

超声辅助凝固制备 Cu-Ti 合金组织及性能研究

张 喆¹,高楠熙¹,雷作栋¹,崔尚坤¹,曹 飞¹,邹军涛¹,王 文²,王快社²

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710048;2. 西安建筑科技大学 冶金工程学院,陕西 西安 710055)

摘 要:铜钛合金作为一种高强高弹铜合金,具有优异的强度、导热性、高温稳定性和抗应力松弛性能,被认为是替代铍青铜的理想材料。然而,钛和铜之间物性差异大,且钛在铜中的室温固溶度低,导致铜钛合金铸态组织偏析严重,存在粗大富钛初生相,制约合金强度和导电性能的提升。基于此,本研究提出超声辅助凝固方法制备铜钛合金,通过实验研究了超声功率对铜钛合金微观组织的影响规律,发现超声处理能够显著改善组织偏析,细化晶粒尺寸和初生相尺寸,减小富钛相等初生相含量。经相同形变热处理制度,超声辅助凝固铜钛合金抗拉强度由 801.38 MPa 提升至 851.0 MPa,导电率由 15.31%IACS 提升至 15.68%IACS,力学和导电性能的协同提升与超声作用下晶粒尺寸细化和初生相含量减少直接相关。

关键词:铜钛合金;超声凝固;电弧熔炼;组织调控;力学性能;导电性能

中图分类号: TG113.12

文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2025)05-0416-08

Research on the Microstructure and Properties of Cu-Ti Alloys Prepared by Ultrasonic-assisted Solidification

ZHANG Zhe¹, GAO Nanxi¹, LEI Zuodong¹, CUI Shangkun¹, CAO Fei¹, ZOU Juntao¹,
WANG Wen², WANG Kuaishe²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: As high-strength and high-elasticity copper alloys, copper-titanium alloys are characterized by excellent strength, thermal conductivity, high-temperature stability and stress relaxation resistance and are considered ideal materials for replacing beryllium bronze. However, the differences in the physical properties of titanium and copper are significant, and the solubility of Ti in Cu at room temperature is limited. The microstructure segregation of the copper-titanium alloy is severe, and many coarse primary phases are inevitable, which restricts the improvement in strength and electrical conductivity. In this study, ultrasonic-assisted solidification was used to prepare a copper-titanium alloy, and the influence of ultrasonic power on the microstructure of the copper-titanium alloy was systematically discussed. The microsegregation is improved, the grain size and primary phase size are significantly refined, and the content of the Ti-rich phase is reduced after ultrasonic treatment. Under the same thermomechanical treatment, the tensile strength of the copper-titanium alloy increases from 801.38 MPa to 851.0 MPa, and the electrical conductivity increases from 15.31%IACS to 15.68%IACS. The simultaneous improvement in the mechanical and electrical conductivity properties is directly related to the refinement of the grain size and the reduction in the content of the primary phase under ultrasonic treatment.

Key words: copper-titanium alloy; ultrasonic solidification; arc melting; microstructure control; mechanical property; electrical conductivity

铜钛合金相比于铍青铜、高锡磷青铜等传统高强度弹性铜合金,具有耐高温抗应力松弛、优异弯曲成型性能、高可靠性等特点,是电子通讯装备高

端弹性元器件用理想材料^[1-2]。随着 5G 通信、电动汽车和高端电子元器件的快速发展,对铜钛合金的力学性能和导电性能提出了更高的要求。例如,高频通

收稿日期: 2025-04-24

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3710002);国家自然科学基金(52401197)

作者简介: 张 喆,1992 年生,博士,讲师。研究方向为铜基材料加工制备及形性一体化调控。Email: zzhang@xaut.edu.cn

通信作者: 邹军涛,1979 年生,博士,教授。研究方向为异质金属复合和高溶质铜合金。Email: zoujuntao@xaut.edu.cn

引用格式: 张喆,高楠熙,雷作栋,崔尚坤,曹飞,邹军涛,王文,王快社. 超声辅助凝固制备 Cu-Ti 合金组织及性能研究[J]. 铸造技术, 2025, 46(5): 416-423.

ZHANG Z, GAO N X, LEI Z D, CUI S K, CAO F, ZOU J T, WANG W, WANG K S. Research on the microstructure and properties of Cu-Ti alloys prepared by ultrasonic-assisted solidification[J]. Foundry Technology, 2025, 46(5): 416-423.

信设备需要材料具备更高的导电性以减少信号损失,而航空航天领域则要求材料在极端环境下仍能保持高强度和稳定性。因此,协同提升铜钛合金的强度和导电性成为当前的研究热点^[3-5]。

铜钛合金作为典型的时效强化型铜合金,时效析出弥散、均匀且与基体共格的纳米级 β' -Cu₄Ti 相是实现高强高导电/导热/热的关键^[6]。然而,由于钛在铜中固溶度低(886 °C时最大质量分数为 6.2%),室温下质量分数仅为 0.4%,且钛与铜熔点、密度差异大,互扩散系数低,导致传统感应熔炼和电弧熔炼等方法制备铜钛合金成分偏析严重,组织中存在粗大富钛初生相^[7],且此类初生相在后续形变-热处理过程中难以消除,已经成为制约高性能铜钛合金制备的关键难题。

