

Cr、Y 元素对 Cu-Te 合金组织与性能的影响

亚 斌<sup>1,2</sup> 郭 泰<sup>1</sup> 孟令刚<sup>1,2</sup> 周秉文<sup>1,2</sup> 冯 斌<sup>3</sup> 张兴国<sup>1,2</sup>

(1.大连理工大学辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室; 2.大连理工大学宁波研究院;  
3.宁波兴教达金属新材料有限公司)

**摘 要** 采用真空感应熔炼法制备了 Cu-Cr-Te 合金和 Cu-Cr-Te-Y 合金,研究了 Cr 元素及稀土 Y 元素对铸态 Cu-Te 合金组织与性能的影响。结果表明,Cu-Cr-Te 合金组织由 Cu 基体、Cu<sub>2</sub>Te 颗粒相和 Cr 单质构成,添加 Y 后,组织中出现 Te<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>/TeY 密集相。Cu-Cr-Te 合金的抗拉强度及硬度随着 Cr 含量的增加呈上升趋势,电导率和伸长率下降。加入 Y 后,合金组织均匀致密,晶粒尺寸细化,晶界清晰。Cu-0.7Cr-0.5Te-0.3Y 合金的抗拉强度为 235 MPa,较 Cu-Te 合金提高了 46.88%。

**关键词** Cu-Cr-Te-Y 合金;真空感应熔炼;力学性能

**中图分类号** TG146.1<sup>+</sup>1;TG144;TG146.4<sup>+</sup>5 **文献标志码** A

**DOI**:10.15980/j.tzzz.2022.10.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Cr and Y Elements on Microstructure and Properties of Cu-Te alloy

Ya Bin<sup>1,2</sup>, Guo Tai<sup>1</sup>, Meng Linggang<sup>1,2</sup>, Zhou Bingwen<sup>1,2</sup>, Feng Bin<sup>3</sup>, Zhang Xingguo<sup>1,2</sup>

(1.Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology, Dalian University of Technology; 2.Ningbo Institute of Dalian University of Technology;  
3.Ningbo Xingda New Metal Materials Co., Ltd.)

**Abstract:** Cu-Cr-Te and Cu-Cr-Te-Y alloys were prepared by vacuum induction melting. The effects of chromium and rare earth yttrium addition on the microstructure and properties of as-cast Cu-Te alloys were investigated. The results indicate that the microstructure of Cu-Cr-Te alloy is composed of Cu matrix, Cu<sub>2</sub>Te granular phase and Cr, and the Te<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>/TeY dense phase appears in the microstructure after Y addition. The tensile strength and hardness of Cu-Cr-Te alloy present an upward trend with the increase of Cr content, while the conductivity and elongation are decreased. After Y addition, the structure is compact with finer grain size and clear grain boundary. The tensile strength of Cu-0.7Cr-0.5Te-0.3Y alloy is 235 MPa, which is 46.88% higher than that of Cu-Te alloy.

**Key Words:** Cu-Cr-Te-Y Alloys, Vacuum Induction Melting, Mechanical Properties

随着“十四五”规划的颁布,新能源汽车领域持续稳定快速发展,在电池系统、电芯封装、电路接头及充电桩等方面对铜合金的性能提出了更高的要求,研究优良性能的铜合金对提升产品品质及安全性能等具有重要意义<sup>[1]</sup>。Cu-Te 合金具备良好的导电、导热性能,优良的切削性能,易于加工,同时在大功率电流下显现出卓越的抗电弧侵蚀性能<sup>[2~5]</sup>,但 Cu-Te 合金强度偏低,限制了其在很多工程领域,特别是新能源汽车领域中的应用,而合金化则是 Cu-Te 合金的主要强化方式<sup>[6~8]</sup>。Cr 则是强化铜基体的主要元素之一,Cu-Cr 系合金往往具有较高的强度、硬度、耐磨性、耐蚀性等优良性能<sup>[9~12]</sup>。因此,研发高强高导且兼具耐电弧侵蚀等综

合性能的 Cu-Cr-Te 合金对我国新能源汽车的发展具有积极意义。

稀土元素微合金化能够有效去除铜合金基体中 O、S、P 等元素,净化晶界,改善组织,提高合金的综合性能<sup>[13~16]</sup>。陈亮<sup>[17]</sup>对比了 Cu-0.26Mg-0.2Te 和 Cu-0.26Mg-0.2Te-0.08Y 合金的铸态组织和性能,发现 Y 使铜合金中如 CuO、Cu<sub>2</sub>O 等氧化物夹杂大量减少,晶粒细化,合金强度明显提高。此外,高含量的稀土元素或稀土金属间化合物的添加会提高铜合金的电烧蚀性能。陈勉之等<sup>[18]</sup>发现,添加 0~3% 的 La 和 Ce 的 W-Cu-RE 电触头合金抗电弧烧蚀性能可提高 30%。朱浩飞<sup>[19]</sup>研究了含 Y 和 La 金属间化合物的铜基复合材料

收稿日期:2022-04-13;修改稿收到日期:2022-05-09  
基金项目:宁波科技创新 2025 重大专项基金资助项目(2019B10089);辽宁省自然科学基金资助项目(2020-MS-103)  
第一作者简介:亚斌,男,1985 年出生,讲师,辽宁大连(116023),E-mail:yabin@dlut.edu.cn  
通信作者:张兴国,男,1960 年出生,教授,辽宁大连(116023),E-mail:zxgwj@dlut.edu.cn  
引用格式:亚斌,郭泰,孟令刚,等. Cr、Y 元素对 Cu-Te 合金组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(10):1 202-1 209.  
YA B, GUO T, MENG L G, et al. Effects of Cr and Y Elements on Microstructure and Properties of Cu-Te alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(10):1 202-1 209.

的电烧蚀性能,发现 La-6Fe-6Al 和 Y-6Fe-6Al 的添加会减小飞溅区域面积,质量损失与纯铜相比降幅约 80%,电烧蚀性能明显提高。

尽管 Cu-Cr 系合金需经形变和热处理等工艺才能获得高强度和高导电性能,但大量试验证明,铸态合金组织和性能具有遗传性<sup>[20]</sup>,铸态铜合金会对后续的变形和热处理效果产生影响。铸态组织越细小,固溶过程越容易实现,变形、固溶和时效处理后的金属性能也越好<sup>[21,22]</sup>。因此,研究铸态铜合金的组织和性能具有重要意义。本课题采用真空感应熔炼技术,向 Cu-Te 合金中依次加入 Cr、Y 两种合金化元素,制备了 Cu-Cr-Te 和 Cu-Cr-Te-Y 合金,探讨了 Cr、Y 对 Cu-Te 合金组织与性能的影响,进而获得 Cu-Cr-Te-Y 合金最佳成分区间和综合性能。

