

固溶和时效处理后 Cu-0.41Cr-0.2Zr 合金的相分析

赵美, 刘莹, 白晶, 张全庆, 曹宇飞

(营口理工学院材料科学与工程学院, 辽宁营口 115014)

摘要: 以Cu-0.41Cr-0.2Zr合金为研究对象, 在真空熔铸和固溶与时效处理的工艺条件下, 借助扫描电子显微镜 (SEM)、能谱 (EDXS)、透射电子显微镜 (TEM) 和选区电子衍射分析 (SAED) 对其进行相分析, 结果表明: 980 °C × 2 h固溶, 水淬, 450 °C × 20 h时效, 空冷处理后的Cu-0.41Cr-0.2Zr合金中有三种组成相, 分别为: 铜基体相、富铬相和富锆相, 不存在铬和锆的中间相, 且相的大小呈双峰分布: 粗大相的尺寸在微米数量级, 细小相的尺寸在纳米数量级, 均为单质铬和Cu₅Zr。析出相与基体共格时, 合金的抗拉强度为432 MPa, 屈服强度为335 MPa, 伸长率为31%, 硬度为 (HV0.2) 131, 导电率为81% IACS, 部分Cr析出相与基体呈N-W的位向关系。

关键词: Cu-0.41Cr-0.2Zr合金; 显微组织结构; 相分析

作者简介:

赵美 (1980-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属凝固理论、高性能铜合金。电话: 15041706393, E-mail: 52339078@qq.com

中图分类号: TG113.1;

TG146.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2024)

01-0081-05

基金项目:

营口市博士双创计划项目 (项目编号: QB-2021-06); 营口理工学院引进人才科研启动项目 (项目编号: YJRC202008); 辽宁省自然科学基金计划区域联合基金项目 (项目编号: 2022-YKLH-08)。

收稿日期:

2023-04-17 收到初稿,
2023-07-20 收到修订稿。

随着航空、航天、核能等领域的不断发展, 对高强高导材料的需求越来越大, Cu-Cr-Zr系合金因其高强度、高导电性、高耐磨性等优点而广泛用于高速列车接触导线^[1]、大规模集成电路引线框架材料^[2]、连铸结晶器材料^[3]等方面。在**高强高导Cu-Cr-Zr系合金**的研究中, 如何在**不降低铜导电率**的条件下提高其强度一直是该类合金的研究重点, 国内外研究学者从合金成分设计、微合金化、制备工艺及后期热处理工艺等方面进行了大量的研究。文献[4]通过对Cu-Cr合金的研究, 认为在Cu-Cr合金中添加Zr、Mg、Ti和Si后, 可以保证Cu-Cr合金的强度和导电性得到最大限度的改善。文献[5]研究了温度在873~1 313 K之间, 合金成分为3.5Cr和3.5Zr (wt.%) 的Cu-Cr-Zr三元合金相图的相平衡情况, 分析结果表明在1 213 K铜相与Cr、Cr₂Zr、Cu₃Zr和液 (L) 相平衡, 理论上铜+Cr₂Zr、铜+Cr₂Zr+L和铜+L+Cu₃Zr可以共存, 但试样样品中没有Cr₂Zr相存在。文献[6]研究了合金成分为5Cr和20ZrCu-Cr-Zr三元相图的相平衡, 研究结果也表明试验样品中没有Cr₂Zr相存在, 也没有Cr-Cr₂Zr相存在。文献[7]的研究结果表明Cu-Cr-Zr-Mg合金时效析出相为Cu₄Zr和CrCu₂ (Zr, Mg), 该合金析出相中存在Cr、Cu₅Zr和Cu三相。我国不少高等院校、科研院所如北京有色金属研究总院、清华大学、河南科技大学、洛阳铜加工厂、江苏省冶金研究所等在铜合金的制备、加工及性能上, 都有了较大的突破^[8-13]。近三十年, Cu-Cr二元合金中纳米尺寸Cr析出相已经得到了广泛的研究, 但对Cu-Cr-Zr三元合金的强化相的组织、结构分析研究尚无统一认识, 研究人员报道的相成分有Cr、Cu₉Zr₂、Cu₄Zr、Cu₉Zr、Cu₅₁Zr₁₄和Cu₅Zr等^[14-15], 仍需进一步深入研究。本文通过对“真空熔炼+固溶处理+时效处理”的工艺条件下制备的Cu-0.41Cr-0.2Zr (wt.%) 合金进行相分析, 旨在为该方面的研究提供一些参考。

