

Hf元素对Cu-Cr合金组织与性能的影响

郭福林¹ 亚斌^{1,2} 孟凡淇¹ 孟令刚^{1,2} 周秉文^{1,2} 张兴国^{1,2}

(1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024; 2. 大连理工大学宁波研究院, 宁波 315032)

摘要 向Cu-Cr系合金添加了不同含量的Hf元素,对合金进行热轧-固溶-冷轧-时效处理,测试了各工艺条件下合金的力学性能和导电性能。结果显示,Cu-0.6Cr-0.4Hf合金经形变热处理后展现出优异的力学和导电性能,电导率可达45.2 MS/m,硬度(HV_{0.5})达213.6。Hf的添加并未细化合金的晶粒结构,但显著影响了合金的高温性能,时效后合金抗高温软化温度可达到570℃,尽管在高温下抗拉强度有所下降,但Hf元素通过形成稳定的Cu₅Hf第二相来提高合金的高温稳定性,使得合金在高温下仍能保持一定的强度,500℃下的抗拉强度仍可达348 MPa。Cu-0.6Cr-0.4Hf合金时效后在TEM下观察到弥散分布于基体中的细小颗粒状Cr和分布于晶界的半球状Cu₅₁Hf₁₄。

关键词 Cu-Cr-Hf合金;硬度;电导率;高温性能

中图分类号 TG146.1¹;TG144

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.T20240507

Effects of Hf on Microstructure and Properties of Cu-Cr Alloys

GUO Fulin¹, YA Bin^{1,2}, MENG Fanqi¹, MENG Linggang^{1,2}, ZHOU Bingwen^{1,2}, ZHANG Xingguo^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024; 2. Ningbo Institute of Dalian University of Technology, Ningbo 315032)

Abstract: Rolling-solid solution-cold rolling-aging treatment was conducted on Cu-Cr alloys with different Hf additions, and the mechanical and electrical properties of Cu-Cr alloys were tested. The results indicate that Cu-0.6Cr-0.4Hf alloy exhibits excellent mechanical and electrical conductivity after deformation heat treatment, with a conductivity of 45.2 MS/m and a hardness of 213.6 HV_{0.5}. Hf addition hardly refines the grain structure, which significantly affects the high-temperature performance of the alloy, and the high-temperature resistant softening temperature can reach up to 570℃ after aging. In spite that the tensile strength is reduced at high temperature, Hf element can improve the high-temperature stability of the alloy by forming a stable Cu₅Hf phase, and alloy can still maintain a certain strength at high temperature, where the tensile strength reaches 348 MPa at 500℃. After aging treatment, fine granular Cr distributed in the matrix and hemispherical Cu₅₁Hf₁₄ distributed in the grain boundary are observed in Cu-0.6Cr-0.4Hf alloy under TEM.

Key Words: Cu-Cr-Hf Alloy, Hardness, Electrical Conductivity, High-temperature Performance

收稿日期:2024-12-04;修订日期:2025-02-18

基金项目:宁波市重点研发计划资助项目(2023Z96)

第一作者简介:郭福林,男,2000年出生,硕士研究生,E-mail:2493020809@qq.com

通信作者:亚斌,男,1985年出生,副教授,E-mail:yabin@dlut.edu.cn

引用格式:郭福林,亚斌,孟凡淇,等. Hf元素对Cu-Cr合金组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2025,45(11):1 693-1 699.

GUO F L, YA B, MENG F Q, et al. Effects of Hf on microstructure and properties of Cu-Cr alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025,45(11):1 693-1 699.

- [8] GASSER A. Laser additive manufacturing: Laser metal deposition (LMD) and selective laser melting (SLM) in turbo-engine applications[J]. Laser Technik Journal, 2010, 7(2): 58-63.
- [9] 许明三,李剑峰,李骅登,等. 激光熔覆粉料和工艺参数对45钢基体与熔覆层结合强度的影响研究[J]. 机械工程学报, 2017, 53(9): 209-216.
- [10] 牛兴林,张德强,李金华,等. 45钢表面激光熔覆Fe基粉末实验研究[J]. 机械设计与制造, 2014(12): 148-151.
- [11] BECKER T H, BECK M, SCHEFFER C. Microstructure and mechanical properties of direct metal laser sintered Ti-6Al-4V[J]. South African Journal of Industrial Engineering, 2015, 26(1): 1-10.
- [12] MUHAMMAD O S. Additive manufacturing using fine wire-based laser metal deposition[J]. Additive Manufacturing, 2020, 26(3): 473-483.
- [13] 许翔. 激光送丝熔敷成形技术的基础及应用研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2018.
- [14] 雷声远,蔡志民,蒋新成,等. 能量密度对激光熔覆钎层组织及性能的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(5): 43-51.
- [15] 任思学,李景彬,史亚盟,等. 工艺参数对20CrMnTi基激光熔覆Ni60A-TiC涂层组织及耐磨性能的影响[J]. 中国激光, 2023, 50(8): 134-145.
- [16] 徐鹏,林成新,周超玉,等. 激光熔覆304不锈钢涂层的工艺及组织[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(7): 142-146.

