

Cu-Cr-Zr-Mg 合金早期时效析出贯序

余方新, 程建奕, 沈 斌

(南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330031)

摘 要: 通过透射电镜和高分辨透射电镜研究 Cu-0.69Cr-0.10Zr-0.02Mg 合金在 450 °C 早期时效的析出贯序。研究表明: 合金在 450 °C 早期时效的析出贯序为过饱和固溶体→溶质偏聚→FCC 富 Cr 的 GP 区(I)→FCC 有序富 Cr 的 GP 区(II)→BCC 有序富 Cr 相。在脱溶演变过程中, 析出相和基体之间的界面由完全共格界面向共格-半共格界面转变, 位向关系由立方-立方 Nishiyama-Wassermann 位向关系转变。共格界面的形成有利于 FCC 富 Cr 相的形成。富 Cr 析出相的有序化加速析出进程, 并有利于 BCC 相的形成, 促进了 Nishiyama-Wassermann 位向关系的发展。

关键词: Cu-Cr-Zr-Mg 合金; 析出贯序; 时效; 有序化; 共格界面; 位向关系

中图分类号: TG146

文献标志码: A

Precipitation sequence of Cu-Cr-Zr-Mg alloy during early aging stage

YU Fang-xin, CHENG Jian-yi, SHEN Bin

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: The precipitation process in Cu-0.69Cr-0.10Zr-0.02Mg alloy during the early aging stage at 450 °C was investigated by transmission electron microscopy and high resolution transmission electron microscopy. The precipitation sequence in the Cu-Cr-Zr-Mg alloy aged at 450 °C is supersaturated solid solution → solution segregation → GP zone (I) (FCC Cr-rich phase) → GP zone (II) (ordered FCC Cr-rich phase) → ordered BCC Cr-rich phase. In the evolution of decomposition, the interface between the precipitates and the Cu matrix changes from the full coherent one to the coherent-partial coherent one, and the orientation relationship changes from the cube-on-cube to Nishiyama-Wassermann. The coherent interface between the FCC Cr-rich precipitates and Cu matrix facilitates the formation of the FCC precipitates. The ordering of Cr-rich precipitates accelerates the precipitation process, which facilitates the formation of the BCC precipitates and promotes the development of Nishiyama-Wassermann orientation relationship.

Key words: Cu-Cr-Zr-Mg alloy; precipitation sequence; aging; ordering; coherent interface; orientation relationship

Cu-Cr 系合金由于具有良好的强度和导电性以及抗疲劳性能, 在等离子部件、内部热核实验反应堆偏滤器(ITER)^[1-4]、高速铁路接触导线、引线框架材料、电阻焊电极材料等方面得到了广泛的应用^[5-12]。它的高强度高导性能主要来自于纳米尺寸的富 Cr 相的时效析出。

在过去的 30 年中, 人们对低浓度的 Cu-Cr 二元合金中 Cr 的析出行为已进行了广泛的研究。但由于纳米级 Cr 析出相太细以及应变而引入的衬度的影响, 采用 TEM 观察非常困难。因此, 对 Cr 析出相的结构、形貌和位向关系认识一直众说纷纭。一些研究认为这些亚稳的 Cr 析出相一直到硬度峰值都具有 FCC 结

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51161018)

收稿日期: 2012-09-13; **修订日期:** 2013-05-30

通信作者: 程建奕, 副教授, 博士; 电话: 18970991891; E-mail: bigchengjianyi@163.com

构^[3, 13-15], 另外一些研究则认为它具有和纯 Cr 一样的 BCC 结构^[16-17]。这些问题直到 FUJI 等^[18]利用不变应变线原理研究 Cr 析出相的形貌、结构和位向关系后才暂时和部分地得到解决。他们认为, Cu-Cr 合金在 500 °C 时效不同的时间, 不论其析出相尺寸多大, 均为 BCC 结构的 Cr 相。同时, 存在两种明显不同的位向关系, 即近于 Nishiyama-Wassermann (N-W) 和近于 Kurdjumov-Sachs (K-S), 而长时间时效后则只有 K-S 关系, 也就是说具有 K-S 位向关系的粒子是以吞噬具有 N-W 位向关系的粒子而长大。