1 试验材料与方法

试验材料选用电解铜、Cu-Cr中间合金、高纯锆、适量的Mg作为原料, 采用氩

气保护真空熔炼, 熔炼温度为1 300~1 350 ℃时, 保温时间为20 min, 浇注前充氩气0.08 MPa, 浇注温度约1 250 ℃, 热处理在硅碳棒箱式炉中进行, 980 ℃×2 h固溶后水淬, 450 ℃×20 h时效后空冷。

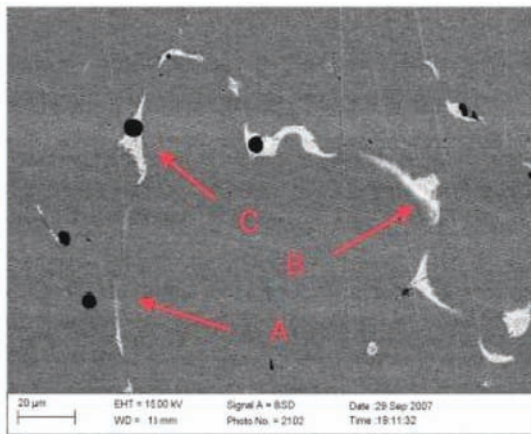
将热处理后的材料切成试样尺寸为8 mm×8 mm×5 mm的样品, 经清洗、固定、脱水、干燥、粘样, 再用10%过硫酸铵的水溶液对样品进行研磨、抛光, 用于SEM和XRD测试分析。TEM样品经离子减薄后在普通型H-800透射电镜及JEM-2010型高分辨电子显微镜下观

察其形貌和结构, 同时进行选区电子衍射分析。

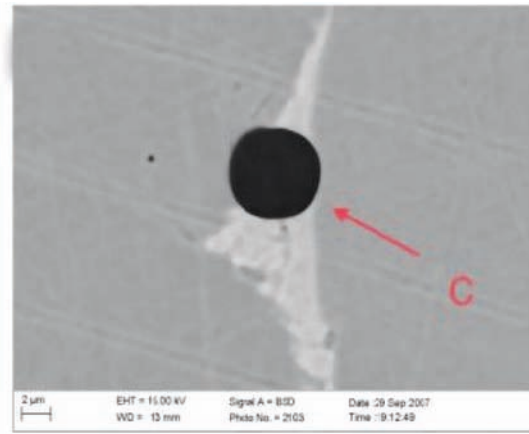
2 试验结果及分析

2.1 试验合金的 SEM 观察结果

图1a是固溶时效后Cu-0.41Cr-0.2Zr合金通过扫描电镜观察的显微组织形貌。合金组织中相尺寸均在微米数量级, 且主要有三种相存在: A相(黑色圆球状)、B相(白色条状)和C相(黑白混合相)。将C相进一步放大, 如图1b所示。



(a) SEM形貌图



(b) C相的放大图

图1 Cu-0.41Cr-0.2Zr合金的固溶时效后的显微组织形貌 (SEM)

Fig. 1 Microstructure and morphology (SEM) of Cu-0.41Cr-0.2Zr alloy after solution aging

2.2 析出相 EDXS 分析

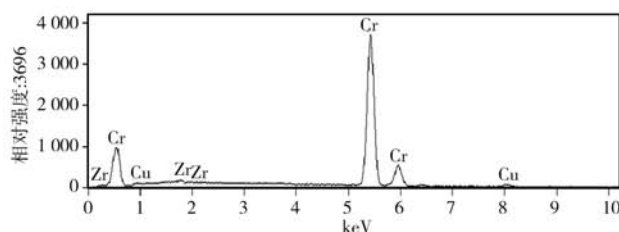
利用EDXS对Cu-0.41Cr-0.2Zr合金显微组织中相的成分进行分析, 图1a这些相的典型EDXS定性分析谱如图2所示, 可以确定该合金显微组织中主要有三相: 铜基体相、富铬相和富锆相。

