DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.06.023

热处理对 Cu-Cr-Zr 合金抗拉强度和 电导率的影响

任香玉¹,高 平¹,郭伟沯²,刘素芬¹,张 明¹,郑宏伟¹,雷 燕¹,徐泽龙³

(1. 內蒙金属材料研究所理化检测中心,內蒙古包头 014034; 2. 中国人民解放军驻 447 厂军事代表室,內蒙古包头 014002; 3. 中国酒泉卫星发射中心卫星发射中心,甘肃酒泉 732750)

摘 要:镧、钇混合掺杂的铜铬锆合金 Cu-0.684Cr-0.077Zr-0.012La-0.020Y 经过不同温度固溶处理后,通过金相显 微组织和能谱分析,确定合金的固溶温度为 920 ℃。920 ℃固溶处理后的合金,经淬火水冷并经 520 ℃×2 h 时效处理后 可以获得较好的综合性能,抗拉强度为 407 MPa,电导率为 79%IACS。

关键词:Cu-Cr-Zr-La-Y 合金;稀土;时效;电导率;抗拉强度

中图分类号: TG156; TG113 文献标识码: A 文章编号: 1000-8365(2019)06-0606-04

Effects of Heat Treatment on Tensile Strength and Conductivity of Cu-Cr-Zr Alloy Doped with Lanthanum and Yttrium

REN Xiangyu¹, GAO Ping¹, GUO Weiza², LIU Sufen¹, ZHANG Ming¹, ZHENG Hongwei¹, LEI Yan¹, XU Zelong³

(1. Physical and Chemical Testing Center, Inner Mongolia Metal Material Research Institute, Baotou 014034, China; 2. Military Representative Office, The People's Liberation Army in 447 Plant, Baotou 014002, China; 3. China Jiuquan Satellite Launch Center, Satellite Launch Center, Jiuquan 732750, China)

Abstract: Lanthanum and yttrium mixed doped Cu-0.684Cr-0.077Zr-0.012La-0.020Y alloy, after dealing with the different temperature solid solution, through metallographic microstructure and energy spectrum analysis, determine the alloy solid solution temperature is 920 °C. 920 °C after solid solution treatment of the alloy after quenching water-cooling and by 520 °C for 2 h after aging treatment can obtain a better comprehensive performance, tensile strength is 407 MPa, conductivity is 79% IACS.

Key words: Cu-Cr-Zr-La-Y alloy; rare earth; aging; electrical conductivity; tensile strength

Cu-Cr-Zr 系合金 (一般含 0.15%~0.35%Cr, 0.08%~0.25%Zr) 是目前研制出的唯一能够满足超 大规模集成电路性能要求的高强高导引线框架材 料,因而受到国内外的广泛关注,是世界工业发达 国家为满足大规模集成电路的发展而竞相研究和 开发的重点。在冶金工业中,稀土被称作是金属材 料的"维生素",在不同的合金系中存留量适当时对 合金的各项性能均有益,但过量了反而不利。稀土 在铜合金中的应用最关键的是加入量要适宜,但与 钢铁、铝等相比,稀土在铜及铜合金中的应用尚不 够广泛^[1,2]。因此,有必要对稀土铜合金的性能进 行深入研究,以期进一步提高 Cu-Cr-Zr 合金的综合 性能。

基金项目: 內蒙古自治区自然科学基金(2015MS0570)资助 作者简介: 任香玉(1983-), 女, 山西代县人, 硕士, 助理研究员. 研究方向: 金属材料制备与分析. 电话: 04723166203, E-mail: renxiangyu8717110@163.com 本文对加入微量稀土元素 La 和 Y 的 Cu-Cr-Zr 合金在时效过程中电导率和抗拉强度的变化规律进 行 研 究 , 并 结 合 其 微 观 组 织 形 貌 , 探 讨 Cu-Cr-Zr-La-Y 合金的时效析出特性及微量稀土元 素对 Cu-Cr-Zr 合金性能的影响。

1 试验材料与方法

实验用原材料采用质量分数为 Cu-Cr50、 Cu-Zr40、Cu-La50 和 Cu-Y25 的中间合金和余量为 纯度 99.9%的标准阴极铜。合金由 ZG-0.025 型 10 kg 真空中频感应熔炼炉熔炼而成,合金的最终成分 w(%)为 Cu-0.684Cr-0.077Zr-0.012La-0.020Y(以下简称 Cu-Cr-Zr-La-Y)。浇铸后的合金铸锭经切除冒口、 去皮后固溶处理,锻造成 10 mm 厚板材。固溶处理 和时效处理均在 SX-5-12 型箱式电阻炉中进行。合 金试样经固溶时效后测定电导率和抗拉强度。利用 Sigma 2008 数字涡流金属电导仪测定电导率,电导 率试样尺寸为 200 mm×10 mm×15 mm。抗拉强度测