目前,围绕协同提高铜钛合金强度和导电性方面的研究已经有大量报道,主要集中于微合金化和调控时效工艺制度。Markandeya 等^[8]研究发现添加 Cr 通过形成 Cr₂Ti 相抑制了不连续析出反应,提高了合金的强度和硬度。Tm 的添加则通过稳定亚稳 β' -Cu₄Ti 相,抑制了 β -Cu₄Ti 相的形成,显著提高了合金的强度^[9]。Zr 和 Mg 的添加不仅抑制了动态再结晶,还通过形成 Cu₄Ti 和 Cu₁₀Zr₇ 等析出相,提高了合金的强度^[10]。Wang 等^[11]发现通过在 Cu-Ti 合金体系中添加 0.1% 的 Fe,能够在后续时效过程中析出大量的 TiFe 颗粒,同时可以抑制 β' -Cu₄Ti 相的长大,协同提高了合金的强度和导电性。此外,Xu 等^[12]系统研究了时效热处理工艺参数对 Cu-Ti-Fe 合金微观组织和力学性能的影响规律,发现 450 °C 时效热处理能够获得均匀分布且与基体共格的 β' -Cu₄Ti 相,而过时效过程会导致析出相转变为与基体不共格的 β -Cu₄Ti 相,使合金强度降低。Xu 等^[13]研究发现,在时效热处理之前进行电流脉冲处理,有利于获得大量细小的 β' -Cu₄Ti 相。相比直接时效热处理,该方法所制备合金的强度和塑性分别提高了 103 MPa 和 8%。

综上所述,元素掺杂^[14-15]减少不连续析出相的生成和优化时效工艺制度促进亚稳 β' -Cu₄Ti 相的弥散析出^[16-17]是提高铜钛合金强度和导电性能的可靠方法。然而,由于铜钛合金铸态组织偏析严重、初生相粗大的问题具有极强的组织遗传性,限制了合金强度和导电性能的进一步提升,如何解决铸造组织缺陷是突破其强度导电匹配的关键。近年来,多物理场辅助凝固技术在易偏析合金制备领域展现出独特优势,相比于单一热场,多物理场协同(电磁、超声、脉冲)处理能够加速熔体流动,减小溶质边界

层厚度,细化凝固组织,改善组织均匀性^[18]。超声场作为一种多效应耦合物理场,具备其他外场无可比拟的优势^[19]。超声场可在合金熔体中产生空化和声流效应,非线性声学效应可以抑制液相分离,促进共晶相的独立形核和生长,加速原子扩散,获得均匀组织^[20]。基于此,本文提出采用超声辅助凝固方法制备 Cu-Ti 合金,研究不同超声作用参数下合金铸态、固溶态、形变态及时效态微观组织分布规律及力学和导电性能。

1 实验材料与方法

铜和钛之间物性差异大、互扩散系数低,铜钛合金直接熔炼易造成严重的微观组织偏析。因此,研究采用添加中间合金的方式引入钛元素,以 Cu-50%Ti(质量分数,下同)中间合金和无氧铜棒(纯度99.99%)为原材料,在电弧熔炼炉中氩气保护下熔炼 Cu-2.8%Ti 合金,熔炼温度为 1 300 °C,凝固过程施加超声场,超声装置为苏州索尼克超声科技有限公司的数控智能发生器,超声震动频率 20 kHz,震动功率分别为 0.900 和 2 400 W。将铸锭在真空热处理炉中 850 °C 固溶处理,随后进行热轧变形,热轧通过在高温下对铸锭进行轧制,消除铸造缺陷的同时细化晶粒,提高合金的强度和塑韧性。热轧温度为 850 °C,每道次压下率 35%,总压下率 85%。将热轧后的板材进行液氮冷轧,引入位错和形变孪晶,为后续时效热处理过程弥散相的析出提供驱动力。相比于室温轧制,液氮冷轧能够产生更多的纳米孪晶结构,有利于提高合金强度和导电性能,液氮冷轧的压下率为 66%。最后,将液氮冷轧板材在真空热处理炉中 450 °C 保温 2 h 进行时效处理。金相表征样品采用砂纸打磨和机械抛光后,使用 20 mL HCl,50 mL H₂O 和 2.5 g FeCl₃ 组成的腐蚀溶液蚀刻,表征光学显微组织。利用 VEGA 3 XMU 扫描电子显微镜和 EP-MA1720 电子探针显微镜表征合金元素的分布规律。利用 INSTRON 3382 电子万能材料试验机测试合金室温拉伸性能,PZ-60A 电导率测试仪测定合金电导率。

2 实验结果及讨论

图 1 为不同超声功率下真空电弧熔炼 + 超声凝固 Cu-2.8%Ti 合金铸态组织分布。由图可知,未施加超声处理的 Cu-2.8%Ti 合金表现出典型的树枝晶形貌,枝晶粗大,且枝晶间存在大量的富钛相。施加超声处理后,粗大树枝晶逐渐被打碎,但随超声功率增加, α -Cu 枝晶从完整树枝晶断裂成短棒状,二次枝

