

La微合金化及温轧处理对Cu-Cr-Zr合金组织与性能的影响

刘劲松^{1,2}, 汤旭晶¹, 王松伟², 肖瑜², 张仁伟³, 宋鸿武², 张士宏²

(1. 沈阳理工大学 材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110159)

(2. 中国科学院金属研究所 师昌绪先进材料创新中心,辽宁 沈阳 110016)

(3. 沈阳产业技术研究院,辽宁 沈阳 110013)

摘要: Cu-Cr-Zr合金在通信电子、轨道交通和航空航天等领域应用较广, 提升其强度和导电综合性能是近年来的研究热点。本工作设计和制备了Cu-1Cr-0.1Zr和Cu-1Cr-0.1Zr-0.069La合金铸锭, 并对其进行了固溶-温轧-冷轧-时效-冷轧-时效工艺处理。利用光学显微镜、扫描电镜和透射电镜对2种合金各状态宏观组织进行了分析, 利用显微硬度计、涡流金属导电仪对合金硬度和导电率进行了测试。结果表明: 经过400 °C温轧处理后, 合金基体析出少量fcc结构纳米级Cr相, 初生Cr相以球状和棒状形式分布在晶界和晶内, 稀土La包裹在Cr相外层形成核壳结构, 抑制了Cr相的长大。经过83%冷轧+400 °C×2 h时效处理后, Cu-1Cr-0.1Zr-0.069La合金达到峰值硬度199.8 HV, 此时导电率为66.5%IACS, 较Cu-1Cr-0.1Zr合金峰值硬度提高20 HV, 对应导电率降低3.5%IACS; 进一步经过44%冷轧后, Cu-1Cr-0.1Zr-0.069La合金在400 °C×4 h时效后达到峰值硬度为212.9 HV, 抗拉强度为640 MPa, 导电率为74.4%IACS, 较Cu-1Cr-0.1Zr合金峰值硬度提高17.2 HV, 导电率降低4.7%IACS。

关键词: Cu-Cr-Zr合金; 稀土微合金化; 温轧; 导电率; 显微组织

中图法分类号: TG146.1^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)08-2125-11

1 引言

Cu-Cr-Zr作为一种典型的析出强化型铜合金, 因其优异的力学性能和导电性, 被广泛应用在集成电路引线框架、核反应堆部件、高速铁路接触线及热交换器等领域^[1-5]。通常情况下, 强度与导电之间总是呈现此消彼长的关系, 因此如何进一步综合提升Cu-Cr-Zr合金的强度和导电率一直是当前的研究热点。

近年来, 一些学者研究发现通过添加适量稀土元素可以提高铜合金综合性能。La作为一种常见的稀土元素, 在铜中基本不固溶, 能够在熔炼过程中起到除杂的作用, 还可起到延缓再结晶的作用^[6-7]。李伟等^[8]对Cu-0.81Cr-0.12Zr-0.05La-0.05Y合金热锻-固溶-冷轧-500 °C×60 min时效后得到了高显微硬度(186 HV)和高导电率(81%IACS)合金。Ibrahim等^[9]研究发现Cu-Cr-Zr-La/Ce合金经过短时间时效处理可实现组织细化; 刘勇^[10]认为微量稀土元素的添加可使导电率不大幅降低的前提下提高合金的强度, 如Cu-0.41Cr-0.1Zr合金经固溶+60%变形+480 °C/1 h时效后性能为154 HV和

83.5%IACS, 添加微量Ce(0.039wt%)后导电率仅降低2%~4%IACS、显微硬度提高了15~20 HV、抗软化温度提高30~40 °C; 谢春生等^[11]研究发现Cu-Cr-Zr合金中加入微量(0.05wt%~0.10wt%)稀土Ce后可以在硬度略有升高的同时使抗软化温度提高50~60 °C; 刘勇等^[12]在Cu-0.39Cr-0.11Zr合金中添加0.41wt% Y元素后, 在不显著影响导电率的前提下使合金的硬度提高了8~10 HV; 黄福祥等^[13]在研究引线框架材料时发现稀土元素La可以改善Cu-Cr-Zr-Zn合金的硬度及导电率, 在添加0.05wt% La后可使合金硬度提高70 HV, 导电率升高2%IACS, 这一方面是由于La的活性高易于除杂从而净化了铜基体, 提高导电性能, 另一方面微量稀土可细化合金组织, 提高合金强度; 杨柳等^[14]发现在Cu-Cr-Zr合金中加入La后可以在细化组织的同时使等轴状晶所占比例提高, 使合金在各状态的硬度与导电率均得到提高, 当添加0.1wt% La时合金硬度和导电率分别达到了150 HV和78.6%IACS。因此, La元素添加到Cu-Cr-Zr合金中对于硬度与导电性能的提升具有较好的效果。此外, 很多学者研究表明工艺的变化对Cu-Cr-Zr合金性能也有很大影响, 如采用连

收稿日期:2024-08-12

基金项目:辽宁省教育厅基本科研项目(LJKMZ20220591)

作者简介:刘劲松,男,1971年生,博士,教授,沈阳理工大学,辽宁 沈阳 110159,E-mail: jsliu@imr.ac.cn

续挤压工艺^[15]可提升延伸率,采用低能球磨和放电等离子烧结法降低了合金磨损率^[16],低温轧制^[17]或大变形量轧制可加速合金时效硬化^[18],提升合金抗拉强度^[19],改善合金导电性能^[20]等。

本工作结合现有研究结果,采用稀土 La 微合金化与新工艺配合的手段,研究其对 Cu-Cr-Zr 合金组织与性能的影响。与其他学者添加含量不同,本研究加入了 0.069wt% 的 La 元素,处于添加含量的中间值,同时采用温轧+冷轧+时效复合工艺,探究第二相析出行为及合金带材强度和导电率变化规律,为高强高导电铜合金的加工工艺提供新的设计思路。

2 实验

将纯度 99.97% 的 Cu 块、纯度 99.5% 的 Cr 粒、纯度 99.5% 的 Zr 粒和纯度 99.5% 的 La 块在氮气保护下通过 ZGJL001-40-4 真空感应熔炼炉进行熔炼,得到合金铸锭,经电感耦合等离子体发射光谱仪实测成分如表 1 所示。将铸锭在 920 °C 下保温 2 h,然后热锻成厚度 t 为 20 mm 的坯料。随后,在氩气保护下于 SK-2.5-13 型管式炉中进行 960 °C × 1 h 的固溶处理,将锻坯在 400 °C 温度下进行轧制,轧制变形量为 83%,得到 3.4 mm 的板材;将温轧后板材进行一次冷轧处理,变形量为 73%,得到 0.9 mm 的带材并进行时效处理。选取 400 °C × 2 h 预时效处理并进行二次冷轧处理,变形量为 44%,得到 0.5 mm 的带材样品,进行终时效处理,流程如图 1 所示。时效处理在真空退火炉中进行,时效温度和时间分别为 400~500 °C 和 30~240 min,温度精度控制在 ±1 °C 以内。

对各状态样品取样进行硬度与导电率测试,样品尺

表 1 实验合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of experimental alloys (wt%)

Alloy	Cr	Zr	La	Cu
Cu-Cr-Zr(0La)	0.94	0.09	-	Bal.
Cu-Cr-Zr-La(0.069La)	0.87	0.11	0.069	Bal.

