

摘要

本文在研究Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金的铸态组织和析出相形貌、尺寸及其与基体之间的位相关系的基础上,通过冷拉拔变形结合热处理工艺,制备了Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金线材,并研究了其组织和性能,摸索出使合金获得优异性能的加工制备工艺。探讨了热处理和冷变形对合金组织和性能的影响。另外本文还对比了Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金接触线和电气化铁路现用的Cu-Mg和Cu-Sn合金接触线的性能。

Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金的铸态组织主要由Cu基体、纯Cr相、Cu₅Zr相和Cr₃Si相组成。与大尺寸的Cr相相比, Si与Cr形成弥散分布的纳米析出相,说明Si的添加细化了析出相并改变了其组织形态。直接时效工艺所制备的合金的力学性能要优于固溶时效工艺制备的合金的力学性能。将合金在 $\eta = 1.8$ 时500℃时效1 h处理,再冷拉拔至 $\eta = 3.8$,其抗拉强度和相对电导率能够分别达到600 MPa及84.8 %IACS。

在 $\eta = 3.8$ 的大变形条件下,Cu基体的纤维化影响合金线材的综合性能。同等变形量下未经热处理的合金的加工硬化指数高于热处理后的合金。Cu基体纤维化过程中合金的相对电导率随变形量的增加一般呈线性变化。在变形过程中,析出相粒子对位错的塞积作用及其与Cu基体之间变形的不协调,均使得合金的弹性模量增加。当变形量由 $\eta = 3.8$ 增大到 $\eta = 5.6$ 时,由于析出相粒子和位错之间的相互作用占主导地位,抗拉强度和应变硬化指数均缓慢上升。当变形量由 $\eta = 5.6$ 进一步增大到 $\eta = 8.8$ 时,由于界面和位错之间的相互作用占主导地位,合金的抗拉强度和应变硬化指数均迅速上升。通过对Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金线材断口形貌的分析表明,随着变形量的增加,合金逐渐由韧性断裂转变为脆性断裂。

Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金接触线的抗拉强度和热软化抗力均显著高于现用的Cu-Sn合金及Cu-Mg合金接触线。Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金在常温和-40℃低温下的韧性都明显高于Cu-Sn合金及Cu-Mg合金。与常温冲击韧性水平相比,3种合金在测试温度由常温至-40℃区间内,均不存在脆性转变现象。Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金的电导率仅比Cu-Sn合金低7%左右,但明显高于Cu-Mg合金。

关键词: Cu-Cr-Zr-Si合金, 沉淀强化, 组织, 性能, 热处理, 冷变形, 应变硬化指数

Abstract

The microstructure, morphology, size of the precipitates and the orientation relationships with the Cu matrix in the as-cast Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si alloy were investigated. Different states of precipitation strengthened Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si alloy were prepared by a combination of both the cold drawing and heat treatment. After sufficient research on Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si wire, the process to get the excellent performance of the alloy was obtained. The effect of heat treatment and cold drawing on the microstructure and the properties of the wires were investigated. Moreover, the related properties of the Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si contact wires were compared with the current Cu-Sn and Cu-Mg contact wires.

There are four phases in the as-cast Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si alloy, which are Cu matrix, pure Cr, Cu_5Zr and Cr_3Si . The Cr_3Si particles have smaller size and diffusive distribution than the Cr particles in the Cu matrix. This implies that the addition of Si constituent can result in the refinement of Cr precipitation. The mechanical properties for the aged alloy without solution treatment are higher than those for the alloy with solution treatment and aging because there can be a more excellent combination of both dispersion strengthening and work hardening in the aging process for the alloy without solution treatment. If the as-cast Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si alloy drawn to $\eta = 1.8$ is directly aged at 500°C for 1 h and then drawn to $\eta \sim 3.8$, the tensile strength and relative electrical conductivity can reach 600 MPa and 84.8 %IACS, respectively.

At large draw ratios ($\eta = 3.8$), the microstructure develops into filamentary morphology which significantly changes the properties. The work-hardening exponent of the wires after heat-treatment is smaller than the wires without heat-treatment at the same draw ratio. The pile-ups of the dislocations around the precipitates and the incoordinate strain between the precipitate and Cu grain will increase the strength and elastic modulus of the alloy. As the draw ratio increases from 3.8 to 5.6, the tensile strength and the strain hardening exponent rise slowly because of the interaction between the dislocation and precipitate dominates the strain hardening behavior. As the

draw ratio increases from 5.6 to 8.8, the tensile strength and the strain hardening exponent rise rapidly because of the interaction between the interface and precipitate dominates the strain hardening behavior. The analysis of the fracture morphology for the Cu-0.4% Cr-0.12%Zr-0.01%Si alloy in tensile test indicates that the ductile fracture changes gradually to brittle fracture as the draw ratio increases.

The ultimate tensile strength and the thermal softening resistance of the Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si contact wires are significantly higher than those of current Cu-Sn and Cu-Mg contact wires. The Charpy impact toughness of Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si alloy, whether at room temperature or at -40°C , is significantly higher than that of Cu-Sn or Cu-Mg alloy. The three alloys fail to show the brittle-transition phenomenon in the impact toughness tests from ambient temperature to -40°C . The conductivity of the Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si alloy is only about 7% lower than that of the Cu-Sn alloy, but significantly higher than that of Cu-Mg alloy.

Keywords: Cu-Cr-Zr-Si alloy, precipitation strengthening, microstructure, property, heat treatment, cold drawing, strain hardening

浙江大学研究生学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得浙江大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：胡余力 签字日期：2010年3月10日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解浙江大学有权保留并向国家有关部门或机构送交本论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权浙江大学可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索和传播，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

学位论文作者签名：胡余力

导师签名：孟亮

签字日期：2010年3月10日

签字日期：2010年3月10日

1 绪论

1.1 引言

工业化、市场化和城镇化进程的加快以及国民经济持续快速增长，必将带动全社会人员和物资加快流动，使全社会运输需求总量持续增长。电气化铁路具有运能大、消耗低、污染小、速度快、成本低和安全舒适等特点，非常适合我国现阶段运输发展的需要。特别是我国幅员辽阔，东西和南北地区差异大，铁路线路经过的地方地形复杂，电气化铁路在技术上和经济上均具有明显的优越性。

然而目前铁路发展滞后已成为制约国民经济发展的“瓶颈”。针对当前铁路运输紧张的局面，铁道部提出了货运发展重载技术，客运发展高速技术的主导思想^[1,2]。

对于电气化铁路系统而言，持续稳定的供电是铁路系统正常运转最基本的前提条件。现有的供电方式主要通过接触网来实现。接触网是沿铁路线上空架设的为电力机车供电的特殊形式的输电线路，它由接触导线、承力索和吊弦构成，其中接触导线是接触网中的关键构件，它通过与电力机车受电弓滑板直接接触滑动摩擦从而将电能从牵引变电所传输给电力机车。

接触导线在工作时传输电流所产生的焦耳热效应以及受电弓高速滑动摩擦均可导致导线温度升高。此外，由于离线产生电火花、拉弧、事故性大电流等也会使接触导线的温度急剧升高，甚至使磨耗工作面处于局部过热状态而发生软化，造成强度和表面硬度下降，使接触导线磨耗加快、使用寿命缩短以及高温软化而发生断线(拉断或熔断)弓网事故，严重影响接触导线运行的安全可靠。

除安全可靠外，电气化铁路运行的经济性也是需要考虑的重要因素，其中接触网供电电流传输过程中所产生的电能损耗是电气化铁路运行的重要成本之一。

电力机车的输入功率为

$$P_{in} = U_s * I_s \quad (1)$$

式中， U_s 为牵引变电所向接触网供电电压(25 kV、50 Hz 工频交流电)； I_s 为接触

导线的持续载流量(一般为 440~800 A,短时间事故性大电流是持续载流量的 1.5~3 倍)。

输出功率为

$$P_{out} = F * V \quad (2)$$

式中 F 为电力机车的牵引力; V 为列车的运行速度。

接触导线电阻值为

$$R_{cw} = \rho \frac{L}{S} \quad (3)$$

式中 ρ 为接触线的电阻率; L 为接触线长度; S 为接触线的横截面积。

接触导线电压降为

$$U = I_s R_{cw} \quad (4)$$

接触导线的线损耗为

$$P_w = I_s^2 * R_{cw} \quad (5)$$

高速铁路运行时,所受的阻力中牵引负载及线路状况所占的比例较低,主要的阻力来自克服高速行驶下车体所受的空气阻力,其主要特点是负荷大,且具有持续性。由式(1)可知,为保证列车持续的高速或高负载下运行,必须给机车大负荷持续供电,接触网的载流量要求有大的提高。载流量增加会使接触导线的线损耗增加,浪费大量的电能。以型号为 CT120 接触线为例,每千米接触导线上的电阻约为 0.15 Ω ,那么每千米接触导线上的电压降约为 110 V,接触导线的线损耗 P_w 为 82.5 kW。据统计到 2005 年我国已建成电气化铁路总里程为 20000 km,则每年铁路总线损耗约 15 亿千瓦时电能。由此可见,接触导线的电导率每提高 1%,都将节约非常可观的电能(1.5 亿千瓦时),占三峡电站年发电总量(847 亿千瓦时)的 1.7% 左右。因此,电气化铁路运行的需要对接触导线的电导率提出了较高的要求^[3-6]。

受电弓沿接触网滑行的过程是一个复杂的问题,高速受电弓-接触网关系的研究经过四十余年的发展,已经形成较完善的理论体系和试验测试方法,为高速铁路接触网工程的建设奠定了良好的基础。

日、德、法等国基于不同的悬挂类型(复链型、弹性链型、简单链型),从波动传播速度 V_f 、弹性不均度 μ 、反射因数 ρ 、多普勒因数 a 、增强因数 r 和离线率 S 等多种理论入手对高速接触网进行研究,形成了不同的判定体系。但是有一

点是大家的共识,为实现电气化列车的高速化,还必须使受电弓沿接触线高速滑行的过程中达到稳定的受流状态。

其中最高运营速度与接触线的波动传播速度的比值 β 是决定高速接触网性能和实现高速受流的关键, β 应小于等于 0.7, 因此提高接触导线波动传播速度是提高高速接触网性能的基本方向。

离线率常被用作判定接触悬挂系统优劣的标准,也是高速铁路原创国日、德、法国采用的判定体系中的共同方法,一般要求最长离线时间 $t_{max} = 200$ ms, 离线率 $S = 5\%$ 。可以肯定地说,接触网悬挂确定后, β 越小弓网关系越好, 离线越少, 适应能力越强。

接触线的波动传播速度指受电弓沿接触线高速滑动时,引起接触线的上、下振动的横波传播速度。

$$V_j = 3.6 * \sqrt{T/\rho_L} \quad (6)$$

式中 T 为接触线的张力, ρ_L 为接触线的密度。

高速电气化铁路提速的关键就是提高接触导线的波动传播速度,以提高接触网的稳定性,改善受流质量,其实质是提高接触线材料的抗拉强度。110 mm² 铜合金接触导线的线密度为 0.98 kg/m, 如果列车运行速度为 350 km/h, 波动传播速度必须大于 500 km/h, 由式 (6) 可以求得导线的张力应该为 19.3 KN。当 110 mm² 截面积磨损极限为 80 mm² 且强度安全系数为 2.3 时, 铜合金的抗拉强度应大于 550 MPa。由于列车提速、重载, 接触导线载流量要大, 而焦耳热效应、摩擦生热、尤其离线产生电弧, 将使接触线温度升高、机械性能下降、电烧蚀损耗和机械磨损增加, 因而要求接触线具有较高的抗软化温度, 以提高其高温强度和抗蠕变能力, 要求抗软化温度大于 500°C^[5-12]。

综上所述, 接触导线需要同时具有高电导率、高强度和高抗软化温度。

许多性能优异的高强高导合金材料不断的被研究和开发出来, 例如: Cu-Ag、Cu-Fe、Cu-Nb、Cu-Zr、Cu-Cr、Cu-Cr-Zr^[13-31] 等 Cu 基系列合金。Cu-Cr-Zr 系合金以其优良的力学和电学综合性能而备受关注。许多从事高强高导 Cu-Cr-Zr 系合金研究的科技工作者从加入少量合金化元素、改善制备技术以及改变显微结构等方面开展了大量的研究工作, 并取得了较大的的进展^[13-15,32-40]。

1.2 高强高导 Cu-Cr-Zr 合金的研究现状

1.2.1 合金元素对 Cu-Cr-Zr 合金性能的影响

一般来说, Cu 合金的电导率和强度是一对矛盾, 电导率高则强度低, 强度高则电导率很难提高。开发和研制高强高导 Cu 合金的最主要的问题就是调和这对矛盾。一般采用的强化方法依据的基本原理是将低固溶度的合金元素加入 Cu 中, 通过高温固溶处理, 合金元素在 Cu 基体中形成过饱和固溶体, 再通过时效处理, 使过饱和固溶体分解, 大量的合金元素以沉淀相析出于 Cu 基体中。通过这种方法使合金具有较高的电导率, 同时由于时效析出相的强化作用使合金能够保持较高的强度。

高强高导 Cu-Cr-Zr 系合金的强化方法有固溶强化, 细晶强化, 沉淀强化、加工硬化等。以固溶原子形态强化铜合金的元素主要有 Sn、Ni、Zn、Ag、Al、Cd 等, 这些元素的含量都较低, 一般控制在 1% (质量分数, 下同) 以下, 但固溶强化效果不是很显著, 多数情况下是与沉淀强化一同使用。合金元素在铜中的溶解度随温度降低而减小, 具有沉淀强化效果的合金元素主要有 Cr、Zr、Mg、Be、Fe、Ni、Hf、Re 等。其中 Cr 和 Zr 的沉淀强化效果强烈, 时效以后铜合金在具有较高强度的同时电导率可以恢复到一个较高水平, 所以 Cu-Cr、Cu-Zr、Cu-Cr-Zr 系合金是目前受到广泛关注的铜合金。

Cu-5%Cr 是典型的沉淀强化合金, 它具有较高的强度和导电率, 并且可以通过调整球磨工艺参数来对材料的性能进行调控^[39], 但这种材料存在高温脆性开裂和易于过时效等问题。Cu-0.8%Zr 合金经适当的时效处理后, 可以在保持高的导电率的前提下, 大幅度提高合金的硬度^[40]。该合金虽然没有 Cu-Cr 系合金的脆性开裂和过时效问题, 但析出物容易粗化, 造成强度偏低。少量 Si 元素可以细化析出物, 提高材料的强度和抗软化能力。在 Cu-Cr 合金中加入 Si 和 Ni, 发现^[41]Si 主要起固溶强化作用和脱氧净化及增加流动性, 使铸锭质量得以保证, 但由于 Si 强烈降低 Cu 的导电率, 一般加入量不超过 0.1%; Ni 也是很好的固溶强化元素, 又能与 Si 形成 Ni₂Si 强化相, 且很少降低 Cu 的导电性, 是对合金性能很有利的添加元素, 但加入量不宜过多。

只靠单一的添加元素和析出相来强化的铜合金材料,其电导率虽高,但强度普遍偏低或存在高温脆性开裂和易于过时效等问题^[42-47]。因此,人们研究了往Cu-Cr系合金中加入Zr、Mg、Sn、Ti、Si及Ce等稀土元素的多元微合金化和多相强化法。Cu-Cr-Zr是最为典型的沉淀强化型合金,它是向Cu-Cr中加入少量的Zr元素,使得在析出过程中同时产生Cr相和Cu₃Zr相两种析出相,由于Cr和Cu₃Zr的交互作用,不仅使Cr相和Cu₃Zr相的尺寸变得细小,还使析出相形貌发生变化,从而使材料的性能得以改善。另外,在室温下Cr及Zr在铜合金中的溶解度极小,降低了固溶原子对电导率的影响,可使合金获得较高的电导率,而Zr可能起到迭加作用,延缓了析出相的长大,改善了析出相的尺寸、形貌和弥散程度,提高了合金的强度。

Batawi等^[15]研究了往Cu-Cr合金中加入Zr、Mg、Si后发现,Zr是最有效的添加元素,Mg与Zr叠加作用能改变沉淀相的析出次序,提高合金的峰值强度。有研究表明Cu-0.5%Cr-0.58%Zr抗拉强度可以达到605 MPa,同时相对电导率达到82.5%IACS^[14]。

Cu-Cr-Zr系合金正朝着多元微合金化和多相强化方向发展。在Cu-Cr-Zr合金中加入Fe,发现Fe可以通过减缓沉淀析出的动力学速度而降低该合金的淬火敏感性。在Cu-Cr-Zr合金中加入微量的P能有效脱氧且不降低合金的导热率,但P过量则对电导率影响很大。Cu-0.3Cr-0.15Zr-0.05Mg合金经60%变形后在500°C时效15 min后电导率可达70.49%IACS,硬度达150 HV^[32]。加入微量稀土元素(Ce)的Cu-Cr-Zr合金经热处理和冷变形加工可获得良好的综合性能^[33]。

1.2.2 制备技术对Cu-Cr-Zr系合金性能的影响

良好的铸态组织也是Cu-Cr-Zr系合金获得高强度和高导电率的关键。然而在Cu-Cr-Zr合金中,由于Cr的熔点为1863°C,而Zr的熔点为1865°C,且Zr极易被氧化,再加上二者的密度都比Cu小,在合金熔炼时悬浮于Cu液表面,烧损量很大,难以进入Cu基体当中,因此在大气中熔炼Cu-Cr-Zr合金有一定难度^[49]。

