

形变 Cu-15Cr-Ce 原位复合材料的组织和性能

李文有¹, 李亚明¹, 李文生², 孔祥波¹, 王 华¹

(1. 酒泉职业技术学院 化学工程系, 酒泉 735000;
2. 兰州理工大学 有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050)

摘 要: 采用熔铸-中间热处理-形变工艺制备形变 Cu-15Cr 及 Cu-15Cr-0.05Ce 原位复合材料。利用光学显微镜、扫描电镜、液晶电子拉力试验机以及往复摩擦磨损试验机研究 Cu-15Cr 及 Cu-15Cr-0.05Ce 合金的微观组织、力学性能、导电性能和摩擦磨损性能。结果表明: 微量 Ce 的加入使 Cu-15Cr 合金铸态组织枝晶臂直径减小, 在相同应变下形成的纤维更加细小均匀, 材料的强度显著提高, 导电率略有上升, 摩擦磨损性能大幅提高。

关键词: Cu-Cr 合金; Ce; 微观组织; 力学性能; 导电性; 摩擦; 磨损

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

Microstructure and properties of deformed Cu-15Cr-Ce in-situ composites

LI Wen-you¹, LI Ya-ming¹, LI Wen-sheng², KONG Xiang-bo¹, WANG Hua¹

(1. Department of Chemical Engineering, Jiuquan Vocational and Technical College, Jiuquan 735000, China;
2. State Key Laboratory of Advanced Nonferrous Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Cu-15Cr and Cu-15Cr-0.05Ce in-situ composites were prepared by the cast, thermo-mechanical treatment process. The microstructure, mechanical properties, conductivity and friction and wear performance of the in-situ composites were investigated by optical microscope, scanning electronic microscope, tensile-testing machine and pin-on-bar reciprocating device. The results indicate that the trace addition of Ce can refine the primary dendrites of Cu-15Cr alloy and deformed Cr fiber, which leads to a significant increase in strength and slight improvement in conductivity. At the same time, the Cu-15Cr-0.05Ce in-situ composite shows better friction and wear performance.

Key words: Cu-Cr alloy; Ce; microstructure; mechanical property; conductivity; friction; wear

长脉冲强磁场技术和高速电气化铁路的发展对磁场导体和电力接触线材料的性能提出新的要求, 不仅要求材料强度高、导电性和导热性优良, 而且要求材料耐磨性优良, 从而能承受更大的架线张力、洛伦兹力、更高的焦耳热以及更强的磨损作用。形变铜基原位复合材料是 20 世纪 70 年代末发展起来的一种新型导电材料, 具有超高的强度和良好的电导率匹配, 成为高强高导铜材料的研究热点和重点发展方向之一^[1-5]。

Cu-Cr 系合金以其相对低廉的价格, 以及良好的

综合性能, 在 Cu-Ag、Cu-Nb 和 Cu-Fe 等形变原位复合材料中脱颖而出, 成为最具竞争优势的高强高导材料之一^[6-7]。近年来, 科研工作者对 Cu-Cr 系合金开展了大量研究工作。贾淑果等^[8]研究发现, 在二元 Cu-10%Cr 合金中加入 0.1%Zr(质量分数), 可使铸态组织中初生 Cr 相更细小, 经形变中间热处理后, 在导电率下降较少的情况下强度大幅提高。HOLZWARTH 等^[9]在研究 Cu-Cr-Co 合金时发现, Co 的添加可以细化纤维间距。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51165021); 甘肃省杰出青年基金资助项目(1111RJDA013); 西部之光项目(01-0081)

收稿日期: 2013-10-28; **修订日期:** 2014-03-05

通信作者: 李文有, 教授, 博士; 电话: 0937-2689719; E-mail: 591146486@qq.com

RAABE 等^[10]制备的形变 Cu-11%Cr-0.07%Ag 原位复合材料的极限抗拉强度达到 820 MPa, 电导率达 62%(IACS)。BI 等^[11]研究表明, 少量第三组元 Ti 的加入使 Cu-Cr 合金中电导率增加至 75%(IACS), 强度获得大幅提高。虽然人们在 Cu-Cr 系原位复合材料组织性能方面已经做出了大量的研究, 但其研究主要集中在 Zr、Co、Ag 和 Ti 等几种元素作为第三组元添加上, 且仅考虑强度和导电性能, 而对稀土添加和耐磨性方面的研究报道较少。

