

# Zr 对 Cu-15Cr 合金铸态组织及热稳定性的影响

田 伟, 刘懿芳, 毕莉明, 孙 玥

(上海理工大学, 上海 200093)

**摘 要:** 为了研究 Zr 对 Cu-Cr 形变原位复合材料组织和性能的影响, 采用真空中频感应熔炼技术, 制备了 Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-0.24Zr 合金。利用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、透射电子显微镜(TEM)等表征手段, 研究了 Zr 对 Cu-15Cr 合金铸态组织及不同温度退火 1 h 后的组织的影响; 对两种试验合金进行了冷轧变形, 对最终变形量下的试验合金的热稳定性进行了研究。结果表明: Zr 的加入, 使合金的铸态组织中生成了薄片状的 CuZr 金属间化合物; 抑制了共晶 Cr 相的生成, 使共晶 Cr 含量远低于 Cu-15Cr 合金, 同时, 细化了枝晶 Cr 的尺寸; 显著提高了合金的热稳定性, 使其在 550 °C 退火 1 h 后的抗拉强度提高了 100 MPa。并通过对试验合金凝固过程的吉布斯自由能 ( $\Delta G_{\text{mix}}$ ) 的计算, 得出 Zr 的加入降低了 Cu-15Cr 合金的液相分离温度, 减小了 Cu-15Cr 合金在凝固过程中动态平衡下的形核驱动力, 因此抑制了共晶 Cr 的生成, 这与试验观察到的铸态组织结果一致。

**关键词:** Cu-Cr-Zr 合金; 原位复合材料; 热稳定性; CuZr 金属间化合物

**中图分类号:** TG146.1<sup>+</sup>1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)02-0581-07

铜基形变原位纤维增强复合材料是一类具有优良综合性能的高强高导材料, 在高速电气化机车接触导线、超大规模引线框架、大功率真空断路器中的真空触头等领域具有较好的应用前景<sup>[1,2]</sup>。Cu-Cr 形变铜基原位纤维增强复合材料(简称 Cu-Cr 合金)与 Cu-Ag 合金相比, 具有较高的性价比而备受关注。研究发现, 通过添加第三组元可以提高 Cu-Cr (Cr 的质量分数一般在 8%~20%) 系合金的综合性能, 目前, 被报道的应用于 Cu-Cr 系合金的三元合金化元素有 Ti, Ag, Co, Mo, Zr 等<sup>[3-6]</sup>。Song<sup>[3]</sup>等发现, Ag 和 Co 能够细化 Cu-8Cr 合金铸态组织中的 Cr 相; Zhang 等<sup>[4]</sup>发现, Ti 阻止了 Cu-15Cr 合金中 Cu 基体在冷变形过程中的动态回复和再结晶; Cao 等<sup>[5]</sup>发现, Mo 可以使 Cu-50Cr 合金中的 Cr 相增强; Deng 等<sup>[6]</sup>发现, Zr 可以细化 Cu-10Cr 合金中的 Cr 纤维相。

作者在研究 Cu-15Cr 合金的抗拉强度及导电性能时发现, Zr 可以显著提高 Cu-15Cr 合金的抗拉强度, 并对合金的电导率影响不大<sup>[7,8]</sup>。作者认为, Cu-15Cr 合金抗拉强度的显著提高, 主要基于 Zr 对 Cu-15Cr 合金铸态组织的影响, 而铸态组织的相组成、形态及结构, 将直接影响后续变形后材料的最终性能。Huang 等<sup>[9]</sup>发现, Zr 的加入使 Cu-0.31Cr-0.21Zr 合金的铸态组织中生成了 Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub> 金属间化合物, 使其析出强化

效果增强; Shangina 等<sup>[10]</sup>在研究 Zr 对 Cu-(0.3~1)%Cr 合金的组织 and 性能的影响时发现, 加入 Zr 后合金的硬度显著提高, 同时, 在 Cu 基体中发现了 Cu<sub>5</sub>Zr 金属间化合物。但上述关于 Zr 对 Cu-Cr 合金铸态组织的影响的报道都是 Cr 含量较低 (Cr 的质量分数小于其共晶浓度 1.28%) 的析出强化型 Cu-Cr 合金, 关于 Zr 对原位 Cr 纤维增强 Cu-Cr 合金铸态组织影响的研究, 尚未见报道。

另外, 热稳定性是 Cu-Cr 系原位复合材料的一项重要性能指标。此类材料不仅要满足抗拉强度和导电性的要求, 为了延长其服役期限, 还要满足一定的热稳定性能的要求, 根据铜及铜合金软化温度的测定方法 GB/T 33370-2016, 形变铜基原位复合材料的软化温度定义为, 试样在热处理炉中保温 1 h 后, 抗拉强度降为原始抗拉强度的 85% 所对应的温度。

本实验通过在 Cu-15Cr 合金中加入一定量的 Zr 元素, 详细研究了 Zr 对 Cu-15Cr 合金铸态组织中的相的组成、形貌、共晶 Cr 的含量、枝晶 Cr 的尺寸分布的影响, 以及对 Cu-15Cr 合金热稳定性能的影响。