在过去的十几年中, 四元以上的 Cu-Cr-Zr 系更是由于其优异的高强和高导性能而得到了广泛的研究。少量或微量的 Mg、Fe、Co 以及稀土等作为合金化元素被加入其中^[19-20, 9], 以期达到多元、多级强化效果^[21]。由此, 除 Cr 的析出相外, 在不同成分的 Cu-Cr-Zr 系合金中至少观察到有以下 4 种析出相的存在: 晶内的 DO₃ 有序相 CrCu₂(Mg, Zr)^[22], 晶界的正交结构的 Cu₄Zr 相($a=0.504$ nm, $b=0.492$ nm, $c=0.664$ nm)^[22-23], 晶内的密排六方结构的 Cu₅₁Zr₁₄ 相^[23]以及面心立方的 Cu₅Zr($a=0.687$ nm)^[1, 24-25]。因此, 相变的动力学变得更加复杂。而另一方面, 对合金析出相的形貌、组成和结构研究较少, 对析出过程没有一致的认识。虽然 BATRA 等^[2-3]对 Cu-1.0%Cr-0.1Zr(质量分数)合金研究后发现, 亚稳的 BCC 有序 Cr 相(B2 型结构)是通过 FCC 有序富 Cr 相前驱体而形成, 但他们的研究局限在单一时效条件(480 °C, 5 h)而难以全面反映析出进程。

本文作者对 Cu-Cr-Zr-Mg 合金在 450 °C 时效条件下的析出过程进行了较全面研究, 得到一个完整的析出贯序, 这对丰富铜合金的固态相变具有重要的科学意义。

1 实验

将配制好的电解纯铜、镁块、铬粒和铜锆(10%, 质量分数)中间合金放入真空中频炉中熔炼。熔炼好的 Cu-Cr-Zr-Mg 合金液在 20 mm×100 mm×150 mm 铁模中浇注。利用等离子发射光谱(ICP-AES Optima 5300DV)测得的合金成分列于表 1。将合金铸锭加热到 850 °C 后热轧成厚 10 mm 的板材, 然后将板材进行 960 °C、2 h 的固溶处理、水淬。板材两面刨洗后锯成小块样品, 然后将这些样品在 450 °C 进行不同时间的时效处理。

TEM 样品是从时效态样品锯切下小块, 然后用水磨砂纸磨机械减薄至 0.2 mm 厚, 再用金相砂纸磨至

表 1 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的化学成分

Table 1 Composition of Cu-Cr-Zr-Mg alloy (mass fraction, %)

Cr	Zr	Mg	Al	Cu
0.691	0.101	0.017	0.006	Bal.

30~40 μm。用冲孔机冲出 d 3 mm 的小圆片, 小圆片在 Gatan Model 950 Duomill 离子减薄仪上进行减薄。为减少离子束对样品的损伤, 减薄仪离子束的初始入射角为 7°, 穿孔后将角度调为 4°, 离子束的能量为 5.2 keV, 再减薄 15 min 即可。显微组织观察在 JEOL 2100F 和 JOEL2010 透射电镜上进行, 工作电压为 200 kV。

2 结果与分析

合金在 450 °C、5 min 时效态的显微组织如图 1 所示。从图 1(a)可以看出, 大量的细小的球状析出相粒子弥散分布于铜基体中(尺寸 1~2 nm), 周围有明显的晶格畸变而产生的亮线。这意味着粒子与基体的结构相同, 且完全共格。图 1(b)的 $[112]_{\text{Cu}}$ 晶带轴选区电子衍射结果表明, 并没有来自于第二相的衍射斑点出现, 只是铜基体的斑点有明显的拉长迹象。这是典型的 GP 区衍射特征。图 1(c)所示为另一局部的粒子的 GP 区的形貌像, 析出相的衬度较为复杂, 有的呈现暗/暗的蝶形(lobe-lobe)衬度(箭头 P1 所指), 有的呈现亮/亮的蝶形衬度(箭头 P2 所指), 而大部分的粒子为亮的、暗的点状衬度(箭头 P3 所指)。球形 GP 区的应变场衬度偏离经典的 Ashby-Brown 定律^[26]的现象被认为是粒子尺寸太小的缘故。MCINTYRE 等^[27]通过引入参数 P_s 预测了双光束条件下共格小粒子的衬度行为。

参数 P_s 定义为: $P_s = g|\varepsilon|r_0^3\xi_g^{-2}$ 。其中, ε 为错配应变,

r_0 为粒子的半径, ξ 为消光距离, g 为操作衍射矢量。从公式中可以看出, 粒子的大小强烈地影响所观察的衬度类型。共格粒子的衬度随 P_s 的变化可从亮/暗的 lobe 衬度和暗的点状衬度($P_s < 0.2$)变为暗/暗的 lobe 衬度($P_s > 0.2$)。粒子的形貌也以近似球体居多, 还有一些呈针状或片状(箭头 P4 所指)。图 1(d)中的 $[110]_{\text{Cu}}$ 晶带轴选区电子衍射谱中也没有明显的来自析出相的衍射斑点存在, 而铜基体的衍射斑点同样有拉长的迹象。上述实验事实意味着, 在此时效条件下 GP 区已经形成, 并且它具有和基体相同的晶体结构和晶胞参数。为了和下文中的 GP 区(II) 相区别, 将之称为 GP

