTi_x 相。

3.2 时效处理对Cu-Co-(Ti)合金性能的影响

图4为Cu-0.13 wt% Co和Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金在400℃等温时效处理过程中, 电导率及硬度随时间变化关系的曲线。由图4(a)可以看出, 在时效初始阶段, Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金电导率迅速提高, 随着时效时间的延长, 合金电导率升高速度减缓,

图3 (网络版彩图)合金的TEM图像、电子衍射花样以及EDS测试结果. (a) Cu-0.13 wt% Co合金400℃时效24 h TEM图像及对应的选区电子衍射花样(右上角); (b) Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金400℃时效24 h的TEM明场像(箭头所指为析出相颗粒); (c) Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金400℃时效24 h的TEM暗场像(箭头所指为析出相颗粒); (d) Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金400℃时效24 h的选区电子衍射花样; (e) Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金的析出相HRTEM图像(右上角为析出相粒径分布图); (f) Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金的析出相EDS测试结果

图4 (网络版彩图)Cu-0.13 wt% Co及Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金400℃时效过程中电导率(a)及显微维氏硬度(b)随时间变化关系曲线

时效24 h时合金达到最大电导率, 而Cu-0.13 wt% Co合金在时效过程中, 电导率几乎维持不变. 分析可知, 时效前合金元素固溶于铜基体中, 固溶体的弹性畸变程度较大, 对电子的散射能力较强, 电导率较低; Cu原子半径为0.128 nm, Co为0.126 nm, Ti为0.145 nm^[20], 可见Cu与Co原子半径接近, 而与Ti原子半径相差较大, 因

而时效前Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金较Cu-0.13 wt% Co合金晶格畸变程度大, 电导率更低. 时效前合金为固溶态经冷轧处理后得到, 冷轧变形使得合金内部存在高密度的位错, 提高了对自由电子的散射作用, 因而对电导率形成一定程度的损伤^[21]. 而在时效处理过程中, Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金电导率随时

间的延长不断升高,这主要是由于时效过程中合金中反应析出了CoTi_x相,固溶在Cu基体内的溶质原子减少,晶格畸变减小,对电子的散射能力减弱^[22];同时时效热处理过程可使得合金中位错等缺陷密度降低,有利于电导率的提高.时效初期固溶体中Co和Ti元素过饱和程度很大,因而析出动力较大、速度较快,故合金时效初期电导率升高较快,而随着时效时间的延长,固溶体过饱和度减小,析出动力减弱,因而后期电导率升高较缓^[23].而Cu-0.13 wt% Co合金时效初期电导率有小幅度的上升,这主要与时效热处理过程使得合金中位错等缺陷密度降低有关,但总体来说Cu-0.13 wt% Co合金在时效过程中电导率几乎维持不变,也反映出其时效过程中未有时效相析出.对比Cu-0.13 wt% Co及Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金电导率随时效时间变化规律可知,含Ti的Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金虽然初始电导率低于Cu-0.13 wt% Co合金,但经400℃时效16 h后,Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金电导率已超过Cu-0.13 wt% Co合金.

图4(b)为Cu-0.13 wt% Co及Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金在400℃等温时效处理过程中,显微维氏硬度随时效时间变化关系曲线.分析可知,时效初期是一个固溶强化效果弱化、热处理软化、时效硬化等多种因素共同作用的过程.其中Cu-0.13 wt% Co合金在时效初期硬度值大幅度下降,可见对于Cu-0.13 wt% Co合金来说,固溶强化效果弱化和热处理软化作用更大,时效硬化效果不明显^[24].Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金时效初期硬度值出现波动,但总体有上升趋势,可见向Cu-Co合金中加入Ti后,合金时效过程中Co元素可与Ti元素反应生成CoTi_x相并析出,使得时效硬化作用显著高于固溶强化效果弱化及热处理软化作用,从而提升合金硬度,改善合金性能^[22,25].Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金400℃时效24 h后硬度下降趋势不明显,表明合金有着较为优良的抗软化

性能.