(编辑:张正贺)

高性能铜合金集高导电、高导热、高强度于一体,在多领域展现较强的性能优势。沉淀硬化使铜合金具有良好的导电性、硬度和强度、延展性以及在高温下较低程度的软化^[1],可应用于汽车工业以及电子工业等,包括焊接电极^[2]、压铸柱塞^[1]、电车接触线和大功率真空熔断器^[3],如Cu-Cr系合金,由于其出色的力学性能和导电性,在电子电气工业中得到了广泛应用^[4-6]。沉淀相在提高合金的力学性能方面起着关键作用^[7]。同时,由于溶质原子的耗竭效应,合金的电导率得到显著提升^[8]。Cr相是Cu-Cr系合金中最重要的析出相之一,研究表明,初始析出相是有序的FCC Cr相,与铜基体呈立方体对立立方体取向。随时效进行,这些FCC Cr相将转变为BCC结构,具有Nishiyama-Wassermann或Kurdjumov-Sachs取向^[9]。合金元素如Zr或Hf倾向于在Cu/Cr界面上偏析,从而阻碍Cr相的粗化,有助于提高合金的抗拉强度^[10-11]。由于Cu-Hf和Cu-Zr合金的相图展现出相似性,这表明在合金设计和相控制方面存在共通性^[12]。Hf在Cu基固溶体中的溶解度显著高于Zr,在共晶温度下,Hf在Cu基体中的最大溶解度为0.4%(摩尔分数)^[13],高于Zr的0.12%^[14]。这意味着Hf在Cu基体中的分布更为广泛,从而在时效硬化过程中,Hf的沉淀相能够更有效地阻碍位错运动,提高合金的强度。因此,可以预见Cu-Hf合金在时效硬化效果上将优于Cu-Zr合金,这主要是由于Hf的高溶解度和其在固溶体中形成的沉淀相的强化作用。此外,Hf和Zr作为合金元素,都能够提升铜合金的软化温度,但Hf因其更高的最大溶解度,可能在提高合金性能方面更为有效。

YANG Y等^[15]系统研究了Hf含量及轧制-时效工艺对Cu-Cr-Hf合金性能的影响,对比分析了Cu-0.4Cr-0.2Hf和Cu-0.4Cr-0.4Hf合金在两种工艺下的性能差异,发现采用改进工艺(30%冷轧+中间时效+60%冷轧+最终时效)处理的Cu-0.4Cr-0.4Hf合金展现出理想的综合性能,室温抗拉强度为593 MPa,伸长率约为5%,电导率为46.70 MS/m。DOLLING J等^[16]研究了CuCr_{0.7}、CuHf_{0.7}及三元合金(CuCr_{0.7}Hf_{0.35}、CuHf_{0.7}Cr_{0.35}、CuHf_{0.7}Cr_{0.7})的微观结构与性能。结果表明,Cu-Hf-Cr三元合金综合了Cr和Hf的优势,Cr沉淀相促进了Hf的析出,显著提升了硬度和导电性,并抑制了过时效。其中,CuHf_{0.7}Cr_{0.35}合金在400℃时效后表现出最优性能,硬度(HV)达204,电导率为33.2 MS/m。一般认为,基体中溶质含量越高,时效处理过程中析出相的比例越高,析出强化越明显。遵循这一策略,SHANGINA D V等^[5,17]开发的Cu-0.7Cr-0.9Hf合金虽能承受剧烈塑性变形并兼具优异的抗拉强度(605 MPa)与电导率(45.2 MS/m),但过量Hf元素的

添加致合金成本增加与资源消耗。因此,降低合金元素含量并优化工艺成为制造高性能材料的可行途径,而热处理(固溶处理、冷轧及时效)是制备高强度、高导电性铜合金的常用方法,有助于在避免资源枯竭与降低成本的同时,推动高性能铜合金的发展^[18]。

本研究通过添加少量Hf并经过“均匀化处理-热轧-固溶处理-冷轧-时效处理”的工艺流程,系统探究了Hf元素对Cu-Cr合金组织与性能的影响及作用机理,旨在为高性能铜合金的生产提供参考。

1 试验方法及过程

试验原材料采用99.9%(质量分数,下同)的纯Cu颗粒、99.9%的纯Cr与99.9%的纯Hf颗粒,在B23-041真空电弧熔炼炉中熔炼Cu-10Cr、Cu-10Hf中间合金。选用紫铜箔将Cu-10Cr、Cu-10Hf包裹以降低熔炼过程中的烧蚀率,并和99.5%的T1纯铜在JB/T8669真空感应熔炼炉中熔炼Cu-Cr-Hf合金,熔炼炉内真空抽至20 Pa以下,并向炉内通纯氩气保护。熔炼温度控制在 $(1\ 200\pm10)$ ℃,保温10 min后浇注到预热至250℃的坩埚中,得到尺寸为40 mm×50 mm×120 mm的铸锭,浇注温度为 $(1\ 200\pm30)$ ℃,制备Hf含量分别为0.2%、0.4%和0.6%的Cu-0.6Cr合金。随后将铸锭在960℃下均匀化处理24 h,随炉冷却后使用轧机对试样进行热轧,开轧温度为850℃,变形量为30%。随后对热轧样在KSL-1700X箱式电阻炉进行固溶,固溶工艺为 $1\ 030\text{℃}\times3\text{ h}$,冷却方式为水淬。固溶后再冷轧成板材,变形量为90%,最后进行 $450\text{℃}\times2\text{ h}$ 的时效处理。

