

Cu-10Cr-0.4Zr 形变原位复合材料的组织演变特征

Structural Evolution Characteristics of Cu-10Cr-0.4Zr *In-situ* Composites

邓鉴棋, 张修庆, 尚淑珍, 赵祖欣, 叶以富

(华东理工大学 承压系统安全科学教育部重点实验室, 上海 200237)

DENG Jian-qi, ZHANG Xiu-qing, SHANG Shu-zhen, ZHAO Zu-xin, YE Yi-fu

(Key Lab of Safety Science of Pressurized System (Ministry of Education),

East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

摘要: 制备了 Cu-10Cr 和 Cu-10Cr-0.4Zr 合金, 并经冷变形形成了原位复合材料。研究 Zr 添加剂对合金铸态组织和复合材料的纤维形貌的影响, 以及随着形变率的提高 β -Cr 纤维演变特征。研究表明, 在 Cu-10Cr 合金中添加的 0.4% (质量分数) Zr, Cr 析出相的直径由 15~80 μm 细化到 10~20 μm ; 对 Cu-10Cr-0.4Zr 合金能谱分析表明, 在 Cu-10Cr-0.4Zr 铸态组织中存在 Cu_5Zr 相的形成和析出; 随着形变率增大, β -Cr 相之间的间距不断减小, 其宽厚比也进一步增大, 纤维相发生比较明显的弯曲和扭折, 特别是当形变率 $\eta=6.2$ 时, 纤维相的厚度能够达到 250~350nm, 纤维相变形和分布也趋于均匀; 当 $\eta=6.2$ 时, Cu-10Cr-0.4Zr 形变复合材料的抗拉强度达到 1089MPa, 采用改进的 Hall-Petch 公式计算其值为 1037MPa, 理论计算数值与观测结果基本一致。

关键词: Cu-10Cr-0.4Zr; 铜基原位复合材料; 组织演变; 强度

中图分类号: TB331; TG113 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)04-0059-04

Abstract: The Cu-10Cr alloy, Cu-10Cr-0.4Zr alloy and the *in-situ* composite based on the alloys were prepared. Microstructures of as-cast, structural evolution characteristics of Cu-10Cr-0.4Zr *in-situ* composites were investigated. The results showed that the addition of 0.4% (mass fraction) Zr in the Cu-10%Cr gave birth to smaller as-cast Cr dendrites, their diameters were reduced from 15-80 μm to 10-20 μm ; the EDS quantitative analysis of as-cast Cu-10Cr-0.4Zr alloy showed that the Zr-rich phase should be Cu_5Zr ; with the increasing of drawing strains, the spacings among the β -Cr phases decreased gradually and the thickness of β -Cr phases decreased rapidly, the β -Cr phases were constrained to fold and twist, particularly at $\eta=6.2$, the thickness reached 250-350nm; at $\eta=6.2$, the predicted strength using Hall-Petch equation was 1037MPa, which was good agreement with the observed strength 1089MPa.

Key words: Cu-10Cr-0.4Zr; Cu-based *in-situ* composite; structural evolution; strength

铜基原位复合材料是一类具有超高强优良导电性能的结构功能材料, 主要用于集成电路引线框架、电气化铁路接触导线、高强磁场导体材料、大功率异步牵引电动转子、火箭发动机内衬、电阻焊电极以及接触材料等, 是支撑现代电力电子和国家重大工程建设的关键材料之一^[1-3]。因此, 近二十年以来, 铜基原位复合材料成为了世界各国研究的热点之一。目前研究工作主要集中于 Cu-Nb, Cu-Ag, Cu-Ta, Cu-Fe, Cu-Cr^[1-5] 等形变原位复合材料。其中, Nb, Ag 和 Ta 成本较高, 阻碍了其相对应的 Cu 基原位复合材料广泛应用的可能。因此, 低成本的 Cu-Fe 和 Cu-Cr 原位复合材料成为最为可能广泛应用的材料。然而, 高温下 Fe 在 Cu 基体中固溶度相对较高, 而在低温下 Fe 在 Cu 基体中的扩散速度慢, 导致室温下基体中 Fe 含量远远超过

