

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0105- 05

快速凝固高强高导 Cu-Cr 合金的性能^①

张瑞丰, 沈宁福

(郑州大学 材料研究中心, 郑州 450002)

[摘 要] 采用单辊旋铸快速凝固技术制备了 Cu-0.6~ 5.0Cr(原子分数, %)合金条带, 对铸态及时效处理后的合金性能(包括电特性和显微硬度)进行了研究。结果表明: 快凝铸态合金经过适当的时效处理后, 可以在保持较高的电导率的前提下, 显著提高其硬度。还在 Matthiessen 假设的基础上, 对快凝工艺和时效工艺对合金的电特性的影响进行了分析和讨论, 依据合金强化机理对合金硬度进行了分析。

[关键词] 快速凝固; Cu-Cr 合金; 高强; 高导

[中图分类号] TG 146. 1; TG 144

[文献标识码] A

Cu-Cr 合金具有高的强度和良好的导电、导热性能, 被广泛应用于高强、高导领域, 如: 制备电阻焊电极、连铸机结晶器内衬、集成电路引线框架、电车及电力机车架空导线及触头材料等。但是, 电工业的高速发展对高强、高导铜合金提出了越来越高的要求, 以传统工艺制备的 Cu-Cr 合金, 很难满足这种需求, 而快速凝固技术的发展为高强、高导 Cu-Cr 合金的研制开辟了新的途径。所谓的快速凝固是指: 通过合金熔体的快速冷却($\geq 10^3 \sim 10^6$ K/s)或非均质形核的被遏制形成很大的起始形核过冷度, 或通过快速移动的温度场的作用, 使合金发生高生长速率($\geq 1 \sim 100$ cm/s)的凝固^[1]。前人对快速凝固 Cu-Cr 合金的研究表明^[2, 3]: 快速凝固不仅能够提高 Cr 在 Cu 中的固溶度(Tenwick 等^[2]对快凝合金的测定结果表明: Cr 在 Cu 中的固溶度最大可以达到 3.3%(原子分数)), 远大于 Cr 在 Cu 中的平衡固溶极限 0.78%^[4], 而且能够大幅度细化合金组织, 经过适当的时效处理后, 快凝合金的电特性较时效前得到很大程度的恢复, 同时具有比常规合金更优异的力学性能。本文采用单辊旋铸法制备不同成分的快速凝固合金条带。从凝固动力学及时效行为两个角度对合金显微硬度和电导率的变化规律进行了分析, 并对其产生机理进行了讨论。

1 实验方法

成分(原子分数, %)为 0.6%Cr, 1.2%Cr,

2.5%Cr, 5.0%Cr 的 Cu-Cr 合金铸棒($d = 12$ mm)由氩气保护的中频真空感应电炉熔炼制得, 所用 Cu 和 Cr 的纯度均在 99.97% 以上。将合金铸棒在单辊旋铸机上制成不同厚度(30~ 180 μ m)的条带。铸棒合金固溶处理温度为 1000 $^{\circ}$ C, 固溶处理时间为 4h, 冷却方式为水冷。快凝合金条带及经固溶处理的铸棒合金的时效处理在氩气保护的坩埚电阻炉中进行, 时效时间为 0.5h, 温度分别为 300 $^{\circ}$ C, 400 $^{\circ}$ C, 500 $^{\circ}$ C, 600 $^{\circ}$ C, 温度波动为 ± 10 $^{\circ}$ C。

采用 HV1000 型显微硬度仪测量显微硬度, 所用载荷为 0.98 N, 保持时间为 20s, 每个试样测量次数不少于 5 次, 测量相对误差为 $\pm 5\%$ 。

电阻测量在 QJ44 型双臂电桥上进行, 试样首先去除氧化膜, 然后截取长度为 50mm 的条带, 采用四点接线法进行测量, 测定结果为 5 次测定的平均值, 测量误差 $\leq 0.0001 \Omega$ 。

2 实验结果

图 1 为快速凝固 Cu-Cr 合金条带在不同温度条件下时效(时效时间为 30 min)后的显微硬度随时效温度变化的曲线, 对应各成分合金的变化曲线均在 500 $^{\circ}$ C 时出现峰值, 并可发现, 不同成分合金在相同处理状态下, 其显微硬度值随 Cr 含量的增加而提高。对比 Morris 等^[3]对几种成分快速凝固合金显微硬度随时效温度变化的测定结果可以发现, 尽管我们测定的数据与他们测定的数据存在一定的差异(这可能与各自制备试样的工艺、合金成分和时效时

