

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2026.5285

Cu-Cr-Zr-Si 双级时效析出相形成机制及性能研究

麦业¹, 彭博¹, 陶美悦¹, 田果¹, 姜岩¹, 蒋娜¹, 接金川^{1,2}, 李廷举^{1,2}

(1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁大连 116000; 2. 大连理工大学宁波研究院, 浙江宁波 315000)

摘要:通过真空熔炼制备 Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si 铸锭, 并对其进行了双级时效处理, 研究不同预时效时间对富 Cr 析出相形貌和合金力学性能的影响, 分析不同预时效下样品的微观组织演变及性能随二次时效时间的变化。结果表明, 轧制 50%+500 °C 预时效 15 min+ 轧制 80%+450 °C 时效 2 h 条件下的样品综合性能最好, 硬度、屈服强度、抗拉强度和伸长率分别为 201.7 HV、582.7 MPa、613.3 MPa 和 14.2%, 电导率为 78.1%IACS。与传统单级时效处理的 Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si 合金相比, 其峰时效时间缩短了 2 h, 且电导率提高了 2.1%IACS。预时效 15 min 的样品析出相主要为球状面心立方 Cr 相, 而预时效 60 min 的样品析出相为球状和咖啡豆状体心立方 Cr 相。屈服强度贡献计算表明, 析出强化是双级时效下 Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si 合金的主要强化机制。

关键词: Cu-Cr-Zr 合金; 双级时效; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG166.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2026)09-0978-09

Study on the Formation Mechanism and Properties of Cu-Cr-Zr-Si Two-stage Aging Precipitates

MAI Ye¹, PENG Bo¹, TAO Meiyue¹, TIAN Guo¹, JIANG Yan¹, JIANG Na¹,
JIE Jinchuan^{1,2}, LI Tingju^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116000, China; 2. Ningbo Research Institute of Dalian University of Technology, Ningbo 315000, China)

Abstract: Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si ingots were prepared by vacuum melting and subjected to a two-stage aging treatment. The effects of different preaging times on the morphology of the Cr-rich precipitates and the mechanical properties of the alloy were studied. The microstructure evolution and properties of the samples under different preaging times were analysed. The results show that the sample with 50% rolling + 500 °C preaged for 15 min + 80% rolling + 450 °C aged for 2 h has the best comprehensive performance. The hardness, yield strength, tensile strength and elongation are 201.7 HV, 582.7 MPa, 613.3 MPa and 14.2%, respectively, and the conductivity is 78.1% IACS. Compared with the traditional single-stage aging treatment of Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si alloy, the peak aging time is shortened by 2 h, and the conductivity is increased by 2.1% IACS. The precipitated phases of the sample preaged for 15 min are mainly spherical face-centered cubic Cr phase, whereas the precipitated phases of the sample preaged for 60 min are spherical and coffee bean-like body-centered cubic Cr phase. The calculation of the yield strength contribution reveals that precipitation strengthening is the main strengthening mechanism of the Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si alloy under two-stage aging.

Key words: Cu-Cr-Zr alloy; two-stage aging; microstructure; mechanical properties

收稿日期: 2025-12-25

基金项目: 国家自然科学基金(U23A20611, 52501041); 中央高校基本科研业务费(DUT25GF301); 宁波市重点研发计划暨“揭榜挂帅”(2023Z100)

作者简介: 麦业, 1999 年生, 硕士生. 研究方向为 Cu-Cr-Zr 合金的热处理工艺. Email: 18042662833@163.com

通信作者: 接金川, 1981 年生, 博士, 教授, 博导. 研究方向为多物理场作用下合金凝固组织控制、高性能铜合金制备技术和高品质金属基复合材料制备技术. Email: jiejc@dlut.edu.cn

引用格式: 麦业, 彭博, 陶美悦, 田果, 姜岩, 蒋娜, 接金川, 李廷举. Cu-Cr-Zr-Si 双级时效析出相形成机制及性能研究[J]. 铸造技术, 2026, 47(9): 978-986.

MAI Y, PENG B, TAO M Y, TIAN G, JIANG Y, JIANG N, JIE J C, LI T J. Study on the formation mechanism and properties of Cu-Cr-Zr-Si two-stage aging precipitates[J]. Foundry Technology, 2026, 47(9): 978-986.

在沉淀强化型铜合金中,Cu-Cr-Zr 系合金因具有高强度、高导电性和良好的抗软化性常用于引线框架、热交换器和核反应堆部件等^[1-3]。随着这些领域的发展,对 Cu-Cr-Zr 的强度和导电性提出了更高的要求。为进一步提高 Cu-Cr-Zr 合金的强度和导电性,研究者们通常采用微合金化和工艺优化等方法来优化 Cu-Cr-Zr 合金的组织结构,进而提高Cu-Cr-Zr 合金的综合性能。

Yang 等^[4]研究了 Mg 元素对 Cu-1.0Cr-0.25Zr 合金的影响,发现 Mg 可使二次枝晶臂间距减小并细化组织,进而使合金获得更为细小的晶粒,提高细晶强化效果。Kuang 等^[5]发现 Hf 可以激发多滑移进而促进产生更多的位错,提高加工硬化率,而多滑移的激发还会抑制位错向晶界的移动,防止不均匀变形,能在提高强度的同时提升塑性。Wang 等^[6]在 Cu-Cr-Zr 合金中添加 Si 元素,制备出的 Cu-1.1Cr-0.2Zr-0.05Si 合金抗拉强度为 646.76 MPa,电导率为 71.58%IACS,相较于同等工艺下的 Cu-1.1Cr-0.2Zr 合金抗拉强度提高了 11.9%,电导率降低了 4%。其强度提高的原因是 Si 元素的添加可以细化形变亚结构,在形变过程中产生更多的孪晶,使时效过程中析出物更加弥散细小。

除微合金化外,多级变形时效工艺也可以改善 Cu-Cr-Zr 合金的综合性能。Lai 等^[7]对 Cu-0.4Cr-0.2Zr 采用了多级形变热处理工艺,获得了 617 MPa 的抗拉强度、5.9%的均匀伸长率和 80.2%IACS 的电导率。其强度较高的原因是预轧制和预时效产生了致密分散的剪切带,剪切带内有大量的位错和超细晶粒。Li 等^[8]采用三级形变热处理工艺制备了 Cu-0.67Cr-0.27Zr-0.12Ni-0.03Si-0.04Ti 合金,相较于单级变形时效下,屈服强度提高了 122 MPa,抗拉强度提高了 117 MPa,电导率下降了 6.3%IACS。其屈服强度的提高主要归因于细晶强化和沉淀强化。Wang 等^[9]在冷轧变形之前进行欠时效处理,引入了与基体共格的细小沉淀相,在后续冷轧时,这些细小的共格沉淀相不仅阻碍了位错运动,还作为位错源,促进位错大量增殖,提高了位错强化效果。Jiao 等^[10]引入了预时效和多阶段轧制工艺,在 Cu-Cr-Zr-Ni-Si 合金中预先析出 Cr 相,使得在后续的轧制过程中产生了高密度位错,提高了位错强化效果,且预时效工艺获得了更细的 Cr 析出相,提供了更多的沉淀硬化。Li 等^[11]通过两步低温轧制和时效工艺,在基体中引入了纳米级变形带、变形孪晶和纳米级沉淀物,实现了 648 MPa 抗拉强度和 79.80%IACS 的综合性能。Cheng 等^[12]采用双级变形时效工艺制备了 Cu-0.6Cr-

