

DOI: 10.3901/JME.2022.17.297

激光选区熔化成形 CuCrZr 合金导电率提升机理研究*

欧远辉¹ 王迪¹ 刘林青¹ 杨永强¹ 韩昌骏¹ 陶振青²
伊浩³ 邓澄¹ 谭超林¹ 吴光正²

- (1. 华南理工大学机械与汽车工程学院 广州 510641;
2. 广汽丰田发动机有限公司 广州 511455;
3. 重庆大学机械传动国家重点实验室 重庆 400044)

摘要: 为了满足制件的高导电性能要求,对激光选区熔化(Selective laser melting, SLM)成形 CuCrZr 合金的导电率进行研究。首先优化工艺参数获得了致密度为 99.37% 的试样,然后讨论了致密度和热处理工艺对导电率的影响规律。结果表明, CuCrZr 合金的导电率与致密度具有较强的正线性关系;对合金导电率影响较大的热处理参数是固溶温度和时效时间。固溶处理过程中, CuCrZr 的导电率随固溶时间增加先略微降低后升高,而随固溶温度升高先大幅度降低后升高。时效过程中,导电率随时效时间增加逐渐升高并趋于稳定;热处理后的冷却速度越慢,合金的导电率越高; CuCrZr 合金最佳的热处理制度为 1000℃ 固溶 2h 并炉冷至室温,此时合金导电率为 $91.20\% \pm 0.49\%$ IACS。相较于已有研究,系统地分析了热处理工艺对导电率的提升机理并提出调控方向,为增材制造高导电率合金提供参考依据。

关键词: 激光选区熔化; CuCrZr 合金; 热处理; 导电率

中图分类号: TG156

Mechanisms of Electrical Conductivity Improvement of CuCrZr Alloy Produced by Selective Laser Melting

OU Yuanhui¹ WANG Di¹ LIU Linqing¹ YANG Yongqiang¹ HAN Changjun¹
TAO Zhenqing² YI Hao³ DENG Cheng¹ TAN Chaolin¹ WU Guangzheng²

- (1. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641;
2. GAC Toyota Engine Co., Ltd., Guangzhou 511455;
3. State Key Laboratory of Mechanical Transmission, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract: In order to meet the requirements of high electrical conductivity of parts, the electrical conductivity of CuCrZr alloy formed by selective laser melting (SLM) is studied. First, a relative density of 99.37% is obtained after laser processing parameters optimization, and the influence of relative density and post heat treatments on the electrical conductivity are discussed in detail. The results show that the electrical conductivity of CuCrZr alloy has a strong linear relationship with relative density, and solution temperature and aging time also demonstrate significant influence on the thermal conductivity of CuCrZr alloy. During the solid solution treatments, the electrical conductivity of CuCrZr alloy decreases slightly and then increases with the increase of the solution time, while greatly decreases first and then increases with the increase of the solution temperature. During the aging process, the electrical conductivity gradually increases with the increase of the aging time and gradually stabilizes. The slower the cooling rate after heat treatment, the

* 广东省重点研发计划(2020B090922002)、广东省基础与应用基础研究基金(2020A1515110699)和华南理工大学金属材料近净成形工程技术研究中心、金属材料高效近净成形技术与装备教育部重点实验室(类)开放基金(2020003)资助项目。20210919 收到初稿, 20220518 收到修改稿

higher the electrical conductivity of the alloy. The best heat treatment of CuCrZr alloy is solid solution at 1 000 °C for 2 h followed by cooling in the furnace, achieving an electrical conductivity of $91.20 \pm 0.49\%$ IACS. Compared with the existing research, the mechanism of heat treatment process to improve electrical conductivity is systematically analyzed and the direction of regulation is proposed, which provides a reference for additive manufacturing of high-conductivity alloys.

Key words: selective laser melting; CuCrZr alloy; heat treatment; electrical conductivity

0 前言

CuCrZr 合金具有优良的导电性、导热性、硬度高、耐磨抗爆、抗裂性以及软化温度高等特点,被广泛应用于轨道交通、航空航天、热核聚变和电子信息等重要领域^[1-2]。但随着新时代下工业的快速发展,对铜合金的强度和导电性能提出了更高要求^[3]。而目前制备高强高导铜合金的方法都是在一定程度上以牺牲导电率的方式来提高力学性能,无法真正达到两者兼顾的结果^[4]。近年来,一些新型加工方法的出现为制备高强高导铜合金提供了更多的选择。激光选区熔化技术(Selective laser melting, SLM)是近 30 年来兴起的一种增材制造方法,尤其近几年得到了快速的发展。SLM 技术使用精细聚焦激光光斑直接熔化金属粉末达到冶金结合,其具有高精度、高致密度、可成形复杂几何结构等多种优点,是金属增材制造的重要技术之一^[5-6]。该技术能够满足应用端对于高性能复杂结构零部件的需求,能够很好的弥补铜合金传统制造工艺的局限,有着广阔的应用前景^[7-8]。

作为一种高反材料,铜对红外激光具有超过 90% 的反射率^[9],因此目前国内外关于铜合金的 SLM 成形研究处于起始阶段。周燕等^[10]系统性的研究了 SLM 成形纯铜的工艺、相组成及微观组织和机械性能,发现在激光功率 360 W、扫描速度 600 mm/s 的参数组合下,纯铜试样的致密度接近 88%,其表面和侧面的维氏硬度分别为 42.9 ± 6.8 HV、 32.8 ± 4.5 HV,试样的平均抗拉强度和延伸率分别为 95.0 ± 24.2 MPa、 $8.9\% \pm 3.8\%$ 。MA 等^[11]研究了 SLM 制造 CuCrZr 合金的成形性能,建立了有关加工参数对密度影响的统计模型,根据获得的最佳加工参数制备了几乎全密度的样品和标准拉伸试样。GUAN 等^[12]在不同温度下对 SLM 制备的 CuCr 合金进行直接时效热处理,研究了时效温度对合金性能的影响,结果表明,随着时效温度的升高,合金的强度逐渐降低,导电率逐渐提高;在 500 °C 时效后,合金的强度和电导率分别达到 490 MPa 和 73% IACS(International annealed copper standard, IACS)。

SILBERNAGEL 等^[13]研究了垂直、45 度和水平方向测试样品的电阻率差异,发现热处理试样的电阻率低于不经热处理条件,垂直方向打印的试样的电阻率比其他两个方向的试样平均值高 24%,认为不同方向之间的电阻率差异是由于不同层间和层内缺陷引起的。ZHANG 等^[14]用 2 000 W 高功率半导体激光器制备了极限抗拉强度为 468 MPa,屈服强度为 377.33 MPa,导电率为 98.31% IACS 的 CuCr 合金。

目前,铜及铜合金的 SLM 工艺优化研究仍不够深入,一方面,成形件致密度普遍较低,难以成形全致密零件;另一方面,成形件的性能特别是导电性能的研究不够深入^[15-17]。科学实验已经证明了金属的导电率不仅受金属化学成分影响,也会受到热处理条件的影响。通过热处理的方法可以使铜合金的导电率升高,但是同时铜合金的强度会下降,这是过去多年来限制铜合金更为广泛应用的一对矛盾^[18]。铜合金的热处理工艺优化等问题有待进一步研究。SLM 工艺结合随后的热处理,可以制造出具有最佳材料性能的 CuCrZr 零件。但是,针对 SLM 成形的 CuCrZr 合金,其热处理工艺参数的制定没有规律性的参考,这会降低最终制件的目标性能。