李华清等^[50]对Cu-Cr-Zr-Mg合金的真空熔铸工艺的研究表明,合金的熔炼温度不能超过1480°C,浇注温度不高过1400°C。慕思国等^[51]探讨了Cu-Cr-Zr系合金熔炼过程中金属的氧化烧损、坩埚和衬底材料与金属熔体的作用等热力学过程,认为

MgO和ZrO₂具有良好的化学稳定性,可以作为坩埚材料使用。陈一胜等^[49]通过中频感应炉和陶瓷坩埚熔炼, Cr和Zr合金元素以中间合金方式加入,并用石墨钟罩压入熔体中,使用玻璃+硼砂+鳞片石墨作为复合覆盖剂能熔铸质量较高的合金铸锭,经后期处理之后,综合性能较高,其电导率和抗拉强度分别为78.6 %IACS和617.93 MPa。

然而铸态的Cu-Cr-Zr系合金的性能还不能满足实际应用,目前对高强高导Cu-Cr-Zr系合金的研究主要集中在固溶、时效和冷变形等后处理工艺的研究上。

国内外普遍采用的热处理工艺是固溶后冷变形再时效,最后再加以冷变形。固溶的目的是形成过饱和固溶体,冷加工的作用则是造成位错、空位等缺陷,以增加时效过程中的形核率,时效可使合金内部形成高度弥散的析出相粒子以强化合金,后续冷加工则是进一步利用加工硬化效应来强化合金。Sarin^[34]等研究形变和热处理对Cu-Zr和Cu-Cr-Zr合金的影响,发现固溶处理、冷加工和弥散强化三者的有效结合可以获得最佳的性能。Cu-0.37%Cr-0.18%Zr合金在980℃固溶2 h,450℃时效20 h后的抗拉强度为440 MPa,电导率为80%IACS^[35]。Cu-0.3%Cr-0.048%Zr合金经60%变形后500℃时效0.5 h电导率可达79.5%IACS,硬度达142.2 HV^[37]。

Yamasaki等^[54]采用等径角压的方法制备纳米尺寸晶粒的Cu-Cr-Zr合金,其多方面的性能都要优于传统的Cu-Cr-Zr合金。使用等径角压的方法制备的Cu-Cr-Zr合金具有极好高周疲劳性能,同时这种合金具有很好的热稳定性和优良的导电性能。

Tenwick^[52]等研究了快速凝固的Cu-Cr和Cu-Zr合金,发现熔体旋转法获得的20 μm厚的薄带中,合金组元的固溶度大幅度提高,其中Cr的固溶度从0.8 at.%提高到3.3 at.%,Zr的固溶度从0.1 at.%提高到1.33 at.%.时效处理后,Cu-1.33 at.%Zr及Cu-3.3 at.%Cr合金的峰值硬度分别为340 HV和400 HV,电导率分别为40 %IACS和50 %IACS。Correia^[53]等用气体雾化法制得45~90 μm的合金粉末,Cr组元固溶度最大达到2.0 at.%,是最大平衡固溶极限的3倍。Davies^[55]用旋转法和水雾法制备了Cu-Cr和Cu-Zr系合金,抗拉强度和硬度比目前同类合金高两倍,塑性和电导率比传统的该类合金稍低。Batawi等^[56]用喷射成型结合多步形变热处理研制出一种抗拉强度高达800 MPa、电导率大于75 %IACS的Cu-Cr-Zr合金。

此外,人们还开发了连续铸造、多级雾化法、机械合金化法、复合材料的工艺,旨在提高合金性能的同时降低成本,为 Cu-Cr-Zr 系合金的工业化生产开辟新途径。

1.2.3 Cu-Cr-Zr 系合金的显微结构

Cu-Cr-Zr 系合金的最终结构和性能,取决于铸态合金的显微结构和后续处理对显微结构的影响,因此应从凝固和后续处理两个角度进行综合分析,以此来指导合金成分的设计、热处理和冷变形工艺的选择,以满足合金的显微结构和性能的要求。

采用连续铸造工艺研究并发现 Cu-Cr-Zr 系合金的铸造组织和性能在很大程度上取决于冷却和凝固速率^[58]。当凝固前沿速率高于网状凝固的临界值(3.5 mm/s)时,可获得平均晶粒直径为 20 μm 的均匀网状组织;而凝固前沿速率低于网状凝固的临界值时,所得截断面组织可分为三个区域:靠近结晶器壁的网状组织区、边部和中心部位的轴向枝晶生长区。结果还表明,具有均匀网状组织的合金可以在较短的时效时间达到最大的硬度。

不同工艺制备的 Cu-Cr-Zr 系合金,其显微形貌有着很大的差别,随着冷速的提高,基体相一般由枝晶向等轴晶过渡,Cu 基体中的 Cr 和 Zr 等组元的过饱和度增大,析出相的数量也相对增加,细小、弥散的第二相粒子延缓了再结晶的进行,与合金组织相对应的合金的力学性能也有所增加,特别是合金的强度和抗热软化性能。

Cu-Cr-Zr 合金是一种析出强化型高强高导合金,对析出物组织、结构、晶体学的分析是该合金研究中的一个重要方面。表 1.1 列出了 Cu-Cr-Zr 三元合金时效后可能的沉淀相及其晶体学参数^[59, 89]。

表1.1 Cu-Cr-Zr三元合金时效后可能的沉淀相及晶体学参数

Table 1.1 The possible precipitates and the crystallographic parameters of Cu-Cr-Zr alloy after aging

Phase	Crystal structure	Lattice constants
Cu-Cr solution	fcc	0 at%Cr: a=0.36152nm; 0.97 at%Cr: a=0.36177nm; 0.63 at%Cr: a=0.36196nm
Cu ₅ Zr	fcc	a=0.687nm
Cu ₄ Zr	tetragonal	a=0.504nm; b=0.492nm; c=0.664nm
Cu ₃₁ Zr ₁₄	hcp	a=1.125nm; c=0.8275nm
Cu ₅ Zr, T=1200K	cubic	a=0.32204nm; c=1.11832nm
	Si ₂ Mo-type	subcell: a'=1.414a; c'=1/3c
Cu ₅ Zr, T=1200K	tetragonal	a=1.592nm; c=1.132nm
	cubic	a=0.7208nm
α-Cr ₂ Zr	Cu ₂ Mg-style	Zr-Zr: 0.3121nm; Cr-Cr: 0.2548nm; Zr-Cr: 0.2988nm
	hcp	a=0.5102nm; c=0.8532nm
β-Cr ₂ Zr	Mg ₃ Zn ₂ -style	Zr-Zr: 0.308.9nm; Cr-Cr: 0.2551nm; Zr-Cr: 0.2991nm
	Zr	hcp
Cr	bcc	a=0.2885nm

Cu-Cr 合金的析出物形貌及其向关系受热处理工艺的影响很大^[60]。铸态组织固溶处理后可获得惯习面为{335}的针状或条状富 Cr 相,其取向关系由 N-W 转变为稳定的 K-S 变化。

Cr 的析出物首先是在 Cu 基体上聚集,后逐渐长大成 fcc 结构的共格析出物,随时效时间的延长,析出相结构变为 bcc,并粗化。Cu-Zr、Cu-Zr-Si 合金的析出相为圆盘形 Cu₅Zr,且位于母相的{111}面,母相与析出物之间存在(111)_m||{(112)_p、[111]_m||[111]_p位向关系。加入 Si 之后析出物细化,形状为四角形,薄片状。Cu-Zr-Si 三元析出物位于母相的{100}面上,与二元析出物可能为不同的相^[61]。

Batra等^[62]发现在Cu-0.8%Cr-0.08%Zr中存在两种相:一种是凝固过程中形成的粗大Cr相,而且在固溶过程中不会被溶解,另一种是固溶体分解产生的纳米析出相,其析出次序为:过饱和固溶体?固溶原子富集区?亚稳的fcc有序相?有序的bcc沉淀相。沉淀相排列成类似Heusler相的结构,研究认为是(CrCu₂(Zr))。

Tang等^[64]观察了Cu-0.65%Cr-0.1%Zr-0.03%Mg合金,根据合金中析出相的析出区域将析出相分为2类:一种是基体析出相,另一种是晶间析出相,其中基体沉淀相在时效初期产生尺寸小于5 nm的细小的GP区。在透射电镜下表现为应变场衬度,在双束条件下为黑白瓣、黑黑瓣及黑点。而随时效时间延长,分散的细小沉淀相取代了GP区,此时达到峰值硬度。电子衍射表明沉淀相为Heusler相(CrCu₂(Zr,Mg)),且与基体之间满足N-W位相关系。在500°C时沉淀相开始粗大,与基体之间的位相关系逐渐由共格转变为半共格和非共格,细小的弥散相被相对粗大的Cr和Cu₄Zr相取代。晶间的沉淀相呈两种形态:一种为颗粒状,另一种是约为5 nm厚的Cu₄Zr晶间薄膜。

众多的研究都集中在对Cu-Cr-Zr合金某一热处理状态下析出相的形貌、尺寸及其同基体之间的位相关系等的研究,但因Cu-Cr-Zr合金的加工制备工艺和合金组元不同,其析出相本身及其形貌等尚无统一的定论。特别是对影响合金性能的位错、界面及其与析出相之间的关系等研究鲜有报道。

1.2.4 Cu-Cr-Zr 合金的强化机理

Cu-Cr-Zr合金中的硬质沉淀相由于其本身的性能和结构与Cu基体不同,冷拉拔变形过程中沉淀相和Cu基体之间变形不协调,沉淀相与Cu基体发生强烈的相互作用使得沉淀相周围产生了应力场。沿滑移面运动的位错与析出相质点相遇时,就需要克服应力场和相结构本身的阻力,因而阻碍了位错的运动。另外,位错通过物理性质与基体不同的析出相区时,其本身的弹性应力场也要改变,所以位错运动也要受到影响。

根据位错阻力的来源,沉淀强化可用以下几种强化机制来加以说明,但这些强化机制并不是截然分开的,只能说在一定的时效阶段上,根据析出相以及基体组织的结构特点,某种强化方式可能起主导作用而已^[66]。

(1) 内应变强化。沉淀物或者溶质原子与母体金属之间存在一定的错配度时,其周围便产生应力场,这些应力场阻碍位错的运动。

(2) 位错切过沉淀物的运动。如果沉淀物较软,位错遇到沉淀物时,可以切过沉淀物而强行通过。沉淀相与基体共格、部分共格或者具有相近的晶体学结构时,位错可以从中切过。

(3) 弥散硬化。当沉淀相很硬或由于时效温度的升高, 时效时间的增加使沉淀相聚集, 位错运动时可以从粒子之间凸出去, 从而绕过粒子, 这样要比切过粒子更容易。位错在每次通过粒子后, 在粒子周围留下一圈位错环, 使位错增值, 位错密度不断提高, 粒子的有效间距则不断减小, 造成硬化率的增加。

研究表明^[59,62,65]经过适当的时效处理, Cu-Cr-Zr合金基体中出现弥散、细小的沉淀相, 具有明显的时效硬化特征。然而, 当时效时间延长或温度升高, 沉淀相会逐渐长大并失去共格, 从而使强度下降, 即过时效。

1.2.5 Cu-Cr-Zr 合金在冷变形过程中的应力-应变行为

Hollomon^[67]提出的金属塑性轴向拉伸变形的经验公式 $\sigma = k\varepsilon^n$ 常被用来描述塑性变形阶段的应力-应变关系。对于符合Hollomon关系的材料, 应变硬化指数 n 值反映了材料发生颈缩前依靠硬化使材料均匀变形的能力^[67]。有研究发现宏观拉伸试验所反映的材料硬化性能和材料各相组织的显微数量^[68]、微观协调性、晶粒大小^[69]、析出相的体积分数和间距^[69,70]、位错自由程^[71]等有关。

弹性模量是考察材料应力-应变行为的重要参量之一。它标志抵抗外力的能力。弹性模量受织构和内部应力状态的影响, 压应力可以增加弹性模量, 而拉力会减小弹性模量^[72,73]。Beusse^[72]等人对 Cu-Fe 合金试样进行拉伸, 提出了以下的公式:

$$\overline{\Delta E} = \int \frac{\partial E(g)}{\partial \sigma} \cdot \sigma_r(g) \cdot f(g) dg \quad (7)$$

式中 g 表示平行于拉伸方向的 $[hkl]$ 晶向, $E(g)$ 表示 g 方向上的弹性模量, $s_r(g)$ 表示 g 方向上的流动应力, $f(g)$ 表示 g 的分布函数。内应力会增大受压应力方向上的弹性模量, 同时又减小受拉应力方向上的弹性模量, 但是最终能使宏观弹性模量增大。而且在 fcc 的晶体里, 这种现象更为明显。

Cu-Cr-Zr合金经较大的道次减径量冷拉拔变形可以得到较强的 $\langle 111 \rangle$ 织构, $\langle 111 \rangle$ 纤维织构增强相当于合金内部硬位相比例增加, 随着变形量的增加, 织构强度增加, 高弹性模量的 $\langle 111 \rangle$ 织构在拉拔方向上的增强有助于增加合金的强度和弹性模量^[74,76-78]。

同时在冷拉拔变形过程中,由于析出相粒子对位错的塞积作用及其与Cu基体之间变形的不协调,Cu基体受压应力,而析出相粒子受拉应力,粒子周围形成高的压应力场,使得合金的强度和弹性模量增加^[74]。

界面是制约复合材料性能的关键因素。对复合材料的弹性模量和界面模量的关系研究发现^[75]:在不同界面模量范围内,复合材料的弹性模量随界面模量的升高而升高呈现一定的阶段性。在界面之间的结合性比较差,即界面模量比较低时,复合材料的弹性模量随界面模量的升高而显著升高;当界面模量和基体之间的弹性模量相近,界面模量再升高时,复合材料弹性模量的变化不大;当界面模量等于或高于基体模量时,复合材料的弹性模量几乎不再随界面模量的变化而变化。这表明在界面结合较差时,界面性能对复合材料性能的影响至关重要,而且界面模量不是越高越好,而是存在最优值的。

1.2.6 Cu-Cr-Zr合金的导电机制和模型

对Cu-Cr和Cu-Cr-Zr合金的导电机制尚无原创性的研究。其研究主要是借鉴Cu-Nb和Cu-Ag合金导电机制的研究结果^[26,63-69],认为Cu-X合金电阻主要是由四种散射引起的,即

$$\rho_{\text{Cu-X}} = \rho_{\text{pho}} + \rho_{\text{imp}} + \rho_{\text{dis}} + \rho_{\text{int}} \quad (8)$$

其中 ρ_{pho} 、 ρ_{dis} 、 ρ_{imp} 、 ρ_{int} 分别是声子、位错、固溶原子或杂质以及界面对电子的散射作用引起的合金电阻分量。其中声子散射对电阻的贡献最大,声子散射主要受温度的影响计算时其数值可以用纯Cu电阻率代替。由于杂质和固溶原子引起点阵畸变对电子的散射作用比第二相的作用大很多,所以通过热处理使固溶原子以第二相析出一般可以提高导电率,这也是我们选用低溶质含量的Cu-Cr-Zr合金来制备高强高导合金的重要原因。而变形量对 ρ_{imp} 的影响不大。随着变形量的增大,以位错为主的晶体缺陷增加, ρ_{dis} 应随之增大。然而,当Cu合金经剧烈冷变形后,Cu基体纤维细化,界面密度大幅度的增加,到一定程度后位错密度反而降低^[100],且 ρ_{dis} 与 ρ_{pho} 相比也很小,所以位错散射作用不是引起合金导线电阻率随变形量增大的主要原因。Cu合金经较大的冷拉拔变形后组织中析出相的尺寸和析出相与析出相之间的间距与平均电子自由程在同一数量级,所以大量Cu/析出相界面对导电率的散

射作用是合金电阻率上升的主要因素。

1.3 本文的研究思路和主要研究内容

虽然关于Cu-Cr-Zr合金的显微组织有较多的研究，然而尚未形成统一的结论。目前大多数的研究都集中在对合金的热处理工艺及其析出相的形态和分布的影响，对直接影响合金的后续加工和最终性能的铸态组织的研究尚不够深入，而且对综合考虑冷变形和热处理对合金组织和性能影响的研究尚不充分。本文拟对微合金化Cu-Cr-Zr合金的显微组织和力学、电学性能进行系统的研究，探讨不同热处理工艺和冷变形工艺对试验合金微观组织结构和性能的影响，以得到合理加工工艺，把合金的综合性能提高到一个新的水平，为接触导线材料的开发和应用提供理论和实践依据。

主要研究思路：

(1) 通过合金化的方法，在Cu-Cr-Zr中加入少量的Si元素，分析了Si组元对Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金铸态组织的影响。研究了热处理和冷拉拔变形对Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金的显微组织和性能的影响，以期找出能使样品合金达到理想性能的热处理和冷拉拔变形工艺参数。

(2) 将不同热处理状态的Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金，通过冷拉拔变形制备出不同变形量的合金线材。采用金相、扫描电镜、透射电镜、能谱仪等微观分析手段对Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金的微观组织和断口形貌等进行了系统的观察，测试了合金的力学和电学性能，探讨了Cu基体纤维化过程中，合金显微组织的变化及其对合金性能的影响。