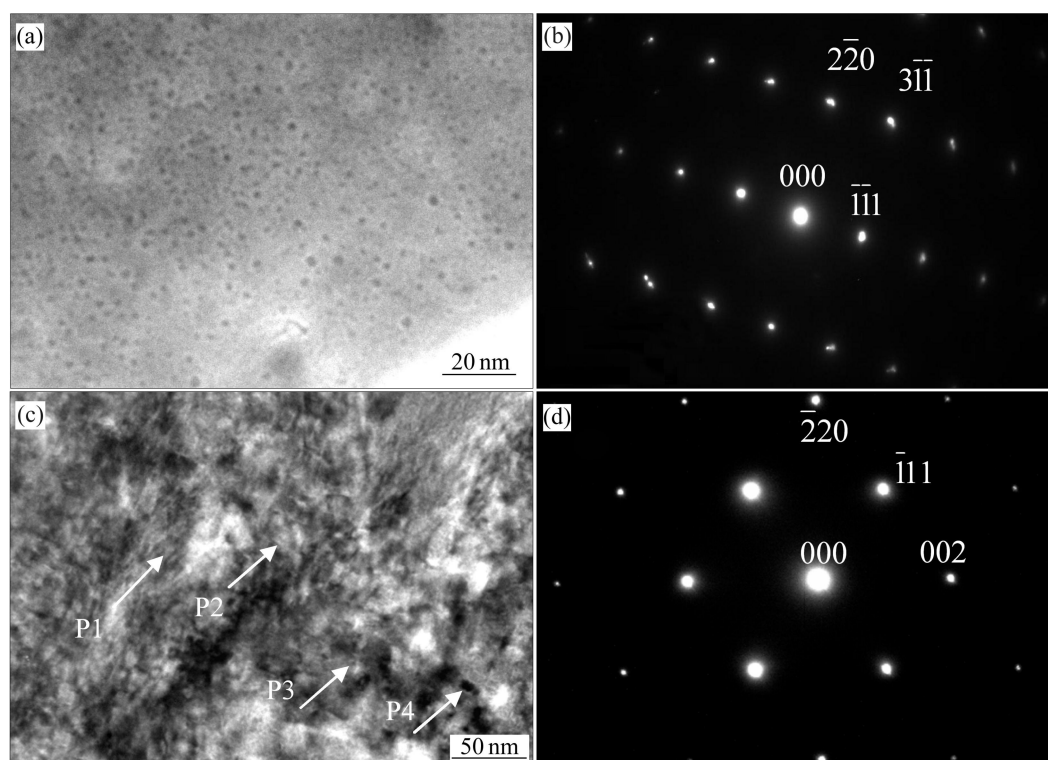


图 1 450 °C、5 min 时效的合金样品的 TEM 像及选区电子衍射花样

Fig. 1 TEM micrographs and corresponding selected area electron diffraction (SAED) patterns of specimen aged at 450 °C for 5 min: (a) GP zone (I); (b) SAED pattern of (a) with zone axis $[112]_{\text{Cu}}$; (c) GP zone (I); (d) SAED pattern of (c) with zone axis $[110]_{\text{Cu}}$

区(I)。

合金 450 °C、8 h 时效态的显微组织如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,随着时效时间的延长,粒子长大的趋势并不明显,片状粒子的数量有所增多。图 2(a)的 $[011]_{\text{Cu}}$ 选区电子衍射花样出现有序 FCC 相的衍射斑点,并且在透射斑和 FCC 衍射斑的中间位置出现超点阵衍射斑点(见图 2(b)中箭头所指),暗示溶质原子在析出相粒子的 $\{220\}$ 晶面的偏聚。基体和析出相之间的位向关系为立方-立方关系。从图 2(b)还可以看出,析出相的各衍射斑点有各自不同方向的拉长现象。这来自于有序 FCC 析出相针状变体的几何尺寸效应,这种现象在 Cu-Ni-Sn 合金^[28]和 Cu-Ti 合金中经常见到^[29]。而基体中各斑点的拉长来自于溶质的偏聚。为了更清楚地显示衍射斑点花样,图 2(c)画出基体和析出相衍射斑点花样的示意图。这种有序 FCC 相的晶胞参数比铜基体的稍大,经测算它的晶格常数 a 为 0.408 5 nm,和文献[10, 30]中的 FCC 的 Cr 纳米团簇的晶格常数($a=0.413$ nm)非常一致。在此称之为 GP 区(II),即有序 FCC 富 Cr 相。