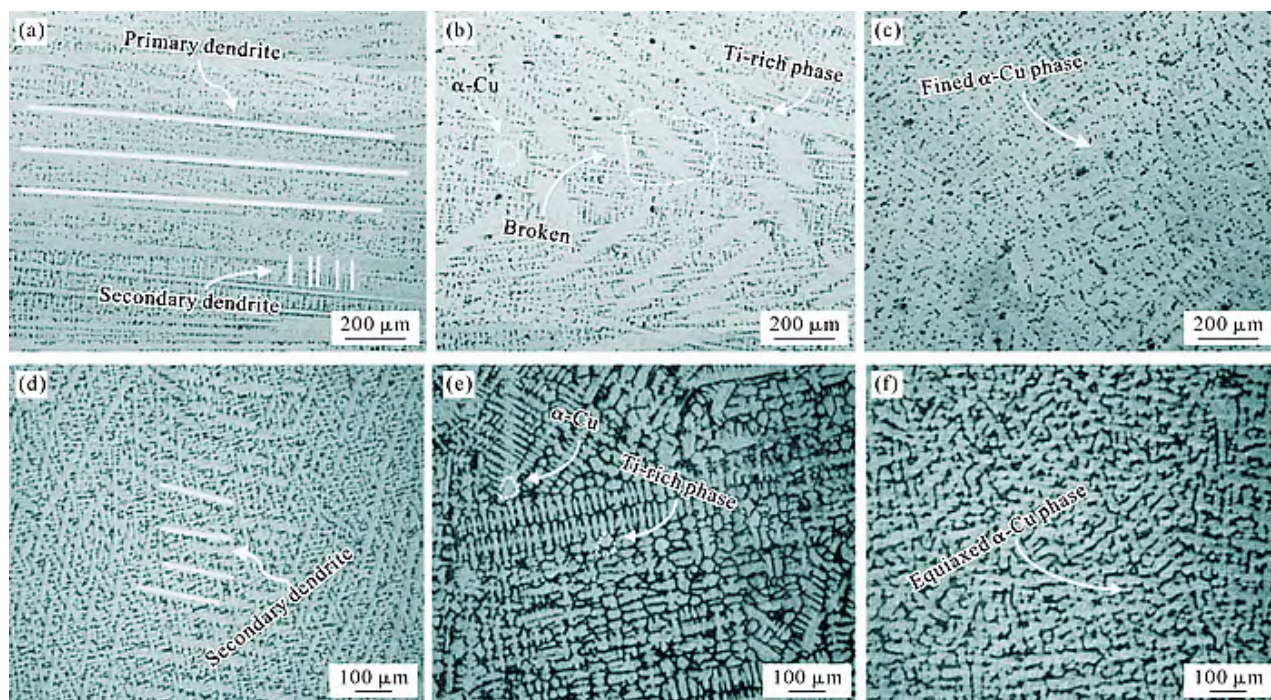


图1 不同超声功率 Cu-2.8%Ti 合金组织:(a, d) $W=0$ W; (b, e) $W=900$ W; (c, f) $W=2400$ W

Fig.1 Microstructures of the Cu-2.8 wt.% Ti alloy under different ultrasonic powers: (a, d) $W=0$ W; (b, e) $W=900$ W; (c, f) $W=2400$ W

晶间距显著减小,且枝晶间的富钛相分布更均匀,铸态组织形貌逐渐由树枝晶向等轴晶转变。上述结果表明,超声处理能有效细化合金铸态组织,改善成分偏析。

图2为Cu-2.8%Ti合金铸态组织定量统计结果。由图可知,未施加超声作用的合金微观组织为树枝晶形貌,且枝晶粗大,枝晶间存在大量富钛相,

晶粒尺寸达到 $1400\mu\text{m}$ 。凝固过程施加超声后,超声辅助凝固通过空化效应促进形核、声流效应抑制枝晶生长、机械振动破碎枝晶,及调控界面稳定性等多重机制,显著提高等轴晶比例,晶粒尺寸更加细小,施加80%功率的超声处理后,其晶粒尺寸细化至 $100\mu\text{m}$ 以下。

图3为不同超声参数下Cu-2.8%Ti合金铸态组

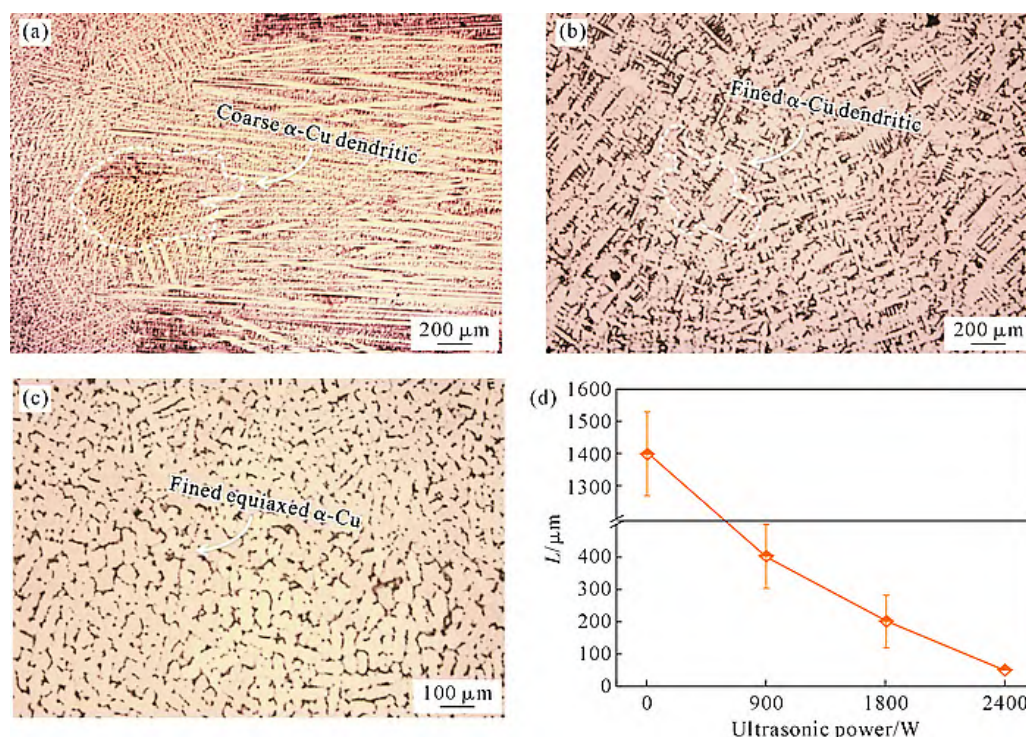


图2 不同超声功率 Cu-2.8%Ti 合金微观组织:(a) $W=0$ W; (b) $W=900$ W; (c) $W=2400$ W; (d) 平均晶粒尺寸