采用Avio 220电感耦合等离子体发射光谱仪测试合金成分;采用Microscope(DMi8)光学显微镜观察合金的显微组织。首先使用150~2 000号砂纸进行逐级打磨,随后采用粒度依次为1.5和0.5 μm的金刚石抛光膏进行精细抛光,以获得无划痕的镜面表面。试样经抛光处理后,采用配置的FeCl₃酒精腐蚀液(配比为2 g的FeCl₃+3 mL的HCl+96 mL的C₂H₅OH)进行浸蚀;采用Fluorescence Spectrometer型X射线荧光光谱仪进行物相分析,衍射角范围为20°~80°,步长为0.02°;采用Schottky Scanning Electron Microscope场发射扫描电镜SU5000分析合金的微观组织,并结合能谱仪(EDS)检测微区元素分布;采用5982型电子万能材料试验机测试室温下合金的力学性能,拉伸速率为2 mm/min;采用Digi Vicker 1000A维氏硬度计测量试样硬度,载荷为5 N,保压30 s;采用D60K数字金属电导率测量仪测试材料的电导率,测试试样尺寸为15 mm×15 mm×15 mm。硬度及电导率测试结果均

取5次测量的平均值。

2 试验结果与分析

2.1 Hf对 Cu-Cr合金铸锭组织与性能的影响

Cu-Cr-Hf合金的 ICP 实测成分见表 1。由于在真空下高温熔炼和浇注,铜合金中元素的烧损得到稳定控制,Cr在真空熔炼过程中的烧损率为 20%,Hf的烧损率为 20%。

图 1 为铸态 Cu-Cr-Hf合金的显微组织。可以看出,

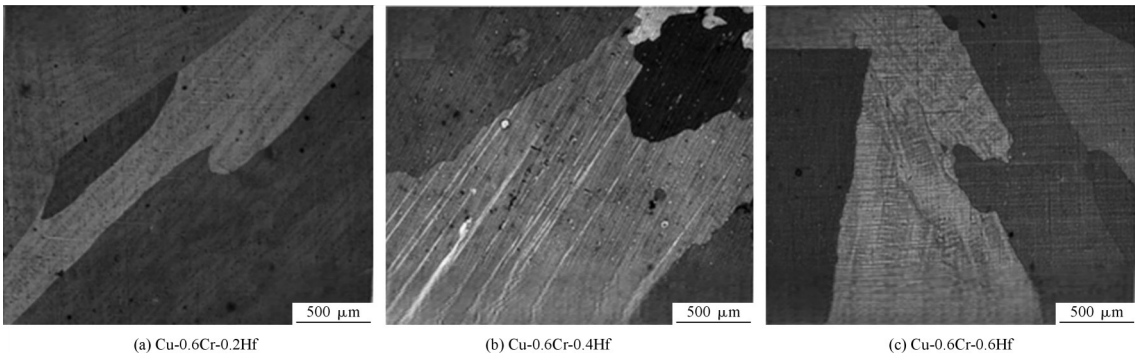


图 1 Cu-Cr-Hf合金铸态显微组织
Fig.1 Microstructure of as-cast Cu-Cr-Hf alloy

图 2 为 Cu-Cr-Hf合金在铸态下的 XRD 图谱。可以看出,所有合金仅呈现 Cu 相的衍射峰,未检测到含 Hf和Cr的第二相。与纯 Cu 的 XRD 图谱对比分析后发现,引入 Hf后,衍射峰位置发生偏移,但 Cu 的晶体结构保持不变,仍为 FCC 结构。

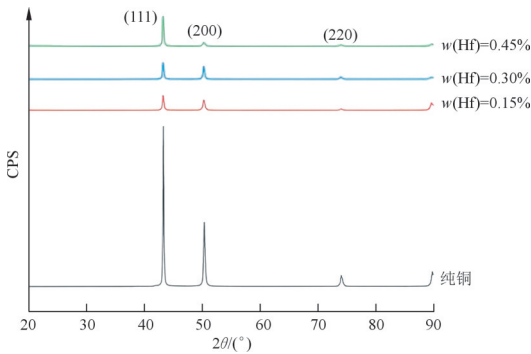


图 2 Cu-Cr-Hf合金 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of Cu-Cr-Hf alloys

为了精确测定 Hf含量对 Cu-Cr合金晶格常数的影响,通过分析 XRD 图谱中峰位的偏移量,计算了各个合金的晶格常数。采用最小二乘法对衍射角的系统误差进行了校正,定量地得出固溶体试样基体的晶格常数随 Hf含量变化的关系。该方法能够揭示 Hf在 Cu 基体中的固溶度以及对晶格参数的影响,为进一步优化合金设计和性能提供了重要的结构信息。

对于特定的晶面(*hkl*),其中 *h*、*k*和*l*均为奇数,晶

表 1 Cu-Cr-Hf合金的名义和实测成分

Tab.1 Nominal and measured composition of Cu-Cr-Hf alloy

编号	名义成分	w_B		
		Cr	Hf	Cu
1	Cu-0.6Cr-0.2Hf	0.45	0.15	余量
2	Cu-0.6Cr-0.4Hf	0.45	0.30	余量
3	Cu-0.6Cr-0.6Hf	0.45	0.45	余量

