

Analysis of As-Cast Microstructure in a Cu-Cr-Zr-Fe-Ti Alloy

Fu-xiang Huang, Hui Yang, Li-wen Tang, Wei-lin Zhao

School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China

Email: hfuxiang@163.com, yanghui@cqut.edu.cn, tlw@cqit.edu.cn, zhaowl_cq@cqit.edu.cn

Abstract: The as-cast microstructure of the Cu-0.37Cr-0.15Zr-0.47Fe-0.25Ti was analyzed by optical microscope, scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results show that there are three types of phases in the alloy, Cu-matrix, chromium-rich and zirconium-rich phases; coarse phases mainly consists of zirconium-rich phase. Zirconium is in form of $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ as massive or particle phases. Chromium is in the alloy as single phase, some chromium is as solute in the $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$. Fe, Ti is in form of $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{Ti}(\text{Zr})$ as massive or needle phases, which increase the hardness of the Cu-Cr-Zr alloy.

Keywords: Cu-Cr-Zr-Fe-Ti alloy; as-cast microstructure; phases analysis

高强高导CU-CR-ZR-FE-TI合金铸态组织分析

黄福祥, 杨惠, 唐丽文, 赵玮霖

重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆, 中国, 400050

Email: hfuxiang@163.com, yanghui@cqut.edu.cn, tlw@cqit.edu.cn, zhaowl_cq@cqit.edu.cn

摘要: 本文采用金相分析、扫描电镜及能谱仪等分析方法对新型 Cu-0.37Cr-0.15Zr-0.47Fe-0.25Ti 合金的铸态组织物相进行研究分析。研究结果表明, Cu-0.35Cr-0.14Zr 合金中加入少量 Fe, Ti 元素明显改变了第二相的类型、分布及大小。该合金主要存在有四种相, 即 Cu 基体、富 Cr 相、富 CuZr 相、富 $\text{Fe}_2\text{Ti}(\text{Cr}, \text{Zr})$ 等。第二相主要在铸态组织枝晶间分布, 合金中 Zr 元素主要以 $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ 化合物较大块状或粒状形式存在, Cr 元素主要以单质块状或粒状形式存在于基体中, 部分固溶于 $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ 化合物中, Fe, Ti 元素主要形成富 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{Ti}(\text{Zr})$, 以块状或针状发布于基体中, Cu-Cr-Zr 合金硬度的提高主要来自此相。

关键词: Cu-Cr-Zr-Fe-Ti 合金; 铸态组织; 相分析

1 引言

由于具有优良的导电导热性能、良好的强度和疲劳抗力、耐腐蚀性能以及易于制造等特点, 铜及其合金在电子、电力以及航天航空等领域得到了广泛的应用^[1]。一般说来, 合金的电导率高则强度低, 强度高则电导率很难提高。当合金元素溶入铜基体时, 将大大降低电导率和导热率, 因此固溶强化方法不宜在高强度高导电铜合金的设计中采用, 而通常采用沉淀强化及位错强化的方法^[2-3]。

Cu-Cr-Zr 系合金是一类广泛应用的沉淀强化型高强度高导电合金, 可以用作电力电线, 电阻焊电极以及集成电路引线框架等, 最近, 还用作国际热核反应堆的热沉材料^[4-8]。该类合金的主要特点是满足

基金项目: 重庆市教育委员会科学技术研究项目资助 (KJ060601)

材料具有一定的强度的条件下, 保持很高的电导率。近年来, 该合金引起了人们更多地对其性能、显微组织及工艺进行研究^[4-14]。

为进一步提高该类合金的强度, 可采用多元合金化的办法。C.A. Poblano-Salas^[14] 在 Cu-2.92Cr-1.87Zr 合金中添加 Co 元素, 可提高合金的强度等性能。而在 Cu-Cr-Zr 合金中同时添加微量 Fe、Ti 元素, 形成 Cu-Cr-Zr-Fe-Ti 合金, 可明显提高合金的强度, 并保持较好的导电性, 其强度可达 683MPa, 电导率可达 65% 和 70% IACS^[10], 有望在电子、电力以及航天航空等领域得到了应用。但 Cu-Cr-Zr-Fe-Ti 合金的组织及相组成还未见文献报道。为此本文采用金相分析、扫描电镜及能谱仪等分析方法对 Cu-0.37Cr-0.15Zr-0.47Fe-0.25Ti 合金的铸态组织及其相组成进行了研究分析。