图2a的定性结果显示, 该相为富Cr相, 且除铬峰外, 还有铜谱峰和锆谱峰。对应的定量分析结果如表1所示, 结果显示A相颗粒中的铬含量高达97.14, 因此, 可以确定A相为纯铬相。由于合金的固溶处理温度为980 ℃, 根据Cu-Cr固溶度曲线, 该温度下Cr在纯Cu中的固体溶解度很低, 再结合其尺寸和形状, 可以判

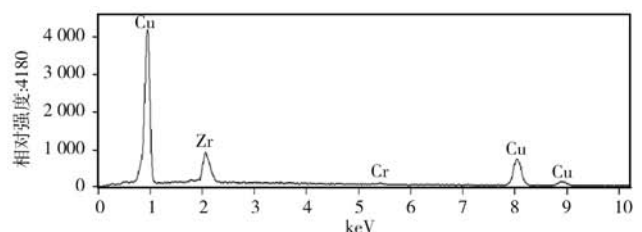
断该相为合金在凝固过程中形成的, 且在固溶处理时未溶解。

表1 Cu-0.41Cr-0.2Zr合金相的EDXS分析结果
Table 1 EDXS analysis results of Cu-0.41Cr-0.2Zr alloy phase

分析组	含量/%	Cu	Cr	Zr	Cu/Zr
A	质量	3.16	96.42	0.42	
	原子	2.66	97.14	0.2	
B	质量	79.36	1.18	19.46	5.7
	原子	84.02	1.24	14.74	



(a) 图1中A相



(b) 图1中B相

图2 Cu-0.41Cr-0.2Zr合金的显微组织的EDXS分析谱

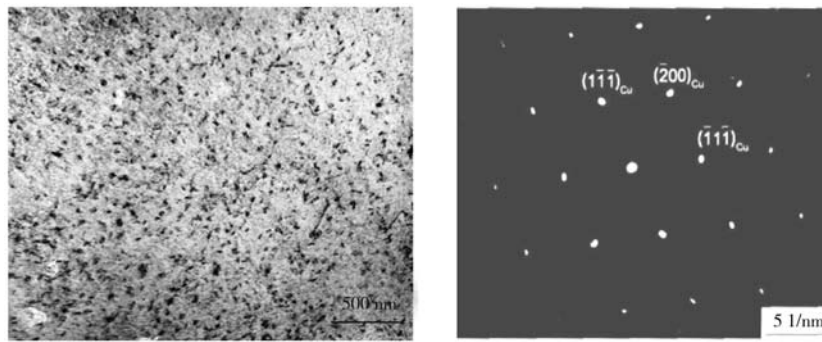
Fig. 2 EDXS of microstructure of Cu-0.41Cr-0.2Zr alloy

图2b的定性结果显示,仅存在铜峰和锆峰,可以判断该相为富Zr相,结合表1B相EDXS分析结果,锆原子含量为14.74,铜原子含量为84.02,Cu/Zr原子比为5.7,实际数据的检测误差并结合文献报道^[4],初步确定Cu-0.41Cr-0.2Zr合金B相为Cu₅Zr。

2.3 试样合金的CTEM观察结果

Cu-0.41Cr-0.2Zr合金经过热处理(980℃×2h固溶,水淬,450℃×20h时效,空冷)后,合金的抗拉强度为432MPa,屈服强度为335MPa,伸长率为

31%,硬度为131(HV0.2),导电率为81%IACS,其不同倍数条件下其显微组织(TEM)(明场像)如图3a所示,观察结果显示:Cu-0.41Cr-0.2Zr合金热处理后的显微组织中,基体中存在典型的应变衬度,大量细小的析出相,弥散、均匀地分布在基体上,尺寸为20~50nm,间距在几十个nm数量级;图3b为Cu-0.41Cr-0.2Zr合金的选区电子衍射斑点及其标定,只看到基体铜的一套斑点,未见析出相的衍射斑点,可以判断此时析出相与基体为共格关系。