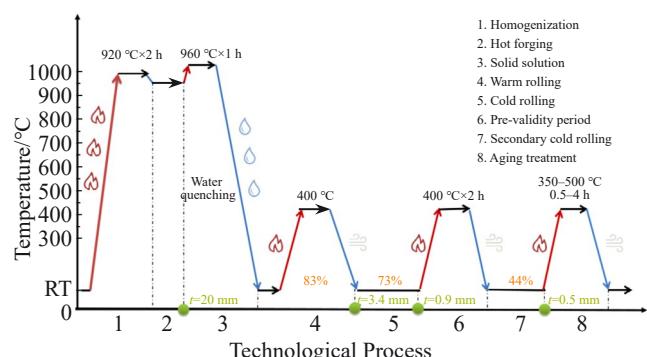


图 1 工艺流程图
Fig.1 Process flow diagram

寸为 20 mm×20 mm× t mm。用 CLS-MVH2000 显微硬度计对时效后的试样进行硬度检测,载荷为 200 g,加载时间 15 s,每个试样测量 3 次,并取其平均值;用 SiGMATEST 2.070 导电率测试仪测试上述试样的导电率,每个试样测量 3 次,取其平均值;用 YM-2A 金相试样预磨机和 PG-2B 抛光机对试样轧面(RD-TD)进行磨抛后腐蚀,腐蚀液为 5 g FeCl₃+16 g HCl+120 g C₂H₅OH,用 LEICA DM2700M 型光学显微镜、Apreo2S HiVac 场发射扫描电子显微镜和 FEI Talos F200X 热场发射扫描透射电子显微镜观察试样轧面的微观组织结构。

3 结果与讨论

3.1 Cu-Cr-Zr-La(0.069La)合金温轧组织

图 2 为温轧态合金宏观组织。图 2b 为 0La 合金,即 Cu-1Cr-0.1Zr 合金如白色方框内可见晶粒沿着轧制方向被拉长,晶粒内部存在细小点状析出相。温轧后晶粒与冷轧相比又存在区别,冷轧后的晶粒宽度更窄,晶粒更细长^[21],温轧后晶粒相对更宽更短,晶粒大小不一。合金内沿着轧制方向存在被拉长的初生 Cr 相。图 2c 为 0.069La 合金,即 Cu-1Cr-0.1Zr-0.069La 合金,0.069La 合金晶粒尺寸远远大于 0La 合金,晶粒沿着轧向被拉长,晶界不清晰。图 2e、2f 分别为合金基体中与晶粒内的局部放大图,可以看到晶粒内初生相呈球状,基体中部分初生相呈短棒状其余呈球状,细小的析出相均匀分布在晶粒内与基体中如圈内所示,晶粒内的析出相密度更大。

图 3 为温轧态合金扫描电镜及能谱结果。图 3a 为 0La 合金,白色框内可以看出铜基体中沿着轧制方向排列着细长条状或短棒状初生 Cr 相,其聚集方式与宏观组织中的晶粒分布趋势相似;图 3b 为 0.069La 合金,基体中存在着 Cr 相及 La 相。长条状或短棒状初生 Cr 相沿轧制方向紧密排列,较为粗大的微米级初生 Cr 相大多被 La 相包围,以球状存在,富 La 相倾向于以球形依附初生 Cr 相分布,其尺寸大多 2 μm 左右。图 3c 为 0.069La 合金局部高倍条件下观察结果,可以看到细小弥散的颗粒状 Cr 析出相分布在基体中,尺寸在 20~50 nm。对 0.069La 合金组织进行面扫描如图 3d,发现暗白色区域的 La 元素含量较高,由此可以确定白色相为富 La 相,黑色相为 Cr 相。

图 4 为 0.069La 合金温轧态样品 TEM 形貌和选区电子衍射结果。沿着[110]晶带轴观察(图 4a~4b),可见基体析出大量弥散分布的细小析出物,选区电子衍射谱发现除了基体斑点外,没有明显第二相的衍射斑点。高倍观察时,基体中存在大量纳米级点状 Cr 相,放大如图 4d 白色方框所示,图 4e 为选区电子衍射谱,可以看到除了铜基体的衍射斑外,还存在另一套 fcc Cr 相的衍射斑点。一方面可能由于 fcc Cr 相并不是均匀析出的,只在

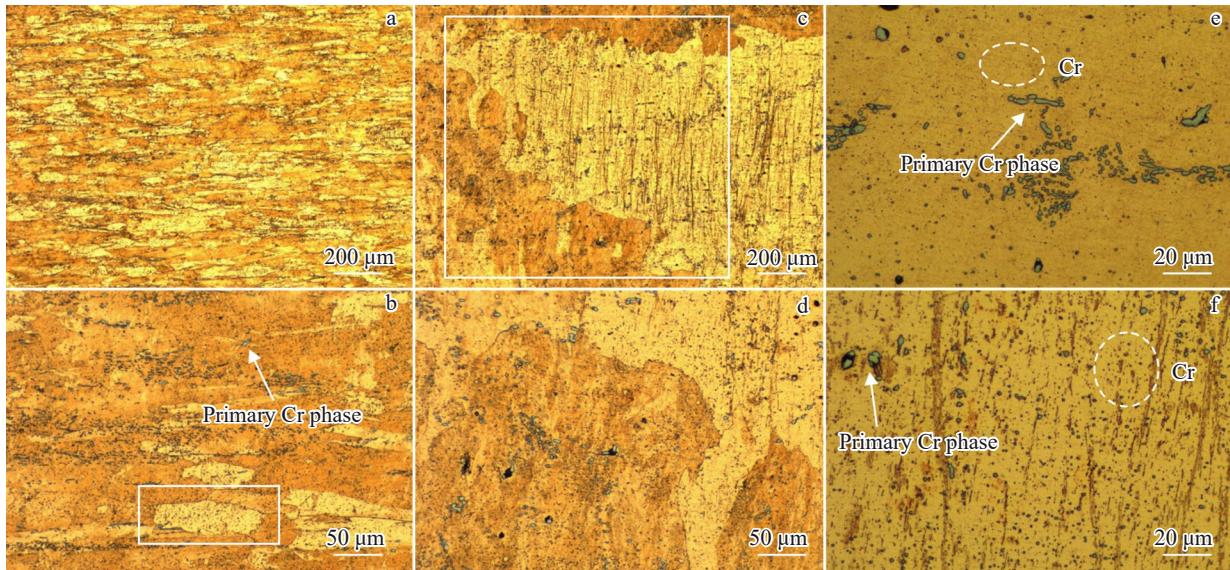


图2 Cu-Cr-Zr(-La)合金温轧态金相组织

Fig.2 Metallographic structures of warm-rolled Cu-Cr-Zr(-La) alloy: (a–b) 0La alloy; (c–f) 0.069La alloy; (e) matrix of 0.069La alloy; (f) grain of 0.069La alloy

