

热轧淬火 Cu-Cr 系合金的性能和组织演变

夏承东^{1,2}, 汪明朴^{1,2}, 张婉^{1,2}, 贾延琳^{1,2}, 吴一凤^{1,2}, 董琦祎^{1,2}, 魏海根^{1,2}, 徐根应^{1,2}

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 利用在线热轧-淬火工艺和随后的形变热处理工艺制备 Cu-Cr 系列合金带材, 并采用硬度、电导率测试与光学显微镜、透射电子显微镜观察的方法, 研究合金在制备加工过程中的性能和组织演变。结果表明: 在线热轧-淬火和后续的形变热处理工艺可成功地制备高硬度、高导电和抗软化性能优异的 Cu-Cr 系合金带材。具有有序 FCC 结构、与基体呈立方-立方位向关系的 Cr 相从过饱和固溶体中分解出来是时效过程中合金硬度和电导率提高的原因。Cu-Cr 系合金的高硬度是细晶强化、应变强化和析出强化共同作用的结果, 而高电导率是由于时效析出极大地降低了基体中溶质原子浓度。

关键词: Cu-Cr 系合金; 热轧-淬火; 析出相; 强化; 抗软化性能

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

Properties and microstructure evolution of hot rolled-quenched Cu-Cr system alloys

XIA Cheng-dong^{1,2}, WANG Ming-pu^{1,2}, ZHANG Wan^{1,2}, JIA Yan-lin^{1,2},
WU Yi-feng^{1,2}, DONG Qi-yi^{1,2}, WEI Hai-gen^{1,2}, XU Gen-ying^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The strips of Cu-Cr system alloys were manufactured by online hot rolling-quenching (HR-Q) and subsequent thermomechanical treatments process. The properties and microstructure evolution of alloys were investigated by measurements of microhardness and electrical conductivity, and observations of optical microscopy (OM) and analytical transmission electron microscopy (TEM). The results show that the HR-Q and thermomechanical treatments process can successfully manufacture the strips of Cu-Cr system alloys with high hardness, high conductivity and excellent softening resistance. The Cr precipitates with ordered FCC structure, which are decomposed from the thermomechanically treated alloys, are responsible for the improvement of properties during near peak aging. The high hardness of the alloys is ascribed to the interactions of grain boundary strengthening, strain hardening and precipitation hardening, and the high electrical conductivity results from the reduction of the solute atoms concentration in the matrix during aging treatment.

Key words: Cu-Cr system alloy; hot rolling-quenching; precipitate; hardening; softening resistance

铜基合金因其具有优良的电学性能和导热性能以及力学性能, 且容易实现大规模生产, 被广泛应用于

集成电路引线框架、电极、电触头、高强度导线等既要求高导电性能也要求高强度的领域, 也可用于与导

电性无直接关系的热交换环境或作为耐磨材料使用^[1-3]。LIU 等^[4]指出,理想的大规模或超大规模集成电路用引线框架材料要求合金抗拉强度大于 600 MPa,硬度大于 180 HV,电导率大于 80%IACS。

Cu-Cr 系合金由于极易产生强烈的析出强化效果而被认为是最有潜力满足大规模或超大规模集成电路引线框架要求的合金。为改善和提高该系列合金的强度和电导率,国内外对该系列合金进行大量的研究^[1, 4, 5-9],并取得了一定进展。如 LIU 等^[1]研究了加工工艺和热处理对 Cu-Cr-Zr 合金时效行为的影响,合金在 480 °C 时效 1 h 后得到了强度和电导率的良好结合(530 MPa, 78%IACS)。钟建伟等^[5]报道了 Cu-Cr-Zr 合金经固溶处理和随后的形变热处理后,其抗拉强度和电导率分别可达到 527 MPa 和 82%IACS。

然而,目前几乎所有针对 Cu-Cr 系合金研究工作均采用固溶与形变热处理相结合的处理工艺,而该工艺仅适用于实验室研究,与铜合金板带材工业化批量生产存在很大的差距。目前,在线淬火工艺已广泛应用于铝合金的生产,而对于析出强化型铜合金板带材的研究和生产鲜有报道^[10-11]。将在线淬火工艺与热轧相结合,可通过一次加热完成均匀化和快速热轧-淬火处理,同时达到在线固溶的目的,从而避免了传统工艺中将热轧板材重新加热到高温进行固溶处理。因此可大大提高生产效率,降低成本^[11]。本文作者尝试着将该在线热轧-淬火工艺应用于 Cu-Cr 系合金板带材的生产,并利用硬度、电导率测试以及金相显微镜、透射电子显微镜观察的方法研究在该工艺下制备的合金的性能和组织演变,并分析讨论该系列合金获得良好综合性能的原因,为该类合金制定合理的加工和热处理工艺提供试验依据。