(3) 将经优化工艺制得的Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金接触线和Cu-Mg, Cu-Sn接触线的组织和性能进行对比，分析了本研究制备的Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金的作为高速铁路接触线的可行性。

2 实验方法

2.1 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金的试样制备

由于制备沉淀强化型高强高导铜合金的需要,合金元素含量必须控制在 1% 以下,参考相关研究文献后^[86-89],选择 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 成分的合金作为本文研究的对象。

用纯度为 99.9%的 Cu、Cr、Zr 和 Si 先在 MFAS-25 真空感应炉和氧化铝坩埚中熔炼 Cu-5%Cr, Cu-15%Zr, Cu-20%Si 中间合金。再以 99.9%的 Cu 和中间合金为原料熔炼 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金。在 26.7 KPa 氩气气氛保护下在铜模中浇注成直径为 20.0 mm 的铸棒。

铸锭表面车削加工后去除表面铸造缺陷。然后在室温下进行多道次冷拉拔变形,拉拔变形量表示为 $\varphi = \ln(A_0/A)$, 其中 A_0 、 A 分别为冷拉前后试样的横截面积。

试样直径较粗时合金线材的拉拔采用载荷为 6 吨的大型拉拔机。试样较细时采用载荷为 2 吨的拉拔机,直径小于 1.0 mm 的丝材采用盘丝机继续拉拔。

本文通过冷变形和热处理相结合的方法在 $\varphi = 1.8$ 到 $\varphi = 4.6$ 阶段探索了使 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金获得最佳综合性能的工艺。在固定的热处理工艺下,通过拉拔变形($\varphi = 3.8$)制备了不同变形度的 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金,探讨了合金基体纤维过程对合金的组织 and 性能的影响。试验设计路线参数如表 2.1 所示,其中固溶工艺均为 950℃ 保温 1 h 后水淬。

表2.1 试验合金冷变形和热处理工艺参数

Table 2.1 Processing parameters of cold drawing and heat treatments of tested alloys

Sample	Processing of the heat treatment and cold	Corresponding
	drawing	chapter
A1	$\gamma = 1.8$	3
A2	$\gamma = 1.8 + \text{solution treatment ? } \gamma = 2.8 + 500^\circ\text{C}$ / (0.5, 1, 2, 4, 8 h) aging ? $\gamma = 3.8$	3
A3	$\gamma = 1.8 + \text{solution treatment ? } \gamma = 3.8 + 500^\circ\text{C}$ / (0.5, 1, 2, 4, 8 h) aging	3
A4	$\gamma = 1.8 + (400, 450, 500, 550^\circ\text{C}) / 1 \text{ h aging}$	3
A5	$\gamma = 1.8 + 500^\circ\text{C} / (0.5, 1, 2, 4, 8 \text{ h}) \text{ aging}$	3
A6	$\gamma = 1.8 + 500^\circ\text{C} / 1 \text{ h aging ? } \gamma = (2.8, 3.8,$ 4.8, 5.8, 6.3, 7.8, 8.8)	3, 4
A7	$\gamma = 1.8 + \text{solution treatment} + 500^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$ aging ? $\gamma = 3.8 + 450^\circ\text{C} / 1 \text{ h aging ? } \gamma = (4.8,$ 5.8, 6.3, 7.8, 8.8)	4
A8	$\gamma = (3.8, 4.8, 5.8, 6.3, 7.8, 8.8)$	4
A9	$\gamma = 3.8 + 500^\circ\text{C} / 1 \text{ h aging ? } \gamma = (4.8, 5.8, 6.3,$ 7.8, 8.8)	4
A10	$\gamma = 1.8 + \text{solution treatment ? } \gamma = (2.8, 3.8,$ 4.8, 5.8, 6.3, 7.8, 8.8)	4
A11	$\gamma = 1.8 + \text{solution treatment ? } \gamma = 3.8 + 500^\circ\text{C}$ / 1 h aging ? $\gamma = (4.8, 5.8, 6.3, 7.8, 8.8)$	4
A12	$\gamma = 1.8 + \text{solution treatment ? } \gamma = 3.8 + 450^\circ\text{C}$ / (0, 1, 2, 4h) ? $\gamma = (4.8, 5.8, 6.3, 7.8, 8.8)$	4

2.2 显微组织观察

采用常规金相试样制备方法制备了不同工艺处理的合金的金相试样。利用 LEICA DMLM 光学金相显微镜及 HITACHI S-570 扫描电子显微镜观察了不同合

金试样显微组织。金相试样腐蚀剂采用 FeCl_3 盐酸酒精溶液，配比浓度为 $5 \text{ g FeCl}_3 + 2 \text{ ml HCl} + 96 \text{ ml C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。

利用 JEM-2010 透射电子显微镜(TEM)观察试验合金的组织结构。制备 TEM 试样的主要过程是：首先将合金线材机械减薄至 $30\sim 50 \mu\text{m}$ ，然后在 -20°C 的硝酸甲醇溶液(体积比为 1:9)中双喷电解抛光，最终离子减薄 2 h。对于较细的丝材，用 BJ-50 型超声波点焊机将机械减薄后的薄片试样焊接在铜环上，在 -20°C 的硝酸甲醇溶液(体积比为 1:9)中双喷电解抛光。

2.3 力学与电学性能测试

线材试样采用 SB2230 型直流数字电阻测试仪并配合 DQ-1 型电桥夹具进行电阻值测定，测量精度为 0.02%，试样标距为 100 mm。当试样足够长时，对试样进行不同位置多次测量并求取算术平均值作为最终测量结果，由测得的电阻值可求出试样电阻率，以国际退火铜标准电导率(IACS)为 100%(国际退火铜标准电阻率 $\rho_0 = 1.7241 \times 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$)，将试样电阻率与 ρ_0 相比可得到试样的相对电导率。块状试样采用 7501 型涡流导电仪进行电导率的测定，并换算成相对电导率(d , %IACS)。

采用 CMT5205 型电子万能试验机测定室温下试样合金的抗拉强度，拉伸速度为 0.5 mm/min 。每种合金线材截取三根长度为 $80\sim 100 \text{ mm}$ 的试样进行测试，并求取平均值。采用显微维氏硬度计对试样进行了显微硬度的测试，加载载荷为 100 g，加载时间 15 s。硬度测试在抛光试样表面进行，压痕平均分布在试样表面，经多次测量取平均值。

3 冷变形和热处理对 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金组织与性能的影响

3.1 引言

虽然关于Cu-Cr-Zr合金的显微组织有较多的研究,但多数的研究局限于加工处理后Cu-Cr-Zr合金的组织形态和析出相行为,对合金铸态组织的研究尚不够深入,而合金的铸态组织直接影响合金的后续加工和最终性能。有研究认为在Cu-Zr合金中加入Si之后可细化析出物并改变其形态^[33],然而关于Si元素对合金组织和析出相的具体作用尚不清楚。本研究熔炼并浇铸了Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金并利用金相和电子显微镜对该合金铸态组织中相组成分布进行研究,探讨了Si元素在合金中的存在形式及对析出物的影响。

铸态条件下的Cu-Cr-Zr系合金其性能还远不能满足实际应用的需要,必须配合后续冷变形和热处理工艺。目前国内外普遍采用的冷变形和热处理工艺是固溶后冷变形到一定程度进行时效,再辅以冷变形^[34-37]。固溶处理的目的是形成过饱和固溶体,冷变形的作用则是产生位错、空位等缺陷,以增加时效处理时的形核率,使合金在时效中充分形成高度弥散、细小的析出相粒子。冷变形和热处理工艺对合金的组织 and 性能都有很大的影响,已有研究主要集中在对合金的热处理工艺及其对析出相的形态和分布的影响,然而综合考虑冷变形和热处理对合金组织和性能影响的研究尚不够充分,需要进一步的深入研究。本章通过对合金进行热处理和冷拉拔变形制备出了具有较高综合性能的Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金,分析了典型状态下合金的显微组织,测定了不同变形量下合金线材的力学性能和电学性能,研究了冷变形和热处理工艺对Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金组织和性能的影响。

3.2 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金的铸态组织

试验合金铸态组织如图 3.1 所示。合金组织呈明显的树枝晶形貌,第二相主要分布在枝晶间隙。

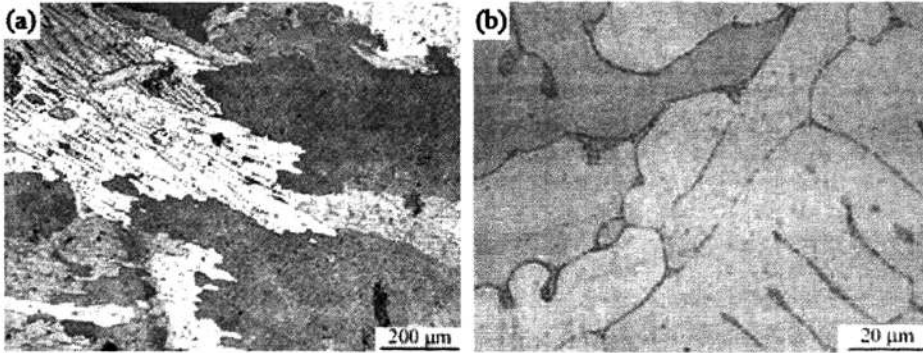


图 3.1 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金铸态金相组织

Fig. 3.1 Optical microstructures of the as-cast Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si alloy

试验合金铸态组织的 SEM 图像及 EDS 测定结果如图 3.2 所示。Cu 晶粒内部包含弥散分布的白色粒子，EDS 测定结果表明这些白色粒子化学成分接近 Cu_5Zr 相。片状第二相沿 Cu 晶界处分布，EDS 测试结果表明也为 Cu_5Zr 相，同时也存在少量 Cr (图 2b)。

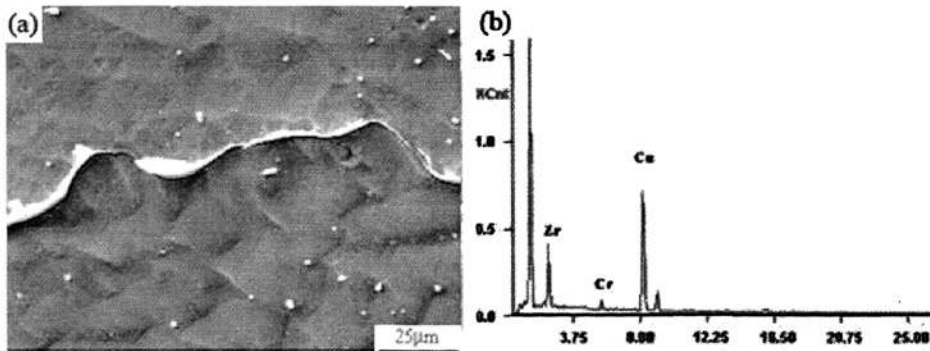


图 3.2 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 试验合金铸态组织的 (a) SEM 图像及 (b) 片状第二相的 EDS 测试结果

Fig. 3.2 (a) SEM image of the Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si as-cast alloy and (b) the EDS result determined at the second phase along the grain boundary

在 SEM 研究铸态组织的基础上，通过 TEM 更深入的研究了该试验合金铸态组织中各析出相的形貌和相结构，如图 3.3 及图 3.4 所示。文献^[63,90-94]等所报道的 Cr 相粒子均为尺寸较大的初生纯 Cr 相，且大部分研究认为三元的 Cu-Cr-Zr 系合金中 Cr 相粒子多以单相存在，不与其它元素形成化合物。

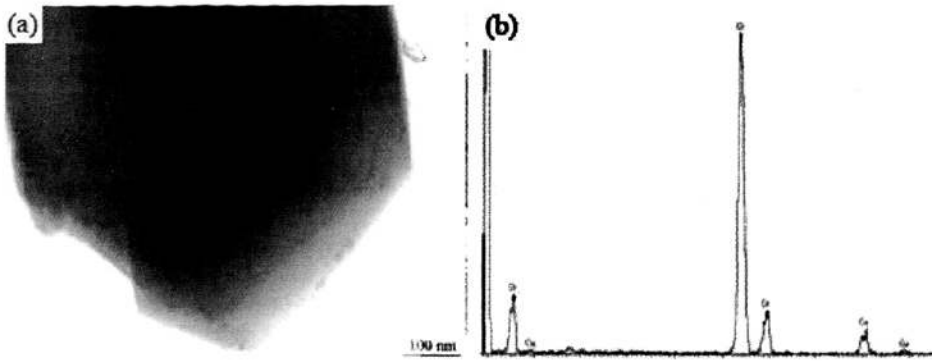


图 3.3 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金初生 Cr 相粒子的 (a) TEM 图像和 (b) EDS 测试结果
Fig. 3.3 (a) TEM image and (b) EDS result of the primary Cr particles in the Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si

本研究中发现试验合金的富 Cr 相有两种。一种是初生的纯 Cr 相，颗粒尺寸通常在 500 nm 以上，并主要分布在 Cu 基体上 (图 3.3); 另一种为细小弥散的 CrSi 析出相 (图 3.4)。

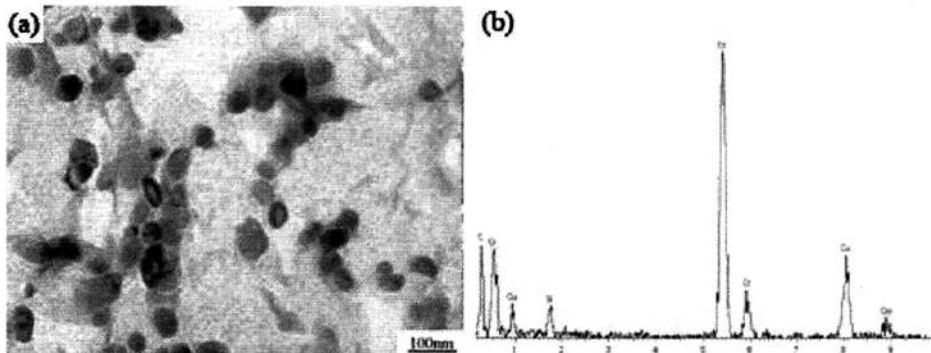


图 3.4 在 Cu 基体中分布的 CrSi 化合物的 (a) TEM 图像和 (b) EDS 测试结果
Fig. 3.4 (a) TEM image and (b) EDS result of the CrSi compound in the Cu matrix

通过 EDS 测试结果可以判定图 3.4a 组织的基体为 Cu 相，而图 3.5a 组织的基体为 Cu_5Zr ，可见 CrSi 相在 Cu 基体和 Cu_5Zr 的基体上均存在。通过对 CrSi 颗粒的选区电子衍射 (SAED) 花样 (图 3.5c) 标定结合 EDS 测试结果 (图 3.5b) 可以确定该粒子为 Cr_3Si 化合物，高分辨图像显示颗粒内部晶格条纹排列规则完整 (图 3.5d)。通过对图 3.5a 的选区电子衍射分析可以推断， Cr_3Si 相与 Cu_5Zr 基体没有特殊位向关系 (图 3.4e)。

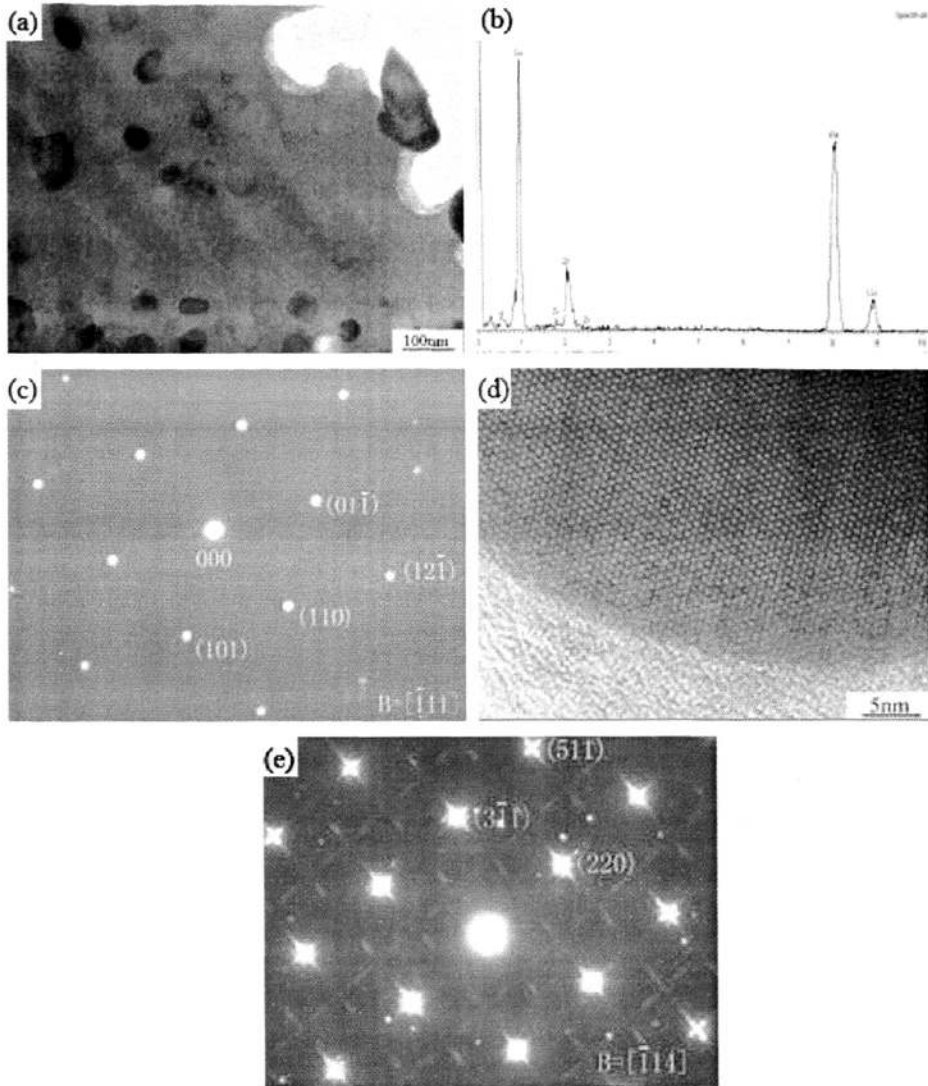


图 3.5 (a) 在 Cu_5Zr 基体中分布的 CrSi 化合物 TEM 图像, (b) 对应于 (a) 图中基体的 EDS 结果, (c) CrSi 化合物的 SAED 花样, (d) CrSi 化合物的高分辨晶格像和 (e) Cu_5Zr 与 CrSi 的 SAED 花样