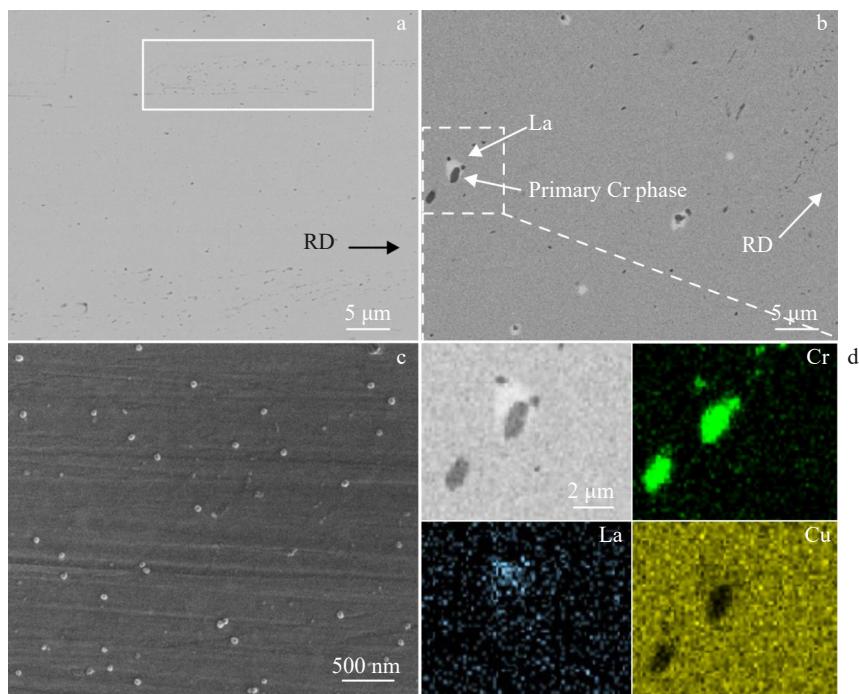


图3 温轧态Cu-Cr-Zr(-La)合金SEM照片及元素面扫描结果

Fig.3 SEM images (a–c) and EDS element mappings (d) of warm-rolled Cu-Cr-Zr(-La) alloy: (a) 0La alloy; (b) 0.069La alloy; (c) high-magnification secondary electron image of 0.069 La alloy; (d) distribution of elements in Fig.3b

部分区域存在,另一方面可能是因为Cr相与Cu基体衍射斑点相同,所以低倍时二者衍射斑点重合。在Cu-Cr-Zr合金的时效过程中Cr析出相的析出顺序为^[22]:过饱和固溶体→Guinier-Preston(G.P.)区→fcc Cr相→有序化fcc Cr相→bcc Cr相,对照透射实验结果,认为fcc Cr相的存在说明温轧过程有少量Cr相析出。

图5为基体组织TEM观察结果,发现衍射斑点存在

6.95°偏移,合金中存在大量亚结构(图5c),在温轧过程中,合金晶粒内部形成大量微观缺陷(如位错、空位等),位错的运动、聚集,以及晶格扭曲使得晶粒微区之间形成了微小的取向差,逐渐形成亚结构^[18]。图5d为亚结构面扫结果,大量位错的交互作用产生位错缠结,且位错缠结聚集在亚结构附近,面扫描结果显示亚结构附近主要由基体元素铜组成,且颜色分布有深有浅,颜色深处对应着

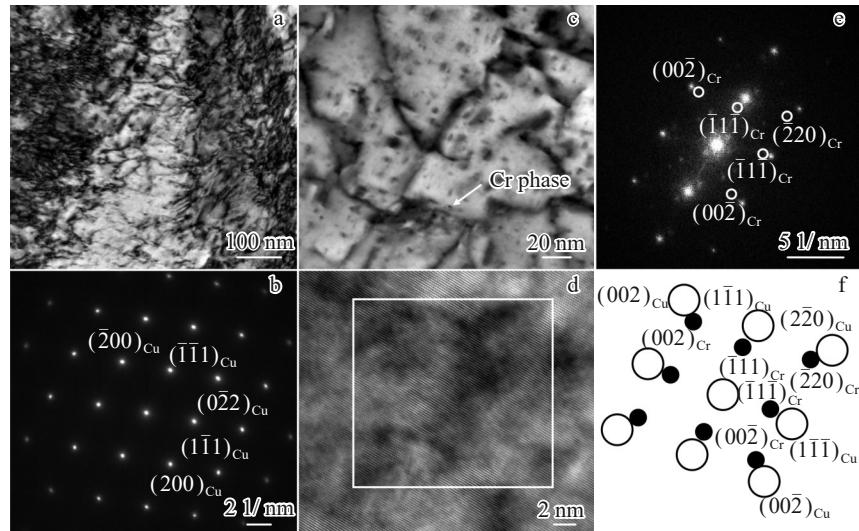


图4 0.069La合金温轧态TEM照片和选区电子衍射谱

Fig.4 TEM images of warm-rolled 0.069La alloy along [110] Cu strip axis (a–b); (c) TEM bright field image; (d) HRTEM bright field image of Cr phase; (e) SAED pattern of Cr phase; (f) schematic diagram corresponding to Fig.4e along [110] Cu strip axis

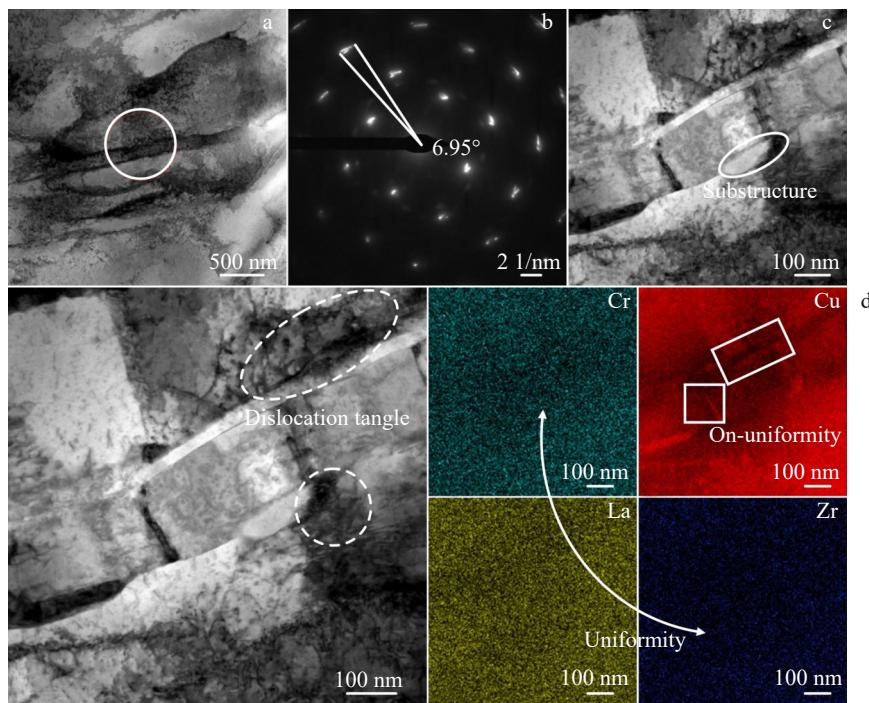


图5 温轧态0.069La合金亚结构TEM分析

Fig.5 TEM image (a, c), SAED pattern corresponding to Fig.3a (b), and TEM image of dislocation entanglement and corresponding EDS element mappings (d) of substructure of warm-rolled 0.069La alloy

偏聚的位错缠结, Cr、Zr、La 元素分布很均匀, 不存在偏聚现象。

3.2 Cu-Cr-Zr(-La)合金一次冷轧+时效态组织及性能

图6为冷轧和冷轧时效态合金的宏观组织。从图6a、6b 可以看到冷轧时0La与0.069La合金表现出纤维状变形组织, 晶粒沿着轧向被拉长, 形成流线型组织, 冷轧形变量较大, 铜基体中形成大量的位错缺陷, 为后续的溶

