

文章编号: 1004-0609(2005)06-0935-05

熔体快淬 $\text{Cu}_{100-x}\text{Cr}_x$ 合金过饱和固溶体的时效分解及对电阻率的影响^①

周 轩¹, 孙占波¹, 王宥宏¹, 宋晓平¹, 朱蕊花²

(1. 西安交通大学 理学院, 西安 710049;

2. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 用熔体快淬法制备了 $\text{Cu}_{100-x}\text{Cr}_x$ ($x=2\sim 35$) 合金带。研究表明: 熔体快淬带的组织由 Cr 在 Cu 中的过饱和固溶体、富 Cr 溶质偏聚区、富 Cr 液相分解粒子组成; 含 Cr 量增加, 液相分解粒子体积分数增加, 电阻率提高; 过饱和固溶体在等温时效过程中短时间内 (10 min) 快速分解完毕, 合金带的电阻率大幅下降, 延长时效时间, 富 Cr 沉淀相尺寸长大缓慢; 时效温度升高, 富 Cr 沉淀的尺寸略有增大, 电阻率在 600 °C 时效达到最小值。

关键词: Cu-Cr 合金; 熔体快淬; 时效; 微观组织; 电阻率

中图分类号: TG 146.1; TG 144; TG 113.2

文献标识码: A

Separation of supersaturation solid solution and effects on resistivity in melt-spun $\text{Cu}_{100-x}\text{Cr}_x$ ribbons

ZHOU Xuan¹, SUN Zhan-bo¹, WANG You-hong¹, SONG Xiao-ping¹, ZHU Rui-hua²

(1. School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: $\text{Cu}_{100-x}\text{Cr}_x$ ($x=2\sim 35$) ribbons were prepared by melt spinning. The results reveal that the microstructures of the ribbons are consisted of supersaturation solid solution of Cr in Cu solution, Cr-riched segregation regions and Cr-riched liquid phase separation particles. The volume fractions of Cr-riched liquid phase separation particles and the resistivity of the ribbons increase with the increasing Cr contents. The supersaturation is solid solution separated rapidly in isothermal annealing within 10 min, resulting in the decline of resistivity. The Cr-riched precipitations grow slowly as the annealing time is prolonged, however they will grow up slightly when the ribbons are annealed at higher temperature. The least resistivity can be obtained when the ribbons are annealed at 600 °C.

Key words: Cu-Cr alloy; melt-spun; aging; microstructure; resistivity

含 Cr 量低于 5% 的 Cu-Cr 合金因其具备高强度、高导热和导电性能, 而成为一种重要的高强高导电率功能材料, 广泛用于制作电阻熔焊电极、白炽灯电阻丝、集成电路的框架等^[1-4]。为了提高 Cu-Cr 合金的强度, 直接和有效的办法是增加 Cr 量。但提高含 Cr 量必会降低合金的导电率。为解决这

个矛盾, 许多研究者力图通过细化富 Cr 相的方式, 在不增加 Cr 含量、保持电阻率最小增加幅度的同时, 提高合金的强度。其中最有效的办法是通过熔体快淬得到 Cr 在 Cu 中的过饱和固溶体, 配合以适当的工艺时效, 使纳米尺寸的富 Cr 粒子弥散析出^[3, 4]。研究表明, 当合金的含 Cr 量低于 1% 时,

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(503731066)

收稿日期: 2004-11-08; 修订日期: 2005-01-24

作者简介: 周 轩(1980-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 孙占波, 电话: 029-82663747; 传真: 029-83237910; E-mail: szb@mail.xjtu.edu.cn