在同一薄膜样品中,我们也观察到另一种不同位向关系的片状粒子(见图 2(d)。同有序 FCC 富 Cr 相相

比,这种析出相稍微粗大,它可能是过饱和固溶体脱溶过程中高级阶段的产物。其相应的 $[112]_{\text{Cu}}$ 选区电子衍射图谱显示于图 2(e)。 $(100)_{\text{p}}$ 和相应位置的超点阵衍射斑的存在表明这种析出相具有 B2 (CsCl 型)有序结构。以 B2 结构标定的结果见图 2(f)。此有序 BCC 析出相的晶胞参数 a 经测算为 0.280 0 nm,与文献[1]中的 BCC 纯 Cr($a=0.288$ 5 nm)非常接近。因此,认为这种析出相是富 Cr 的有序 BCC 相。其和基体之间的位向关系为 N-W: $(\bar{1}10)_{\text{p}} // (\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Cu}}$, $(001)_{\text{p}} // (1\bar{1}0)_{\text{Cu}}$, $[110]_{\text{p}} // [112]_{\text{Cu}}$ 。

在此位向关系中,基体与析出相之间的最密排面如 $\{111\}_{\text{Cu}}$ 和 $\{110\}_{\text{p}}$ 是相互平行的,而且有序 BCC 相的面间距 d_{110} 几乎和基体的 d_{111} 完全一样。由于在此衍射图谱中难以区分,以 BCC 纯 Cr 相 $d_{110}=0.204$ nm 和 FCC 纯 Cu 相 $d_{111}=0.209$ nm 计算,二者之间的错配度 δ 只有 2.3%。因此,二者之间形成的共格界面可以大大降低系统的总自由能。但 $\{220\}_{\text{Cu}}$ 和 $\{002\}_{\text{p}}$ 之间的错配度 δ 经测量(铜基体的 $d_{110}=0.119$ 6 nm,有序 BCC 富 Cr 相的 $d_{002}=0.139$ 6 nm)达到 15.4%,属于半共格界面。因此,基体与此富 Cr 相之间只能形成共格-半共格界面。