其平衡溶解度, 固溶的 Fe 原子引起电子波强烈散射, 严重降低 Cu 基体的导电率, 研究表明, 每溶解 0.1% Fe, Cu 基体的电导率将降低 35% IACS^[1]。相比较而言, 在 1350K 下, Cr 在 Cu 中的最大固溶度为 0.71% (质量分数), 在室温下则接近零。因此, 由于较低的成本、有限的固溶度以及高导电率的综合性能, Cu-Cr 成为最有潜力的高性能铜基原位复合材料。

为了进一步提高 Cu-Cr 材料的强度, 添加第三组元可以提供更多的热力学和动力学途径, 从而改进其综合性能。迄今为止, Ti, C, Zr, Ag, Co 等元素已被报道应用于 Cu-Cr 的三元合金化。Song^[5] 等比较研究了合金元素 Ag 和 Co 的加入对 Cu-8Cr 的组织 and 性能的影响。研究表明, Ag 和 Co 的加入能够细化铸造态 Cr 相, 且 Co 的细化能力较 Ag 略强。Zhang^[6] 等在

Cu-15Cr 中加入了 0.2% Ti。研究表明, Ti 的加入阻止了 Cu 相在冷变形过程中动态回复和再结晶, 并促使带状 Cu 晶粒的形成。Liu^[7] 等研究了可应用铁路接触导线的 Cu-0.26Cr-0.15Zr, Cu-0.13Cr-0.41Zr 以及 Cu-0.34Cr-0.41Zr 合金。结果表明, 微量添加的 Zr 能够细化并促使 Cr 相均匀析出, 一定程度上提高了合金的强度, 但是却并不降低合金的导电率和导热率。

目前, 关于微量 Zr 的添加对形变 Cu-Cr 原位复合材料的微观组织与性能的影响, 开展的研究还较少且研究的程度不够深入。因此, 本实验研究了添加 Zr 对 Cu-10Cr 基原位复合材料微观组织的影响, 以及随着变形量的增加 Cr 纤维的演变过程, 并对相关机理进行了分析讨论。

1 实验材料与方法

实验原料为电解铜, 工业纯铬和纯锆, 材料的纯度都大于或等于 99.9%。Cu-10Cr (质量分数/%, 下同), Cu-10Cr-0.4Zr 合金采用真空中频感应炉熔炼。将铸锭加热至 700℃热锻后去除氧化层, 得到直径为 15mm 棒材, 然后拉拔至直径为 0.5mm 的丝材, 形成原位复合材料。材料的冷拔变形率表示为: $\eta = \ln$

(A_s/A_f) , A_s 为变形前的原始截面积, A_f 为变形终了截面积。

取样制备金相试样, 抛光腐蚀后采用 Nikon E600POL 光学显微镜和 Jeol JSM-6360 扫描电镜进行显微组织观察; 浅腐蚀采用 120mLH₂O + 120mLHCl + 5gFeCl₃ 腐蚀液, 深腐蚀采用 80mLH₂O + 10gK₂Cr₂O₇ + 5mLH₂SO₄ 腐蚀液; 样品的抗拉强度 UTS 采用 SANS 万能试验机测定。

2 结果与讨论

2.1 铸态组织与相分析

图 1 为 Cu-10Cr 和 Cu-10Cr-0.4Zr 合金的铸态显微组织。Cu-10Cr 合金主要由灰色的 Cu 基体组织, 白色粗大 Cr 树枝晶以及细小的(α -Cu + β -Cr) 共晶组成。Cu-10Cr-0.4Zr 合金主要由灰色的 Cu 基体组织, 白色等轴或圆形 Cr 析出相以及细小的(α -Cu + β -Cr) 共晶组成, 有小部分 Cr 析出相形貌仍然保持树枝状特征。从第二相的尺寸来看, Cu-10Cr 合金中的 Cr 析出相的尺寸在 15~80 μ m 之间, Cu-10Cr-0.4Zr 合金中的 Cr 析出相的尺寸在 8~20 μ m 之间。可以看出, 合金元素 Zr 的添加, 细化了 Cr 析出相。