① [收稿日期] 2000- 11- 20; [修订日期] 2001- 02- 12

[作者简介] 张瑞丰(1976-), 男, 硕士研究生。

间等因素不同有关),但是合金显微硬度随时效温度的变化趋势基本一致。表1为常规铸棒合金显微硬度的测定结果。对比图1与表1中的数据可以看出,4种成分的快凝Cu-Cr合金条带(厚度60~80 μm)显微硬度(依成分递增分别为111.9HV,139.2HV,213.1HV,217.5HV)明显高于相应成分的常规固溶处理合金的显微硬度(依成分递增分别为88.8HV,109.2HV,123.8HV,134.0HV),提高幅度分别为26%,27%,72%和62%。经过500℃时效30min后,4种成分的快凝/时效Cu-Cr合金显微硬度(依成分递增分别为139.2HV,1.7HV,241.7HV,298.0HV)比常规固溶/时效处理的合金显微硬度(依成分递增分别为96.8HV,118.3HV,143.1HV,165.2HV)分别提高约44%,27%,69%和81%。

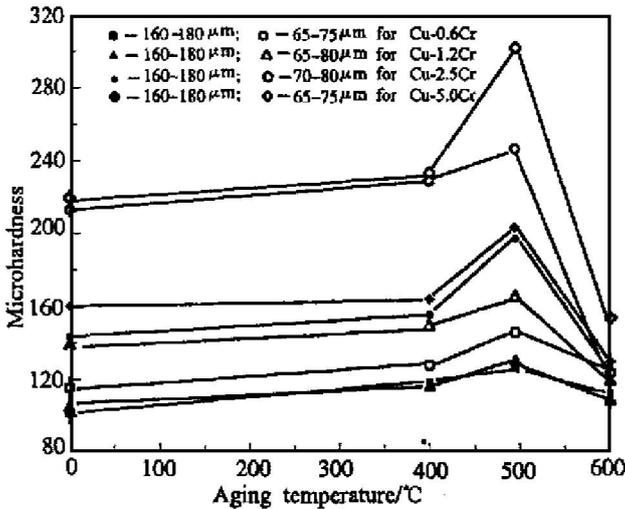


图1 快凝时效合金显微硬度与时效温度的关系曲线
Fig. 1 Correlation of microhardness with aging temperature for rapidly solidified/ aged alloys (aging time 0.5 h)

表1 常规铸棒合金的显微硬度

Table 1 Microhardness of conventionally solidified alloys

State	Microhardness HV			
	Cu-0.6Cr	Cu-1.2Cr	Cu-2.5Cr	Cu-5.0Cr
As cast	82.2	99.4	118.9	125.1
After solution (1000 °C)	88.8	109.2	123.8	134.0
After aging (500 °C)	96.8	118.3	143.1	165.2

图2为快速凝固Cu-Cr合金在不同温度条件下时效处理后,电阻率随时效温度的变化曲线;图3为相应的电导率与时效温度的关系曲线。由图2和3可以看出,随着时效温度提高,电阻率明显下降(电导率增加),在温度低于500℃时,电阻率下降的幅度较大,而当温度高于500℃时,电阻率虽然

仍有下降,但下降的幅度较小。总的来说,快凝合金经过峰值时效处理(温度为500℃)后,电导率得到了较大程度的恢复(从13%~25% IACS提高到58%~80% IACS)。再结合表2所列常规固溶/