## 1 实 验

Cu-15Cr(质量分数, %, 下同)和 Cu-15Cr-0.24Zr 两种试验合金采用质量分数大于 99.95% 的阴极电解

收稿日期: 2017-09-28

基金项目: 国家自然科学基金 (10874118)

作者简介: 田 伟, 男, 1977 年生, 博士, 上海理工大学, 上海 200093, 电话: 021-55781550, E-mail: tianweiusst@163.com

铜、质量分数大于 99.5% 的工业纯铬和海绵锆，名义成分分配好后在真空中频感应炉中熔炼而成。浇注采用圆柱形铸铁锭模，尺寸为  $\Phi 83 \text{ mm} \times 180 \text{ mm}$ 。合金在镁砂坩埚内进行熔炼，熔炼后的浇注温度为  $1600 \sim 1650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。将  $\Phi 83 \text{ mm}$  的铸锭热锻成  $\Phi 20 \text{ mm}$  的棒材，然后将其放入箱式电阻炉中进行固溶处理，在  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$  保温 1 h，水中淬火。随后在室温下进行冷轧+中间退火处理，轧制成  $0.5 \text{ mm}$  厚的薄板材料，然后将其在  $400, 450, 500, 550, 600, 700, 800$  和  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$  分别退火 1 h，在空气中冷却。

采用 FEI QANTA450 型场发射扫描电镜 (SEM) 观察试验合金的微观组织，用扫描电镜自带的能谱仪 (EDS) 对合金的成分进行分析，采用 Tecnai G2 F30 型透射电镜观察试验合金中的析出相，加速电压为  $300 \text{ kV}$  的。在 ZWICK 公司 Z50 型精密万能试验机上进行抗拉强度的测试。用 ZY9987 数字式微欧计测定试验合金的电阻值，测量精度为  $0.02\%$ ，试样长度选取  $200 \text{ mm}$ 。腐蚀试样的腐蚀液采用浓度为  $63\%$  的  $\text{HNO}_3$  溶液，腐蚀后的试样在超声波中进行清洗，清洗液采用乙醇。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Zr 对 Cu-15Cr 合金铸态组织的影响

图 1a 和 1b 分别为 Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-0.24Zr 合金的铸态组织未腐蚀的 SEM 照片。可以看出，黑色的枝晶 Cr 均匀地分布在灰色的 Cu 基体中。说明，通过真空中频感应熔炼技术所制备的试验合金铸锭的组织十分均匀。对比图 1a 和 1b 中的枝晶 Cr，可以发现，Cu-15Cr 合金中的初生枝晶 Cr 相的尺寸较为粗大。

图 2a 为 Cu-15Cr 合金的铸态组织腐蚀后的 SEM 照片，可以看到，Cu-15Cr 合金的铸态组织由 3 种形态的相组成：Cu 基体，枝晶 Cr 和共晶 Cr。图 2b 为 Cu-15Cr-0.24Zr 合金铸态组织腐蚀后的 SEM 照片。可以看到，Cu-15Cr-0.24Zr 合金的铸态组织由 4 种相组成：Cu 基体、枝晶 Cr、共晶 Cr、薄片状 CuZr 相。

对比图 2a 和 2b 中的共晶 Cr，可以发现，加入 Zr 后，共晶 Cr 的含量显著减少，说明 Zr 的加入极大地抑制了共晶 Cr 的形成。Cu-15Cr 合金中，大量的共晶 Cr 环绕在枝晶 Cr 的周围，而 Cu-15Cr-0.24Zr 合金中的共晶 Cr 含量较少，呈棒状分散在 Cu 基体中。图 2b 中的放大区域箭头所指的相，以细小的银白色薄片状的形貌分布在 Cu 基体上，长度大约  $4 \mu\text{m}$ 。为了确定该相的化学成分，对其进行 EDS 及 TEM 测试。

表 1 为图 2 中 A, B, C 和 D 各点的能谱分析结果。根据表 1 可以得出，Cu-15Cr-0.24Zr 合金铸态组

织中的大量的银白色细小薄片状相由 Cu 和 Zr 两种元素组成，该相为 CuZr 金属间化合物。

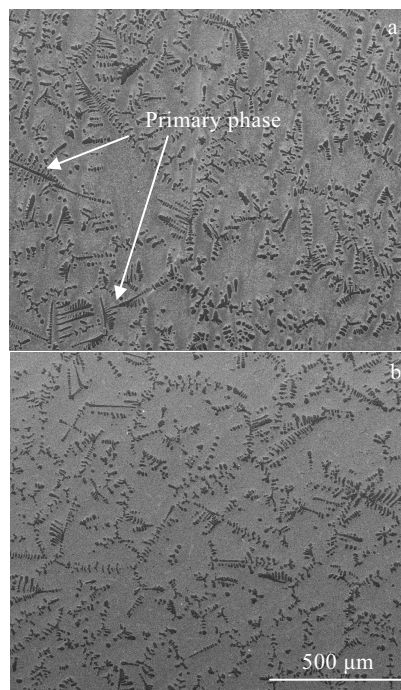


图 1 未腐蚀处理的试验合金铸态组织 SEM 照片

Fig.1 SEM images of as-cast alloys without corrosion: (a) Cu-15Cr alloy and (b) Cu-15Cr-0.24Zr alloy