收稿日期:2019-01-10

试使用 CMT5305 微机控制电子万能试验机。金相 试样经机械抛光,采用 FeCl₃、无水乙醇和浓盐酸混 合液进行浸蚀。

2 试验结果与分析

2.1 不同温度固溶+520℃时效对合金显微组织的 影响

由图 1 可知,Zr 相弥散分布在晶粒内部,大量 次生 Cr 相偏聚在晶界。Zr 相在 Cu 基体中主要以 Cu-Zr 化合物形式存在。由图 1 能谱可见,Cu 与 Zr 的原子比接近 7:1,可以认为合金铸态组织中的富 Zr 相主要是由 Cu-Zr 化合物构成。目前研究者们均 一致认为 [35],加入少量 Zr 元素可促进析出相的析



出,且使析出相形态细小并弥散分布。

对 Cu-Cr-Zr-La-Y 合金在 960 ℃ 固溶 1.5 h、 520 ℃时效 2 h 后的未溶物做能谱分析可知 (图 2 所示),未溶物的成分 w(%)为 Cr8.25,其余为 Cu。 960 ℃固溶处理后基体晶粒非常粗大且出现聚集, 说明固溶温度过高,应该降低固溶温度。

对 960 ℃ 固 溶 1.5 h、520 ℃ 时 效 2 h 的 Cu-Cr-Zr-La-Y 合金进行面扫描,结果如图 3 所示。 可以看到富 Cr 相大量析出,并以条状聚集的形式分 布。稀土元素由于加入量较少,其净化晶界及细晶强 化作用对合金强度的贡献不大;但少量的稀土元素 由于净化晶界的作用能够有助于次生的富 Cr 相在 晶界处析出,从而增强合金的析出强化作用。



图 1 Cu-Cr-Zr-La-Y 合金在 960 ℃固溶 1.5 h,520 ℃时效 2 h 后能谱分析 Fig.1 Energy spectrum analysis of Cu-Cr-Zr-La-Y alloy solid solution at 960 ℃ for 1.5 h and ageing at 520 ℃ for 2 h





图 2 合金 Cu-Cr-Zr-La-Y 在 960 ℃固溶 1.5 h, 520 ℃时效 2 h 未溶物能谱分析 Fig.2 Undissolved matter energy spectrum analysis of Cu-Cr-Zr-La-Y alloy solid solution at 960 ℃ for 1.5 h and ageing at 520 ℃ for 2 h



图 3 经 960 ℃固溶 1.5 h 后 Cu-Cr-Zr-La-Y 合金的面扫描 分析 Fig.3 EDS analysis result of Cu-Cr-Zr-La-Y alloy solution at 960 ℃ for 1.5 h

图 4 是 合 金 Cu-Cr-Zr-La-Y 经 960、940 和 920 ℃固溶 1.5h 后淬火冷却,并在 520 ℃时效 2 h 后的显微组织。合金 Cu-Cr-Zr-La-Y 在不同温度下 固溶后组织形态大体相同。由于淬火应力的作用, 图 4(a)和图 4(b)中可见很多细小的淬火孪晶^[6]。随 着固溶温度的升高,合金晶粒长大。由能谱分析结 果(图 2)可知,在合金晶界处以及晶界附近析出的 条状颗粒主要是富 Cr 相。Batr^[7]等在研究 Cu-Cr-Zr 合金时,发现铜铬锆合金中存在两种不同形态的 Cr 相:一种为粗大的 Cr 相,主要是固溶过程未溶解的 粗生 Cr 相;另一种是时效过程中析出的 b.c.c 结构 的 Cr 相,其析出顺序为:过饱和固溶体→Cr 原子偏 聚区→亚稳定的 f.c.c 结构 Cr 相→b.c.c 结构 Cr 相。 图 4(c)中 Cu-Cr-Zr-La-Y 合金经过 920 ℃固溶处理 后,基体中未见未溶物,所以 920 ℃×1.5 h 为最佳的