0.15Zr-0.05Mg-0.02Si 合金,相较于单级变形时效处理下,硬度提高了 6%~9%。

目前,关于双级时效对 Cu-Cr-Zr-Si 合金组织和性能影响的研究较少。本研究通过在 Cu-Cr-Zr-Si 合金的制备过程中引入中温短时预时效,制备出具有较高强度、高电导率和良好塑性的 Cu-Cr-Zr-Si 合金。系统研究经过不同时段的中温预时效处理后合金微观组织演变和性能变化,并对屈服强度贡献机制进行计算。本工作的双级时效和变形工艺为高强高导 Cu-Cr-Zr-Si 合金的制备提供了一种新思路。

1 实验材料与方法

1.1 实验原材料及制备流程

实验原材料为纯度 99.9%(质量分数,下同)的电解铜板、块状 Cr、Zr 颗粒和块状 Si,采用通有氩气的真空感应熔炼炉制备出名义成分为 Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si 的铸锭,实际成分见表 1。在熔炼过程中,将电解铜、块状 Cr 和块状 Si 放入氮化硼坩埚中加热至 1370℃,约 20 min 后原料完全熔化,降温至 1250℃后加入用铜箔包裹的 Zr 颗粒,保温 2~3 min 后,将熔体缓慢浇铸到钢模中,待其冷却至室温后取出。使用电火花线切割将铸锭切为 15 mm×30 mm×60 mm 的块状样品。样品后续处理过程如图 1 所示,将 980℃固溶 4 h 的样品进行变形量为 50%的一次轧制和 80%的二次轧制,在两次轧制前后分别引入不同时间的预时效以及二次时效。样品时效参数见表 2。

表1 Cu-Cr-Zr-Si合金实际成分
Tab.1 Actual composition of Cu-Cr-Zr-Si alloy
(mass fraction/%)

Alloy	Cu	Cr	Zr	Si
Cu-Cr-Zr-Si	Bal.	0.81	0.11	0.05

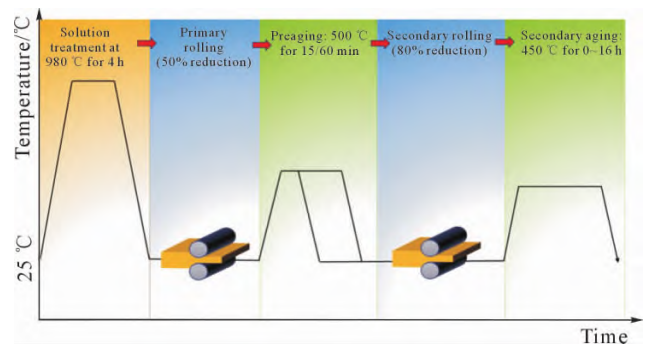


图 1 Cu-Cr-Zr-Si 合金热处理工艺示意图
Fig.1 Heat treatment process for Cu-Cr-Zr-Si alloys

1.2 性能测试及组织表征

采用 SMP350 型手持式涡流仪测试样品的电导率,每个样品测试五次并取平均值。使用 MH-50 型维氏硬度计测试样品硬度,试验载荷为 300 g,加载

表 2 样品时效参数
Tab.2 Aging parameters of samples

Sample	Parameter
S1	Preaging 15 min+aging 15 min
S2	Preaging 15 min+aging 2 h
S3	Preaging 15 min+aging 8 h
S4	Preaging 60 min+aging 15 min
S5	Preaging 60 min+aging 1 h
S6	Preaging 60 min+aging 8 h

时间为 15 s, 每个样品至少测试 5 次, 取平均值。电导率和硬度试样尺寸为 15 mm×15 mm×1.5 mm。采用 Suns-UTM5105 试验机进行室温拉伸试验, 拉伸速率为 0.6 mm/min, 每组试样重复测试 3 次。

将样品进行机械抛光后, 采用型号为 Leica EM TIC 3X 的氩离子抛光仪进一步抛光, 随后使用配备有电子背散射衍射 (EBSD) 探测器的 Zeiss SUPER 55 型扫描电子显微镜对样品进行晶粒度分析。在型号为 SmartLab 9 kW 的高功率 X 射线衍射仪进行 X 射线衍射分析 (XRD), 扫描角度范围为 40°~100°, 扫描速度为 5(°)/min。使用 MDI Jade 6.0 软件对 XRD 数据进行分析。透射样品的制备过程为: 将样品打磨至 60 μm 后, 使用冲孔器冲出尺寸为 φ3 mm 的圆片, 将圆片置于浓度为 30% HNO₃+70% CH₃OH 的混合溶液中进行电解双喷, 然后采用型号为 Leica EM RES102 的离子减薄仪进行减薄。最后, 采用 JEM-2100F 型透射电镜 (TEM) 在 200 kV 加速电压下对样品纳米析出相的形貌进行观察。

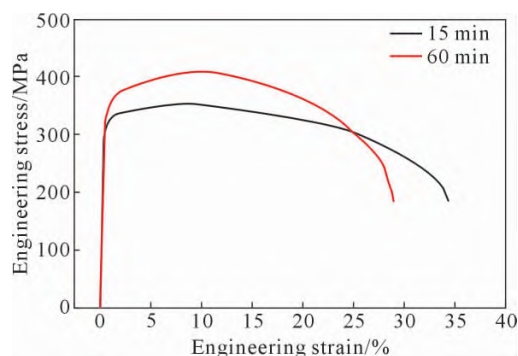


图 2 Cu-Cr-Zr-Si 合金经不同时长预时效处理后的工程应力-应变曲线

Fig.2 Engineering stress-strain curves of Cu-Cr-Zr-Si alloys after preaging for different durations

2 实验结果及讨论

2.1 预时效对性能和析出行为的影响

图 2 为不同预时效处理后试样的应力-应变曲线。可以看出, 预时效 60 min 样品的强度显著高于预时效 15 min 样品, 但塑性较低。这是由于随时效时间延长, 溶质原子快速析出, 大量析出相对位错的钉扎作用较强, 形成了较高的沉淀强化。而随着时效时间延长, 析出相逐渐粗化, 阻碍位错运动而导致大量位错塞积, 诱发了样品提前断裂失效, 塑性下降。

图 3 为固溶+轧制 50%+ 预时效处理后样品的微观组织。可以明显观察到, 经过不同时长预时效处理后, 基体内均存在一些较为粗大的初生相, 这些初生相是在铸造过程中产生的, 经过 4 h 的固溶后仍