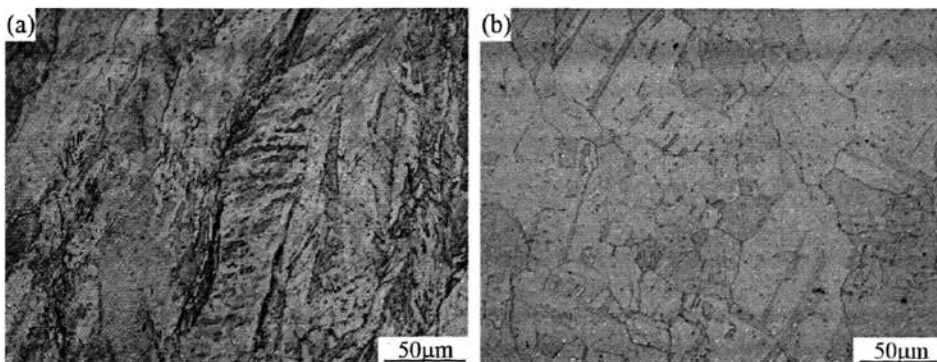
Fig. 3.5 (a) TEM image of the CrSi particles embedded in Cu_5Zr matrix, (b) EDS result of the matrix in (a), (c) the SAED pattern of the CrSi particles, (d) the HRTEM image of the CrSi particles and the Cu_5Zr matrix, (e) the SAED pattern of the CrSi particles and the Cu_5Zr matrix

以上显微组织观察结果表明 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金铸态组织中主要由 Cu 基体、纯 Cr 相、 Cu_5Zr 相和 Cr_3Si 相四种相组成物。初生的 Cr 相粒子主要分布在 Cu 基体上。 Cu_5Zr 相主要以颗粒状或者是层片状存在。 Cr_3Si 相粒子主要分布在 Cu 和 Cu_5Zr 基体上。

Cu-Cr-Zr 系合金是一种析出强化型合金，析出相的组成、数量与分布对合金的强度和电导率起关键性的作用。因此，对析出相的组织结构分析是该合金研究的重要方向。文献[90]研究了 Cu-0.31%Cr-0.21%Zr，发现几乎所有富 Zr 相 (Cu_5Zr) 都以初生状态存在，而 Cr 以小颗粒分布在 Cu 基体之中。文献[91]通过相图计算和试验验证，认为当 Cr 和 Zr 含量较高时，Cu-Cr-Zr 合金中富 Cu 端平衡相为 Cu 相、 Cu_5Zr 相和纯 Cr 相，且初生 Cr 粒子镶嵌在 Cu_5Zr 基体中。文献[92]综合前人的研究，结合实验推断初生的 Cr 粒子也是嵌在 Cu_5Zr 基体中。本研究通过实验观察直观的验证了关于 Cr 粒子嵌在 Cu_5Zr 基体中的推断。从图 3.3 和图 3.4 也可以看出，与大尺寸的 Cr 相相比，Si 与 Cr 形成尺寸小且弥散分布的纳米析出相，可以认为 Si 的添加细化了析出物并改变了其原始形态。

3.3 变形和热处理对 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金线材组织的影响

$\epsilon = 1.8$ 时，不同热处理工艺对 Al 合金试样金相组织的影响如图 3.6 所示。对 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金直接进行时效处理，其组织与时效前相比并无太大变化，组织均为明显经过强变形后的形貌。而经过固溶处理后，由于合金的层错能较低，合金内部形成大量的退火孪晶，经过 500 °C 时效 1 h 后合金内部孪晶数量有所减少。



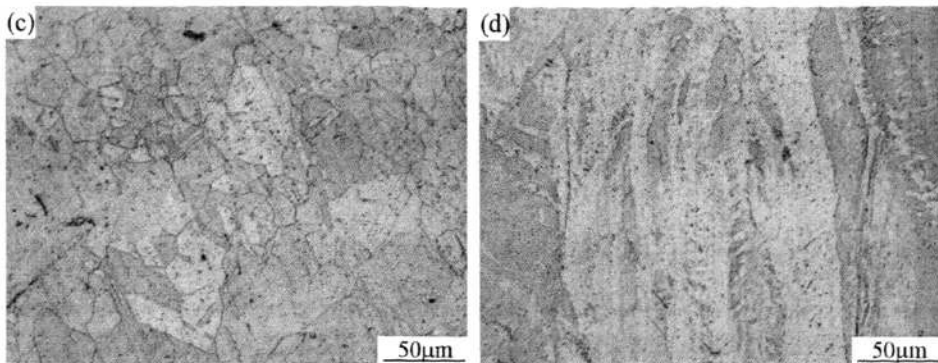


图 3.6 不同熱處理工藝下 Al 合金試樣的金相組織: (a) Al 合金試樣, (b) Al 合金試樣經固溶處理後, (c) Al 合金試樣固溶後再 500 °C 時效 1 h. (d) Al 合金試樣 500 °C 時效 1 h.

Fig. 3.6 Optical microstructures of Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si alloy after different heat treatments: (a) Al, (b) solution treated of Al, (c) aged at 500 °C for 1 h after solution treated and (d) Al aged at 500 °C for 1 h

Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金 Al 試樣 500 °C 時效 1 h 後內部微觀組織的 TEM 形貌如圖 3.7 所示。彌散分布的析出相粒子尺寸多在 2 nm 左右。但 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金畢竟是微合金系統，其內部的析出相的數量有限，且尺寸較小，由此也可推知熱處理對合金的組織形貌並不會很大。對其析出相和組織形貌，特別是析出相形貌和尺寸等的研究需要通過 TEM 等分辨率較高的顯微手段進行分析。

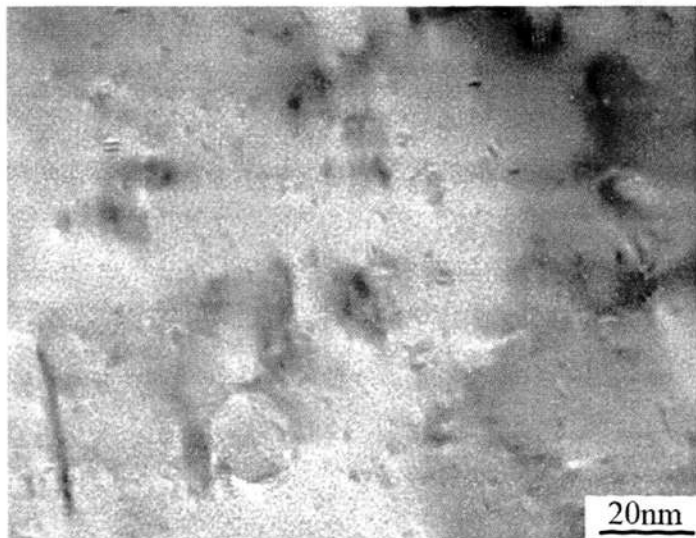


图 3.7 Al 合金試樣中析出相 TEM 圖像
Fig. 3.7 TEM image of precipitates in sample A1

3.4 变形及热处理对试样合金力学性能的影响

合金试样 A2 和 A3 的抗拉强度和相对电导率随时效时间的关系如图 3.8 所示。合金试样 A2 和 A3 时效初期，其强度随时效时间的增加而迅速增加，且在时效 1 h 时合金具有最高的强度。随后随着时效时间的增加合金的强度逐渐趋于平稳，延长时效时间，合金出现一定程度的过时效现象，强度小幅下降。

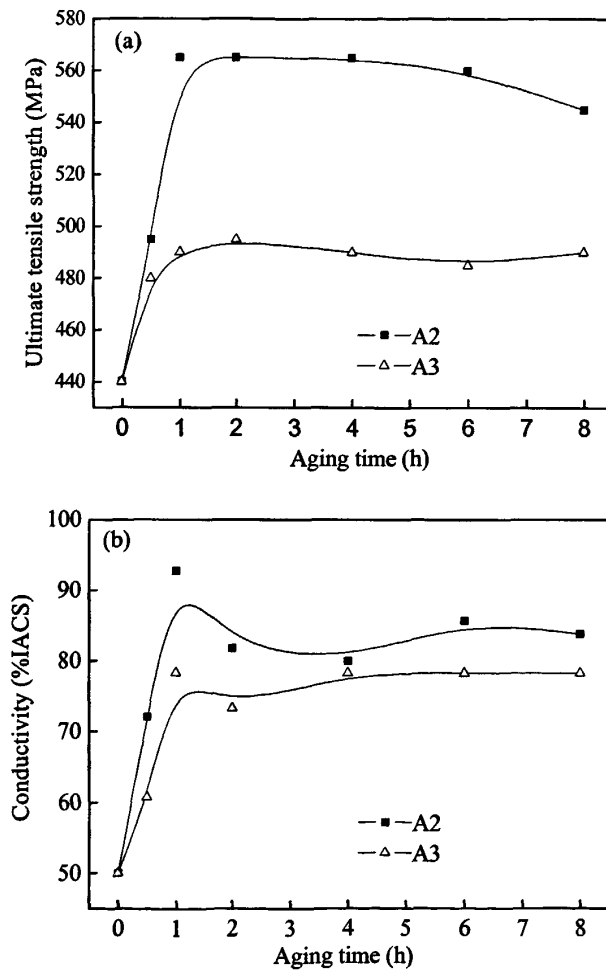


图 3.8 试样 A2 和 A3 的 (a) 强度及 (b) 电导率

Fig. 3.8 The (a) strength and (b) conductivity of the sample A2 and A3

A2 合金试样时效的峰值抗拉强度约为 570 MPa。合金的电导率随时效时间的增加先上升后下降 (图 3.8b)。经 1 h 时效后合金具有最佳的相对电导率 91

%IACS。随着时效时间的进一步延长,合金的相对电导率逐渐降低。

总体而言 A2 合金试样的总体性能要高于 A3 合金试样。而 A2 合金试样时效峰值时的相对电导率虽然远优于 80 %IACS,但是峰值强度却只有 570 MPa,略低于 600 MPa 的强度性能指标。

如图 3.8a 所示,固溶后进行时效处理,可以使合金的强度有很大程度的提高。说明单纯的固溶强化对合金强度贡献有限,而固溶后的时效处理使合金产生大量弥散细小的析出相,使合金的强度大幅度提高。对于 Cu-Cr-Zr 合金而言,强度的增加主要来自于时效硬化和冷加工硬化,时效之后进行的冷加工变形使合金的强度得到了进一步的提高。

A2 合金试样的加工工艺为在固溶后冷拉拔变形经时效处理后再拉拔变形,它是一种把冷变形和热处理相结合的工艺。沉淀相是合金产生强化的重要因素,使经过塑性变形后的合金硬度得到显著的提高。对于沉淀相来说,一般优先在晶界和位错线上生核^[65-66]。必须指出的是,在冷变形和热处理相结合的工艺过程中 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金中微观组织的变化是相当复杂的,既包括变形对沉淀相析出过程的影响,也涉及析出相粒子对合金组织变形过程的影响,二者相互影响,交错进行。研究表明^[61-63]:在时效前进行冷加工处理有利于弥散相沿位错进一步析出,该析出物对位错的钉扎作用减缓了回复及随后的再结晶过程,因此能较大程度地提高材料的强度。

所以时效之后再施以冷变形使得 A2 合金试样的强度高于 A3 合金试样。

文献报道指出^[12-14]:通过固溶时效辅以冷变形来获得具有细小弥散分布析出相的 Cu-Cr-Zr 合金组织,并获得优越的力学和电学性能。鉴于 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金的铸态组织中已经存在尺寸在纳米量级的细小弥散析出相。本章尝试不通过固溶,直接时效工艺方式来获得具有细小弥散析出相的组织。

$\gamma = 1.8$ 时,合金试样 A4 在不同温度退火 1 h 后的力学和电学性能如图 3.9 所示。与未经过热处理的试验合金 A1 相比, A4 合金试样的强度有了较大幅度的提高,当温度在 400~450℃ 时,合金线材的硬度上升速度较快。但在之后的 450~500℃ 中,上升速度减缓,在 500℃ 时达到最高值。退火时间为 1 h 时,随着温度的逐渐升高合金的强度也逐渐上升,当时效温度为 500℃ 时合金具有最高的平均硬度 176 HV。当

温度继续上升时合金的硬度反而下降，平均硬度为168 HV。在时效之前合金经过大的冷变形，基体中具有大量的位错和缺陷，时效初期合金内部处于高能态，因而具有较高的析出动力。而500~550°C硬度开始下降，显然已出现了一定程度上的过时效。

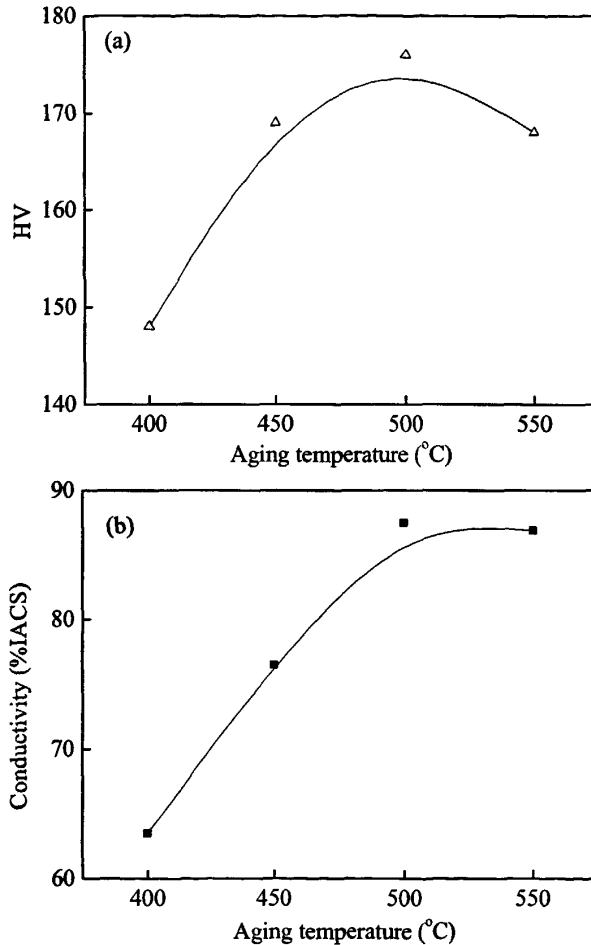


图 3.9 A4 试样的 (a) 硬度及 (b) 电导率

Fig. 3.9 The (a) HV and (b) conductivity of the sample A4

合金的电导率随退火温度的逐渐升高而上升 (图 3.9b), 其中在 500°C 退火时, 合金的电导率为 83.5 %IACS, 而在 550°C 退火时为 84.9%, 合金的电导率性能差别不大。综合图 3.8a 中硬度随时效温度的关系, 可认为 500°C 下时效时, 合金获得最佳的综合性能。

在较低温度(400°C)时效时, 溶质原子的扩散能力很低, 扩散速度慢, 且连续

脱溶是过饱和固溶体的主要分解方式，因此第二相元素Cr、Zr等在一定的时间内析出较少，强化作用较小，硬度值也较低。随时效温度的升高，Cr原子的扩散能力与扩散速度也越来越大，因而在一定时间内Cr的析出就越多，强化作用也就越大，表现为试样的硬度逐渐提高。同时，随时效温度的升高，固溶体的过饱和度减小，直到某一温度满足在给定时间内Cr的析出与此温度下Cr的过饱和量恰好相等，即Cr刚好完全析出，此时对应的硬度达到最大值。

时效温度和合金硬度变化的规律同过饱和固溶体的分解过程有关，对大多数合金来说，过饱和固溶体的分解一般分为三个阶段，先是在过饱和固溶体中，原子沿基体的一定晶面富集，形成偏聚区，即GP区；进一步延长时效时间或升高时效温度，GP区长大会转变为一种中间过渡相；最后，中间过渡相转变为具有独立晶体的稳定的第二相。

在时效初期，合金形成GP区，合金的强度上升；在500℃时效时，即时效的第二阶段，出现了大量共格的弥散粒子，此时合金的硬度达到最大值；而当时效温度进一步提高时，弥散相开始粗化，由于回复、再结晶引起的软化作用超过了时效析出物的强化作用，使得合金硬度下降。可见时效温度过低，析出不充分，强化效果不好；时效温度过高，过渡相转变为平衡相与基体完全脱离共格关系，并且容易使Cr及Cu₅Zr等粒子聚合长大，导致合金强化效果下降。因此，在500℃时析出效果最好。此时，析出相充分发育，并与基体维持完全共格关系，强化效果最好^[86-89]。