因此,本文通过大量实验探究,首先研究了成形缺陷对 CuCrZr 合金导电率的影响,然后通过致密度优化 CuCrZr 合金成形参数,最后研究了热处理工艺对 CuCrZr 合金导电率的提升机理,从而找到 CuCrZr 合金较高导电率的热处理参数并进一步提出调控方向,为研究高导电率 CuCrZr 合金提供有效依据。

1 实验设备、材料与方法

1.1 实验设备

实验采用的 SLM 设备为华南理工大学增材制造团队与广州雷佳增材科技有限公司合作研发的 Dimetal-100H 成形设备,如图 1 所示。设备包括的核心部分主要有连续光纤激光器、光路传输与控制单元、水循环冷却系统、密封成形室、烟尘过滤系统、铺粉机构、粉料缸与成形缸控制系统、扫描控制软件等。表 1 为 Dimetal-100H 的主要技术参数。

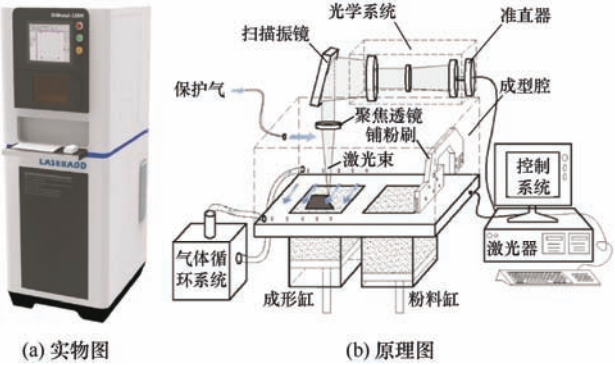


图 1 Dimetal-100H 成形设备

表 1 Dimetal-100H 的技术指标

技术参数	数值
激光器类型	500 W 光纤激光器(SPI)
激光器波长/nm	1 070
光束质量因子	$M^2 \leq 1.1$
聚焦光斑直径/ μm	60-80
保护气体	氩气
铺粉层厚/mm	0.02-0.1
加工速度/(cm^3/h)	20-50
最大成形尺寸/mm	100×100×120

1.2 实验材料

本文实验材料为北京康普锡威科技有限公司生产的球形气雾化 CuCrZr 合金粉末，其组成成分 (wt.%) 为:Cr(0.5-1.5%);Zr(0.05-0.25%);Fe(<0.05%); Si(<0.05%); P(<0.01%); Cu(Bal.)。该粉末粒径分布在 15~53 μm ,平均粒径 30.83 μm ,呈正态分布。在成形试样之前使用 250 目(孔径 63 μm)的标准筛筛除不满足粒径范围的颗粒，再将筛选后的粉末放在烘箱中，在 120 $^{\circ}\text{C}$ 温度下进行 2 h 干燥处理。通过扫描电镜对干燥后粉末的形貌进行观察，其颗粒表面形貌如图 2 所示，粉末形状基本为球形，表面光滑，含有卫星颗粒，与原始粉末相比，使用过的粉末有少数不规则粉末残留。

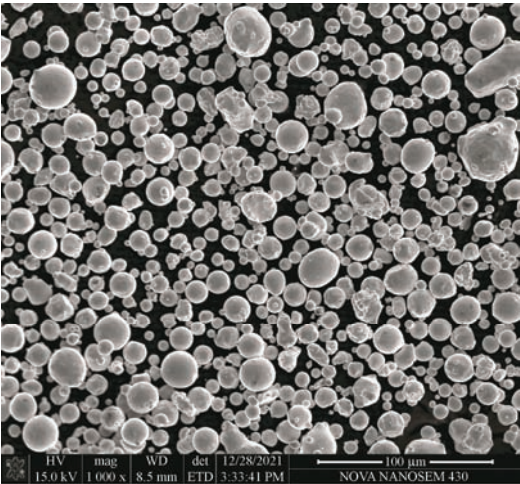


图 2 CuCrZr 金属粉末形貌粉末

1.3 实验方法

采用阿基米德排水法原理测试成形试样的密度，并且通过将实际密度除以理论密度(8.91 g/cm^3)来获得致密度(“致密度”=“实际密度”/“理论密度”)。使用倒置金相显微镜 LEICA DM4000M 和荷兰 NOVA NANOSEM 430 型扫描电子显微镜对热处理前后试样进行组织观察，对样品进行研磨、抛光、腐蚀，最后观察显微组织，采用腐蚀液为氯化铁盐酸水溶液，溶液按 5 gFeCl₃:15 mLHCl:100 mLH₂O 的比例配比，抛光后将腐蚀液均匀滴在试样上，时间控制在 20 s 左右，最后用酒精对抛光面清洗，烘干备用。使用 X 射线衍射仪分析最佳工艺参数成形试样热处理前后的物相差异。采用厦门福司特电子科技有限公司 FD 101 型涡流导电率仪进行导电性能测试，用砂纸将待测面磨至光滑后，对每个样品测量 3 次并取平均值。实验热处理设备采用纳博热公司(Nabertherm company)的 N41 / H 马弗炉，试样在室温时放入炉内，以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至设定温度，保温结束后随炉冷却、出炉空冷或水冷。本研究的热处理工艺如图 3 所示，具体参数如表 2 所示。

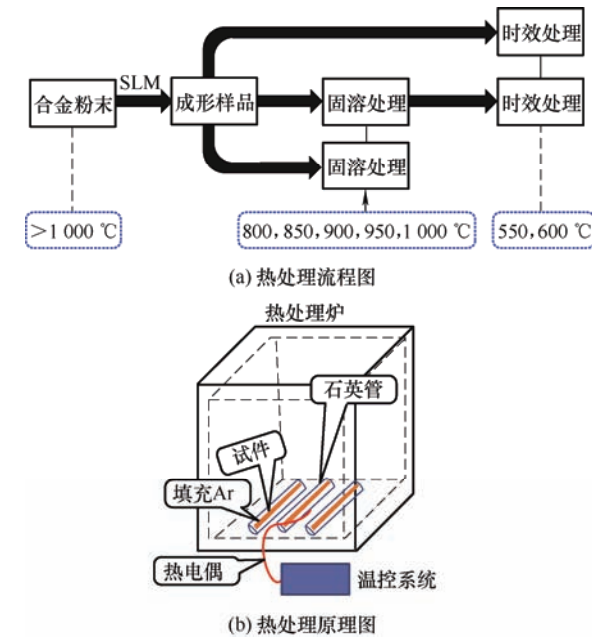


图 3 热处理示意图

表 2 热处理参数

温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/h
550	1,2,3,4,5,6
600	1,3,5,7,9
800	0.25,0.5,1,2,4
900	0.25,0.5,1,2,4
950	0.25,0.5,1,2,4
1 000	0.25,0.5,1,2,4