Fig.2 Microstructures of the Cu-2.8 wt.% Ti alloy under different ultrasonic powers: (a) $W=0$ W; (b) $W=900$ W; (c) $W=2400$ W; (d) average grain size

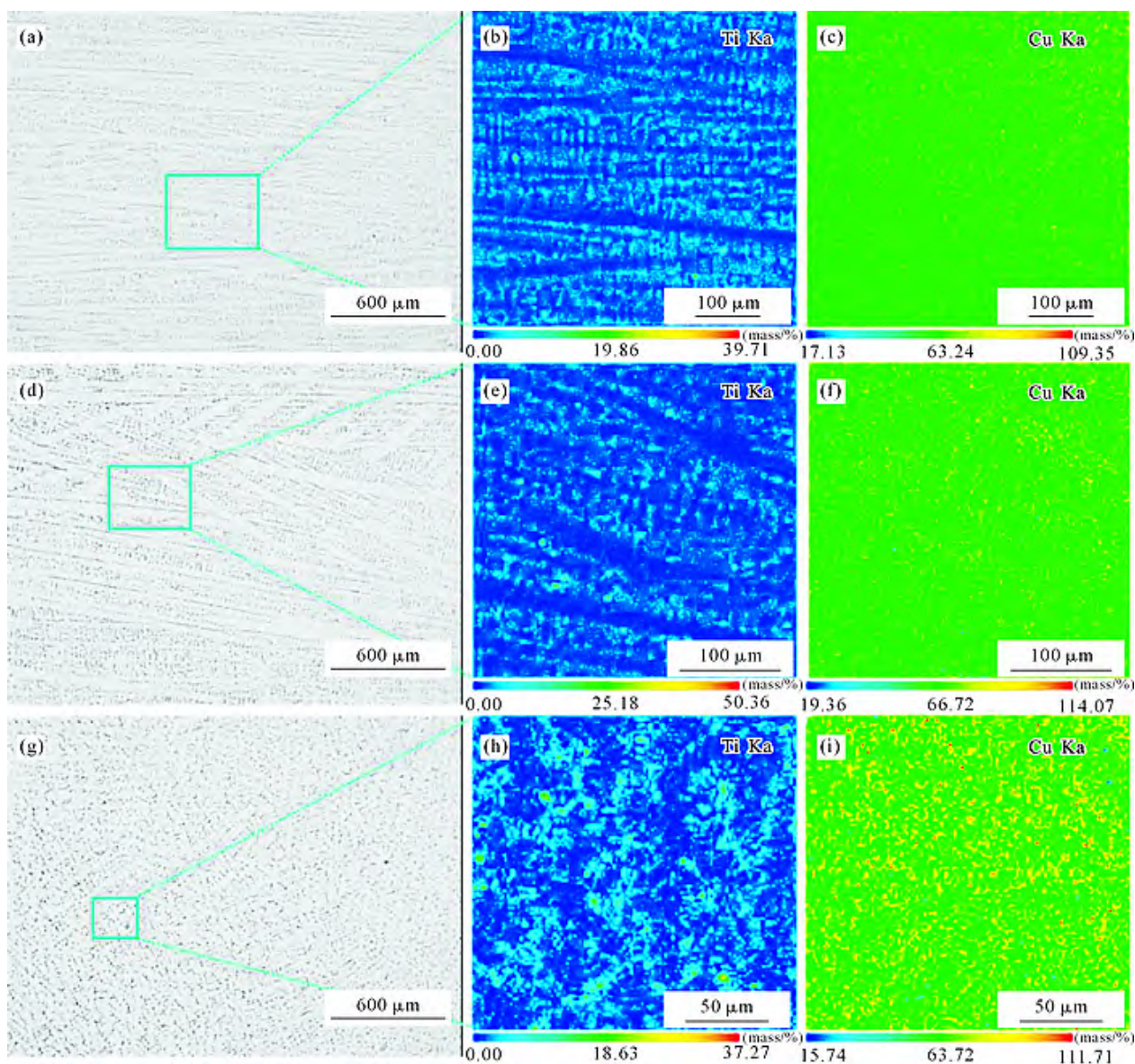


图3 超声对 Cu-2.8%Ti 合金元素分布均匀性影响:(a~c) $W=0$ W; (d~f) $W=900$ W; (g~i) $W=2\ 400$ W

Fig.3 The influence of ultrasonic treatment on the uniformity of element distribution for Cu-2.8 wt.% Ti alloy: (a~c) $W=0$ W; (d~f) $W=900$ W; (g~i) $W=2\ 400$ W

织元素分布规律。由图可知,未施加超声处理的样品存在大量富钛相聚集,富钛相尺寸最大达到 $50\ \mu\text{m}$ 以上,能谱分析结果表明钛元素偏析严重。施加超声处理后,随超声功率增大,超声作用下铜和钛原子之间的互扩散加速,促进了合金元素的均匀分布,减小了钛元素的偏析,2 400 W 超声作用下富钛相的尺寸细化至 $10\ \mu\text{m}$ 以下。因此,施加超声作用后合金中元素分布均匀性显著提升,富钛相分布更加弥散均匀,富钛相尺寸和含量同步减少。