质原子时效析出提供有利的形核位置, 沿着轧制方向分布着被拉长的初生Cr相, 从图6c、6d可以看到0La合金经450 °C时效1 h后合金内部晶粒仍为沿着轧制方向的层片状晶粒, 而0.069La合金看不到晶粒, 可见短棒状初生相散落, 细小析出相弥散分布于铜基体中。

图7为冷轧态与冷轧时效态Cu-Cr-Zr(-La)合金显微组织。从图7a可以看出, 0La合金冷轧后出现大尺寸短

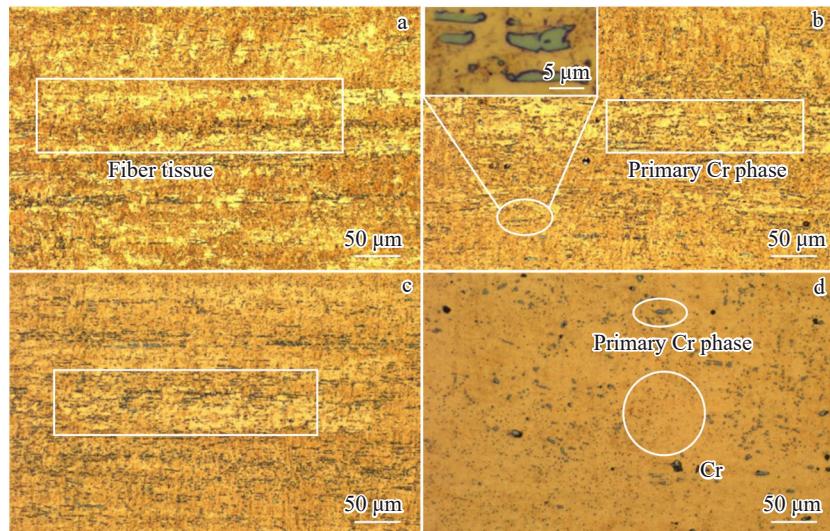


图6 Cu-Cr-Zr(-La)合金冷轧与时效态金相组织

Fig.6 Metallographic structures of cold-rolled and aged Cu-Cr-Zr(-La) alloy: (a) cold-rolled 0La alloy; (b) cold-rolled 0.069La alloy; (c) aged 0La alloy; (d) aged 0.069La alloy

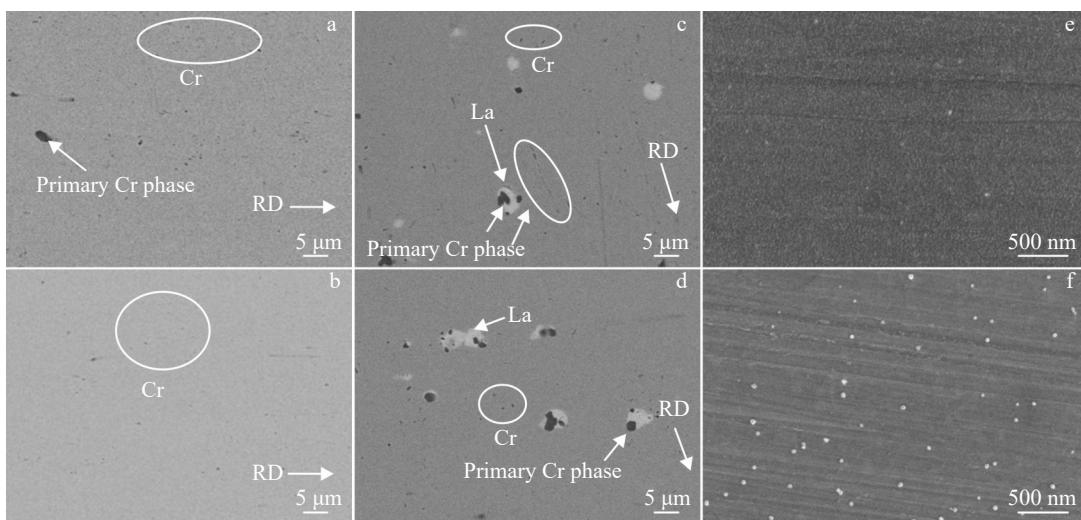


图7 冷轧态与冷轧时效Cu-Cr-Zr(-La)合金显微组织

Fig.7 Microstructures of cold-rolled (a, c, e) and cold-rolled+aged (b, d, f) Cu-Cr-Zr(-La) alloy: (a–b) 0La alloy; (c–f) 0.069 La alloy

棒状初生Cr相与颗粒状Cr相沿轧制方向分布。时效后如图7b, 轧制态时存在的大尺寸短棒状Cr相消失, 基体内主要存在颗粒状Cr相。从图7c可以看出, 0.069La合金冷轧后出现黑色长条初生Cr相与大尺寸椭球形初生Cr相, 还有颗粒状Cr相沿轧制方向分布, 其中大尺寸Cr相被La相包围。时效后如图7d, 轧制态时存在的长条Cr相消失, 基体内主要存在大尺寸椭球形初生Cr相以及颗粒状弥散Cr相, La相包围着大尺寸Cr相。La元素的添加使初生Cr相的形状倾向于球形。高倍观察时, 如图7e, 由于冷轧时析出相的回溶, 基体内的细小析出相变得破碎^[19], 无法清晰观察。如图7f, 经过时效后再次看到细小析出相。可以发现高倍显微镜下, 轧制态的合金由于脱溶而不存在细小的析出相或析出相破碎, 而时效态固

溶进铜基体中的析出相重新形核并长大。温轧态时存在细小析出相, 与冷轧+时效的效果近似。经过冷轧时效工艺后, 微米级Cr相在形貌和分布上都得到了进一步优化。合金元素分布如图8所示, 无论冷轧还是时效态, 合金主要由黑色Cr相与白色La相组成, Cr相以球状存在, La相富集在Cr相附近。

在时效过程中, 固溶原子析出形成析出相, 既可以强化合金基体, 又可以大幅减弱基体晶格畸变对电子的散射, 提高材料导电率。

图9显示了0La与0.069La合金73%冷轧后不同时效处理条件下的显微硬度和导电率变化。从图9a、9b整体看, 在时效温度下, 随着时效时间的延长, 显微硬度先快速增加后缓慢增加最后又下降。显微硬度主要由

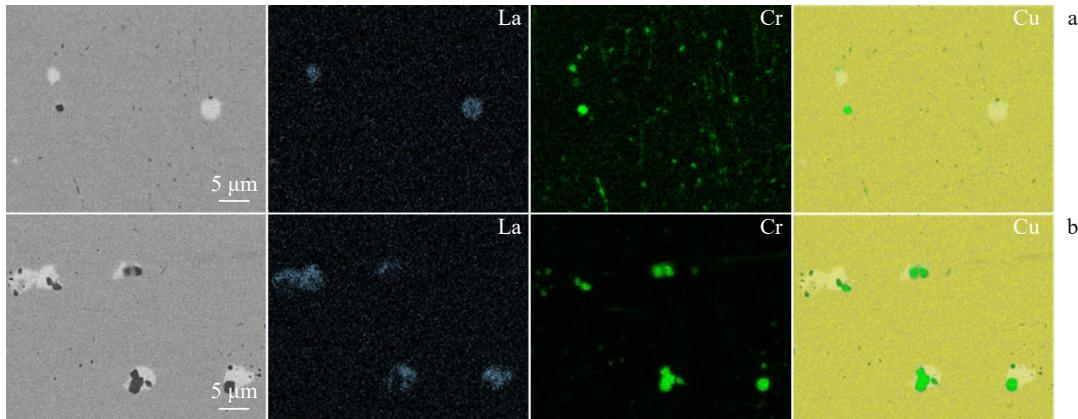


图 8 0.069La 合金冷轧态及冷轧时效态背散射图及元素分布

Fig.8 Backscatter diagrams and corresponding EDS element mappings of cold-rolled (a) and cold-rolled+aged 0.069La alloy (b)