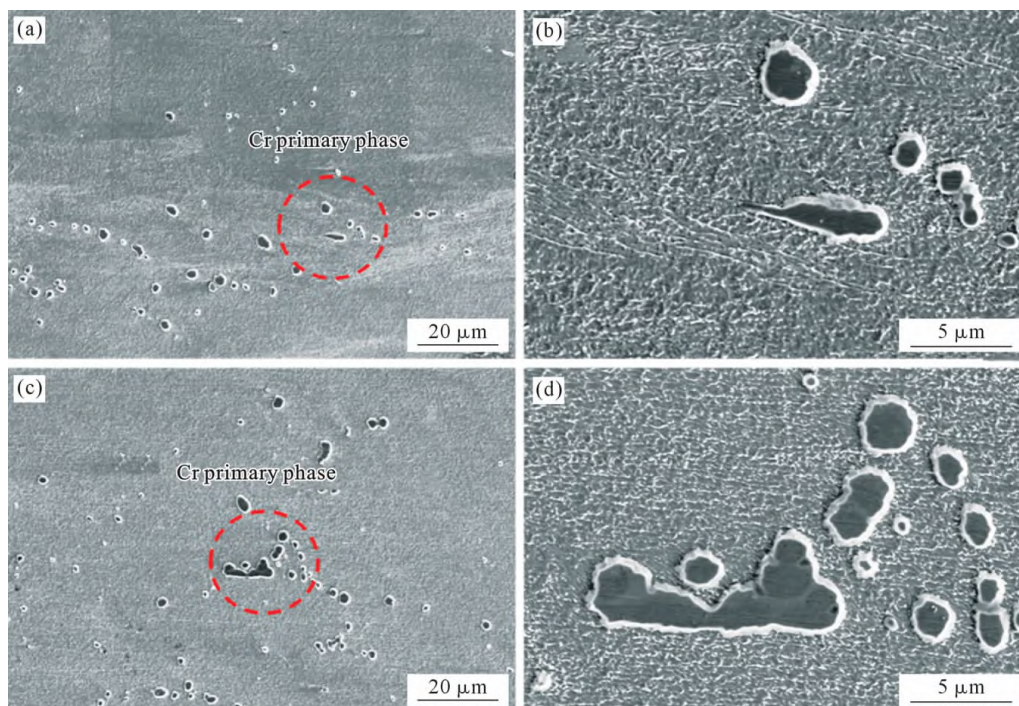


图 3 预时效后样品的 SEM 图: (a, b) 预时效 15 min; (c, d) 预时效 60 min

Fig.3 SEM images of the samples after preaging: (a, b) preaging for 15 min; (c, d) preaging for 60 min

然没有完全固溶进基体中。在 50%变形量下,仅有少数沉淀物发生了变形,其余为球形。随着预时效时间由 15 min 延长至 60 min,初生相发生了小幅度的粗化。

图 4 为不同预时效处理后 Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si 合金的 TEM 明场像、高分辨透射电镜(HRTEM)明场像和选区电子衍射(SAED)图谱。由图 4a 可以看出,合金经过 500 °C-15 min 的中温短时预时效后,样品中出现了弥散分布的团聚物。据报道,Cr 析出相的析出次序为:Cr 过饱和固溶体→G.P 区(FCC 富 Cr 相)→FCC Cr 相→有序 FCC Cr 相→BCC Cr 相^[13]。因此在时效初期,这种团聚物为 G.P 区,这些弥散分布的 G.P 区可能会为后续二次时效产生的 Cr 析出相提供形核位置。而随着预时效时间增加到 60 min 时,析出相开始明显粗化呈球状,另有部分析出相表现为咖啡豆状,见图 4d。而在图 4f 的 SAED 图谱中可观察到 BCC Cr 相的衍射斑点,这表明基体中出现了 BCC Cr 相。

2.2 二次时效后样品的显微组织和性能

图 5 为 Cu-Cr-Zr-Si 合金随二次时效时间的硬度和电导率变化。预时效 15 min 的样品在时效初期

硬度较低,当时效时间增加到 2 h,其硬度迅速上升至最高,为 201.7 HV。随着时效时间继续增加,其硬度开始逐渐下降,说明其峰时效时间为 2 h。在电导率方面,二次时效初期,电导率迅速上升,随后电导率增长缓慢,在峰时效下电导率为 78.1%IACS。Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si 在单级时效处理下,其峰时效时间为 4 h^[14],硬度与 S4 样品接近,电导率为 76%IACS,说明 500 °C 下 15 min 短时预时效可在不影响硬度的前提下,较大幅度的缩短 Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si 合金达到峰时效的时间,且电导率提高了 2.1%IACS。而对于预时效 60 min 的样品,在二次时效时,其硬度增长缓慢,并且在时效时间仅为 1 h 时便达到了峰时效,其硬度仅为 194.6 HV,继续延长时效时间,其硬度显著下降。说明增加预时效时间至 60 min 时,Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si 合金达到峰时效的时间进一步缩短,但是其力学性能有所下降。预时效 60 min 的样品电导率比 15 min 的样品略高,随二次时效时间的变化趋势与预时效 15 min 相近。

图 6 为经过二次时效后不同样品的 XRD 图谱。可以看出,除了 α -Cu 的衍射峰以外,没有识别出其他相的衍射峰,这可能是由于 Cr、Zr 和 Si 的含

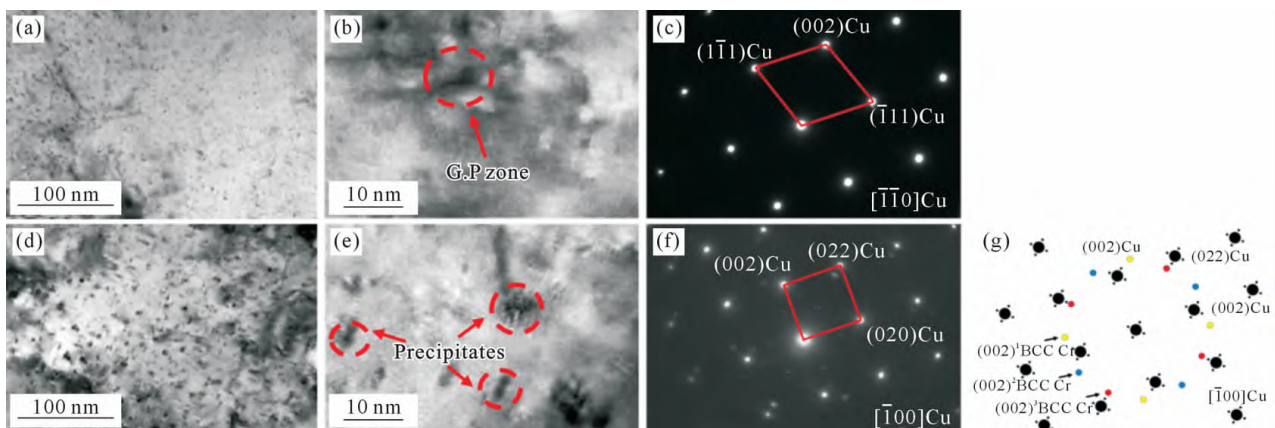


图 4 Cu-Cr-Zr-Si 合金经不同预时效时间处理后的 TEM 明场像、HRTEM 明场像和 SAED 图谱:(a~c) 15 min;(d~g) 60 min