1 实验

本实验制备了 3 种合金: Cu-Cr、Cu-Cr-Zr 和 Cu-Cr-Zr-Ni-Si。试验原料为电解铜、纯铬、纯镍、纯硅和 13%(质量分数)的铜钴中间合金。在中频感应炉中真空熔炼,然后充氩气保护,浇铸成尺寸为 180 mm×120 mm×30 mm 坯锭。用 ICP-AES 测定铸锭成分列于表 1 中。

铸锭去除表面铸造缺陷后在保护气氛中均匀化退火,退火温度为 920 °C,时间为 5 h。均匀化后快速热轧成 5 mm 的板材,并淬火冷却。铣去热轧板两面的表面缺陷后,分别进行 60%和 80%冷轧,然后截取试样分别进行等时和等温时效。等时效时间为 60 min,

表 1 Cu-Cr 系合金铸锭的化学成分

Table 1 Chemical composition of cast Cu-Cr system alloy ingots

Alloy	Mass fraction/%				
	Cr	Zr	Ni	Si	Cu
Cu-Cr	0.40	—	—	—	Bal.
Cu-Cr-Zr	0.42	0.18	—	—	Bal.
Cu-Cr-Zr-Ni-Si	0.39	0.24	0.12	0.027	Bal.

温度为 350~650 °C,其中 550 °C 及以下温度在盐浴炉中进行,高于 550 °C 则在箱式电阻炉中完成;等温时效在盐浴炉中进行,温度为 450 °C,时间为 1~1 800 min。根据不同的冷轧变形量,将 60%和 80%冷轧分别标注成工艺 A 和 B。

显微硬度在 HV-5 型显微硬度计上测量,载荷为 24.5 N,加载时间为 10 s。在 QJ-19 型双臂电桥上测定电阻,并根据国际退火铜标准,将电阻率转换为电导率。在 LEICA EC3 光学显微镜下进行显微组织观察。TEM 试样在 30%硝酸甲醇溶液中双喷减薄,电解温度约为-40 °C,电压 15~20 V,电流 70~90 mA。在 FEI Tecnai G²20 透射电子显微镜上进行组织和析出相观察,加速电压为 200 kV。

2 结果与分析

2.1 等时效

热轧淬火并冷轧后的试样在每隔 50 °C 的时效温度下测定其硬度和电导率,以得到 Cu-Cr 系列合金的最佳时效温度。最佳时效温度可认为是时效 60 min 后,硬度和电导率能达到良好结合所对应的温度。图 1 所示为热轧淬火并冷轧后 Cu-Cr 系列合金等时效 60 min 后的硬度和电导率曲线。

由图 1 可看出,所有合金随温度的升高具有强烈的时效硬化反应。硬度和电导率均随温度的升高而显著增加,而后开始降低。经 80%冷轧后的 Cu-Cr 和 Cu-Cr-Zr 合金的硬度峰值出现在 400 °C 时效,而 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金的硬度峰值则出现在 450 °C 时效,其峰值分别为 156、177 和 179 HV。500 °C 以上时效导致过时效的发生,80%冷轧后的 Cu-Cr 合金在 550 °C 时效后硬度迅速下降到 89 HV,而 Cu-Cr-Zr 和 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金在 650 °C 时效 60 min 后才下降到 81 HV。这表明 Cu-Cr 合金相比于其他两种合金更易于过时效。3 种合金的电导率在 450 °C 时效 60 min 后达到一个近似平台,然后随温度升高缓慢上升,并在

550 °C达到峰值,而在更高温度时效时,电导率稍有降低。这是由于时效温度越高,合金的过饱和固溶度越低,固溶在基体中的溶质原子也越多,电导率也越低。由于在450 °C下时效,硬度接近峰值,且电导率达到了一个较高且稳定的值。因此,450 °C可认为是这3种合金的合适时效温度。