本文作者在 Cu-Cr 形变原位复合材料中添加稀土 Ce 作为第三组元, 尽量减少其他组元的含量, 研究微量 Ce 元素和形变热处理的协同作用对 Cu-Cr 合金的显微组织、力学性能以及摩擦性能的影响, 旨在提高复合材料的综合性能并有效拓展材料使用范围, 为高强高导铜基材料的研究与开发奠定基础。

1 实验

实验用 Cu-Cr 和 Cu-Cr-Ce 合金在 ZG-25 型 25 kg 真空中频感应炉中熔炼而成。原材料采用纯度为 99.97% 的电解铜、99.1% 的铜铬中间合金和 99.94% 的铈, 合金的最终成分为 Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-0.05Ce, 在石墨模中浇铸成 d 36 mm 的合金铸锭。后续的形变及中间热处理工艺如下: 1) 在气氛保护炉中进行 940 °C、3 h 的固溶处理; 2) 在 850 °C 保温 10 min, 热轧后经表面去皮加工至 d 21.5 mm; 3) 在气氛保护炉中进行 940 °C、70 min 的固溶处理; 4) 室温冷轧至 d 10 mm; 5) 最后进行室温冷拔和中间热处理, 其工艺流程为 d 10 mm 试样→室温冷拔至 d 5 mm→550 °C、30 min 中间热处理→室温冷拔至 d 2 mm→550 °C、20 min 中间热处理→室温冷拔至 d 1 mm→650 °C、10 min 中间热处理→室温冷拔至 d 0.22 mm。经计算, d 2.92 mm、 d 1.07 mm、 d 0.39 mm 和 d 0.22 mm 试样的冷变形应变量 η 分别约为 4、6、8 和 9。冷变形应变量定义为 $\eta = \ln(A_0/A_f)$, 其中, A_0 是冷变形前试样原始截面积, A_f 是冷变形终了试样的截面积。

采用 EF3 型光学显微镜和 JSM-6700F 扫描电子显微镜分别分析试样的显微组织和磨痕形貌。试样的室温拉伸试验在 EMT2203-B 液晶电子拉力试验机上进行, 拉伸速率为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。由于试样直径较小, 采用全截面拉伸试样, 以抗拉强度作为材料强度的度量。导电率采用 D60k 数字金属导电率测量仪在室温下测定。利用 RFF-III 往复摩擦磨损试验机测定稀土 Ce 对 Cu-Cr 形变原位复合材料摩擦性能的影响, 上试

样为 Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-Ce 试样, 下试样为 HSn70-1 黄铜, 载荷为 200 N、线速度为 1500 mm/min, 干摩擦 3 h。采用 P/BRVU-187.5 型硬度计测量摩擦后表面硬度。

2 结果与讨论

2.1 Ce 加入对 Cu-15Cr 合金显微组织的影响

图 1(a)和 1(b)所示分别为 Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-0.05Ce 合金的铸态显微组织。由图 1 可知, 两种合金材料具有类似的铸态组织, Cu 基体上均匀分布着第二相 Cr 枝晶。从图 1(b)中可以看出, 添加微量 Ce 元素后, 枝晶尺寸发生了明显的变化。随着微量 Ce 元素的加入, 铸态合金的枝晶臂直径减小, 合金偏析降低, 组织更加均匀。这是由于 Ce 元素的原子半径(0.1820 nm)较大、电负性较低, 很容易与其他元素反应生成稳定的化合物, 这些化合物提高了合金的形核率; 而且微量的活性 Ce 离子还易吸附于晶核表面, 阻碍晶粒的长大, 从而使组织得到细化, 铸态合金的枝晶臂直径变小^[12]。此外, 稀土还可以增加液态金属的流动性, 减小凝固过程中的成分过冷, 降低成分偏析, 减弱枝晶生长的方向性, 从而使组织均匀化。