1 试验方法

铜合金的熔炼在 10 公斤 ZG-0.01 真空感应熔炼炉进行, 加电熔化后精炼 20 min。Cu 原料为 99.9% 电解铜, Cr、Zr 元素以中间合金形式加入。铸锭模采用扁平铸铁模, 尺寸为 30 mm×150 mm×180 mm。经分析, 合金的化学成分见表 1。在铸锭距顶面 40 mm, 距侧面 20 mm, 部位处切取厚约 20 mm 试块作为金相样品, 以纵截面作为金相磨面, 经过磨制、抛光等工序, 采用 10% 过硫酸铵水溶液进行侵蚀, 时间约 30 s。金相观察分析在 GX51 型 Olympus 显微镜上进行。扫描电镜 (Scanning Electron Microscope : SEM) 观察分析在日本电子公司的 JSM-6460LV 型扫描电镜上进行。微区成分分析采用 SEM 配置的英国牛津 INCA 能谱仪, 分析条件为工作电压 20 kV, 工作距离为 10 mm。铸态组织的硬度检测在 HVS-1000 型显微硬度计进行, 取 20 测试点数据的平均值。

表 1 合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of the alloy (wt %)

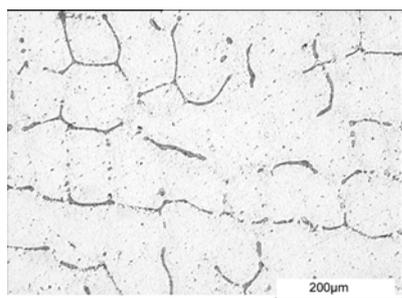
合金元素	Cr	Zr	Fe	Ti	Cu
Cu-Cr-Zr 合金	0.35	0.14			余
Cu-Cr-Zr-Fe-Ti 合金	0.37	0.15	0.47	0.25	余

2 试验结果

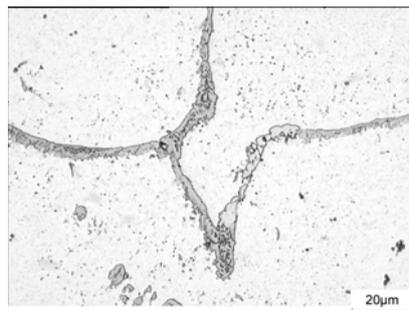
3.1 金相组织分析

Cu-Cr-Zr 合金的典型铸态金相组织见图 1, 为典型的枝晶状组织。除白色的基体外, 第二相主要分布在枝晶间, 呈网状分布, 其主要存在有三种相, 即铜基体、富 Cr 相以及富 CuZr 相。其中 Zr 元素主要以 Cu₅₁Zr₁₄ 化合物较粗大三角块状或长条状形式存在, Cr 元素主要以单质块状或粒状形式存在于基体中, 部分固溶于 Cu₅₁Zr₁₄ 化合物中, 第二相主要在铸态组织枝晶间分布。

Cu-Cr-Zr-Fe-Ti 合金的典型铸态金相组织见图 2, 也为典型的枝晶状组织, 但与前者有明显不同, 除白色的基体外, 第二相主要分布在枝晶间, 呈网状分布。其枝晶尺寸略小, 第二相长度变短, 并在第二相周围分布有明显的合金元素偏聚区域。在图 2 (b) 中, 尺寸较大的第二相主要有呈浅灰色的块状或颗粒状相、深灰色长条状相、深灰色颗粒状相以及深灰色长三角形状相, 没有较粗大的三角块状或长条状形式物相存在。由此可见, Cu-0.35Cr-0.14Zr 合金中加入少量 Fe, Ti 元素明显改变了第二相的类型、分布及大小。



