

Cu-Cr-Zr 原位复合材料的组织与性能

贾淑果^{1,2}, 刘平¹, 宋克兴¹, 陈讲彪¹, 陈小红¹, 田保红¹, 任凤章¹

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003;

2. 河南科技大学 河南省有色金属材料科学与加工技术重点实验室, 洛阳 471039)

摘要: 采用真空熔铸与形变相结合的方法制备高强高导 Cu-Cr-Zr 原位复合材料, 利用 SEM 和 TEM 分析材料在铸态及变形态的显微组织, 研究不同变形量和中间热处理对 Cu-Cr-Zr 原位复合材料的抗拉强度和导电率的影响。结果表明: Cu-Cr-Zr 合金经室温冷变形, Cr 相由铸态树枝状转变为纤维状; 中间热处理能够明显提高材料的导电率; 采用 500 中间热处理并结合冷变形, 能得到具有较好综合性能的 Cu-Cr-Zr 原位复合材料, 其抗拉强度达到 1 119 MPa, 导电率(vs IACS)达到 76%。

关键词: Cu-Cr-Zr 合金; 原位复合材料; 高强度; 高导电; 显微组织

中图分类号: TB331; TG113.2 **文献标志码:** A

Microstructures and properties of Cu-Cr-Zr in-situ composites

JIA Shu-guo^{1,2}, LIU Ping¹, SONG Ke-xing¹, CHEN Jiang-biao¹,
CHEN Xiao-hong¹, TIAN Bao-hong¹, REN Feng-zhang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology,

Luoyang 471003, China;

2. Henan Key Laboratory of Advanced Non-ferrous Metals,

Henan University of Science and Technology, Luoyang 471039, China)

Abstract: The Cu-Cr-Zr in-situ composites with high strength and high electrical conductivity were prepared by melting in vacuum combined with the deformation. The microstructures of the composites in the as-cast and deformation were examined by SEM and TEM. The effects of the deformation and the intermediate heat treatment on the tensile strength and electrical conductivity of the Cu-Cr-Zr in-situ composites were investigated. The results show that the Cr dendrites in the as-cast Cu-Cr-Zr alloy are drawn into fibers by the cold deformation at room temperature. The electrical conductivity of the Cu-Cr-Zr in-situ composites can be increased by the intermediate heat treatment. After the intermediate heat treatment at 500 and the cold deformation, the Cu-Cr-Zr in-situ composites show an excellent combination of the tensile strength of 1 119 MPa and electrical conductivity of 76% (vs IACS).

Key words: Cu-Cr-Zr alloy; in-situ composite; high strength; high electrical conductivity; microstructure

高强高导铜合金由于具有良好的导电、导热、耐蚀、可焊等综合物理性能和力学性能, 而被广泛应用于电力、电子、机械、冶金等工业领域, 如集成电路引线框架材料、高强磁场的导体材料、电车及电力机

车的接触线、沿海电厂的热交换材料和耐蚀部件等。随着科技的发展, 对铜合金材料的性能提出更高的要求。如电气化列车用接触线要求抗拉强度高于 600 MPa、电导率在 80%IACS 以上以及具有较高的抗软化

性能等^[1],高频磁场要求线圈材料的强度不低于1 000 MPa,甚至要求强度达到2 000 MPa、导电率不低于80% IACS^[2]。铜基原位复合材料因具有优异的综合性能而备受关注,如BEVK等^[3]制备的Cu-Nb原位复合材料,强度能够达到2 000 MPa,导电率达到66% IACS;SAKAI等^[4]制备的Cu-Ag原位复合材料,强度能够达到1 000 MPa,导电率达到80% IACS。

目前,有关铜基原位复合材料的研究主要集中在Cu-Nb、Cu-Ta、Cu-Ag、Cu-Cr、Cu-Fe等二元或三元合金^[5-12]。Cu-Nb、Cu-Ta、Cu-Ag虽具有相对优异的综合性能,但由于其原材料价格相对昂贵,从而限制其广泛应用;Cu-Fe原材料成本虽相对低廉,但其较低的导电率限制其应用范围。Cu-Cr形变原位复合材料则弥补了以上几种材料的不足,具有相对较好的综合性能,是一种很有潜力的高性能铜基原位复合材料,是目前的研究热点^[8,13-18]。为了得到更好的综合性能,有关研究者对Cu-Cr原位复合材料进行微合金化,如添加Si、Sn、Ag等元素,以求进一步提高该材料的强度和高温稳定性等^[8,13-18]。本文作者针对Cu-Cr原位复合材料,对添加微量Zr元素的Cu-Cr-Zr形变原位复合材料在不同工艺条件下的组织与性能进行研究。