图4为不同固溶时间和超声功率下合金组织的分布规律。由图可知,经固溶处理后粗大树枝晶消失,未施加超声处理的样品呈现出拉长晶形貌,而经过超声处理后的样品呈现出典型的等轴晶形貌。相同固溶温度下,随着固溶时间增加,晶粒明显增大。由于铸态组织中枝晶在超声作用下被打碎,

相同固溶参数下,随着超声功率的增大,合金中晶粒尺寸显著减少,且分布更为均匀。同时,由于超声处理显著改善了溶质分配均匀性,因此,相同固溶参数下,施加超声处理后的样品中富钛相含量更少且富钛相尺寸更加细小。

图5为轧制变形后合金微观组织分布规律。由图可知,热轧变形后合金发生了动态再结晶,晶粒尺寸较固态显著减小,且热轧变形后组织中伴随着大量退火孪晶。相比于未施加超声的样品,超声处理样品的晶粒尺寸更加细小。经液氮冷轧变形后,等轴晶粒沿轧制方向被拉长,形成了纤维状组织,晶粒内部位错密度增加,为时效过程的析出相形成提供畸变能。同时,施加超声处理的样品纤维更加细小致密,表明超声细化晶粒尺寸的效应可以在形变后保留下来。

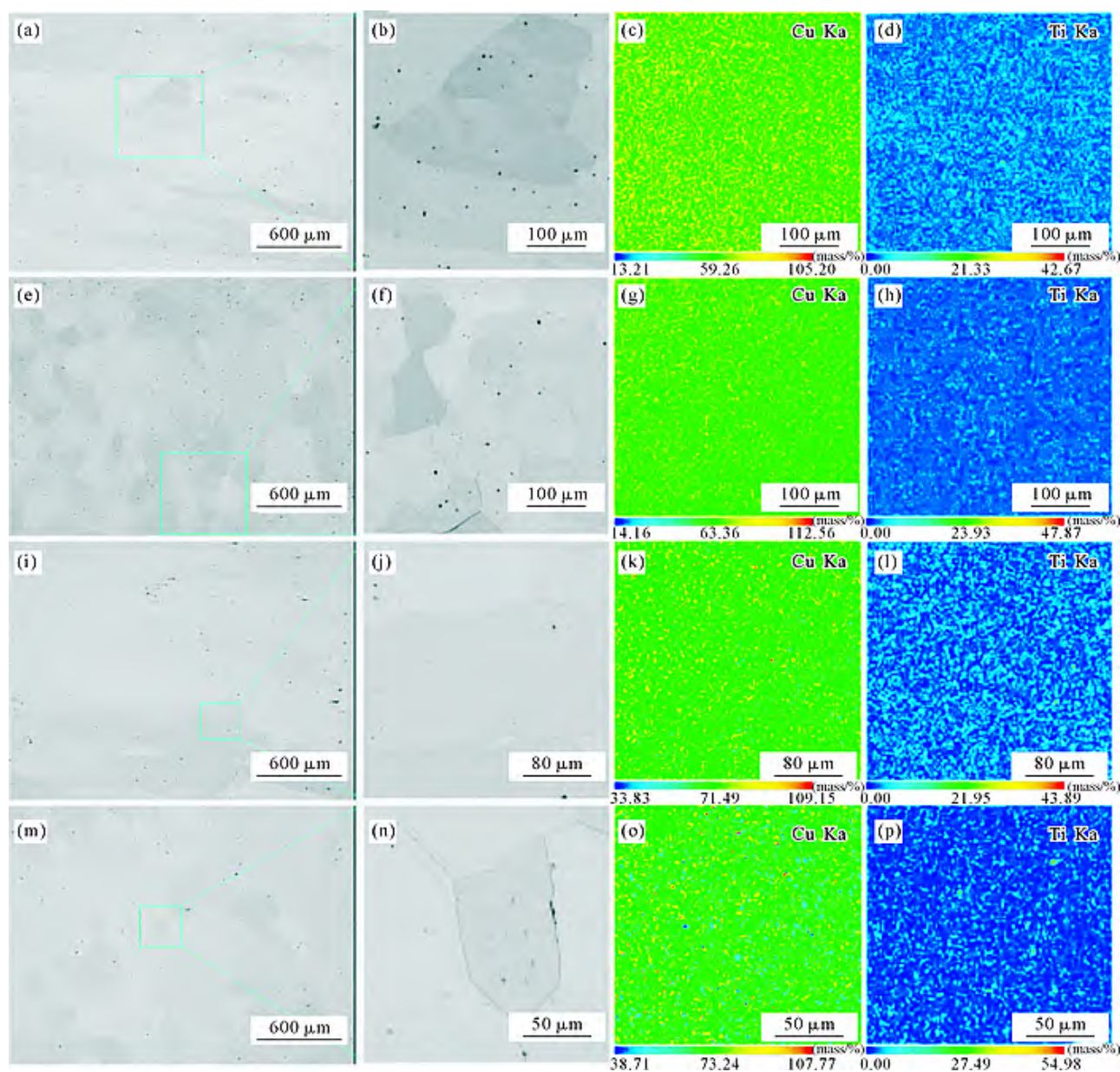


图4 不同固溶时间微观组织分布:(a~d) 固溶 2 h-0 W;(e~h) 固溶 2 h-2 400 W;(i~l) 固溶 4 h-0 W;(m~p) 固溶 4 h-2 400 W
Fig.4 Microstructure under different solution times: (a~d) solution treatment for 2 h-0 W; (e~h) solution treatment for 2 h-2 400 W;
(i~l) solution treatment for 4 h-0 W; (m~p) solution treatment for 4 h-2 400 W