在 SLM 过程中,所制备合金的性能的主要受工艺参数包括激光功率、扫描速度、扫描间距和粉层厚度的影响,每个工艺参数对最终合金的性能至关重要。在总结课题组前期实验数据的基础上,设计如表 3 所示的工艺参数组合进行实验。实验采用 45 钢基板以正交层错扫描方式成形若干尺寸为 12 mm×12 mm×6 mm 的样块,由于条件不允许,未对基板进行预热。在氩气保护气氛中,对所选 CuCrZr 合金粉末进行不同激光参数和扫描参数下的成形实验,为了对打印参数组合的能量输入进行分类,计算了体积能量密度 E_v (见式(1))。最后以成形样块的致密度为目标,优化 CuCrZr 合金的加工参数^[19]。

$$E_v = \frac{P}{vdt} \quad (1)$$

式中, E_v 为体积能量密度; P 为激光功率; v 为扫描速度; d 为扫描间距; t 为粉层厚度(本实验固定为 30 μm)。

表 3 工艺参数

序号	功率 P/W	扫描速度 $v/(\text{mm/s})$	扫描间距 d/mm	体积能量密度 $E_v/(\text{J/mm}^3)$
1	350	400	0.07	416.67
2	350	500	0.08	291.67
3	350	600	0.09	216.05
4	350	700	0.10	166.67
5	375	400	0.08	390.63
6	375	500	0.07	357.14
7	375	600	0.10	208.33
8	375	700	0.09	198.41
9	400	400	0.09	370.37
10	400	500	0.10	266.67
11	400	600	0.07	317.46
12	400	700	0.08	238.10
13	425	400	0.10	354.17
14	425	500	0.09	314.81
15	425	600	0.08	295.14
16	425	700	0.07	289.12
17	400	900	0.07	211.64
18	400	900	0.08	185.19
19	400	900	0.09	164.61
20	400	900	0.10	148.15
21	400	900	0.11	134.68
22	400	900	0.12	123.46

2 结果与讨论

2.1 打印成形后的导电率

致密度直接影响零件的机械性能,通常被作为评价零件成形质量的首要指标。实验样块的致密度测试结果如图 4 所示,分析可知,当激光功率 400 W,扫描速度 900 mm/s,扫描间距 110 μm 时,SLM 成形 CuCrZr 合金试样的致密度最高为 99.37%,此时的成形参数是本文优化致密度的理想参数。

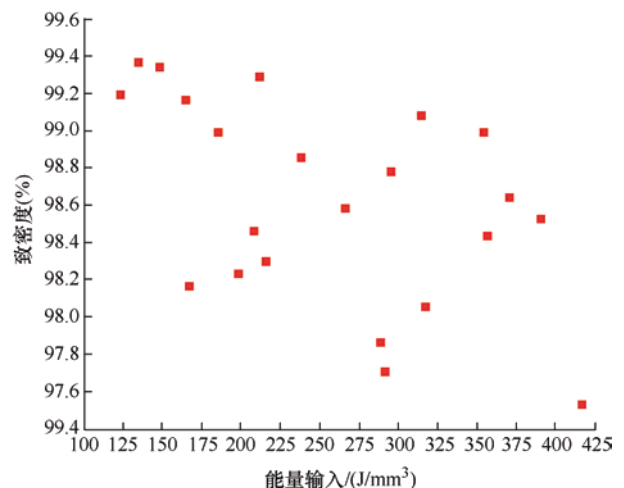


图 4 致密度测试结果

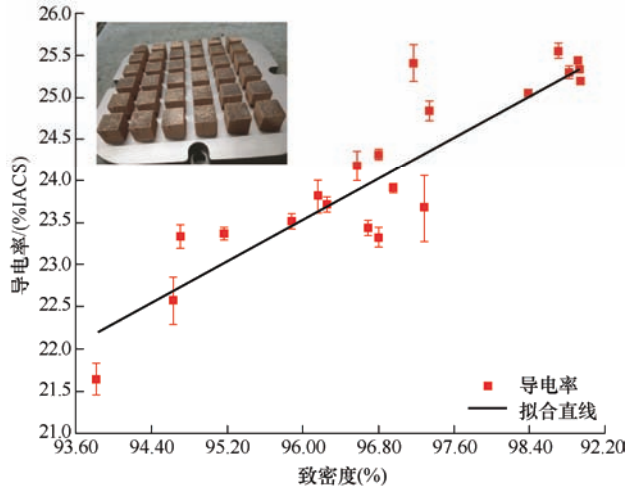
对实验样块进行导电率测试,结果如图 5a 中散点图所示。从图 5 中可以看出,随着致密度增大,试样的导电率呈逐渐增大的趋势。但是,所有测试样品的导电率限制在 21.0%~26.0% IACS 这个范围内。可见,致密度的改善对导电率的提升能力有限。进一步对实验数据进行拟合,结果如图 5a 中直线所示,其拟合数据符合式(2),如下

$$EC = 61.373\rho - 35.368 \quad (2)$$

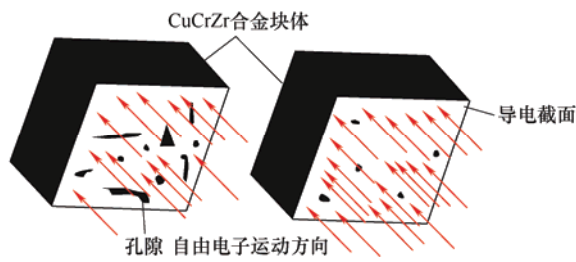
式中, EC 为合金的导电率, ρ 为合金的致密度。由上述公式可知, EC 值随 ρ 值呈一次线性递增关系,与上述实验数据趋势一致, R^2 为 0.915 94,表明数据有较强的线性相关性。结果证明,致密度代表的孔隙等制造缺陷在一定程度上影响 SLM 成形试样的导电率,其原理如图 5b 所示。可见,优化成形试样的致密度对导电率是有益的^[20]。

对成形试样进行物相分析,结果如图 6 所示。CuCrZr 成形样品的三个最强衍射峰为(200)、(111)和(220)。对比纯铜的 XRD 图谱,可以发现 CuCrZr 成形后的试样的衍射峰角向低衍射峰角移动,表明合金元素固溶进铜基体中生成过饱和固溶体,造成晶粒的晶格畸变。所以,SLM 成形过程相当于进行了固溶(淬火)处理,使得试样具有较高的固溶体含

量^[21]。另一方面, SLM 过程以极高的加热速度和冷却速度将粉末材料先转化为液相再转化为固相, 由于快速凝固, 铜基体中产生大量的位错和空位, 阻碍了自由电子的定向运动^[22]。以上两方面原因解释了成形试样导电率比纯铜(100% IACS)低的原因。



(a) 导电率随成形试样致密度的变化



(b) 孔隙缺陷阻碍自由电子运动

图 5 成形试样的导电率

接触导线、电路框架等应用一般要求导电率不低于 80% IACS。根据上述结果, SLM 成形合金试样的导电率仍然较低, SLM 直接成形的 CuCrZr 导电率远不能满足实际应用的导电率要求。因此, 通过热处理来提升合金的导电率就很有必要了。

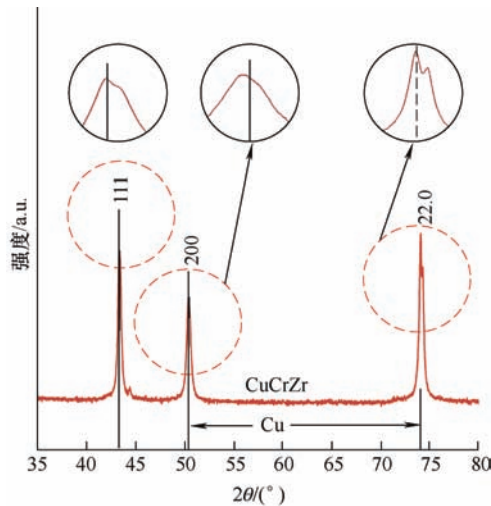


图 6 纯铜和成形样品的 XRD 图谱

2.2 导电率的影响因素

CuCrZr 合金中的晶界、缺陷、合金元素、析出相等对电子散射作用影响着合金的导电率, 根据 Matthiessen 理论及 2.1 的结果, SLM 成形的 CuCrZr 合金的电阻率可以由以下关系表示^[23-24]

$$\rho_t = \rho_0 + \rho_T + \rho_{SS} + \rho_{GB} + \rho_D + \rho_H + \rho_I \quad (3)$$