1 实验

实验用Cu-10Cr-0.1Zr合金在ZG-0.01型(10 kg)真空中频感应熔炼炉中熔炼而成。采用纯度为99.95%(质量分数)的电解铜、99.5%的铬和海绵锆为原材料,用铁模铸造,合金的最终成分(质量分数,%)为Cu-10Cr-0.1Zr。合金铸锭(直径约为83.5 mm)切去冒口、刨皮,经950 ℃,2 h的均匀化处理,用C41-250型(250 kg)空气锤锻造造成直径约为20 mm的合金棒料。然后,经1 000 ℃,1 h固溶处理、冷拉拔变形、中间退火、冷拉拔变形等工序加工成型。应变用对数表示 $\gamma = \ln(A_0/A_f)$,其中 A_0 是变形前的原始截面积(即 d 20 mm); A_f 是变形后的截面积。各种变形方式均进行累加。直径为20 mm、6 mm、3 mm、1.8 mm和0.8 mm

棒料对应的应变量为0、2.41、3.79、4.82和6.44。试样分别在应变量为3.79(d 3 mm)和4.82(d 1.8 mm)时进行中间退火,具体工艺流程见表1。

合金棒料的固溶处理在箱式电阻炉中进行;经过冷拉拔后的线材在氮气保护的管式电阻炉中进行中间退火处理,各不同温度的退火时间均为1 h,PID控温,炉子正常工作时温度波动为 ± 2 ℃。材料的组织观察在JSM-5610LV型扫描电镜上进行;拉伸性能测试在SHIMADZU(岛津)AG-I250kN型精密万能电子拉伸试验机上进行,每种试样不少于3根,拉伸试样根据国家标准GB6397—86进行制样;材料的电阻用ZY9987数字式微欧计进行测试,再换算成导电率。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

图1所示为Cu-Cr-Zr合金在不同状态下的显微组织。由Cu-Cr相图可知,其是典型的共晶相图(其共晶点的Cr含量约为1.4%,Cr在Cu中的最大固溶量约为0.7%,Cu不固溶于Cr);Cu-10Cr为过共晶合金,其在室温下的平衡组织应为粗大的初生树枝晶Cr和(α -Cu+Cr)共晶体。由于在(α -Cu+Cr)共晶体中,Cr相的含量极少(约为0.7%),以铜为基的固溶体含量较多,且试验用Cu-Cr-Zr合金的凝固是非平衡凝固,所以其铸态组织表现为在Cu基体(灰色的)上均匀地分布着粗大的初生Cr树枝晶组织(黑色的),如图1(a)所示。从图1(b)可以观察到,Cr树枝晶逐渐转变为与形变方向平行的带状组织,不再具备铸态下的树枝晶形貌特征,但其带状组织不均匀,不连续,且其一端呈椭圆形。随着应变量的继续增加,Cr相的带状组织形貌逐渐变细变长,形成很细的与形变方向平行的纤维,Cr纤维相之间的间距也进一步减小,成为纤维状组织,最终Cr相演变为更细、更密的纤维组织,如图1(d)所示。由于Cr是体心立方(bcc)晶体,Cu是面心立方(fcc)晶体,在拉拔变形过程中,Cu-Cr-Zr合金中这两种相的滑移系不一致,在形变过程中,bcc结构的Cr相逐渐形成 $\langle 110 \rangle$ 的丝状组织,导致Cr相产生平面应变变形,

表1 实验工艺流程

Table 1 Processes of experimental technology

Sample No.	Process		
A	d 20.0 mm \rightarrow d 3.0 mm + 450	annealing \rightarrow d 1.8 mm + 450	annealing \rightarrow d 0.8 mm
B	d 20.0 mm \rightarrow d 3.0 mm + 500	annealing \rightarrow d 1.8 mm + 450	annealing \rightarrow d 0.8 mm
C	d 20.0 mm \rightarrow d 3.0 mm + 500	annealing \rightarrow d 1.8 mm + 500	annealing \rightarrow d 0.8 mm