500℃时效不同时间对A5合金硬度和电导率的影响如图3.10所示。合金硬度随时效时间的延长而逐渐降低(图3.10a)。在时效初期(0.5~1 h)合金的硬度随时效时间的增加而降低且速率较慢。当时效时间继续增加时(1~2 h)，合金的硬度随时效时间的增加而降低且速率较快。

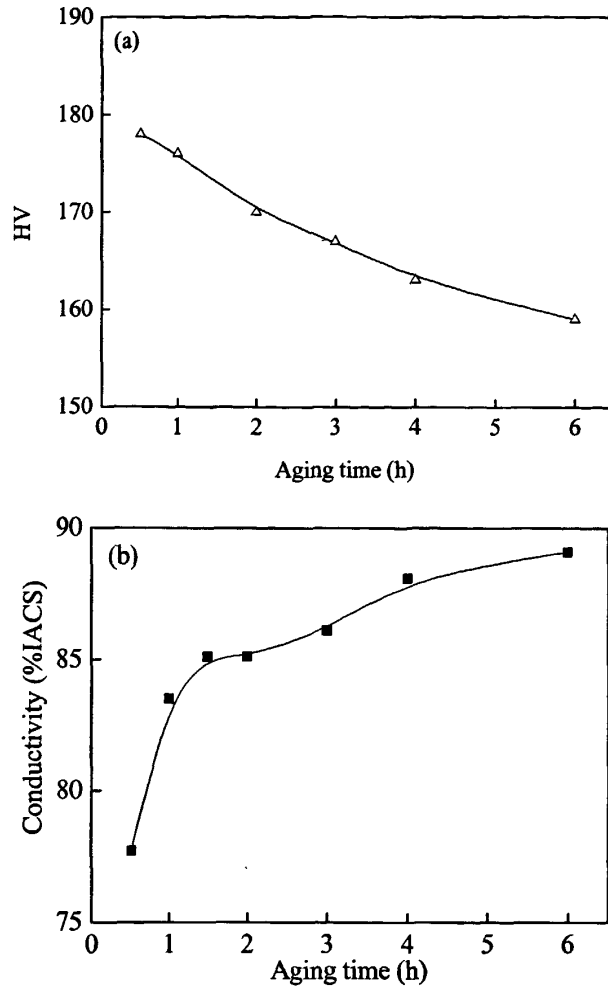


图 3.10 A5 试样的 (a) 硬度和 (b) 电导率

Fig. 3.10 The (a) HV and (b) conductivity of the sample A5

而电导率随时效时间的延长而逐渐增加 (图3.10b)。在时效初期 (0.5~1 h) 合金的电导率随时效时间的增加而增加且速率较快。随时效时间的继续增加 (1 h以上), 合金电导率基本上不变。

由此可见在 $\tau = 1.8$ 时 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金 500°C 时效 1 h, 合金具有较高的综合性能。

当时效时间较短时, 过饱和固溶体分解, 形成GP区。析出强化机制使得硬度和强度上升, 随时间进一步增长, 出现了大量弥散共格粒子, 合金的硬度在此时达到最高点。但是在此基础上继续延长时效时间, 这些弥散相则会粗化, 硬度反而下降。

A6 合金试样的硬度和电导率随变形量的变化关系如图 3.11 所示。Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金的硬度和电导率随变形量的变化呈近似的变化规律。

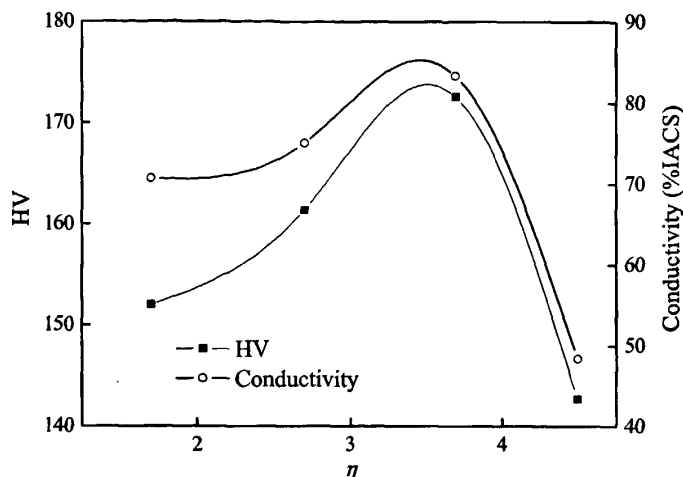


图 3.11 不同变形量时 A6 合金试样的硬度和电导率

Fig. 3.11 The HV and the relative conductivity of the sample A6 at different draw ratio

从 $\eta = 1.8$ 到 $\eta = 3.8$ 时, 合金的硬度和电导率随着变形量的增加而增加, 随着变形量 η 的继续增加, 合金的硬度和相对电导率都急剧减小。由此也可以推断合金在 $\eta = 3.8$ 时合金具有最佳的力学和电学综合性能。Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金在 $\eta = 1.8$ 时 500°C 时效 1 h 后拉拔至 $\eta = 3.8$ 时具有很好的综合性能, 抗拉强度为 600 MPa, 同时电导率为 84.8 %IACS。

3.5 本章小结

本章通过对 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金的显微组织、力学性能和电学性能的研究, 揭示了合金的加工制备工艺对合金的性能的影响, 得到以下结论:

Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金铸态组织主要由 Cu 基体、纯 Cr 相、Cu₅Zr 相和 Cr₃Si 相四种相组成。初生的 Cr 相粒子主要分布在 Cu 基体上。Cu₅Zr 相主要以颗粒状或者是层片状存在。Cr₃Si 相粒子主要分布在 Cu 和 Cu₅Zr 基体上。Si 元素具有细化析出相的作用。

Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金通过固溶及冷变形后时效再施以冷变形处理

(试样A2),使得试验合金的强度和电导率都有很大幅度的提升,其峰值抗拉强度和相对电导率比时效后未施以冷变形工艺(A3)时的峰值分别高出60 MPa和10 %IACS。在时效前进行冷拉拔变形有利于沉淀相粒子沿位错的进一步析出,同时细小的析出物使位错运动困难,使合金的硬度和强度升高。时效后冷拉拔变形产生的加工硬化使合金的力学性能进一步增加。

Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金的铸态组织中已经存细小弥散的纳米量级的析出相。直接时效的工艺使Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金获得了较高的力学性能(抗拉强度为600 MPa)和电学性能(相对电导率为84.8 %IACS)。

4 Cu 基体纤维化对 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金组织与性能的影响

4.1 引言

Cu-Cr-Zr 系合金常用的加工制备工艺为固溶后冷变形再时效。在相同的热处理工艺条件下,通过改进 Cu-Cr-Zr 合金热处理和冷变形的结合方式,在时效前对合金施以冷变形,合金的硬度、抗拉强度、屈服强度和电导率均比单纯的固溶时效有较大幅度的提升^[94,95]。与单级时效处理相比,多级冷加工时效能使合金的抗拉强度提高 50~100 MPa,电导率提高 6~8 %IACS^[96]。

大多数研究者将热处理工艺与冷变形工艺相结合,获得了良好的综合性能,但对 Cu-Cr-Zr 合金通过冷变形获得高强高导的机理研究并不充分,特别是在冷变形过程中 Cu-Cr-Zr 合金显微组织的变化及其对力学性能影响的研究并不深入。认为冷变形引入的高密度位错,可使合金力学性能大幅度提高。高密度位错也会增强合金的析出动力学因素,增加溶质原子的析出速度和析出相的弥散程度,从而提高了合金的析出强化效应程度^[94,96]。但是对变形量较大的强冷变形还缺乏深入细致的研究。强冷变形过程中组织的变化是很复杂的过程。就低溶质含量的 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金来说,强冷变形过程中 Cu 晶粒逐渐沿冷变形方向被纤维化,单位截面积内晶界密度显著增加,位错密度随变形量增加也会发生变化,晶界、位错和沉淀相三者之间会发生强烈的相互作用。

对 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金热处理后,再进行强烈的冷拉拔变形 ($\epsilon = 3.8$),制备出不同变形量的合金线材。采用金相显微镜、SEM 和 TEM 观察了不同变形量下的 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金线材的显微组织结构,分析了变形过程中显微组织的变化以及合金组织内晶界、位错和沉淀相三者之间相互作用关系。通过测试合金线材的应力-应变曲线,抗拉强度、延伸率、杨氏模量和应变硬化指数,探讨了 Cu 基体纤维化过程中合金显微组织变化对材料性能的影响。

4.2 Cu 基体纤维化过程中 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金组织的演变

A6 试验合金冷拉拔至不同变形量后的金相组织如图 4.1 所示。 $\eta = 3.8$ 时合金为粗细不均的条带状组织，随着变形量的增加，当 $\eta = 5.5$ 时，粗细不均的条带状的 Cu 基体被拉成均匀的条带，条带与条带之间的界面较 $\eta = 3.8$ 时平直。当变形量进一步增加至 $\eta = 8.8$ 时，Cu 基体演变为更加细密的纤维状结构，纤维的间距和纤维直径细小均匀。

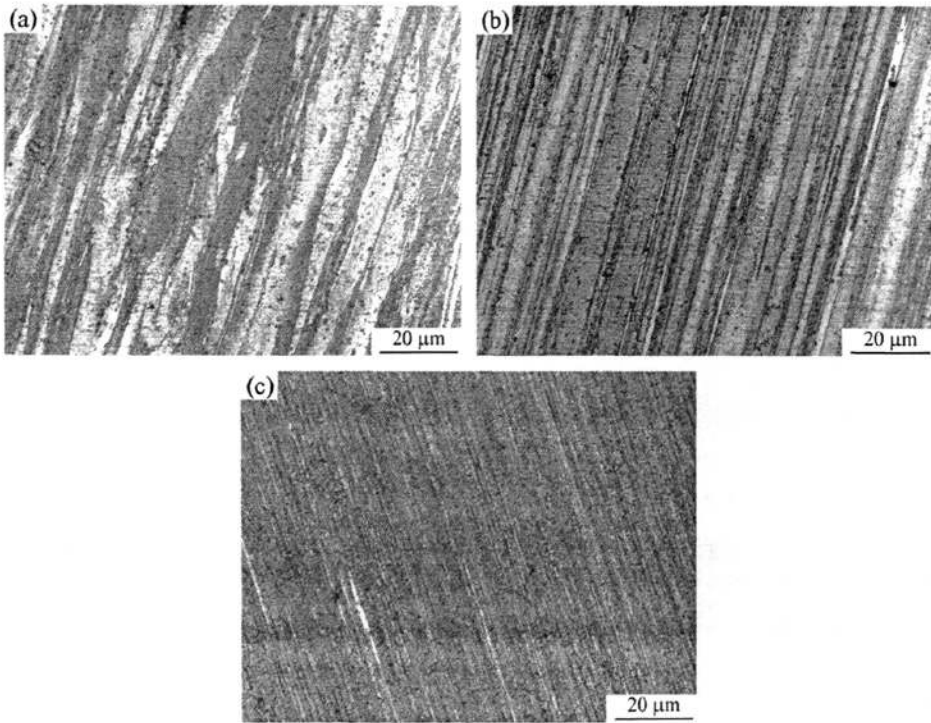
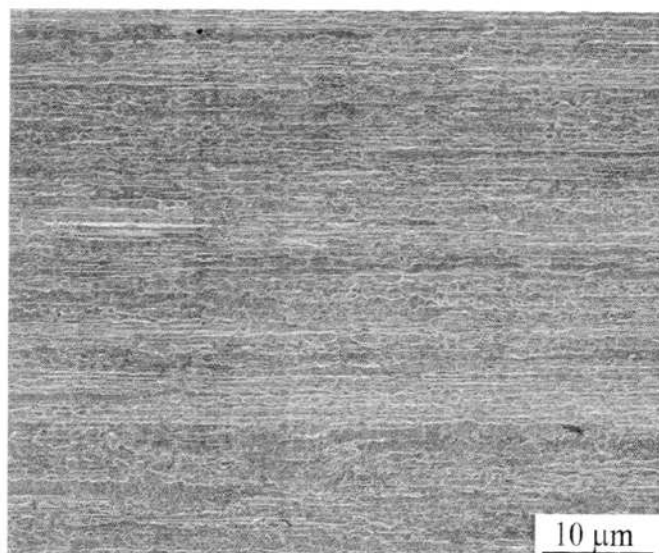


图 4.1 A6 试样 (a) $\eta = 3.8$, (b) $\eta = 5.5$ 和 (c) $\eta = 8.8$ 时的金相显微组织

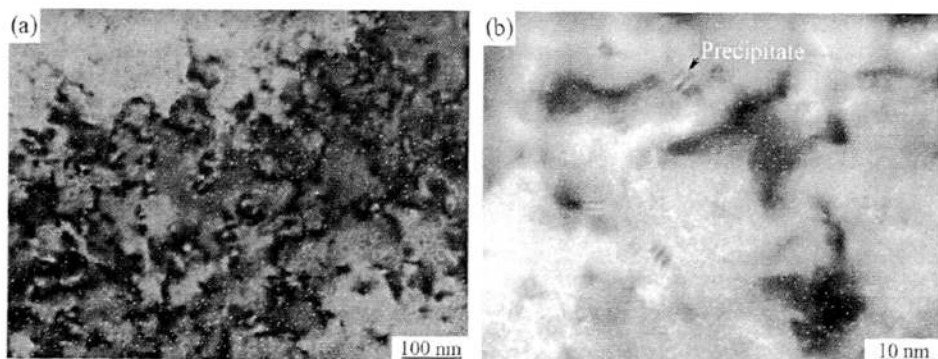
Fig. 4.1 Microstructure of the sample A6 drawn to different ratio: (a) $\eta = 3.8$, (b) $\eta = 5.5$ and (c) $\eta = 8.8$

图 4.2 中所示为 $\eta = 8.8$ 时 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金 A6 试样经金相腐蚀液腐蚀之后的 SEM 照片。组织明显呈现被拉长的显微形貌，由于腐蚀的作用，线材的组织为层片状，且纤维组织的尺寸比相同变形量下金相图片中所反映的组织略粗。

图 4.2 A6 合金线材试样 $\epsilon = 8.8$ 时的 SEM 组织Fig. 4.2 Microstructure of the sample A6 drawn to $\epsilon = 8.8$

如第 3 章所言，由于该合金为沉淀强化微合金系统，且沉淀相的粒子尺寸为纳米级。析出相的尺寸小，数量少，通过金相和 SEM 等手段来研究比较困难。TEM 能够直观的对组织内位错、析出相等进行细致观察。采用 TEM 研究了冷拉拔变形即 Cu 基体纤维化的过程中，Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金线材组织的变化。

A7 合金在 $\epsilon = 3.8$ 时效 1 h 再继续拉拔变形至不同变形度下的显微组织形貌如图 4.3 所示。Cu 晶粒逐渐沿拉拔方向伸长，其径向尺寸逐渐减小。基体中存在大量的位错，经进一步放大后在位错附近发现大量纳米级析出相。



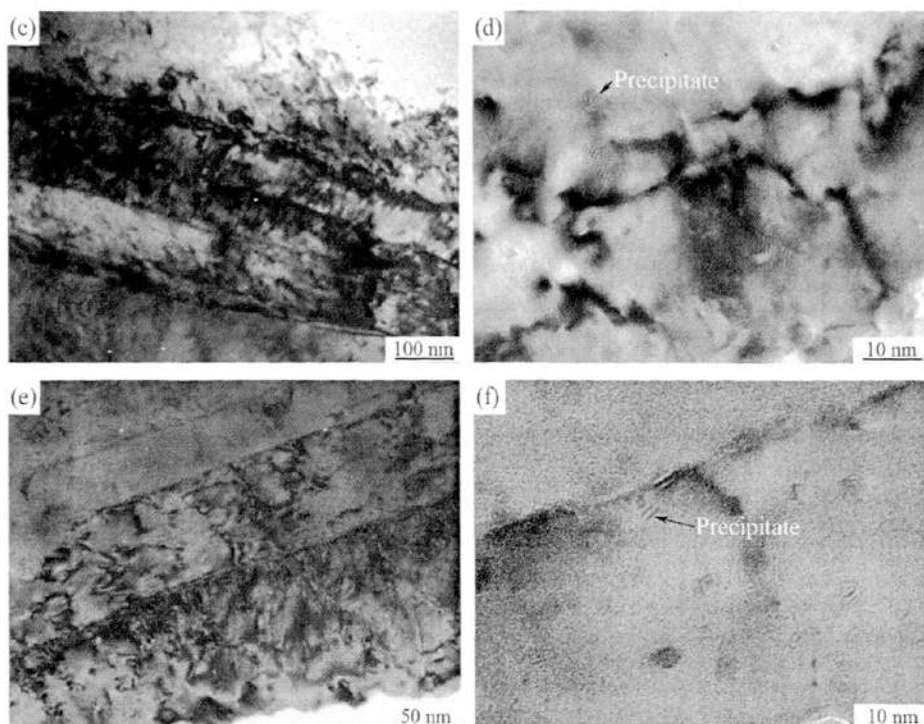


图 4.3 A7 合金试样不同变形量下 (a), (b) $\phi = 3.8$, (c), (d) $\phi = 5.5$, (e), (f) $\phi = 8.8$ 的基体的位错组态和析出相形貌