Fig.4 TEM bright field image, HRTEM bright field image and SAED patterns of Cu-Cr-Zr-Si alloy after different preaging times: (a~c) 15 min; (d~g) 60 min

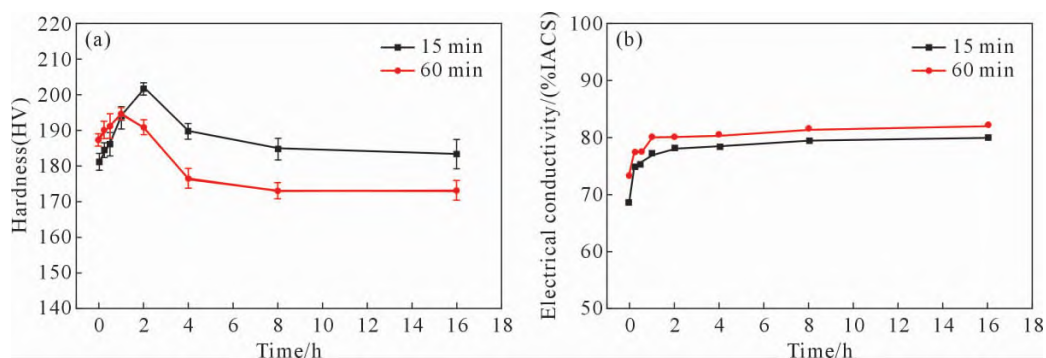


图 5 不同预时效时长下合金随二次时效时间的硬度和电导率变化:(a) 硬度;(b) 电导率

Fig.5 Changes in the hardness and electrical conductivity of the alloy with respect to the secondary aging time under different preaging conditions: (a) hardness; (b) electrical conductivity

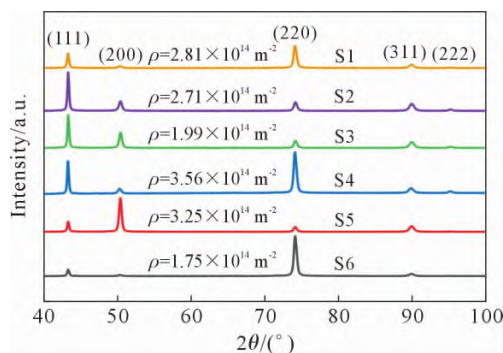


图6 不同热处理条件下 Cu-Cr-Zr-Si 的 XRD 谱
Fig.6 XRD patterns of Cu-Cr-Zr-Si under different heat treatment conditions

量较低,低于 X 射线衍射仪的最小检测值,导致无法识别出其他相。使用 Hall Williamson 法估算 Cu-Cr-Zr-Si 合金试样的微应变^[15]:

$$\beta \cos \theta = \frac{K \lambda_0}{D} + 4 \varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

式中, β 为半峰高的宽度; θ 为布拉格角; K 为常数(0.9); λ_0 为 Cu 的波长(0.154 05 nm); D 为晶粒尺寸; ε 为试样的微应变。对 $\beta \cos \theta$ 与 $4 \sin \theta$ 进行线性拟合即可求得 ε 值。位错密度 ρ 可由下式^[16-17]计算:

$$\rho = 16.1 \frac{\varepsilon^2}{b^2} \quad (2)$$

式中, b 为铜的伯氏矢量,数值为 0.256 nm。计算后得到的位错密度 ρ 见图 6。

图 7 为不同时效条件下 Cu-Cr-Zr-Si 的应力应变曲线。可以看到随着二次时效的增加,合金的强度先增加后降低,这与图 5 中的硬度变化一致。而预

时效 15 min 的样品伸长率高于预时效 60 min 的样品,这可能是由于在预时效 15 min 下基体中形成了弥散分布的 G.P 区,使得在二次时效下产生的析出相更为均匀细小,因此预时效 15 min 的样品塑性较好。

图 8 为预时效 15 min 的样品在不同二次时效时间下的 TEM 明场像、HRTEM 明场像和 SAED 图谱。从图中可以看出在时效时间从 15 min 增加到 8 h 的过程中,其析出相尺寸逐渐增大,由 TEM 明场像和 HRTEM 明场像可以看出其析出相形态主要为球状。而在时效 15 min 时,SAED 图谱中也只能观察到 Cu 的衍射斑点,说明此时基体中形成 G.P 区,未产生 Cr 析出相。当时效时间增加至 2 h 时,SAED 图谱中可以观察到 FCC Cr 相的衍射斑点,说明此时出现了 FCC Cr 相。该析出相较为细小,平均尺寸约为 3.25 nm。对于预时效 60 min 的样品,从图 9 可以看出在时效时间为 15 min、1 和 8 h 时,SAED 图谱中均可观察到 BCC Cr 的衍射斑点,说明基体中出现了 BCC Cr 析出相,其形态为球状和咖啡豆状。析出相相较于预时效 15 min 样品产生了一定的粗化,尤其是当时效时间增加至 8 h 时,析出相发生明显长大,析出相平均尺寸达到约 4.64 nm。

图 10 为 Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si 在二次时效处理后的反极图和晶粒尺寸分布图。可以看到,晶粒沿冷轧方向拉长,形成纤维状结构,一些在轧制过程中破碎的细小晶粒分布在这些纤维结构之间。从晶粒尺寸分布图中可看出,预时效 60 min 样品平均晶粒尺寸普遍大于预时效 15 min 样品,且随着二次时效

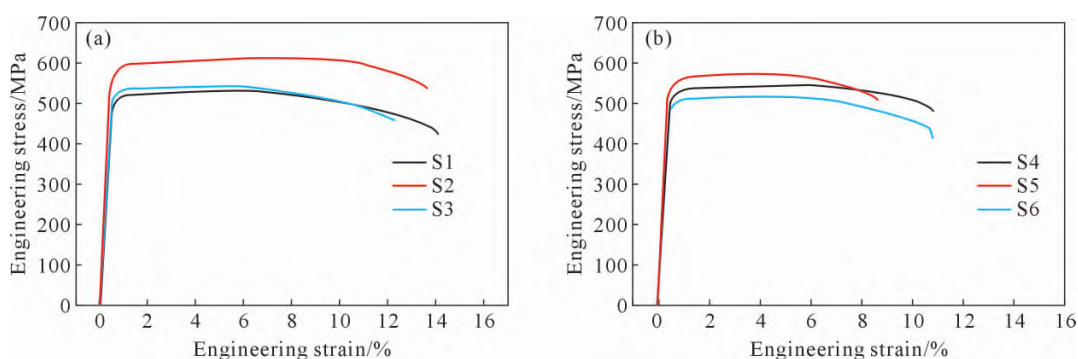


图7 不同条件下 Cu-Cr-Zr-Si 的应力-应变曲线:(a) 预时效 15 min;(b) 预时效 60 min
Fig.7 Stress-strain curves of Cu-Cr-Zr-Si under different conditions: (a) preaged for 15 min; (b) preaged for 60 min