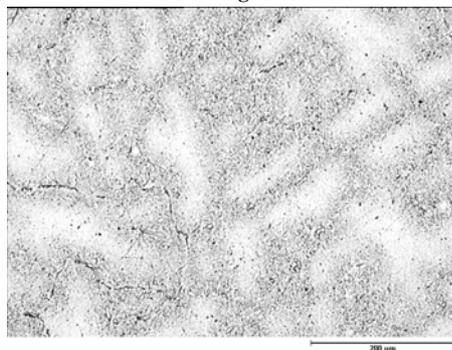
(a) 枝晶状组织



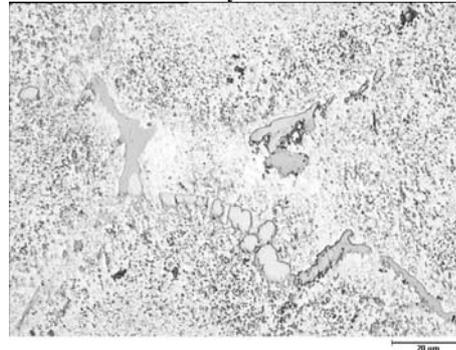
(b) 第二相形貌

图 1 Cu-0.35Cr-0.14Zr 铸态金相组织

Fig. 1 As-cast microstructure of the Cu-0.35Cr-0.14Zr alloy.



(a) 枝晶状组织



(b) 第二相形貌

图 2 Cu-0.37Cr-0.15Zr-0.47Fe-0.25Ti 合金铸态金相组织

Fig. 2 As-cast microstructure of the Cu-0.37Cr-0.15Zr-0.47Fe-0.25Ti alloy.

3.2 扫描电镜分析

为进一步确认合金中物相的成分，采用 SEM 及能谱仪对其进行分析。合金第二相的典型二次电子形貌像见图 3~6，其中的能谱分析结果分别见表 2~表 5。

在图 3 中，分析点 1 所示的似三角形的块状物相主要是由 Cu、Zr 元素组成，含有少量的 Fe、Ti 元素，接近于 Cu_5Zr 或 $Cu_{51}Zr_{14}$ 的化学成分，与金相分析观察到的深灰色的长条状块或块状相对应；而分析点 2 所示的圆形颗粒相也主要是由 Cu、Zr 元素组成，但含有较多含量的 Fe、Cr、Ti 元素。

在图 4 中，分析点 1 所示的尺寸较大的块状物相仍主要是由 Cu、Zr 元素组成，含有少量的 Fe、Ti 元素；而分析点 2、3、4、5 所示的圆形颗粒相则主要是 Cr 元素组成，但含有较多含量的 Fe、Ti 元素，其中 Fe 含量明显大于 Ti 的含量。

在图 5 中，分析点 1 所示的物相与图 3 中分析点 1 所示的物相相同，主要为 $Cu_{51}Zr_{14}$ 物相，而分析点 2 所示的物相含有较多的 Fe、Cr、Ti 元素，应是由 Fe、Cr、Ti 元素组成的物相，从它们的成分比例以及 Fe、Cr、Ti 之间的相图推断，应是 $(FeCr)_2Ti(Zr)$ 相。

在图 6 中，除长条状的大块物相应为 $Cu_{51}Zr_{14}$ 化合物外，在图中分布着数量较多的针状相，如分析点 1、2、5、6 所示，从表 3 能谱分析结果来看，其含有 Fe、Cr、Ti 元素，由于针状相的尺寸较小，其长度约 $1\mu m$ ，宽约 $0.2\mu m$ ，远远小于能谱分析的有效范围；同时根据相图^[15]，室温下，Cr、Fe、Ti 元素在 Cu 中具有极低的固溶度，因此 Cu 含量主要是基体的

含量，故针状相应还主要是 Fe、Cr、Ti 所组成的物相。针状相既可以在基体中出现，也可在依附 $Cu_{51}Zr_{14}$ 化合物上存在。

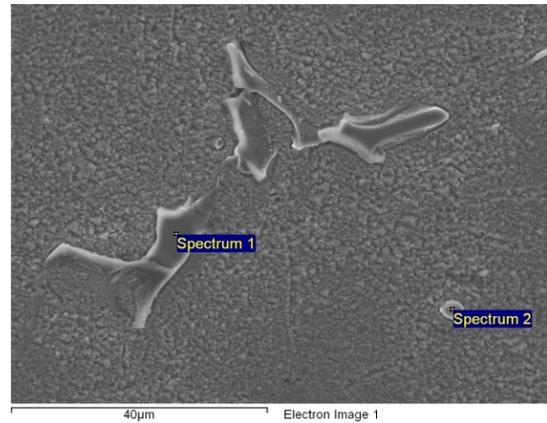


图 3 第二相二次电子形貌及分析部位
Fig.3 SEM image of the second phases of the alloy and the EDS analysis position

