

TIG 电弧增材制造 ODS 铜合金及组织性能调控

马新道^{1,2} 许义福¹ 周启来¹ 尹圣铭³ 严有为³

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 河南柴油机重工有限责任公司, 洛阳 471003; 3. 华中科技大学材料成形与模具技术全国重点实验室, 武汉 430074)

摘 要 弥散强化铜合金(ODS-Cu)具有较好的高温强度与抗辐照性能,为聚变堆偏滤器热沉积候选材料之一。针对传统粉末冶金工艺工序复杂、纳米颗粒易团聚及难以制备大尺寸构件等问题,采用钨极惰性气体保护电弧增材(TIG-AM)技术,通过 Y_2O_3 含量(质量分数,下同)调控,实现 Y_2O_3 的原位反应合成与构件的一体化制备。结果表明,当 Y_2O_3 含量为 0.4% 时,获得等轴晶(平均尺寸为 15.2 μm)与纳米 Y_2O_3 颗粒的协同强化结构,硬度(HV)达 140,与 Glidcop 合金相当;当 Y_2O_3 含量 > 0.4% 时,颗粒团聚(> 200 nm)导致硬度下降了 10%~15%。

关键词 氧化物弥散强化;铜合金; Y_2O_3 ;电弧增材制造

中图分类号 TG665;TG146.1⁺1

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.T20250125

Microstructure and Property Regulation of ODS Copper Alloy by TIG-AM

MA Xindao^{1,2}, XU Yifu¹, ZHOU Qilai¹, YIN Shengming³, YAN Youwei³

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070; 2. Henan Diesel Engine Industry Co., Ltd., Luoyang 471003; 3. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract: Dispersion strengthened copper alloy (ODS-Cu) exhibits desirable high temperature strength and radiation resistance, which is one of candidate materials for thermal deposition of divertor in fusion reactor. Aiming at the complicated process, nanoparticle agglomeration and difficulty in preparing large-scale components during traditional powder metallurgy process, tungsten inert gas arc additive manufacture (TIG-AM) technology was employed to achieve in-situ reaction synthesis of Y_2O_3 and integrated preparation of components through Y_2O_3 content regulation. The results indicate that the co-strengthened structure of equiaxial crystal (average size of 15.2 μm) and nano Y_2O_3 particles are obtained with 0.4% Y_2O_3 , and the hardness reaches 140 HV, which is comparable to Glidcop alloy. However, particle agglomeration (> 200 nm) leads to a decline of 10%~15% in hardness with Y_2O_3 content exceeding 0.4%.

Key Words: Oxide Dispersion Strengthening, Copper Alloy, Y_2O_3 , Arc Additive Manufacturing

可控核聚变具有清洁、高效及原料丰富等优势,设计和研发兼具高热导率和高强度的热沉积结构材料对于聚变堆的建设具有重要意义^[1]。石墨的热导率达到 1 700 W/(m·K)以上,但热导率的各向异性、易碎以及易腐蚀等特性限制了其在核聚变堆中的应用。相比之下,铜合金具有优异的导热性能以及良好的力学性能和加工性能,成为核聚变反应堆散热器材料的首选^[2]。然而,传统的 CuCrZr 合金高温力学性能及抗辐照性能较差,难以满足聚变堆长期稳定工作的要求。

弥散强化铜合金(Oxide dispersion strengthened copper alloy, ODS-Cu)采用 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 等

作为弥散体,具有较强的抗高温软化能力和抗辐照硬化能力^[3],其中以 Al_2O_3 为弥散体,采用内氧化和热挤压的方法生产的 Glidcop 商用合金最为典型^[4-5]。然而, Al_2O_3 颗粒尺寸较大且分布均匀性较差,在烧结过程中易与铜基体发生反应,难以实现纳米级弥散强化^[6-7]。相比之下, Y_2O_3 在铜合金中具有良好的纳米级弥散强化效果、化学稳定性和界面相容性,使得 Y_2O_3 在提升铜合金的强度、韧性和热稳定性方面优于 Al_2O_3 。AGHAMIRI S M S 等^[8]对 ODS-Cu 合金的制备进行了探索性研究,发现热轧和退火后 ODS-Cu 的平均晶粒尺寸可降低至 1.14 μm , Y_2O_3 平均粒径为 10.8 nm,屈服