本文制备的Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金400℃时效16 h时可以获得相对较好的综合性能,电导率为68.97% IACS,显微维氏硬度为131.23 HV.然而这个性能与工业结晶器用Cu-Co-Be合金的性能相比还有差距.王迎鲜等人^[26]制备了Cu-0.2 wt% Be-0.5 wt% Co合金,将其460℃时效2 h后合金达到电导率为57.1% IACS,硬度为243 HV的综合性能.Özyürek等人^[6]制备了Cu-2 wt% Co-0.5 wt% Be合金,发现合金经500℃时效2 h后电导率可达75% IACS,硬度达220 HV.虽然Cu-Co-Ti合金电导率可接近Cu-Co-Be合金的水平,然而硬度还低于Cu-Co-Be合金.Cu-Co-Be合金的良好电学和力学性能主要源于时效过程中CoBe相的析出^[27].而本研究发现,Ti元素的确为Cu-Co合金的一种有效添加元素,可使得合金时效过程中Co和Ti元素反应并析出CoTi_x相,增加合金电导率的同时提升合金硬度.因而有望今后通过改进成分与工艺,达到在性能上替代Cu-Co-Be合金的目标,为新型高强高导的铜合金的开发提供设计参考.

4 结论

(1) Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金经400℃时效24 h后基体中析出CoTi_x相,平均尺寸约为15 nm.

(2) 在400℃时效时,随着时效时间的延长,Cu-0.13 wt% Co合金电导率几乎不变,硬度大幅度下降;Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti合金电导率逐渐升高,硬度几乎保持不变,体现出良好的抗软化性能.

(3) Ti是Cu-Co-Be合金中Be的有效替代元素,可使得Co与Ti元素反应并析出CoTi_x相,降低Co和Ti在Cu基体的固溶原子浓度并产生析出硬化效果,提高合金电导率的同时提升合金硬度,为制备高强高导铜合金提供设计参考.

参考文献

- 1 汪明朴. 先进高强导电铜合金. 长沙: 中南大学出版社, 2015. 1-10
- 2 Lu K. The future of metals. *Science*, 2010, 328: 319-320
- 3 Chen J, Zhang M, Yang D, et al. Comparative study on the properties of CuCoBe alloy and CuNiCoBe alloy. *Adv Mater Res*, 2014, 988: 145-150
- 4 Batra I S, Laik A, Kale G B, et al. Microstructure and properties of a Cu-Ti-Co alloy. *Mater Sci Eng-A*, 2005, 402: 118-125
- 5 Tang Y, Kang Y, Liu D, et al. Tuning low cycle fatigue properties of Cu-Be-Co-Ni alloy by precipitation design. *Metals*, 2018, 8: 444