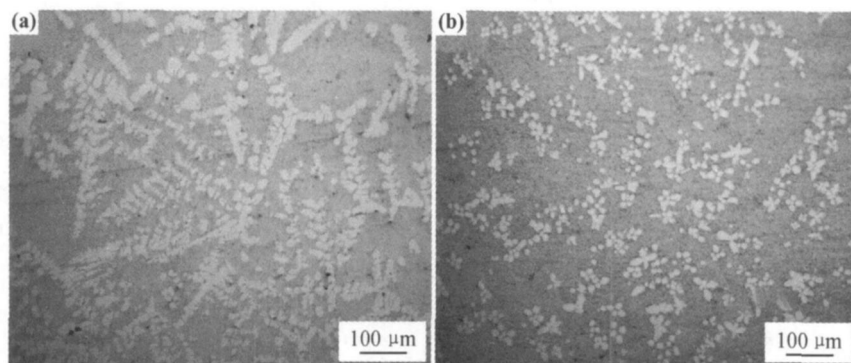


图 1 Cu-10Cr(a) 和 Cu-10Cr-0.4Zr(b) 合金的铸态组织

Fig. 1 Microstructure of the as-cast Cu-10Cr (a) and Cu-10Cr-0.4Zr (b) alloy

根据 Cu-Cr 二元相图, 过共晶 Cu-Cr 合金的凝固态形貌取决于反应^[10]:

液态时: $liqCu \rightleftharpoons liqCu + \beta-Cr$ (初生)

共晶温度时: $liqCu \rightleftharpoons (\alpha-Cu + \beta-Cr)$ (共晶)

由于共晶成分接近 Cu, 共晶中 β -Cr 相分量较少; 在共晶温度的冷却过程中, 从 α -Cu 中析出二次 β -Cr, 初生 β -Cr 相中 Cu 析出。因此, 在室温下, Cu-10Cr 铸态合金的组织应为 α -Cu 基体, (α -Cu + β -Cr) 共晶和 β -Cr 相。实质上室温平衡组织由 α -Cu 基体与 β -Cr 相组成。Sun^[8] 等通过热力学计算了 Zr 添加到 Cu-Cr

合金中的混合吉布斯自由能。结果表明, Zr 的添加能够降低 Cu 与 Cr 的混合热, 致使 Cu 和 Cr 在较低的温度下液相分离。由此可以看出, Zr 的添加降低了 Cr 的凝固速度, Cr 不能够充分发展成树枝状晶。从而达到细化析出相 Cr 的作用。

采用扫描电镜对 Cu-10Cr-0.4Zr 合金铸态组织进行高倍显微观察, 图 2 给出了 Cu-10Cr-0.4Zr 的 SEM 显微组织形貌以及富 Cr 相和富 Zr 相的 EDS 分析曲线。经图 2(b) 能谱分析可以确定图 2(a) 中 A 点颗粒为 β -Cr 相。图 2(a) 中白色发亮物相的能谱分析曲线