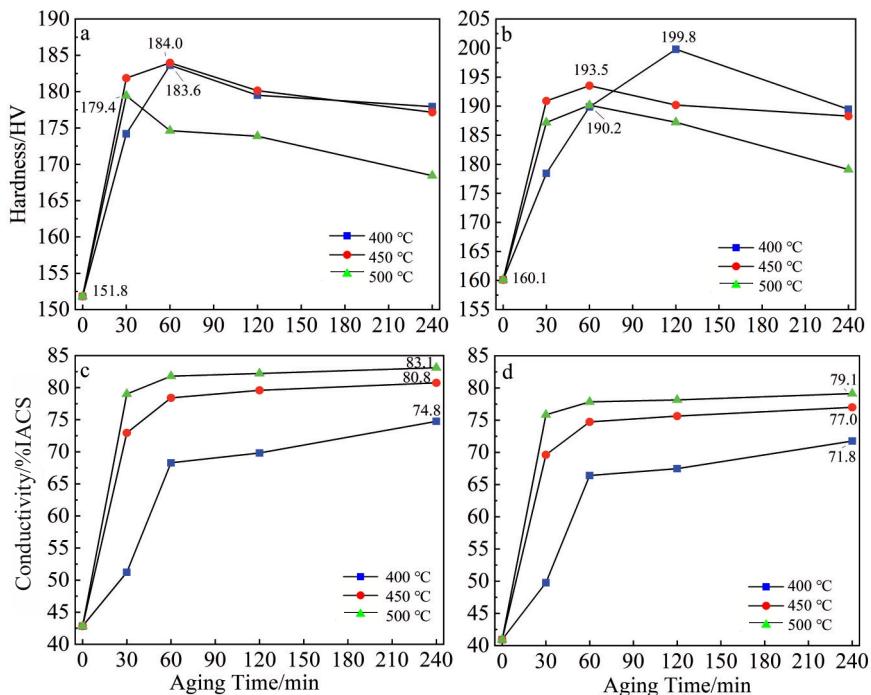


图 9 冷轧后 0La 和 0.069La 合金在不同温度时效不同时间的硬度和导电率

Fig.9 Hardness (a-b) and conductivity (c-d) of cold-rolled 0La (a, c) and 0.069La (b, d) alloys after aging at different temperatures for different time

Cr 析出相的尺寸与分布决定, 时效初期, 析出相以 G.P. 区形式存在, 随着时效进行, 细小析出相取代了 G.P. 区, 析出相析出速度快, 此时析出相为与铜基体完全共格的 fcc Cr 相, 析出相与基体之间的弹性错配, 可严重阻碍位错的运动, 产生共格强化, 表现为硬度快速提升。随时效进行析出相持续析出, 固溶体的过饱和度也就越小, 此时硬度缓慢增加, 峰时效态时析出相尺寸略有变大, 且析出相向 bcc 结构转变, 峰时效态是细晶强化、位错强化、析出强化和固溶强化综合作用的结果^[19], 此时硬度达到最大值, 称为峰值硬度。时效继续进行, 析出相进一步粗化, 大部分析出相转变为 bcc 结构 Cr 相^[23], 失去与基体的共格关系, 此时的位错可以绕过析出相, 由共格强化机制

开始转变为 Orowan 强化^[24], 此时析出强化效果减弱, 因而其硬度值下降^[25], 称为过时效。

时效温度越高, 达到峰时效的时间越短。温度越高, 溶质原子扩散速度越快, 析出 Cr 相的析出速度就越快, 显微硬度上升幅度也就越大, 达到峰时效的时间越短。如在图 9a 中, 当合金在 500 °C 时效时, 仅 0.5 h 就达到峰时效, 而 400 °C 与 450 °C 要 1 h 才达到峰时效。

时效温度越高, 越早达到过时效, 峰值硬度越低。时效温度越高, 析出动力越大, 析出相析出速度越快, 转变为 bcc Cr 相的进程越快, 加快了过时效速度, 对应的硬度峰值也越低。如在图 9b 中, 400 °C 的峰值时效对应的硬度为 199.8 HV, 450 °C 时效时对应的峰值硬度为

193.5 HV, 而 500 °C 时效时对应的峰值硬度为最低值 190.2 HV。

通过图 9a 与图 9b 对比发现 0.069La 合金的硬度整体上高于 0La 合金, 这意味着 La 的添加会延缓析出相的长大, 阻碍 Cr 析出相的转化进程, 从而使合金的硬度整体上提高 10~20 HV。如经过 400 °C 时效 2 h 后, Cu-1Cr-0.1Zr-0.069La 合金达到峰值硬度 199.8 HV, 较 Cu-1Cr-0.1Zr 合金峰值硬度提高约 20 HV。

由图 9c、9d 整体看, 合金的导电率在时效开始阶段(1~60 min)随时间的增加而迅速增加。这是因为导电率很大程度上是由基体中的固溶元素含量决定, 铜基体内固溶元素的含量越低, 对电子的散射作用就越小, 导电率就越高, 而时效初期基体内 Cr 元素含量较高, Cr 析出相能够大量产生, 导电率迅速增加。时效时间为 60 min 时, 0La 合金的导电率由冷轧试样的 42.83%IACS 提高到 400~500 °C 时效试样的 69.82%~82.22%IACS, 0.069La 合金的导电率由冷轧试样的 40.94%IACS 提高到 400~500 °C 时效试样的 66.42%~77.86%IACS。随着时效时间的延长, 导电率的增加趋于平缓。因为时效过程中, 溶质

原子一直在析出, 基体内的固溶元素含量下降, 析出速度减慢, 导电率增加平缓。

时效温度越高, 导电率增加越快, 导电率越高。时效温度提高, 基体内固溶的溶质原子析出速度越快, 铜基体内固溶元素含量降低越快, 越快减少对电子的散射作用从而越快增加导电率, 导电率越高。如 2 种合金在 400 °C 时效半小时导电率提升幅度并不大, 而 450 与 500 °C 时提升幅度很大。

0.069La 合金的导电率整体上低于 0La 合金, 这意味着 La 的添加作为溶质元素增大了电子的散射作用, 使合金的导电率整体降低 2%~4%IACS。如 400 °C 时效 2 h 后, Cu-1Cr-0.1Zr-0.069La 合金导电率为 66.5%IACS, 较 Cu-1Cr-0.1Zr 合金导电率低 3.5%IACS。

在一次冷轧基础上, 选取合金峰时效作为预时效, 希望通过二次轧制进一步提升强度, 通过二次时效调整导电率, 本研究的总体目标是获得最佳综合性能, 所以以 0.069La 合金最大硬度对应时效为预时效, 即 400 °C 时效 2 h。