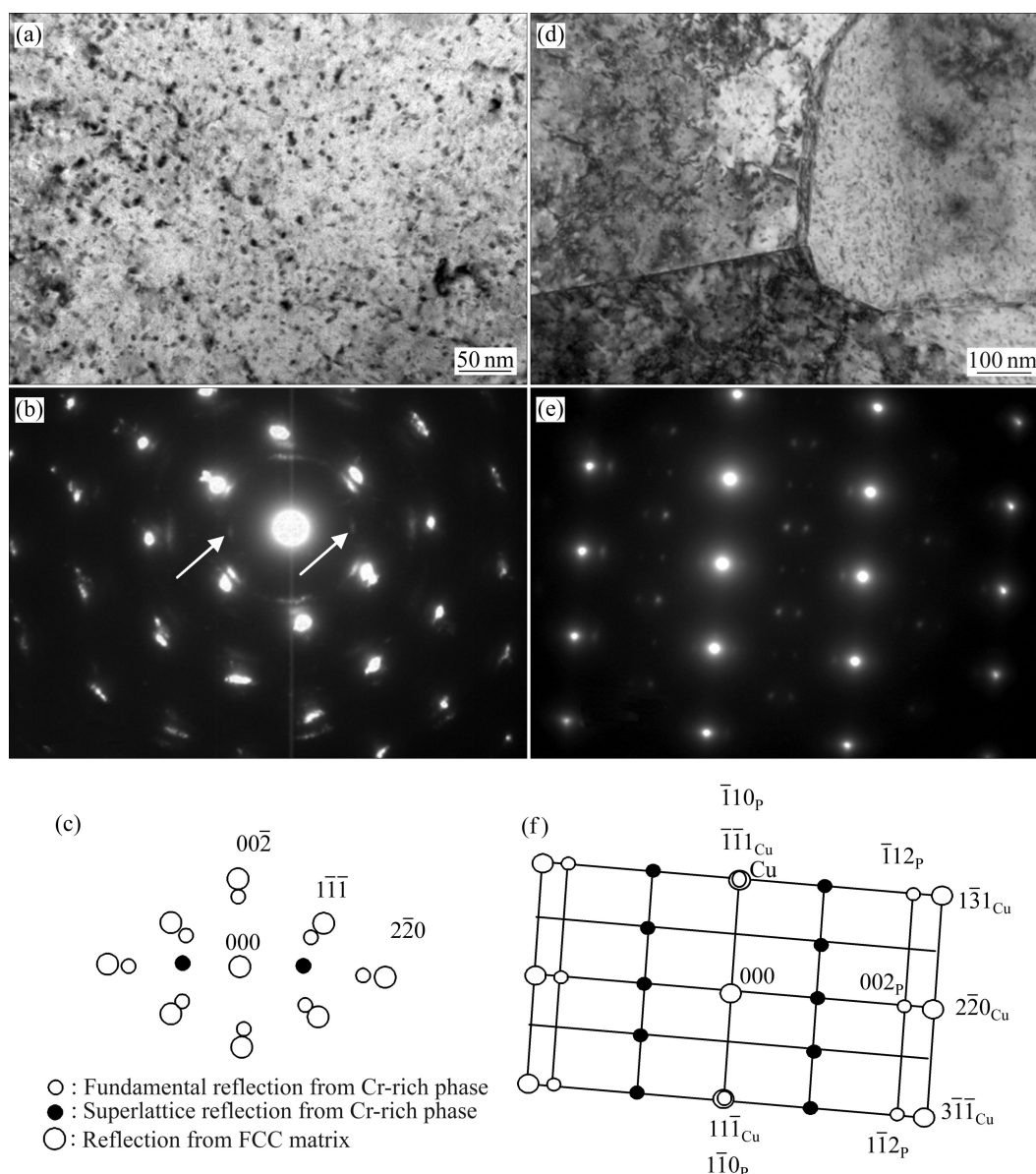


图 2 450 °C、8 h 时效的合金样品 TEM 像及选区电子衍射花样

Fig. 2 TEM images of specimen aged at 450 °C for 8 h and corresponding SAED patterns: (a) Bright field (BF) micrograph of precipitates; (b) SAED pattern from (a) with zone axis of $[011]_{\text{Cu}}$; (d) BF micrograph of coarser plate-like precipitates near grain boundary; (e) SAED pattern from (d) with zone axis of $[112]_{\text{Cu}}$; (c), (f) Position of fundamental and superlattice reflections from Cr-rich phase and FCC matrix reflection in (b) and (e), respectively

TANG 等^[22]认为这种有序相具有 Heusler 结构。此 Heusler 相的成分可能为 $\text{CrCu}_2(\text{Zr, Mg})$ ，它的单胞很大，是一种面心立方点阵，单胞由 8 个 Cu 原子、4 个 Cr 原子和 4 个 Zr 原子(或镁原子)组成。此单胞又由 8 个 BCC 亚胞构成，每个亚胞的中心位置被 Cu 原子占据，亚胞的角顶位置交替被 Cr 原子和 Zr 原子(或 Mg 原子)占据。其亚胞的电子衍射谱如图 2(f)所示。BATRA 等^[2-3]则认为此析出相为 B2(CsCl 型)有序结构。本文作者认为考虑到以上所述的 Heusler 相的各

原子的占位情况，二者的观点并不矛盾。但值得注意的是，B2 结构中并不存在图 2(f)中的 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$ 及对等位置的超点阵斑点。所以，这种析出相更可能是一种 Heusler 相，关于这一结构还有待进一步证实。

即使在 450 °C、8 h 的条件下，仍然可以观察到 GP 区(II)的存在。图 3 所示为 $[110]_{\text{Cu}}$ 晶带轴的高分辨像。从图 3 中可以发现，GP 区的衬度较暗，呈球形，尺寸只有 1~2 nm。从图中方框的选区电子衍射花样中

可以看到, 这些 GP 区的 FFT 电子衍射花样(见图 3(a)中的插图)和图 2(b)完全一样, 可以判断它同样具有有序 FCC 结构, 且具有立方-立方位向关系。通过 FFT、滤波、反傅里叶变换(FFT inverse)处理后得到的晶格条纹像如图 3(b)所示。从图 3(b)中可以看出, GP 区的 {111} 面、{200} 面和基体的完全平行且共格, 图 3(c)和图 3(e)更证明了这点。图 3(d)中 GP 区的 {220} 面和基体的 {220} 面平行, 但存在错配位错(图中以 $\perp$ 表示)。以上事实表明, 即使析出相开始进入粗化阶段, GP 区的形核仍在进行。

根据以上实验观察, 合金在 450 °C 时效时脱溶析出顺序可总结为过饱和固溶体中溶质偏聚、FCC 富 Cr 的 GP 区(I)的形成、有序 FCC 富 Cr 的 GP 区(II)的形成和有序 BCC(Heusler 结构)的富 Cr 相的形成。这 4 个阶段相互叠加, 难以清晰地分割。伴随整个析出过程, 粒子的相貌从小球体向针状、片状转变。析出相与基体的界面由完全共格界面向共格-半共格界面转变, 位向关系由立方-立方关系向 N-W 关系转变。

3 讨论

共格界面和有序化在 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的时效析出进程中起到了非常重要的作用。首先, 在时效析出的初期阶段, GP 区(I)和 GP 区(II)均与基体形成完全共格的界面。低温时效过程中, 虽然这些 GP 区的脱溶驱动力要比平衡相的小, 但是形核势垒也更小。根据文献[31]的报道, Cu-Cr-Zr-Mg 合金中基体与富 Cr 的 GP 区之间的界面能为 $\gamma=86 \text{ mJ/m}^2$, 而 $\text{Cr}_{\text{BCC}}/\text{Cu}_{\text{FCC}}$ 之间的界面能高达 625 mJ/m^2 [32]。在不考虑 FCC 富 Cr 相与 BCC 纯 Cr 相的成分差异及弹性应变能差异的情况下, 按照经典形核理论计算(见式(1)),