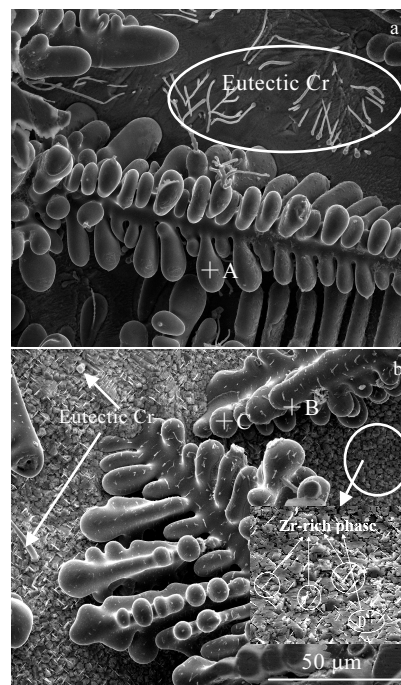


图 2 腐蚀处理的试验合金铸态组织 SEM 照片

Fig.2 SEM images of as-cast alloy with corrosion: (a) Cu-15Cr alloy and (b) Cu-15Cr-0.24Zr alloy

表 1 图 2 中各点能谱分析结果

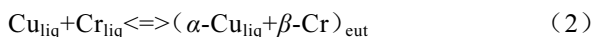
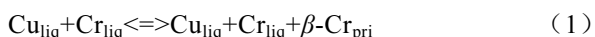
Table 1 EDS analysis of points marked in Fig.2 (wt%)

Point	Cu	Cr	Zr
A/C	0	100	0
B	27.70	51.48	18.03
D	91.29	0	8.71

为进一步确定 Cu-15Cr-0.24Zr 合金中生成的 CuZr 金属间化合物, 对其进行了 TEM 分析, 结果见图 3。图 3 为析出相的 TEM 照片和选区电子衍射花样。图 3a 和 3b 分别为析出物的明场相和暗场像, 析出相尺寸约为 240 nm。图 3c 为析出相的选区电子衍射花样及标定, 标定结果表明, 该析出相为面心立方结构的 Cu<sub>5</sub>Zr 金属间化合物, 晶格常数为  $a=0.687$  nm。Cu-15Cr-0.24Zr 合金中发现的 Cu<sub>5</sub>Zr 金属间化合物与文献[9,10]报道的结果一致, 但并未发现文献[9]中所报道的粗大的 Cu<sub>5</sub>Zr 上有 Cr 析出相镶嵌的现象。表 1 中的 EDS 分析和图 3 中的 TEM 分析共同验证了 Cu-15Cr-0.24Zr 合金中生成了 CuZr 金属间化合物。

## 2.2 Zr 对试验合金凝固过程的影响

根据 Cu-Cr 二元合金相图可知, 合金铸态组织的形貌与凝固过程中的反应密切相关, 反应分为液态时的凝固和共晶温度的凝固。



结合 Cu-Cr 合金相图, 从式(1)和(2)中可以看出, 由于 Cr 的熔点远高于 Cu, 因此初生  $\beta\text{-Cr}$  相首先发生结晶, 又因为 Cr 的质量分数为 15%, 无论是浓度梯度、还是温度梯度, 都有利于初生枝晶 Cr 的形核和长大, 因此初生枝晶 Cr 组织粗大、发达, 这与图 1a 的观察结果一致。

Cu-Cr 共晶合金属于由两个低熔化熵的组元组成

的共晶体。当领先相  $\beta\text{-Cr}$  相在液相中形成时, 该相本身富含 Cr, 因此, 在  $\beta\text{-Cr}$  相的生长前沿会富含较多的 Cu, 于是 Cu 在  $\beta\text{-Cr}$  相上形核,  $\alpha\text{-Cu}$  的形核、长大导致  $\alpha\text{-Cu}$  的前沿富含较多的 Cr, 二者交替生长, 获得棒状或层片状的共晶组织。尤其是从图 2a 中, 可以看到共晶 Cr 呈棒状生长, 这是因为在共晶组织生长过程中, 当某一相体积分数  $< 1/\pi$  时, 棒状比层片状组织总表面积更低。

图 4 为合金铸态组织中枝晶 Cr 的尺寸分布图。该结果是采用 Nikon E600POL 光学显微镜自带的显微组织分析软件对图 1 观察到的枝晶 Cr 的 SEM 照片分析得出的。

图 4b 为 Cu-15Cr-0.24Zr 合金铸态组织枝晶 Cr 尺寸统计分布图, 枝晶 Cr 的尺寸范围为 5~45  $\mu\text{m}$ 。从枝晶 Cr 尺寸密度分布趋势可以看出, 主要集中在 10~25  $\mu\text{m}$ , 同样占枝晶总数的 85% 以上, 其中尺寸为 10~15  $\mu\text{m}$  的枝晶最多, 约占总数的 34%。与图 4a 中 Cu-15Cr 合金铸态组织中的枝晶 Cr 尺寸相比, 最大枝晶尺寸范围从 50  $\mu\text{m}$  减小到了 45  $\mu\text{m}$ , 枝晶 Cr 的最密集尺寸分布范围从 15~20  $\mu\text{m}$  减小到 10~15  $\mu\text{m}$ 。说明 Zr 的加入使得铸态合金中枝晶 Cr 的尺寸有所细化。