1 试验材料及方法

试验原材料采用 99.5%(质量分数,下同)的 T1 纯铜、99.9%的纯 Cr 薄片与 99.9%的纯 Te 颗粒、Cu-20Y 中间合金,在真空感应熔炼炉中熔炼 Cu-Cr-Te 合金。选用紫铜箔将纯 Cr、纯 Te 包裹以降低熔炼过程中的烧蚀率,熔炼炉内真空抽至 20 Pa 以下,并向炉内通氩气保护。熔炼温度控制在 $(1\ 250\pm10)^{\circ}\text{C}$ ,保温 40 min 后将加料口处的 Cu-20Y 中间合金加入,完全熔化后浇注到预热至 300℃的坩埚中,得到尺寸为 36 mm×36 mm×140 mm 的铸锭,浇注温度为 $(1\ 200\pm30)^{\circ}\text{C}$ 。制备 Cu- $x$ Cr-0.5Te( $x=0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、1.1$ )及 Cu-0.7Cr-0.5Te- $z$ Y( $z=0.1、0.2、0.3$ )合金,同时制备 Cu-0.5Te 合金作为对照,分析不同 Cr 及 Y 含量对 Cu-Te 合金组织和力学性能的影响。

采用 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪进行成分分析;采用 LEICA DMi8 倒置光学显微镜观察合金的显微组织,腐蚀剂为 FeCl<sub>3</sub> 酒精溶液(配比为 2 g 的 FeCl<sub>3</sub>+3 mL 的 HCl+96 mL 的 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH);使用 Nano Measurer1.2 软件测量试样的晶粒尺寸;采用 Empyrean 型 X 射线衍射仪进行物相分析,衍射角范围为 20°~80°,步长为 0.02°;采用 SUPARR 55 场发射扫描电镜分析合金的微观组织及断口形貌,并结合能谱仪(EDS)检测微区元素分布;采用 CSS-2205 型电子万能材料试验机测试室温下合金的力学性能;采用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 16 mm×16 mm×10 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 不同 Cr 含量 Cu-Cr-Te 合金的组织

Cu-Cr-Te 合金的 X 射线荧光光谱实测成分见表 1。由于在真空下高温熔炼和浇注,使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%,Te 的烧损率为 10%。

表 1 Cu-Cr-Te 合金的实测成分

| 名义成分           | w <sub>B</sub> |      |    |
|----------------|----------------|------|----|
|                | Cr             | Te   | Cu |
| Cu-0.5Te       | —              | 0.5  | 余量 |
| Cu-0.1Cr-0.5Te | 0.10           | 0.51 | 余量 |
| Cu-0.3Cr-0.5Te | 0.31           | 0.53 | 余量 |
| Cu-0.5Cr-0.5Te | 0.52           | 0.47 | 余量 |
| Cu-0.7Cr-0.5Te | 0.70           | 0.52 | 余量 |
| Cu-0.9Cr-0.5Te | 0.93           | 0.49 | 余量 |
| Cu-1.1Cr-0.5Te | 1.15           | 0.46 | 余量 |

图 1 为不同 Cr 含量的 Cu-Cr-Te 合金的铸态显微组织。可以看出,当 Cr 含量为 0.1%~0.3%时,铸态组织中呈现大量粗大的树枝晶,各个晶粒之间的晶界较为模糊,见图 1a 和图 1b。随着 Cr 含量提升至 0.5%~1.1%时,树枝晶消失并转变为粗大的等轴晶粒,且晶粒尺寸不均匀。经计算,Cr 含量为 0.5%、0.7%、0.9% 和 1.1% 的试样的平均晶粒尺寸分别为 273、225、207 和 185 μm,晶粒尺寸随着 Cr 含量的增加逐渐减小。结合 Cu-Cr 相图,在合金凝固过程中,由于 Cr 熔点高而先析出,随着温度下降,Cr 作为 Cu 的形核中心,促进非均匀形核,增加晶界数量,抑制晶粒长大,细化晶粒。高倍组织发现,部分颗粒相分布于晶界处或晶粒内部,呈球形或者椭圆形,且尺寸较大。Cu-0.7Cr-0.5Te 合金的 XRD 物相分析结果见图 2。可以看出,Cu-Cr-Te 合金由 α-Cu、单质 Cr 相和 Cu<sub>2</sub>Te 颗粒相组成。

图 3 为铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te 合金选定区域元素分布及成分分析。可以看出,Cr 和 Te 在颗粒相上有聚集现象,对不同颗粒相进行能谱分析,其成分分析结果见表 2。谱图 1 处,Cr 含量较低,Cu 与 Te 的摩尔比约为 2:1,结合相图和 XRD 分析结果,该处为 Cu<sub>2</sub>Te 颗粒相,Te 元素以 Cu<sub>2</sub>Te 的形式存在于基体上。谱图 2 处,Cr 摩尔分数高达 93.15%,该处颗粒相 Cr 元素富集,Te 元素几乎不存在,结合 XRD 及 EDS 分析,此相认定为 Cr 单质相。此外,在组织中还发现某些颗粒相(谱图 3)同时存在 Cu、Te 和 Cr。对颗粒相的元素分布进行分析,发现在该圆形颗粒相内部下方位置处有深灰色小颗粒,该处小颗粒 Cr 大量富集,说明同一颗粒相上同时存在富 Te 及富 Cr 的现象,因此判定该处颗粒相