- 6 Özyürek D, Yıldırım M, Tunçay T. An investigation of the effects of ageing parameters on wear behaviours and electrical conductivity of Cu-Co-Be alloys. *Acta Phys Pol A*, 2016, 129: 559–561
- 7 Hibino M, Watanabe C, Tsuji Y, et al. Effects of natural aging on age-hardening behavior of Cu-Be-Co and Cu-Ti alloys severely deformed by high-pressure torsion. *Mater Trans*, 2017, 58: 1346–1350
- 8 郑李媛. 高弹高导Cu-Ni-Sn合金组织与性能研究. 硕士学位论文. 西安: 西安理工大学, 2015. 2–3
- 9 孙飞, 赵勇, 陈静. 一种替代铍青铜的铜合金材料及其制备方法. 中国专利, CN107119205A, 2017, 2017-09-01
- 10 Datta A, Soffa W A. The structure and properties of age hardened Cu-Ti alloys. *Acta Metall*, 1976, 24: 987–1001
- 11 Cornie J A, Datta A, Soffa W A. An electron microscopy study of precipitation in Cu-Ti sideband alloys. *Metall Transact*, 1973, 4: 727–733
- 12 Nagarjuna S, Balasubramanian K, Sarma D S. Effect of prior cold work on mechanical properties, electrical conductivity and microstructure of aged Cu-Ti alloys. *J Mater Sci*, 1999, 34: 2929–2942
- 13 何昆哲. Cu-Ti合金时效初期相变特征及其对性能的影响. 硕士学位论文. 南昌: 南昌大学, 2016. 2–4
- 14 Laughlin D E, Cahn J W. Spinodal decomposition in age hardening copper-titanium alloys. *Acta Metall*, 1975, 23: 329–339
- 15 Soffa W A, Laughlin D E. High-strength age hardening copper-titanium alloys: Redivivus. *Prog Mater Sci*, 2004, 49: 347–366
- 16 Nagarjuna S, Sharma K K, Sudhakar I, et al. Age hardening studies in a Cu-4.5Ti-0.5Co alloy. *Mater Sci Eng-A*, 2001, 313: 251–260
- 17 Donoso E, Zúñiga A, Diáñez M J, et al. Nonisothermal calorimetric study of the precipitation processes in a Cu-1Co-0.5Ti alloy. *J Therm Anal Calorim*, 2010, 100: 975–980
- 18 Mineau L, Hamar-Thibault S, Allibert C H. Precipitation in Cu-rich Co-Ti ternary alloys. *Phys Stat Sol A*, 1992, 134: 93–105
- 19 Donoso E, Díaz G. Kinetics and statistical analysis of precipitation in a Cu-0.49Co-0.44Ti alloy, by microcalorimetry and microhardness measurements. *Rev Metal*, 2009, 45: 457–464
- 20 Haynes W M. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 2012. 423–424
- 21 Lu L, Shen Y, Chen X, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *Science*, 2004, 304: 422–426
- 22 Wang H S, Chen H G, Gu J W, et al. Effects of heat treatment processes on the microstructures and properties of powder metallurgy produced Cu-Ni-Si-Cr alloy. *Mater Sci Eng-A*, 2014, 619: 221–227
- 23 丁宗业, 贾淑果, 宁向梅, 等. 高强高导Cu-Cr-Zr合金时效性能. 中国有色金属学报, 2017, 27: 2420–2425
- 24 Kim J K, Jeong H G, Hong S I, et al. Effect of aging treatment on heavily deformed microstructure of a 6061 aluminum alloy after equal channel angular pressing. *Scripta Mater*, 2001, 45: 901–907
- 25 Zhang S, Li R, Kang H, et al. A high strength and high electrical conductivity Cu-Cr-Zr alloy fabricated by cryorolling and intermediate aging treatment. *Mater Sci Eng-A*, 2017, 680: 108–114
- 26 王迎鲜, 贾淑果, 周延军, 等. 微量Co对Cu-0.2Be合金组织性能的影响. 有色金属材料与工程, 2017, 38: 16–17
- 27 袁远. 钢厂连铸用Cu-Co-Be合金结晶器内套研究. 硕士学位论文. 长沙: 中南大学, 2008. 56–57

Effects of aging treatment on mechanical and electrical properties of Cu-Co-(Ti) alloys

YANG HuiYa¹, XIE HongBin¹, GUAN WeiMian¹, MENG Liang¹, WANG HongTao² & LIU JiaBin¹

¹ School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

² Institute of Applied Mechanics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

A non-toxic and high-temperature resistant high strength and high electrical conductivity copper alloy was designed to replace Cu-Co-Be alloys in this work. The Cu-0.13 wt% Co and Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti alloys were prepared by melting method and subjected to solid solution, cold rolling and aging treatments. The changes of hardness and electrical conductivity of the alloys during aging were tested. The microstructure of the alloys was observed by metallographic microscope and transmission electron microscope. The results showed that when the Cu-0.13 wt% Co alloy was aged at 400°C, the electrical conductivity was slightly increased while the hardness was greatly reduced with the prolongation of aging time. The electrical conductivity of the Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti alloy was obviously increased and the hardness remained almost unchanged after aging for 24 h at 400°C. There was no second phase in both alloys before aging treatment. The CoTi_x precipitates were found in the Cu-0.06 wt% Co-0.08 wt% Ti alloy after aging at 400°C. The average size of the precipitates was 15 nm. The effects of age-hardening and matrix-purification of the precipitation were the keys to obtain good mechanical and electrical properties of the Cu-Co-Ti alloys.

Cu alloys, aging, microstructure, properties

doi: [10.1360/SST-2019-0059](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0059)