式中, ρ_t 表示总的电阻率; ρ_0 表示的理想纯金属的电阻率, 它仅是温度的函数; ρ_T 表示由温度引起的电阻率; ρ_{SS} 表示由固溶体引起的电阻率; ρ_{GB} 表示晶界引起的电阻率; ρ_D 表示位错影响的电阻率; ρ_H 表示孔隙等成形缺陷影响的电阻率; ρ_I 表示杂质影响的电阻率。

本实验中导电率是在室温下完成测试的, 根据电阻率 ρ_0 、 ρ_T 是由温度决定的, 因此二者对总电阻率 ρ_t 的影响可以忽略不计。由于热处理前后试样的成形缺陷不会改变, 所以 ρ_H 保持不变, 但是热处理会改变试样内晶粒的数量与大小, 从而导致晶界面积的变化, 进而影响电阻率 ρ_D 、 ρ_{GB} 。根据前面的结果可知, SLM 成形过程相当于进行了一次固溶热处理, 合金元素与铜基体形成固溶体, 后面对试样的热处理过程能不同程度地改变固溶体的含量, 从而影响电阻率 ρ_{SS} 。已有研究表明, 溶质原子对合金的导电性影响最大, 也就是说固溶体所造成的电阻对合金的电阻影响最大^[25-26]。

综上所述, CuCrZr 合金导电率受到诸多因素的影响, 可以用电阻率来表征。对于 SLM 制造的 CuCrZr 合金, 总电阻率可以分解为固溶体电阻率 ρ_{SS} 、杂质电阻率 ρ_I 、位错电阻率 ρ_D 和晶界电阻率 ρ_{GB} , 其中固溶体造成的电阻率 ρ_{SS} 对总电阻率 ρ_t 起决定性作用。

2.3 热处理对导电率的影响

为了获得热处理工艺参数对 CuCrZr 合金导电率的影响规律, 使用前面得到的最优成形参数打印样块, 然后以不同的热处理温度、保温时间和冷却方式对样块进行热处理。

(1) 固溶处理温度与时间。

实验选取 800 °C、850 °C、900 °C、950 °C 和 1000 °C 5 个不同的固溶温度参数, 对其分别进行 0.25 h、0.5 h、1 h、1.5 h、2 和 4 h 的固溶处理, 并对每个工艺下进行导电率测量, 结果如图 7 所示。可见, 导电率为 25.54% ± 0.10% IACS 的成形合金试样经过固溶处理后导电率可以达到 80% IACS 以上, 导电性能至少提升了 2 倍。GUAN 等^[12]指出, 通过 SLM 制备的合金无须进一步固溶处理, 但是测试结果表明, 进一步固溶处理将大幅度提升导电性

能,证明对 SLM 制备的合金进一步固溶处理的必要性。另外,从图中可以看出,当温度为 1 000 °C 时,固溶处理 2 h 后导电率到达峰值,相比之下,950 °C 下则需要 4 h,时间延长了一倍,说明导电率对固溶温度的敏感性。

图 7a 所示为不同固溶温度下 CuCrZr 合金试样的导电率,从图中可以看出,固溶温度对导电率的影响可分为两个阶段:第一个阶段随着固溶温度的增加,导电率下降(降幅最高达到 20%左右);第二个阶段当合金导电率达到一个最低值后,随着固溶温度的增加导电率上升。图 7b 所示为不同固溶时间下 CuCrZr 合金试样的导电率,从图中可以看出,固溶时间对导电率的影响同样可分为两个阶段:第一个阶段随着固溶时间的增加,导电率略微下降(降幅在 10%以内);第二个阶段当合金导电率达到一个最低值后,随着固溶时间的增加导电率上升并趋于稳定。

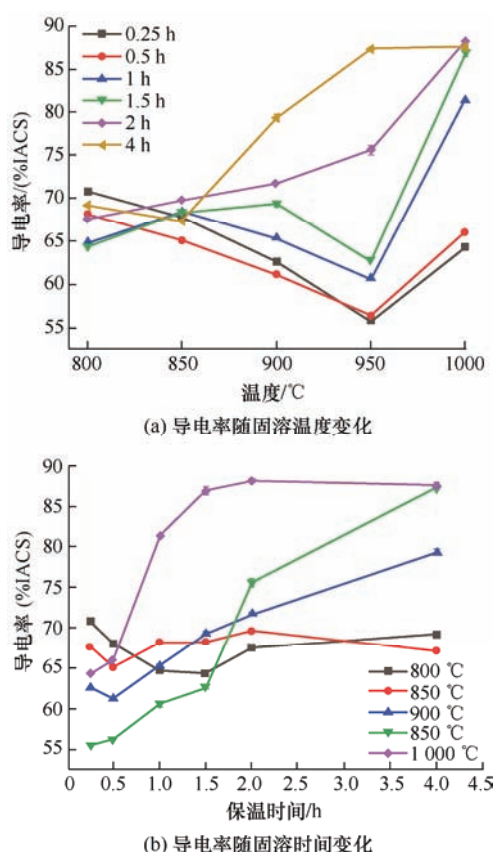


图7 固溶处理后的导电率

图 8 所示为试样在不同固溶温度和时间下的 XRD 图谱,可以确定热处理后的样品的相主要为 α -Cu,同时含有少量的析出相 Cr、 Cu_8Zr_3 和 CuZr_2 ^[19]。进一步分析发现,固溶态 CuCrZr 合金组织分布有颗粒状的析出相,如图 9a 所示。对析出相元素进行 EDS 线分布分析,结果如图 9b~9d 所示。

由元素线分布结果可知,该析出相含有 Cu、Cr、Zr 三种元素,其中 Cu 元素所占的质量分数最大,且 Cu、Cr 元素含量随着线分布的扫描轨迹发生变化,而 Zr 元素含量变化没有出现大幅波动。当扫描线在析出相中心位置时,Cu 元素含量最低,Cr 元素含量最高;当逐渐远离析出相中心时,Cu 元素含量迅速升高,Cr 元素含量迅速降低。以上结果说明该析出相为富 Cr 相,与 XRD 图谱分析结果一致。