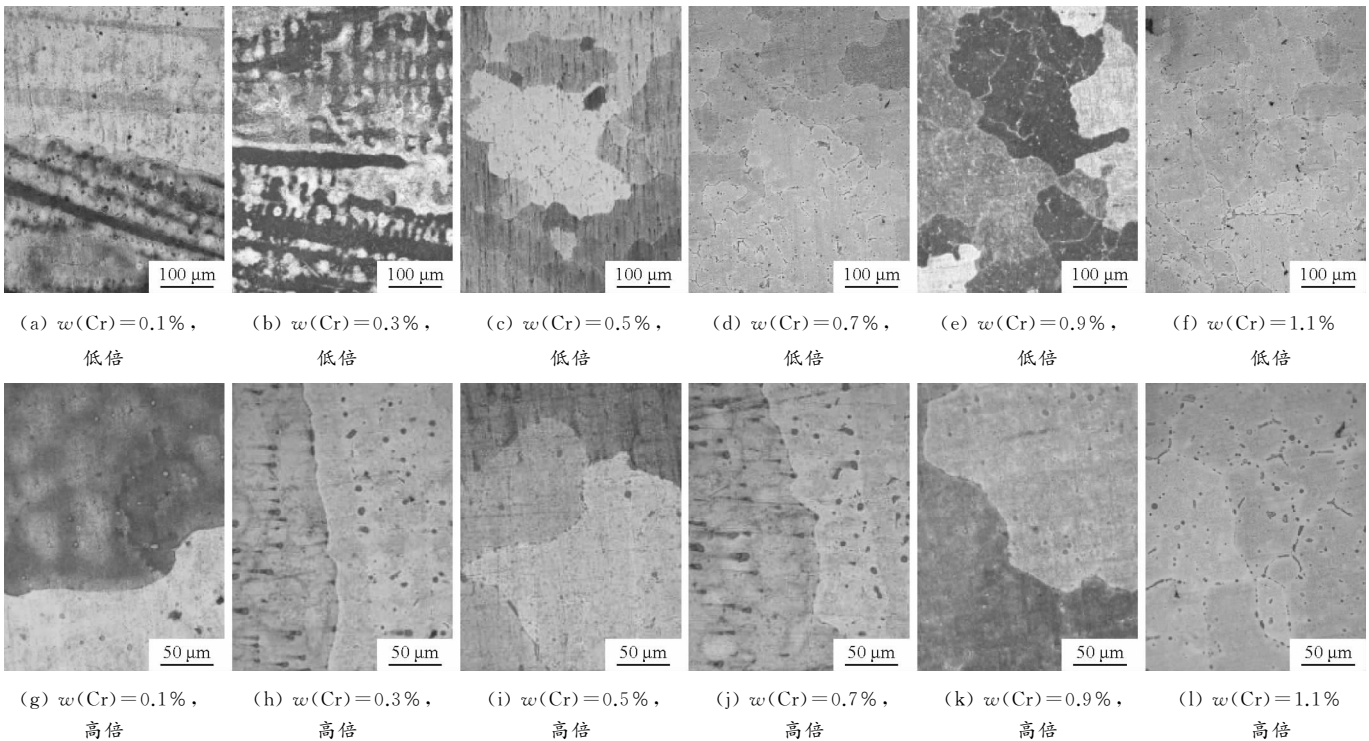


图 1 不同 Cr 含量的 Cu-Cr-Te 合金铸态显微组织

Fig.1 Microstructure of as-cast Cu-Cr-Te alloys with different Cr contents

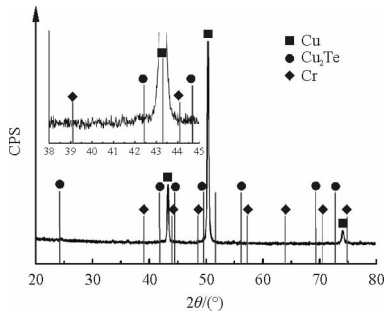


图 2 Cu-0.7Cr-0.5Te 合金 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of Cu-0.7Cr-0.5Te alloys

为  $\text{Cu}_2\text{Te}$  和 Cr 的混合相,Cr 单质相被  $\text{Cu}_2\text{Te}$  颗粒相所包裹,见图 3d。由于 Cr 熔点为  $1\,877\text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{Cu}_2\text{Te}$  熔点约为  $1\,140\text{ }^\circ\text{C}$ ,合金在凝固过程中,Cr 元素最先析出,因此存在部分  $\text{Cu}_2\text{Te}$  相以 Cr 单质为形核中心析出,形成包覆有 Cr 相的混合相。随着温度下降,部分颗粒将作为形核中心,被晶粒包裹,存在于晶粒内部;未作为形核中心的颗粒相将随着  $\alpha\text{-Cu}$  的形核长大被推到晶粒交界处。随着 Cr 含量增加,Cr 单质析出增多,促进了形核过程,使晶界增加,细化晶粒。

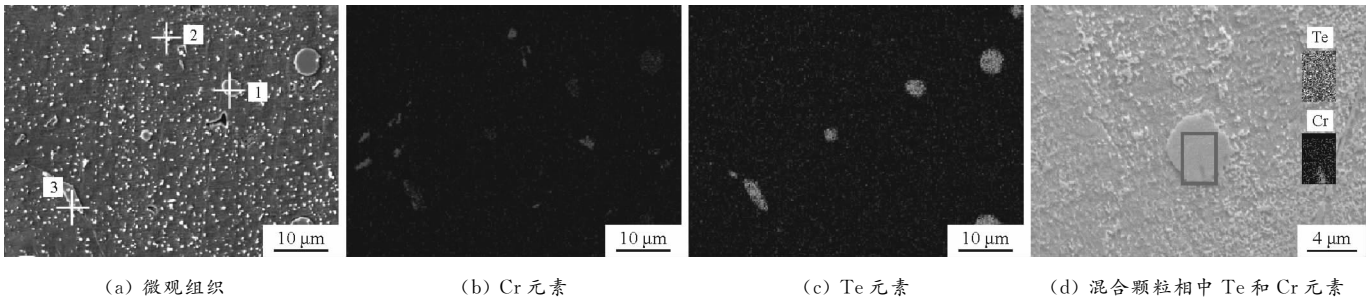


图 3 铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te 合金选定区域元素分布及成分分析图

Fig.3 Element distribution and composition analysis of as-cast Cu-0.7Cr-0.5Te alloy at selected region

表 2 铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te 合金颗粒相的成分分析结果  
Tab.2 Composition analysis results of particle phase of

| as-cast Cu-0.7Cr-0.5Te alloy |       |       |       | % |
|------------------------------|-------|-------|-------|---|
| 谱图                           | $x_B$ |       |       |   |
|                              | Cu    | Te    | Cr    |   |
| 1                            | 64.39 | 31.84 | 3.77  |   |
| 2                            | 5.59  | 1.26  | 93.15 |   |
| 3                            | 11.95 | 7.65  | 80.40 |   |

2.2 不同 Cr 含量 Cu-Cr-Te 合金的性能

铸态 Cu-Cr-Te 合金硬度及电导率变化曲线见图 4。可以看出,相比 Cu-0.5Te 合金,添加 Cr 后试样硬度显著增大,并且随着 Cr 含量增加,Cu-Cr-Te 合金的硬度整体上升。这是因为 Cr 在室温下的固溶度仅为 0.03% 左右,铸态 Cu-Cr-Te 合金中的 Cr 主要以单质相

形式均匀分布在金属基体中,起到第二相强化的作用,阻碍位错运动,合金硬度得以提高。Cr 的加入对 Cu-Cr-Te 合金电导率影响较大,Cu-0.5Te 合金的电导率为 51.90 MS/m,当 Cr 含量为 0.5% 时,电导率已经降至 33.524 MS/m,当 Cr 含量高于 0.5% 后,随着 Cr 含量的增加合金电导率的降幅不明显。根据 Matthiessen 定律<sup>[23]</sup>,金属的总电阻包括基本电阻和与溶质相关的电阻: $\rho=\rho(t)+\rho'$ ,其中  $\rho$  为金属总电阻; $\rho(t)$  为金属基本电阻; $\rho'$  为与溶质原子、位错、晶界和析出相有关的电阻。相比纯 Cu,铸态 Cu-Cr-Te 合金中存在较多的 Cr 单质相与  $\text{Cu}_2\text{Te}$  第二相颗粒。Cr 单质相对电子的散射作用增强,使合金电阻率上升。随着 Cr 含量增加,对电子的散射作用也越强,从而使得  $\rho'$  增大,合金的总电阻提高,电导率下降。