(a) TEM明场像

(b) 衍射斑点及标定结果

图3 Cu-0.41Cr-0.2Zr合金相固溶时效后的的显微组织(TEM)

Fig. 3 Microstructure (TEM) of Cu-0.41Cr-0.2Zr alloy after solution aging

2.4 HRTEM观察结果

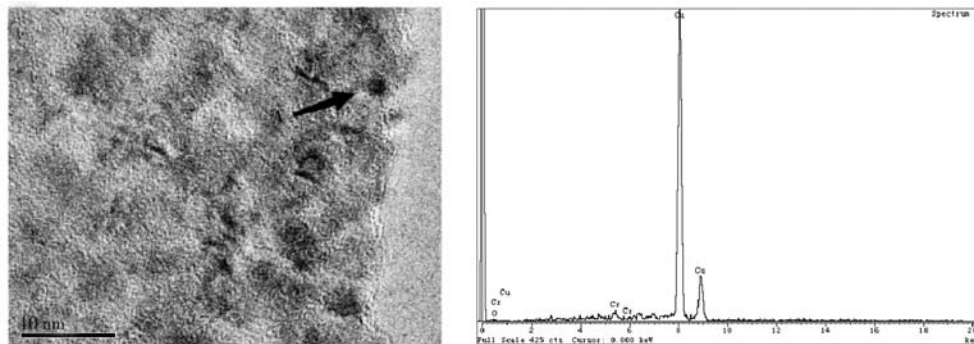
图4a是合金的HRTEM形貌图,主要有球状、椭圆状、花瓣状等,图4b是对应的EDXS定性分析结果,存在铜峰和铬峰,从显微镜下测量到的条纹间距约为0.13nm,与Cu的d₂₂₀(0.1278nm)吻合良好,因此可以认为其组织为铜基体上有大量的铬纳米析出物,如图4a中A相所示。

进一步进行选区电子衍射分析如图5所示,图5a为单质Cr形貌之一,其边界与基体之间存在明显的位错关系。对其进行衍射斑点标定,见图5b,发现该析出相与基体之间为N-W位向关系,即:(111)fcc//

(110)bcc, (011)fcc// (001)bcc, [211]fcc//[110]bcc。图5d为富Zr相的形貌及衍射斑点,衍射斑点的标定如图5e所示,进一步确定该相为Cu₅Zr相。

3 结果与分析

固溶时效处理后Cu-0.41Cr-0.2Zr合金中在铜基体上有两类尺度的析出相,即微米级的单质Cr相、Cu₅Zr相和纳米数量级的单质Cr相和Cu₅Zr相。单质Cr相主要以球状、椭圆状形式存在,Cu₅Zr相主要以条纹状和花瓣状形式存在,这些时效析出相与铜基体一起产生峰值



(a) HRTEM形貌图

(b) EDXS分析结果

图4 Cu-0.41Cr-0.2Zr合金相的显微组织(HRTEM)