收稿日期:2025-03-18;修订日期:2025-04-25

基金项目:国家磁约束核聚变能发展重点研发计划资助项目(2018YFE0306104)

第一作者:马新道,男,1985年出生,高级工程师, E-mail: mxd429@163.com

通信作者:周启来,男,1984年出生,教授, E-mail: zhou.qilai@whut.edu.cn

引用格式:马新道,许义福,周启来,等. TIG 电弧增材制造 ODS 铜合金及组织性能调控[J]. 特种铸造及有色合金, 2026, 46(6): 884-888.

MA X D, XU Y F, ZHOU Q L, et al. Microstructure and property regulation of ODS copper alloy by TIG-AM[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2026, 46(6): 884-888.

强度为 272 MPa, 伸长率为 12%。目前, 机械合金化(MA)和热等静压(HIP)仍然是制备 ODS-Cu 的主要方法^[9]。然而, 热等静压成形过程中需要烧结 48 h, 严重阻碍了 ODS-Cu 合金的批量制备。

非熔化极惰性气体保护电弧焊(TIG)具有高质量焊缝、适用性广、易自动化操作以及批量成形等优势, 被广泛应用于多种金属材料的沉积。常见电弧熔丝增材制造材料包括镍基合金、钛基合金以及铝合金等。铜合金电弧丝增材制造工艺的研究起步较晚, 目前还集中在焊接领域^[10-11]。基于此, 本研究采用 MA-TIG 增材工艺制备 Cu-Y₂O₃ 合金, 研究粉末的形貌、组成和元素分布以及块体成形过程中不同含量的 Y₂O₃ 对 ODS-Cu 的微观组织和力学性能的影响, 阐明不同深度的硬度分布规律, 旨在为 ODS-Cu 新工艺的发展提供参考。

1 试验材料与方法

以铜粉(粒径为 1 μm)、CuO 粉末(粒径为 10 μm)和金属 Y(粒径为 50 μm)为原料, 纯度均为 99.99%(质量分数, 下同), 粉末球磨部分制备方法见图 1。以原始设计成分(1% 的 Y₂O₃)为例, 分别称取铜粉 100 g、CuO 粉末 1.08 g 和金属 Y 粉 0.8 g 置于球磨罐中, 球料比为 7:3。称取约 1 g 的硬脂酸作为过程控制剂, 对球磨罐抽真空并通入氩气作为保护气体。采用 XGB4 球磨机进行球磨, 球磨转速为 250 r/min, 球磨 16 h 后取出。将所得铜粉置于干燥真空环境下保存, 即可获得 Cu-0.79Y-1.06CuO 粉末(C₁)。同理, 通过调整各成分比例, 获得 Cu-2.36Y-3.18CuO(C₂)和 Cu-3.93Y-5.3CuO(C₃)两种混合粉末。

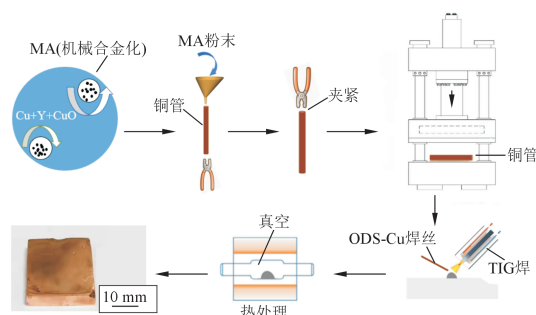


图1 试验流程示意图

Fig.1 Flow chart of experiment

通过电弧熔丝增材制造技术制备 ODS-Cu 块体。将经过机械合金化后的粉末分别装入 99% 的铜中, 制成 Y₂O₃ 质量分数为 0.4%、1.2% 和 1.9% 的 ODS-Cu 焊丝。使用 Y41-10B2 液压机将焊丝压实, 液压机的压力控制在 10~20 MPa。在氩气气氛下对焊丝进行热处理, 设定程序为 750 °C 保温 2 h, 升温速率为 5 °C/min。使用自制焊丝, 利用电弧熔丝增材制造技术制备 ODS-