表3 不同样品的力学性能和电导率

Tab.3 Mechanical properties and electrical conductivity of different samples

Sample	Hardness(HV)	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	Elongation/%	Conductivity/(%IACS)
S1	184.5±2.0	512.6±24.5	536.0±20.8	15.0±0.67	75.0±0.07
S2	201.7±1.6	582.7±8.4	613.3±7.1	14.2±1.36	78.1±0.11
S3	185.0±3.1	530.3±16.0	556.2±21.2	14.1±1.29	79.4±0.32
S4	189.9±2.6	531.7±15.6	555.6±20.0	11.7±0.64	77.5±0.05
S5	194.6±1.7	552.5±10.3	572.6±7.5	11.0±0.93	80.1±0.17
S6	173.1±2.4	495.3±16.7	514.6±17.2	12.1±0.44	81.5±0.14

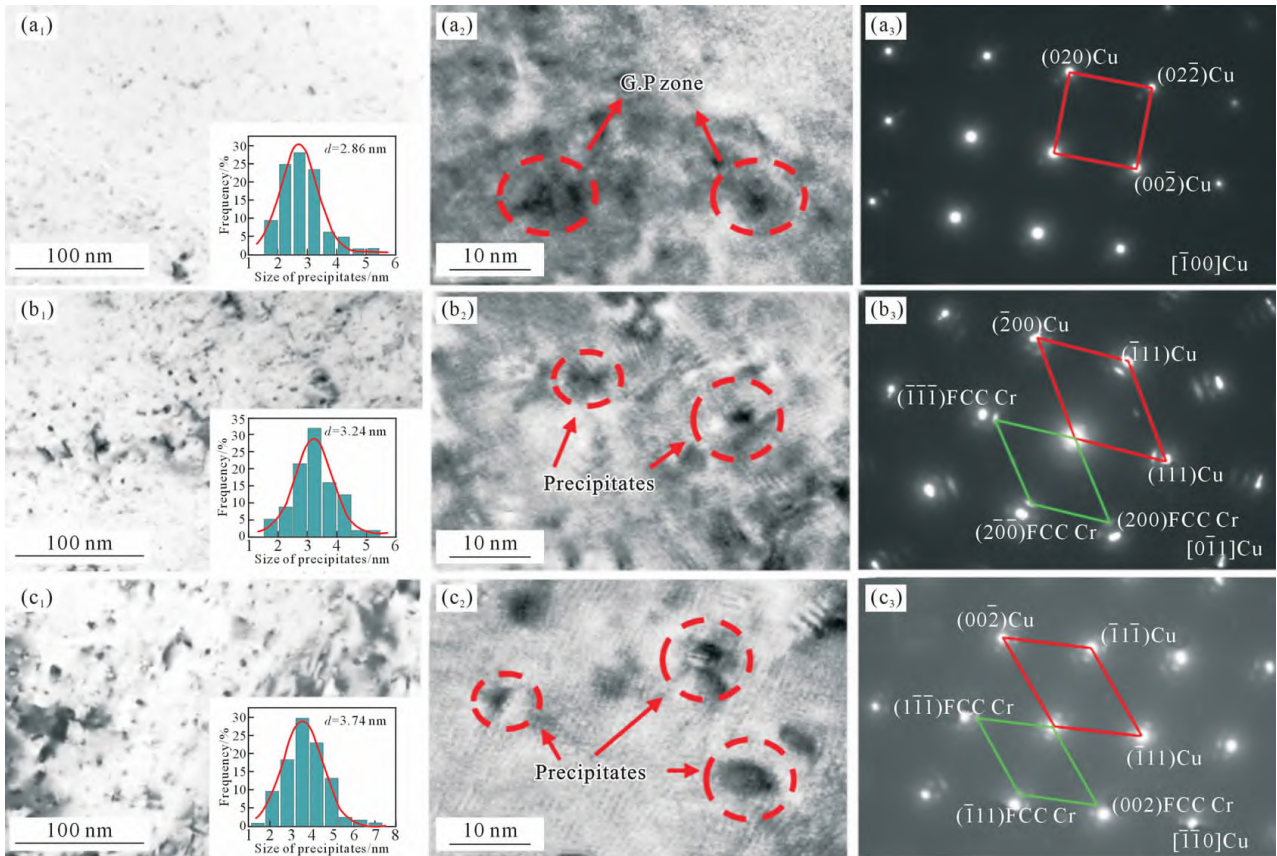


图 8 S1,S2,S3 样品在不同二次时效时间下的 TEM 明场像、HRTEM 明场像和 SAED 图谱:(a₁~a₃) S1; (b₁~b₃) S2; (c₁~c₃) S3
Fig.8 TEM bright field images, HRTEM bright field images and SAED patterns of S1, S2, and S3 samples at different secondary aging times: (a₁~a₃) S1; (b₁~b₃) S2; (c₁~c₃) S3