Fig.4.3 TEM images of dislocation distribution and precipitates of sample A7 at different ratio: (a), (b) $\phi = 3.8$, (c), (d) $\phi = 5.5$ and (e), (f) $\phi = 8.8$

在固溶后对合金施以冷变形后再时效，合金中存在大量位错，同时界面的密度也存在一定程度的增加。第二相优先在位错和界面等高能位置形核和长大，同时位错和界面会增加溶质原子的析出速度和析出相的弥散程度。而在后续进行的冷拉拔变形过程中，由于析出相和 Cu 基体界面对位错运动的阻碍和钉扎作用，使得合金的强度随着变形量的增加而增加。而变形量增加的同时，析出相和界面等对位错运动的阻碍会使位错进一步增殖。因此在析出相或界面附近通常存在高密度的位错。

4.3 Cu 基体纤维化过程中热处理工艺对合金力学性能的影响

由不同热处理工艺 (表 2.1) 制备的 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金线材在冷变形过程中，Cu 基体逐渐纤维化，合金的抗拉强度均随变形量的增加而上升。

不同热处理工艺对强变形合金线材抗拉强度的影响如图 4.4 所示。在 $\phi < 6.3$

时合金的加工硬化率较高,其中试样 A8 加工硬化率最高。而当 $\eta > 6.3$ 时,随着变形量的增加,合金线材 A8 强度的上升趋势缓慢即加工硬化率降低。 $\eta < 6.3$ 时,合金线材未经过固溶处理而是变形后直接在 $\eta = 3.8$ 时 500°C 时效 1 h 的合金试样 A9 的强度随着变形量的增加而增加。当 $\eta > 6.3$ 后合金的强度随变形量的下降而略有下降。由于初生或者是析出的沉淀相粒子硬度比 Cu 基体大的多,在变形过程中 Cu 基体的不断纤维化而硬质相基本不变形,因此硬质相粒子周围将形成高的应力集中甚至产生微裂纹,从而损害合金线材的抗拉强度。经过固溶时效处理的试样 A9 的力学性能比不时效和未经过热处理的合金线材的性能高,且其加工硬化速率也大致相当。

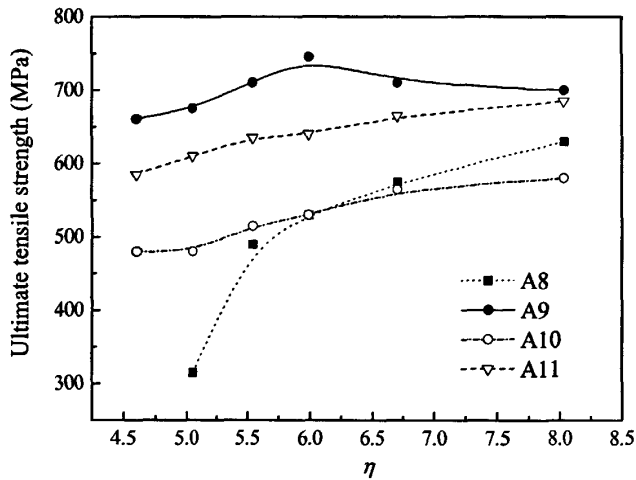


图 4.4 不同热处理工艺的试验合金的抗拉强度随变形量的变化曲线

Fig.4.4 Dependence of the ultimate tensile strength on the draw ratio for the alloys with different heat treatments

试样 A8 在 $\eta < 6.3$ 时合金的抗拉强度迅速增加,加工硬化率高于上述其它 3 种热处理加工工艺制备的合金线材。

试验合金 A12 拉拔至 $\eta = 3.8$ 时 450°C 时效不同时间,再继续拉拔时,变形量对合金抗拉强度的影响如图 4.5 所示。

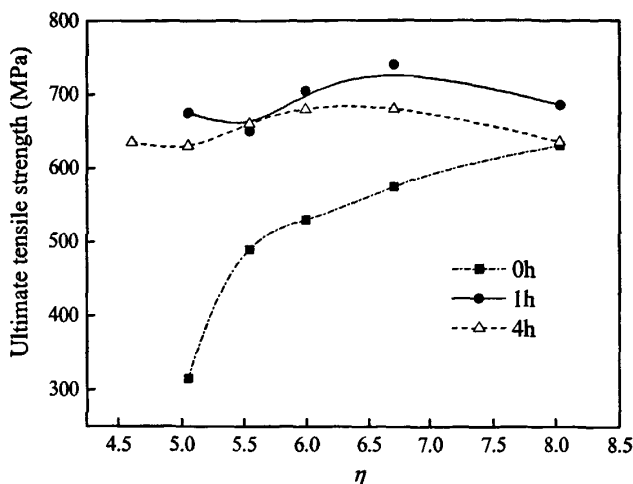


图 4.5 试验合金 A12 的抗拉强度随变形量的变化曲线

Fig. 4.5 Dependence of the ultimate tensile strength on the draw ratio for sample A12

? < 6.6 时, 450°C 时效 1 h 和 4 h 时合金的力学性能随着变形量的增加而上升, 而 ? = 6.6 后, 合金的力学性能随着变形量的增加而略降低。450°C 时效 4 h 后再拉拔至 ? = 8.3 合金的抗拉强度接近同样变形量下的未进行热处理合金的抗拉强度。

4.4 Cu 基体纤维化过程中热处理工艺对合金电学性能的影响

由不同热处理工艺制备的 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金线材在冷变形过程中 Cu 基体逐渐纤维化, 在此过程中合金的相对电导率均随变形量的增加而近似线性下降。

不同热处理工艺对强变形合金线材相对电导率的影响如图 4.6 所示。随变形量的增加, 合金试样 A8, A10, A11 相对电导率下降幅度不大。合金线材 A9 在 ? = 3.8 时 500°C 时效 1h 的电导率下降速率较大, 且在 ? < 5.0 时冷拉拔变形对合金电导率影响大, 随着变形量继续增加合金试样 A9 电导率呈线性下降, 但是下降的速率较前一阶段小。

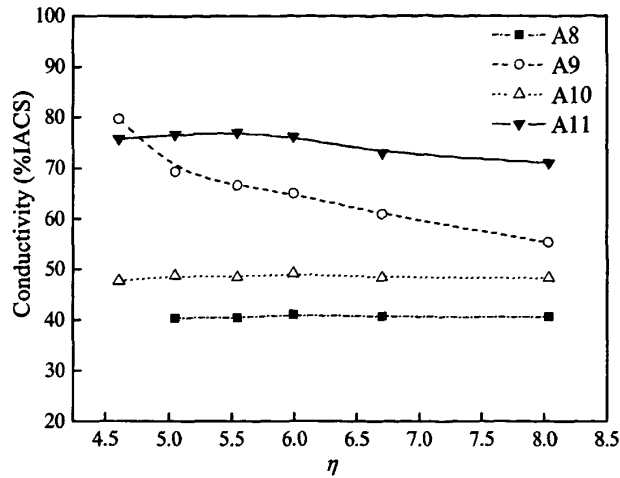


图 4.6 不同热处理工艺的试验合金的相对电导率随变形量的变化曲线

Fig. 4.6 Dependence of the relatively electrical conductivity on the draw ratio for the alloys with different heat treatments

$\eta = 4.5$ 时合金的电导率直接时效优于固溶冷变形再时效处理的合金试样 A11 的电导率。变形量继续增加 $\eta > 5.0$ 后试样 A8 的电导率能维持较高的水平。试样 A10 的电导率比试样 A8 的电导率高。 $\eta = 1.8$ 时固溶处理后合金内部大量的位错消失，合金内部析出相粒子较少使位错的增殖速率较慢，而未热处理的合金内部存在大量的位错，且大量未融入基体的第二相元素形成的粒子大多与电子散射波波长在同一数量级。所以未热处理的合金线材强变形后合金的相对电导率较低。

变形量对试验合金 A12 相对电导率的影响如图 4.7 所示，Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金线材随着时效时间的增加合金的电导率上升。未时效的 A12 合金线材的电导率随变形量的增加，基本上不变化。而时效 1 h, 2 h, 4 h 合金电导率随着变形量的增加而逐渐降低。

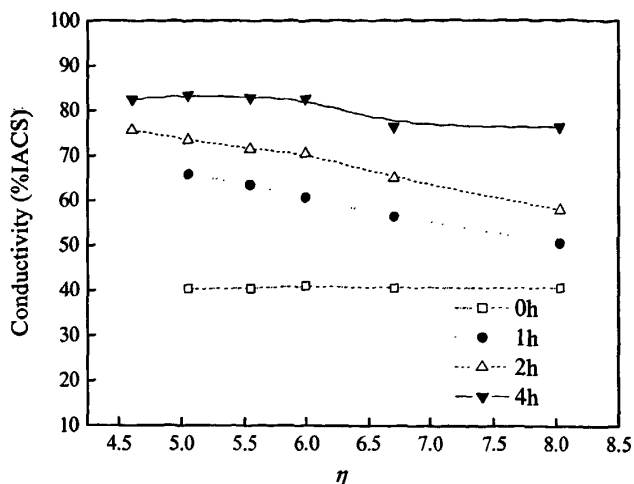


图 4.7 试验合金 A12 的相对电导率随变形量的变化曲线

Fig. 4.7 Dependence of the relatively electrical conductivity on the draw ratio for the sample A12

未时效的合金试样 A12 在强变形 ($\eta > 4.5$) 阶段, 电导率较低且随着变形量的增加电导率几乎不再变化。在变形过程中, 合金线材 Cu 基体纤维化, 在拉拔变形过程中纤维界面间距小于一定值后可导致位错亚结构失稳而导致纤维晶粒中位错密度降低^[100]。位错降低的同时合金内部界面密度增加。当位错密度减少对电子散射的影响大于内部界面密度增加对电子散射产生的影响时, 电导率就会升高。预变形后未时效和时效 4 h 时合金线材在 $\eta = 4.5$ 到 $\eta = 6.0$ 时的变形过程中电阻率都呈现略增的趋势。而随着变形量的继续增加, 合金内部界面密度会增加, 此时界面密度对电导率的影响是占主导, 而界面对电子散射的影响有限, 所以电导率随变形量的增加而下降。

4.5 Cu 基体纤维化对合金应力-应变曲线的影响

图 4.8 为合金试样 A7 不同变形量下的应力-应变曲线。随着冷拉拔变形量的增加, 合金断裂失效前的总应变量逐渐减少。大变形量阶段 ($\eta = 7.4$) 合金线材断裂失效时的应力明显高于小变形量的断裂应力, 断裂前的总应变随变形量的增加而明显较低。在 $\eta = 3.8$ 时效处理的合金具有很强的塑性变形能力, 拉伸曲线有明显的屈服现象, 在应变 ϵ 约大于 0.012 时出现较长的屈服平台, 此时应力不再随着应变量的增加而增加, 拉伸试样断口径向颈缩明显, 塑性应变区域较大。

冷拉拔变形量继续增加, $\eta = 4.6$ 时, 合金仍然呈现很好的的塑性, 但与 $\eta = 3.8$ 时相比合金的塑性应变区域曲率小, 屈服平台短, 塑性明显降低。当 $\eta = 6.6$ 时合金的应力-应变曲线又出现屈服平台, 屈服平台的要比 $\eta = 4.6$ 时合金的屈服平台短, 拉伸应变进一步变小。在 $\eta = 7.4$ 时合金仍然具有一定的塑性, 应力-应变曲线出现较短的屈服平台。在 $\eta = 8.8$ 时合金呈明显的脆性, 随着应变量的增加, 应力迅速增加, 当应力达到最大值时, 材料断裂, 材料断口无明显径向颈缩。

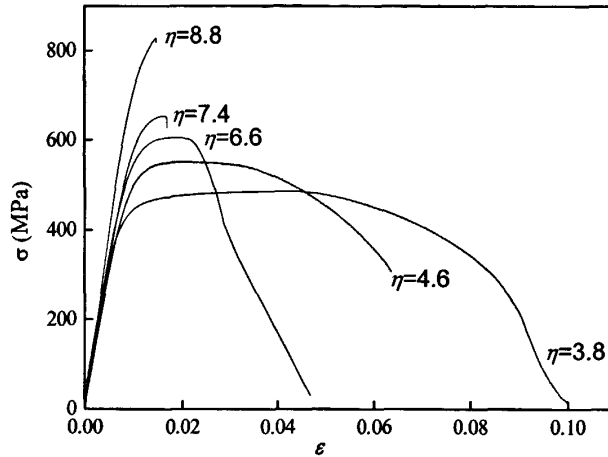


图 4.8 不同变形量的 A7 合金试样的应力-应变曲线
Fig. 4.8 Strain-stress curves of the sample A7 at different draw ratio

4.6 Cu 基体纤维化对合金力学性能的影响

固溶时效处理后冷拉拔时, Cu 基体被拉成不均匀的条带状, 基体中界面密度和位错密度都有较大程度的增加, 时效时溶质原子易在这些缺陷处析出, 位错还作为溶质原子扩散的“快速通道”而使析出硬化效应增强^[98]。合金试样 A7 的抗拉强度随冷拉拔变形量的变化关系如图 4.9。合金的抗拉强度随着变形量的增加而增大, 且在变形量较小时强度增加的速率较小, 在大变形量时, 随变形量增加, 强度增加的速率也逐渐变大。可见, 冷拉拔变形使合金的强度增大的同时, 其强度增加的速率也随变形量的增加而增加。 $\eta = 8.8$ 时具有最高的抗拉强度 825 MPa。

合金试样 A7 延伸率随冷拉拔变形量的变化关系如图 4.9 所示, 随着变形量增加, 合金的延伸率降低, 合金的塑性变形能力逐渐降低。

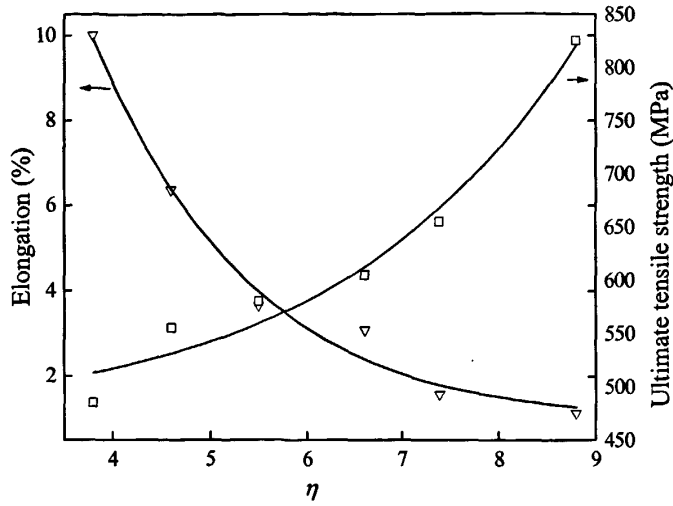


图 4.9 冷拉拔变形对合金试样 A7 试样延伸率和抗拉强度的影响

Fig. 4.9 Effect of draw ratio on elongation and ultimate tensile strength of the sample A7

延伸率随变形量的变化规律和强度的变化规律刚好相反。 $\eta = 3.8$ 时试验合金的延伸率超过 10%，而延伸率随变形量的增加却逐渐降低，且延伸率减小的速率也随变形量的增加而变小，当变形量 $\eta = 8.8$ 时合金的延伸率降低至约 1%。

冷拉拔变形对 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金试样 A7 杨氏模量的影响如图 4.10 所示，随变形量的增加，合金的杨氏模量随变形量的增加而增加，且随变形量而增加的速率也在不断增加。

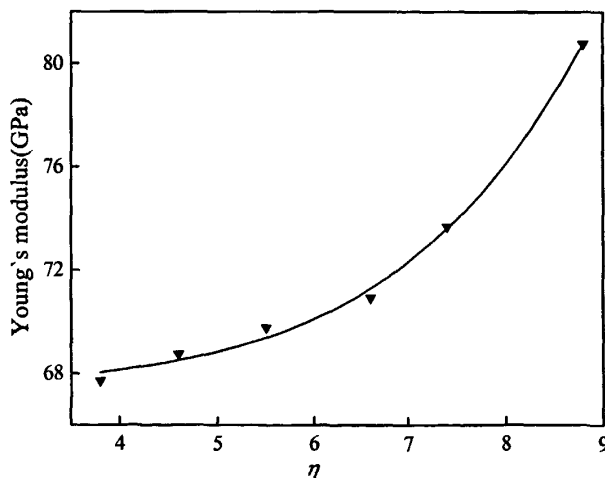


图 4.10 冷拉拔变形对 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金试样 A7 杨氏模量的影响