与固溶态相比,这种方法确使电阻率增加不明显的同时,强度最大可提高近 2.6 倍^[5]。

Cu-Cr 是目前使用广泛、性能优良的触头材料。但与框架等材料不同,Cu-Cr 触头含有至少 20% 以上的 Cr,以满足高击穿电压、抗熔焊、抗烧蚀、高寿命的要求。研究表明,在富 Cu 和富 Cr 两相组成的 Cu-Cr 触头材料中,富 Cr 相的尺寸越小,触头的综合性能越好^[6-7]。但 Cu-Cr 是具有正溶解热的合金系列,正常的凝固组织中含有大尺寸富 Cr 枝晶,因而,传统的 Cu-Cr 触头常采用粉末冶金方法制备^[8-10]。但由于这种方法的局限性,也难以将 Cr 粒子尺寸细化到 1 μm 以下。本文作者的前期工作也曾首次利用熔体快淬法制备了含 Cr 2% ~ 25% (质量分数) 的 Cu-Cr 薄带。结果表明,尽管熔体快淬法只可以将 Cr 在 Cu 基体中的溶解度提高到 3% 左右^[11, 12],而当合金的含 Cr 量大于 5% 时,液相分解不可避免地在快淬时发生,但还是将富 Cr 粒子的尺寸细化到了 200 nm 以下^[12]。但时效后熔体快淬带的组织变化以及其电阻率影响的研究还未进行。相关的工作在 Cr 含量大于 15% 的 Cu-Cr 合金中也未见报导。

本文作者研究了含 Cr 量 2% ~ 35% 的 Cu-Cr 合金熔体快淬带时效过程中的微观组织和电阻率的变化规律。

1 实验

选用含 99.95% 的电解铜和含 99.9% 的铬制备合金。首先使用电弧熔炼法将原材料熔炼成成分均匀的合金铸锭。取约 10 g 的铸锭放入石英管中,使用高频感应电源将铸锭加热熔化并过热到需要温度后,采用单辊熔体快淬装置在 0.05 MPa 的氩气保护下制得 Cu-Cr 合金带,冷却辊转速 32 m/s。上述条件制得的薄带大约宽 3 mm、厚 25~40 μm 。将合金带在不同温度(400~900 $^{\circ}\text{C}$)的真空炉内时效不同时间。用 H-800 透射电子显微镜(TEM)分析薄带的微观组织,使用四探针法测定试样的电阻率。

2 实验结果

快淬态 Cu65Cr35 合金带为富 Cu 基体上镶嵌着尺寸介于 100~200 nm 的富 Cr 颗粒(箭头 A)的组织(图 1)。研究表明,第二相粒子来自于熔体快淬时的液相分解^[12]。图中还可发现组织中有类似

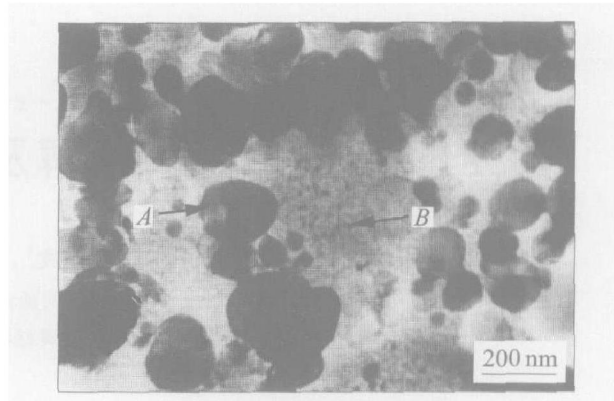


图 1 Cu65Cr35 熔体快淬合金带的微观组织

Fig. 1 Microstructure of melt-spun Cu65Cr35 ribbons
(Arrow A indicates Cr-rich particle from liquid phase separation; arrow B indicates Cr-rich particle from solid phase separation)

沉淀的图像(箭头 B)。分析显示,这是由于熔体快淬中的固相分解而形成的预沉淀。系列实验显示,当合金的含 Cr 量大于 5% 时,快淬凝固后液相分解的富 Cr 粒子尺寸没有明显变化,只是体积分数随含 Cr 量的增加而增加^[12]。

500 $^{\circ}\text{C}$ 时效 10 min 后,Cu95Cr5 合金薄带在透射电镜下观察不到微观组织较时效前有明显变化。时效 2 h 后,组织中可以观察到尺寸小于 30 nm 的富 Cr 沉淀相。当时效时间延长到 8 h 时,富 Cr 沉淀相的尺寸、体积分数没有明显变化,见图 2(a)。而即使在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下时效 15.5 h,Cu95Cr5 合金薄带中的富 Cr 沉淀相仍没有明显长大,见图 2(b)。随着时效温度的增加,沉淀相粒子的尺寸略有增加,但即使在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下时效,最大的沉淀相粒子的尺寸也仅增加到了约 40 nm,见图 3。