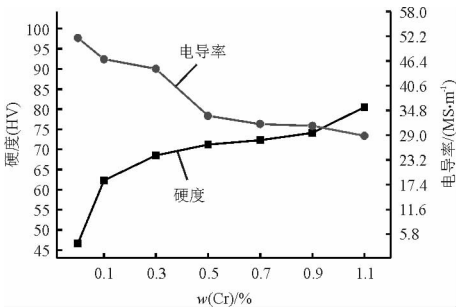


图 4 铸态 Cu-xCr-0.5Te 合金的硬度和电导率  
Fig.4 Hardness and conductivity of as-cast Cu-xCr-0.5Te alloys

图 5 为不同 Cu-Cr-Te 合金的抗拉强度及伸长率变化。可以看出,随着 Cr 含量增加,Cu-Cr-Te 合金的抗拉强度显著提高。这是由于随着 Cr 含量增加,弥散分布在金属基体中的 Cr 单质相数量增加,起到第二相强化作用,基体中 Cr 颗粒可以对位错起钉扎作用,使位错源开动所需的外切应力增大。另外根据 Orowan 机制<sup>[24]</sup>,当运动位错遇到不能切过的颗粒时会绕过其继续前进,并在颗粒周围留下一个位错环。在此过程中流变应力与粒子平均间距呈反比,即单位面积内粒子数量越多,对位错运动的阻碍作用越大,从而在宏观上表现为合金强度的提高。同时,根据金相组织分析结果,增加的 Cr 相会细化晶粒,起到细晶强化的效果,导致强度

进一步提升。铸态 Cu-Cr-Te 合金,在 Cr 含量为 1.1% 时强度达到了峰值,为 217.8 MPa。随着 Cr 含量的增加,Cu-Cr-Te 合金的伸长率逐渐下降。这里因为 Cr 元素作为第二相颗粒,对 Cu 合金的基体产生割裂作用,Cr 单质相析出增多导致合金的塑性降低。此外,晶界位置较集中地分布着脆性  $\text{Cu}_2\text{Te}$  颗粒,在外力作用下拉伸试样局部区域的应力状态会变为三向拉应力,脆性颗粒容易脱离基体或本身破碎形成微孔。外力继续施加会使微孔不断长大聚合,相互连接形成微裂纹并不断扩展,最终导致材料断裂,在一定程度上使塑性下降。

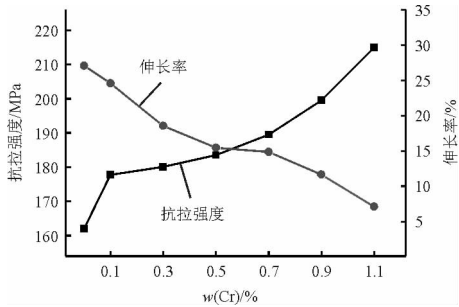
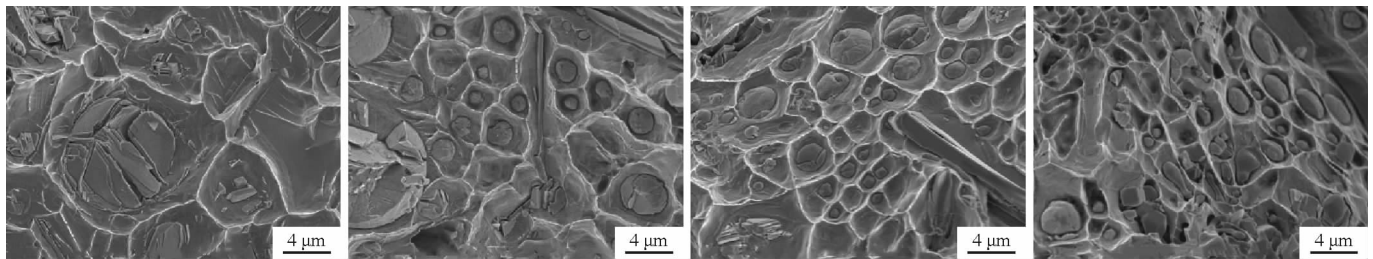


图 5 铸态 Cu-xCr-0.5Te 合金的抗拉强度和伸长率  
Fig.5 Tensile strength and elongation of as-cast Cu-xCr-0.5Te alloys

铸态 Cu-Cr-Te 合金的断口形貌见图 6。可以看出,合金断口处均有大量韧窝,为典型的韧性断裂,在韧窝底部存在着尺寸不一的颗粒相,图 6b 和图 6c 中还可以发现条状组织。借助 EDS 分析韧窝底部颗粒相,断口组织能谱分析元素面扫描分布见图 7。可见 Te 富集于大量圆形颗粒相上,Cr 元素富集于棒状相及少部分颗粒相。进一步分析颗粒相的成分,结果见表 3。大部分颗粒相上富集 Te,Cr 含量较低(见图 7 中谱图 4),颗粒 Cu、Te 的摩尔比接近 2 : 1,可以判定为  $\text{Cu}_2\text{Te}$  和单质 Cr 的混合相。对条状组织(见图 6 中谱图 5 和 6 处)进行分析,Cr 摩尔分数高达 91.96% 和 87.61%,表明该相为 Cr 单质相。棒状的单质 Cr 相的存在可以起到第二相增强效果,但对 Cu 合金的基体割裂作用严重,特别是在棒状相的两端易产生应力集中现象,并在此处产生裂纹,导致合金的塑性降低。



(a) Cu-0.3Cr-0.5Te (b) Cu-0.5Cr-0.5Te (c) Cu-0.7Cr-0.5Te (d) Cu-0.9Cr-0.5Te

图 6 铸态 Cu-Cr-Te 合金的断口形貌

Fig.6 Fracture morphologies of as-cast Cu-Cr-Te alloy

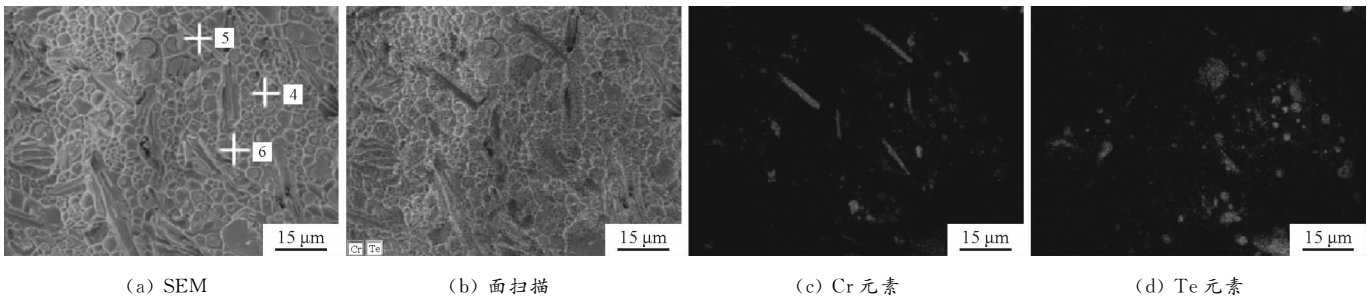


图 7 铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te 合金断口区域 SEM 形貌及元素分布图

Fig.7 SEM morphologies element distribution of as-cast Cu-0.7Cr-0.5Te alloy at fracture region