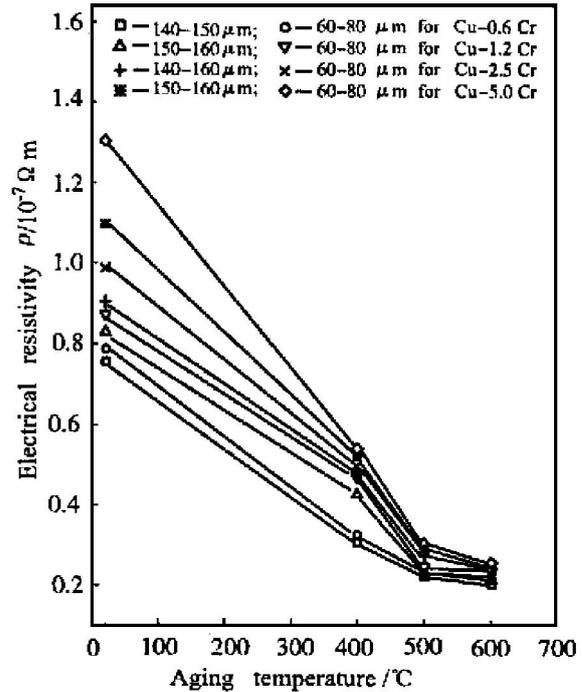


图2 快凝时效合金电阻率与时效温度的关系曲线
Fig. 2 Correlation of electrical resistivity with aging temperature for rapidly solidified/ aged alloys (aging time 0.5 h)

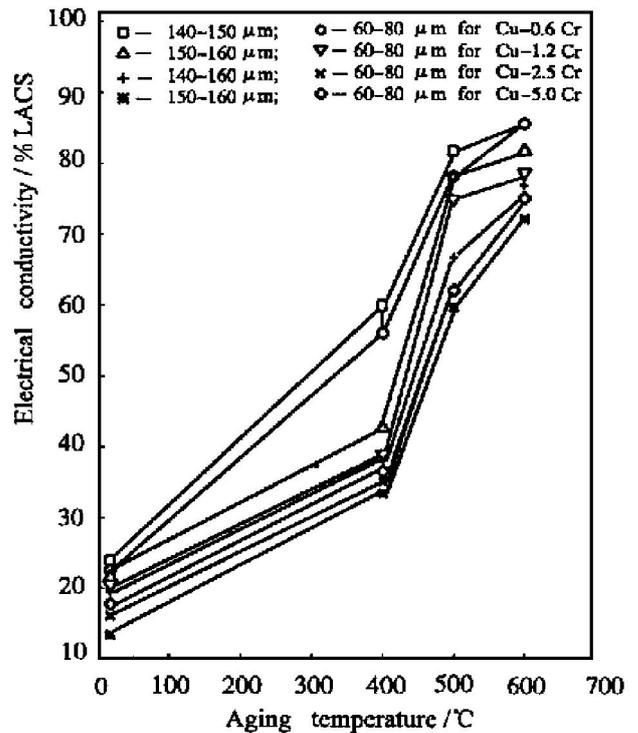


图3 快凝时效合金电导率与时效温度的关系曲线
Fig. 3 Correlation of electrical conductivity with aging temperature for rapidly solidified/ aged alloys (aging time 0.5 h)

表 2 常规铸棒合金电特性的测定结果

Table 2 Electrical properties of conventionally solidified alloys

Alloy	Electrical resistivity/ ($10^{-8} \Omega \cdot m$)		Electrical conductivity (IACS)/ %	
	Solution treated at 1000 °C	Aged at 500 °C	Solution treated at 1000 °C	Aged at 500 °C
Cu-0.6Cr	3.20	2.01	55.1	87.6
Cu-1.2Cr	3.58	2.12	49.2	83.1
Cu-2.5Cr	4.06	2.22	43.3	79.2
Cu-5.0Cr	4.42	2.33	39.8	75.4

时效处理合金电特性的测定结果, 可以看出: 尽管经过峰值时效处理的快凝/时效合金的电导率 (58% ~ 80% IACS) 已有很大程度的恢复, 但仍低于相应固溶/时效的铸棒合金的电导率 (75% ~ 88% IACS)。

3 分析与讨论

3.1 显微硬度分析

由以上显微硬度数值的测定结果可以看出, 快速凝固技术通过改变合金的组织结构改善了合金的力学性能, 得到了常规固溶处理工艺难以达到的强化效果。

通过快速凝固技术制备的 Cu-Cr 合金, 无论是 Cu 在 Cr 中的固溶度还是 Cr 在 Cu 中的固溶度均有较大程度的提高。本实验中, 根据 XRD 分析计算得到 Cr 在 Cu 中的最大固溶度为 2.1% (原子分数), 远超出常规固溶处理条件下平衡固溶极限的限制。由于溶质原子的过饱和固溶, 导致了基体晶格畸变 (Cr 原子直径为 0.26 nm, Cu 原子的直径为 0.256 nm), 强化了基体。同时, 快速凝固 Cu-Cr 合金中存在高浓度的晶体缺陷, 如空位、位错等^[5~8], 因而空位和位错强化效果显著。另外快速凝固技术可使 Cu 基体晶粒明显细化, 并同样强烈地细化强化相 Cr 和其它杂质相, 使其更加弥散分布于基体及晶界上, 分别起到了细晶强化和弥散强化作用。这些强化效应均高于常规固溶处理合金, 因而通过快凝技术得到了常规固溶处理工艺难以达到的硬度值。