由图 2 可见,在 Cu-Cr 薄带样品中出现了花瓣状图像,见图 2(b)。根据电子衍射理论,它是沉淀粒子与基体保持共格引起的应变场衬度。这个结果与文献[5, 13]低 Cr 含量 CuCr 合金的结果相似。而当时效温度提高到 900 $^{\circ}\text{C}$ 后,TEM 下大于 40 nm 的沉淀中几乎观察不到花瓣型衬度,见图 3。这些结果表明,当沉淀相粒子尺寸小于 20 nm 时,至少部分富 Cr 沉淀粒子与富 Cu 基体保持共格,但当其长大到 30 nm 后,这种共格关系已大部分消失。

900 $^{\circ}\text{C}$ 时效 2 h 后,在 TEM 下除了观察到颗粒状沉淀外,又出现了类似于图 1 中的预沉淀图像,见图 3。另外,没有证据表明组织中的液相分解粒子明显长大。

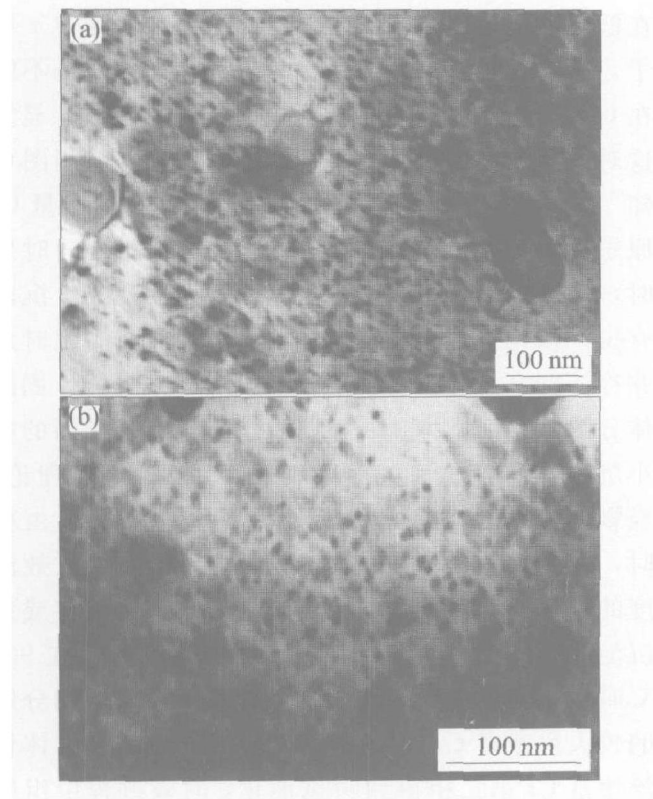


图 2 Cu₉₅Cr₅ 熔体快淬合金带 500 °C 时效不同时间后的微观组织

Fig. 2 Microstructures of melt-spun Cu₉₅Cr₅ ribbons annealed at 500 °C for different time (a) —8 h; (b) —15.5 h

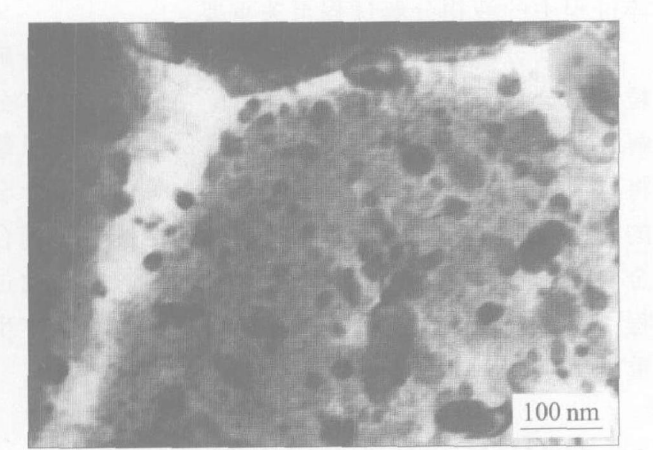


图 3 Cu₉₅Cr₅ 熔体快淬合金带 900 °C 时效 2 h 后的微观组织

Fig. 3 Microstructure of melt-spun Cu₉₅Cr₅ ribbons annealed at 900 °C for 2 h

普通熔炼铸造的 Cu₇₅Cr₂₅ 合金的电阻率约为 $3.57 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{[14]}$ 。熔体快淬明显地提高了 Cu-Cr 合金的电阻率, 见图 4。但快淬态的薄带时效后可使电阻率明显下降, 例如 Cu₉₅Cr₅ 合金带在 500 °C 下时效 10 min, 其电阻率从 22 下降到 $4.87 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 见图 4。然而当进一步延长时效时间, 其电阻率仅有很