对冷轧后的样品进行时效热处理,其微观组织分布如图6所示。由图可知,时效阶段合金发生调幅分解,析出相的形成是通过过饱和 α -Cu固溶体中钛原子的扩散实现,钛原子析出形成沉淀相,脱溶析出顺序为调幅分解 $\rightarrow$ FCC有序相 $\rightarrow$ 长程有序相,最终生成与基体共格的 β' -Cu₄Ti相^[1]。能谱标定结果显示析出相的铜/钛原子质量比接近4:1,证实了时效过程析出 β' -Cu₄Ti相。同时,与未施加超声处理的样品相比,施加超声处理后的组织分布更加均匀。主要原因是细化的 α -Cu基体具有较高的晶界密度,为析出相提供了丰富的成核位点,均匀的溶质分布减小了局部浓度梯度,防止了单个析出物的过度生长,使析出物尺寸变小且分布更加均匀。

图7为时效热处理后合金力学和导电性能测

试结果。由图可知,随超声功率增大,合金抗拉强度由801.38 MPa提升至851.0 MPa,导电率由15.31% IACS提升至15.68% IACS,表明经超声处理后铜钛合金的强度和导电性能同时提高。与组织分析进行对比可知,强度的提升与超声细化晶粒尺寸密切相关,晶粒尺寸越细小,细晶强化效果越显著,合金的强度越高。导电性能的提升与超声作用下富钛相含量和尺寸同步减少密切相关,钛元素的均匀分布有利于时效过程析出均匀弥散的 β' -Cu₄Ti相,减少了钛原子以固溶形式和富钛相形式存在时对电子的散射作用,进而提高了合金的导电性能。

3 结论

(1) 超声辅助凝固制备铜钛合金能够细化铸态

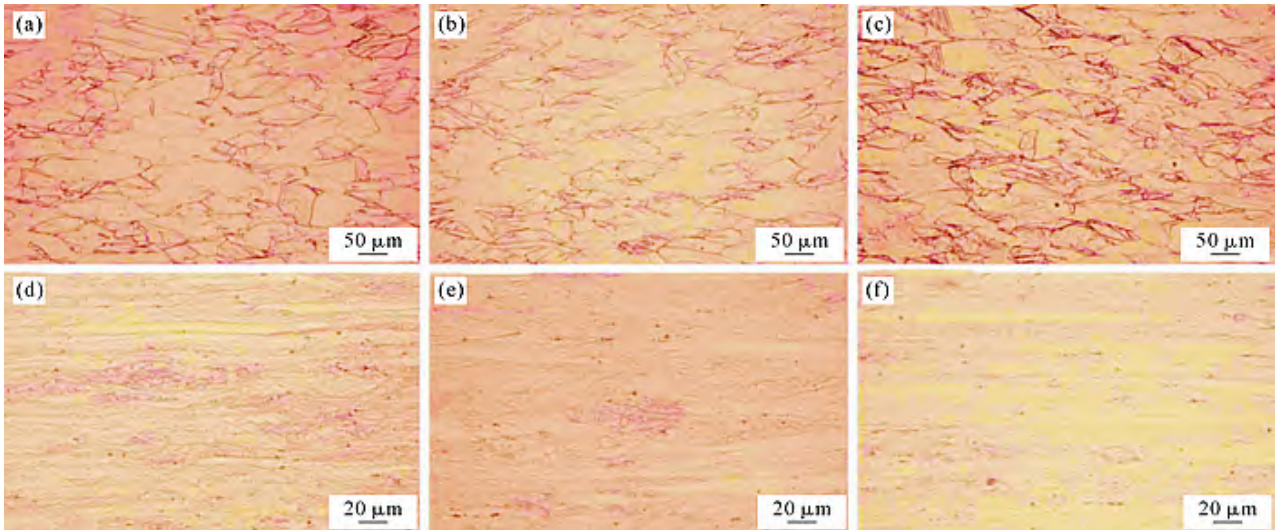


图 5 轧制变形后微观组织:(a) 0 W-热轧;(b) 900 W-热轧;(c) 2 400 W-热轧;(d) 0 W-液氮冷轧;(e) 900 W-液氮冷轧;(f) 2 400 W-液氮冷轧

Fig.5 Microstructure after rolling deformation: (a) 0 W-hot rolling; (b) 900 W-hot rolling; (c) 2 400 W-hot rolling; (d) 0 W-cryogenic rolling; (e) 900 W-cryogenic rolling; (f) 2 400 W-cryogenic rolling