## 2.3 热稳定性

对比图 5 中的两条抗拉强度曲线可以看出, Cu-15Cr 合金的抗拉强度明显低于 Cu-15Cr-0.24Zr 合金的抗拉强度。450  $^{\circ}\text{C}$  退火时, Cu-15Cr-0.24Zr 合金的抗拉强度为 760 MPa, 比 Cu-15Cr 合金的抗拉强度 656 MPa 高出 104 MPa, 且在退火温度为 500  $^{\circ}\text{C}$  时, Cu-15Cr 合金的抗拉强度从 450  $^{\circ}\text{C}$  退火的 656 MPa 降低到了 566 MPa, 与未退火时的 703 MPa 相比, 分别下降了 6.9% 和 19.5%; 而 Cu-15Cr-0.24Zr 合金在 600  $^{\circ}\text{C}$  退火后, 抗拉强度才有较为明显的下降趋势, 从 550  $^{\circ}\text{C}$

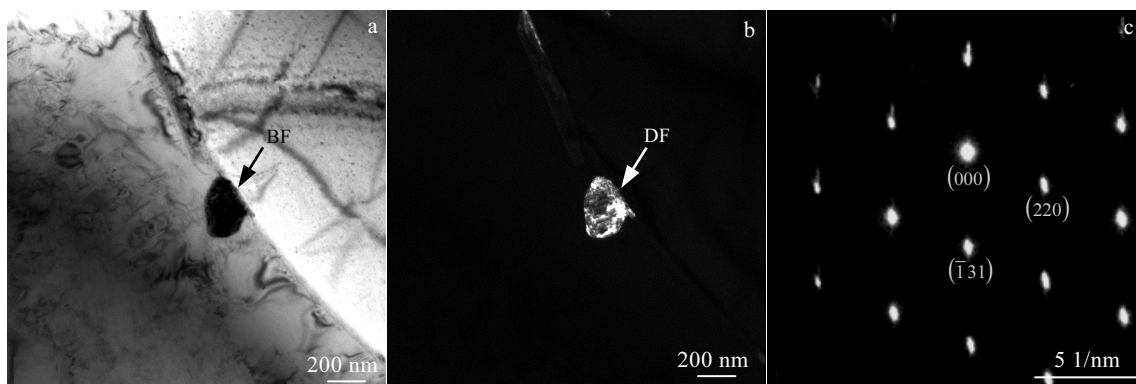


图 3 析出相的 TEM 照片和选区电子衍射花样

Fig. 3 TEM images and selected electron diffraction patterns of the precipitated phase: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) diffraction patterns and calibration

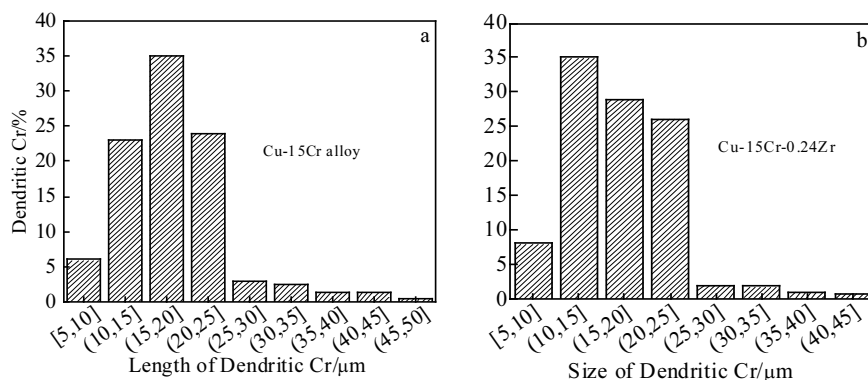


图 4 合金铸态组织中枝晶 Cr 的尺寸分布

Fig.4 Size distribution of dendrite Cr in as-cast microstructure: (a) Cu-15Cr alloy and (b) Cu-15Cr-0.24Zr alloy

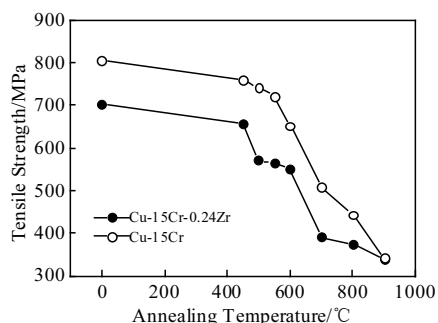


图 5 Zr 对试验合金抗拉强度的影响

Fig.5 Effect of Zr on the tensile strength of experimental alloys

退火的 721 MPa 下降到 652 MPa, 与未退火时的 805 MPa 相比, 分别下降了 10.4% 和 19.0%。可见, 两种合金抗拉强度达到明显下降的退火温度相差 100 °C。以材料的抗拉强度下降 15% 的退火温度作为材料的抗软化温度, 通过计算得到, Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-0.24Zr 的抗软化温度分别为 450 和 550 °C。