时效处理后, 由于快凝/时效合金中过饱和固溶体弥散析出的 Cr 颗粒的体积分数远大于常规固溶/时效合金^[9~12], 同时快凝合金中高密度的晶体缺陷为时效过程 Cr 颗粒的析出提供了更多的形核位, 弥散析出的 Cr 颗粒细小而均匀, 因而弥散强化效果显著。另外, 时效过程中 (限于本实验条件) 晶粒并无长大, 细晶强化效果得以保留。以上因素的综合效果造成了实验测定的快凝/时效 Cu-Cr 合金

显微硬度远高于常规固溶/时效合金。

为表征弥散强化的效果, Correia 等^[13] 在研究快凝 Cu-Cr 合金时效行为的同时, 从宏观角度对时效硬化效果进行了分析, 通过大量的实验数据回归分析, 得到在时效过程中显微硬度的增加值 ΔHV 与析出相的体积分数 f 的经验关系式:

$$\Delta HV = 94f^{1/2} \quad (1)$$

下面针对本实验中的快凝/时效合金根据上式对其强化效果进行估算。对于亚共晶成分的 2 种快凝合金设定 Cr 完全固溶 (特别选用厚度为 30~40 μm 条带进行硬度测定), 时效后充分脱溶。由式 (1) 计算得到亚共晶成分 2 种快凝合金的显微硬度在时效后的增加值分别为: Cu-0.6Cr 合金, HV73; Cu-1.2Cr 合金, HV109。以上数值再加上实验测定的纯铜快凝/时效条带硬度值 HV88, 得到相应合金的显微硬度值分别为: Cu-0.6Cr 合金, HV162; Cu-1.2Cr 合金, HV197。实验中测得的 2 种成分合金峰值时效条件下的显微硬度值分别为: Cu-0.6Cr 合金, HV165; Cu-1.2Cr 合金, HV199。实验测定值与理论分析数值基本吻合。另外, 随着固溶 Cr 量的增加, 时效处理后弥散析出 Cr 相体积分数也越大, 则合金时效处理后强化效果也越好。

3.2 快速凝固 Cu-Cr 合金的电特性分析

由实验结果可以看出, 快速凝固 Cu-Cr 合金 (铸态) 的电导率, 明显低于固溶处理铸棒合金的电导率; 时效处理后的合金电导率虽然得到很大程度的恢复, 但是仍然低于固溶/时效处理合金。经研究表明^[14], 快速凝固铸态 Cu-Cr 合金电阻率的提高主要是由于过饱和固溶于 Cu 中的 Cr 原子造成的; 而快凝/时效 Cu-Cr 合金的电阻率高于常规固溶/时效合金的主要原因则是更为弥散析出的 Cr 颗粒造成的。

按照 Matthiessen 的假设, Cu-Cr 合金电阻率的降低是声子、杂质、铬原子、空位、间隙原子、位错和晶界对电子的散射作用的综合效应所致。这样, 在室温条件下, 合金的电阻率可以表示为

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho_{Cr} + \Delta\rho_v + \Delta\rho_m + \Delta\rho_d + \Delta\rho_{gb} \quad (2)$$

式中 $\rho_0 = (1.80 \pm 0.05) \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}^{[14]}$ 是由声子及主要杂质元素引起的电阻; $\Delta\rho_{\text{Cr}}$, $\Delta\rho_{\text{V}}$, $\Delta\rho_{\text{m}}$, $\Delta\rho_{\text{d}}$ 和 $\Delta\rho_{\text{gb}}$ 是分别由铬原子、空位、间隙原子、位错和晶界引起的电阻率。根据文献[14], 晶体缺陷导致的电阻率增加尚不足 $5 \times 10^{-11} \Omega \cdot \text{m}$, 而导致电阻率增加的主要因素应为固溶状态的 Cr 原子, 它所导致的电阻率的增加至少占据总电阻率的 80% ~ 90%。通过实验数据的回归分析, Szablewski 等^[14] 得出了单位固溶 Cr 原子导致电阻率增加的特征值为 $5 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 。