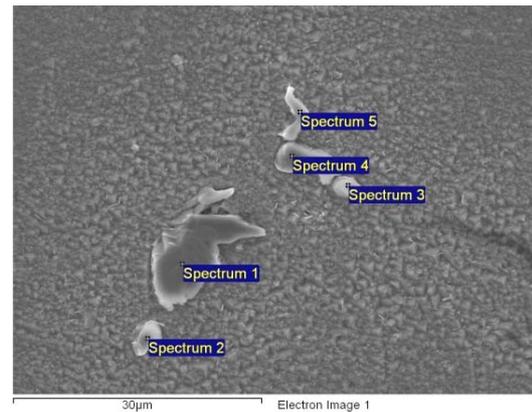


图 4 第二相二次电子形貌及分析部位
Fig.4 SEM image of the second phases of the alloy and the EDS analysis position

表 2 图 3 中各分析点能谱分析结果 (wt%)
Table 2 EDS analysis of second phases in the alloy (cf.Fig3) (wt%)

谱图	Ti	Cr	Fe	Cu	Zr	可能的第二相
Spectrum 1	0.85	0.03	0.42	72.76	25.94	$Cu_{51}Zr_{14}(Fe, Ti)$
Spectrum 2	4.31	5.64	5.60	65.87	18.58	$Cu_{51}Zr_{14}(Fe, Cr, Ti)$

表 3 图 4 中各分析点能谱分析结果 (wt%)
Table 3 EDS analysis of second phases in the alloy(cf.Fig4) (wt%)

谱图	Ti	Cr	Fe	Cu	Zr	可能的第二相
Spectrum 1	1.55	1.50	1.56	69.19	26.20	$Cu_{51}Zr_{14}(Cr, Fe, Ti)$
Spectrum 2	1.53	83.31	7.58	7.57		$Cr(Fe, Ti)$
Spectrum 3	1.46	82.52	6.01	10.01		$Cr(Fe, Ti)$
Spectrum 4	1.31	85.87	8.91	3.91		$Cr(Fe, Ti)$
Spectrum 5	1.66	82.97	8.56	6.80		$Cr(Fe, Ti)$

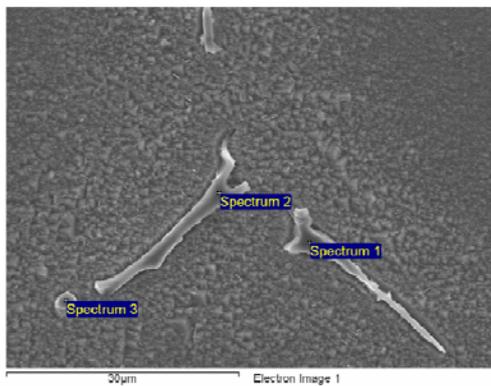


图5 第二相二次电子形貌及分析部位
Fig.5 SEM image of the second phases of the alloy and the EDS analysis position

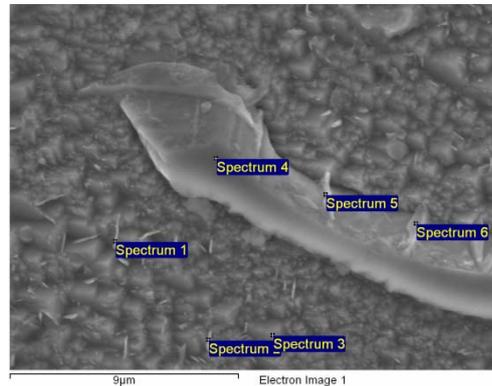


图6 第二相二次电子形貌及分析部位
Fig.6 SEM image of the second phases of the alloy and the EDS analysis position

表4 图5中各分析点能谱分析结果 (wt%)
Table 4 EDS analysis of second phases in the alloy (cf. Fig4) (wt%)

谱图	Ti	Cr	Fe	Cu	Zr	可能的第二相
Spectrum 1		1.39	0.45	78.75	19.42	Cu ₅₁ Zr ₁₄ (Cr、Fe)
Spectrum 2	26.16	25.25	36.10	4.88	7.61	(CrFe) ₂ Ti (Zr)
Spectrum 3	0.85	0.47	0.23	73.87	24.58	Cu ₅₁ Zr ₁₄ (Cr、Fe、Ti)

表5 图6中各分析点能谱分析结果 (wt%)
Table 5 EDS analysis of second phases in the alloy (cf. Fig5) (wt%)