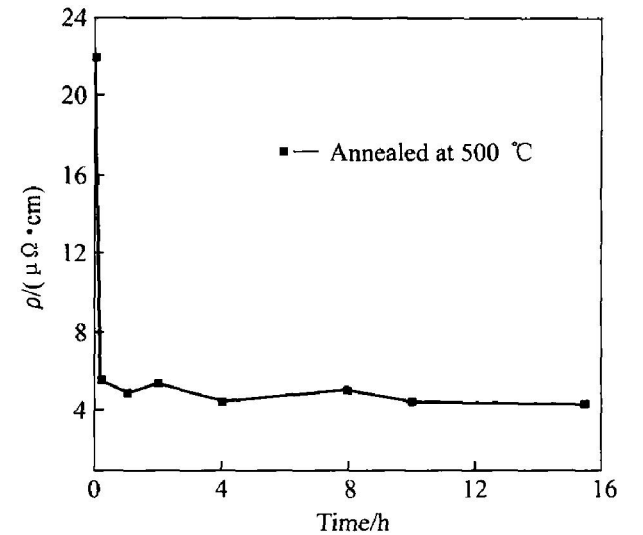


图 4 时效温度和时间对 Cu₉₅Cr₅ 熔体快淬带电阻率的影响

Fig. 4 Effects of annealing temperatures and durations on resistivity of melt-spun Cu₉₅Cr₂₅ ribbons

小的降低。例如, 当时效时间从 10 min 延长到 15.5 h, 其电阻率从 $4.87 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 仅降到 $4.42 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。随着 Cr 含量的提高, 相同处理条件下, 熔体快淬带的电阻率稍有增加, 见图 5。

实验结果表明, 500~ 900 °C 温度范围内时效, 即 600 °C 附近处理的试样的电阻率最小, 见图 6。对于 600 °C 时效 1 h 的合金带, 含 Cr 由 2% 增加到

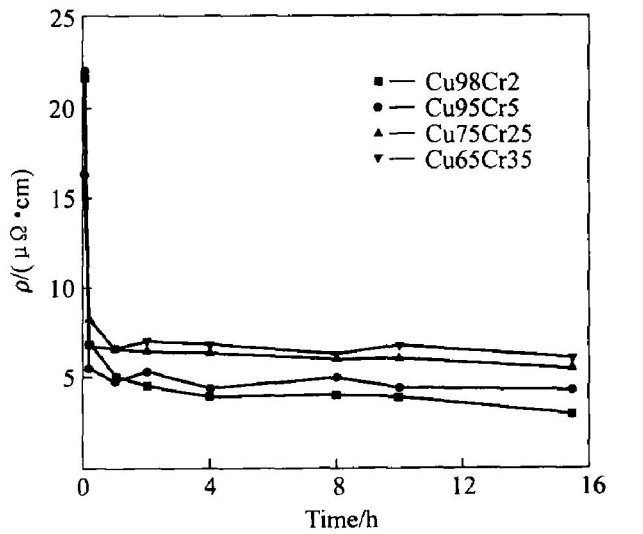


图 5 Cr 含量和时效时间对 Cu-Cr 合金熔体快淬带电阻率的影响, 时效温度为 500 °C

Fig. 5 Effects of Cr contents and annealing durations on resistivity of melt-spun Cu-Cr ribbons annealed at 500 °C

35%，电阻率增加了大约 $2.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，这就意味着增加 1% Cr 电阻率增加了大约 $0.08 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。富 Cr 第二相体积分数的增加导致了合金电阻率合理的提高。

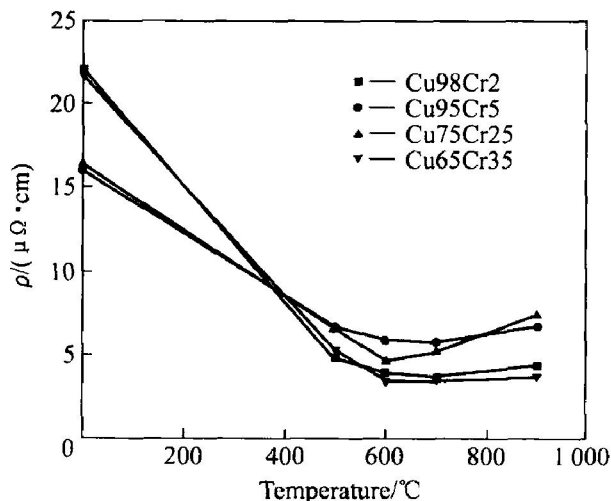


图 6 Cr 含量和时效温度对 Cu-Cr 合金熔体快淬带电阻率的影响(时效时间为 1 h)