图 6 为不同温度下 Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-0.24Zr 合金电导率随退火温度的变化曲线。从图中可以看出, Cu-15Cr-0.24Zr 合金低于 600 °C 退火时, 电导率随温度升高逐渐升高, 600 °C 时达到峰值, 82 %IACS, 退火温度高于 600 °C, 电导率开始下降, 退火温度达到 700 °C, 电导率呈迅速下降趋势, 900 °C 退火后的电导率下降到了 49%IACS, 与退火前相比, 下降了 36%, 与峰值电导率相比下降约 40%。从两条曲线的对比中可以看出, 加入 Zr 元素, 合金电导率峰值温度约提高 50 °C。在低于 550 °C 退火时, Cu-15Cr 合金的电导率高于 Cu-15Cr-0.24Zr 合金的电导率; 而 550 °C 以上温度退火时, Cu-15Cr 合金的电导率反而低于 Cu-15Cr-0.24Zr 合金的电导率。图 7 为 Cu-15Cr 和

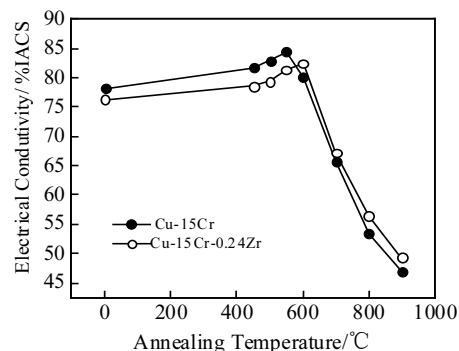


图 6 Zr 对试验合金电导率的影响

Fig.6 Effect of Zr on the electrical conductivity of experimental alloys

Cu-15Cr-0.24Zr 合金不同温度下退火 1 h 后的 Cr 纤维的 SEM 照片, 展示了 Cr 纤维随退火温度升高的典型变化。

图 7a 为 Cu-15Cr 合金在 600 °C 退火 1 h 后的 SEM 照片, 可以看出, 此时 Cr 纤维未发生明显的变化, 因为 Cu-15Cr-0.24Zr 合金在 600 °C 退火 1 h 的 SEM 照片与图 7a 无差别, 因此, 此处没有放置其 SEM 照片。这与图 5 中强度的变化结果一致, 即 500, 550, 600 °C 退火 1 h, 两种试验合金的强度变化缓慢。从图 7b 中可以看出, 退火温度为 700 °C, Cu-15Cr 纤维大部分已经明显球化, 并发生断裂, 此时强度也急剧下降, 见图 5。从图 7c 中可以看出, 退火温度为 700 °C, Cu-15Cr-0.24Zr 合金中较细小部分的 Cr 纤维边缘显著球化, 但尺寸较厚的 Cr 纤维看不出明显的变化。

### 3 讨论

#### 3.1 Zr 对铸态组织的影响

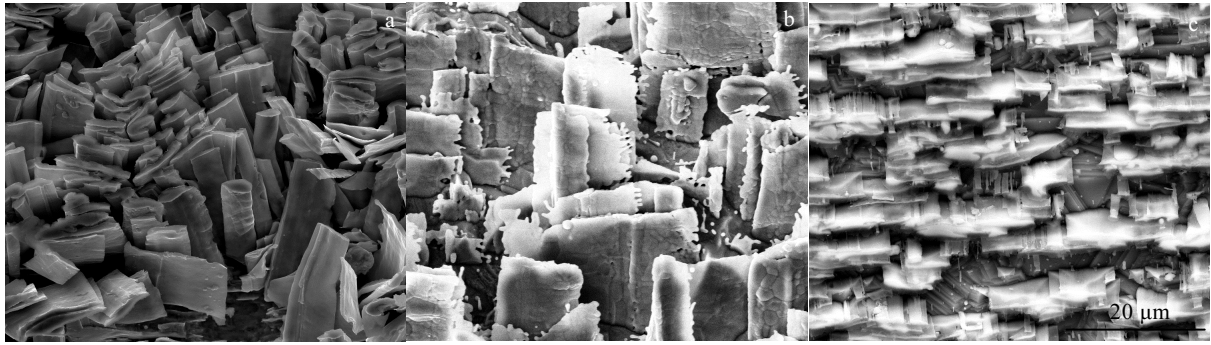


图7 Cr 纤维在高温退火下的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of Cr fibers with high temperature annealing: (a) Cu-15Cr alloy annealed at 600 °C for 1 h, (b) Cu-15Cr alloy annealed at 700 °C for 1 h, and (c) Cu-15Cr-0.24Zr alloy annealed at 700 °C for 1 h

由 Cu-Cr 合金相图可知, Cu-1.28Cr 合金在 1077 °C 时发生 L→共晶(Cu+Cr)反应, 而 Cu-15Cr 过共晶合金, 在凝固过程中先凝固相和共晶相在生长过程中相互竞争, 两相的生长温度和结晶所需过冷度不同, 过冷度小的相优先形核。先结晶 Cr 相和共晶(Cu+Cr)相过冷度<sup>[11]</sup>分别为式(3)和式(4):

$$\Delta T_{Cr} = G_L / V + K_1 V^{1/2} \quad (3)$$

$$\Delta T_{Cu} = K_2 V^{1/2} \quad (4)$$

式中:  $G_L$  为温度梯度;  $K_1$  和  $K_2$  为常数;  $V$  为生长速度。

结合式(3), (4)和 Cu-Cr 二元合金相图判定, 在一定冷却速度下, 共晶生长 Cu-Cr 共晶相过冷度大于初生 Cr 相结晶过冷度。金属 Cr 的熔点为 1857 °C, 试验合金浇注温度范围为 1600~1650 °C, 可见, 在该浇注温度范围内, 初生的 Cr 相已达到较大过冷度。因此, 初生 Cr 相较共晶 Cr 相优先形核长大。