Cu 块体, 采用钢板作为焊接底板, 设定焊接电流为 140 A。待固体冷却后, 在 400 °C (升温速率为 5 °C/min) 的真空条件下退火处理 3 h。使用 M-5XC 金相显微镜观察试样组织。通过 D8 Advance X 射线衍射仪表征试样的物相组成和晶体结构, 扫描速度为 10(°)/min, 扫描角度为 10°~80°, 在常温下进行测试。通过 Zeiss Ultra Plus 场发射扫描电镜对块体微观结构和元素分布进行分析。通过 Tecnai G2F30 透射电镜观察粉末中结构演变特征。采用 DHV-1000Z 显微维氏硬度计测量硬度, 载荷为 1 N, 加载时间为 15 s, 在 ODS-Cu 块体的表面均匀选取 5 个点进行测量, 取平均值。

2 试验结果和分析

2.1 相结构及显微组织分析

图 2 为复合粉末的 XRD 图谱。可以看出, 粉末由金属 Cu(JCPDS: 04-0836)、CuO(JCPDS: 48-1548) 及 Cu-Y-O 三元化合物组成, 未检测到游离 Y₂O₃(JCPDS: 41-1105) 的衍射峰, 说明 Y 元素未以独立氧化物形式存在。结合 Y₂O₃ 的立方萤石型结构特征(空间群 Fm-3m, 阳离子构成面心立方框架, 阴离子占据全部四面体间隙), Cu-Y-O 相的衍射峰位与标准 Y₂O₃ 卡片高度吻合($\Delta 2\theta < 0.3^\circ$), 而 Cu 的掺入可能导致阳离子占位重构, 推测其可能保留了 Y₂O₃ 的立方萤石结构框架, 但存在晶格畸变或阳离子占位差异。进一步计算不同类型粉末的晶格常数与晶粒尺寸, 根据布拉格方程:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

式中, n 为反射级数; λ 为 X 射线波长; θ 为衍射角; d 为晶面间距, 考虑到铜为面心立方结构, d 可表示为:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

式中, a 为晶格常数; h, k, l 为布拉格衍射平面的晶面指数。晶粒尺寸 D 根据谢勒方程为:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

式中, K 为无量纲的形状因子取 0.9; β 为强度半峰的线宽。晶粒尺寸与晶格常数根据(111)晶面族的衍射峰得出, 见表 1。可以看出, Y 在 Cu 基体中的平衡固溶度主要受球磨时间调控, 而 Y 含量的增加未显著提升其固溶极限。研究表明, Cu-0.79Y-1.06CuO 试样经优化球磨工艺后, Y 元素以过饱和固溶体形式完全固溶于 Cu 晶格(固溶度 > 99.5%); 当 Y 含量提升至 2.36% 时, 相同球磨时间下仍存在未固溶的 Y₂O₃ 团簇。这表明高含量 Y₂O₃ 体系的固溶过程受限于机械合金化动力学, 需通过延长球磨时间(>40 h)或提高球磨能量输入, 促进 Y 原子沿