Fig. 6 Effects of Cr contents and annealing temperatures on resistivity of melt-spun Cu-Cr ribbons annealed for 1 h

3 讨论

众所周知，合金化会使纯金属的电阻率增加，其中固溶体的增加幅度最大。熔体快淬得到了 Cr 在 Cu 中的过饱和固溶体^[12]，使其较熔炼铸造态电阻率明显增加。但 Cu、Cr 是具有大的正混合热的合金系列，大的相变驱动力促使过饱和固溶体在时效过程中快速分解。即使在时效初期，规则的沉淀相没有形成，但固溶体饱和度的下降也使电阻率迅速下降。在充分时效后，快淬带的电阻率位于标准范围之内，但较熔炼铸造态依然有所增加。其原因有二：一是熔体快淬使得富 Cu 基体的晶粒明显细化(图 1)，增加了基体晶体缺陷；二是细小分散的富 Cr 粒子较铸造态的粗大枝晶有更高的平均电阻率。复相合金的电阻率由两相的体积分数、第二相的尺寸以及缺陷密度决定。显然细化第二相需要以牺牲少许导电率为代价。

在富 Cr 相尺寸很小，富 Cu 与富 Cr 相可以保持共格关系以减少相界面能。但富 Cu 相具有 fcc 结构，富 Cr 相具有 bcc 结构，随粒子尺寸增加，总的相界面面积减小，相对总的共格畸变能增加，这种共格关系当粒子长大到一定尺寸时自然消失。Cu

和 Cr 之间有大的正混合热，根据 Cu-Cr 相图^[15]，在低于 600 °C 时，Cu 基体中几乎不能溶解 Cr 粒子，这导致过饱和固溶体分解后 Cr 原子几乎不能在 Cu 中扩散迁移，富 Cr 沉淀相粗化不明显。显然这对控制富 Cr 相的尺寸十分有利。但根据相图可知^[15]，高于 600 °C 时，Cu 基体中可以溶解少量 Cr 原子。因此合金带在较高温度(大于 600 °C)时效时，Cr 原子在 Cu 基体中的扩散导致了富 Cr 沉淀有少许粗化。基于同样的原因，合金带在高温时效并冷却到室温后，Cu 基体的固溶度大幅下降，固溶体分解，Cu 基固溶体中的 Cr 原子或形成了新的细小沉淀或形成了预沉淀区(图 3)。根据电阻理论，当颗粒的尺寸小于或等于导电电子的平均自由程时，复相材料的电阻率达最大值。因此随着时效温度的增加，时效后 Cu-Cr 合金带中的细小沉淀或预沉淀区增加，电阻率反而缓慢增加。但即使在 900 °C 时效，沉淀相尺寸仍然小于 40 nm，而液相分解的较大尺寸富 Cr 相没有明显长大的迹象。熔体快淬使富 Cr 第二相得到明显细化，时效过程中组织也十分稳定，这对于触头的综合性能是十分有利。

在 Cu-Cr 合金快淬带中，较大尺寸的富 Cr 粒子来自于液相分解。甚至合金带 900 °C 时效后，沉淀相的尺寸仍然小于液相分解粒子的尺寸，这说明为了细化熔体快淬合金带的微观组织，控制熔体快淬过程中的液相分解过程至关重要。

系列分析显示，不同成分的合金只是液相分解粒子的分数不同，没有发现富 Cu 过饱和固溶体分解方式和对电阻率影响的差别。这是由于快淬只能将富 Cu 基体中的含 Cr 量提高到 3%，因此当合金的含 Cr 量大于 5% 时，富 Cu 基体的性质不应随合金含 Cr 量的增加而变化。含 Cr 量也不应对时效过程中过饱和固溶体的分解和电阻率的变化趋势产生重大影响。