谱图	Ti	Cr	Fe	Cu	Zr	可能的第二相
Spectrum 1	1.19	1.73	1.60	94.35	1.13	(CrFe) ₂ Ti (Zr)
Spectrum 2	1.05	1.45	1.25	95.24	1.02	(CrFe) ₂ Ti (Zr)
Spectrum 3	0.52	0.64	0.43	98.41		Cu (Cr、Fe、Ti)
Spectrum 4	0.67	0.14	0.37	74.23	24.60	Cu ₅₁ Zr ₁₄
Spectrum 5	1.37	0.76	0.41	77.15	20.30	Cu ₅₁ Zr ₁₄ 、(Cr、FeTi)
Spectrum 6	2.47	1.85	1.94	70.78	22.97	Cu ₅₁ Zr ₁₄ 、(Cr、FeTi)

2.3 显微硬度测试

对 Cu-Cr-Zr-合金以及 Cu-Cr-Zr-Fe-Ti 合金的枝晶组织枝杆（基体处）及枝晶间（第二相所在处）进行显微硬度检测，其结果见表 6。由表可知，在 Cu-Cr-Zr 合金中添加 Fe、Ti 元素，铸态组织的硬度得到明显提高。

表6 Cu-Cr-Zr 合金基体和第二相处的硬度（单位：kg/cm²）

测试部位	Cu-Cr-Zr 合金	Cu-Cr-Zr-Zn-Fe-Ti 合金
枝杆	71.3	91.9
枝晶间	88.3	106

3 分析与讨论

在富 Cu 的 Cu-Cr-Zr 合金中，主要存在有三类相，即铜基体、富 Cr 相以及富 CuZr 相，富 Cr 相主要以单质存在，没有发现 Cr 与 Zr 元素共存的物相，富 CuZr 相主要是以 Cu₅₁Zr₁₄形式存在^[5,11,13,17,18]。

在 Cu-Cr-Zr 合金中加入 Fe、Ti 元素后，在富 CuZr 相中发现有 Fe、Cr、Ti 元素的存在，其含量分别已达到 5%wt 左右，见图 4 分析点 2 所示。从形貌特征观察，图 4 分析点 2 所示物相为单一物相，因此可以认为 Fe、Cr、Ti 溶入到 Cu₅₁Zr₁₄相中，形成复杂的含有 5 种元素的以 Cu₅₁Zr₁₄化合物为基的 Cu₅₁Zr₁₄(Fe、Ti、Cr) 固溶体相。根据它们的原子半径来看，Fe、Ti、Cr 应是以固溶体置换原子的形式加入的，其含量在一定的范围内变化。此相在 Cu-Cr-Zr 合金中的分布形态既有尺寸较大的块状，又有在枝晶间分布的长条状，还有呈颗粒状。在 Cu-Cr-Zr 合金中添加 Fe/Ti 元素后，明显改变了 Cu₅₁Zr₁₄物相的形貌，使其主要以较小的块状或颗粒分布。

在本试验的 Cu-Cr-Zr-Fe-Ti 合金中，富 Cr 相主要以颗粒状形式分布。根据 Cu-Cr 相图^[15]，Cr 元素基本与 Cu 元素在室温下几乎不互溶，因此圆形颗粒相

中的 Cu 元素应主要是来自 Cu 基体的含量的影响。因此判断图 4 中颗粒相主要为富 Cr 相，溶入少量 Fe、Ti 元素。

在 Cu-Cr-Zr 合金中添加 Fe/Ti 元素后，除形成 $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ (Fe、Ti、Cr) 固溶体相、Cr (FeTi) 相外，还形成了以 Fe、Ti 为主要元素的新相，其 $(\text{FeCr})_2\text{Ti}(\text{Zr})$ ，是以 Fe_2Ti 相为基的溶入了 Cr、Zr 元素的物相。在表 3 能谱分析点中的 $(\text{FeCr})_2\text{Ti}(\text{Zr})$ 含有 Cu，是因为在扫描电镜能谱定量分析的电子束直径约为 $1\ \mu\text{m}$ ，同时其分析影响范围约为 $5\ \mu\text{m}$ ，因此能谱分析点中的结果包含了来自基体的影响。

在文献^[10]中，Cu-Cr-Zr-Fe-Ti 合金与 Cu-Cr-Zr 合金相比，其强度得到明显提高，而在本文的硬度实验中其硬度也得到明显提高，其主要原因应是来自于 $(\text{FeCr})_2\text{Ti}(\text{Zr})$ 的形成。