表 3 铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te 合金断口区域能谱分析结果

Tab.3 EDS results of as-cast Cu-0.7Cr-0.5Te alloy at fracture region

| 谱图 | x <sub>B</sub> |       |       | % |
|----|----------------|-------|-------|---|
|    | Cu             | Te    | Cr    |   |
| 4  | 58.51          | 31.28 | 10.21 |   |
| 5  | 4.28           | 3.76  | 91.96 |   |
| 6  | 6.69           | 5.70  | 87.61 |   |

2.3 Y 对 Cu-Cr-Te 合金组织的影响

相较于其他试样,Cu-0.7Cr-0.5Te 合金具有最佳的综合性能,故选用该成分为基础合金,进一步分析 Y 对合金组织与性能的影响。Cu-Cr-Te-Y 合金的实际成分见表 4,Y 采用 Cu-20Y 中间合金形式加入,在真空熔炼过程中的烧损率为 25%。

表 4 Cu-Cr-Te-Y 合金的化学成分

Tab.4 Chemical composition of Cu-Cr-Te-Y alloy

| 试样                  | w <sub>B</sub> |      |      |    | % |
|---------------------|----------------|------|------|----|---|
|                     | Cr             | Te   | Y    | Cu |   |
| Cu-0.7Cr-0.5Te-0.1Y | 0.71           | 0.55 | 0.12 | 余量 |   |
| Cu-0.7Cr-0.5Te-0.2Y | 0.69           | 0.48 | 0.21 | 余量 |   |
| Cu-0.7Cr-0.5Te-0.3Y | 0.67           | 0.54 | 0.33 | 余量 |   |

图 8 为不同含量 Y 的铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te-*z*Y 合金的显微组织。经计算,Y 含量为 0.1%、0.2% 和 0.3% 的试样平均晶粒尺寸分别为 151、109 和 85 μm,而不含 Y 的试样晶粒平均尺寸为 225 μm,Y 的添加使 Cu-Cr-Te-Y 合金晶粒尺寸明显细化。通过与 Cu-0.7Cr-0.5Te 合金组织进行对比,发现掺 Y 试样基体和晶界处依然存在颗粒相,但 *w*(Y)=0.1% 时,合金中出现了由不规则颗粒相聚集形成的密集相,对图 8e 中密集颗粒相的尺寸进行测量,平均尺寸约为 5 μm;而 *w*(Y)=0.2% 和 0.3% 试样中则出现了更加密集的颗粒相组织,且不规则颗粒更加细小(见图 8f,平均晶粒尺寸约为 0.2 μm),数量更多。Cu-0.7Cr-0.5Te-0.2Y 合金的 XRD 图谱见图 9,合金中 Y 主要以 Te-Y 化合态存在,Te 以 Cu<sub>2</sub>Te、TeY 和 Te<sub>3</sub>Y<sub>2</sub> 的化合态存在,而 Cr 则以单质形式存在。

Cu-0.7Cr-0.5Te-0.2Y 合金铸态 SEM 组织及能谱分析元素面扫描分布见图10,颗粒相成分分析结果见

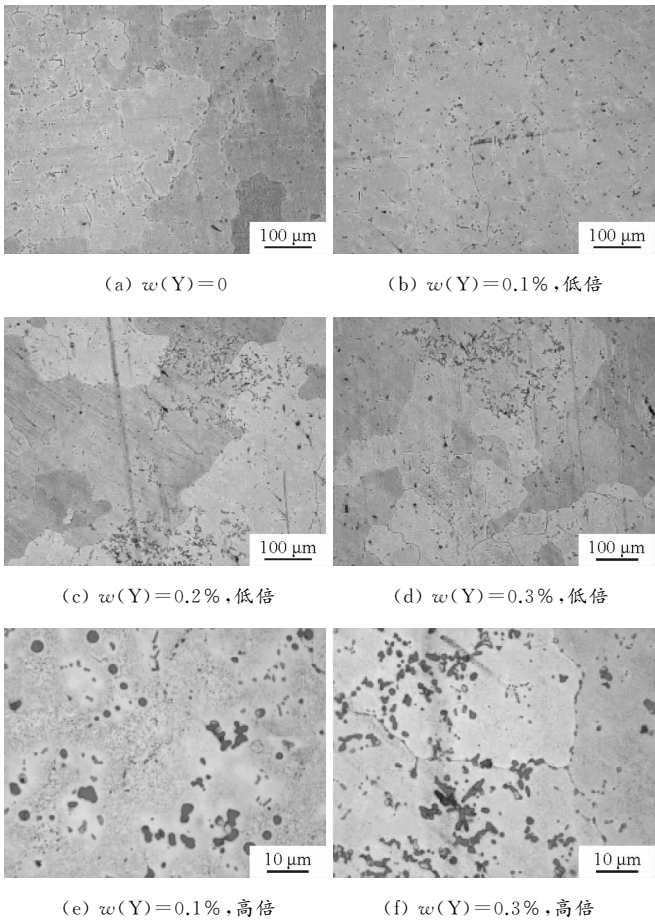


图 8 不同 Y 含量的 Cu-Cr-Te-Y 合金铸态显微组织

Fig.8 Microstructure of as-cast Cu-Cr-Te-Y alloys with different Y contents

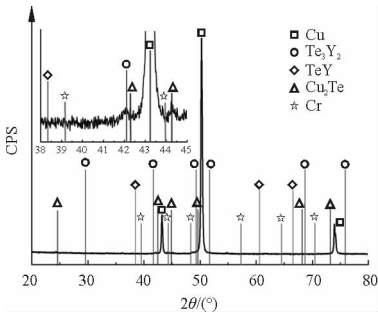


图 9 铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te-0.2Y 合金 XRD 分析结果

表 5。除了微量的 Y 起到净化熔体作用,大量的 Y 与

Te 反应,生成  $\text{Te}_3\text{Y}_2$  化合物,形成密集颗粒相(见图 10 中谱图 7 处)。根据 Te-Y 相图<sup>[25]</sup>, $\text{Te}_3\text{Y}_2$  的熔点可达 1 500 ℃,在凝固过程中,Y 最先与 Te 元素结合为 Te-Y 相并析出。此外,密集颗粒相,即  $\text{Te}_3\text{Y}_2$  相,大量存在于晶粒内部,因此,可以认为 Y 与 Te 反应生成的化合物作为形核中心,促进晶粒非均匀形核,使组织得以细化。