4 结论

1) Cu-Cr 合金熔体快淬带的微观组织由 Cr 在 Cu 中的过饱和固溶体、细小富 Cr 沉淀和熔体快淬过程中液相分解的富 Cr 粒子组成。

2) 当合金带在特定温度时效时，过饱和固溶体快速分解并形成富 Cr 沉淀。随时效时间的延长富 Cr 沉淀的长大不明显；而时效温度提高，粒子略有长大。微观组织中直径小于 15 nm 的共格沉淀相。

3) 特定温度时效时，短时效(10 min)即可使

合金带电阻率大幅下降。而继续增加时效时间电阻率变化不大。时效温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 合金带电阻率最小, 这与温度越高 Cr 在 Cu 中的溶解度越大有关。

REFERENCES

- [1] Slade P G. Advances in material development for high power vacuum interrupter contacts[J]. IEEE Trans on CPMT, 1994, 17(1): 96 - 106.
- [2] ZHAO Feng, XU Hui, YANG Zhi-mao, et al. Preparation of CuCr25 alloys through vacuum arc-smelting and their properties[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(1): 73 - 75.
- [3] XIE Ming, LIU Jian-liang, LU Xian-yong, et al. Investigation on the Cu-Cr-RE alloys by rapid solidification[J]. Mater Sci Eng A, 2001, A304 - 306: 529 - 533.
- [4] LIU Ping, KANG Bu-xi, CAO Xing-guo, et al. Coherent strengthening of aging precipitation in rapid solidified Cu-Cr alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(4): 723 - 727.
- [5] Liu P, Kang B X, Gu H C, et al. Strengthening mechanisms in a rapidly solidified and aged Cu-Cr alloy[J]. Journal of Material Science, 2000, 35: 1691 - 1694.
- [6] Ding B J, Yang Z M, Wang X T. Influence of microstructure on dielectric strength of CuCr contact materials in a vacuum[J]. IEEE Trans on CPMT, 1996, 19A(1): 76 - 81.
- [7] Muller R. Arc-melted CuCr alloys as contact materials for vacuum interrupters[J]. Siemens Forschu Entwickl, 1988, Ber Bd D17, 105.
- [8] 夏茅栗, 张济山, 张永安, 等. 大功率真空锻炼开关用 Cu-Cr 触头材料研究现状及发展[J]. 材料导报, 2002, 16(11): 4 - 7.
- XIA Xu-li, ZHANG Ji-shan, ZHANG Yong-an, et al. Present status and development of research on Cu-Cr contact material used in vacuum interrupter[J]. Materials Review, 2002, 16(11): 4 - 7.
- [9] 周武平. 关于 CuCr 触头材料的几个问题的研究[J]. 高压电气, 1997, 32(5): 22 - 26.
- ZHOU Wu-ping. Discussion on CuCr contact material[J]. High Voltage Apparatus, 1997, 32(5): 22 - 26.
- [10] 严 群, 杨志懋, 丁秉钧. 真空触头材料显微组织对饱和蒸汽压及截流值的影响[J]. 高压电气, 1995, 31(6): 28 - 31.
- YAN Qun, YANG Zhi-mao, DING Bing-jun. Influence of microstructure in vacuum contact materials on saturated vapor pressure and chopping current[J]. High Voltage Apparatus, 1995, 31(6): 28 - 31.
- [11] Tenwick M J, Davies H A. Enhanced strength in high conductivity copper alloys[J]. Mater Sci Eng, 1988, 98: 543.
- [12] SUN Zhan-bo, ZHANG Cheng-yu, YAO Min, et al. Microstructures of melt-spun $\text{Cu}_{100-x}\text{Cr}_x$ ($x = 3.4 - 25$) ribbons[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 361: 165 - 168.
- [13] Correia J B, Davies H A, Sellars C M. Strengthening in rapidly solidified age hardened Cu-Cr and Cu-Cr-Zr alloys[J]. Acta Mater, 1997, 45(1): 177 - 190.
- [14] 张程煜, 王立彬, 丁秉钧. Ni 含量对 CuCr25 合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 94 - 97.
- ZHANG Cheng-yu, WANG Li-bin, DING Bing-jun. Effect of Ni content on microstructure and properties of CuCr25 contact materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 94 - 97.
- [15] ZENG Ke-jun, Hamalainen M. Thermodynamic analysis of stable and metastable equilibria in the Cu-Cr system[J]. Calphad, 1995, 19(1): 93 - 104.

(编辑 龙怀中)