合金的晶粒结构普遍呈现出粗大的柱状晶结构,所有晶粒尺寸均超过 500 μm。这表明 Hf元素的添加对铬青铜合金的铸态组织未能产生明显的细化晶粒效果。

格常数 *a* 的计算公式为:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad \lambda = k_{a1} \quad (1)$$

而对其他晶面,晶格常数 *a* 的计算公式为:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin \theta} \quad \lambda = k_{a1} \quad (2)$$

式中, λ 为 X 射线的波长; θ 为衍射角;*h*、*k*、*l*为晶面指数。为从测量数据中准确计算晶格常数 *a*,必须考虑测量过程中布拉格角 θ 的系统误差。为了消除这种系统误差,采用最小二乘法^[19]进行数据处理,通过最小化误差的平方和来寻找最佳拟合参数。此外,引入外推函数 *f*(θ)来进一步校正测量误差,其定义为:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (3)$$

再算出 *f*(θ) 的值,见表 2。将表 2 中数据代入以下公式:

$$\Sigma y = \Sigma a + b \Sigma x \quad (4)$$

表 2 Cu-0.6Cr-0.4Hf 计算数据

Tab.2 Calculated data of Cu-0.6Cr-0.4Hf alloys

晶面指数(<i>hkl</i>)	辐射	$\theta/(^{\circ})$	<i>a</i> /nm	<i>f</i> (θ)
(111)	k_{a1}	21.637 5	0.361 833	2.315 605
(200)	k_{a1}	25.155 0	0.362 435	1.896 829
(220)	k_{a1}	37.000 0	0.362 027	1.023 755

$$\sum xy=a\sum x\times b\sum x^2 \tag{5}$$

最后通过解二元一次方程的形式算出 $a=0.362\ 19\ \text{nm}$ 。根据这种计算方法,分别可以计算出其余试样中Cu的晶格点阵常数,计算结果见表3。可以看出,Cu-0.45Cr-0.3Hf合金的晶格点阵常数随着Hf含量的增加呈现先增大后减少的趋势。在Cr含量不变条件下,Hf的添加可能促进沉淀相的形成,可以释放晶格畸变,导致晶格常数的减小。

图3为Cu-0.6Cr-0.4Hf合金铸态组织及元素面扫描。可以看出,合金中存在两种不同的第二相析出:一

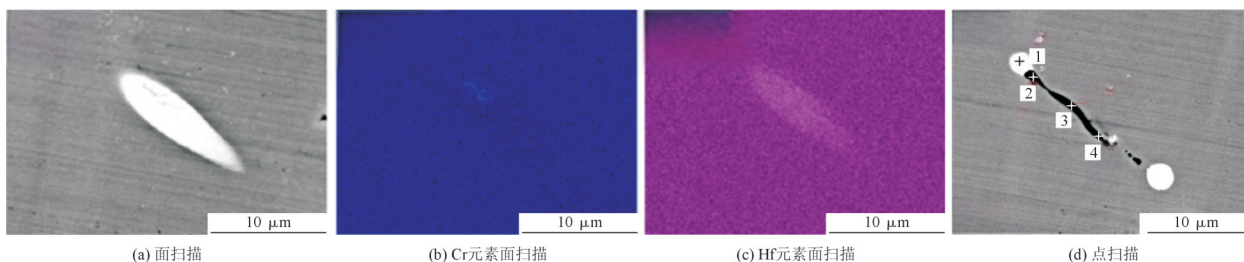


图3 Cu-0.6Cr-0.4Hf合金铸态组织及元素分布图

Fig.3 As-cast microstructure and element distribution of Cu-0.6Cr-0.4Hf alloy

表4 图3d中EDS点分析

Tab.4 EDS point analysis in Fig.3d %

测试位置	x_{B}		
	Cr	Cu	Hf
1	0.46	91.87	7.67
2	32.39	66.65	0.96
3	49.29	50.71	—
4	31.35	74.09	—

表5为Cu-Cr-Hf合金在铸态下的硬度与电导率。可以看出,随Hf含量增大,合金硬度呈现出先升高后降低的趋势,与晶格点阵常数的变化趋势相符。Hf添加初期通过固溶强化提升硬度,Hf含量进一步增加形成过量沉淀相(如 Cu_5Hf 、 $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$),导致晶格畸变过大,材料内部应力集中加剧,产生大量新位错,且位错在应力下更易移动,致使硬度降低。同时,Hf添加使晶格畸变增大,电子散射增强,电导率降低,因此存在Hf含量最优值,此时合金硬度达到峰值,电导率降幅最小。

表5 铸态Cu-Cr-Hf合金的硬度和电导率

Tab.5 Hardness and conductivity of as-cast Cu-Cr-Hf alloys

合金	硬度($\text{HV}_{0.5}$)	电导率/ $(\text{MS}\cdot\text{m}^{-1})$
Cu-0.6Cr-0.2Hf	75.9	22.4
Cu-0.6Cr-0.4Hf	100.5	21.5
Cu-0.6Cr-0.6Hf	82.0	20.5

图4为Cu-Cr-Hf合金的应力-应变曲线。可以看出,Cu-0.6Cr-0.4Hf合金具有最高的抗拉强度,表明在该特定合金成分组合下,其力学性能达到最优。Cu-0.6Cr-0.2Hf和Cu-0.6Cr-0.6Hf合金的抗拉强度相对较低,其中Cu-0.6Cr-0.6Hf合金的抗拉强度略高于