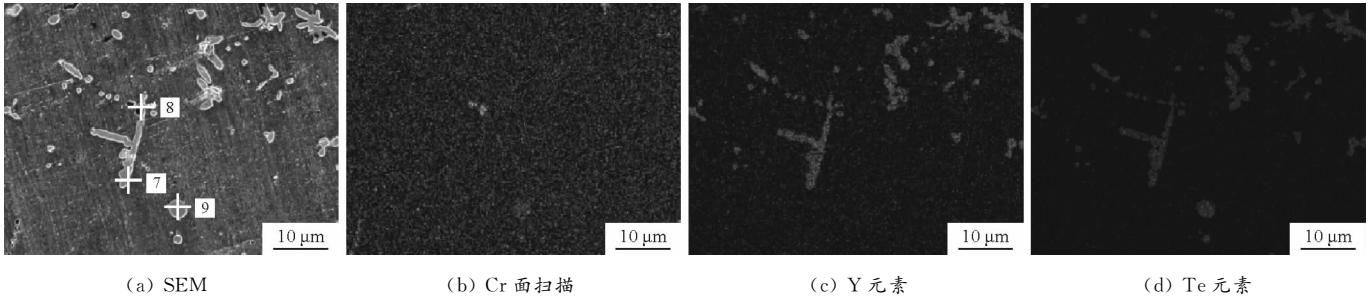


图 10 铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te-0.2Y 合金 SEM 形貌及元素分布

Fig.10 SEM morphologies and element distribution of as-cast Cu-0.7Cr-0.5Te-0.2Y alloy at selected region

表 5 铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te 合金颗粒相的成分分析结果

Tab.5 Composition analysis results of particle phase of

| 谱图 | as-cast Cu-0.7Cr-0.5Te alloy % |       |       |       |
|----|--------------------------------|-------|-------|-------|
|    | $x_B$                          |       |       |       |
|    | Cu                             | Te    | Cr    | Y     |
| 7  | 41.68                          | 37.77 | 3.23  | 17.32 |
| 8  | 3.41                           | 0.18  | 96.41 | —     |
| 9  | 60.53                          | 28.63 | 10.61 | 0.23  |

体组成。

2.4 Y 对 Cu-Cr-Te 合金性能的影响

不同 Y 含量的铸态 Cu-Cr-Te-Y 合金硬度和电导率的变化曲线见图 11。可见随着 Y 的增加,Cu-Cr-Te-Y 合金的硬度逐渐增加。Y 的加入,使得细晶强化效果显著,根据 Hall-Petch<sup>[26]</sup> 公式,合金的屈服强度与合金的晶粒大小的关系如下: $\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ 。其中, $\sigma_s$  是屈服强度; $d$  是晶粒的平均直径; $\sigma_0$  和  $K$  是与合金有关的常数。根据上式,合金的晶粒尺寸越小,合金的屈服强度越大。因此,Y 元素的加入所产生的细晶强化的效果,使合金的硬度显著提高, $w(Y)=0.3\%$  时,试样的硬度(HV)达到峰值,为 79.2。随着 Y 元素的增加,合金

由于  $\text{Te}_3\text{Y}_2$  的熔点高于  $\text{Cu}_2\text{Te}$  的 1 150 ℃,见图 8,因此,Y 的添加还将有利于提升 Cu-Cr-Te 合金的抗电弧氧化性能。部分 Cr 仍以单质形式存在(图 10 中谱图 8 处),少量 Cr 与  $\text{Cu}_2\text{Te}$  以混合颗粒相的形式存在(图 10 中谱图 9 处)。综上,Cu-Cr-Te-Y 合金组织是由( $\text{Te}_3\text{Y}_2/\text{TeY}$ ) 密集相+ $\text{Cu}_2\text{Te}$  颗粒相+单质 Cr 相+ $\alpha$  铜基

的电导率降低,根据细晶强化和第二相强化的强化机理,可以分析:加入稀土元素,可以使晶粒细化,从而导致晶界面积增加,加剧了电子的散射,电导率下降;另一方面,Y 与 Te 结合形成化合物  $\text{Te}_3\text{Y}_2/\text{TeY}$ ,并以颗粒相的形式存在于基体中,引起周围铜基体的晶格畸变,导致合金的电导率进一步下降。

铸态下不同 Y 含量的 Cu-Cr-Te-Y 合金抗拉强度和伸长率的变化曲线见图 12。随着 Y 的增加,Cu-Cr-Te-Y 合金的抗拉强度逐渐提高。Y 与 Te 结合生成第二相颗粒,密集分布于基体中,钉扎位错,使得抗拉强度增强。此外,随着 Y 含量增加,Cu-Cr-Te-Y 合金晶界清晰,晶粒尺寸显著减小,细晶强化效果明显,进一步提高了 Cu-Cr-Te-Y 合金的抗拉强度。当 Y 含量为 0.3% 时,合金的抗拉强度达到峰值,为 235.6 MPa,相较 Cu-0.7Cr-0.5Te 试样,提升了 24.65%;相较未添加 Cr、Y 的 Cu-0.5Te 合金,提高了 46.88%。然而添加 Y,合金的伸长率先升高后降低。这是因为,当 Y 含量较低时(0.1%),晶粒细化在提高合金强度的同时,也提高了其韧性。但随着 Y 的增加,大量第二相的存在割裂了基

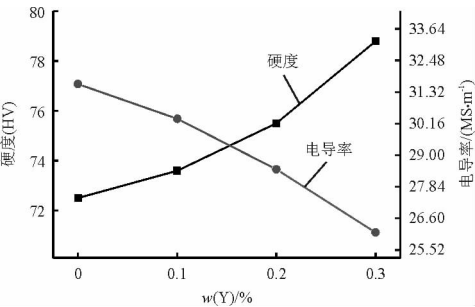


图 11 铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te-xY 合金的硬度和电导率  
Fig.11 Hardness and conductivity of as-cast Cu-0.7Cr-0.5Te-xY alloys

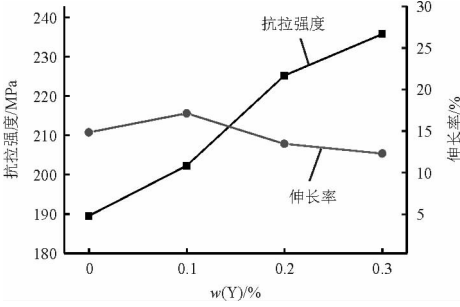


图 12 铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te-xY 合金的抗拉强度和伸长率  
Fig.12 Tensile strength and elongation of as-cast Cu-0.7Cr-0.5Te-xY alloys