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_n + \Delta G_{el})^2} \quad (1)$$

式中: ΔG^* 为形核势垒; ΔG_n 为形核驱动力; ΔG_{el} 为共格界面的弹性应变能(由于太小, 此处可忽略不计)。

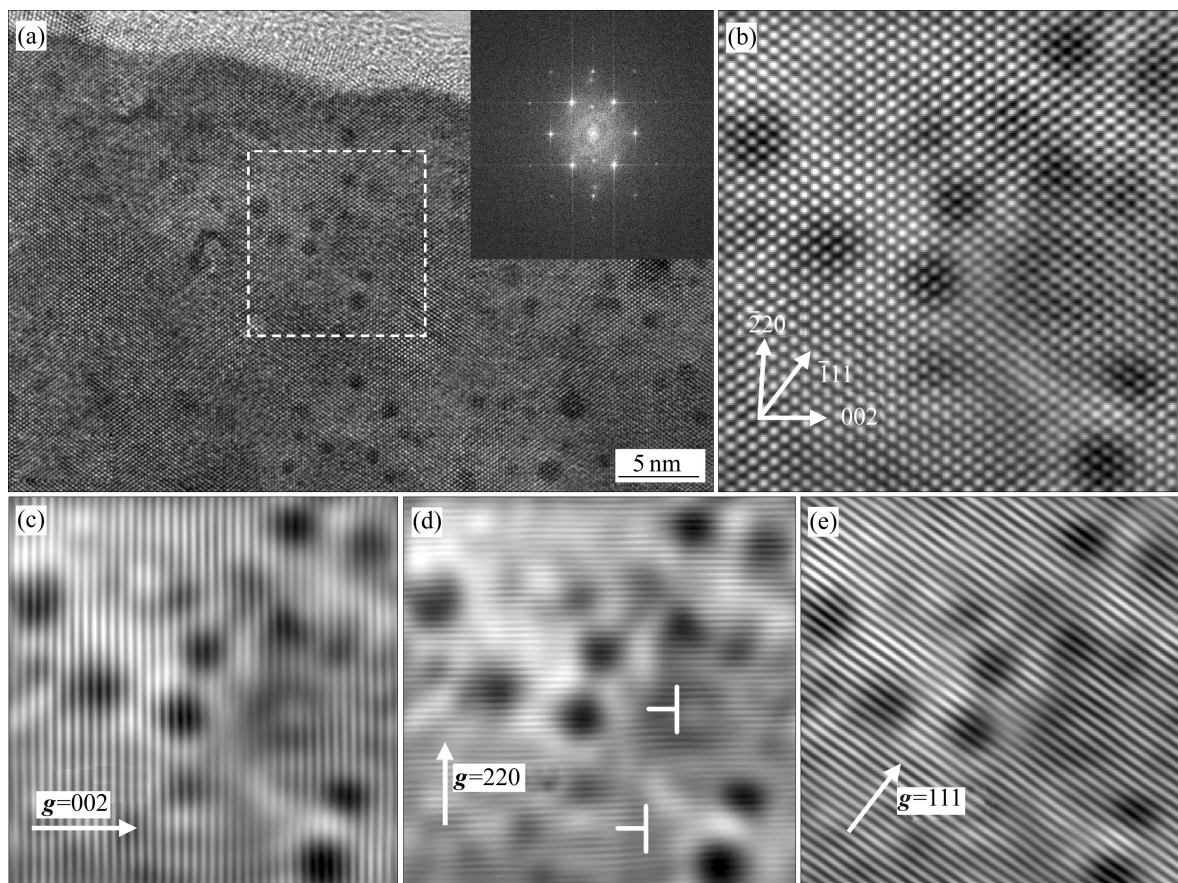


图 3 450 °C、8 h 时效的合金样品高分辨像、快速傅里叶变换花样及反傅里叶变换花样

Fig. 3 HRTEM image(a), enlarged FFT image(b) and inverse FFT images((c), (d), (e)) of specimen aged at 450 °C for 8 h (Pattern in inset of Fig.(a) is obtained by FFT)

前者的形核势垒 ΔG^* (约 3×10^{-22} J) 比后者的 (约 4×10^{-20} J) 要小两个数量级。这意味着 FCC 富 Cr 相比非共格的 BCC 纯 Cr 相的形核更为容易。因此, 本合金中虽然同时观察到了 FCC 的析出相和 BCC 的析出相, 但共格的 FCC 析出相比共格-半共格的 BCC 相更早出现。另外, 由于 Cr 与 Cu 的原子半径仅相差 0.78% ($r_{\text{Cr}} = 0.127$ nm, $r_{\text{Cu}} = 0.128$ nm), 因此, 本合金中形成的 GP 区多以球状形式存在, 由于形成球状区时的总界面能最小, 从而也使形核势垒最小。故在本合金的低温时效时, GP 区是首先形成的脱溶物。