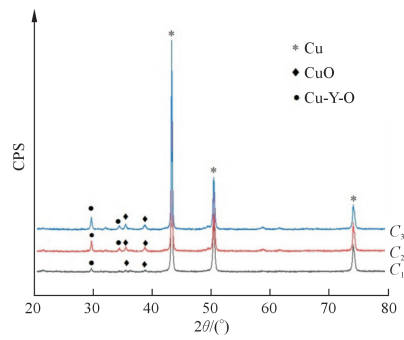


图2 球磨后粉末试样的XRD谱图

Fig.2 XRD patterns of powder specimens after ball milling

表1 3种粉末试样的晶格参数和晶粒尺寸

Tab.1 Lattice parameters and grain sizes of different powder specimens

编号	试样	晶格常数/nm	晶粒尺寸/nm
C ₁	Cu-0.79Y-1.06CuO	0.361 44	42.9
C ₂	Cu-2.36Y-3.18CuO	0.361 29	53.5
C ₃	Cu-3.93Y-5.3CuO	0.361 44	46.7

Cu晶界/位错通道的扩散,从而克服固溶激活能垒。

图3为不同Y含量粉末的SEM图像。可以看出,粉末多为球形或者圆形薄片。随着Y含量增加,粉末粗糙度变高,但在Y含量较高的试样表面可以观察到细小的颗粒,为氧含量较高的硬质粒子,且表现出陶瓷氧化物的特性,而较大的球形颗粒为富铜相,具有金属

特性。3种粉末颗粒的粒径均保持在30~50 μm,存在于表面与团聚的小颗粒表现出不规则形状。

图4为Cu-0.79Y-1.06CuO粉末的TEM图像。可以看出,颗粒呈圆形,Cu、Y以黄色虚线作为相界面分界线。Y元素表现出典型的密排六方晶体结构(hcp)。图4b中的白色矩形线框区域为Cu与Y的晶格交错处,呈现出Cu与Y具有共格关系的相界面,由于Cu(fcc)与Y(hcp)的晶格常数差异(Cu: $a=0.361\ 5\ \text{nm}$;Y: $a=0.364\ 7\ \text{nm}$)由共格界面晶格失配引起共格匹配时界面原子被迫协调排列,产生平行于界面的共格切应力。该区相对于图4e和图4f的Cu、Y晶格具有一定的弹性畸变,且空位缺陷较多,说明在纳米尺度上Cu(Y)固溶体是以具有晶格畸变的共格关系存在。图5为对应区域的TEM和EDS表面扫描分析结果,图5a中框内区域为暗场成像的粉末颗粒。结果表明,Y在粉末中分布并不均匀,存在与Cu元素重叠区域,这与XRD检测结果一致,对应Cu(Y)固溶体。

图6为ODS-Cu试样的SEM组织及粒径分布。可以看出,Cu-0.4Y₂O₃试样组织由等轴晶组成,尺寸约为15.2 μm,晶粒内部分布着细小球形颗粒。Cu-1.2Y₂O₃组织呈条纹状,Cu-1.9Y₂O₃金相观察到连续分布的黑色相和弥漫性分布的白色相,组织明显长大。当