Fig. 4.10 Effect of drawn ratio on Young's modulus of the sample A7

Cu-Cr-Zr 合金经较大的道次减径量冷拉拔变形可以得到高的 $\langle 111 \rangle$ 织构^[78,105], $\langle 111 \rangle$ 纤维织构增强相当于合金内部硬位相比例增加, 随着变形量的增加, 织构强度增加, 高弹性模量的 $\langle 111 \rangle$ 织构在拉拔方向上的增强有助于合金的强度和弹性模量增加, 塑性降低。试验合金线材在纵向拉伸测试时所体现的弹性模量和应变硬化指数都会随变形量的增加而增加。 $\eta > 7.8$ 时虽然高弹性模量织构对弹性模量和强度的影响趋于饱和, 但是合金内部界面密度上升可使位错造成的点阵畸变和弹性应变弛豫等使弹性模量降低的因素影响程度下降, 可促使弹性模量的继续升高。同时在冷拉拔变形过程中, 由于析出相粒子对位错的塞积作用及其与 Cu 基体之间变形的不协调, Cu 基体受压应力, 而析出相粒子受拉应力, 粒子周围形成高的压应力场, 使得合金的强度和弹性模量增加^[106]。

试验合金 A7 应变硬化指数 n 随冷拉拔变形量的变化关系如图 4.11 所示。应变硬化指数 n 随变形量的增加呈现明显的两段性, 在 $\eta = 3.8$ 到 $\eta = 5.6$ 时, 合金应变硬化指数 n 随变形量的变化趋势较缓, 而 $\eta = 5.6$ 到 $\eta = 8.8$ 时, n 随变形量增加时的增加趋势明显。

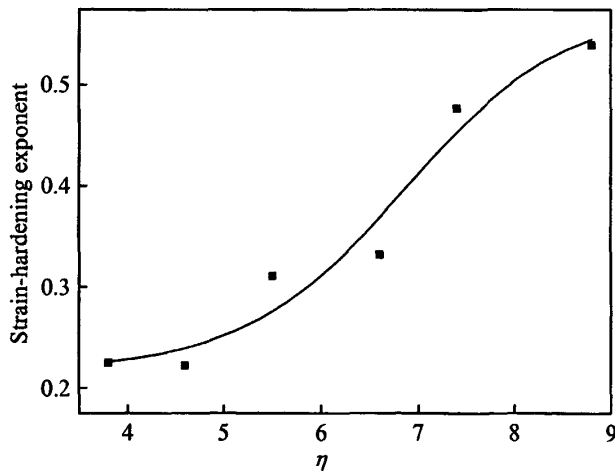


图 4.11 冷拉拔变形对 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金 A7 应变硬化指数 n 的影响

Fig. 4.11 Effect of drawn ratio on strain-hardening exponent of the sample A7

如图 4.3a 所示, 在固溶后少量冷变形再时效, 合金试样中的变形组织仍然存在大量的位错缠结。在 $\eta = 3.8$ 到 $\eta = 5.6$ 的冷拉拔变形阶段, 不同滑移面的位错相遇将产生位错的交滑移和位错割阶, 进而导致位错缠结成明显的位错胞结构

[99-101]。Cu 基体和析出相 Cr 的点阵常数相近，具有较小的错配度，且大量细小弥散的析出相和基体保持共格，位错可以切过析出相^[102]，而 Cu_5Zr 与 Cu 基体有较大的错配度，继续变形时，容纳位错塞积的能力强。由于 Cu 基体逐渐被纤维化，纤维间距和析出相之间的间距都随着变形量的增加而减小，从而位错自由度减小，位错线长度减短。同时位错的不断增值和塞积，使得位错间距不断减小^[101,103]。位错密度的增加和位错胞尺寸的减小都会增加位错开动的临界应力，导致位错继续滑动的难度提高，从而强度随着变形量的增加明显升高。

变形量进一步从 $\eta = 5.6$ 增加到 $\eta = 8.8$ 时，Cu 基体的纤维化更明显，纤维间距和纤维直径更进一步减小，位错密度增加，且与析出相和 Cu 基体纤维之间的相互作用增强，位错胞的尺寸随变形量的增加而减小，当纤维的间距或析出相粒子之间间距小于位错胞亚结构尺寸时，位错失稳，位错或塞积于析出相与 Cu 基体的界面处，或因位错胞中位错密度超过临界密度而演化为大角度晶界，使 Cu 基体纤维分裂。在更大的变形量下，部分位错胞转变为亚晶界，此时位错运动的阻力主要来源于位错、析出相和 Cu 基体纤维界面之间的交互作用。界面作为一种面缺陷对位错的阻碍作用要强于位错与位错之间的线缺陷之间的作用和位错与析出相粒子之间的点缺陷和线缺陷之间的作用，因此合金表现出较高的硬化指数 n 和变形抗力^[100,103-105]。

值得指出的是，当 $\eta = 5.6$ 时候，应变硬化指数 n 对合金即出现了较高的变化率，而合金的宏观指标，如抗拉强度和杨氏模量，却在 $\eta = 6.6$ 时才开始出现比较高的变化率。所以应变硬化指数 n 对显微组织的灵敏程度比其它宏观力学指标要高，即变形过程中显微组织的变化对应应变硬化指数 n 的影响要超前于其对于合金强度等宏观力学性能的影响。

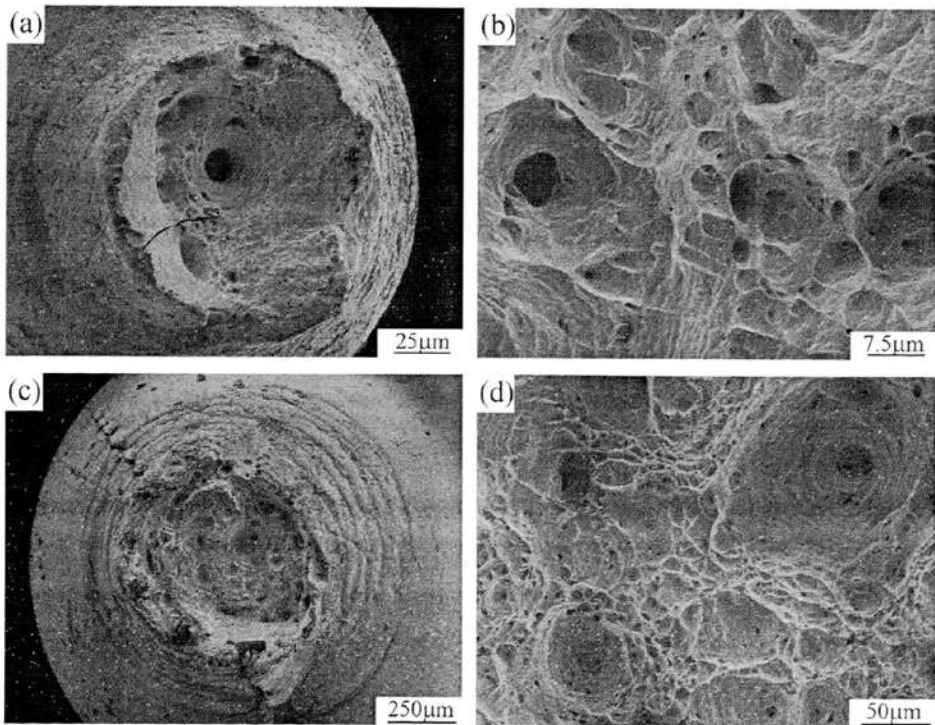
4.7 Cu 基体纤维化对合金拉伸断口的影响

不同冷变形量下 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金试样 A7 的单轴拉伸断口形貌如图 4.12 所示。

$\eta = 4.6$ 时合金的宏观断口呈现典型的微孔缩聚型断裂特征，断面充满形状深度不一的等轴撕裂韧窝。韧窝壁撕成薄而尖锐的边缘，显示出断口的高度塑性性质。因为夹杂物或第二相往往是韧窝的形核位置，所以韧窝的大小、形状和密度

与第二相或夹杂物密切相关^[107,108]。

还可以看到软的 Cu 基体沿着析出相被撕裂后留下的撕裂棱，表现为明显的韧性断裂的特征。析出相不仅是韧窝的形核点而且它作为强化相在合金拉伸断裂过程中对基体撕裂过程有一定的阻碍作用^[109]。在韧窝周围的人字形的棱可以认为是位错沿两个相互交叉的不同滑移方向滑移后在第二相和基体之间的界面处留下的滑移台阶。在拉伸变形过程中，由于沉淀相粒子与基体之间的界面结合强度较弱，在界面处首先发生分离而产生微孔洞。随着拉伸应变的进一步增大，各个粒子处逐渐增加的拉应力使微孔洞增大并聚集形成大的孔洞，最后孔洞相互聚集并连接导致韧性断裂，这些孔洞就形成韧性断口上的韧窝^[109,110]。退火态合金中第二相或夹杂物的形状、大小和分布情况不同，退火态合金断口韧窝的大小和深度都有很大的差别。



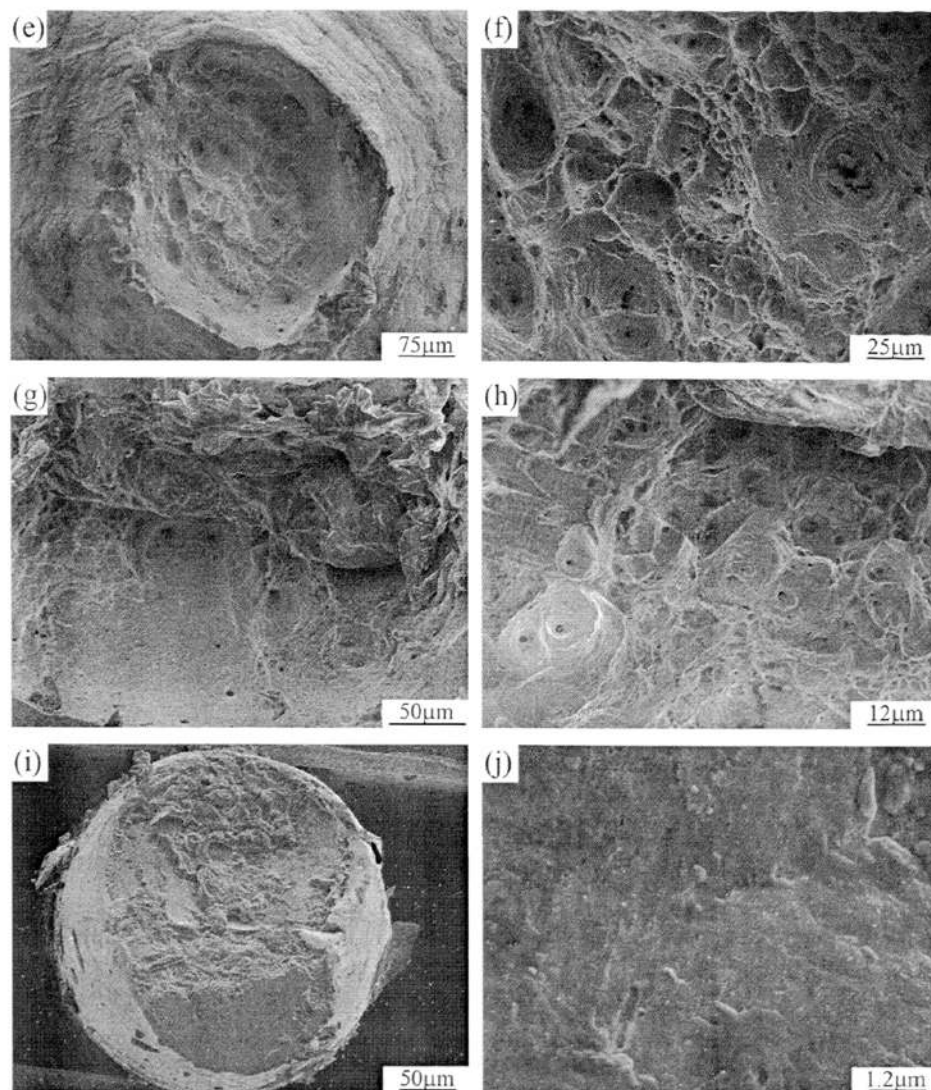


图 4.12 不同冷变形量下 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金试样 A7 单轴拉伸的断口形貌: (a), (b) $\eta = 3.8$, (c), (d) $\eta = 4.6$, (e), (f) $\eta = 5.5$, (g), (h) $\eta = 6.6$, (i), (j) $\eta = 8.8$

Fig. 4.12 SEM images of fracture surfaces of the sample A7 after uniaxial tensile loading at (a), (b) $\eta = 3.8$, (c), (d) $\eta = 4.6$, (e), (f) $\eta = 5.5$, (g), (h) $\eta = 6.6$, (i), (j) $\eta = 8.8$

对退火态合金进一步冷拉拔, 当 $\eta = 5.5$ 时, 合金断口周围和 $\eta = 4.6$ 时的退火态合金一样也能够看到滑移面移动留下的台阶, 断口表面有一定的韧窝, 但是韧窝比较浅且韧窝的深度和大小较 $\eta = 4.6$ 时的退火态合金均匀。

拉伸时沉淀相或夹杂物周围由于高的应力产生的微裂纹逐渐长大, 临近的微裂纹连接成为较大的裂纹源, 而基体中也存在细小脆性相, 由于基体较软, 一部分会产生韧窝, 一部分则以有利的晶面开裂形成解理断裂特征。所以当 $\eta = 6.6$ 时

反映合金塑性断裂特征的韧窝占断裂面的面积减小，部分断面呈现准解理断裂特征^[108]。

冷拉拔变形量进一步增加时，具有明显的剪切断裂特征，当 $\eta = 8.8$ 时合金断口的形貌如图 4.12i 所示，反映合金塑性特征的韧窝消失，合金呈明显的脆性。如图 4.12j 所示，合断口表面具有明显的沟槽，沟槽的两端呈球形，可认为是夹杂或第二相粒子划过 Cu 基体的痕迹。

4.8 本章小结

本章主要研究了不同的热处理工艺和强烈的冷变形对 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金线材组织及其性能的影响。

随着变形量增加，Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金的组织由粗细不均的条带状变为均匀条带状，最后演变为细密的纤维状组织。沉淀相粒子附近总是存在高密度的位错。

未经过固溶直接进行时效处理而制备的合金 A9 力学性能要优于经过固溶时效工艺制备的合金 A11 的力学性能，但是 $\eta > 5.0$ 后前者的电学性能低。同等变形量下，未经过时效处理的 A12 合金比热处理后合金的加工硬化指数高。未固溶而直接进行 500℃ 时效处理时，时效 1 h 合金具有最佳的力学电学综合性能。基体纤维化过程中合金的相对电导率随变形量的增加多呈线性变化。

随着变形量的增加，试验合金的强度和弹性模量均增加。 $\eta = 3.8$ 到 $\eta = 5.6$ 时，由于位错和析出相粒子之间的相互作用占主导地位，合金的应变硬化指数和抗拉强度均缓慢上升。而当变形量进一步增加，即 $\eta = 5.6$ 到 $\eta = 8.8$ 时，丰富的界面和位错之间的相互作用占主导地位，合金的应变硬化指数和抗拉强度迅速上升。

通过对 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金线材断口形貌的分析，随着变形量的增加，合金逐渐由韧性断裂转变为脆性断裂。

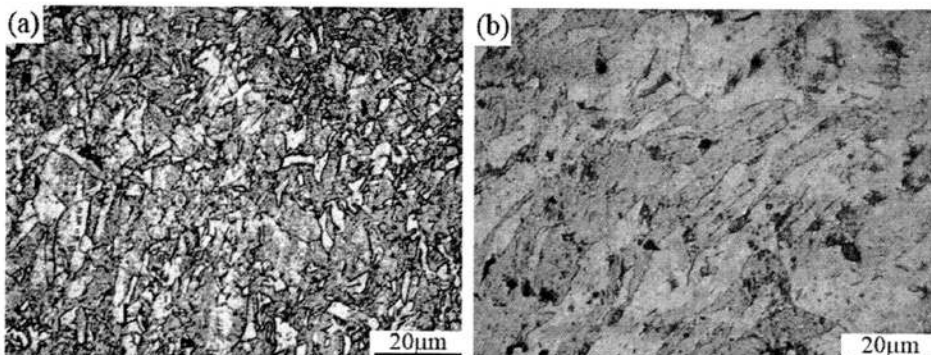
5 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金接触线与铁路现用 Cu 合金接触线的性能比较

5.1 引言

电气化高速列车运行的需要,对 Cu 基接触线的抗拉强度、伸长率、电导率、抗软化性能等都有一定的要求。本章通过对比第三章中所述工艺制备的 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金接触线与现用 Cu 合金接触线性能,探讨了 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金接触线作为电气化高速铁路接触线的适用性。

5.2 铜合金接触线显微组织对比

采用金相分析了对比试样的基本形貌、晶粒尺寸以及同一试样不同区域组织的变形程度等。试样横截面中心部位的金相照片如图 5.1 所示, Cu-Sn 合金接触线的晶粒均匀、细小,其余三种合金的晶粒粗大, Cu-Mg 合金接触线的晶粒最为粗大,且存在一定的枝晶偏析现象。晶粒尺寸难以准确测定,在中心部位, Cu-Sn 合金接触线的参考晶粒尺寸约为 2~20 μm ,三种合金接触线的参考晶粒尺寸均超过 100 μm 。



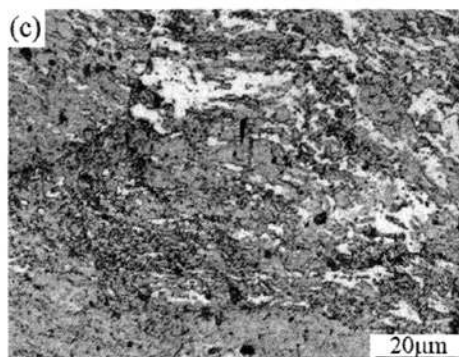


图 5.1 (a) Cu-Sn 合金, (b) Cu-Mg 合金和 (c) Cu-Cr-Zr-Si 合金中心部位显微组织
Fig. 5.1 Microstructure of (a) Cu-Sn, (b) Cu-Mg and (c) Cu-Cr-Zr-Si alloys in the center of the contact wires