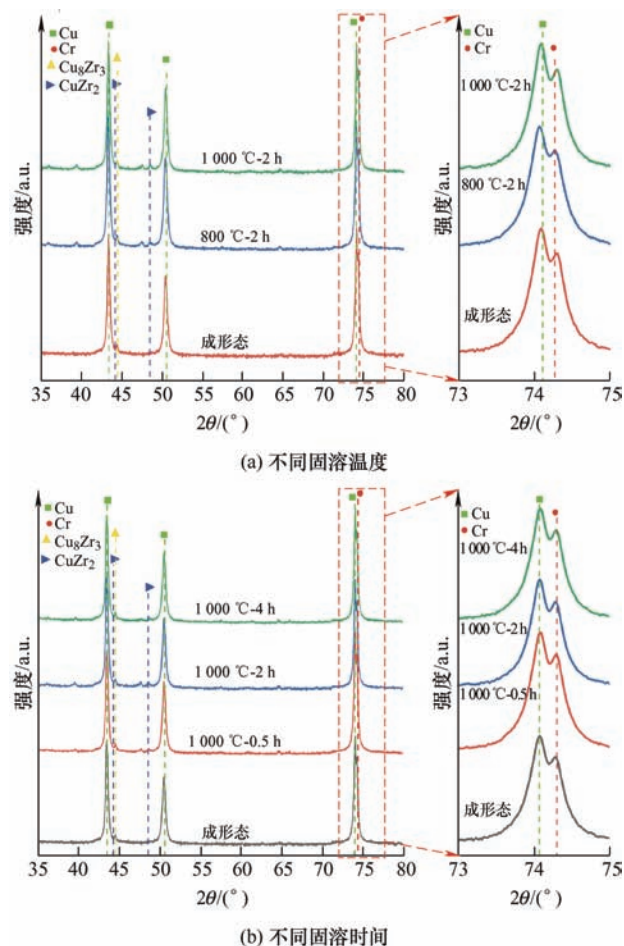


图8 成形和热处理样品的 XRD 图谱

如图 8a 所示,当固溶时间为 2 h 时,衍射峰角随着温度的升高而增大。当温度为 800 °C 时衍射峰角为最小,即此时晶格常数最大,说明半径较大溶质原子 Cr、Zr 进入铜基体中增加了固溶体的饱和度。图 10d、10e 所示的 SEM 照片表明,800 °C 处理的样品分布有较小尺寸的析出物,进一步证明该温度下更多合金元素固溶进基体中。于是,可认为固溶时间一定时,合金试样将在某一固溶温度下达到固溶饱和度的极值,此时,试样中的游离合金元素将充分进入铜基体。同理,对固溶温度为 1 000 °C,保温时间分别为 0.5 h、2 h 和 4 h 后的样品进行物相分析,结果图 8b 所示,可以看出热处理后的样品衍射峰角都比打印后未经热处理的样品

大, 但是固溶时间为 2 h 的样品的衍射峰角比其余样品的更小, 结合图 10e、10f 分析, 由于该温度下保温 2 h 后的样品具有尺寸更小、数量更少的析出物, 说明该温度下保温 2 h 后固溶体的饱和度达到最大值。同样地, 认为固溶温度一定时, 合金试样

将在到达某一时间后获得最大的固溶体含量。由于固溶体电阻率是决定合金导电率的因素, 固溶体饱和度增加必然会使得合金的总电阻率升高, 表现为导电率的降低。

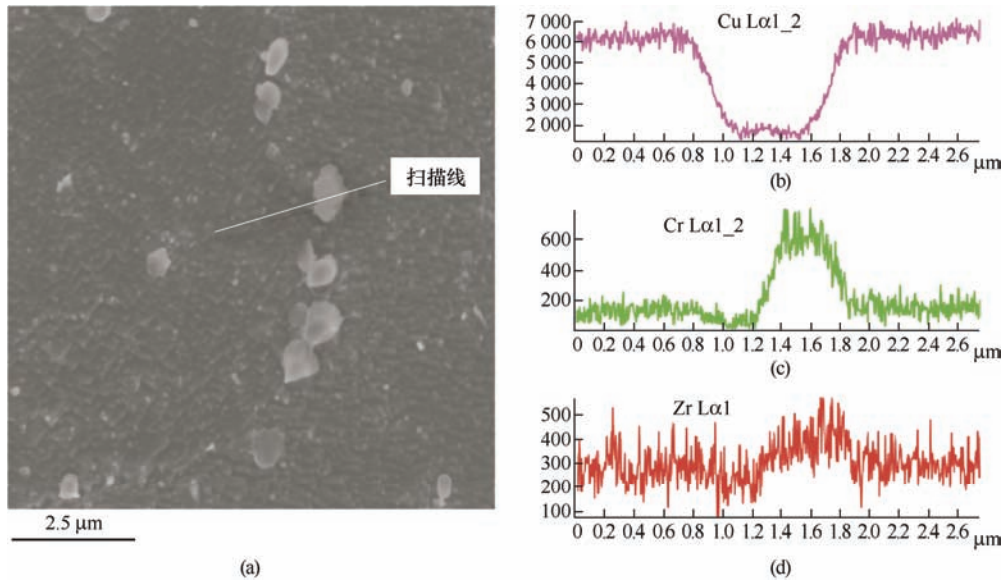


图 9 线扫描分布能谱

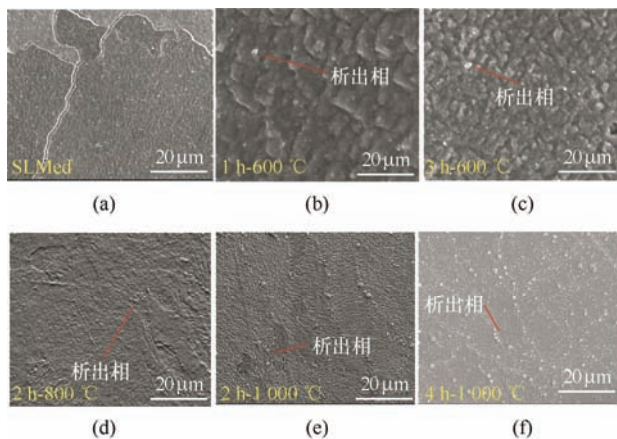


图 10 试样在不同热处理条件下的 SEM 照片

固溶处理过程中, 随着温度升高或时间的推移, 样品的固溶饱和度将逐渐达到峰值, 而导电率将下降到最低值, 形成图 7a、7b 中导电率曲线先下降后升高的转折点; 之后, 固溶体含量不再增加, 合金的总电阻率由位错电阻率 ρ_D 、杂质电阻率 ρ_I 和晶界电阻率 ρ_{GB} 共同决定, 从图 11 中可以看出, 随着固溶温度升高或时间增加, 试样的晶粒尺寸变大, 由于热处理过程样品体积不变, 样品的晶粒数量、晶界面积必然减小, 所以晶界电阻率 ρ_{GB} 变小; 根据文献[21], 认为位错电阻率 ρ_D 随温度几乎不变; 图 10d、10e 表明, 析出物的数量随着固溶温度升高而减少, 使得杂质电阻率 ρ_I 减小^[23]。根据式(3),

可知样品的总电阻率变小, 反映为图 7a、7b 中导电率曲线在转折点后上升。

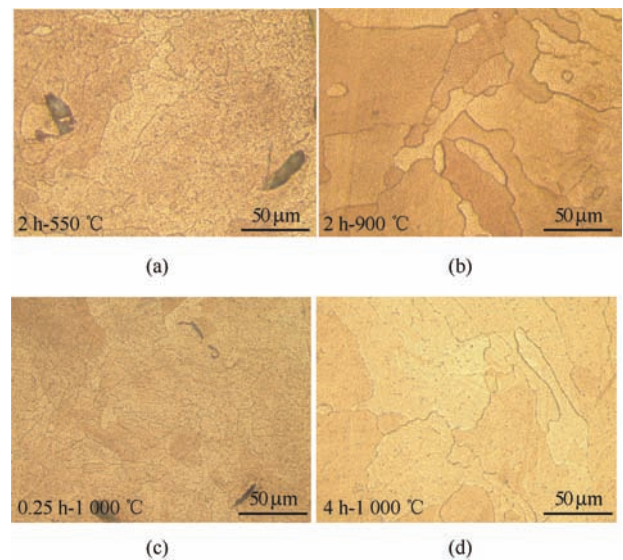


图 11 试样在不热处理条件下的金相照片

(2) 时效处理温度与时间。

图 12 所示分别为时效温度为 550 °C, 时效时间分别为 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h 和 6 h 下的导电率; 时效温度为 600 °C, 时效时间分别为 1 h、3 h、5 h、7 h 和 9 h 下的导电率。从图中可以看出, 试样的导电率随时效温度的升高而变大, 相比延长时效时间, 提高时效温度对导电率提升效果更好, 这是因为温

度越高原子的活动能力越大, 固溶体中的合金元素就越容易充分析出, 固溶原子就越少, 对电子的散射作用就越弱, 导电率就越高。在 600 °C 下时效时间达到 7 h 时导电率达到最高为 $82.41 \pm 0.26\%$ IACS, 和热处理前试样的导电率相比提升了 222.67%。