Fig. 4 Microstructure (HRTEM) of Cu-0.41Cr-0.2Zr alloy phase

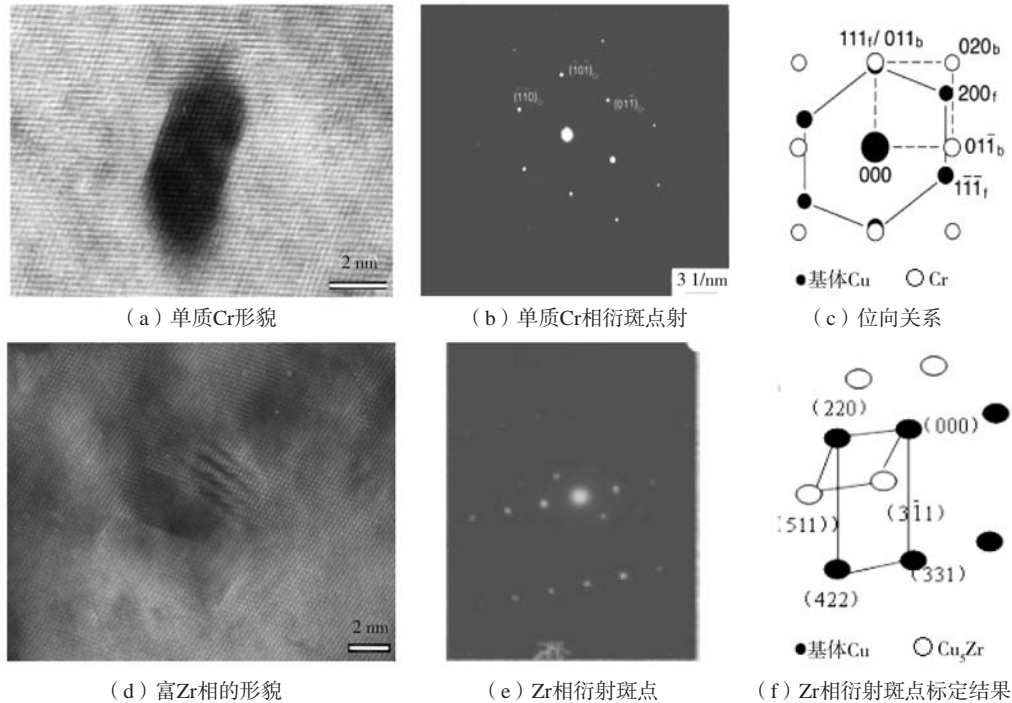


图5 Cu-0.41Cr-0.2Zr合金相的显微组织及分析 (SEAD)

Fig. 5 Microstructure and analysis (SEAD) of Cu-0.41Cr-0.2Zr alloy phase

硬度^[9]。硬度随经验性的欧罗文关系而增加关系如公式(1)。

$$\tau = kf/2R-1 \quad (1)$$

式中： τ 为剪应力的增加， k 为常数， f 为析出强化相的体积分数， R 表示析出强化相的直径。

其导电率的经验公式^[16-17]为：

$$\sigma = \sigma_0 \frac{1+2V_i \frac{1-\sigma_0/\sigma_i}{2\sigma_0/\sigma_i+1}}{1-V_i \frac{1-\sigma_0/\sigma_i}{2\sigma_0/\sigma_i+1}} \quad (2)$$

式中： σ 为合金电导率， σ_0 为固溶体基体的电导率， σ_i 为第二相粒子（析出相）的电导率， V_i 为第二相粒子（析出相）所占的体积分数。

综上所述，对于同一种合金，合金电导率及强度和硬度均与其析出相的体积分数成正比。在980℃下溶液固溶2 h时效20 h，Cu-0.41Cr-0.2Zr合金析出充分，且

大部分析出相与基体呈共格关系，因此其抗拉强度达到432 MPa，屈服强度为335 MPa，伸长率为31%，硬度为131 (HV0.2)，导电率为81% IACS。

4 结论

(1) 经980℃下固溶2 h，450℃时效20 h处理后的Cu-0.41Cr-0.2Zr合金中三种组成相，分别为：铜基体相、富铬相和富锆相，不存在铬和锆的中间相。

(2) 析出相的大小呈双峰分布：即微米级的单质Cr相、Cu₅Zr相和纳米数量级的单质Cr相和Cu₅Zr相。单质Cr相主要以球状、椭圆状形式存在，Cu₅Zr相主要以条纹状和花边状形式存在。

(3) 时效析出相与基体共格时，合金的抗拉强度为432 MPa，屈服强度为335 MPa，伸长率为31%，硬度为131 (HV0.2)，导电率为81% IACS，部分Cr析出相与基体呈N-W的位向关系。

参考文献：

- [1] 谢水生, 吴予才, 黄国杰. 浅谈高速列车接触导线的研究开发 [J]. 有色金属加工, 2011, 40 (1): 11-13.
- [2] 袁孚胜, 钟海燕. 引线框架铜合金材料的研究现状及发展趋势 [J]. 有色冶金设计与研究, 2015, 36 (2): 36-38.
- [3] 韩卫光, 余学涛, 朱景明, 等. 结晶器用铜合金厚板的生产现状及发展 [J]. 有色金属加工, 2007, 36 (5): 26-28.
- [4] TANG N Y. Precipitation and aging in high conductivity Cu-Cr alloys with addition of Zr and magnesium [J]. Materials Science and Technology, 1985 (1): 207-213.
- [5] ZENG K J. A theoretical study of the phase equilibria in the Cu-Cr-Zr alloys system [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 220: 53-61.