其次, 有序化过程不同于一般的沉淀析出。有序化仅仅涉及单胞内局部原子的调整, 其在动力学上比长程扩散的沉淀析出速度更快。因此它可以加速沉淀析出的进程和富 Cr 相由 FCC $\rightarrow$ BCC 的转变速度。另一方面, 有序化使得有序 FCC 富 Cr 相的 d_{220} 扩大至有序 BCC 富 Cr 相的 d_{200} , 这也有利于 BCC 析出相的形成, 并可促进 N-W 位向关系的形成。

4 结论

1) Cu-Cr-Zr-Mg 合金在 450 °C 早期时效阶段的析出贯序为过饱和固溶体 $\rightarrow$ GP zone (I) (FCC 富 Cr 相) $\rightarrow$ GP zone (II) (有序 FCC 富 Cr 相) $\rightarrow$ 有序 BCC 富 Cr 相 (Heusler 结构)。

2) 伴随析出过程, 析出相和基体的界面由完全共格界面向共格-半共格界面转变, 位向关系由立方-立方方向 N-W 位向关系转变, 共格界面的形成有利于 FCC 富 Cr 相的形成。

3) 发生在析出过程中的有序化加速了沉淀析出的进程, 并有利于 BCC 析出相及 N-W 位向关系的形成。

感谢:

感谢南昌大学材料学院的汤斌兵博士, 作者在同他的交流过程中受益良多; 感谢中南大学材料学院的雷前博士、夏成东博士在 TEM 样品制备、资料收集等方面提供的帮助; 感谢中国科技大学工程与材料试验中心的龚明教授在 TEM 实验时提供的便利。

REFERENCES

[1] HOLZWARTH U, STAMM H. The precipitation behaviour of ITER-grade Cu-Cr-Zr alloy after simulating the thermal cycle of

hot isostatic pressing[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 279: 31-45.

[2] BATRA I S, DEY G K, KULKARNI U D, BANERJEE S. Microstructure and properties of a Cu-Cr-Zr alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 299: 91-100.

[3] BATRA I S, DEY G K, KULKARNI U D, BANERJEE S. Precipitation in a Cu-Cr-Zr alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 356: 32-36.

[4] KALININ G, BARABASH V, CARELLA A, DIETA J, IOKI K, MATERA R, SANRORO R T, TIVEYR, The ITER home teams. assessment and selection of materials for ITER in vessel components[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 283/287: 10-19.

[5] 刘平, 康布熙, 曹兴国, 黄金亮, 顾海澄. 快速凝固 Cu-Cr 合金时效析出的共格强化效应[J]. 金属学报, 1999, 35: 561-564.

LIU Ping, KANG Bu-xi, CAO Xing-guo, HUANG Jin-liang, GU Hai-cheng. Coherent strengthening of aging precipitation in rapidly solidified Cu-Cr alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35: 561-564.

[6] 慕思国, 曹兴民, 汤玉琼, 向朝建, 杨春秀, 郭富安, 唐谟堂. 时效态 Cu-Cr-Zr-Mg-RE 合金的组织 and 性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(7): 1112-1118.

MU Si-guo, CAO Xing-min, TANG Yu-qiong, XIANG Chao-jian, YANG Chun-xiu, GUO Fu-an, TANG Mo-tang. Microstructure and properties of aging Cu-Cr-Zr-Mg-RE alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(7): 1112-1118.

[7] 钟建伟, 周海涛, 赵仲恺, 李庆波, 周啸. 形变热处理对 Cu-Cr-Zr 合金时效组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(6): 1032-1038.

ZHONG Jian-wei, ZHOU Hai-tao, ZHAO Zhong-kai, LI Qing-bo, ZHOU Xiao. Effects of thermomechanical heat treatment processing on microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(6): 1032-1038.

[8] 董企铭, 苏娟华, 刘平, 李贺军, 康布熙. Cu-Cr-Zr-Mg 合金时效析出研究[J]. 材料热处理学报, 2004, 25: 38-41.

DONG Qi-ming, SU Juan-hua, LIU Ping, LI He-jun, KANG Bu-xi. Age precipitation of Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. Transaction Materials and Heat Treatment, 2004, 25: 38-41.

[9] POBLANO-SALAS C A. The effect of cobalt additions on the mechanical and electrical properties of Cu-Cr-Zr melt-spun ribbons[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 491: 309-314.