体的连续性,导致合金的韧性下降,伸长率有所降低。

铸态 Cu-Cr-Te-Y 合金的断口形貌见图 13。大量的圆形韧窝表明合金塑性良好,说明该合金为韧性断裂。与 Cu-Cr-Te 合金相同,加入 Y 后,断口的韧窝底部同样分布着颗粒相。图 14 为铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te-0.2Y 合金断口区域形貌及元素分布。从图 14a 可以看出,添加了微量 Y 后,合金的断口形貌明显发生变化,韧窝尺寸变大,形状更加圆滑均匀,棒状相消失,在韧窝内的颗粒相尺寸大幅减小,数量增多,分布也更加密集。这也说明添加 Y 后,合金组织发生了明显变化。通过

借助 EDS 能谱仪分析 Cu-0.7Cr-0.5Te-0.2Y 断口组织的元素分布和颗粒相的成分,见图 14 和表 6。结果表明,谱图 10 处 Cr 含量高达 78.26%,谱图 11 处 Cu 与 Te 的摩尔比为 2 : 1,可以确定该处为 Cu<sub>2</sub>Te,而在颗粒相上 Te 元素与 Y 元素重合分布的区域较大(谱图 12 处),因此,颗粒相的主体成分为稀土 Y 和 Te 形成的二元化合物 Te<sub>3</sub>Y<sub>2</sub> 或 TeY。结合上述分析可知,该颗粒相为 Te-Y 相、Cu<sub>2</sub>Te 及单质 Cr 的多元混合相。添加 Y 后的 Cu-Cr-Te-Y 合金在拉伸过程中,细小且密集分布的颗粒相强度足够阻碍位错运动,弥散强化铜合金基

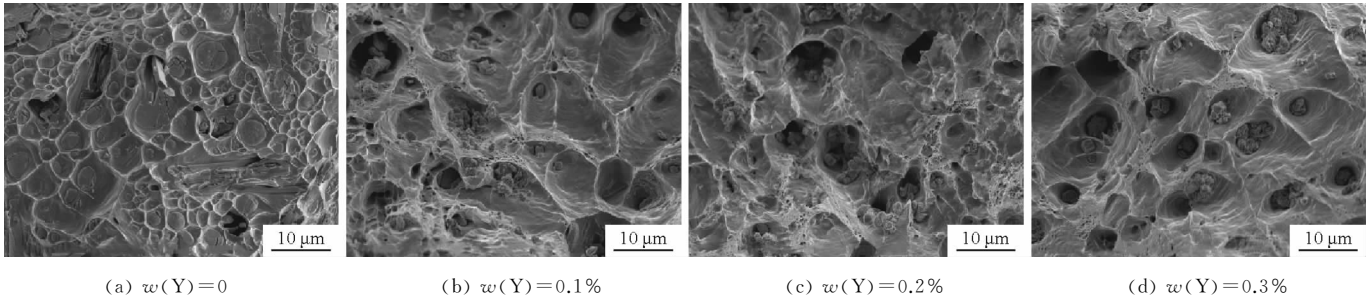


图 13 铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te- $x$ Y 合金的断口形貌  
Fig.13 Fracture morphologies of as-cast Cu-0.7Cr-0.5Te- $x$ Y alloy

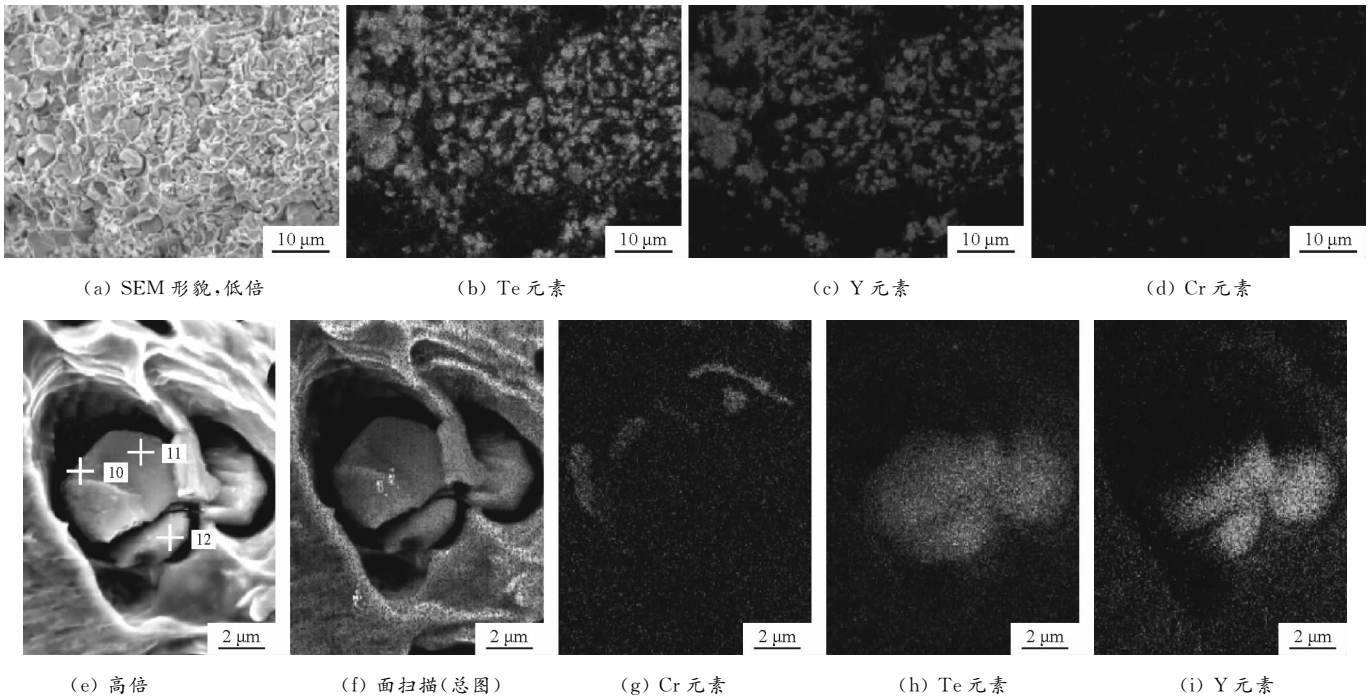


图 14 铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te-0.2Y 合金断口区域形貌及元素分布图

Fig.14 Morphologies and element distribution of as-cast Cu-0.7Cr-0.5Te-0.2Y alloy at fracture region

| 表 6 铸态 Cu-0.7Cr-0.5Te-0.2Y 合金断口区域能谱分析结果                                   |       |       |       |       |   |
|---------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|---|
| Tab.6 EDS results of as-cast Cu-0.7Cr-0.5Te-0.2Y alloy at fracture region |       |       |       |       |   |
| 谱图                                                                        | $x_B$ |       |       |       | % |
|                                                                           | Cu    | Te    | Cr    | Y     |   |
| 10                                                                        | 21.27 | 0.41  | 78.26 | 0.06  |   |
| 11                                                                        | 62.30 | 30.07 | 5.78  | 1.85  |   |
| 12                                                                        | 47.97 | 36.29 | 0.28  | 15.46 |   |