对 Cr 原子导致电阻率增加的机理分析表明: 快速凝固(铸态)及固溶处理的铸棒合金中由于固溶态 Cr 原子间距明显小于铜合金中电子的自由行程 ($\lambda_{\text{e}}^{\text{Cu}} = 42 \text{ nm}$)^[14], 因而对电子具有较强的散射作用, 增加了合金的电阻率。根据相图进行分析计算可知, 固溶处理的合金(温度为 1000 °C)固溶量约为 0.4% Cr(原子分数), 于是固溶体中 Cr 原子的间距约为 1.6 nm; 对于亚共晶成分的 2 种快凝合金设定为 Cr 完全固溶, 则过饱和固溶体中 Cr 原子的间距分别为 1.4 nm 和 0.56 nm, 由此得出由于快凝合金固溶 Cr 量高于铸棒固溶合金中固溶 Cr 量, 因而快凝合金中 Cr 原子间距随固溶 Cr 量的增加而减小, Cr 原子对电子的散射作用增强, 合金的电阻率增加。

合金经过时效处理后由于过饱和固溶体的分解, Cr 原子的析出降低了固溶态 Cr 原子对电子的散射作用, 使电导率得到恢复。但与此同时, 弥散 Cr 颗粒的增多, 又会使电阻率增加(与固溶 Cr 原子对电阻率的影响相比要小得多), 但最终还是导致了时效处理后快凝/时效合金的电阻率稍高于固溶/时效合金的电阻率。其原因与弥散颗粒体积分数及分布直接相关。

对快凝/时效 Cu-2 ~ 5Cr 合金的研究数据表明^[3, 14], 弥散析出的 Cr 颗粒, 在峰值时效条件下析出相平均直径在 5 nm 左右。本研究中固溶度最大测定值为 2.1%, 从而由颗粒间距的近似计算式: $D_{\text{p}} = df^{-1/3}$ (式中, d 为颗粒直径, f 为颗粒的体积分数) 得到 Cr 颗粒间距约在 18 nm 左右; 而由相图的分析可知, 常规固溶处理条件下, 体积分数一般为 0.45%, 相应弥散相的尺寸为 10 nm, 这样计算得到颗粒间距在 60 nm 左右。由此可见, $D_{\text{p}}^{\text{RS}} < D_{\text{e}}^{\text{Cu}} < D_{\text{p}}^{\text{SSQ}}$, 即快速凝固合金时效析出相的间距小于合金中电子的平均自由行程, 因而其电阻率在时效后应由时效析出弥散分布的 Cr 颗粒间距决定, 而常规固溶/时效处理合金析出相的间距则大于电子的

平均自由行程, 从而导致快凝/时效合金的电阻率高于常规固溶/时效处理合金的电阻率。

3.3 展望

以上实验结果的分析表明, Cu-Cr 合金的强化与电导率之间的关系类似于此消彼长的关系。通过快凝/时效工艺得到了同时具有较高电导率和较高硬度的 Cu-Cr 合金, 达到了常规固溶/时效合金无法达到的硬度要求, 并能适应那些要求高硬度(或高强度)而对电导率要求较低的情况。然而, 对于如何能得到适用性更广、性能更优的快速凝固高强、高导 Cu-Cr 合金, 即在保持现有高硬度的前提下进一步提高快凝/时效合金的电特性, 将是今后有待研究的重要课题。

4 结论

1) 快凝 Cu-Cr 合金(铸态)显微硬度均高于常规固溶处理合金, 电导率则大大降低; 快凝/时效 Cu-Cr 合金的显微硬度仍然远高于固溶/时效铸棒合金的显微硬度, 而电导率稍有下降。

2) 随着时效温度提高, 快凝合金的显微硬度提高, 在 500 °C 时效时, 合金的显微硬度达到最大值。同时, 合金的电导率得到了很大程度的恢复, 对亚共晶成分的 2 种合金 (Cu-0.6Cr 合金, Cu-1.2Cr 合金) 来说, 合金的电导率能恢复到 75% ~ 85% IACS; 对过共晶成分的 Cu-2.5Cr 及 Cu-5.0Cr 两种合金来说, 电导率可恢复到 65% ~ 70% IACS。

3) 快凝合金(铸态)中多种强化效应的综合效果导致其显微硬度明显高于常规固溶处理合金的相应硬度; 时效处理后, 快凝/时效合金的 Cr 颗粒弥散强化效果则高于常规固溶/时效合金, 从而导致快凝/时效合金显微硬度仍然远高于常规固溶/时效合金的显微硬度。