表3 Cu-Cr-Hf合金的晶格点阵常数对照表

Tab.3 Lattice constant comparison of Cu-Cr-Hf alloys

合金	晶格常数/nm
Cu-0.6Cr-0.2Hf	0.362 07
Cu-0.6Cr-0.4Hf	0.362 19
Cu-0.6Cr-0.6Hf	0.362 03

是呈现白色的富含Hf的第二相(见图3a),二是呈现黑色的富含Cr的第二相(见图3d)。表4为图3d点中的EDS分析。通过分析Cu-Hf和Cu-Cr的二元相图,并结合表4可知,白色第二相可能为Cu与Cu、Hf金属间化合物的混合相,黑色组织则为Cu与Cr的混合物。

Cu-0.6Cr-0.4Hf合金。这表明Hf含量的增加并非总是有利于提高合金的抗拉强度,过高的Hf含量可能导致晶格点阵常数的减小,进而影响材料的强度。通过调整Hf的含量,可以优化合金的微观结构,从而提高其力学性能。

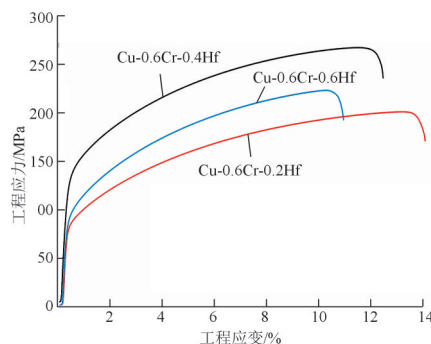


图4 Cu-Cr-Hf合金应力-应变曲线

Fig.4 Stress-strain curves of Cu-Cr-Hf alloys

2.2 形变热处理对Cu-Cr-Hf合金组织与性能的影响

图5为不同热处理状态下Cu-0.6Cr-0.4Hf合金的显微组织。由图5a可知,经热轧处理后,合金的显微组织特征表现为晶粒的显著细化与破碎,形成了细小且致密的晶粒结构并可以观察到孪晶的存在。这种晶粒的细化是热轧过程中,在高温和应力的作用下晶粒发生动态再结晶,导致晶粒细化。由图5b可知,合金固溶后第二相近乎完全固溶至基体中,这说明所设计的固溶制度与淬火工艺符合该合金固溶要求。由图5c可知,在冷轧过程中,合金的晶粒变得更为细长且沿轧制

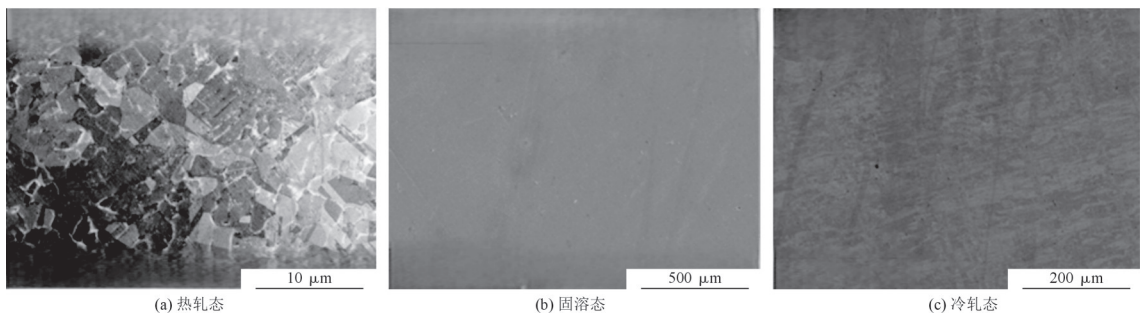


图 5 不同热处理下 Cu-0.6Cr-0.4Hf 合金的显微组织
Fig.5 Microstructure of Cu-0.6Cr-0.4Hf alloy under different heat treatments

方向排列,同时晶界趋于模糊,此现象归因于冷轧过程中的塑性变形。

不同处理工艺下 Cu-0.6Cr-0.4Hf 合金的力学性能见表 6。可以看出,均匀化退火(960 ℃×24 h)后由于晶粒粗化,合金的硬度和抗拉强度降低,并且合金元素在 Cu 基体中逐渐趋于均匀分布,电子在基体中受到的散射中心减少,电子移动的阻碍减小,从而使电导率由铸态的 21.5 MS/m 提高到 35.8 MS/m。在热轧过程中可能有部分第二相溶入基体中导致电导率降至 28.9 MS/m。固溶处理后,第二相溶解致使基体晶格畸变加剧,产生固溶强化效应,硬度随之提高,同时,电导率大幅降低,为 18.0 MS/m。冷轧后合金产生加工硬化,位错密度随之增加,这不仅致使其抗拉强度与硬度显著提高,而且使合金晶格发生严重畸变并产生大量位错,极大地增加了电子散射概率,导致电导

表 6 Cu-0.6Cr-0.4Hf 合金不同状态的力学性能
Tab.6 Mechanical properties of Cu-0.6Cr-0.4Hf alloy at different conditions

处理工艺	硬度 (HV _{0.5})	电导率/ (MS·m ⁻¹)	抗拉强度/MPa	伸长率/%
均匀化	82.4	35.8	194.2	23.9
热轧	92.5	28.9	264.6	22.2
固溶	111.0	18.0	—	—
冷轧	166.5	15.7	359.5	8.1
时效	213.6	45.2	—	—