4 结论

Cu-0.35Cr-0.14Zr 合金中加入少量 Fe、Ti 元素明显改变了第二相类型、分布及大小。Cu-0.37Cr-0.15Zr-0.47Fe-0.25Ti 合金的铸态组织物相主要存在有四种相，即 Cu 基体、富 Cr 相、富 CuZr 相、富 Fe_2Ti (Cr、Zr) 等。第二相主要在铸态组织枝晶间分布，合金中 Zr 元素主要以 $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ 化合物较大块状或粒状形式存在，Cr 元素主要以单质块状或粒状形式存在于基体中，部分固溶于 $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ 化合物中，Fe、Ti 元素主要形成 $(\text{FeCr})_2\text{Ti}(\text{Zr})$ ，以块状或针状分布于基体。

References (参考文献)

- [1] The ASM International Handbook Committees. Metals Hand Book [M]. 10th ed: The ASM International, OH, 1984.
- [2] Ghosh G *et al.* Systems-based design of high-strength, high-conductivity alloys [J]. JOM. 1997, 49(3): 56-60.
- [3] [Miyake J, Ghosh G, Fine M E. Design of high-strength, high-conductivity alloy [J]. MRS Bulletin, 1996, 21(6): 13-18.
- [4] Batra I S *et al.*, Microstructure and properties of a Cu-Cr-Zr alloy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 299(2): 91-100.
- [5] Holzwarth U *et al.*, On the recovery of the physical and mechanical properties of a CuCrZr alloy subjected to heat treatments simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing [J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 279: 19-30.
- [6] Durashevich G, Cvetkovski V, Jovanovich V. Effect of thermomechanical treatment on mechanical properties and electrical conductivity of a CuCrZr alloy [J]. Bulletin of Materials Science, 2002, 25(1): 59-62.
- [7] Eldrup M, Singh B N. Influence of composition, heat treatment and neutron irradiation on the electrical conductivity of copper alloys [J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 258-263: 1022-1027.
- [8] Olzwarth U, Stamm H. The precipitation behaviour of ITER-grade Cu-Cr-Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing [J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 279: 31-45.
- [9] Li Qinghua, Xie Shuisheng, Wu Pengyue *et al.* Vacuum Smelting-casting Process for Cu-Cr-Zr-Mg Alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2006, 26 (7) : 398-399.
李华清, 谢水生, 吴朋越, 等. Cu-Cr-Zr-Mg 合金真空熔铸工艺研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26 (7) : 398-399.
- [10] HUANG Fuxiang, MA lusheng. Effect of La, Fe (or Co) / Ti on Aging Characteristic of Copper Alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(3) : 267-270.
黄福祥, 马莒生. Co (或 Fe)、Ti 合金元素对 Cu-Cr-Zr 合金时效特性的影响研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(3): 267-270.
- [11] Huang Fuxiang, Ma Jusheng, Ning Honglong. An Analysis of Phase in a Cu-Cr-Zr Alloy [J]. Scripta Materialia, 2003, 48:97-103.
- [12] Juan-hua Su, Qi-ming Dong, Ping Liu *et al.* Research on aging precipitation in a Cu-Cr-Zr-Mg alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 392 (2) : 422-426.
- [13] 黄福祥, 李春天, 王振林, 黄晓. Cu-Cr-Zr 合金的铸态组织分析 [J]. 铸造. 2008, 57 (1) : 56-58, 62
- [14] C.A. Poblano-Salas. The effect of cobalt additions on the mechanical and electrical properties of Cu-Cr-Zr melt-spun ribbons [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 491 (1-2) : 309-314
- [15] ASM Handbook (Volume3) Alloy Phase Diagrams [M]. USA: The ASM International, 1992.
- [16] Tang N Y, Taplin D M R, Dunlop G L. Precipitation and aging in high-conductivity cu-cr alloys with additions of zirconium and magnesium [J]. Mater. Sci. Tech., 1985, (1) :270-275.
- [17] Zeng K J, Hamalainen H. Theoretical study of the phase equilibria in the Cu-Cr-Zr system [J]. Alloy Compound, 1995, 220:53.
- [18] Zeng K J. Phase relationships in Cu-rich corner of the Cu-Cr-Zr phase diagram [J]. Hamalainen, Lilius K H. Scr. Metall. Mater., 1995, 32:2009.