(a)960 ℃固溶1.5 h

(b)940 ℃固溶1.5 h

(c)920 ℃固溶1.5 h





图 5 固溶态 Cu-Cr-Zr-La-Y 合金经不同温度时效后的关系曲线 Fig.5 Relationship curve of Cu-Cr-Zr-La-Y alloy after aging at different temperature

固溶处理工艺。

2.2 时效温度对合金抗拉强度和电导率的影响

合金 Cu-Cr-Zr-La-Y 在 920 ℃ 固溶 1.5 h 并在 不同温度时效后的抗拉强度和电导率如图 5 所示。

由图 5 (a) 可以看出随着时效温度的上升, Cu-Cr-Zr-La-Y 合金的强度先升后降。一般情况下时 效温度对合金强度的影响可分两个阶段: 第一个阶 段随着时效温度的升高,合金强度上升;第二个阶段 当合金强度达到一个峰值后,随着时效温度的上升 合金强度下降,即过时效。这主要是因为时效温度过 高导致固溶体发生分解,弥散相聚集粗化,合金强度 下降。时效时间对合金性能的影响与温度类似,也是 由过饱和固溶体的分解导致的¹⁸。520 ℃时效 2 h 后 合金抗拉强度达到最大(407 MPa),时效时间的加 长会导致合金再结晶晶粒数量的增加,导致强度下 降。合金时效后的电导率主要与基体晶格的完整性 有关,即影响铜合金导电性的主要因素是基体中固 溶原子对电子的散射作用。合金基体中固溶元素的 含量越多,对电子的散射作用就越强,电导率就越低 ¹⁹。由图 5(b)可知,合金电导率随时效温度的升高而 提高,这是因为温度越高原子的活动能力越大,第二 相就越容易充分析出,固溶原子就越少,对电子的散 射作用就越弱,电导率就越高,在520℃时效2h后

合金电导率达到 79% IACS。综合考虑合金高的电导 率和强度,最佳的时效工艺为 520 ℃×2 h。

3 结论

(1)Cu-0.684Cr-0.077Zr-0.012La-0.020Y 合金在
960 ℃和 940 ℃固溶后晶粒较大,Cr 粒子出现聚集
条状分布;经过 920 ℃固溶后基体中未见未溶物。
920 ℃×1.5 h 为合金最佳固溶处理工艺。

(2)合金经 920 ℃ 固溶 1.5、淬火水冷并经
520 ℃时效 2 h 后可以获得最佳的综合性能,电导率为 79% IACS,抗拉强度为 407 MPa。

参考文献:

- [1] 廖乐杰,何福忠.稀土在铜及铜合金中的作用及其应用效果[J].
 特种铸造及有色合金,1997,(2): 52-54.
- [2] 刘技文.稀土对铜铬锆合金性能的影响 [J].金属热处理, 1994, 19(1): 24-26.
- [3] Sarin V K, Grant N J. Cu-Zr and Cu-Zr-Cr alloys produced from rapidly quenched powders [J]. Metallurgical Transactions, 1972, 3 (4): 875.
- [4] Batawi E, Morris D G, Morris M A, Effect of small alloying additions on behaviour of rapidly solidified Cu-Cr alloys [J]. Materials Science and Technology, 1990, 6(9): 892.
- [5] Zhou J, Zhu D, Tang L, et al. Microstructure and properties of



Fig.5 Polarization curves of the Fe-based laser cladding coating and matrix

腐蚀电位,表明 Fe 基涂层有效改善了 DH36 基体的 耐蚀性。

3 结论

(1)在 DH36 海洋结构钢上成功制备了 Fe 基合 金涂层,涂层中生成(Cr,Fe)-C3、Fe3C 硬质相和双重 致密的氧化膜,涂层的结合区主要为平面晶和定向 向上生长的柱状晶,中上部为细小的树枝晶。

(2)涂层的硬度显著提高,由于合金元素的固 熔强化、碳化物的弥散强化和细晶强化的共同作 用,使得涂层的平均显微硬度为1026.11 HV₀₂,为 基体硬度的5.21 倍。

(3)涂层的耐蚀性能优于基体,Fe基涂层显 著降低了单位面积的腐蚀电流,比基体具有更高的 自腐蚀电位。

参考文献:

- Jianhua Yao, Jie Zhan, Goulong Wu, et al. Microstructure and wear resistance of laser cladded composite coatings prepared from pre-alloyed WC-NiCrMo powder with different laser spots[J]. Optics and Laser Technology, 2018(101):520-530.
- [2] 李美艳,韩彬,王勇,等.激光熔覆 Ni-WC/Cr3C2 涂层组织及性 能[J]. 焊接学报,2016,37(3):17-21.