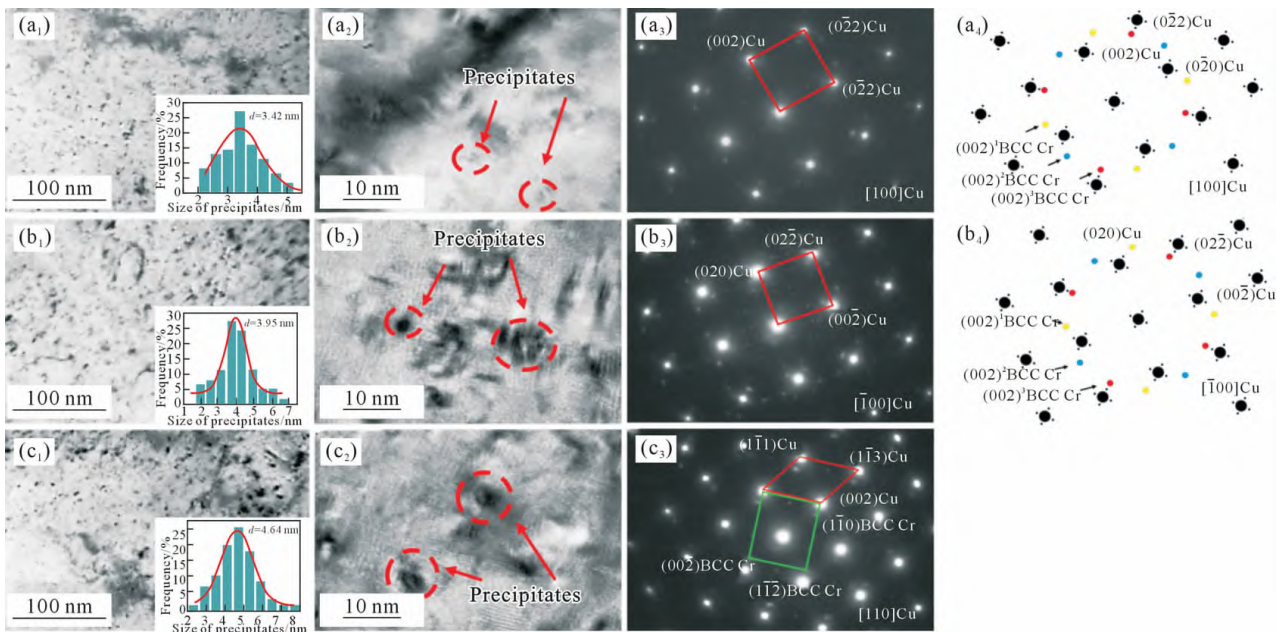


图 9 S4,S5,S6 样品在不同二次时效时间下的 TEM 明场像、HRTEM 明场像和 SAED 图谱:(a₁~a₄) S4; (b₁~b₄) S5; (c₁~c₃) S6
Fig.9 TEM bright field images, HRTEM bright field images and SAED patterns of S4, S5, and S6 samples at different secondary aging times: (a₁~a₄) S4; (b₁~b₄) S5; (c₁~c₃) S6

时间增加,预时效 15 和 60 min 样品都存在一定的晶粒长大现象。这是由于随着时效时间增加,合金中的析出相发生了粗化,对晶界的钉扎作用减弱,晶界发生迁移进而导致晶粒长大。图 11 为不同工艺下试样的相邻晶界取向差分布图,从图中可以看

出不同工艺下的样品都以小角度晶界为主,随着二次时效时间增加,预时效 15 和 60 min 样品的大角度晶界比例都有所增加,且预时效 15 min 样品的大角度晶界比例明显低于预时效 60 min 样品。这是由于时效时间增加,合金中发生了回复和再结晶,部分

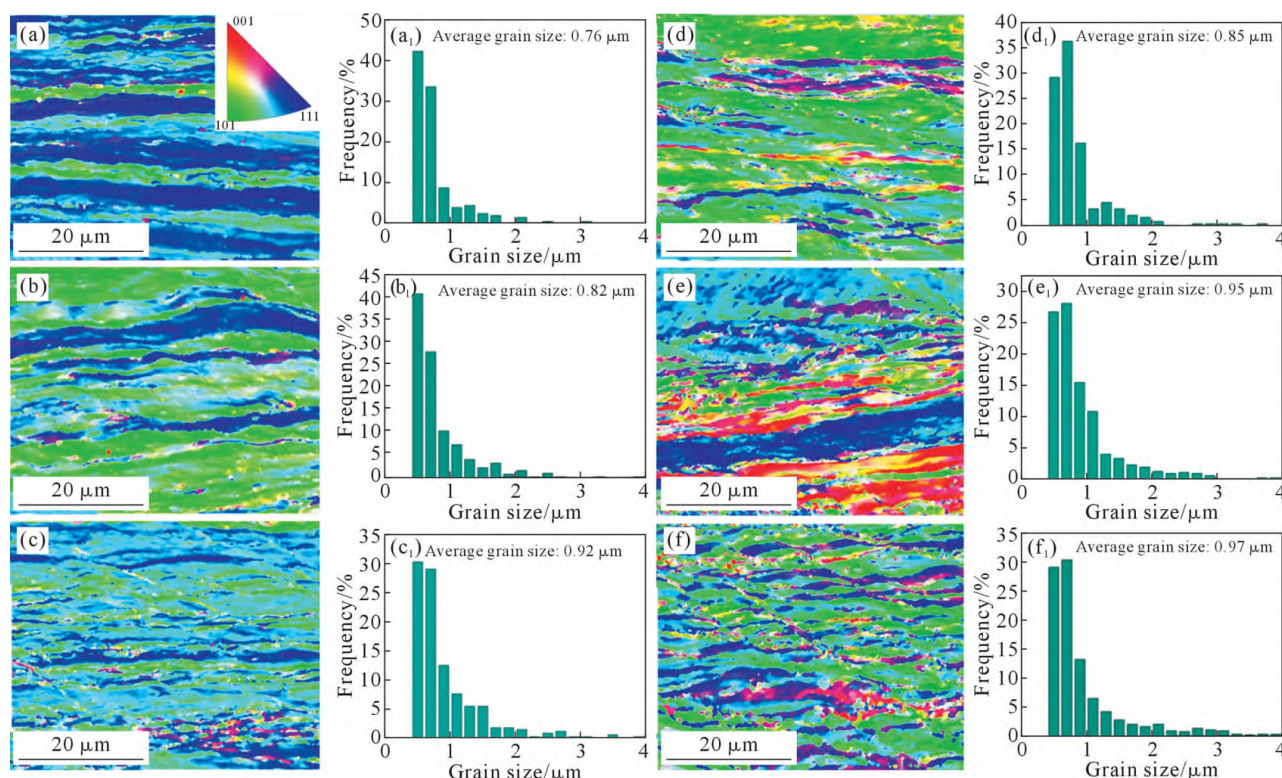


图 10 不同工艺下试样的反极图和晶粒尺寸分布:(a, a₁) S1; (b, b₁) S2; (c, c₁) S3; (d, d₁) S4; (e, e₁) S5; (f, f₁) S6

Fig.10 The reverse pole diagram and grain size distribution diagram of the samples under different processes: (a, a₁) S1; (b, b₁) S2;