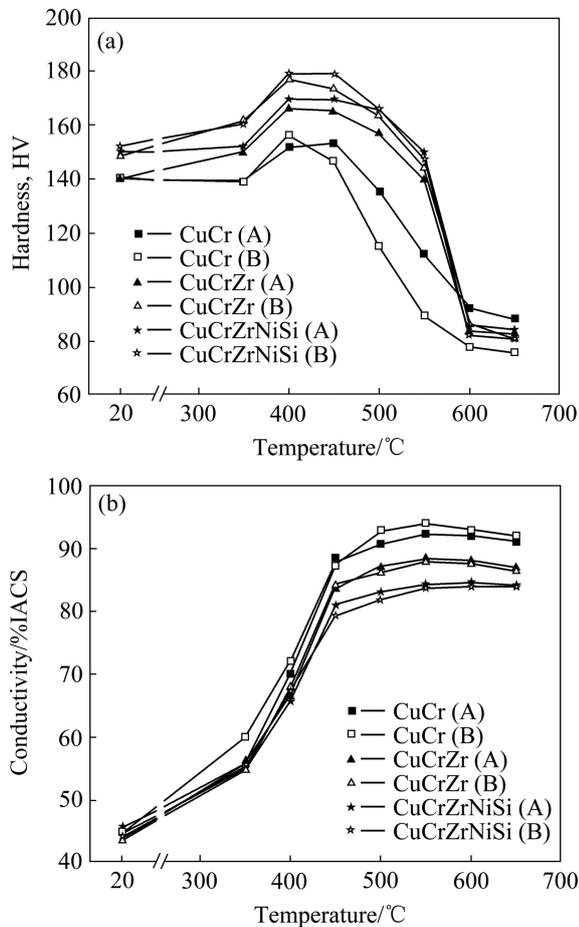


图1 Cu-Cr系合金60 min等时时效的硬度(a)和电导率(b)
Fig. 1 Hardness (a) and conductivity (b) of Cu-Cr system alloys isochronally aged for 60 min

不同变形量的合金显示出相似的时效硬化行为。同一成分合金经80%冷轧+450 °C时效后的峰值硬度均高于60%冷轧+450 °C时效后的峰值硬度,而时效后的电导率几乎相同。同一变形量下,合金的硬度和电导率随合金成分变化显著。80%冷轧+450 °C时效60 min后,3种合金的硬度分别为147、174和179 HV,其相应的电导率分别为87.4%IACS、84.1%IACS和80.4%IACS。

2.2 等温时效

热轧淬火并冷轧后Cu-Cr系合金在450 °C等温时

效的硬度和电导率曲线如图2所示。由图2可见,该系列合金在等温时效过程中也同样具有强烈的时效硬化反应。硬度随时效时间的延长先到达峰值后开始下降,而电导率快速上升到达一个近似平台后缓慢上升。Cu-Cr合金在时效初期硬度有小幅下降,这是由于时效初期析出强化效果不能补偿回复产生的硬度损失^[12]。该合金经80%冷轧+450 °C时效15 min后,达到峰值硬度(159 HV),更长时间时效导致了过时效的发生,时效960 min后,硬度下降到92 HV,而后保持稳定。

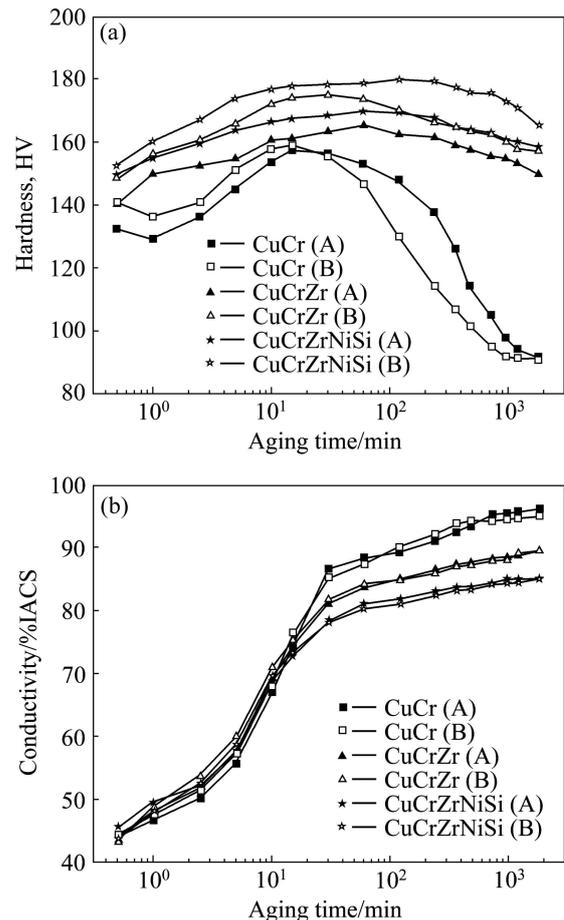


图2 Cu-Cr系合金450 °C等温时效的硬度(a)和电导率(b)
Fig. 2 Hardness (a) and conductivity (b) of Cu-Cr system alloys isothermally aged at 450 °C for different times

对于同一合金,大冷变形量的合金硬度在时效过程中始终高于小冷变形量的合金硬度。在工艺A和工艺B条件下,Cu-Cr-Zr和Cu-Cr-Zr-Ni-Si合金峰值硬度均提高了约10 HV。这表明冷轧产生的加工硬化显著提高了合金强度。添加Ni和Si到Cu-Cr-Zr合金中较大地提高了合金的硬度。经工艺A和工艺B处理并时效120 min后,Cu-Cr-Zr-Ni-Si合金的硬度值分别达到了169和180 HV,而相同状态下的Cu-Cr-Zr合

金的硬度值分别为 162 和 170 HV。80%冷轧的 Cu-Cr-Zr 和 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金时效 1 200 min 后, 其硬度相对于峰值的降幅分别为 17 和 9 HV, 对应下降率分别为 9.7%和 5%, 而 Cu-Cr 合金时效仅 960 min 降幅就达 67 HV, 对应下降率为 42.2%。这表明, Cu-Cr 合金在时效中极为敏感而易于过时效, 而两种 Cu-Cr-Zr 合金特别是 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金, 则具有极其优异的抗软化性能。该结果与等时时效结果完全一致。