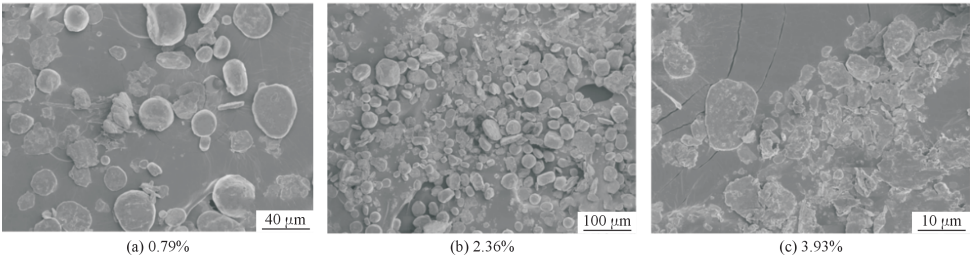


图3 不同Y含量铜合金粉末的SEM图

Fig.3 SEM images of Cu alloy powders with different Y contents

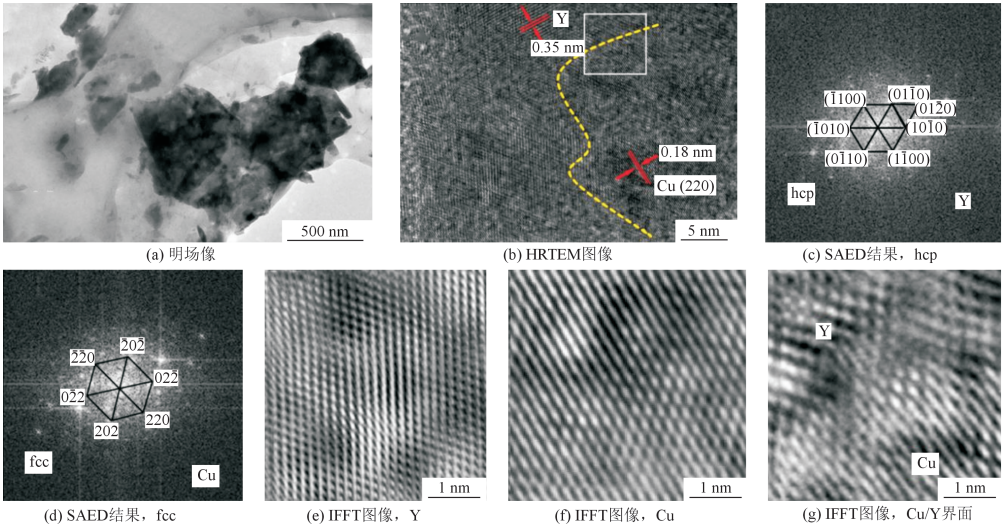


图4 Cu-0.79Y-1.06CuO粉末的TEM和HRTEM图像

Fig.4 TEM and HRTEM images of Cu-0.79Y-1.06CuO powders

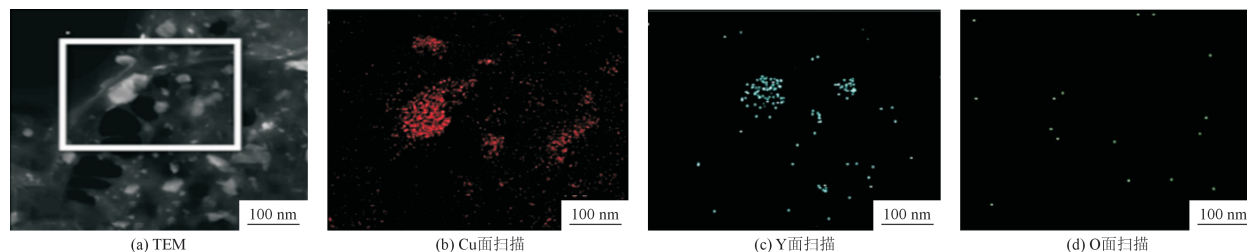
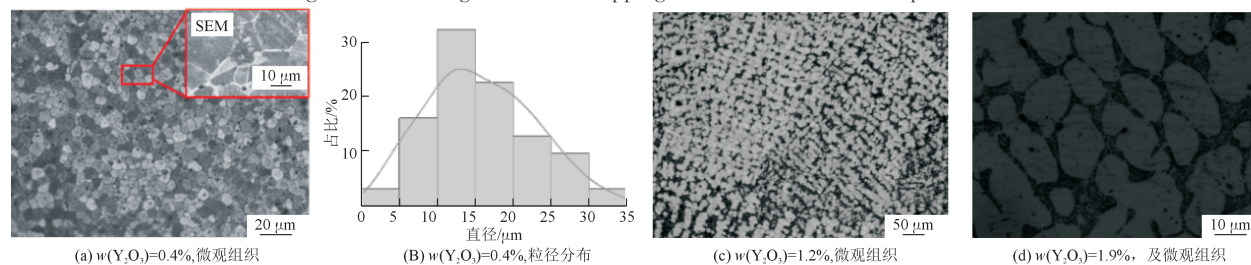
图5 Cu-0.79Y-1.06Cu₂O 粉末的 TEM 及 EDS 面扫图Fig.5 TEM image and EDS mapping of Cu-0.79Y-1.06Cu₂O powders