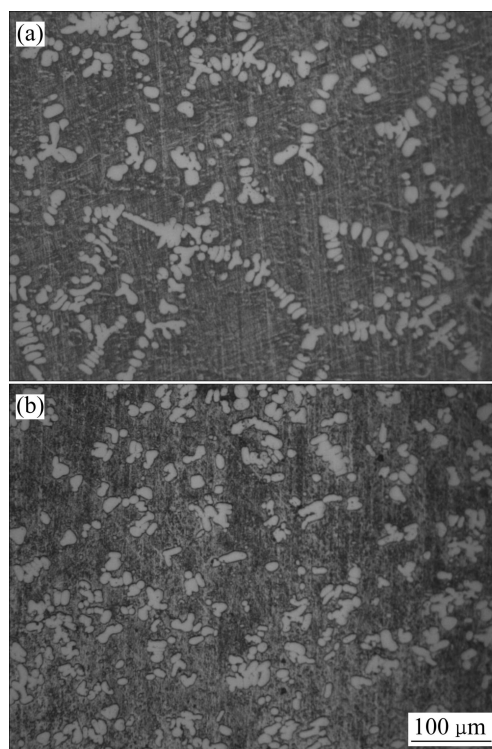


图1 铸态 Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-0.05Ce 合金的微观组织

Fig. 1 Microstructures of as-cast Cu-15Cr(a) and Cu-15Cr-0.05Ce(b) alloys

图 2(a)和(b)所示为 Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-0.05Ce 合金在 $\eta=4$ 条件下变形后的纵截面显微组织。由图 2 可见, 在纵截面上铸态无序分布的枝晶状组织逐渐转为沿线拉方向排列, 在相同的应变下 Cu-15Cr-0.05Ce 合金中的 Cr 枝晶变得更加细小均匀, 纤维增强相基本形成, 而 Cu-15Cr 合金中的第二相 Cr 多以破碎枝晶的颗粒状或枝晶一端先变形的蝌蚪状存在, 形变小且不均匀。主要原因是加入的 Ce 元素能浸润 Cr, 降低界面能, 使 Cr 容易形成细小的树枝状组织, 从而在塑性变形时更容易形成细小的 Cr 纤维组织^[13]。同时, 加入微量 Ce 能净化 Cu 晶粒组织以及析出的 Cr 相, 使 Cr 纤维不容易发生断裂。此外, 加入 Ce 元素能细化晶粒, 强化基体, 在合金后续的冷拔形变过程中, 使基体的加工硬化现象更加明显、流变应力提高更快, 从而使第二相 Cr 更早发生塑性形变。在其他应变下也观察到了类似现象, 即与形变 Cu-15Cr 原位复合材料相比, Cu-15Cr-0.05Ce 中的第二相 Cr 纤维更加细小均匀。

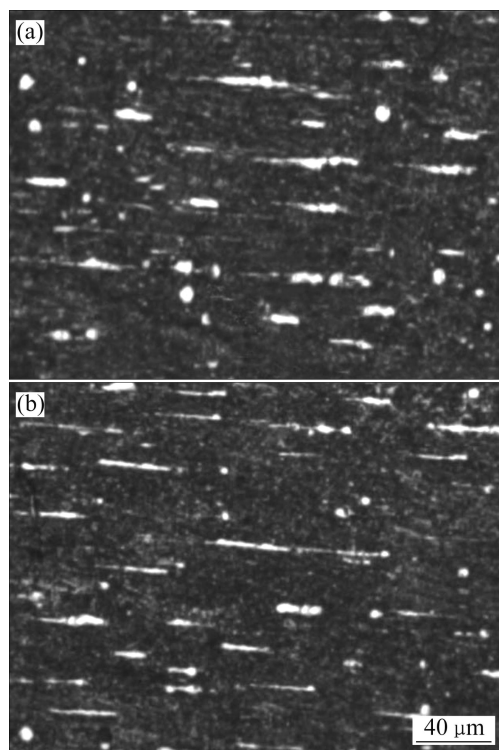


图 2 $\eta=4$ 条件下 Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-0.05Ce 合金变形后的显微组织

Fig. 2 Microstructures of deformed samples at $\eta=4$: (a) Longitudinal section of Cu-15Cr alloy; (b) Longitudinal section of Cu-15Cr-0.05Ce alloy