体,使得合金的强度显著提高。

3 结 论

(1)铸态 Cu-Cr-Te 合金晶粒尺寸随 Cr 含量的增加而减小,铸态 Cu-Cr-Te 合金的组织为基体 Cu+Cr 颗粒相+Cu<sub>2</sub>Te 颗粒相。合金中,存在 Cr 和 Cu<sub>2</sub>Te 的混

合相。

(2)随着 Cr 含量提高,铸态 Cu- $x$ Cr-0.5Te 合金的硬度、抗拉强度得到显著提升,电导率和伸长率略有下降。Cr 单质颗粒相的第二相增强以及细晶强化作用是合金强度、硬度提高的主要原因,但同时割裂了铜合金基体的连续性,产生晶格畸变,导致伸长率和导电性能降低。Cu-0.7Cr-0.5Te 合金具有良好的综合力学性能和导电性能。

(3)Y 加入 Cu-0.7Cr-0.5Te 合金后,其晶粒平均尺寸显著下降,组织中包含基体 Cu+单质 Cr 相+Te-Y 颗粒相+Cu<sub>2</sub>Te 颗粒相。Y 元素主要与 Te 形成 Te<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>/TeY 二元化合物,少量 Cr 与 Cu<sub>2</sub>Te 相形成混合颗粒相。

(4)随 Y 含量提高,Cu- $x$ Cr-0.5Te 合金硬度和抗拉强度呈上升的趋势,在 Y 含量为 0.3%时抗拉强度达到最大值 235.7 MPa,相较 Cu-0.5Te 合金提高了 46.88%。在断口处,发现 Te-Y 化合物、Cu<sub>2</sub>Te 及单质 Cr 的多元混合相颗粒。

#### 参 考 文 献

[1] 白玫.“十四五”时期新能源汽车产业竞争力提升的方向与路径[J]. 价格理论与实践, 2021(2): 18-24.

[2] SHEN Z, LIN Z Z, SHI P J, et al. Enhanced strength, ductility and electrical conductivity of Cu-Te alloys via dynamic recrystallization and precipitation[J]. Materials Science & Engineering, 2021, A820: 141 548.

[3] 朱明彪. 高导易切削铜合金的制备工艺及其组织性能研究[D]. 江西赣州: 江西理工大学, 2020.

[4] 施先珍. Cu<sub>2</sub>Te/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 复合热电材料的微结构与热电性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.

[5] 段兴凯, 江跃珍. 电弧等离子体合成 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 粉末材料的微结构研究[J]. 热加工工艺, 2011, 40(10): 88-93.

[6] ZUO H Z, WEI W, LI X B, et al. Enhanced wetting and properties of carbon/copper composites by Cu-Fe alloying[J]. Composite Interfaces, 2022, 29(1): 111-120.

[7] YANG Y W, CRISTINO V A M, TAM L M, et al. Laser surface alloying of copper with Cr/Ti/CNT for enhancing surface properties[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 17: 560-573.

[8] TURK A, DURMAN M, KAYALI E, et al. The effect of Ti alloying on the mechanical properties and microstructure of a Zn-Al-Cu-Mg alloy [J]. International Journal of Materials Research, 2022, 94(8): 892-896.

[9] 马玉霞, 党淑娥, 陈慧琴. 固溶处理对 Cu-Cr-Zr 合金组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2022, 47(1): 163-166.

[10] FANG H, LIU P, CHEN X L, et al. Effect of Ti addition on the microstructure and properties of Cu-Cr alloy[J]. Materials Science and Technology, 2021, 37(6): 672-681.

[11] SUN Y Q, XU G L, FENG X, et al. Effect of Ag on properties, microstructure, and thermostability of Cu-Cr alloy[J]. Materials,

2020, 13(23): 5 386.

[12] SUN Y P, PENG L J, HUANG G J, et al. Effects of Mg addition on the microstructure and softening resistance of Cu-Cr alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2020, A776(C): 139 009.

[13] PAN Z Y, CHEN J B, LI J F. Microstructure and properties of rare earth-containing Cu-Cr-Zr alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1 206-1 214.

[14] WANG W Y, ZHU J L, QIN N N, et al. Effects of minor rare earths on the microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 847: 155 762.

[15] 李明茂, 王文静, 张乐清. 微量铟对铜及铜铬合金组织及性能的影响[J]. 金属热处理, 2018, 43(8): 24-30.

[16] LI H Q, XIE S S, MI X J, et al. Influence of cerium and yttrium on Cu-Cr-Zr alloys[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(1): 367-371.

[17] 陈亮. 高强导电 Cu-Mg-Te 合金强化机制和制备工艺的研究[D]. 辽宁大连: 大连理工大学, 2018.

[18] 陈勉之, 陈文革, 邢力谦, 等. 不同稀土元素对 W-Cu 电触头材料性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28(7): 570-572.

[19] 朱浩飞. LaFe6Al7/YFe6Al6-Cu 复合材料的制备与性能研究[D]. 河北秦皇岛: 燕山大学, 2019.

[20] 周春明, 冯建华, 龙文元, 等. 悬浮浇注对铝铜合金组织遗传性的影响[J]. 南昌航空工业学院学报, 1998(8): 11-15.

[21] 沈宁福, 汤亚力, 关绍康, 等. 凝固理论进展与快速凝固[J]. 金属学报, 1996, 32(7): 673-684.

[22] 李本贵. 薄带连铸结晶辊用高强高导铜合金研究[D]. 辽宁大连: 大连理工大学, 2006.

[23] FANG X Y, JIAN Y C, XUE W A. Aging characteristic of Cu-0.6Cr-0.15Zr-0.05Mg-0.02Si alloy containing trace rare earth yttrium[J]. Rare Metals, 2011, 30(5): 539-543.

[24] ZHANG X G. Effects of B and Y additions on the microstructure and properties of Cu-Mg-Te alloys[J]. Journal of Materials Research, 2013, 28(19): 2 747-2 752.

[25] H. П. 梁基谢夫. 金属二元系相图手册[M]. 郭青蔚等译. 北京: 化学工业出版社, 2009.

[26] 李继林. Cu-Cr-Zr 系合金成分和加工工艺对组织与性能的影响[D]. 济南: 山东大学, 2017.

(编辑: 刘晨辉)

欢迎关注  
“特种铸造”  
微信公众号



- |        |         |        |
|--------|---------|--------|
| ● 微官网  | ● 行业动态  | ● 联系我们 |
| ● 微商城  | ● 铸造前沿  | ● 免费推广 |
| ● 本刊会议 | ● 经典案例  | ● 铸造职场 |
| ● 收录动态 | ● 铸造学堂  | ● 产品库  |
| ● 稿件系统 | ● 专利与发明 | ● 企业库  |