图6 不同试样的 SEM 微观组织及粒径分布

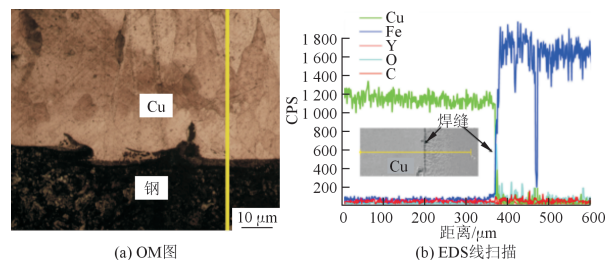
Fig.6 SEM images and particle distribution of different specimens

ODS-Cu 焊丝中 Y_2O_3 含量较高时, TIG 工艺中加入的纳米级 Y_2O_3 会聚集形成亚微米颗粒并富集在 Cu 基体的晶界处。随着 Y_2O_3 含量增加, 团聚现象加剧。这些颗粒钉扎在晶界处, 阻碍了位移的发生, 提高了 Cu 的硬度。

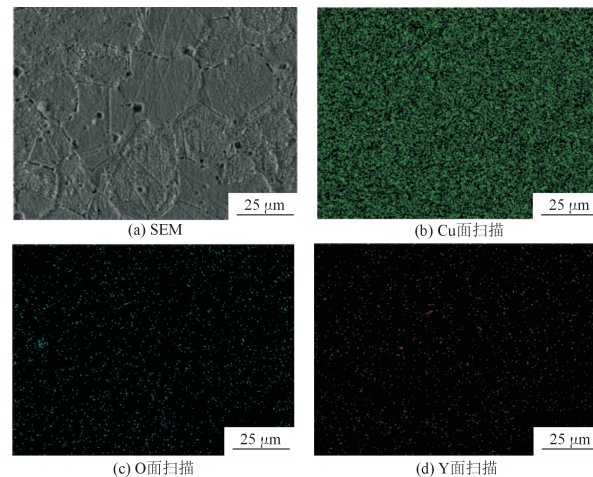
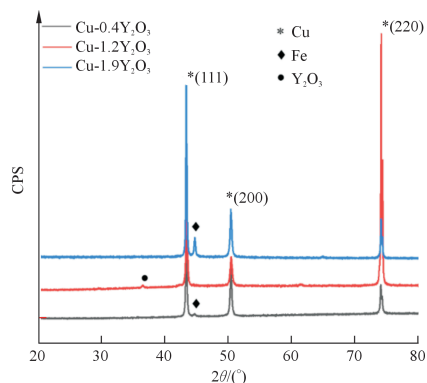
图 7 为不同 Y_2O_3 含量焊丝试样的 XRD 谱图。可以看出, Y_2O_3 未出现峰值, 这可能是由于 Y_2O_3 含量较低。对于 Cu-0.4 Y_2O_3 , Cu 的整体峰位左移, 说明 Y 可能有一部分固溶体在 Cu 晶格中未完全析出。对于 Cu-1.2 Y_2O_3 , Cu(111) 峰向右偏移, 其余峰没有明显偏移, 说明 Y_2O_3 析出效果明显, 强化效果较好。Cu-1.9 Y_2O_3 , Cu(200) 峰左移, 且偏移量较大, 说明 Cu 晶格中仍有大量的固溶体 Y。此外, 块体试样中检测到 Fe, Fe 在高温下扩散到熔池中, 与熔池中的 Cu 形成固溶体。焊缝中存在的 Fe 提升了其力学性能。对焊缝附近区域进行元素线扫描, 见图 8。Fe 在 Cu 基体中深度为 10~20 μm 的区域扩散, 对 Cu 基体的影响不大。在 TIG 过程中, 输入能量相对分散, 钢侧温度相对较高, 因此 Cu 更容易扩散到