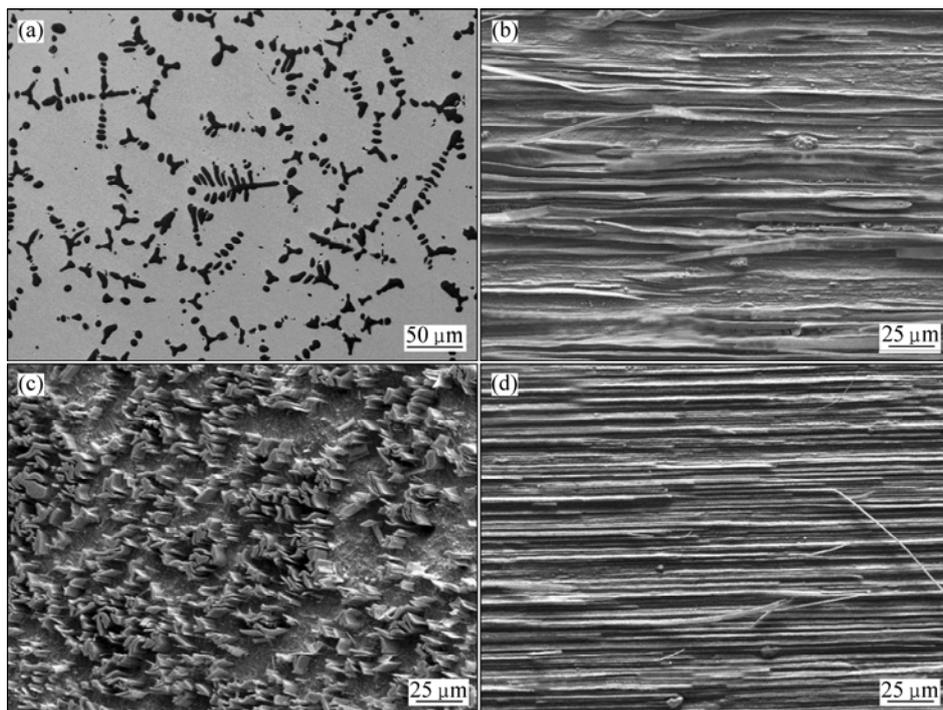


图1 不同应变量的 Cu-Cr-Zr 原位复合材料的显微组织

Fig.1 Microstructures of Cu-Cr-Zr in-situ composites at different true strains: (a) As-cast; (b) $\varepsilon=2.41$, longitudinal; (c) $\varepsilon=2.41$, transversal; (d) $\varepsilon=6.44$, longitudinal

为了与 fcc 结构的 Cu 基体相的变形相协调,使得 Cr 纤维在拉伸过程中受到约束而发生卷曲。由图 1 所示的纵、横截面中 Cr 纤维相的组织形貌特征可知,拉拔变形后,Cr 纤维在空间中的立体形貌为横截面弯曲的薄片状。

2.2 导电率

Cu-Cr-Zr 合金经不同冷变形和中间退火工艺处理后导电率与应变之间的关系如图 2 所示。由图 2 可见,在 $\varepsilon=2.41\sim 3.79$ 的范围内随应变量的增加,其导电率逐渐下降(1%~2%) IACS;经一次中间退火后,导电率明显升高;在 $\varepsilon=3.79$ 时经 500 退火,导电率从 40% IACS 升至 80% IACS;经 450 退火后,导电率从 40% IACS 升至 67% IACS。对比两者的导电率,500 退火后的导电率比退火前的提高了 1 倍,远高于 450 退火的。

一般来说,影响铜合金导电性的主要因素是固溶于铜基体的溶质元素含量。由 Cu-Cr 相图可知,Cr 在 Cu 中的最大固溶度为 0.7%,在 400 时,仅为 0.04%,而室温下的平衡溶解度仅为 0.03%。由 Cu-Zr 相图可知,Zr 在 Cu 中的最大固溶度为 0.15%,在 400 时仅为 0.03%,室温下仅为 0.01%。对于 Cu-Cr-Zr 合金,经高温固溶处理以及冷拉拔变形后,在随后的中间退