2.2 Ce 加入对 Cu-15Cr 合金抗拉强度的影响

图 3 所示为 Cu-15Cr 及 Cu-15Cr-0.05Ce 合金形变

后抗拉强度与冷变形应变量的关系曲线。由图 3 可见, 两种合金的抗拉强度均随应变增加而单调增加。原因是大应变后合金已转变为纤维增强复合材料, 其强度主要由形成的纤维状组织的粗细决定, 而随着应变量的增加, 纤维状组织变细、变小, 使材料的强度提高。同时从图 3 中发现, Cu-15Cr-0.05Ce 合金的抗拉强度在同一应变下较 Cu-15Cr 合金的高 50~15 MPa, 且随着应变量的不断增加, 两者之间的抗拉强度差值逐渐缩小。这主要是因为 Cu-15Cr-0.05Ce 合金铸态组织中的 Cr 相更细小均匀, 在随后的形变过程中先形成纤维增强相, 而随着应变量的进一步增大, Cu-15Cr 合金的纤维增强相才逐步形成。

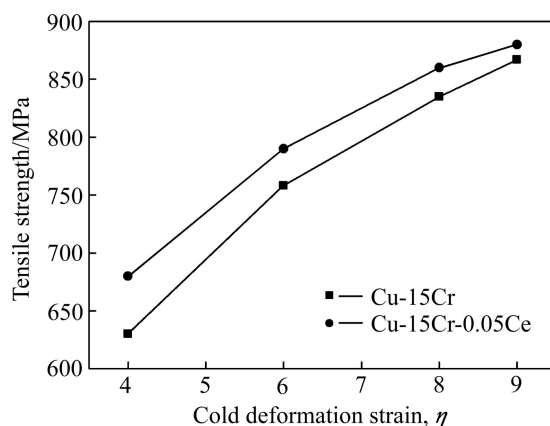


图 3 Cu-15Cr 及 Cu-15Cr-0.05Ce 合金形变后的抗拉强度与冷变形应变量的关系

Fig. 3 Relationship between tensile strength of deformed Cu-15Cr and Cu-15Cr-0.05Ce alloys and cold deformation strain

2.3 Ce 加入对 Cu-15Cr 合金导电率的影响

图 4 所示为 Cu-15Cr 及 Cu-15Cr-0.05Ce 合金形变后导电率与冷变形应变量的关系。由图 4 可见, Cu-15Cr-0.05Ce 合金的导电率在相同应变下比 Cu-15Cr 合金的导电率大 2%~5%(IACS)。研究表明, 形变 Cu-Cr 原位复合材料电阻率主要的差别来源于 Cu 基体, 而 Cu 基体的电阻率(ρ_M)由 4 种散射电阻率构成^[14]:

$$\rho_M = \rho_{\text{pho}} + \rho_{\text{dis}} + \rho_{\text{int}} + \rho_{\text{imp}} \quad (1)$$

式中: ρ_{pho} 为声子散射电阻率; ρ_{dis} 为位错散射电阻率; ρ_{int} 为界面散射电阻率; ρ_{imp} 为杂质散射电阻率。在应变 η 相同的情况下, 形变复合材料基体的声子散射电阻率和位错散射电阻率基本相同, 影响其电阻率的主要因素是杂质散射电阻率和形变界面散射电阻率。另外, 在相同的应变下, 材料中 Cu 基体和纤维

的界面情况基本类似, 由界面散射造成的电阻率差别可忽略不计。因此, 具有相同应变量的 Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-0.05Ce 合金材料电导率的差别主要是由 Cu 基体中固溶 Cr 和杂质引起的电子散射差异造成的。稀土 Ce 的活性很强, 能与许多易溶成分形成难溶稀土化合物, 阻止 Cu 基体杂质的进一步溶解, 从而使得形变 Cu-15Cr-0.05Ce 原位复合材料的杂质散射电阻率更低, 电导率更高。

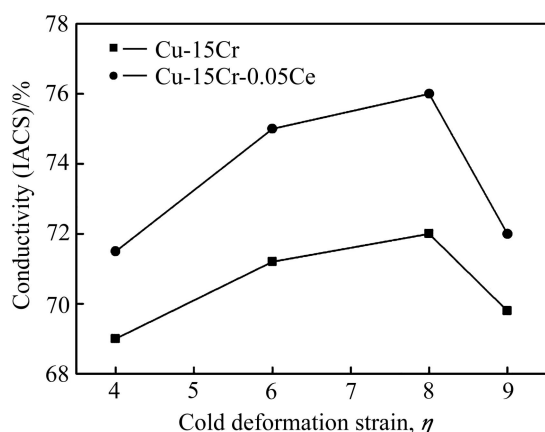


图 4 Cu-15Cr 及 Cu-15Cr-0.05Ce 合金形变后电导率与冷变形应变量的关系

Fig. 4 Relationship between conductivity of Cu-15Cr and Cu-15Cr-0.05Ce alloys and cold deformation strain