钢中, 而铁由于导热系数低, 不易扩散到 Cu 基体中。

图 9 为 Cu-0.4 Y_2O_3 块体试样 EDS 元素分布。可以看出, Y 和 O 的分布较均匀, 无严重的偏析。在 TIG 过程中, 由于 Y 在 Cu 基体中的溶解度很低, 在极快冷却的熔池中, 部分 Y_2O_3 不能溶解到熔池中, 其在熔池的搅拌作用下变成渣, 在熔池外连续堆积, 对熔池内起到保护作用。根据元素扫描分析, Y 含量约占 0.2%。

图8 Cu-1.9Y₂O₃ 焊缝处的 OM 图像和 EDS 线扫描Fig.8 OM image and EDS linear scanning of Cu-1.9Y₂O₃ at

welding joint

图9 Cu-0.4Y₂O₃ 块体试样 EDS 元素分布Fig.9 EDS mapping of Cu-0.4Y₂O₃ block specimens图7 不同 Y_2O_3 含量焊丝试样的 XRD 谱图Fig.7 XRD patterns of welding wire specimens with different Y_2O_3 contents

2.2 硬度测试

ODS-Cu 块体的维氏硬度值见图 10。可以看出,试样硬度均远高于纯 Cu,平均硬度(HV)为 90~140。不同 Y_2O_3 含量试样中,只有 Cu-1.9 Y_2O_3 试样的硬度比 Glidcop 合金低,这可能是 Y 在 Cu 晶格中的不完全析出,大幅降低了晶界的阻碍作用。

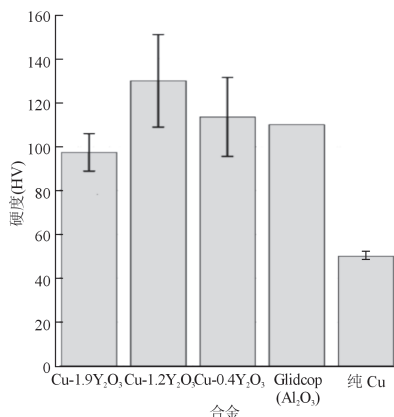


图 10 各种铜合金材料的维氏硬度值

Fig.10 Vickers hardness values of various copper alloys

图 11 为 Y_2O_3 弥散强化铜合金在不同距离焊缝处的硬度。可以看出,随着距焊缝距离的增加,硬度呈下降趋势,这与 TIG 焊接的特点有关。焊缝附近的金属液冷却缓慢, Y_2O_3 扩散更充分,上部金属液对焊缝处的金属液有热处理作用,使晶粒变小,硬度(HV)提高^[12],最高可超过 160。

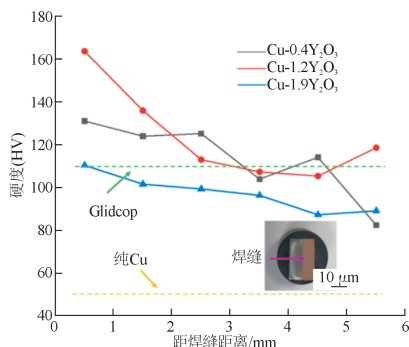


图 11 距离焊缝不同距离处的硬度

Fig.11 Hardness at different distances from the welding

2.3 热输入计算

在 TIG 工艺中,电极与工件之间发生强烈的放电效应,热源温度超过 5 000 $^{\circ}C$,焊缝的温度是影响组织晶粒尺寸的重要因素^[13]。焊接热输入可计算为:

$$E = \frac{IU\eta}{v} = 5.72 \text{ kJ/cm} \quad (4)$$

式中, I 为焊接电流; U 为焊接电压; η 为热效率系数, 0.6; v 为焊接速度。较高的温度显著提升 Y 和 O 的热力学活性(即高温下原子脱离化合物束缚并参与扩散或反应的倾向性),在高温下 Y 和 O 原子脱离氧化物束