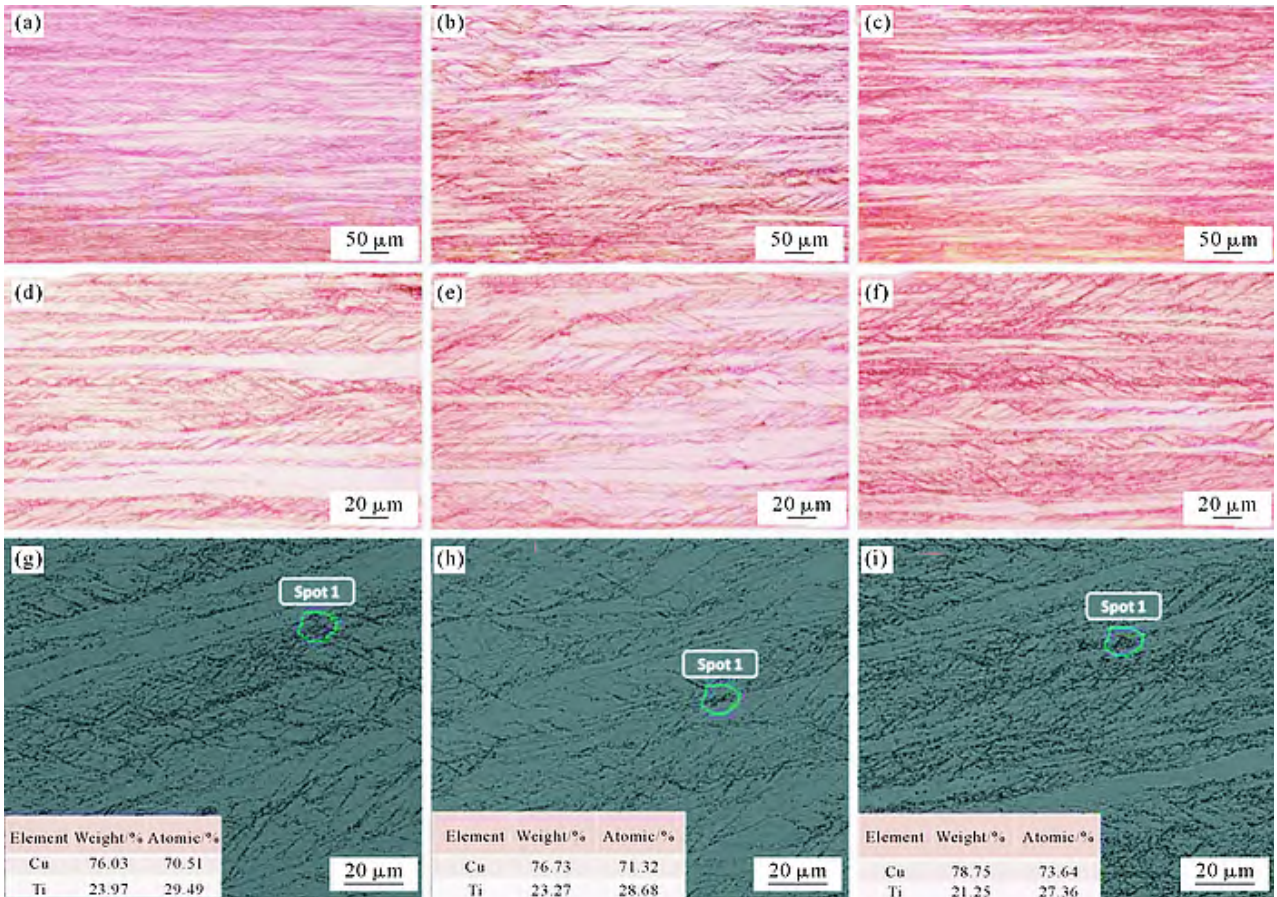


图 6 时效热处理后微观组织:(a, d, g) $W=0$ W; (b, e, h) $W=900$ W; (c, f, i) $W=2\ 400$ W

Fig.6 Microstructure after aging heat treatment: (a, d, g) $W=0$ W; (b, e, h) $W=900$ W; (c, f, i) $W=2\ 400$ W

组织,改善其微观组织形貌。研究结果发现经 2 400 W 超声处理后,铜钛合金铸态晶粒尺寸由 1 400 μm 细化至 100 μm 以下,微观组织形貌由粗大的树枝晶转变为细小的等轴晶。

(2)相比于未施加超声辅助凝固的铜钛合金,2 400 W 超声处理后,铜钛合金铸态、固溶态组织中

的元素分布更加均匀,富钛相尺寸含量显著减少。同时,富钛相尺寸也显著减少,未施加超声作用时铸态组织中富钛相尺寸大于 50 μm ,而 2 400 W 超声处理后富钛相尺寸细化至 10 μm 以下。

(3)经相同形变和时效热处理后,超声处理的铜钛合金抗拉强度由 801.38 MPa 提升至 851.0 MPa,

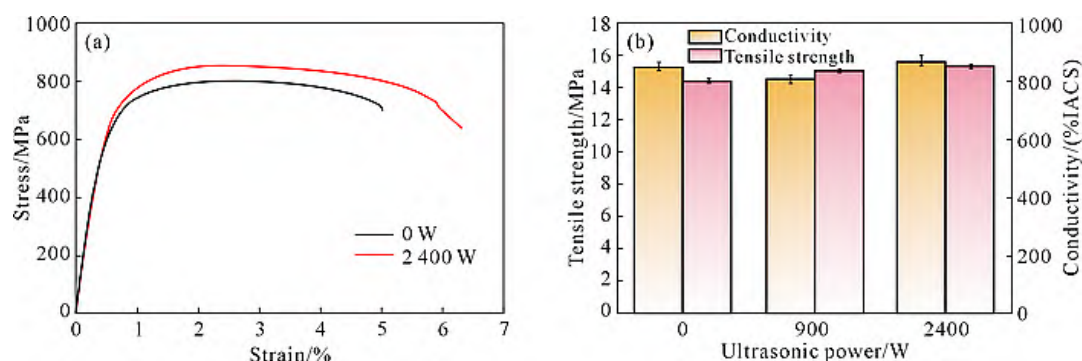


图7 超声功率对铜钛合金力学性能和导电性能的影响:(a) 应力-应变曲线;(b) 强度和导电统计结果

Fig.7 Influence of ultrasonic power on the mechanical properties and electrical conductivity of copper-titanium alloys: (a) stress-strain curve; (b) statistical results of strength and electrical conductivity