从浓度梯度方面考虑, 共晶 Cr 相结晶浓度为 1.28Cr (质量分数, %), 因此, 只有同时达到共晶起始过冷度与适合的浓度, 共晶反应才能顺利进行。初生 Cr 相兼具较小的温度梯度和浓度梯度优势, 因此, 无论是 Cu-15Cr 合金还是 Cu-15Cr-0.24Zr 合金, 初生 Cr 相 (即枝晶 Cr 相) 的体积分数都远远大于共晶 Cr 相。

通过比较图 2 中 Cu-15Cr 和 Cu-15Cr-0.24Zr 合金铸态组织, 可以发现, Cu-15Cr 合金的铸态组织中的共晶 Cr 相的含量较多, 尺寸更为细小。原因如下:

根据规则溶液模型, Cu-Cr-Zr 三元合金混合吉布斯自由能<sup>[12,13]</sup>( $\Delta G_{mix}$ )为:

$$\Delta G_{mix} = RT(x_{Cu} \ln x_{Cu} + x_{Cr} \ln x_{Cr} + x_{Zr} \ln x_{Zr}) + {}^E G_m \quad (5)$$

式中:  $x_{Cu}$ ,  $x_{Cr}$  和  $x_{Zr}$  分别为 Cu, Cr 和 Zr 的摩尔分数;  $R$  为气体常数;  $T$  为热力学温度;  ${}^E G_m$  为过剩  $\Delta G_{mix}$ 。

${}^E G_m$  表示为<sup>[13,14]</sup>:

$${}^E G_m = \Omega_{CuCr} x_{Cu} x_{Cr} + \Omega_{CuZr} x_{Cu} x_{Zr} + \Omega_{CrZr} x_{Cr} x_{Zr} + \Omega_{CuCrZr} x_{Cu} x_{Cr} x_{Zr} \quad (6)$$

式中:  $\Omega_{CuCr} x_{Cu} x_{Cr}$ ,  $\Omega_{CuZr} x_{Cu} x_{Zr}$  和  $\Omega_{CrZr} x_{Cr} x_{Zr}$  分别为 Cu-Cr, Cu-Zr 和 Cr-Zr 二元体系的  $\Delta G_{mix}$ ;  $\Omega_{CuCrZr} x_{Cu} x_{Cr} x_{Zr}$  为 Cu-Cr-Zr 三元体系的过剩  $\Delta G_{mix}$ ;  $\Omega_{CuCr}$ ,  $\Omega_{CuZr}$  和  $\Omega_{CrZr}$  分别为 Cu-Cr, Cu-Zr, Cr-Zr 二元系统和 Cu-Cr-Zr 三元系统之间的相互作用参数。

根据 Jacob 等<sup>[15]</sup>和 Zeng 等<sup>[16]</sup>的研究结果表明, Cu-Cr, Cu-Zr 和 Cr-Zr 二元系的相互作用参数可表示为:

$$\Omega_{CuCr} = (60880 - 18750x_{Cr}) - T(16.25 - 7.55x_{Cr}) \quad (7)$$

$$\Omega_{CuZr} = -61685.53 + 11.29235T + (-0.8830.66 + 5.04565T)(x_{Cu} - x_{Zr}) \quad (8)$$

$$\Omega_{CrZr} = -12971.34 + 1.20015T + (8025.96 - 0.74259T)(x_{Cr} - x_{Zr}) + (-9984.87 + 0.92383T)(x_{Cr} - x_{Zr})^2 \quad (9)$$

对于 Cu-15Cr-0.24Zr 合金, 计算得出  $x_{Cu} x_{Cr} \approx 0.26983$ ,  $x_{Cu} x_{Zr} \approx 0.00308$ ,  $x_{Cr} x_{Zr} \approx 0.00042$ ,  $x_{Cu} x_{Cr} x_{Zr} \approx 0.00059$ , 因此,  $\Omega_{CuCrZr} x_{Cu} x_{Cr} x_{Zr} \approx 0$ 。

图 8 为具有亚稳互溶区的二元 Cu-Cr 合金相图。结合图 8 及公式(5)~(9)计算出 1327 °C 时, Cu-10Cr-xZr 合金体系中 Zr 元素含量与  $\Delta G_{mix}$  的关系, 见图 9。

通过上述计算结果可知, 在 Cu-15Cr 合金中添加一定量的 Zr, 降低了体系的  $\Delta G_{mix}$ 。一方面降低试验合金在凝固时的液相分离温度, 另一方面减小了试验合金在凝固过程中动态平衡下的形核驱动力。

### 3.2 Zr 对材料电导率的影响

退火温度较低时, Cr 纤维没有发生变化, 但 Cu 基体发生回复和再结晶, 位错及空位等晶体缺陷减少, 固溶在基体中的 Cr 析出, 使得杂质散射电阻减小, 电导率上升。退火温度越高, 原子析出的速率则越大,