同时从图 4 中发现, 当应变变量 η 由 4 增加到 8 时, 形变 Cu-15Cr-0.05Ce 原位复合材料的电导率不断上升, 这可能是中间热处理降低了形变 Cu-15Cr-0.05Ce 原位复合材料的电阻率, 因为中间热处理可使 Cr 从 Cu 基体中析出而导致杂质散射电阻下降, 而且回复和再结晶可以降低界面散射电阻。而当应变变量从 8 增加到 9 时, 形变 Cu-15Cr-0.05Ce 原位复合材料的电导率不升反降。这是因为随着应变量的增加, 材料中的纤维状组织变细, 纤维间距减小, 同时基体位错密度增加, 从而使电子在材料传输过程中的界面散射电阻率增加, 材料的电导率随应变量的增加不断减小。形变 Cu-15Cr 原位复合材料的微观组织演变与 Cu-15Cr-0.05Ce 的相似, 因此, 电导率随应变量的变化趋势基本相同。

2.4 Ce 加入对 Cu-15Cr 合金摩擦磨损性能的影响

2.4.1 摩擦磨损基本性能

表 1 所列为 Cu-15Cr 及 Cu-15Cr-0.05Ce 合金在变形量 $\eta=4$ 、载荷 200 N 及干摩擦 3 h 下的摩擦性能。

从表 1 可以看出, 两种合金的摩擦因数相差不大,

但 Cu-15Cr-Ce 合金的磨损量和表面硬度明显优于 Cu-15Cr 合金的。

表 1 Cu-15Cr 及 Cu-15Cr-0.05Ce 合金在载荷 200 N、干摩擦 3 h 下的摩擦磨损性能

Table 1 Friction and wear performance of Cu-15Cr and Cu-15Cr-0.05Ce alloys in at load of 200 N under 3 h friction

Alloy	Friction factor	Wear volume loss/mm ³	Surface hardness, HRC
Cu-15Cr	0.34	4.38	22
Cu-15Cr-0.05Ce	0.33	3.19	28

2.4.2 摩擦磨损形貌及摩擦机理

图 5 所示为 Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-0.05Ce 合金在变形量 $\eta=4$ 、载荷 200 N、干摩擦 3 h 下的摩擦组织。由图 5 可见, 从 Cu-15Cr 原位复合材料的磨损表面可以看到沿着滑动方向存在着明显的犁沟, 边缘为舌状形貌, 磨损表面黏着大小不等的磨屑, 说明在摩擦力的作用下材料发生了塑性变形和剥落。图 5(b)所示为图 5(a)的局部放大图, 可以发现在磨痕较深的区域出现了层状脱落, 犁沟呈现很深剥落坑, 犁沟边缘有明显的塑性变形痕迹, 表现为严重的磨粒磨损和黏着磨损。图 5(c)所示为 Cu-15Cr-0.05Ce 合金摩擦磨损形貌的 SEM 像, Cu-15Cr-0.05Ce 合金的磨损形貌明显不同于 Cu-15Cr 合金的, 其表面犁沟相对细小且光滑, 但磨损形貌相对不均匀, 部分区域的磨痕较深、较宽, 呈层状分布, 有些地方为一条很浅的犁沟。图 5(d)所示为图 5(c)的局部放大图, 可以发现, 在磨痕较深较宽的区域出现了撕脱痕迹, 犁沟呈现阶梯状, 由窄变宽, 犁沟边缘有轻度的塑性变形痕迹, 表现为轻度的磨粒磨损、黏着磨损。其他应变变量下也观察到了类似现象, 即与形变 Cu-15Cr 原位复合材料相比, Cu-15Cr-0.05Ce 摩擦磨损性能更优。