图 2(b)显示了 3 种合金在 450 °C 等温时效电导率曲线。与硬度相似, 所有合金均显示出强烈的时效硬化反应。由于在时效初期溶质原子从过饱和固溶体中析出, 3 种合金的电导率均迅速上升。时效 30 min 后, 电导率到达一个平台后增长速率减缓。这是由于此时基体中溶质原子浓度接近该温度的平衡浓度。在所有合金中 Cu-Cr 合金的电导率最高, 时效 30 min 后, 其电导率达 85.2%IACS, 而此时 Cu-Cr-Zr 和 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金分别只有 81.7%IACS 和 78.2%IACS。对于不同变形量同一成分的合金, 在时效过程中其电导率几乎相同, 表明在本试验条件下, 冷变形对合金时效过程的电导率几乎没有影响。由以上的结果可以得出, 80%可认为是 Cu-Cr 系合金合适的变形量。

2.3 微观组织

2.3.1 金相组织

图 3 所示为 Cu-Cr 系合金在不同处理条件下的金相组织。由图 3(a)可见, 经过 920 °C 均匀化 5 h 后, 合金的显微组织已无明显枝晶, 主要是由粗大的等轴晶组成, 同时可观察到一些微米级的颗粒在晶内和晶界上出现。由 Cu-Cr 合金二元相图可知, Cr 在 Cu 中的最大溶解度(质量分数)为 0.65%(1 076 °C), 而在 920 °C 的平衡溶解度约为 0.3%。由于本试验合金成分中的 Cr 略高于其在 920 °C 的平衡溶解度, 因此在热轧前的均匀化退火不能完全溶解合金凝固过程中形成的微米级过剩 Cr 相。热轧淬火工艺通过大变形热轧破碎晶粒和高温下的动态再结晶, 极大地细化了晶粒, 如图 3(b)所示。随后的冷轧变形进一步减小晶粒尺寸, 同时增加了合金的长宽比。因此, 热轧淬火-冷轧-时效工艺可获得晶粒细小的显微组织。

2.3.2 TEM 组织和结构

图 4 所示为 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 热轧淬火态的 TEM 组织和相应的选区电子衍射谱。由图 4(a)可见, 热轧淬火后, 合金晶粒细小, 并沿轧制方向略微拉长。同时在晶界上形成了细小的再结晶晶粒, 这表明热轧过程中发生了动态再结晶。相应的选区电子衍射显示了 Cu

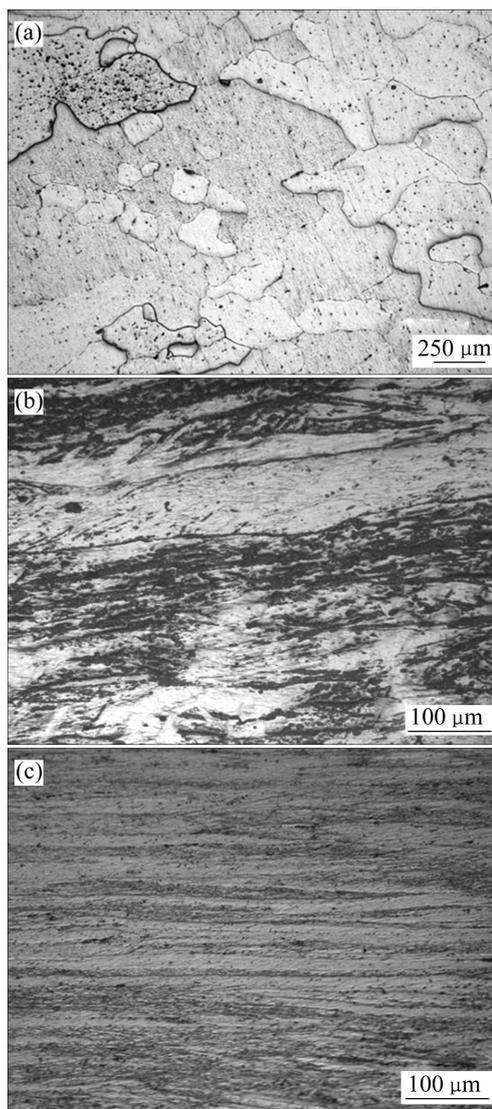


图 3 Cu-Cr 系合金在不同状态下的金相组织

Fig. 3 Optical microstructures of Cu-Cr system alloys under different conditions: (a) As homogenized (920 °C, 5 h); (b) As hot rolled; (c) As 80% cold rolled

基体的衍射斑点被轻微拉长, 拉长的斑点相对于透射斑点约有 2°的角度差, 如图 4(b)所示。这表明热轧淬火态合金的晶粒是由具有很小角度晶界的亚晶结构组成的。在图 4(b)中还发现了除基体衍射外的额外衍射斑点, 这表明热轧过程中发生了部分沉淀析出。