3.3 Cu-Cr-Zr(-La)合金二次冷轧组织

图 10a、10b 为二次冷轧合金宏观组织。可以发现合

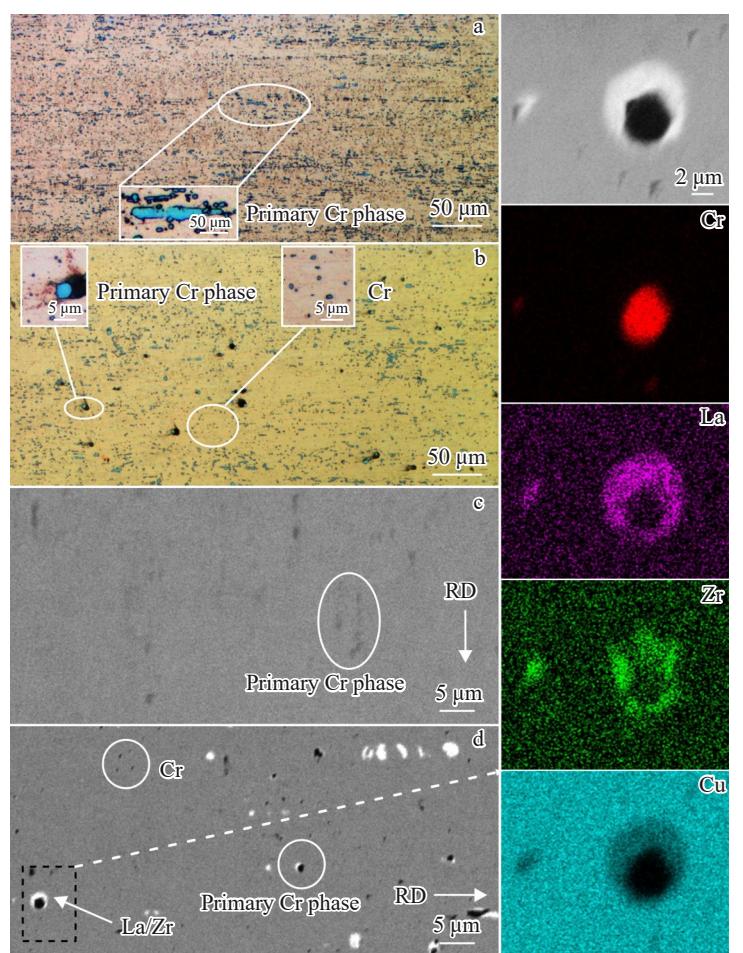


图 10 二次冷轧态 Cu-Cr-Zr(-La)合金组织与元素分布

Fig.10 OM (a-b) and BSE (c-d) images of cold-rolled Cu-Cr-Zr(-La) alloy: (a, c) 0La alloy and (b, d) 0.069La alloy; (e) element distribution of precipitates in 0.069La alloy

金二次冷轧后,晶粒沿着轧制方向被拉长,0La合金初生相呈现长条状或短棒状,还有颗粒状析出相,而0.069La合金初生相主要呈现短棒状或圆球状,另外颗粒状析出相占比更大。图10c、10d为二次冷轧合金显微组织。0La合金可以看到沿着轧制方向被拉长的呈现短棒状的初生Cr相;0.069La合金中明显看到球状初生Cr相和颗粒状Cr析出相,白色La相围绕着球形初生相,正是因为La元素的存在使Cr相保持球状。图10e为0.069La合金析出相的面扫描分析结果,中心黑色区域为Cr相,在Cr相周围的白色区域为富Zr相、富La相,两元素分布一致,与球形Cr相形成核壳结构。这与李仁庚^[26]在原子尺度观察到的现象类似。

3.4 Cu-Cr-Zr-La合金二次冷轧+时效态组织及性能

图11为二次冷轧时效0.069La合金显微组织。可见少量50 nm左右球形初生Cr相与大量几纳米的颗粒状Cr析出相存在基体中,La相与Zr相围绕着球形Cr相形成Cr-La(Zr)核壳结构。

图12为二次冷轧时效0.069La合金元素分布。图

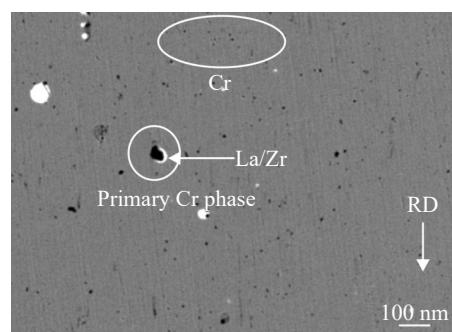


图11 二次冷轧+时效0.069La合金显微组织

Fig.11 Microstructure of 0.069La alloy prepared by double cold-rolling+aging

12a中,黑色相含有94.9wt% Cr元素,为Cr相,白色相在铜基体中含有6.86wt% Zr和16.55wt% La,说明主要由Zr元素和La元素组成,通过面扫描的结果来看,La和Zr相的分布几乎相同,Cr相被La和Zr两相包围。图12b为该微米相的线扫描,可以看到由两端到中间4种元素的

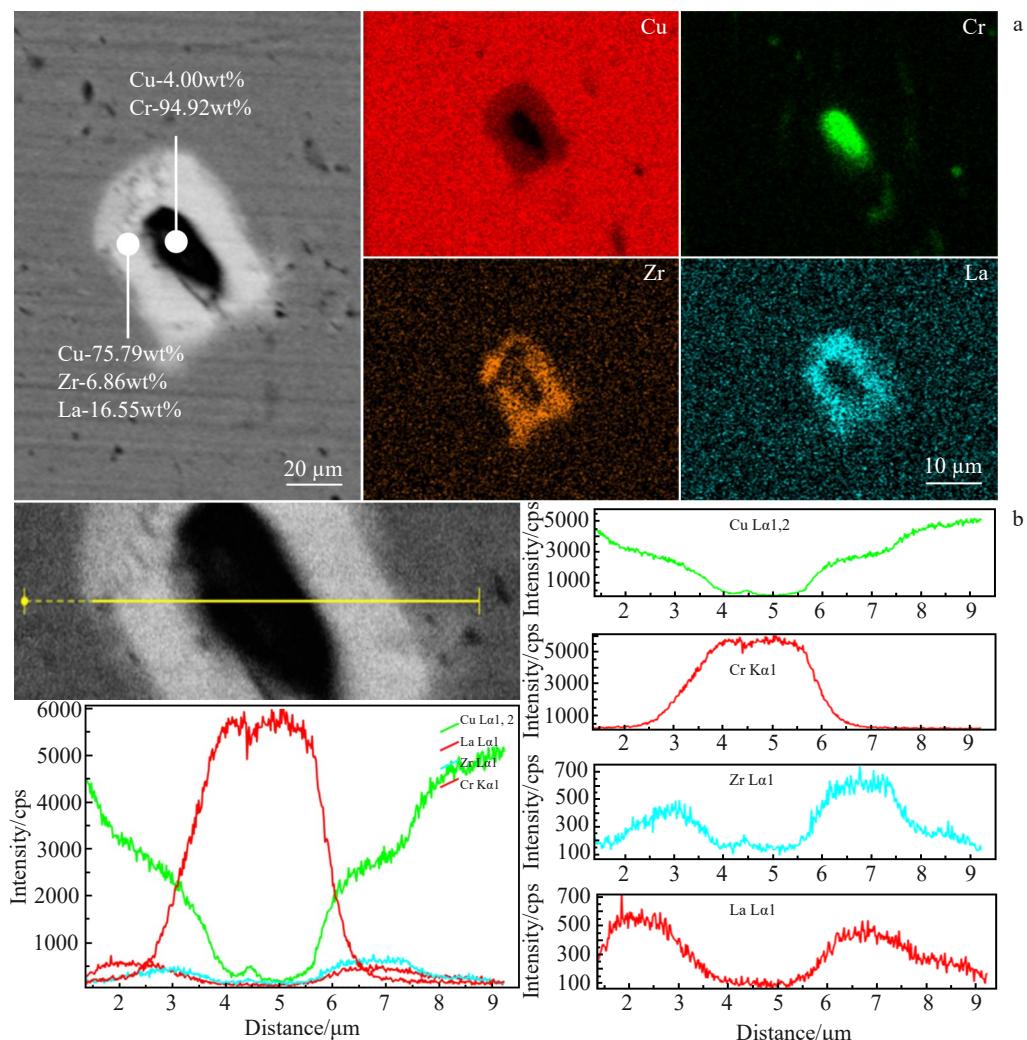


图12 二次冷轧时效0.069La合金元素分布及线扫描

Fig.12 EDS element mappings (a) and EDS line scanning results (b) of 0.069La alloy prepared by double cold rolling+aging