(c, c₁) S3; (d, d₁) S4; (e, e₁) S5; (f, f₁) S6

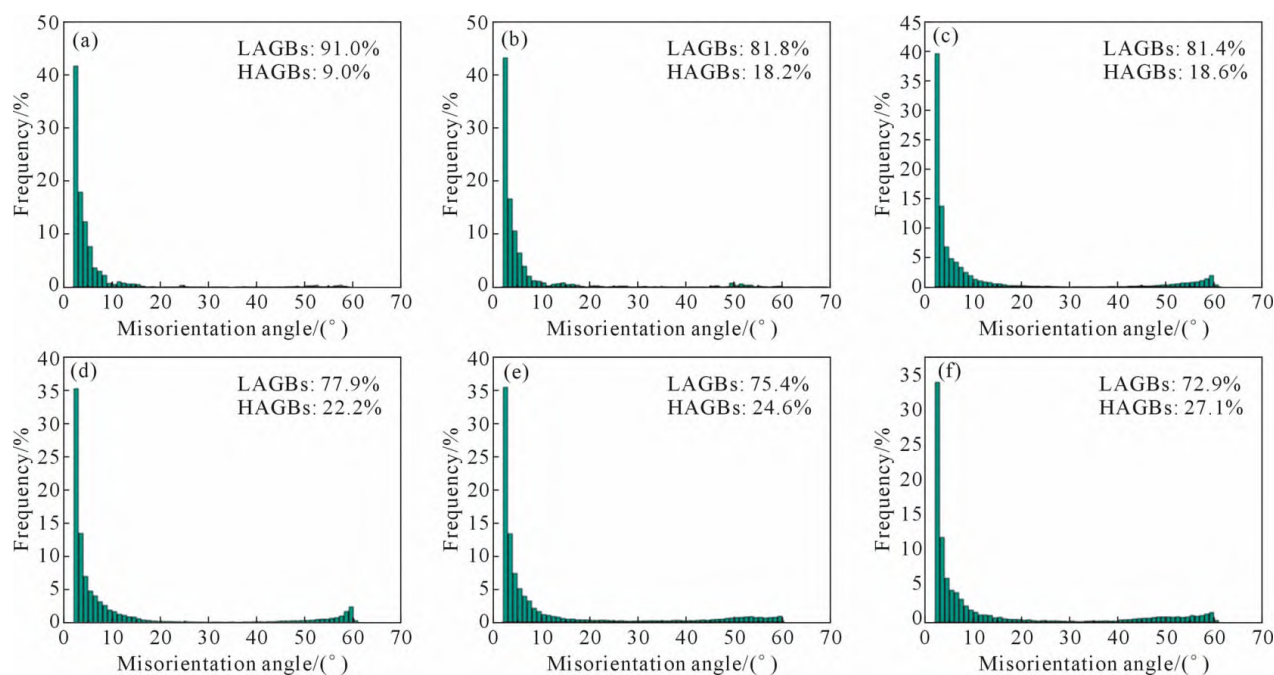


图 11 不同工艺下试样的相邻晶界取向差分布图:(a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4; (e) S5; (f) S6

Fig.11 Distribution of adjacent grain boundary orientation differences of samples under different processes: (a) S1; (b) S2; (c) S3;

(d) S4; (e) S5; (f) S6

拉长的变形晶粒转变成了新的等轴晶粒,这些新晶粒与周围的变形晶粒取向差很大。因此随着时效时间增加,大角度晶界比例增大。

2.3 强化机制分析

Cu-Cr-Zr-Si 合金的屈服强度的提升主要来源于晶界强化($\Delta\sigma_{GB}$)、固溶强化($\Delta\sigma_{SS}$)、位错强化($\Delta\sigma_d$)

和析出强化($\Delta\sigma_p$)。因此,本研究中 Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si 合金的屈服强度可近似表示为:

$$\sigma_{cal} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{GB} + \Delta\sigma_{SS} + \Delta\sigma_d + \Delta\sigma_p \quad (3)$$

式中, σ_0 为铜的晶格摩擦应力(20 MPa)^[18];由晶粒细化导致的屈服强度的提升 $\Delta\sigma_{GB}$ 可由 Hall-Petch^[19] 表示:

$$\Delta\sigma_{GB}=K^{HP}D^{-1/2} \quad (4)$$

式中, K^{HP} 为常数($0.14/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$); D 为晶粒的平均直径。由固溶强化引起的屈服强度的提升 $\Delta\sigma_{ss}$ 可表示为^[20]:

$$\Delta\sigma_{ss}=\frac{MG}{700}b\varepsilon_s^{2/3}c^{1/2} \quad (5)$$

式中, M 为泰勒因子(3.06); G 为铜的剪切模量(45.5 GPa); b 为铜的柏式矢量(0.256 nm); ε_s 是溶质附近晶格畸变引起的失配应变; c 是基体中溶质原子的浓度。有研究表明^[21],固溶强化对 Cu-Cr-Zr 合金的屈服强度贡献仅为 414 Pa,在时效过程中大部分溶质原子从基体中析出,因此固溶强化对屈服强度的提升可以忽略不计。位错强化对合金屈服强度的贡献 $\Delta\sigma_d$ 可表示为^[22]:

$$\Delta\sigma_d=MG\alpha b\rho^{1/2} \quad (6)$$

式中, α 为常数(0.2); ρ 为位错密度,已在图 6 中给出。由于 Cr 析出相通常非常坚硬,位错很难切穿这些析出相,因此使用奥罗万机制来计算析出强化 $\Delta\sigma_p$ 。根据奥罗万机制,位错绕过析出相机制导致屈服强度的提升 $\Delta\sigma_p$ 可表示为^[23]:

$$\Delta\sigma_p=\frac{0.81MGb}{2\pi(1-\nu)^{1/2}}\cdot\frac{\ln(d_p/b)}{\lambda-d_p} \quad (7)$$

式中, ν 为泊松比(0.33)^[24]; d_p 为析出相的平均直径; λ 代表析出相之间的间距,与沉淀物的平均尺寸和体积分数有关,可表示为^[25]。

$$\lambda=\frac{d_p}{2}\sqrt{\frac{3\pi}{2f_v}} \quad (8)$$

式中, f_v 为析出相的体积分数。各强化机制对屈服强度贡献的计算结果见表 5。从表 5 可以看出,析出强化对双级时效下 Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si 合金屈服强度的贡献最大,且在二次时效初期,预时效 15 min 样品相较于预时效 60 min 的样品析出强化的贡献更大,而位错强化的贡献更小,这是因为预时效 15 min 下基体产生了 G.P 区,促进析出进而提高了析出强化效果。而样品经过预时效 60 min 后在二次轧制时对位错的钉扎作用更强,因此位错强化的贡

表 4 屈服强度计算相关参数

Tab.4 Related parameters of the yield strength calculation

Sample	Dislocation density, $\rho/(10^{14}\text{ m}^{-2})$	Grain size, $D/\mu\text{m}$	Precipitate size, d_p/nm	Precipitate volume fraction, $f_v/\%$
S1	2.81	0.76	2.86	0.28
S2	2.71	0.82	3.24	0.45
S3	1.99	0.92	3.74	0.47
S4	3.53	0.85	3.42	0.37
S5	3.25	0.95	3.95	0.48
S6	1.65	0.97	4.64	0.52

表 5 屈服强度的计算结果

Tab.5 Calculation results of the yield strength of the samples

Sample	σ_{GB}/MPa	σ_d/MPa	σ_p/MPa	σ_{ss}/MPa	σ_{cp}/MPa
S1	160.6	119.4	242.8	542.8	512.6
S2	154.6	117.4	289.7	581.7	582.7
S3	146.0	100.6	271.4	538.0	530.3
S4	151.9	133.9	252.6	558.4	531.7
S5	143.6	128.5	269.1	561.2	552.5
S6	142.1	91.6	249.4	503.1	495.3

献相较于预时效 15 min 样品更大,这与前文所分析的相一致。

3 结论

(1)经 500 °C-15 min 预时效处理后,相较于单级时效处理的 Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si 合金,其峰时效时间缩短了 2 h,且电导率提高了 2.1%IACS。