图 5 所示为 80%冷轧态 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金和随后其在 450 °C 时效 60 min 的 TEM 像。由图 5 可看出, 80%冷轧在 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金中产生了高密度的位错。这些位错分布不均匀, 并相互缠结形成了胞状结构。经 80%冷轧+450 °C 时效 60 min 引起了亚晶内部强烈的位错重排或湮灭, 因此位错密度有所降低, 同时析出了大量细小弥散的粒子, 如图 5(b)所示。这表

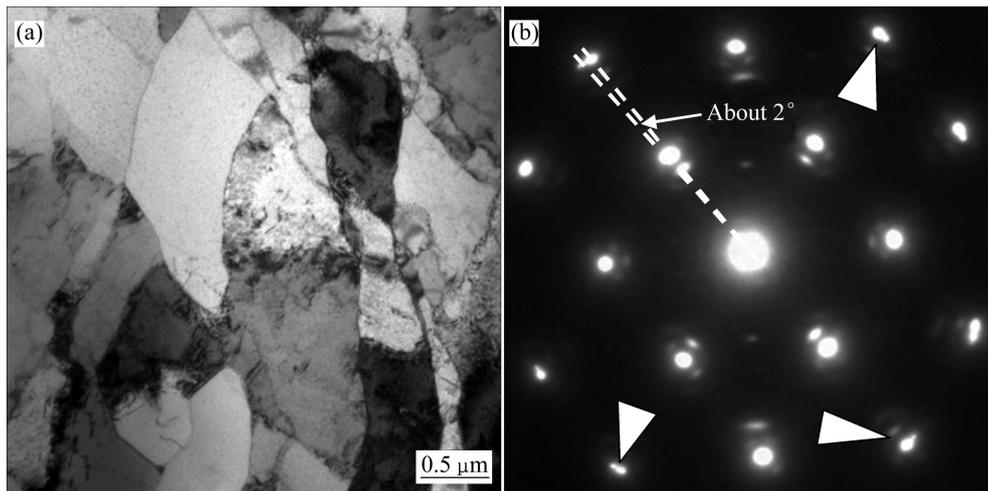


图4 热轧淬火态 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金的 TEM 明场像及其选区电子衍射谱

Fig. 4 TEM BF image (a) and corresponding SAED pattern (b) of hot rolled-quenched Cu-Cr-Zr-Ni-Si alloy, zone axis close to $[011]_{\text{Cu}}$

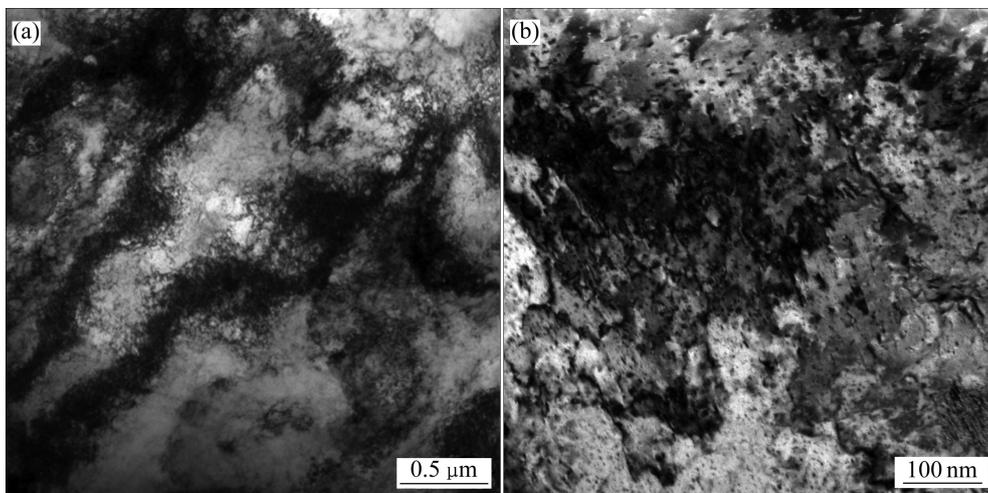


图5 不同处理状态下 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金的 TEM 像

Fig. 5 TEM images of Cu-Cr-Zr-Ni-Si alloy under different conditions: (a) As 80% cold rolled; (b) As 80% cold rolled+(450 °C, 60 min)

明冷轧态合金的一些变形特征在时效过程中保留了下来,同时发生了大规模的沉淀析出。冷轧变形产生的高密度位错为纳米粒子的析出提供了形核位置,同时析出的第二相又钉扎位错运动,导致了强烈的强化效应。