缚,使 Y_2O_3 分解为 $[Y]$ 和 $[O]$,溶解在熔池中形成过饱和固溶体。与铸造工艺不同,在 TIG 焊接热源瞬时高温作用下, Y 固溶于铜中,形成过饱和固溶体。焊接熔池小、冷却速度快,且铜热导率高,因而熔池凝固及冷却速度极快。快速冷却过程中, Y 溶解度降低,从而析出与 O 结合形成 Y_2O_3 。当 Y_2O_3 粒子迁移时,在浓度梯度的驱动下,向低浓度区域扩散,形成更均匀的弥散强化相。

3 结 论

(1) Y_2O_3 弥散相结构演变与协同强化 TIG 工艺制备的 ODS-Cu 块体材料中, Y_2O_3 含量为 0.4% 时,微观组织呈现平均尺寸约 15 μm 的等轴晶结构,晶内均匀分布纳米级球形 Y_2O_3 颗粒。随着 Y_2O_3 含量增加,纳米颗粒因高界面能发生团聚并形成亚微米级第二相,其通过钉扎晶界与阻碍位错运动协同作用,显著提升材料强度,证实弥散相尺寸-分布协同调控的关键作用。

(2) ODS-Cu 合金硬度(HV)与 Glidcop 合金相当(≥ 120),且通过 TIG 工艺实现原位反应合成与致密化的一体化制备,优化了传统粉末冶金法中的复杂工序。

参 考 文 献

- [1] KALININ G, BARABASH V, CARDELLA A, et al. Assessment and selection of materials for ITER in-vessel components [J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 283-287: 10-19.
- [2] 陈一胜,段鹏征,闫丰,等.弥散强化铜基复合材料的制备[J].特种铸造及有色合金,2006,26(11): 728-730.
- [3] 敬云兵,彭冬冬,甘春雷,等.退火温度对 Al_2O_3/Cu 弥散强化铜合金组织性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2021,41(12): 1524-1528.
- [4] YAMADA T, NOTO H, HISHINUMA Y, et al. Development of a dispersion strengthened copper alloy using a MA-HIP method [J]. Nuclear Materials and Energy, 2016(9): 455-458.
- [5] AMIR A A S. Abnormal grain growth in alumina dispersion-strengthened copper produced by an internal oxidation process [J]. Scripta Materialia, 2008, 58(11): 966-969.
- [6] LI M M, ZINKLE S J. Radiation Effects in Copper and Copper Alloys for Fusion Applications [M]//KONINGS R J M, STOLLER R E. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2020.
- [7] 卓海鹏.液相原位反应制备纳米氧化钇弥散强化铜基复合材料及性能研究[D].南昌:南昌大学,2015.
- [8] AGHAMIRI S M S, OONO N, UKAI S, et al. Microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed ODS copper alloy for fusion material application [J]. Nuclear Materials and Energy, 2018, 15: 17-22.
- [9] HUANG B, HISHINUMA Y, NOTO H, et al. Mechanochemical processing of Cu- Y_2O_3 alloy by MA-HIP for heat sink materials application [J]. Fusion Engineering and Design, 2019, 140: 33-40.
- [10] 马超,王凯,马明志,等.电弧熔丝增材制造铜合金研究进展[J].轨道交通材料,2024,3(6): 41-49.
- [11] 叶安梁,姜雁斌,彭超群,等.增材制造铜及铜合金的研究进展[J].中国有色金属学报,2024,34(4): 1071-1090.
- [12] 邵庆伟,舒凤远,何鹏,等. Al-Zn-Mg 合金厚板多层多道 TIG 焊接接头的显微组织与冲击力学性能 [J]. 中国有色金属学报,2019,29(12): 2496-2505.
- [13] ZHOU Y J, YIN S M, JIANG Y, et al. Wire and arc additive manufacturing fabrication of ODS-RAFM steels and preliminary evaluation on microstructures and mechanical properties [J]. Journal of Nuclear Materials, 2022, 572: 154068.

(编辑:彭瑾)