综上所述, 在相同载荷条件下, Cu-15Cr-0.05Ce 合金比 Cu-15Cr 合金明显耐磨。这是由于 Ce 元素添加改善了 Cr 纤维组织, 使 Cr 纤维更细小、分布更均匀(见图 2(b)), 这些细小、分布均匀的 Cr 纤维能有效阻止金属基体与摩擦副之间的大面积“粘着”, 使基体粘着的可能性大大降低, 从而有效避免剥离的作用, 减少 Cu-15Cr-0.05Ce 的磨损量。同时细小、分布均匀 Cr 纤维强化作用更好, 在磨损过程中, 纤维可以有效地起到阻碍基体塑性变形、支撑和承载作用, 改变摩擦副与基体之间的接触特性, 从而减轻粘着磨损, 提高耐磨性能。此外, 稀土 Ce 加入对晶界起到强化作用^[15-16], 使晶界附近位错的产生砸锭效果, 位错移动

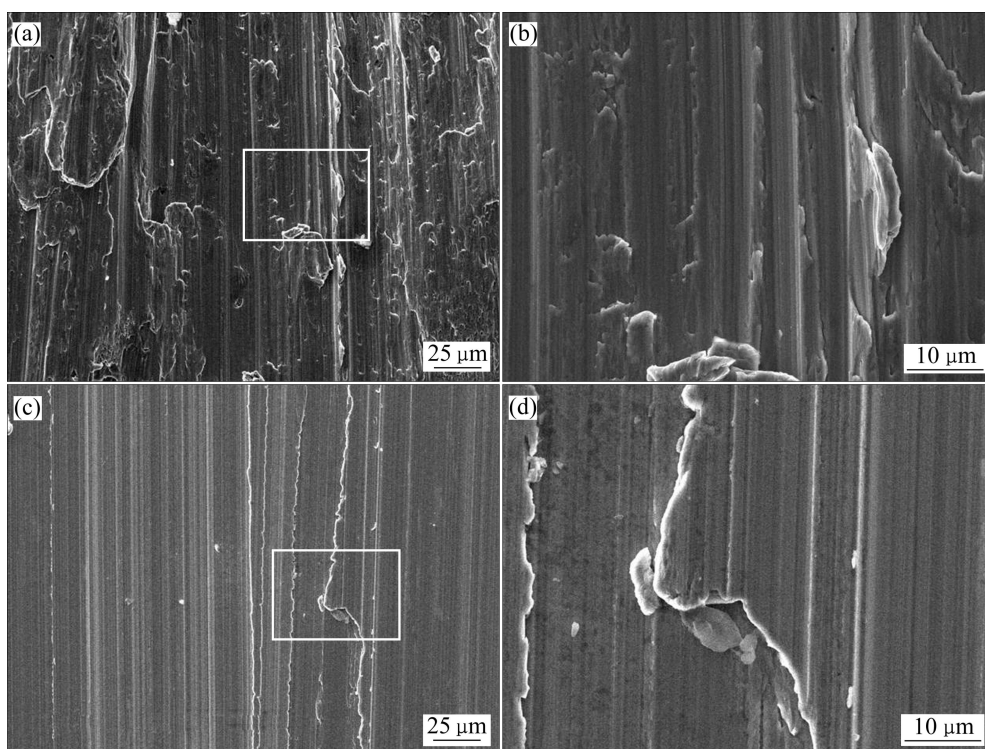


图5 变形量为 $\eta=4$ 及干摩擦条件下 Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-0.05Ce 合金的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of Cu-15Cr and Cu-15Cr-0.05Ce alloys at $\eta=4$ under friction: (a) Lower magnification of worn surface of Cu-15Cr alloy; (b) Higher magnification of worn surface of Cu-15Cr alloy; (c) Lower magnification of worn surface of Cu-15Cr-0.05Ce alloy; (d) Higher magnification of worn surface of Cu-15Cr-0.05Ce alloy

性减弱, 晶粒之间的滑移传递较难产生, 从而使裂纹扩展阻力增大, 磨损减小。

3 结论

1) 微量 Ce 的加入使 Cu-15Cr 合金铸态组织的枝晶臂直径减小; 相同应变下 Cu-15Cr-0.05Ce 合金中 Cr 枝晶形变更均匀、形成的纤维更加细小。

2) 相同应变下, 微量 Ce 合金化使 Cu-15Cr 合金的强度得到明显提高, 且材料的电导率也有不同程度的上升。

3) 微量 Ce 的加入使 Cu-15Cr 合金基体形成弥散分布的 Cr 纤维硬质相, 合金的硬度得到提高, 合金抵抗磨粒磨损和黏着磨损的能力增强。

REFERENCES

[1] DENG J Q, ZHANG X Q, SHANG S Z. Effect of Zr addition on the microstructure and properties of Cu-10Cr in situ composites[J]. Materials and Design, 2009, 30: 4444-4449.