- [6] BATAWI E T. hermo-mechanical processing of spray formed Cu-Cr-Zr alloys [J]. *Scr. Metall. Mater.*, 1993, 29 (6) : 765-771.
- [7] SU Juanhua. Research on aging precipitation in a Cu-Cr-Zr-Mg alloy [J]. *Materials Science and Engineering*, 2005, 12 (3) : 12-15.
- [8] 刘平, 赵冬梅, 田保红. 高性能铜合金及其加工技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [9] 赵志方. 高强度高导电Cu-Cr-Zr合金性能研究 [D]. 沈阳: 沈阳大学, 2018.
- [10] 何剑辉. 时效处理与加工量对连续挤压Cu-Cr-Zr合金性能的影响 [J]. *世界有色金属*, 2022, 12 (2) : 18-20.
- [11] 牛美英, 渠基磊, 曾毅, 等. 接触导线用Cu-Cr-Zr合金的组织性能 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2021, 41 (9) : 1124-1128.
- [12] 陶业卿, 刘平, 陈晓红, 等. 非真空熔炼Cu-Cr-Zr合金的性能研究 [J]. *铸造*, 2010, 59 (10) : 1020-1023.
- [13] 马玉霞, 党淑娥, 陈慧琴. 固溶处理对Cu-Cr-Zr合金组织与性能的影响 [J]. *金属热处理*, 2022, 47 (1) : 163-166.
- [14] HUANG Fuxiang, MA Jusheng. Analysis of phases in a Cu-Cr-Zr alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2003 (48) : 97-102.
- [15] 潘振亚. 高强度高导电Cu-Cr-Zr合金组织和性能的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- [16] 江全元, 何俊佳, 邹积岩, 等. CuCr复合材料的导电性 [J]. *华中理工大学学报*, 1998, 8 (3) : 78-82.
- [17] 费铸铭, 李贤金, 王慧. 颗粒增强金属基复合材料的电导率 [J]. *复合材料导报*, 1990, 7 (3) : 27-32.

Phase Analysis of Cu-0.41Cr-0.2Zr Alloy After Solution Treatment and Aging Treatment

ZHAO Mei, LIU Ying, BAI Jing, ZHANG Quan-qing, CAO Yu-fei
(College of Material Science and Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, Liaoning, China)

Abstract:

In this paper, Cu-0.41Cr-0.2Zr alloy was researched, and its phase was analyzed by means of scanning electron microscope(SEM), energy dispersive X-ray diffraction(EDXS), transmission electron microscope(TEM) and selected area electron diffraction analysis(SAED)under the technological conditions of vacuum casting, solution and aging treatment. The results show that Cu-0.41Cr-0.2Zr alloy has three phases: copper-based phase, chromium-rich phase and zirconium-rich phase, and there is no intermediate phase between chromium and zirconium after solid solution at 980 °C for 2 hours, water quenching and aging at 450 °C for 20 hours and air cooling. And the size of the phase presents a bimodal distribution: the size of the coarse phase is in micron size, and the size of the fine phase is in nanometer size, all of which are elemental chromium and Cu₅Zr. When the precipitates are coherent with the matrix, the tensile strength, yield strength, elongation, hardness and electrical conductivity of the alloy are 432 MPa, 335 MPa, 31%, 131(HV0.2) and 81%IACS, respectively, and some Cr precipitates have a N-W orientation relationship with the matrix.

Key words:

Cu-0.41Cr-0.2Zr alloy; microstructure; phase analysis