率进一步下降。

图 6 为 Cu-0.6Cr-0.4Hf 经 450 ℃下保温 2 h 时效后的组织形貌及元素分布图。可以看出,时效处理后基体中析出了呈细小且弥散分布状态的黑色第二相,见图 6a。EDS 分析发现,该黑色第二相主要成分为 Cr 相,同时也能观测到 Hf 元素的聚集,由此推测可能存在含 Hf 的第二相,且比 Cr 相更为细小。

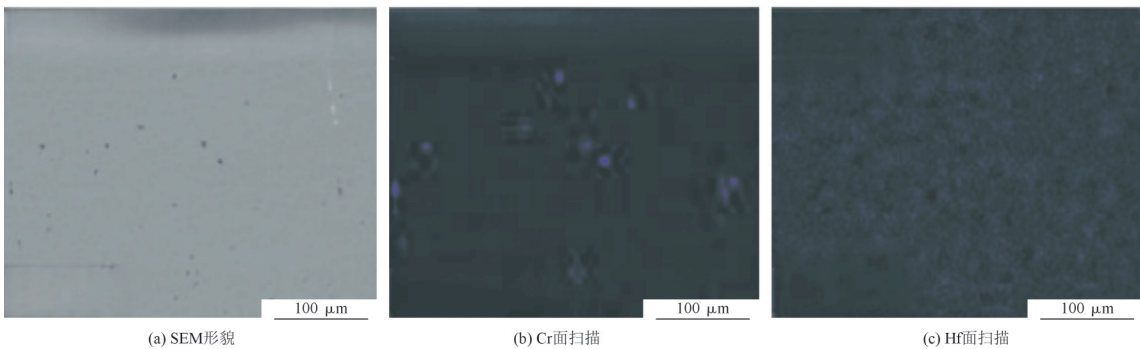


图 6 Cu-0.6Cr-0.4Hf 时效后组织形貌及元素分布图
Fig.6 Morphologies and element distribution of Cu-0.6Cr-0.4Hf after aging

时效处理后,合金硬度(HV_{0.5})进一步提升,达到 213.6,电导率也提高至 45.2 MS/m,见表 6。

图 7 为 Cu-0.6Cr-0.4Hf 合金时效后高倍形貌及元素分布图。由图 7a 可以观察到 1 μm 的含 Hf 第二相。Hf 元素广泛分布在 Cu 基体中,并偏析在富 Cr 析出物的边缘,这归因于富 Cr 相的形成逐渐消耗固溶体中的 Cr,导致富 Cr 相附近出现贫 Cr 区,贫 Cr 区加速了 Hf 向富 Cr 相的扩散或分配,导致 Hf 原子集中在 Cr 析出相周围^[18]。为了更准确地确定该含 Hf 第二相的成分组成,

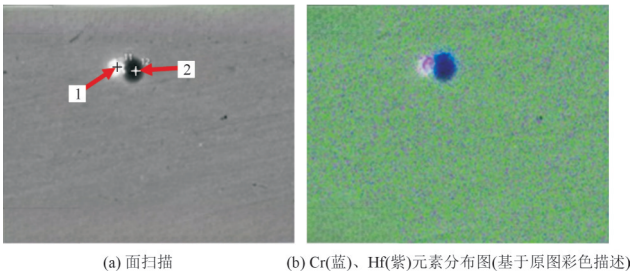


图 7 Cu-0.6Cr-0.4Hf 合金时效后形貌及元素分布图
Fig.7 Morphologies and element distribution of Cu-0.6Cr-0.4Hf alloy after aging

对其进行了能谱点分析,结果见表7。可以看出,白色含Hf第二相的成分中包含一定比例的Cu、Hf和Cr元素。结合Cu-Hf和Cr-Hf二元相图,以及元素的比例关系,推测该白色含Hf第二相可能为 $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ 和 Cr_2Hf 的混合相。

表7 图7中EDS点分析 %
Tab.7 EDS point analysis in Fig.7

测试位置	x_B		
	Cr	Cu	Hf
1	5.01	72.39	22.6
2	48.76	51.24	—

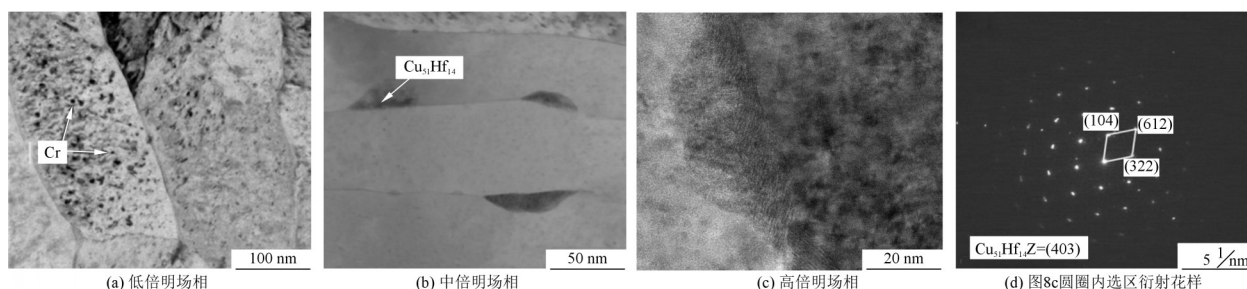


图8 Cu-0.6Cr-0.4Hf合金时效后的TEM照片

Fig.8 TEM images of Cu-0.6Cr-0.4Hf alloy after aging treatment

图9为时效态的Cu-0.6Cr-0.4Hf合金的软化温度特性曲线,保温时间为1 h。可以看出,在570℃保温1 h后,该合金的硬度(HV)达到了169.2,此硬度值接近其原始硬度的80%。基于这一数据,可以确定570℃即为Cu-0.6Cr-0.4Hf合金时效后的抗高温软化温度。