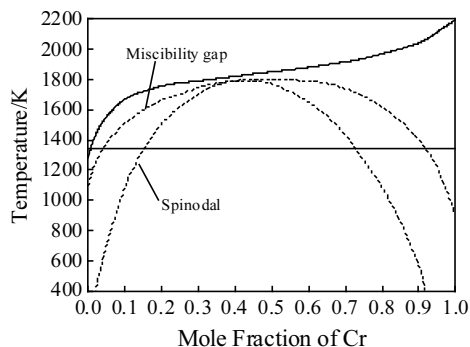
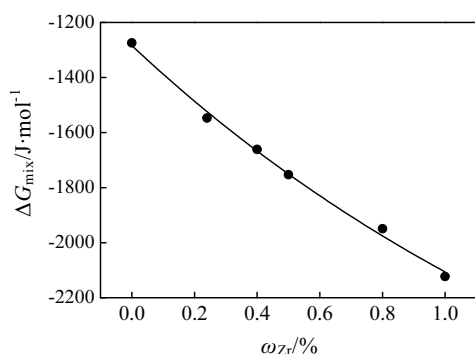


图 8 具有亚稳互溶区的二元 Cu-Cr 合金相图

Fig8 Diagram of binary Cu-Cr alloy with metastable miscibility<sup>[13]</sup>图 9 Zr 元素含量与  $\Delta G_{\text{mix}}$  的关系曲线Fig.9 Relationship between Zr content and  $\Delta G_{\text{mix}}$ 

相同时间内, 固溶在基体中的 Cr 析出的越多, 材料的电导率随退火温度升高而逐渐升高, 这与文献[17]的研究结果一致。退火温度较高时, Cu 基体中 Cr 的平衡固溶度增大, 退火初期析出的 Cr 回溶到 Cu 基体中, 试验合金杂质散射电阻增大, 所以材料电导率降低。

在低于 600 °C 退火时, Cu-15Cr 合金的电导率高于 Cu-15Cr-0.24Zr 合金, 是因为固溶在基体中的 Zr 增大了杂质散射, 但因为固溶量较少, 同时, Zr 的固溶促进了 Cr 的析出, 且固溶在 Cu 基体中的 Zr 对试验合金电导率影响与 Cr 相差不大<sup>[18]</sup>, 所以 Cu-15Cr-0.24Zr 合金的电导率比 Cu-15Cr 合金的电导率略低, 但相差不大。在退火温度达到 600 °C 后, Cu-15Cr 合金的电导率反而低于 Cu-15Cr-0.24Zr 合金的电导率, 这是因为 Zr 的加入, 推迟了 Cr 纤维的球化、断裂过程推迟 (见图 7), 此时, Cu-15Cr-0.24Zr 合金的界面散射电阻低于 Cu-15Cr 合金, 但随着退火温度的进一步升高, 析出的溶质原子更多地重新溶解到 Cu 基体中, 两种试验合金因 Cr 纤维的球化和断裂, 界面散射电阻进一步增大, 到 900 °C 退火 1 h 后, 电导率降低到 50 % IACS 以下。

### 3.3 Zr 对抗拉强度的影响

对于形变铜基原位复合材料, 一般存在加工硬化及纤维相强化两种强化机制。Hong 等<sup>[19]</sup>提出了形变原位纤维增强复合材料抗拉强度的叠加原理强度计算公式:

$$\sigma_{\text{Cu-Cr}} = f_{\text{Cu}} (\sigma_{\text{dis}} + \sigma_{\text{grain}} + \sigma_{\text{alloy}}) + f_{\text{lamella}} (\sigma_{\text{alloy}} + \alpha m \mu b t^{-1}) + f_{\text{filament}} (\sigma_0 + k \lambda^{-1/2}) \quad (10)$$

式中:  $f_{\text{Cu}}$  为基体相体积分数;  $f_{\text{lamella}}$  为变形组织中较厚片状 Cr 相体积分数;  $f_{\text{filament}}$  为 Cr 纤维体积分数;  $\sigma_{\text{dis}}$  为冷变形引起的位错亚结构强化效应;  $\sigma_{\text{grain}}$  为 Cu 晶粒细化引起的强化效应;  $\sigma_{\text{alloy}}$  为固溶和沉淀强化效应;  $\sigma_0$  为 Cr 纤维本征断裂应力;  $k$  和  $\alpha$  为比例常数;  $m$  为 Taylor 常数;  $\mu$  为切变模量;  $b$  为 Burgers 矢量;  $t$  为 Cr 纤维平均厚度;  $\lambda$  为 Cr 纤维间距。

Zr 的加入, 细化了铸态组织中的枝晶 Cr, 减少了共晶 Cr。从而使大变形后的 Cr 纤维的数量增多, 尺寸细化, 即使得式 (10) 中的 Cr 纤维平均厚度  $t$  减小, Cr 纤维间距  $\lambda$  减小。共晶 Cr 在大变形后仍然保持铸态时的形貌及尺寸, 无法转变为纤维, 对试验合金的抗拉强度不利。同时, 加入 Zr 后, 试验合金中析出的 CuZr 金属间化合物<sup>[20]</sup>, 使铜基体的再结晶温度升高, 提高了基体的抗软化温度, 使 Cu-15Cr-0.24Zr 合金在 550 °C 退火 1 h 仍然保持较高的抗拉强度。