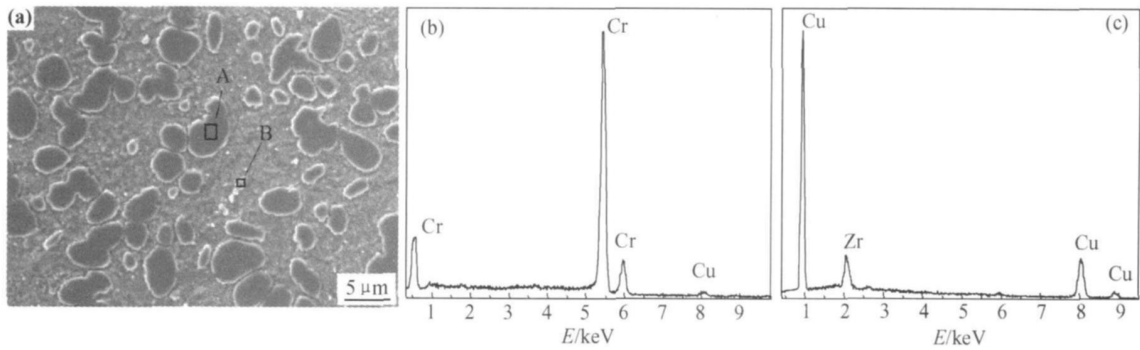


图 2 Cu-10Cr-0.4Zr 合金的 SEM 显微组织(a), 富 Cr 相 EDS 分析(b)和富 Zr 相 EDS 分析(c)
Fig. 2 SEM image of the as-cast Cu-10Cr-0.4Zr alloy(a) , EDS quantitative analysis results of Cr-rich phase(b) and EDS quantitative analysis results of Zr-rich phase(c)

如图 2(c) 所示, 经过数据分析可得 Cu/Zr 原子个数比约为 4.96, 由此可以断定白色发亮物相为 Cu_5Zr 。 Cu_5Zr 在扫描电镜下为白色的原因是由于 Cu_5Zr 为不能导电的金属中间化合物, 从而导致在能谱分析时大量二次电子堆积而成白亮色。

2.2 Cu-10Cr-0.4Zr 形变原位复合材料组织演变特征

图 3 为不同形变率下 Cu-10Cr-0.4Zr 形变复合材料横截面组织演变特征。由图 3(a) 可以观察到, 当变形率 $\eta = 2.1$ 时, 横截面上 Cr 相的形貌和大小与 Cu-10Cr-0.4Zr 铸态组织(见图 1(b)) 中相差不大, 主要差别是 Cr 相之间的距离有较大的减小。在 $\eta = 3.4$ 时,

Cr 相之间的间距基本保持不变, 而大部分 Cr 相的厚度开始减小, 宽度开始增加, 即宽厚比开始增大。在 $\eta = 5.1$ 时, Cr 相之间的间距进一步减小, Cr 相的宽厚比进一步增大, 纤维相发生比较明显的弯曲和扭折。当 $\eta = 6.2$ 时, Cr 纤维相进一步弯曲和扭折, 变形和分布也逐渐均匀, 采用高倍 SEM(15000×) 观察发现, 纤维相的厚度达到 250~350nm。因此, 随着变形量增大, 初生 Cr 晶相之间的间距逐渐变小, 当 Cr 相达到一定间距后, 枝晶的宽度不断增大, 厚度不断减小, 即宽厚比不断增大, 纤维在横截面上逐步变成不规则的形态。