(2)预时效时间为 15 min 时,基体中出现 G.P 区;在二次时效至 2 h 时,出现面心立方 Cr 相,析出相形态为球状,当二次时效至 8 h 时,析出相仍然以球状为主。预时效时间为 60 min 时,基体中出现球状和咖啡豆状的体心立方 Cr 相;在二次时效下析出相形态仍然为球状和咖啡豆状,且随着时效时间增加,析出相明显粗化。

(3)Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si 合金经轧制 50%+500 °C 预时效 15 min+ 轧制 80%+450 °C 时效 2 h 工艺处理后,综合性能优良,硬度、屈服强度、抗拉强度和伸长率分别为 201.7 HV、582.7 MPa、613.3 MPa 和 14.2%,电导率为 78.1%IACS。屈服强度贡献计算表明,析出强化是其主要强化机制。

参考文献:

- [1] FU H D, XU S, LI W, XIE J X, ZHAO H B, PAN Z J. Effect of rolling and aging processes on microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 700: 107-115.
- [2] HATAKEYAMA M, TOYAMA T, YANG J, NAGAI Y, HASEGAWA M, OHKUBO T, ELDRUP M, SINGH B N. 3D-AP and positron annihilation study of precipitation behavior in Cu-Cr-Zr alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 386-388: 852-855.
- [3] PANG Y, XIA C D, WANG M P, LI Z, XIAO Z, WEI H G, SHENG X F, JIA Y L, CHEN C. Effects of Zr and (Ni, Si) additions on properties and microstructure of Cu-Cr alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 582: 786-792.
- [4] 杨晓红,王澄德,邹军涛,肖鹏,梁淑华. Mg 的添加及冷却方式对 Cu-Cr-Zr 合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(2): 342-352.

YANG X H, WANG C D, ZOU J T, XIAO P, LIANG S H. Effects of Mg addition and cooling methods on microstructure and

- properties of Cu-Cr-Zr alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(2): 342-352.
- [5] KUANG G, MIAO K S, LI X W, WU H, LIU C L, LI R G, FAN G H. In-situ observation of microstructure and orientation evolution of the Cu-Cr-Zr-Hf alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2023, 865: 144642.
- [6] WANG W W J, ZHANG Y H, YANG H T, SU L S, WANG C, TONG C Q, ZHOU J H, CHEN J F, WANG B S. Effects of Si addition on properties and microstructure of CuCrZr alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 906: 164277.
- [7] LAI Z M, PENG K Z, GAO B B, MAI Y J, JIE X H. Achieving high strength and high electrical conductivity in Cu-Cr-Zr alloy by modifying shear banding during rolling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 958: 170402.
- [8] LI J Z, DING H, LI B M, WANG L. Microstructure evolution and properties of a Cu-Cr-Zr alloy with high strength and high conductivity[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 819: 141464.
- [9] WANG Y D, WU L H, XUE P, ZHANG H, NI D R, MA Z Y. Improved strength with good conductivity in Cu-Cr-Zr alloys: Determinant effect of under-aging treatment before rolling and aging[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 848: 143395.
- [10] JIAO X Y, ZHANG Z H, DING H. Pre-aging combined with multi-stage rolling processing: Enhancing precipitate-dislocation interaction for strengthening of Cu-Cr-Zr-Ni-Si alloy[J]. Materials & Design, 2025, 256: 114365.
- [11] LI R G, GUO E Y, CHEN Z N, KANG H J, WANG W, ZOU C L, LI T J, WANG T M. Optimization of the balance between high strength and high electrical conductivity in CuCrZr alloys through two-step cryorolling and aging[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 771: 1044-1051.
- [12] CHENG J Y, YU F X, AO X W. Effect of two-step deforming and aging process on the properties and microstructure of Cu-Cr-Zr-Mg-Si alloy[J]. Advanced Materials Research, 2011, 189-193: 70-74.
- [13] PENG L J, XIE H F, HUANG G J, XU G L, YIN X Q, FENG X, MI X J, YANG Z. The phase transformation and strengthening of a Cu-0.71 wt% Cr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 708: 1096-1102.
- [14] QU J P, ZHANG W S, YUE S P, LIU Q, GUO Z K, DONG B W, JIE J C, CAO Z Q, FU Y, LI T J. Strengthening and high-temperature softening resistance of low Si-added Cu-Cr-Zr alloy for fusion reactor application[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 861: 144328.
- [15] ZHAO Z L, XIAO Z, LI Z, QIU W T, JIANG H Y, LEI Q, LIU Z R, JIANG Y B, ZHANG S J. Microstructure and properties of a Cu-Ni-Si-Co-Cr alloy with high strength and high conductivity[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 759: 396-403.
- [16] DINI G, UEJI R, NAJAFIZADEH A, MONIR-VAGHEFI S M. Flow stress analysis of TWIP steel via the XRD measurement of dislocation density[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(10-11): 2759-2763.
- [17] ZHANG Y, TAO N R, LU K. Mechanical properties and rolling behaviors of nano-grained copper with embedded nano-twin bundles [J]. Acta Materialia, 2008, 56(11): 2429-2440.
- [18] PENG H C, XIE W B, CHEN H M, WANG H, YANG B. Effect of micro-alloying element Ti on mechanical properties of Cu-Cr alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 852: 157004.
- [19] MA M Z, XIAO Z, MENG X P, LI Z, GONG S, DAI J, JIANG H Y, JIANG Y B, LEI Q, WEI H G. Effects of trace calcium and strontium on microstructure and properties of Cu-Cr alloys [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 112: 11-23.
- [20] CHU Z Q, PAN X H, WEI W, WEI K X, ALEXANDROV I V, AN X L, WANG D D, LIU X K. High strength and electrical conductivity of nanostructured Cu-1Cr-0.1Zr alloy processed by multi-stage deformation and aging[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 29: 2051-2060.
- [21] LI J Z, DING H, LI B M. Study on the variation of properties of Cu-Cr-Zr alloy by different rolling and aging sequence[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 802: 140413.
- [22] HAO Z F, XIE G L, LIU X H, TAN Q, WANG R. The precipitation behaviours and strengthening mechanism of a Cu-0.4 wt% Sc alloy [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 98: 1-13.
- [23] MABUCHI M, HIGASHI K. Strengthening mechanisms of Mg-Si alloys[J]. Acta Materialia, 1996, 44(11): 4611-4618.
- [24] SUN X L, JIE J C, WANG P F, QIN B L, MA X D, WANG T M, LI T J. Effects of Co and Si additions and cryogenic rolling on structure and properties of Cu-Cr alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 740: 165-173.
- [25] LIU F X, XIE G L, WANG S J, YANG J, CHEN C G, LIU X H. Excellent combination of mechanical properties and electrical conductivity obtained by minute addition of alloying elements and nanometer scaled Al_2O_3 in copper alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2023, 867: 144689.

(责任编辑:杨浩雪)