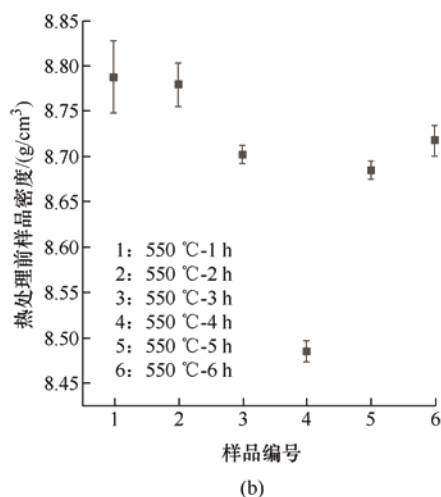
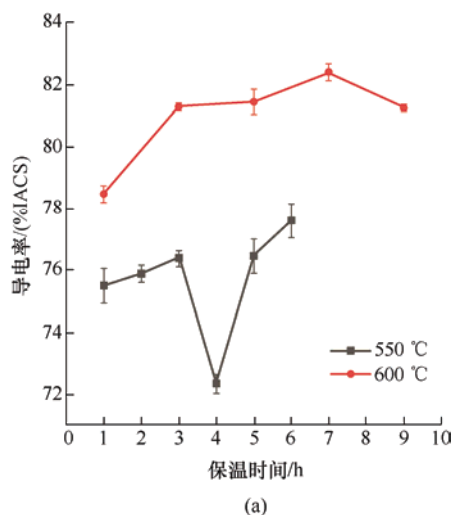


图 12 时效热处理对导电率的影响

从图 12a 可以看出, 时效温度固定时, 合金导电率随时效时间增加呈增大趋势。图 10 所示的 SEM 照片表明, 无论是否经过热处理, 成形合金中基体上都分布有富 Cr 析出相, 表明成形过程或热处理过程使得固溶体因过饱和而析出溶质原子, 固溶体电阻率 ρ_{ss} 转化为杂质电阻率 ρ_l 。进一步对比图 10a~10c, 发现析出颗粒随时效时间增加而变大, 分析认为, 时效温度一定时, 随着时效时间地增加, 固溶体饱和程度的降低使得固溶体电阻率 ρ_{ss} 减小, 杂质含量的升高使得电阻率 ρ_l 增加, 同时时效处理降低了合金内残留的内应力, 减少位错和空位等缺陷, 进一步减弱对电子散射效果, 使得电阻率 ρ_D 、 ρ_{GB} 都减小了^[27]。根据式(3), 由于固溶体电

阻率对导电性能起决定作用, 所以电阻率的降低量要多于电阻率的增加量, 结果是总电阻率降低了, 即导电率测试结果上升^[28]。

但是, 当时效温度为 550 °C 时, 时效 4 h 后合金试样获得最低的导电率, 即图 12a 中曲线出现拐点。对比图 12b 对应样品的密度, 发现该处理条件下样品的导电率与密度变化趋势一致, 该点所对应的样品具有最小的密度, 于是推断是成形缺陷电阻率 ρ_H 对该样品的导电率影响起到主要作用。以上分析表明, 在时效热处理过程中, 致密度对导电率的影响被放大了。

(3) 冷却方式。

在 600 °C 和 1 000 °C 下分别进行 2 h 和 9 h 的热处理后, 以不同冷却方式得到的样品导电率测量结果如表 4 所示。从表中数据可以看出, 经过淬水冷却的 CuCrZr 合金的导电率最低, 而在炉内冷却的试样中观察到最高的导电率, 即试样的导电率随热处理后冷却速度降低而升高。进一步对 1 000 °C 下处理 2 h 后得到的空冷样品和炉冷样品分析, 发现炉冷样品明显具有更多的析出相, 如图 13 的 SEM 照片所示。结果表明, 缓慢的冷却过程使得试样有足够的时间与温度进行析出行为, 从而获得更多且分布均匀的析出相。根据前面的分析可知, 析出行为是固溶体电阻率转化为杂质电阻率的过程, 冷却速度越慢, 这个转化过程将更加充分。虽然不同冷却方式引起的残余应力差异会不同程度地合金的电阻率, 但是, 相比减小的固溶体电阻率而言, 可以忽略不计。所以, 较慢的冷却速度使得合金总电阻率下降, 即导电率增加^[29]。

表 4 不同冷却方式下的导电率

温度/°C	时间/h	冷却方式	冷却速度 ^[29] /(°C/s)	导电率/%IACS
600	9	水冷	90	77.43 ± 0.26
600	9	空冷	3	81.27 ± 0.15
1 000	2	空冷	3	88.17 ± 0.27
1 000	2	炉冷	1.3	91.20 ± 0.49

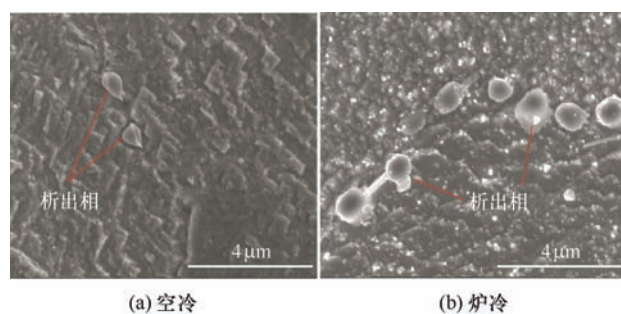


图 13 在 1 000 °C 下保温 2 h 后以不同冷却方式的样品的 SEM 照片

经过 1 000 °C 固溶处理 2 h+550 °C 时效处理 6 h 并以不同的冷却方式处理后,样品的导电率测试结果如图 14 所示。从图中可以看出,经过固溶和时效两步处理后,冷却速度最慢的炉冷试样获得最低的导电率,不同于单步时效处理的结果。根据前面的分析,可知在时效处理前增加一步固溶处理能增加试样的固溶体饱和度,使其在时效后获得更多的析出相,除此之外不会比单步时效造成更多影响。所以,不同冷却速率下两步时效处理后的导电率变化规律应与单步时效一致。但是,通过分析被测样品在热处理前的密度,发现样品密度与导电率随冷却方式的变化趋势相同,如图 14 所示。据此,推断热处理后成形缺陷对电阻率的影响被放大了,造成图中导电率不同于单步时效的变化规律。

在当前热处理条件与样本下,虽然两步时效处理后样品的导电率均超过 87% IACS,明显优于单步时效样品,但是,根据上述结果并不能比较两步时效处理与直接时效处理的优劣。

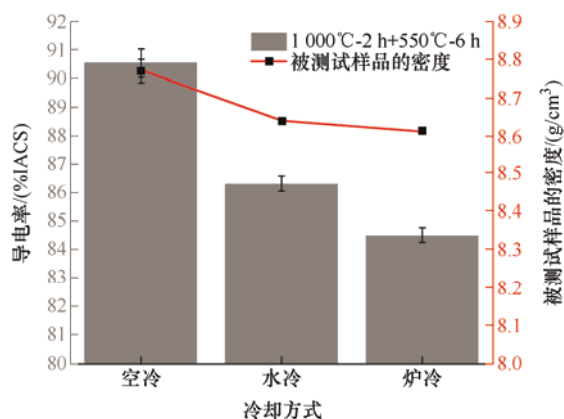


图 14 两步热处理后样品的导电率

2.4 导电率提升讨论

通过上述实验数据和分析可得到成形缺陷、导电不良颗粒、固溶温度和时间、时效温度和时间、冷却方式这些工艺参量共同作用于 CuCrZr 合金的导电率。成形缺陷和导电不良颗粒受打印过程控制,影响成形试样的导电率,并在后处理过程中产生影响。固溶温度和时间、时效温度和时间、冷却方式这 5 个热处理参量中,固溶温度对导电率的作用较为明显,因此,固溶温度对导电率是敏感参量,所以在确定固溶温度时尽量缩减温度范围,降低敏感参量对合金导电率的影响。时效时间对合金导电率的关系呈上升趋势,使导电率很短的时间获得较大的提升空间,因此,时效时间对提高合金导电率是一个重要手段,也是重要的敏感参量。冷却方式对合金导电率影响规