[3] Chuan Shi, Jianbo Lei, Shengfeng Zhou, et al. Microstructure and mechanical properties of carbon fibers strengthened Ni-based coatings by laser cladding: The effect of carbon fiber contents[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018(744): 146-155.

[4] Daichi Tanigawa , Yoshinori Funada, Nobuyuki Abe, et al. Sup-

pression of dilution in Ni-Cr-Si-B alloy cladding layer by controlling diode laser beam profile [J]. Optics and Laser Technology, 2018(99):326-332.

- [5] Gopinath Muvvala, Debapriya Patra Karmakar, Ashish Kumar Nath. Online monitoring of thermo-cycles and its correlation with microstructure in laser cladding of nickel based super alloy[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2017(88):139-152.
- [6] 杨丹,宁玉恒,赵宇光,等.工艺参数对 304 不锈钢表面激光熔 覆 Ni 基合金涂层的组织、耐磨性、及耐腐蚀性的影响[J]. 材料 导报 B,2017,32(12):133-140.
- [7] 范丽,陈海龑,董耀华,等.激光熔覆铁基合金涂层在 HCl 溶液 中的腐蚀行为[J].金属学报,2018,54(7):1019-1031.
- [8] 张晓东,董世运,王志坚,等.激光再制造金属零件熔覆层组织 及耐磨性能[J].焊接学报,2010,31 (2):75-79.
- [9] 唐英, 雷贻文, 孙荣禄, 等. 激光熔覆 Fe-Cr-Ni-C-Si-Mo 涂层高温 处理后的组织[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(6):128-133.
- [10] 侯清宇,何宜柱,高甲生.等离子熔覆 Mo/Ni 基合金涂层的组织 结构及耐磨性能[J].中国有色金属学报,2006,16(9):1595-1601.
- [11] 李洁翡,尹付成,刘永雄,等. Si 对 FeMoCrNi 高温耐磨合金的组 织和抗氧化性能的影响 [J]. 中国有色金属学报,2015,25(11): 3084-3091.
- [12] Lin Ding, Sheng Hu, Xiumin Quan, et al. Effect of Ti on the microstructure evolution and wear behavior of VN alloy/Co-based composite coatings by laser cladding [J]. Journal of Materials Processing 2018(252):711-719.
- [13] Iu.N. Maliutina a, H. Si-Mohandb, J. Sijobert b, et al. Structure and oxidation behavior of γ-TiAl coating produced by laser cladding on titanium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2017 (319): 136-144.
- [14] Lin Ding, Shengsun Hua, Xiumin Quan, et al. Effect of Ti on the microstructure evolution and wear behavior of VN alloy/Co-based composite coatings by laser cladding [J]. Journal of Materials Processing Tech. 2018(252):711-719.
- [15] Dariusz Bartkowski, Aneta Bartkowska. Wear resistance in the soil of Stellite-6/WC coatings produced using laser cladding method[J]. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017,64: 20-26.
- [16] 陈智君,陈飞,孔建强,等.直接输出半导体宽光束激光熔覆 Fe-C-Cr-Si-Mo 合金组合制造阀门研究 [J].应用激光,2015,35 (2):182-187.
- [17] 姜虎森,柳琪,王进,等. 基材硬度和涂层厚度对 AlCrN 多元复 合纳米硬质涂层硬度的影响 [J]. 铸造技术,2017,38(10): 2401-2404.

(上接第 608 页)

powder metallurgy Cu-1%Cr-0.65%Zr alloy prepared by hot pressing[J]. Vacuum, 2016, 131: 156.

- [6] 刘平,黄金亮,顾海澄,等.快速凝固高强度高导电 Cu-Cr 合金 的组织和性能[J]. 兵器材料科学与工程,1999,22(1): 12-16
- [7] I. S. Batra, G. K. Dey, U. D. Kulkarni, et al. Microstructure and

properties of a Cu-Cr-Zr alloy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 299(2): 91-100.

- [8] 杨如增,金属材料及工艺学[M].上海:同济大学出版社:75-78.
- [9] 刘平,曹兴国,康布熙,等.快速凝固 Cu-Cr 合金导电性分析[J].
 洛阳工学院学报,1998,19(4):1-5.