图6所示为 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金在 450 °C 时效 60 min 的 TEM 明场像和 $[111]_{\text{Cu}}$ 晶带轴下的选区电子衍射谱。由图6(a)可见,大量细小的第二相粒子(小于 10 nm)弥散分布于基体中。由图6(b)可见,在 $[111]_{\text{Cu}}$ 带轴下,除了基体衍射斑以外,出现了非常明显的额外衍射,如图中箭头 *N* 所示;同时,在额外衍射斑和透射斑中间发现超衍射斑点,如图中箭头 *M* 所示。对

电子衍射花样标定分析表明,这些析出相具有有序的 FCC 结构,其晶胞比铜基体大,与基体存在立方-立方的取向关系。

3 讨论

合金的硬度和电导率强烈地依赖于材料的显微组织,而显微组织又决定于合金的加工和热处理工艺。因此,加工及热处理工艺对合金的性能影响巨大。

添加微量合金元素的 Cu-Cr 系列合金是一类典型的具有高强高导的析出强化型合金。这类合金在时效

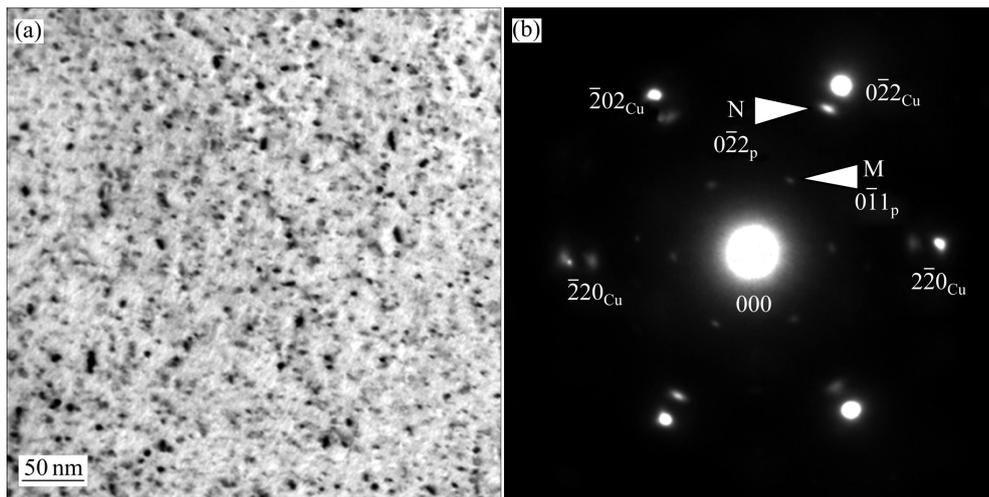


图 6 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金的析出相形貌和选区电子衍射谱

Fig. 6 TEM image(a) and SAED pattern(b) of precipitated phase of Cu-Cr-Zr-Ni-Si alloy after near peak aging at 450 °C (Zone axis close to $[111]_{\text{Cu}}$; p presents precipitated phase)

过程中具有强烈的析出强化效果。析出强化效果则依赖于过饱和固溶体分解形成第二相的体积分数和粒径大小。因此, 对于析出强化型铜合金, 高的过饱和和溶解度是实现高强高导的首要条件^[13]。传统的固溶处理方法可以将合金在高温下的固溶度有效地保留到室温。但这种工艺需要将热轧或热挤压后的材料重新加热到固溶温度, 保温后淬火。在线热轧-淬火工艺可在完成均匀化处理和热轧的同时, 通过高温快速热轧和快速冷却将合金在高温下的固溶度保留到室温, 从而实现在线固溶的目的。在本研究中, 热轧淬火 Cu-Cr 系列合金在时效过程中具有强烈的时效硬化反应, 表明大部分溶质原子如 Cr、Zr、Ni 和 Si 在热轧淬火后固溶到合金中, 经快速淬火形成了过饱和固溶体, 并在随后的时效过程中沉淀析出, 从而获得高强高导的铜合金。因此, 在线热轧-淬火工艺的效果达到了传统的固溶处理的效果, 且这种工艺可方便地应用于目前铜合金板带材的生产线。同时, 在线热轧-淬火工艺可获得的细小变形晶粒和具有小角度晶界的亚晶组织(如图 3 和 4 所示), 为合金后续的冷加工和热处理提供了良好的组织准备。

冷变形产生的高密度位错不仅可作为淬火空位槽并阻碍 GP 区的形成^[14], 同时还可作为析出形核的优先位置和溶质原子扩散的快速通道^[15]。因此, 冷变形常常用在析出强化合金的加工工艺中^[5-8, 16]。本研究结果显示, 冷轧进一步破碎了晶粒(见图 3(c)), 并产生了高密度的位错(见图 5(a)), 大大地强化了该系列合金。同时, 由位错引起的电子散射使合金的电导率下降了 1%~3%IACS。这与 HUTCHINSON^[17]的预测完全一