## 4 结 论

Cu-15Cr 合金中加入 0.24%Zr 后, 对其组织及热稳定性产生了很大的影响, 主要表现在以下几个方面:

1) 生成了薄片状细小的 CuZr 金属间化合物相。抑制了共晶 Cr 相的生成, 使共晶 Cr 含量远低于 Cu-15Cr 合金, 同时, 细化了枝晶 Cr 的尺寸。

2) 加入 Zr 后, Cu-15Cr 合金的抗软化温度从 450 °C 提高到 550 °C。

3) 通过对试验合金凝固过程中的吉布斯自由能 ( $\Delta G_{\text{mix}}$ ) 的计算得出, Zr 的加入, 降低了 Cu-15Cr 合金的液相分离温度, 减小了 Cu-15Cr 合金在凝固过程中动态平衡下的形核驱动力, 抑制了共晶 Cr 的生成, 使共晶 Cr 的含量显著降低。

### 参考文献 References

- [1] Huang Chongqi(黄崇祺). *Nonferrous Metal Materials and Engineering*(有色金属材料与工程)[J], 2016, 37(3): 63
- [2] Liang Ming(梁明), Jiao Gaofeng(焦高峰), Xu Xiaoyan(徐晓燕) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)

- 料与工程[J], 2016, 45(1): 248
- [3] Song J S, Kim H S. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2002, 130-131: 272
- [4] Zhang D L, Mihara K, Takakura K *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 1999, 266: 99
- [5] Cao Weichan, Liang Shuhua, Zhang Xiao *et al. Vacuum*[J], 2011, 85: 943
- [6] Deng J Q, Zhang X Q, Shang S Z *et al. Materials and Design*[J], 2009, 30: 4444
- [7] Bi Liming(毕莉明), Liu Ping(刘 平), Chen Xiaohong(陈小红) *et al. Materials Science & Technology*(材料科学与工艺)[J], 2013, 21(2): 102
- [8] Bi Liming(毕莉明), Liu Ping(刘 平), Chen Xiaohong(陈小红) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(5): 1085
- [9] Huang F X, Ma J S, Ning H L *et al. Scripta Materialia*[J], 2003, 48: 97
- [10] Shangina D V, Bochvar N R, Morozova A I *et al. Materials Letters*[J], 2017, 199: 46
- [11] Zhou Yaohe (周尧和). *Solidification Technology*(凝固技术)[M]. Beijing: China Machine Press, 1998: 44
- [12] Liu Q, Zhang X, Ge Y *et al. Metallurgical and Materials Transaction A*[J], 2006, 12: 3233
- [13] Sun Zhanbo, Guo Juan, Song Xiaoping *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 455: 243
- [14] Liu Y L, Zhou P, Liu S H *et al. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*[J], 2017, 59: 1
- [15] Jacob K T, Fitzner K. *Thermochimica Acta* [J], 1977, 18: 197
- [16] Zeng K J, Marko H, Lilius K. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1994, 15: 577
- [17] Yan Fang(颜 芳), Meng Liang(孟 亮), Zhang Lei(张 雷). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2004, 40(8): 891
- [18] Wen Jiuba (文九巴). *Metal Materials*(金属材料学)[M]. Beijing: China Machine Press, 2011
- [19] Hong S I, Hill M A, Kim H S. *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2000, 31: 2457
- [20] Zhang Yi, Chai Zhe, Volinsky A A *et al. Materials Science & Engineering A* [J], 2016, 662: 320

## Effect of Zr on Microstructure and Properties of Cu-15Cr Alloy

Tian Wei, Liu Yifang, Bi Liming, Sun Yue

(University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** Cu-15Cr and Cu-15Cr-0.24Zr alloys were prepared by vacuum medium frequency induction melting technique. The effects of Zr on microstructure of as-cast Cu-15Cr alloy and microstructure after annealing at different temperatures was studied by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and transmission electron microscopy (TEM). The tensile deformation test of the two kinds of alloys was carried out, and the thermal stability of the alloy under the final deformation was studied. The results show that the addition of Zr results in the formation of flaky CuZr intermetallics in the as-cast microstructure of the alloy, which inhibit the formation of eutectic Cr phase and make the eutectic Cr content much lower than that of Cu-15Cr alloy. The size of dendritic Cr is refined as well. The addition of Zr significantly improves the thermal stability of the alloy and increases its tensile strength by 100 MPa after annealed at 550 °C for 1 h. Through the calculation of Gibbs free energy ( $\Delta G_{\text{mix}}$ ) in the solidification process of the alloy, it is proved that the addition of Zr reduces the liquid phase separation temperature and decreases the dynamic nucleation driving force of the Cu-15Cr alloy in the process of solidification, which inhibits the formation of eutectic Cr and is consistent with the experimental results of the as-cast microstructure.

**Key words:** Cu-Cr-Zr alloy; in-situ composites; thermal stability; CuZr intermetallic compounds

---

Corresponding author: Bi Liming, Ph. D., University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, P. R. China, Tel: 0086-21-55781550, E-mail: lmbi0106@163.com