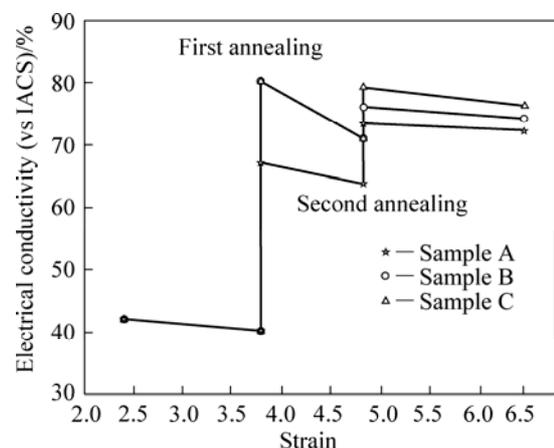


图2 Cu-Cr-Zr 原位复合材料的导电率随应变量的变化

Fig.2 Variations of electrical conductivities of Cu-Cr-Zr in-situ composites with true strain

火过程中,固溶于铜基体的 Cr 大部分以单质 Cr 的形式弥散析出,如图 3 所示。而固溶于铜基体中的 Zr 以铜锆化合物的形式析出,从而导致材料经第一次中间退火后,导电率迅速升高。同时,在退火过程中,经冷拉拔变形的 Cu-Cr-Zr 合金材料会发生回复、再结晶,特别是铜基体的回复、再结晶甚至晶粒长大,导致晶体缺陷降低,从而使得散射电阻降低,也会使材料的导电率得到提高。图 4 所示为 Cu-Cr-Zr 材料经冷

变形及 500 °C 退火前后的组织形貌。从图 4 可以看出, 经 500 °C 退火, 铜基体发生了回复, 基体内部位错密度有一定程度的降低, 且有大量 Cr 粒子析出。在随后的变形中, 随应变量的增加, 导电率降低 10%IACS, 经第 2 次中间退火后, 导电率又有所升高。对比 2 次中间退火, 第 2 次退火后, 导电率的升高幅度相对于第 1 次中间退火有一定的降低。由于经过第 1 次中间

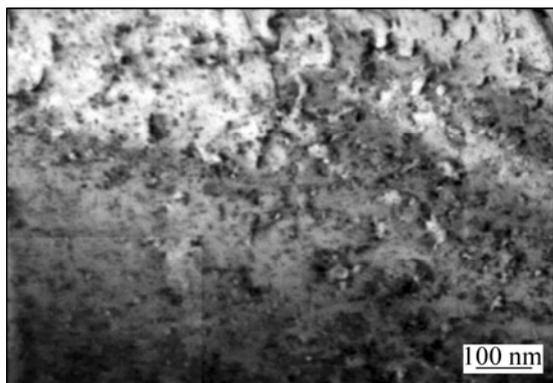


图 3 $\epsilon=3.79$ 时经 500 °C 退火后 Cu-Cr-Zr 原位复合材料的析出相

Fig.3 Precipitation of Cu-Cr-Zr in-situ composite after annealing at 500 °C and $\epsilon=3.79$

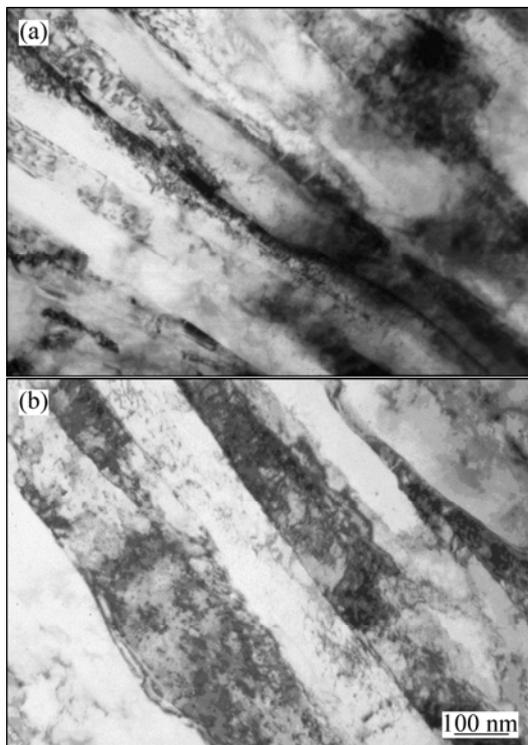


图 4 500 °C 退火前后 Cu-Cr-Zr 原位复合材料的微观形貌
Fig.4 Microstructures of Cu-Cr-Zr in-situ composites: (a) Deformation of 3.79; (b) Deformation of 3.79 and annealing at 500 °C