律是降低冷却速度能小幅度提升导电率,冷却方式不是敏感参量。

CuCrZr 合金中,由于合金元素的引入,铜基体晶体点阵的完整性遭到破坏,使得电子波遭到散射,这是合金导电率下降的根本原因,可由现代晶体能带理论来解释。所以,合金元素对铜基体晶体点阵的破坏程度决定了合金的导电率。根据前面的结果可知,固溶体与析出相是影响合金导电率的两个主要因素,并且它们对铜基体晶格点阵的破坏程度依次下降。

本质上,SLM 过程和其后的热处理对导电率的影响是通过调控 CuCrZr 合金元素来实现的。具体来说,SLM 过程的快速性使得合金元素主要以固溶体的形式存在,造成成形试样的低导电率;固溶处理推动合金元素向固溶体发展,但是铜基体的溶解度有限,造成导电率先下降后升高;时效处理使得合金元素从固溶体中析出以杂质形式存在,从而提高导电率。所以,要提升 CuCrZr 合金导电率,就要合理调控热处理参数,使合金元素尽量从固溶体中析出。

图 15 为不同成形方式下 CuCrZr 合金导电率的对比,可见 SLM 成形件导电率为传统铸造件导电率的 50% 左右,电子束成形件的导电率高于传统铸造件的水平,且能达到本研究热处理后的水平,具有明显的优势。但是,SLM 成形件的导电率水平是最低的,意味着该方式下导电率具有最大的提升空间。

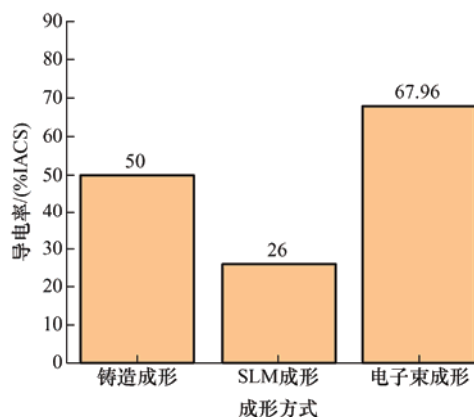


图 15 不同成形方式下 CuCrZr 合金的导电率

本文研究了一种 CuCrZr 粉末在 SLM 工艺下的导电率,并未考虑其它性能,这可能使得零件不能满足实际应用的服役条件。但是,这将在后续的研究中提供依据与参考。另外,本研究的成形参数与热处理参数有限,调整参数后导电率还有提升空间。除此之外,研究表明,Cr 和 Zr 等合金元素的含量^[30]、

塑性变形^[31]以及稀土元素^[32]等也会影响 CuCrZr 合金的导电率。这些都指明未来高导电率铜合金的研究方向。

3 CuCrZr 感应加热线圈成形验证

最后探索了汽车曲轴轴颈高频淬火使用的感应加热线圈的制造,如图 16 所示。其中图 16a 中的线圈是由传统方法制造的,通过焊接组装完成。图 16b 是 SLM 一体化成形的线圈,直接成形后的导电率为 20.5% IACS,但是在 800 °C 下保温 2 h 后随炉冷却,最后实测导电率为 86% IACS,导电性能有了很大地提升,同时导热率为 350 W/(m·K),抗拉强度 250 MPa,满足工况要求,证明了通过 SLM 制造高导电复杂铜合金零件的可行性与优越性。

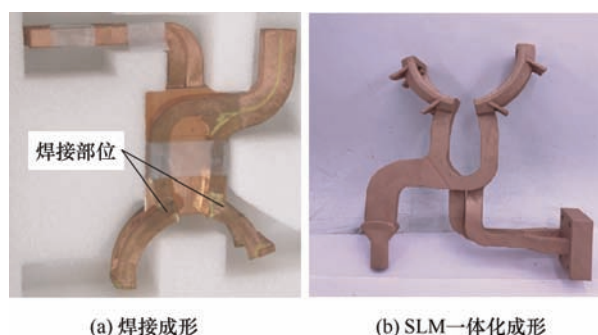


图 16 汽车曲轴感应加热线圈

4 结论

(1) 在工艺参数优化后,最佳的参数组合为激光功率 400 W,扫描速度 900 mm/s 和扫描间距 110 μm ,所得试样的最高密度为 8.843 5 g/cm³,致密度为 99.37%,提高成形试样的致密度有助于获得更强的导电性能。

(2) 固溶过程中,导电率的提升主要在获得饱和固溶体之后,由于晶粒生长带来总电阻率下降,实现合金导电率的显著增加;时效过程中,导电率的提升是合金元素脱溶析出转化为杂质的结果,由此带来总电阻率的下降;热处理后的冷却速率影响 CuCrZr 合金的导电率,慢的冷却速度有利于增加导电率。

(3) CuCrZr 合金最佳的热处理制度为 1 000 °C 固溶 2 h,然后随炉冷却,此时合金的导电率为 91.20 \pm 0.49% IACS;对合金电导率影响最大的参数是固溶温度和时间。

(4) 要想获得高导电率的 CuCrZr 合金,首先

要提高 SLM 打印的致密度,减少成形缺陷,其次是把时效时间和固溶温度当作为合金导电率主要考察参量。

参 考 文 献

- [1] 姜锋,陈小波,娄花芬,等. 火箭发动机燃烧室用高强高导 Cu-0.8Cr-0.2Zr 合金的组织与性能[J]. 宇航学报, 2008, 29(6): 2030-2035.
JIANG Feng, CHEN Xiaobo, LOU Huafen, et al. Microstructures and properties of high strength and high conductivity Cu-0.8 Cr-0.2Zr alloy used for combustion chamber of rocket engines[J]. Journal of Astronautics, 2008, 29(6): 2030-2035
- [2] 朱卉平,刘旭东,陈嘉威,等. 聚变堆用 CuCrZr 合金腐蚀模型研究及实验验证[J]. 核技术, 2020, 43(11): 80-86.
ZHU Huiping, LIU Xudong, CHEN Jiawei, et al. Study on corrosion model and experimental verification of CuCrZr alloy for fusion reactor[J]. Nuclear Techniques, 2020, 43(11): 80-86.
- [3] 杜锡勇,徐高磊,余锡孟. 铜铬系合金的研究进展和应用[J]. 世界有色金属, 2019(16): 138-139.
DU Xiyong, XU Gaolei, YU Ximeng. Research and application of copper-chromium alloys[J]. World Nonferrous Metals, 2019, (16): 138-139.
- [4] 陈昱,杨晓红,李雪健,等. Zr 添加方式及加入量对 CuCrZr 合金组织与性能的影响[J]. 热加工工艺, 2017, 46(15): 90-93.
CHEN Yu, YANG Xiaohong, LI Xuejian, et al. Effects of addition model and content of Zr on microstructure and properties of CuCrZr alloy[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(15): 90-93.
- [5] HERZOG D, SEYDA V, WYCISK E, et al. Additive manufacturing of metals[J]. Acta Materialia, 2016, 117: 371-392.
- [6] SINGH R, GUPTA A, TRIPATHI O, et al. Powder bed fusion process in additive manufacturing: An overview[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 26(2): 3058-3070.
- [7] ABOULKHAIR N, SIMONELLI M, PARRY L, et al. 3D printing of aluminium alloys: Additive manufacturing of aluminium alloys using selective laser melting[J]. Progress in Materials Science, 2019, 106: 100578.
- [8] 党明珠,朱文志,田健,等. 激光选区成形 Cu-Al-Mn-Ti 记忆合金的工艺及性能研究[J]. 机械工程学报, 2020, 56(15): 110-117.
DANG Mingzhu, ZHU Wenzhi, TIAN Jian, et al.