[2] 毕莉明, 刘平, 陈小红, 刘新宽, 马凤仓, 李伟. 合金元素及中间退火对 Cu-Cr 系形变原位复合材料组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(5): 1085-1090.

BI Li-ming, LIU Ping, CHEN Xiao-hong, LIU Xin-kuan, MA Feng-cang, LI Wei. Effect of alloying elements and intermediate annealing on microstructure and properties of Cu-Cr deformation processed in situ composites[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(5): 1085-1090.

[3] 刘平. 超高强度铜基原位复合材料研究进展[J]. 金属热处理, 2008, 33(1): 72-77.

LIU Ping. Research progress on super-strength copper-based in-situ composites[J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 33(1): 72-77.

[4] 陈小红, 刘平, 田保红, 张毅, 贾淑果, 任凤章, 井晓天. 形变 Cu-Cr 原位复合材料中纤维相的热稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 328-333.

CHEN Xiao-hong, LIU Ping, TIAN Bao-hong, ZHANG Yi, JIA Shu-guo, REN Feng-zhang, JING Xiao-tian. Thermal stability of Cr filaments in Cu-Cr in-situ composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 328-333.

[5] HONG S I, HILL M A. Microstructural stability of Cu Nb microcomposite wires fabricated by the bundling and drawing process[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 281:

- 189–197.
- [6] 高海燕, 王 俊, 疏 达, 孙宝德. Cu-Fe-Ag 原位复合材料的组织和性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(6): 22–26.
GAO Hai-yan, WANG Jun, SHU Da, SONG Bao-de. Microstructure and properties of Cu-Fe-Ag in-situ composites[J]. Acta Mater Compos Sinica, 2006, 23(6): 22–26.
- [7] ZHANG L, MENG L. Evolution of microstructure and electrical resistivity of Cu-12wt.%Ag filamentary microcomposites with drawing deformation[J]. Scripta Materialia, 2005, 52: 1187–1191.
- [8] 贾淑果, 刘 平, 宋克兴, 陈讲彪, 陈小红, 田保红, 任凤章. Cu-Cr-Zr 原位复合材料的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(7): 1334–1338.
JIA Shu-guo, LIU Ping, SONG Ke-xing, CHEN Jiang-biao, CHEN Xiao-hong, TIAN Bao-hong, REN Feng-zhang. microstructures and properties of Cu-Cr-Zr in-situ composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(7): 1334–1338.
- [9] HOLZWARTH U, PISONI M, SCHOLZ R. On the recovery of the physical and mechanical properties of a CuCrZr alloy subjected to heat treatments simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 279(1): 19–30.
- [10] RAABE D, MIYAKE K, TAKAHARA H. Elevated temperature tensile properties and failure of a copper-chromium in situ composite[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 291: 186–191.
- [11] BI Li-ming, LIU Ping, CHEN Xiao-hong, LIU Xin-kuan, LI Wei, MA Feng-cang. Analysis of phase in Cu-15%Cr-0.24%Zr alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1342–1348.
- [12] VIDAL V, THILLY L, VANN P S, STUHR U, LECOUTURIER F, RENAULT P O, SWYGENHOVEN H V. Plasticity of nanostructured Cu-Nb-based wires: Strengthening mechanisms revealed by in situ deformation under neutrons[J]. Scripta Materialia, 2009, 60(3): 171–174.
- [13] RAABE D, GE J. Experimental study on the thermal stability of Cr filaments in a Cu-Cr-Ag in-situ composite[J]. Scripta Materialia, 2004, 51: 915–920.
- [14] CHEN Xiao-hong, LIU Ping, TIAN Bao-hong. Effects of micro-alloying on microstructure and mechanical properties of Cu-15Cr in-situ composites[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30: 44–48.
- [15] RAO R N, DAS S. Effect of SiC content and sliding speed on the wear behaviour of aluminium matrix composites[J]. Materials and Design, 2011, 32: 1066–1071.
- [16] YANG Guang-bin, CHAI Shan-tao, XIONG Xiu-juan, ZHANG Sheng-mao, YU Lai-gui, ZHANG Ping-yu. Preparation and tribological properties of surface modified Cu nanoparticles[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(12): 366–372.

(编辑 陈卫萍)