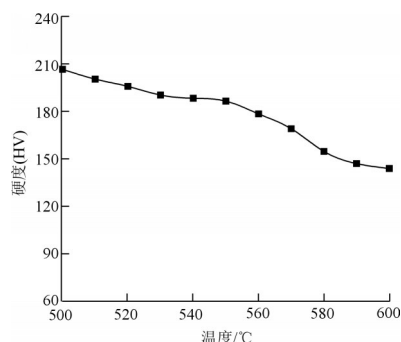


图9 Cu-0.6Cr-0.4Hf合金软化温度特性曲线

Fig.9 Characteristic curve of softening temperature of Cu-0.6Cr-0.4Hf alloy

图10为时效态Cu-0.6Cr-0.4Hf合金在不同温度下的应力-应变曲线。可以看出,室温时,该合金抗拉强度峰值可达612 MPa。随时效温度升高,因高温致使原子间结合力减弱,材料塑性变形增大,合金抗拉强度显著降低。Cu-0.6Cr-0.4Hf合金在500℃时抗拉强度较Cu-0.6Cr-0.4Hf提升了30%,在相同高温环境下仍能保持相对较高强度。这主要归因于纳米级含Hf析出相($\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$)均匀分布于晶界,充当位错运动的屏障,当位错线靠近析出相时,穿越受阻而被钉扎,位错运动受

图8为Cu-0.6Cr-0.4Hf合金时效后的透射电镜(TEM)图像。由图8a可知,基体中广泛存在均匀弥散分布的纳米级颗粒状析出物,颗粒尺寸细小且形态规整,这是时效过程析出的Cr相^[20]。从图8b和图8c中可见沿晶界分布的半球状析出物,其尺寸约为100 nm。对该析出物聚集区进行选区电子衍射分析,见图8d,经标定,此为沿[403]晶带轴的衍射图谱,且发现了 $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ 的衍射斑点,由此可判定图8b中的半球状析出物即为 $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ 相。

限。因此,位错要持续滑移就需要更大外力驱动,进而提升了材料的屈服强度与抗拉强度。同时,纳米级含Hf析出相还能有效改善晶界结构与性能。一方面,其填充晶界处的空位与缺陷,促使晶界致密化,直接提升晶界强度;另一方面,析出相与晶界的相互作用改变了晶界能态,显著增强晶界在高温下的稳定性,抑制高温时晶界的滑移与变形,从而维持材料的整体强度。此外,Hf元素形成的析出相具有极高的热稳定性,在高温条件下,极难发生溶解、粗化或相变等情况。这使得析出相在高温环境中能够持续发挥强化作用,持续为材料强度提供有力支撑。相较于那些在高温下易丧失强化效果的析出相,含Hf析出相的这一特性对于维持合金在高温下的强度至关重要^[21-23]。

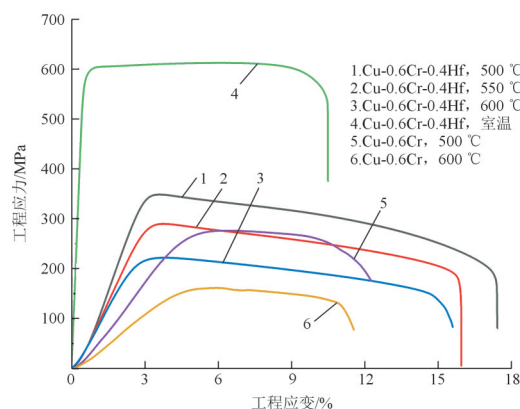


图10 时效态Cu-0.6Cr-0.4Hf和Cu-0.6Cr合金不同温度下的应力-应变曲线

Fig.10 Stress-strain curves of as-aged Cu-0.6Cr-0.4Hf and Cu-0.6Cr alloy at different temperatures

3 结 论

(1)晶格常数的变化与Hf含量和Cr含量有关,表明Hf在Cu基体中的固溶度和沉淀相的形成对晶格畸变有重要作用。铸态硬度和电导率测试表明,适量的Hf添加通过固溶强化和沉淀强化机制提高了合金的硬度,但超过0.3%后,硬度和电导率均下降,这表明存在一个Hf含量的最优值,平衡了硬度和电导率的性能。

(2)Cu-0.6Cr-0.4Hf合金经过形变热处理后展现出相对优异的力学和导电性能,电导率可达45.2 MS/m,硬度(HV_{0.5})达213.6。

(3)Hf元素的添加对Cu-Cr合金的高温强度有显著影响,时效后抗高温软化温度可达到570℃,500℃下的抗拉强度达到348 MPa,对比Cu-Cr合金抗拉强度提升了30%,具有良好的高温性能。Cu-0.6Cr-0.4Hf合金时效后的析出相为弥散分布于基体中的细小颗粒状Cr和分布于晶界的半球状Cu₅₁Hf₁₄。纳米级Cu₅₁Hf₁₄析出相均匀分布于晶界,通过钉扎位错、改善晶界性能及凭借高的热稳定性,持续强化合金,对维持高温强度意义重大。