- Properties of Cu-Al-Mn-Ti shape-memory alloy processed by selective laser melting[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2020, 56(15): 110-117.
- [9] QUINTINO L, COSTA A, MIRANDA R. Welding with high power fiber lasers-a preliminary study[J]. *Materials & Design*, 2007, 28(4): 1231-1237.
- [10] 周燕, 陈柯宇, 文世峰, 等. 激光选区熔化成形纯铜的工艺及其性能研究[J]. *应用激光*, 2019, 39(3): 387-393. ZHOU Yan, CHEN Keyu, WEN Shifeng, et al. Process and properties of pure copper fabricated by selective laser melting[J]. *Applied Laser*, 2019, 39(3): 387-393.
- [11] MA Z, ZHANG K, REN Z, et al. Selective laser melting of Cu-Cr-Zr copper alloy: Parameter optimization, microstructure and mechanical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 828: 154350.
- [12] GUAN P, CHEN X, LIU P, et al. Effect of selective laser melting process parameters and aging heat treatment on properties of CuCrZr alloy[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(11): 1165c1.
- [13] SILBERNAGEL C, GARGALIS L, ASHCROFT I, et al. Electrical resistivity of pure copper processed by medium-powered laser powder bed fusion additive manufacturing for use in electromagnetic applications[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 29: 100831.
- [14] ZHANG S, ZHU H, ZHANG L, et al. Microstructure and properties of high strength and high conductivity Cu-Cr alloy components fabricated by high power selective laser melting[J]. *Materials Letters*, 2019, 237: 306-309.
- [15] MA Z, ZHANG D, LIU F, et al. Lattice structures of Cu-Cr-Zr copper alloy by selective laser melting: Microstructures, mechanical properties and energy absorption[J]. *Materials & Design*, 2020, 187: 108406.
- [16] YAN X, CHANG C, DONG D, et al. Microstructure and mechanical properties of pure copper manufactured by selective laser melting[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 789: 139615.
- [17] 顾瑞楠, Wong Kam Sing, 严明. 金、银、铜等典型高反射率材料的激光增材制造[J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2020, 50(3): 44-57. GU Ruinan, WONG K, YAN Ming. Laser additive manufacturing of typical highly reflective materials—gold, silver and copper[J]. *Scientia Sinica(Physica, Mechanica and Astronomica)*, 2020, 50(3): 44-57.
- [18] 朱承程, 马爱斌, 江静华, 等. 高强高导铜合金的研究现状与发展趋势[J]. *热加工工艺*, 2013, 42(2): 15-19. ZHU Chengcheng, MA Aibing, JIANG Jinghua, et al. Research status and development tendency of high-strength and high-conductivity copper alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2013, 42(2): 15-19.
- [19] WALLIS C, BUCHMAYR B. Effect of heat treatments on microstructure and properties of CuCrZr produced by laser-powder bed fusion[J]. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2019, 744: 215-223.
- [20] RAAB S, GUSCHLBAUER R, LODES M, et al. Thermal and electrical conductivity of 99.9% pure copper processed via selective electron beam melting[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2016, 18(9): 1661-1666.
- [21] QU L, WANG E, HAN K, et al. Studies of electrical resistivity of an annealed Cu-Fe composite[J]. *Journal of Applied Physics*. 2013, 113(17): 173708.
- [22] 孙春燕, 畅同晨, 闫盼盼, 等. 残余应力对碳纤维填充聚合物注塑制品电阻率的影响[J]. *机械工程学报*, 2014, 50(6): 81-86. SUN Chunyan, CHANG Tongchen, YAN Panpan, et al. Effect of residual stresses on the resistivity of injection-molded carbon-fiber filled polymer composites[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2014, 50(6): 81-86.
- [23] WANG W, LI R, ZOU C, et al. Effect of direct current pulses on mechanical and electrical properties of aged Cu-Cr-Zr alloys[J]. *Materials & Design*. 2016, 92: 135-142.
- [24] HUANG A, WANG Y, WANG M, et al. Optimizing the strength, ductility and electrical conductivity of a Cu-Cr-Zr alloy by rotary swaging and aging treatment[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 746: 211-216.
- [25] MAJCHROWICZ K, PAKIELA Z, CHROMINSKI W, et al. Enhanced strength and electrical conductivity of ultrafine-grained Al-Mg-Si alloy processed by hydrostatic extrusion[J]. *Materials Characterization*, 2018, 135: 104-114.
- [26] 刘海斌, 郑月红, 喇培清, 等. 轧制与时效处理对 Cu-Cr-Zr 合金组织和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(9): 2075-2083. LIU Haibin, ZHENG Yuehong, LA Peiqing, et al. Effect of rolling and aging treatment on microstructure and properties for Cu-Cr-Zr alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(9): 2075-2083.
- [27] 杨晓红, 王澄德, 邹军涛, 等. Mg 的添加及冷却方式

- 对 Cu-Cr-Zr 合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报. 2021, 31(2): 342-352.
- YANG Xiaohong, WANG Chengde, ZOU Juntao, et al. Effects of Mg addition and cooling methods on microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(2): 342-352.
- [28] 蒋佳琳, 黄维刚, 陈乐, 等. 热处理工艺对 ITER 级 CuCrZr 合金性能的影响[J]. 热加工工艺, 2010, 39(8): 149-151.
- JIANG Jialin, HUANG Weigang, CHEN Le, et al. Effect of heat treatment process on properties of ITER-grade CuCrZr alloy[J]. Hot Working Technology, 2010, 39(8): 149-151.
- [29] IVANOV A, NIKOLAEV A, KALININ G, et al. Effect of heat treatments on the properties of CuCrZr alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, 307-311(1): 673-676.
- [30] 彭丽军. Cu-Cr-Zr 系合金微观组织演变规律及合金元素交互作用机理的研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2014.
- PENG Lijun. Study on microstructure evolution of Cu-Cr-Zr system alloys and interaction mechanism between alloying elements[D]. Beijing: Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals, 2014.
- [31] LIPÍŃSKA M, BAZARNIK P, LEWANDOWSKA M. The electrical conductivity of CuCrZr alloy after SPD processing[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2014, 63(1): 012119.
- [32] 任香玉, 高平, 郭伟砦, 等. 热处理对 Cu-Cr-Zr 合金抗拉强度和电导率的影响[J]. 铸造技, 2019, 40(6): 606-608.
- REN Xiangyu, GAO Ping, GUO Weiza, et al. Effects of heat treatment on tensile strength and conductivity of Cu-Cr-Zr alloy doped with lanthanum and yttrium[J]. Foundry Technology, 2019, 40(6): 606-608.

作者简介: 欧远辉, 男, 1995 年出生。主要研究方向为金属增材制造技术。

E-mail: ityuanhuiou@163.com

王迪(通信作者), 男, 1986 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为金属增材制造技术、结构-材料-性能一体化设计与制造、激光精密加工。

E-mail: mewdlaser@scut.edu.cn