[10] XIA C D, ZHANG W, KANG Z, JIA Y L, WU Y F, ZHANG R, XU G Y, WANG M P. High strength and high electrical conductivity Cu-Cr system alloys manufactured by hot rolling-quenching process and thermomechanical treatments[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 532: 295-301.

- [11] LIU Q, ZHANG X, ZHANG X, GE Y, WANG J, CUI J Z. Effect of processing and heat treatment on behavior of Cu-Cr-Zr alloys to railway contact wire[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2006, 37: 3233–3238.
- [12] XIA C D, JIA Y L, ZHANG W, ZHANG K, DONG Q Y, XU G Y, WANG M P. Study of deformation and aging behaviors of a hot rolled-quenched Cu-Cr-Zr-Mg-Si alloy during thermo-mechanical treatments[J]. *Materials and Design*, 2012, 39: 404–409.
- [13] KNIGHTS R W, WILKES P. Precipitation of chromium in copper and copper-nickel base alloys[J]. *Metallurgical Transaction*, 1973, 4: 2389–2393.
- [14] RDZAWSKI Z, STOBRAWA J. Structure of coherent chromium precipitates in aged copper alloys[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1986, 20: 341–344.
- [15] KAMIJO T, FURUKAWA T, WATANABE M. Homogeneous nucleation of coherent precipitation in copper-chromium alloys[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1988, 36: 1763–1769.
- [16] WEATHERLY G C, HUMBLE P, BORLAND D. Precipitation in a Cu-0.55 wt% Cr alloy[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1979, 27: 1815–1828.
- [17] KOMEN Y, REZEK J. Precipitation at coherency loss in Cu-0.35 wt pct Cr[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1975, 6: 549–51.
- [18] FUJI T, NAKAZAWA H, KATO M, DAHMEN U. Crystallography and morphology of nanosized Cr particles in a Cu-0.2% Cr alloy[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48: 1033–1045.
- [19] FERNIE H, NAIRN J, ATRENS A. Precipitation hardening of Cu-Fe-Cr alloys. part I: Mechanical and electrical properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36: 2721–2741.
- [20] SU J, LIU P, LI H, REN F, DONG Q. Phase transformation in Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 4963–4966.
- [21] 姜 锋, 陈小波, 陈 蒙, 蒋 龙, 向周丹, 王 炜. 高强高导 Cu-Cr-Zr 系合金纳米析出相及其作用机理的研究进展[J]. *材料导报*, 2009, 23(1): 72–76.
- JIANG Feng, CHEN Xiao-bo, CHEN Meng, JIANG Long, XIANG Zhou-dan, WANG Wei. Research progress in nano-sized precipitation and phase mechanism of High-strength and High-conductivity Cu-Cr-Zr alloy[J]. *Materials Review*, 2009, 23(1): 72–76.
- [22] TANG N Y, TAPLIN D M, DUNLOP G L. Precipitation and aging in high-conductivity Cu-Cr alloys with additions of zirconium and magnesium[J]. *Materials Science and Technology*, 1985, 1: 270–275.
- [23] HUANG F X, MA J S, NING H L, GENG Z T, LU C, GUO SM, YU X T, WANG T, LI H, LOU H F. Analysis of phases in a Cu-Cr-Zr alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48: 97–102.
- [24] LI H Q, XIE S S, MI X J, WU P Y. Phase and microstructure analysis of Cu-Cr-Zr alloys[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2007, 23: 795–800.
- [25] WATANABE C, MONZEN R, TAZAKI K. Mechanical properties of Cu-Cr system alloys with and without Zr and Ag[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43: 813–819.
- [26] ASHBY M F, BROWN L M. Diffraction contrast from spherically symmetrical coherency strains[J]. *Philosophical Magazine*, 1963, 8: 1083–1103.
- [27] MCINTYRE K G, BROWN L M. Anomalous images in electron microscopy[J]. *Journal de Physique (Orsay) Colloques*, 1966, 27: 178–182.
- [28] ZHAO J C, NOTIS M R. Spinodal decomposition, ordering transformation and discontinuous precipitation in a Cu-15Ni-8Sn alloy[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46: 4203–4218.
- [29] BATRA I S, DEY G K, KULKARNI U D, BANERJEE S. On the sequence of clustering and ordering in a meltspun Cu-Ti alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 360: 220–227.
- [30] HUH S H, KIM H K, PARK J W, LEE G H. Critical cluster size of metallic Cr and Mo nanoclusters[J]. *Physical Review B*, 2000, 62: 2937–2943.
- [31] CHBIHI A, SAUVAGE X, BLAVETTE D. Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60: 4575–4585.
- [32] AGUILAR C, MARTINEZ V, PALACIOS J M, ORDONEZ S, PAVEZ O. A thermodynamic approach to energy storage on mechanical alloying of the Cu-Cr system[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 7: 213–216.

(编辑 李艳红)