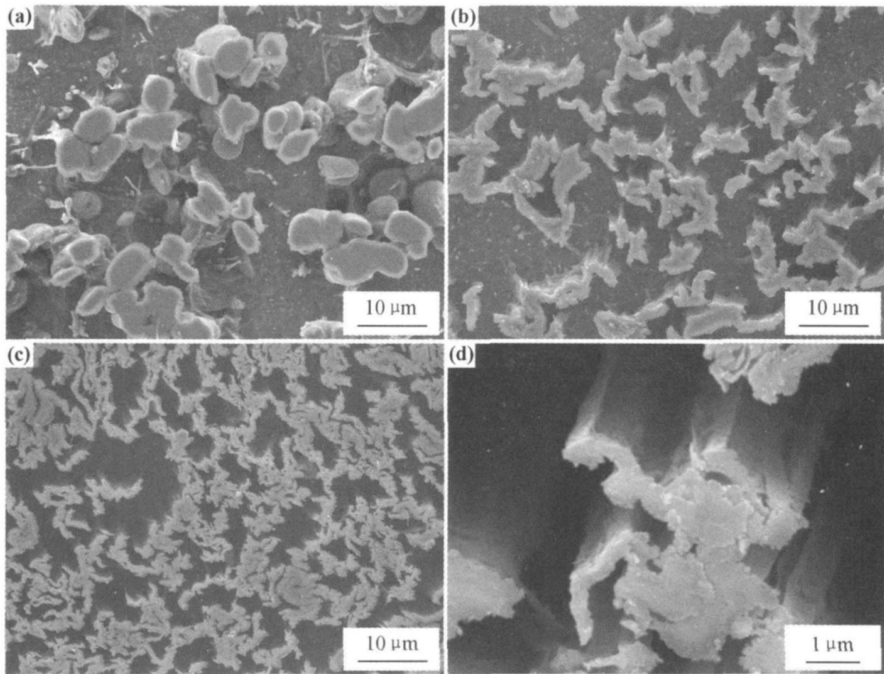


图 3 不同形变率下 Cu-10Cr-0.4Zr 形变复合材料横截面组织演变特征
(a) $\eta = 2.1$; (b) $\eta = 3.4$; (c) $\eta = 5.1$; (d) $\eta = 6.2$

Fig. 3 Microstructural revolution of Cu-10Cr-0.4Zr on cross sections at different drawing strains
(a) $\eta = 2.1$; (b) $\eta = 3.4$; (c) $\eta = 5.1$; (d) $\eta = 6.2$

不同形变率下 Cu-10Cr-0.4Zr 形变复合材料横截面组织演变特征主要归因于铜基体与 Cr 相的变形协调性。在低变形量下, 施加到试样上的塑性应变不能够均匀地分布于各相: 基体相和强化相。一般来说, 在初始阶段较硬的强化相比较软的基体相段承受着较低的应变^[5]。铜基体相要比 Cr 相软很多, 因此, 在变形量较低阶段, 较软的铜基体不能够有效地将应变传递到 Cr 相。这就造成了在变形率 $\eta = 2.1$ 时, 横截面上 Cr 相的形貌与大小没有发生明显变化, 而 Cr 相之间的间距减小的原因。研究^[13, 14]表明铜基体中析出相 Cu_5Zr 可以增加基体相的强度, 但是从实验结果来看, 在低变形率阶段经析出相 Cu_5Zr 强化的铜基体仍然不能够改变 Cr 相的形貌和大小(见图 3(a))。随着变形量的增加, 由于 Cu_5Zr 析出强化, 铜基体的加工硬化以及界面间的应力集中的共同作用, 使得铜基体能够传递足够大的塑性应变促使 Cr 相发生形变。

此外, Cu-10Cr-0.4Zr 形变复合材料组织演变特征与 Cr-bcc 的变形机制具有密切的联系。在纤维生成初期, 一定的应力状态下, 临界分切应力是变化的, 部分取向有利的颗粒发生变形, 而取向不利的颗粒则发生旋转, 并按应力状态择优取向。达到一定变形量以后, 横截面上 Cr-bcc 相在 $\{110\} \times \langle 111 \rangle$ 滑移系的产生滑移。随着变形量的增大, 横截面上 Cr 宏观特征表现为宽厚比不断增大, 纤维不断弯曲和扭曲, 逐步变成不规则的形态。

2.3 Cu-10Cr-0.4Zr 形变原位复合材料纤维厚度与力学性能的相关性

图 4 给出了 Cu-10Cr-0.4Zr 形变原位复合材料纤维厚度与抗拉强度的关系。由图 4 可以看出, 随着纤维厚度的不断减小, Cu-10Cr-0.4Zr 形变原位复合材料的抗拉强度不断提高。当 $\eta = 6.2$ 时, 纤维的厚度达到 300nm 左右, 而 Cu-10Cr-0.4Zr 形变原位复合材料的抗拉强度达到 1089MPa。

普遍认为^[1, 3, 11], 形变 Cu-bcc 原位复合材料在低应变时, 材料显微结构内部具有很高的位错密度, 其强化机制以位错强化为主; 在较高应变时, 材料的微观结构细化, 相界面面积迅速增大, 相界面强化成为复合材料的主要强化机制。可以认为, Cu-10Cr-0.4Zr 形变原位复合材料在冷拔过程中纤维直径不断细化决定了强化机制由位错强化机制向界面强化机制的转变。