致。变形量越大, 合金的硬度越高, 但对于不同变形量的同一种合金, 其电导率在时效到达平台后基本相同。

由于冷轧变形形成的变形组织在时效过程中得以部分保留, 同时过饱和固溶体的分解产生大量弥散分布的细小粒子, 净化了铜基体, 因此 Cu-Cr 系合金硬度和电导率均得到很大程度的提高。由于在合金接近峰时效时得到有序 FCC 结构的析出相, 因此合金硬度和电导率的提高可归因于该析出相的沉淀析出。KNIGHTS 和 WILKES^[18]在 Cu-Cr 合金中观察到棒状的颗粒, 并认为该析出相具有亚稳的面心立方(FCC)结构, 然而, 文中并未给出 FCC 的 Cr 相的直接证据。根据本试验所得到的合金选区电子衍射花样(图 6(b))和公式 $Rd=L\lambda$, 同时利用铜基体的衍射斑点来校正 $L\lambda$ 的值, 可计算得出该系列合金析出相的点阵常数为 0.421 9 nm。该析出相的点阵参数与文献[19]报道的面心立方的纳米团簇 Cr 点阵常数(0.413 nm)非常接近。因此, 在本试验条件下, 从过饱和固溶体分解出来的析出相可认为是具有 FCC 结构的 Cr 相, 该 Cr 相与基体具有立方-立方的位向关系。

添加微量的合金元素可大大改善 Cu-Cr 合金的性能。TANG 等^[20]认为峰时效是有序的 $\text{CrCu}_2(\text{Zr}, \text{Mg})$ 相析出的结果。BATAWI 等^[21]认为 Zr 的添加促进了析出相更均匀地析出。WATANABE 等^[9]指出 Zr 的添加减小了 Cr 相粒子的间距, 并在位错上优先形成了盘状的 Cu_5Zr 粒子, 导致了强度的升高。值得注意的是, 添加 Zr、Ni 和 Si 不仅大大提高了合金的硬度, 而且极大地改善了合金抗软化性能, 如图 1 和 2 所示。这是

由于添加的微量合金元素 Zr、Ni 和 Si 等在时效过程中偏聚在 Cr 析出相周围^[22], 松弛了 Cr 相与基体非共格界面所产生的应变, 从而阻碍了 Cr 颗粒的粗化, 故而大大地提高了合金的抗软化性能。添加合金元素的作用机制尚需要进一步的探讨。

图 7 所示为 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金在不同加工和处理状态下的硬度和电导率。由图 7 可见, 热轧淬火 (HR-Q) 后经 80% 冷轧变形, 合金硬度提高了 56.7%, 可达 152 HV, 而电导率仅下降 3.4% IACS。该阶段是由于大变形细化了晶粒, 同时产生强烈的应变强化效果, 因此大幅度提高了合金硬度而微弱地降低了电导率。80% 冷轧后再经 450 °C 时效 120 min, 合金的硬度和电导率均得到进一步提高, 分别达到 180 HV 和 81.1% IACS。此时, 合金性能的改善归因于溶质原子从过饱和固溶体中析出, 净化了基体中的溶质原子, 同时产生了强烈的析出强化效果。因此, 按照均匀化→热轧淬火→80% 冷轧→450 °C 时效 120 min 的工艺路线进行加工和热处理, Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金可获得高硬度与高电导率的良好结合。

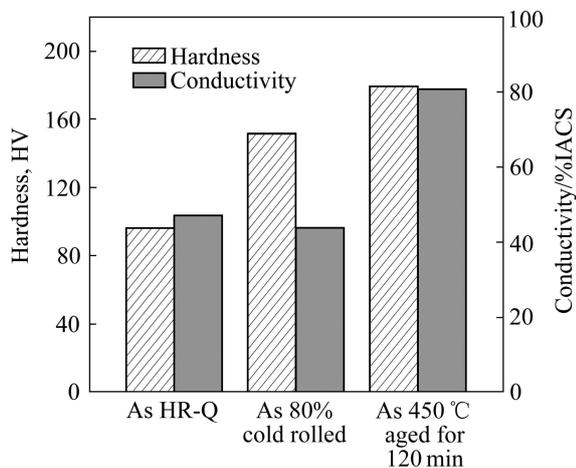


图 7 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 加工和热处理过程中的硬度和电导率
Fig. 7 Hardness and conductivity of Cu-Cr-Zr-Ni-Si alloy under various conditions

4 结论

1) 在线热轧-淬火工艺和随后的形变热处理工艺成功应用于制备 Cu-Cr 系列合金板带材。热轧-淬火工艺简化了生产工序, 降低了生产成本, 可以有效地取代传统析出强化合金的固溶处理。

2) 在线热轧-淬火工艺结合后续形变热处理工艺制备的合金带材具有良好的力学性能、电学性能和优异的抗软化性能。添加合金元素 Zr、Ni 和 Si 较大

地改善了合金的性能。经 80% 冷轧和 450 °C 时效 120 min 后, Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金的硬度和电导率分别可达 180 HV 和 81.1% IACS。