参 考 文 献

- [1] DOELLING J, KRACUN S F, PRAHL U, et al. A comparative differential scanning calorimetry study of precipitation hardenable copper-based alloys with optimized strength and high conductivity [J]. *Metals*, 2023, 13(1): 150.
- [2] ZHAO Z Q, XIAO Z, LI Z, et al. Effect of magnesium on microstructure and properties of Cu-Cr alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 752: 191-197.
- [3] CHEN X H, ZHOU H L, ZHANG T, et al. Mechanism of interaction between the Cu/Cr interface and its chemical mixing on tensile strength and electrical conductivity of a Cu-Cr-Zr alloy [J]. *Materials & Design*, 2019, 180: 107 976.
- [4] WALLIS C, BUCHMAYR B. Effect of heat treatments on microstructure and properties of CuCrZr produced by laser-powder bed fusion [J]. *Materials Science and Engineering*, 2019, A744: 215-223.
- [5] SHANGINA D V, TERENCEV V F, PROSVIRNIN D V, et al. Mechanical properties, fatigue life, and electrical conductivity of Cu-Cr-Hf alloy after equal channel angular pressing [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(1): 1 700 536.
- [6] MOROZOVA A, MISHNEV R, BELYAKOV A, et al. Microstructure and properties of fine grained Cu-Cr-Zr alloys after thermomechanical treatments [J]. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2018, 54(1): 56-92.
- [7] HUANG J Z, XIAO Z, DAI J, et al. Microstructure and properties of a novel Cu-Ni-Co-Si-Mg alloy with super-high strength and conductivity [J]. *Materials Science and Engineering*, 2019, A744: 754-763.
- [8] LI R G, KANG H J, CHEN Z N, et al. A promising structure for fabricating high strength and high electrical conductivity copper alloys [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 20 799.
- [9] NASERI J, RANJBAR K, REIHANIAN M. Optimizing the strength and electrical conductivity of graphene reinforced Cu-Cr -Zr alloy fabricated by powder metallurgy and spark plasma sintering [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 300: 127 524.
- [10] FUJII T, NAKAZAWA H, KATO M, et al. Crystallography and morphology of nanosized Cr particles in a Cu-0.2Cr alloy [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(5): 1 033-1 045.
- [11] WANG H, GONG L K, LIAO J F, et al. Retaining metastable fcc-Cr phase by restraining nucleation of equilibrium bcc-Cr phase in CuCrZrTi alloys during ageing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 749: 140-145.
- [12] BOCHVAR N R, RYBALCHENKO O V, SHANGINA D V, et al. Effect of equal-channel angular pressing on the precipitation kinetics in Cu-Cr-Hf alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 2019, A757: 84-87.
- [13] DOBATKIN S V, BOCHVAR N R, SHANGINA D V. Aging processes in ultrafine-grained low-alloyed bronzes subjected to equal channel angular pressing [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(12): 1 862-1 868.
- [14] 李明茂, 张乐清, 王文静. 微量铪对铜及铜铬合金组织及性能的影响 [J]. *金属热处理*, 2018, 43(8): 23-30.
- [15] YANG Y, KUANG G, LI R G. Optimizing the electrical and mechanical properties of Cu-Cr alloys by Hf microalloying [J]. *Metals*, 2022, 12(3): 485.
- [16] DOLLING J, KUGLSTATTER M, PRAHL U, et al. Analyzing the precipitation effects in low-alloyed copper alloys containing hafnium and chromium [J]. *Metals*, 2024, 14(3): 258.
- [17] SHANGINA D V, BOCHVAR N R, DOBATKIN S V. The effect of alloying with hafnium on the thermal stability of chromium bronze after severe plastic deformation [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(22): 7 764-7 769.
- [18] ZHANG S J, LI R G, KANG H J, et al. A high strength and high electrical conductivity Cu-Cr-Zr alloy fabricated by cryorolling and intermediate aging treatment [J]. *Materials Science and Engineering*, 2017, A680: 108-114.
- [19] 孙海明, 刘宇哲, 王海蛟. Hf含量对Ag-Hf置换型固溶体点阵常数的影响 [J]. *黑龙江电力*, 2017, 39(5): 416-418.
- [20] PENG L J, XIE H F, HUANG G J, et al. The phase transformation and strengthening of a Cu-0.71Cr alloy [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 708: 1 096-1 102.
- [21] 郑运荣, 蔡玉林, 阮中慈, 等. Hf和Zr在高温材料中作用机理研究 [J]. *航空材料学报*, 2006, 26(3): 25-34.
- [22] 赵云松, 郭媛媛, 赵敬轩, 等. 微量Hf对大角度晶界含Re双晶合金高温持久性能的影响 [J]. *材料工程*, 2019, 47(2): 76-83.
- [23] KNOWLES Q Z C A. The grain boundary microstructures of the base and modified RR 2072 bicrystal superalloys and their effects on the creep properties [J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, A385(1-2): 402-418.

(编辑:刘晨辉)