含量,Cu元素作为基体元素含量逐渐下降,Cr元素逐渐上升,La和Zr元素先上升后下降逐渐趋于0,且2种元素变化趋势相近。证明了核壳结构的存在,正是因为这种结构的存在,抑制了Cr相的长大,使其尺寸减小。

对冷轧后合金进行400 °C×2 h预时效,后进行二次冷轧,对二次冷轧后样品在不同温度不同时间时效处理后进行性能对比。从图13a、13b可以看出,2种合金温度越高,达到峰时效的时间越短,峰值硬度越低,如图13a,0La合金350 °C时效2 h后达到硬度最大值199.2 HV,400、450 °C时效1 h达到峰值硬度197.9、192.6 HV,500 °C时效仅0.5 h达到峰值硬度192.0 HV,其对应的峰值硬度为4个温度变量中的最低值。如图13b,0.069La合金硬度变化趋势与0La合金相似,350、400、450、500 °C时效时达到峰时效的时间分别为2、1、1、0.5 h。将图13a、13b对比发现,0.069La合金整体硬度比0La合金高10~19 HV。稀土元素的加入阻碍了析出相的长大,抑制了析出相由fcc结构转变为bcc结构。

从图13c、13d可以看出,2种合金时效温度越高,导电率就越高,随着时效时间的延长,2种合金的导电率均呈先快速上升后缓慢上升的趋势,这与基体中的溶质元素有关。合金的导电率主要受基体中的溶质元素影响,时效时间越长,溶质元素析出越充分,基体越纯净,合金的导电率也就越高。在时效初期的合金基体中固溶有大量的Cr、Zr等溶质原子,引起基体晶格畸变,导致电子传播过程散射增强,导电率较低,随时效时间延长,析出相

增加,基体中固溶的合金元素减少,对电子的散射作用减弱,合金导电率升高,但在时效后期,基体中溶质原子的过饱和程度降低,析出动力变小,析出速度下降,直到合金导电率趋于稳定。如0La合金时效前30 min时,导电率大幅提升,随着时间延长,导电率只微量提升。图13c、13d进行对比发现,0.069La合金整体导电率比0La合金低4%~5%IACS,这是由于微量La元素的添加使基体产生晶格畸变,增加了电子的散射作用,导致合金导电率略微降低。

整体来看,400 °C时效4 h后0.069La合金硬度与导电性能都很优异,得到了很好的匹配,硬度212.9 HV,导电率74.4%IACS,其抗拉强度为640 MPa,屈服强度为618 MPa,延伸率为6.5%,同时效制度下0La合金的硬度为195.7 HV,导电率为79.1%IACS,La的添加使Cu-1Cr-0.1Zr合金峰值硬度提高17.2 HV,导电率降低4.7%IACS。0.069La合金二次冷轧时效与冷轧时效最佳性能相比,硬度提高了13 HV,导电率提高了7.9%IACS。二次冷轧时效后0.069La合金普遍比0La合金硬度高10~19 HV,导电率低4%~5%IACS。

传统工艺下,Xiao等^[27]采用80%冷轧-450 °C×0.5 h时效获得了硬度167.91 HV、导电率81.27%IACS的Cu-1Cr-0.1Zr合金与硬度176.6 HV、导电率77.24%IACS的Cu-1Cr-0.1Zr-0.07La合金。而采用温轧工艺,即83%温轧(400 °C)-73%冷轧-400 °C×2 h预时效-44%冷轧-400 °C×4 h时效后,Cu-1Cr-0.1Zr合金硬度197.9 HV,导

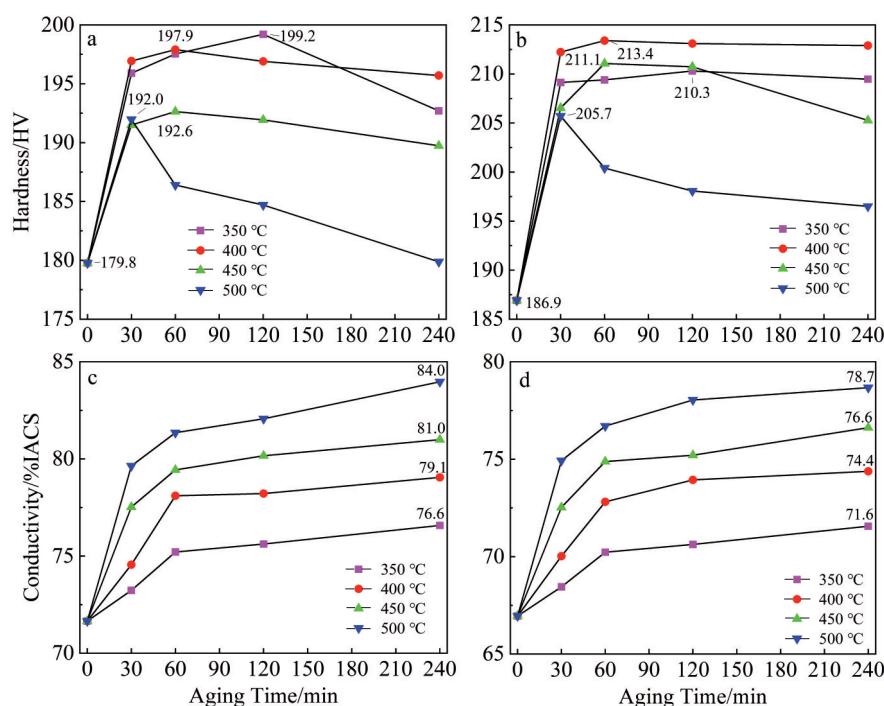


图13 二次冷轧后0La和0.069La合金在不同温度时效不同时间的硬度和导电率

Fig.13 Hardness (a-b) and conductivity (c-d) of double cold-rolled 0La (a, c) and 0.069La (b, d) alloys after aging at different temperatures for different time

电率为 79.1%IACS, Cu-1Cr-0.1Zr-0.07La 合金硬度为 213.4 HV, 导电率为 74.4%IACS。较传统工艺硬度提升约 35 HV, 导电率下降约 2.8%IACS。

4 结 论

1) 经过 400 ℃温轧处理后,Cu-Cr-Zr-(La)合金带材基体析出少量 fcc 结构的纳米级 Cr 相,此外还分布着由铸态遗传下来的微米级初生 Cr 相和富 La 相。一次冷轧后,经过 400 ℃×2 h 时效处理 Cu-Cr-Zr-La 合金综合性能较好,显微硬度达到 199.8 HV, 导电率达到 66.5%IACS。