退火, 固溶于 Cu 基体中的 Cr 和 Zr 含量大幅度降低, 再经第 2 次中间退火后, 铜基体中可析出的 Cr 和 Zr 元素比较有限, 材料导电率的升高主要取决于 Cu-Cr-Zr 合金材料的回复与再结晶。经 3 种不同工艺处理, Cu-Cr-Zr 合金材料的导电率分别达到 72%IACS、74%IACS、76%IACS。

2.3 抗拉强度

图 5 所示为采用不同的加工工艺制备的 Cu-Cr-Zr 原位复合材料的抗拉强度与应变(ϵ)之间的关系。从图 5 可以看出, 随着应变量的增加, 材料的抗拉强度呈上升趋势。这是由于经大应变冷拉拔, Cu-Cr-Zr 合金已转变为纤维复合材料, 其强度主要由纤维强化决定。随着冷拉拔应变量的逐渐增大, 纤维的横截面逐渐缩小, 纤维的间距逐渐减小, 纤维变得更加细密, 从而使得材料的强度不断上升。

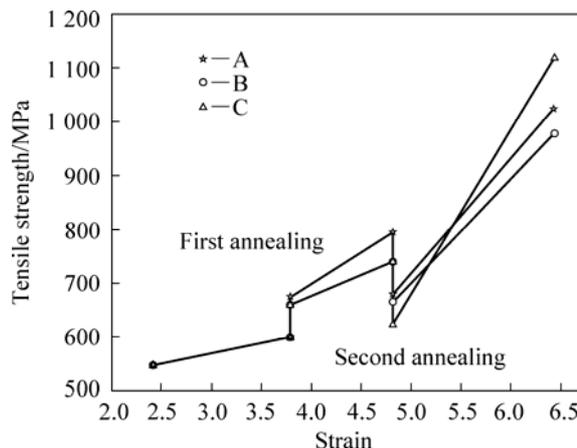


图 5 Cu-Cr-Zr 原位复合材料的抗拉强度随应变量的变化
Fig.5 Variations of tensile strength of Cu-Cr-Zr in-situ composites with true strain

对于经过高温固溶处理、冷拉拔以及中间退火所制备的 Cu-Cr-Zr 原位复合材料, 其强度的提高主要是受纤维强化的影响, 同时中间退火也有一定的作用。Cu-Cr-Zr 原位复合材料经第 1 次中间退火后, 抗拉强度略有升高。这是由于 Cu-Cr-Zr 合金经高温固溶处理后, Cr 和 Zr 合金元素充分溶入铜基体中, 再经随后的拉拔以及进行中间热处理, 过饱和的 Cr 和 Zr 以单质 Cr 和铜锆化合物的形式从铜基体中析出, 从而起到析出强化的作用。另外, 析出相 Cr 以及铜锆化合物的存在可以阻碍因中间热处理而发生的回复和再结晶过程, 提高材料的强度。在第 2 次退火过程中, 铜基体中的 Cr 和 Zr 析出量明显减少, Cu 基体发生回复松弛, 冷变形产生的残余内应力的消除以及空位和位错

密度的下降,导致材料的强度降低。经过2次中间热处理及大变形后,试样的应变从4.82升至6.44,材料强度得到快速提高,这是因为在随后的变形中,形变纤维发展成为更细、更小的形变纤维。经3种不同工艺处理后,Cu-Cr-Zr原位复合材料的抗拉强度分别达到1 026、979、1 119 MPa。

3 结论

1) Cu-Cr-Zr合金经室温变形,Cr相由铸态树枝晶逐渐转变成纤维形状,且应变越大,纤维越均匀、越细化,在横截面呈弯曲薄片状;Cr纤维相的立体形态呈横截面弯曲的薄片状。

2) 变形过程中经第1次中间热处理,材料的抗拉强度升高;经第2次中间热处理,材料的抗拉强度降低,而2次中间退火材料的导电率均升高。在随后的形变中,材料的抗拉强度随应变量的增大而增大,导电率随应变量的增大而降低。