实验研究表明^[4], 形变 Cu-bcc 原位复合材料的抗拉强度与纤维间距符合改进的 Hall-Petch 关系式:

$$\sigma = \sigma_0 + k\lambda^{-1/2} \quad (1)$$

式中: σ_0 为基体的晶格阻力; k 为 Hall-Petch 常数; λ 为纤维平均距离。因此, 提高复合材料的强度需要提

高基体的晶格阻力和减小纤维间的平均距离。采用扫描电镜图像分析以及横截面纤维厚度可以得到纤维的平均间距约为 $1.82\mu\text{m}$ 。考虑到 Hall-Petch 常数主要由铜基体的剪切模量决定, 在此采用的 Hall-Petch 常数为 $1400\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{-1/2}$ ^[12]。忽略基体的晶格阻力, 采用方程(1)可以得到理论抗拉强度为 1037MPa。这一理论计算数值与本文观测结果一致。

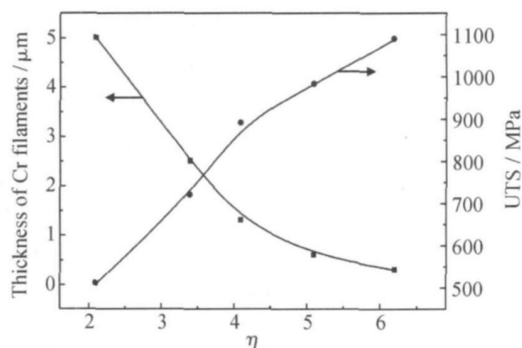


图 4 不同形变率下 Cu-10Cr-0.4Zr 形变复合材料纤维厚度与抗拉强度的关系

Fig. 4 Variation of thickness of Cr filaments and the ultimate tensile strengths (UTS) against drawing strains for the Cu-10Cr-0.4Zr *in situ* composites

3 结论

(1) 在 Cu-10Cr 合金中添加 0.4% Zr, 阻碍了 Cr 发展成树枝状晶, 从而使 Cu-10Cr-0.4Zr 合金中析出相 Cr 的尺寸细化到 8~20 μm , 达到细化 Cr 析出相的作用。

(2) Cu-10Cr-0.4Zr 铸态合金中 Cu_5Zr 中间化合物的形成和析出, 一定程度上增加了基体的强度。

(3) 随着形变率增大, $\beta\text{-Cr}$ 相之间的间距不断减小, 其宽厚比也进一步增大, 纤维相发生比较明显的弯曲和扭折, 纤维相的厚度能够达到 250~350nm, 纤维相变形和分布也趋于均匀。

(4) 当形变率 $\eta = 6.2$ 时, 采用改进的 Hall-Petch 公式计算得到 Cu-10Cr-0.4Zr 形变复合材料的抗拉强度为 1037MPa, 这一结果与实验测定的 1089MPa 基本一致。

参考文献

- [1] GAO H Y, WANG J, SUN B D. Effect of Ag on the thermal stability of deformation processed Cu-Fe *in situ* composites [J]. *Alloys and Compounds*, 2009, 469: 580-586.

- hypereutectic Mg-Si alloy[J]. Materials Characterization, 2005, 55(3): 241-247.
- [8] MABUCHI M, HIGASHIKI. Strengthening mechanisms of Mg-Si alloys[J]. Acta Metallurgica, 1996, 44(11): 4611-4618.
- [9] TSUZUKI R, KONDOH K, DU W B, et al. Effect of extrusion conditions on properties of hot extruded Mg composite with Mg₂Si dispersions via solid-state synthesis[J]. Materials Science Forum, 2003, 419-422(2): 789-794.
- [10] JIANG Q C, WANG H Y, WANG Y, et al. Modification of Mg₂Si in Mg-Si alloys with yttrium[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 392(1-2): 130-135.
- [11] WANG H Y, JIANG Q C, MA B X, et al. Modification of Mg₂Si in Mg-Si alloys with K₂TiF₆, KBF₄ and KBF₄+K₂TiF₆[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 387(1-2): 105-108.
- [12] GUO E J, MA B X, WANG L P. Modification of Mg₂Si morphology in Mg-Si alloys with Bi[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 206(1-3): 161-166.
- [13] 李金锋, 耿浩然, 滕新营. Ba 对 AZ91 镁合金组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2005, (7): 5-7, 36
- [14] LIAO L H, ZHANG X Q, WANG H W, et al. Influence of Sb on damping capacity and mechanical properties of Mg₂Si/Mg-9Al composite materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 430(1-2): 292-296.
- [15] JEON J, LEE S, KIM B, et al. Effect of Sb and Sr addition on corrosion properties of Mg-5Al-2Si alloy[J]. Journal of the Korean Institute of Metals and Materials, 2008, 46(5): 304-309.
- [16] BRAMFITT B L. The effect of carbide and nitrile additions on the heterogenous nucleation behavior of liquid iron[J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1(7): 197-201.