2) 经过 960 ℃×1 h 固溶+400 ℃温轧(83%)+冷轧(73%)+400 ℃×2 h 预时效+冷轧(44%)+400 ℃×4 h 时效,Cu-1Cr-0.1Zr-0.069La 合金可获得最佳综合性能,硬度可达 212.9 HV, 抗拉强度为 640 MPa, 屈服强度为 618 MPa, 延伸率为 6.5%, 导电率为 74.4%IACS。

3) 微量 La 元素添加后可与合金中的 Cr 相结合形成包裹结构,抑制了 Cr 相的继续长大,使合金强度提高;同时,La 固溶作用使合金的导电率降低。经过时效处理后,0.069La 合金带材峰值硬度较 0La 相比提高 17.2 HV, 对应导电率降低 4.7%IACS。

参考文献 References

- [1] Xiang Wenyong(向文永), Chen Xiaozhu(陈小祝), Kuang Tongchun(匡同春) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2006, 20(3): 122
- [2] Wang W Y, Zhu T L, Qin N N et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 847: 155762
- [3] Tang Li(唐丽), Wu Tianxiansi(武田宪司), Hu Zhongwei(胡忠卫) et al. *Yunnan Metallurgy*(云南冶金)[J], 2009, 38(5): 67
- [4] Wu Dezen(吴德振), Yang Weiliang(杨为良), Xu Henglei(徐恒雷) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2019, 48(4): 19
- [5] Gu Jiacheng(顾佳澄), Peng Jian(彭剑), Miu Xinting(缪新婷) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(6): 2196
- [6] Pan Zhenya, Chen Jiangbiao, Li Jinfu. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(4): 1206
- [7] Li Longjian(李龙健), Li Rengeng(李仁庚), Zhang Jiajun(张家郡) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2024, 60(3): 405
- [8] Li Wei(李伟), Liu Ping(刘平), Liu Yong(刘勇) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2005, 30(2): 38
- [9] Ibrahim M, Reda R. *Materials Science and Technology*[J], 2023, 39(2): 209
- [10] Liu Yong(刘勇). *Aging Precipitation Characteristics of High Strength High Electrical Conductivity and Trace Alloyed Cu-Cr-Zr Alloy Contact Wire*(接触线用稀土微合金化高强高导 Cu-Cr-Zr 合金时效析出特性研究)[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2007
- [11] Xie Chunsheng(谢春生), Zhou Jian(周健), Ren He(任合) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2001, 26(6): 12
- [12] Liu Yong(刘勇), Liu Ping(刘平), Li Wei(李伟) et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2005, 32(3): 377
- [13] Huang Fuxiang(黄福祥), Ma Jusheng(马菖生), Geng Zhiting(耿志挺) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(3): 267
- [14] Yang Liu(杨柳), Yang Xiaohong(杨晓红), Kang Dandan(康丹) et al. *Journal of Xi'an University of Technology*(西安理工大学学报)[J], 2018, 34(1): 110
- [15] Shen Zhe, Lin Zhongze, Shi Peijian et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 110(15): 187
- [16] Wang Qingjuan(王庆娟), Fan Ruixue(樊瑞雪), Liu Dan(刘丹) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 414
- [17] Fu H, Xu S, Li W et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 700(17): 107
- [18] Huang Shiha(黄实哈). *Microstructure, Properties and Strengthening Mechanisms of Cu-0.8Cr-0.1Zr Alloy by Thermomechanical Treatment*(形变热处理 Cu-0.8Cr-0.1Zr 合金的组织性能及强化机理研究)[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020
- [19] Li Hao(李昊). *Investigation on Microstructure and Property of High Strength and High Conductivity Cu-Cr-Zr Alloys*(高强高导 Cu-Cr-Zr 合金组织与性能的研究)[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2017
- [20] Liu Haibin(刘海斌), Zheng Yuehong(郑月红), La Peiqing(喇培清) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2020, 30(9): 2075
- [21] Hu Jian(胡健). *Study on Microstructures and Properties of Cu-Cr and Cu-Cr-Zr Alloys*(铜铬和铜铬锆合金组织与性能研究)[D]. Changsha: Central South University, 2012
- [22] Peng Lijun(彭丽军). *Study on Microstructure Evolution of Cu-Cr-Zr System Alloys and Interaction Mechanism Between Alloying Elements*(Cu-Cr-Zr 系合金微观组织演变规律及合金元素交互作用机理的研究)[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2014
- [23] Peng Lijun, Xie Haofeng, Huang Guojie et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 708: 1096
- [24] Wang Yujian(王玉健). *The Study on Microstructure and Properties of Cu-Cr-(Zr) Alloys Containing Y Element*(含 Y 元素的 Cu-Cr-(Zr) 合金组织性能研究)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2022
- [25] Wang Xianhui(王献辉), Zou Juntao(邹军涛), Liang Shuhua(梁淑华) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2008(16): 53
- [26] Li Rengeng(李仁庚). *The Microstructural Design and Control of High Strength and High Electrical Conductivity Cu(Cr)Zr Alloys*(高强高导 Cu(Cr)Zr 系合金微结构设计与调控)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019
- [27] Xiao Yu, Wang Songwei, Song Hongwu et al. *Materials Today Communications*[J], 2024, 38: 108413

Effect of La-microalloying and Warm Rolling on Microstructure and Properties of Cu-Cr-Zr Alloy

Liu Jinsong^{1,2}, Tang Xujing¹, Wang Songwei², Xiao Yu², Zhang Renwei³, Song Hongwu², Zhang Shihong²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

(2. Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(3. Shenyang Institute of Industrial Technology, Shenyang 110013, China)

Abstract: Cu-Cr-Zr alloy is widely used in communication electronics, rail transit, aerospace and other fields, and improving its strength and conductive properties is a research focus in recent years. In this research, Cu-1Cr-0.1Zr and Cu-1Cr-0.1Zr-0.069La alloy ingots were designed and prepared, and treated by solution-warm rolling-cold rolling-preaging-cold rolling-aging processes. The macrostructure and microstructure of two alloys were analyzed by optical microscope, scanning electron microscope and transmission electron microscope. The hardness and conductivity of the alloys were measured by microhardness tester and eddy-current metal conductivity meter. The results show that after 400 °C warm rolling, a small amount of nanoscale Cr phase with fcc structure is precipitated from the alloy matrix. The primary Cr phases are distributed in spherical and rod-like forms at grain boundaries and within grains, and rare earth La is wrapped around the outer layer of Cr phase to form a core-shell structure, which inhibits the growth of Cr phase. After 83% cold rolling+400 °C×2 h aging treatment, Cu-1Cr-0.1Zr-0.069La alloy reaches the peak hardness of 199.8 HV and the conductivity of 66.5%IACS, which is an increase in peak hardness of 20 HV and a decrease in conductivity of 3.5%IACS compared to Cu-1Cr-0.1Zr alloy. After further 44% cold rolling, Cu-1Cr-0.1Zr-0.069La alloy reaches the peak hardness of 212.9 HV, tensile strength of 640 MPa and the conductivity of 74.4%IACS after aging at 400 °C for 4 h. The peak hardness of Cu-1Cr-0.1Zr-0.069La alloy is 17.2 HV higher than that of Cu-1Cr-0.1Zr alloy, and the conductivity is decreased by 4.7%IACS.

Key words: Cu-Cr-Zr alloy; rare earth microalloying; warm rolling; electrical conductivity; microstructure

Corresponding author: Wang Songwei, Ph. D., Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, E-mail: swwang16b@imr.ac.cn