导电率由 15.31%IACS 提升至 15.68%IACS。抗拉强度提升与超声作用下晶粒细化导致的细晶强化有关,而导电率提升与钛原子均匀分布促进 β' -Cu₄Ti 相均匀弥散分布相关。

参考文献:

- [1] 崔振山,黄岚,孟祥鹏,雷前,肖柱,李周. 超高强铜钛合金的研究现状[J]. 冶金工程, 2020, 7(3): 121-129.
CUI Z S, HUANG L, MENG X P, LEI Q, XIAO Z, LI Z. Research progress of ultrahigh-strength copper-titanium alloys[J]. Metallurgical Engineering, 2020, 7(3): 121-129.
- [2] SOFFA W A, LAUGHLIN D E. High-strength age hardening copper-titanium alloys: Redivivus[J]. Progress in Materials Science, 2004, 49: 347-366.
- [3] 黄富,余方新,冯桃波,程建奕. 高强铜钛合金的发展与应用[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(5): 502-506.
HUANG F, YU F X, FENG G B, CHENG J Y. Development and application of high strength and high elasticity copper-titanium alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2020, 40 (5): 502-506.
- [4] 郑良玉,欧阳好,巢国辉,王永如. 高强高弹代铍铜钛合金研究进展[J]. 有色金属加工, 2019, 48(5): 1-6.
ZHENG L Y, OUYANG H, CHAO G H, WANG Y R. Research progress on high strength and high elasticity copper-titanium alloy for substituting beryllium bronze[J]. Nonferrous Metals Processing, 2019, 48(5): 1-6.
- [5] 王生,姚廷鑫,卢燕. 钛铜合金的发展现状及趋势[J]. 世界有色金属, 2023(2): 1-4.
WANG S, YAO T X, LU Y. Development status and trend of Ti-Cu alloy[J]. World Nonferrous Metals, 2023(2): 1-4.
- [6] HUANG L, PENG L J, LI J, MI X J, ZHAO G, XIE H F, ZHANG W J, YUAN H F, YANG Z. Crystallography and diffraction patterns of the precipitates in Cu-3 wt% Ti alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 6503-6510.
- [7] GUO S, ZHOU J, DUAN M W, PENG Y, GU J R, XU J Q, ZHOU Q, WANG K H. Formation and effect of intermetallic compounds in the vacuum arc melting of titanium/copper alloy[J]. Intermetallics, 2024, 169: 108300.
- [8] MARKANDEYA R, NAGARJUNA S, SARMA D S. Precipitation hardening of Cu-Ti-Cr alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 371: 291-305.
- [9] HONG N, LIAO Y M, CHEN H M, ZHOU C Y, XIE W B, WANG H, YANG B. Precipitation behavior and strengthening mechanism in a Cu-3.5Ti-0.1Tm alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 914: 147136.
- [10] HAN Z, ZHOU M, JING K, CHU C H, ZHANG Y, TIAN B H, ZHENG A L, QIN Z Y, ZOU J, LI X, GUO H W. Microstructure and hot deformation behavior of Cu-Ti-Zr(-Mg) alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 33: 5490-5503.
- [11] WANG X, DING Y, JIANG X, MENG X, XIAO Z. Effects of Fe content on properties and microstructure of Cu-Ti alloys during aging[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 5518-5532.
- [12] XU B, WANG Q, WANG W, WANG K, WANG L, HU J. Precipitation behavior and performance evolution of cold-rolled Cu-Ti-Fe alloy during heat treatment[J]. Materials Characterization, 2024, 217: 114388.
- [13] XU G L, ZHU Y Q, PENG L J, MI X J, XIE H F, CAO Y C, LI X H. Simultaneously enhancing the strength and ductility of Cu-Ti-Fe alloy through electric current pulse induced precipitation [J]. Scripta Materialia, 2025, 255: 116387.
- [14] LIAO Y, GUO C, ZHOU C, XIE W, YANG B, WANG H. Strengthening of Cu-Ti alloys by stabilization of metastable β' phase with addition of Gd element[J]. Materials Today Communications, 2024, 39: 108671.
- [15] HAN Z Y, ZHOU M, JING K, CHU C H, ZHANG Y, TIAN B H, ZHENG A L, HE W H, SONG L H. Effect of Mg addition on the microstructure and mechanical properties of Cu-Ti-Zr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1004: 175897.
- [16] XIN G, ZHOU M, JING K, HU H Y, LI Z A, ZHANG Y, BAI Q, TIAN C J, TIAN B H, L X, VOLINSKY A A, ZOU J. Heat treatment effects on microstructure and properties of Cu-Ti-Fe alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 892: 146068.
- [17] WANG X, XIAO Z, ZHOU T, JIANG X F. Deformation mechanism and properties evolution of a copper alloy with ultra-high strength after cold drawing and subsequent aging treatment[J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 912: 146952.
- [18] OUYANG Y D, HUANG L F, LIU H X, LIU G L, CHEN J, YU H. Effects of ultrasonic cavitation on microstructure and deformation of CuZnAl alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2024, 33: 5707-5716.

- [19] WANG X, ZHAI W, WANG J Y, WEI B. Strength and ductility enhancement of high-entropy FeCoNi₂Al_{0.9} alloy by ultrasonically refining eutectic structures [J]. Scripta Materialia, 2023, 225: 115154.
- [20] HU Y J, WANG J Y, XU N X, ZHAI W, WEI B. Three orthogonally arranged ultrasounds modulate solidification microstructures and mechanical properties for AZ91 magnesium alloy[J]. Acta Materialia, 2022, 241: 118382.

(责任编辑:李亚敏)