基金项目: 陕西理工学院专项科研基金资助项目 (SLGQD0746)

收稿日期: 2009-05-18; 修订日期: 2009-12-16

作者简介: 陈可(1980—), 女, 博士研究生, 从事镁合金及镁基复合材料方面研究, 联系地址: 江苏省南京市南京航空航天大学材料科学与技术学院(210016), E-mail: ckckyf@nuaa.edu.cn

(上接第 62 页)

- [2] RAADE D, HANGEN U. Correlation of microstructure and type II superconductivity of a heavily cold rolled Cu-20mass% Nb in situ composite[J]. Acta Mater, 1996, 44: 953-961.
- [3] HE W X, WANG E D, HU Lianxi, et al. Effect of extrusion on microstructure and properties of a submicron crystalline Cu-5wt.% Cr alloy[J]. J Mater Proc Technol, 2008, 208: 205-210.
- [4] HONG S I, HILL M A. Mechanical properties of Cu-Nb microcomposites fabricated by the bundling and drawing process[J]. Scripta Mater, 2000, 42: 737-742.
- [5] SONG J S, KIM H S. Deformation processing and mechanical properties of Cu-CrX (X= Ag or Co) microcomposites[J]. J Mater Proc Technol, 2002, 130-131: 272-277.
- [6] ZHANG D L, MIHARA K, TAKAKURA K, et al. Effect of the amount of cold working and ageing on the ductility of a Cu-15% Cr-0.2% Ti in-situ composite[J]. Acta Mater, 1996, 44: 953-961.
- [7] LIU Qiang, ZHANG Xiang. Effect of processing and heat treatment on behavior of Cu-Cr-Zr alloys to railway contact wire[J]. Metall Mater Trans A, 2006, 37: 3233-3238.
- [8] SUN Z B, GUO J, SONG X P, et al. Effects of Zr addition on the liquid phase separation and the microstructures of Cu-Cr ribbons with 18-22at.% Cr[J]. J Alloy s Compd, 2008, 455: 243-248.
- [9] 张俊超, 刘平, 田保红, 等. Cu-15% Cr 形变复合材料的组织与性能[J]. 热加工工艺, 2007, 36: 11-14.
- [10] MASSALSKI T. Binary alloys phase diagrams [M]. Ohio: ASM International, 1990.
- [11] MORISS D G, MORRIS M S. New model for strengthening by dislocation nucleation in nanoscale in situ composite microwires[J]. Scripta Mater, 2008, 58: 838-841.
- [12] GO Y S, SPITZIG W A. Strengthening in deformation-processed Cu-20% Fe composites[J]. J Mater Sci, 1991, 26: 163-171.
- [13] JIN Y, ADACHI K. Microstructural evolution of a heavily cold-rolled metal matrix composite[J]. Mater Sci Eng A, 1996, 212: 149-156.
- [14] HOLZWARTH U, STAMN H. The precipitation behavior of ITER-grade Cu-Cr-Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing[J]. J Nucl Mater, 2003, 279: 31-45.

基金项目: 上海市重点学科建设项目资助(B503)

收稿日期: 2009-02-21; 修订日期: 2009-12-14

作者简介: 邓鉴棋(1982—), 男, 博士研究生, 现从事高强高导铜基复合材料及接触材料研究, 联系地址: 上海市梅陇路 130 号华东理工大学 379 信箱(200237), E-mail: dengjianqi@mail.ecust.edu.cn