4) 快凝技术扩展了 Cr 在 Cu 中的固溶极限, 导致快凝合金(铸态)的电阻率高于常规固溶处理合金的电阻率; 时效处理后, 快凝/时效合金电阻率得到很大程度的恢复和但弥散析出 Cr 量的增加, Cr 颗粒间距的减小, 导致快凝/时效合金电阻率仍然高于常规固溶/时效合金的相应电阻率。

[REFERENCES]

- [1] SHEN Ning-fu (沈宁福), TANG Ya-li (汤亚力), GUAN Shao-kang (关绍康), et al. 凝固理论进展与快

- 速凝固 [J]. *Acta Metallurgica Sinica (金属学报)*, 1996, 32(7): 673– 683.
- [2] Tenwick M J, Davies H A. Enhanced strength in high conductivity copper alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 1988, 98: 543– 546.
- [3] Morris D G, Morris M A. Microstructures and mechanical properties of rapidly solidified Cu-Cr alloys [J]. *Acta Metallurgica*, 1987, 135(10): 2511– 2522.
- [4] YU Jue-qi (虞觉奇), YI Wen-zhi (易文质), CHEN Bang-di (陈帮迪), et al. Phase Diagrams in Binary Alloys (二元合金状态图集) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987. 317– 318.
- [5] Geng H R, Liu Y, Chen C Z, et al. Laser surface remelting of Cu-Cr-Fe contact material [J]. *Materials Science and Technology*, 2000, 16: 564– 567.
- [6] DING Hou-fu (丁厚福). 急冷铜合金中的空位与螺线位错 [J]. *Material Science & Technology (材料科学与工艺)*, 1996, 4(3): 17– 19.
- [7] DING Hou-fu (丁厚福). 急冷铜合金中几种晶体缺陷的观察与讨论 [J]. *Material Science & Technology (材料科学与工艺)*, 1996, 4(4): 84– 87.
- [8] LIU Ping (刘平), KANG Bu-xi (康布熙), CAO Xing-guo (曹兴国), et al. 快速凝固 Cu-Cr-Zr-Mg 合金时效析出与再结晶 [J]. *The Chinese Journal of Non-ferrous Metals (中国有色金属学报)*, 1999, 9(2): 241– 246.
- [9] LIU Ping (刘平), KANG Bu-xi (康布熙), CAO Xing-guo (曹兴国), et al. 快速凝固 Cu-Cr 合金时效析出的共格强化效应 [J]. *Acta Metallurgica Sinica (金属学报)*, 1999, 35(6): 561– 564.
- [10] Long N J, Loretto M H, LLoyd C H. The deformation behavior of single crystals of the Cu-Cr-SiO₂ system [J]. *Acta Metallurgica*, 1980, 28: 709– 719.
- [11] Morris D G, Morris M A. Rapid solidification and mechanical alloying techniques applied to Cu-Cr alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 1988, A104: 201– 213.
- [12] Morris M A, Morris D G. Microstructural refinement and associated strength of copper alloys obtained by mechanical alloying [J]. *Materials Science and Engineering*, 1989, A111: 115– 127.
- [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 Materialia*, 1997, 45(1): 177– 190.
- [14] Szablewski J, Kuznicka B. Electrical properties of rapidly solidified Cu-Cr alloys [J]. *Material Science and Technology*, 1991, 7: 407– 409.

Properties of rapidly solidified Cu-Cr alloys with high strength and high conductivity

ZHANG Rui-feng, SHEN Ning-fu

(Research Center for Materials, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, P. R. China)

[Abstract] An investigation of properties including conductivity and microhardness was carried out for the as-cast and aged Cu (0.6~ 5.0) % Cr (in atom) alloys produced by single-roller melt-spinning method. The results show that the hardness of the rapidly solidified alloys is remarkably enhanced with only a small decrease of conductivity after proper aging treatment in comparison with the conventional solution treated and aged Cu-Cr alloys. The effects of rapid solidification process and subsequent aging on the electrical and mechanical properties were discussed on the basis of Matthiessen's hypothesis and the theories of precipitation and dispersion strengthening, respectively.

[Key words] rapid solidification; Cu-Cr alloy; high strength; high conductivity

(编辑 朱忠国)