3) 由3种工艺制备的Cu-Cr-Zr形变原位复合材料的导电率和抗拉强度性能组合分别是72%IACS和1 026 MPa,74%IACS和979 MPa,76%IACS和1 119 MPa。

REFERENCES

- [1] 贾淑果,刘平,康布熙,郑茂盛,周根树,姜华芬. 高强高导Cu-0.1Ag-0.11Cr合金的强化机制[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(7): 1144-1148.
JIA Shu-guo, LIU Ping, KANG Bu-xi, ZHENG Mao-sheng, ZHOU Gen-shu, LOU Hua-fen. Strengthening mechanism in high-strength and high-conductivity Cu-0.1Ag-0.11Cr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(7): 1144-1148.
- [2] TILLY L, LECOUTURIER F, COFFE G. Ultra high strength nanofilamentary conductors: The way to reach extreme properties[J]. Physica B, 2001, 294/295: 648-652.
- [3] BEVK J, HARBISON J P, BELL J D. Anomalous increase in strength of in situ formed Cu-Nb multifilamentary composites[J]. J Appl Phys, 1978, 49(12): 6031-6038.
- [4] SAKAI Y, INOUE K, MAEDA H. New high-strength, high-conductivity Cu-Ag alloy sheets[J]. Acta Metall Mater, 1995, 43(4): 1517-1522.
- [5] MARCELLO F, DALTRO G P. In-situ diamond wires. Part I. The Cu-15vol%Nb high strength cable[J]. J Mater Process Technol, 2002, 128: 191-195.
- [6] SPITZIG W A, KROTZ P D. Comparison of the strength and microstructure of Cu-20%Ta and Cu-20%Nb in situ composites[J]. Acta Metall Mater, 1988, 36(7): 1709-1715.
- [7] 宁远涛,张晓辉,吴跃军. Cu-Ag合金原位纤维复合材料的应变强化效应[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(1): 68-73.
NING Yuan-tao, ZHANG Xiao-hui, WU Yue-jun. Strain strengthening of Cu-Ag alloy in situ filamentary composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(1): 68-73.
- [8] JIN Y, ADACHI K, TAKEUCHI T, SUZUKI H G. Correlation between the electrical conductivity and aging treatment for a Cu-15wt%Cr alloy composite formed in-situ[J]. Materials Letters, 1997, 32: 307-311.
- [9] 葛继平. 形变Cu-Ag-Nb原位复合材料的微观组织[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1): 164-167.
GE Ji-ping. Microstructure of wire-drawing of Cu-Ag-Nb in situ composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(1): 164-167.
- [10] BISELLI C, MORRIS D G. Microstructure and strength of Cu-Fe in-situ composites after very high drawing strains [J]. Acta Mater, 1996, 44(2): 493-504.
- [11] 葛继平,姚再起. 高强度高导电的形变Cu-Fe原位复合材料[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 568-573.
GE Ji-ping, YAO Zai-qi. High strength and high electrical conductivity deformation processed Cu-Fe in situ composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 568-573.
- [12] 孙世清,郭志猛,殷声. Cu-Fe-Cr原位复合材料的纤维相结构[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 658-661.
SUN Shi-qing, GUO Zhi-meng, YIN Sheng. Microstructure of filaments extracted from Cu-Fe-Cr in situ composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 658-661.
- [13] SUN S, SAKAI S, SUZUKI H G. Effect of Si on the microstructure and mechanical properties of as drawn Cu-15Cr in-situ composites[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 303: 187-196.
- [14] MIHARA K, TAKEUCHI T, SUZUKI H G. Effect of Zr on aging characteristics and strength of Cu-Cr in-situ composite[J]. Japan Inst Metals, 1998, 62(3): 238-245.
- [15] 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 Biao-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 Metal, 2009, 19(2): 328-333.
- [16] 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.
- [17] SUZUKI H G, MA J, MIHARA K, SAKAI S, SUN S. Effect of alloying elements on mechanical properties in Cu-15%Cr in-situ composites[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(2): 284-290.
- [18] SAKAI S, SUZUKI H G, MIHARA K. Effect of Sn addition on the mechanical and electrical properties of Cu-15%Cr in-situ composites[J]. Material Transactions, 2003, 44(2): 232-238.

(编辑 杨华)