3) 具有有序 FCC 结构、与基体具有立方-立方的位向关系的 Cr 相从过饱和固溶体中分解出来, 这是时效过程中 Cu-Cr 系合金硬度和电导率提高的原因。

4) 热轧淬火 Cu-Cr 系合金的高硬度是细晶强化、应变强化和析出强化共同作用的结果, 而高电导率是由于时效析出极大地降低了基体中溶质原子浓度。

REFERENCES

- [1] LIU Q, 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]. *Metall Mater Trans A*, 2006, 37(11): 3233-3238.
- [2] SU J H, DONG Q M, LIU P, LI H J, KANG B X. Research on aging precipitation in a Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 392(1/2): 422-426.
- [3] LI Z, PAN Z Y, ZHAO Y Y, XIAO Z. Microstructure and properties of high conductivity, super high strength Cu-8.0Ni-1.8Si-0.6Sn-0.15Mg alloy[J]. *J Mater Res*, 2009, 24(6): 2123-2128.
- [4] LIU P, KANG B X, CAO X G, HUANG J L, GU H C. Strengthening mechanisms in a rapidly solidified and aged Cu-Cr alloy[J]. *J Mater Sci*, 2000, 35(7): 1691-1694.
- [5] 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 thermo-mechanical heat treatment processing on microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(6): 1032-1038.
- [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 合金的组织与性能[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] 贾淑果, 刘 平, 宋克兴, 陈讲彪, 陈小东, 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): 1134-1138.
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):

- 1134–1138.
- [8] GAO N, TIAINEN T, HUTTUNEN-SAARIVIRTA E, JI Y. Influence of thermomechanical processing on the microstructure and properties of a Cu-Cr-P alloy[J]. *J Mater Eng Perform*, 2002, 11(4): 376–383.
- [9] WATANABE C, MONZEN R, TAZAKI K. Mechanical properties of Cu-Cr system alloys with and without Zr and Ag[J]. *J Mater Sci*, 2008, 43(3): 813–819.
- [10] 张立新. 在线淬火在铜带热轧中的应用分析[J]. *有色金属加工*, 2009, 38(4): 13–15.
ZHANG Li-xin. Application analysis for on-line quenching in copper strip hot rolling[J]. *Nonferrous Metals Processing*, 2009, 38(4): 13–15.
- [11] XIA C D, WANG M P, XU G Y, ZHANG W, JIA Y L, YU H C. Microstructure and properties of Cu-Cr alloys prepared by a shortened process and a conventional process[J]. *Adv Mater Res*, 2011, 199/200: 1890–1895.
- [12] CHEMINGUI M, KHITOUNI M, JOZWIAK K, MESMACQUE G, KOLSI A. Characterization of the mechanical properties changes in an Al-Zn-Mg alloy after a two-step ageing treatment at 70 °C and 135 °C[J]. *Mater Des*, 2010, 31(6): 3134–3139.
- [13] LEI R S, WANG M P, LI Z, WEI H G, YANG W C, JIA Y L, GONG S. Structure evolution and solid solubility extension of copper-niobium powders during mechanical alloying[J]. *Mater Sci Eng A*, 2011, 528(13/14): 4475–4481.
- [14] BONFIELD W, EDWARDS B C. Precipitation hardening in Cu 1.81wt% Be 0.28wt%Co[J]. *J Mater Sci*, 1974, 9(3): 415–422.
- [15] HOYT J J. On the coarsening of precipitates located on grain boundaries and dislocations[J]. *Acta Metall Mater*, 1991, 39(9): 2091–2099.
- [16] GAO N, HUTTUNEN-SAARIVIRTA E, TIAINEN T, HEMMILA M. Influence of prior deformation on the age hardening of a phosphorus containing Cu-0.61wt.%Cr alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, 342(1/2): 270–278.
- [17] HUTCHINSON B. The effect of alloying additions on the recrystallization behavior of copper—A literature review[R]. Swedish Institute of Metals, 1985, No. IM–2003.
- [18] KNIGHTS R W, WILKES P. Precipitation of chromium in copper and copper-nickel base alloys[J]. *Metall Trans*, 1973, 4(10): 2389–2393.
- [19] HUH S H, KIM H K, PARK J W, LEE G H. Critical cluster size of metallic Cr and Mo nanoclusters[J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(4): 2937–2943.
- [20] 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]. *Mater Sci Technol*, 1985, 1(4): 270–275.
- [21] BATAWI E, MORRIS D, MORRIS M A. Effect of small alloying additions on behavior of rapidly solidified Cu-Cr alloys[J]. *Mater Sci Technol*, 1990, 6(9): 892–899.
- [22] HATAKEYAMA M, TOYAMA T, YANG J, NAGAI Y, HASEGAWA M, OHKUBO T, ELDRUP M, SINGH B N. 3D-AP and positron annihilation study of precipitation behavior in Cu-Cr-Zr alloy[J]. *J Nucl Mater*, 2009, 386/388(4): 852–855.

(编辑 李艳红)