试样横截面边缘部位的金相照片如图 5.2 所示。综合图 5.1 和 5.2 可得, Cu-Sn 合金、Cu-Mg 合金、Cu-Cr-Zr-Si 合金边缘的变形程度显著大于内部变形程度, 变形程度沿径向分布不均匀。

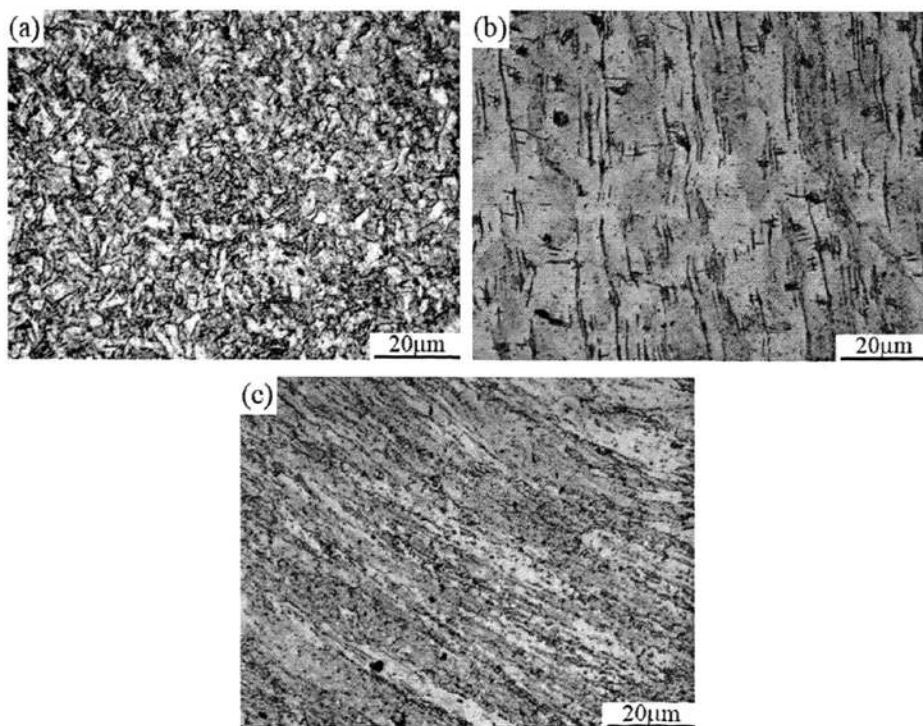


图 5.2 (a) Cu-Sn 合金, (b) Cu-Mg 合金和 (c) Cu-Cr-Zr-Si 合金边缘部位的显微组织
Fig. 5.2 Microstructure of (a) Cu-Sn, (b) Cu-Mg and (c) Cu-Cr-Zr-Si alloys at the edge of the contact wires

5.3 铜合金接触线拉伸性能及电导率对比

依据 GB228-2002《金属材料拉伸试验方法》和 GB/T3048.2-1994《电线电缆电性能试验方法金属导体材料电阻率试验》测试了合金的拉伸性能和电导率。通过实验得出合金接触线的典型拉伸曲线，对比了不同系统合金接触线的抗拉强度 s_b ，屈服强度 $s_{0.2}$ ，断面收缩率 ψ ，延伸率 δ ，电阻率 ρ 和相对电导率 σ 如表 5.1 所示。

表 5.1 Cu 合金接触线拉伸性能及电导率

Table 5.1 The tensile properties and electrical conductivity of Cu alloy contact wires of the comparison samples

Sample	s_b (MPa)	$s_{0.2}$ (MPa)	ψ (%)	δ (%)	ρ ($\times 10^{-8} \Omega \cdot m$)	σ (%IACS)
Cu-Sn	453	441	57.4	6.0	2.106	81.9
Cu-Mg	510	487	50.9	4.6	2.576	66.9
Cu-Cr-Zr-Si	608	591	53.0	4.8	2.257	76.4

Cu-Cr-Zr-Si 合金的抗拉强度及屈服强度明显高于 Cu-Mg 合金及 Cu-Sn 合金。Cu-Cr-Zr-Si 合金的延伸率及断面收缩率略低于 Cu-Sn 合金但与 Cu-Mg 合金持平或略高于 Cu-Mg 合金。相对于 Cu-Mg 合金及 Cu-Sn 合金，综合对比可认为 Cu-Cr-Zr-Si 合金在具有强度优势的情况下仍能保持良好的塑性指标。

三种 Cu 合金接触线的典型拉伸曲线如图 5.3 所示。三种接触线试样在断裂失效前局部均可以承受较大塑性应变，尤其以 Cu-Cr-Zr-Si 合金局部应变能力最为突出。Cu-Sn 合金的导电性能最高，Cu-Mg 合金的导电性能最低，Cu-Cr-Zr-Si 合金的导电性能仅低于 Cu-Sn 合金约 7%，但明显高于 Cu-Mg 合金。

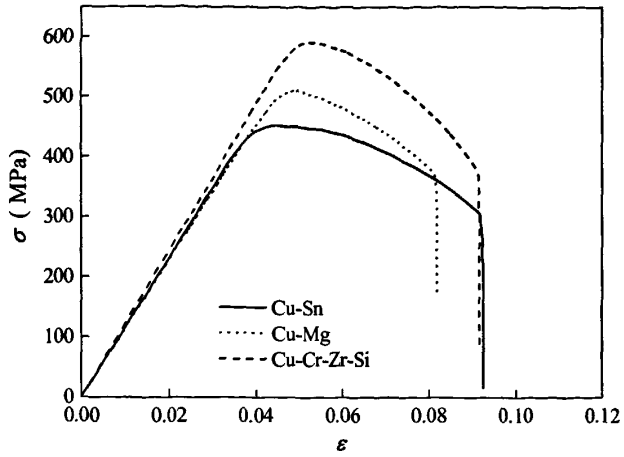


图 5.3 三种 Cu 合金接触线的拉伸曲线

Fig.5.3 Typical tension curves of Cu alloy contact wire

5.4 铜合金接触线硬度对比

采用布氏硬度和维氏硬度计分析了试验合金接触线横截面的不同位置的硬度。硬度测试位置如图 5.4 所示，测量结果显示在表 5.2 及表 5.3。

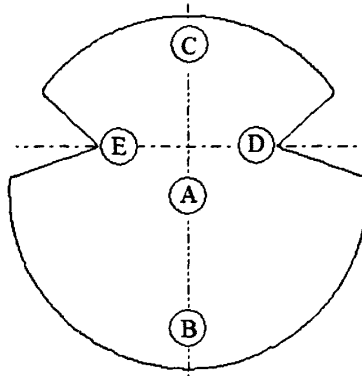


图 5.4 接触线横截面测试硬度位置示意图

Fig. 5.4 Sketch of testing position on the cross-sectional of Contact wire

表 5.2 Cu 合金接触线横截面的布氏硬度
Table 5.2 The HB of the cross-section of contact wires

Sample	Testing position					average
	A	B	C	D	E	
Cu-Sn	120.4	123.4	121.6	125.0	125.0	123.1
Cu-Mg	157.9	144.3	144.3	152.1	149.4	149.6
Cu-Cr-Zr-Si	183.0	166.1	169.5	174.2	176.9	173.9

表 5.3 Cu 合金接触线横截面的维氏硬度
Table 5.3 The HV of the cross-section of contact wires

Sample	Testing position					average
	A	B	C	D	E	
Cu-Sn	128.1	128.7	121.8	132.8	127.1	127.7
Cu-Mg	148.2	147.2	147.2	159.4	165.2	153.4
Cu-Cr-Zr-Si	190.6	168.1	163.1	164.7	181.5	173.6

Cu-Sn 合金显示了最低的硬度，Cu-Mg 合金的硬度高于 Cu-Sn 合金。Cu-Cr-Zr-Si 合金的硬度高于 Cu-Sn 合金及 Cu-Mg 合金。在接触线横截面不同位置硬度值有一定差别，但未明显表现出明确规律。

5.5 铜合金接触线冲击韧性对比

参照 GB/T229-2007 金属夏比冲击实验方法测试对比试样的冲击韧性和-40℃低温冲击韧性。V 型 Charpy 冲击试样的有效横截面积 $5 \times 8 \text{ mm}^2$ 。

Cu 合金接触线的冲击韧性测试结果如表 5.4 所示，根据常温下冲击值对比衡量 3 种试样韧性水平由高至低排序结果（表 5.4）：Cu-Cr-Zr-Si 合金，Cu-Sn 合金，Cu-Mg 合金。Cu-Sn 合金及 Cu-Mg 合金韧性相近。Cu-Cr-Zr-Si 合金韧性明显高于 Cu-Mg 合金及 Cu-Sn 合金。

表 5.4 Cu 合金接触线的冲击韧性
Table 5.4 The impact toughness of the cross-section of contact wires

Sample	a_K (MJ/m ²) (-40°C)	a_K (MJ/m ²)
Cu-Sn	0.78	0.77
Cu-Mg	0.72	0.73
Cu-Cr-Zr-Si	0.89	0.90

Cu-Cr-Zr-Si 合金接触线 -40°C 低温韧性明显高于 Cu-Mg 合金及 Cu-Sn 合金接触线。与常温冲击韧性水平对比，三种接触线在温度由常温下降至 -40°C 区间内，均不存在脆性转变现象。

5.6 铜合金接触线膨胀系数和电阻温度系数对比

用 NETZSCH DIL 402C 型热膨胀仪测试了合金的热膨胀系数。参照 GB/T 6148-2005《精密电阻合金电阻温度系数测试方法》测试了合金的 0~150°C 范围内的电阻率-温度关系曲线、0~150°C 电导率-温度关系曲线和电阻温度系数。试验结果如表 5.5、图 5.5 及图 5.6 所示。

表 5.5 Cu 合金接触线的热膨胀系数和电阻温度系数
Table 5.5 Thermal expansion coefficient and resistivity temperature coefficient of contact wires

Sample	Cu-Sn	Cu-Mg	Cu-Cr-Zr-Si
Thermal expansion coefficient ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	18.4	19.3	19.1
Thermal-conductivity coefficient ($\times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$)	3.40	2.35	1.96

Cu-Cr-Zr-Si 合金、及 Cu-Mg 合金接触线膨胀系数略高于 Cu-Sn 合金接触线。

用于对比的接触线试样膨胀系数均高于普通纯铜和黄铜（纯铜与黄铜参考膨胀系数分别为 $16.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 及 $16.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ）。

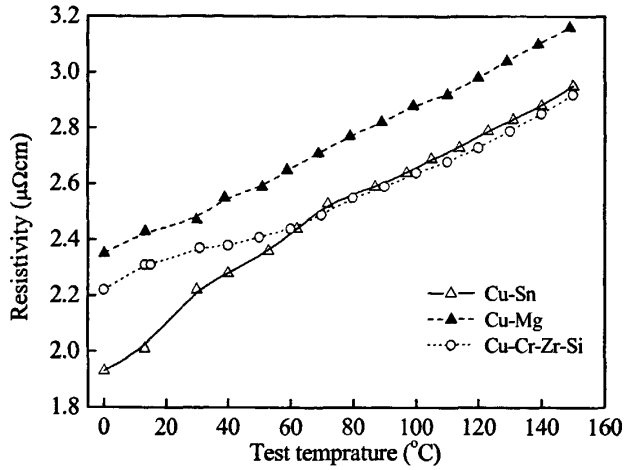


图 5.5 合金的 0~150°C 电阻率-温度关系曲线
Fig. 5.5 Resistivity - temperature curve of contact wires

在 0~150°C 范围内，Cu-Cr-Zr-Si 合金、Cu-Sn 合金和 Cu-Mg 合金导电性能均随温度的升高而下降。Cu-Sn 合金与 Cu-Mg 合金的导电性能随温度升高而下降的趋势大于 Cu-Cr-Zr-Si 合金。尤其在 0~70°C 范围内，随温度升高，Cu-Sn 合金导电性能的下降更为明显。

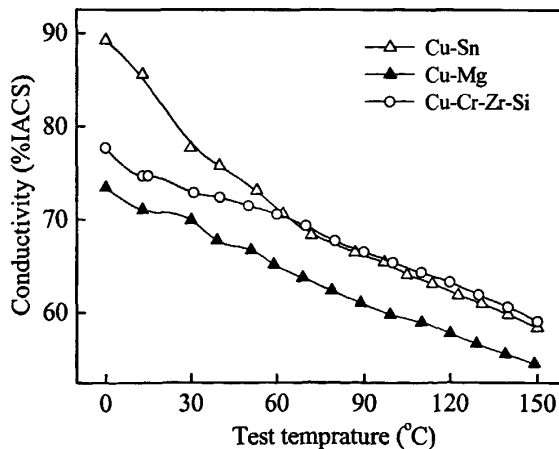
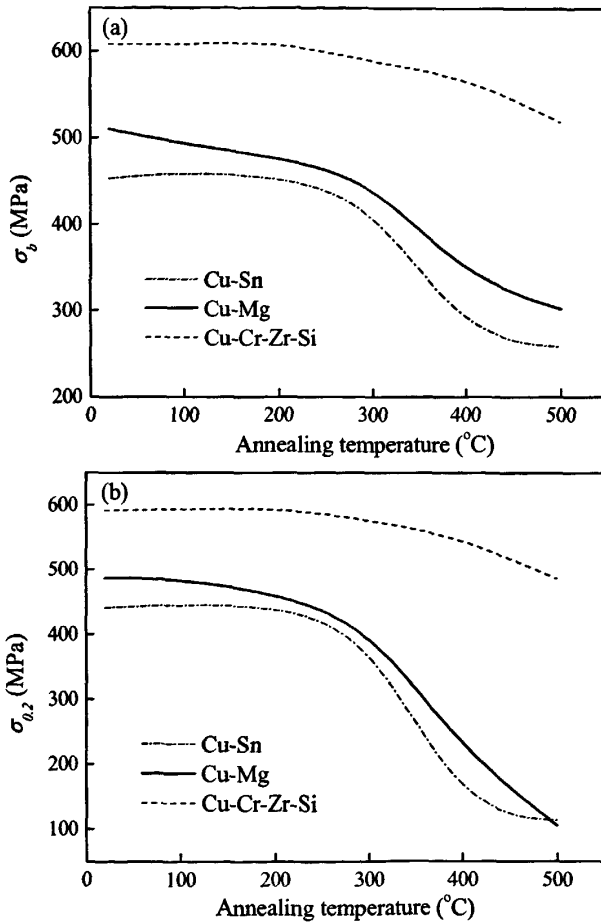


图 5.6 合金的 0~150°C 电导率-温度关系曲线
Fig. 5.6 Conductivity - temperature curve of contact wires

5.7 铜合金接触线不同温度热软化性能对比

Cu 合金接触线经 100, 200, 300, 400 及 500°C 退火 2 h 后, 参照 GB228-2002 《金属材料拉伸试验方法》将待测合金接触线加工成直径 8.0 mm、标距为 80 mm 的标准接触线拉伸试棒。对比了不同热处理温度的 s_b , $s_{0.2}$, ψ , δ 和热软化曲线。结果如图 5.7 所示。



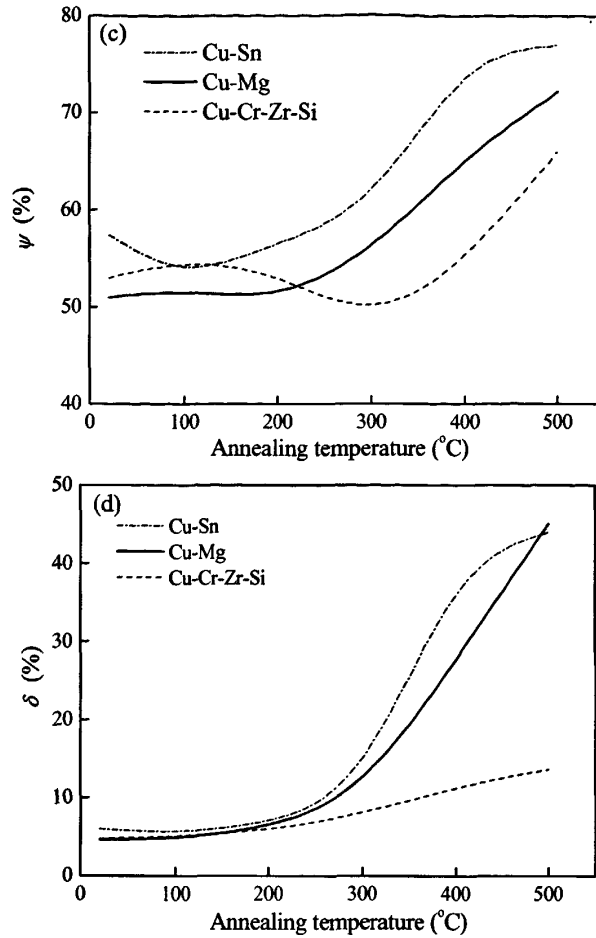


图 5.7 Cu 合金接触线的 (a) 抗拉强度, (b) 屈服强度, (c) 断面收缩率及 (d) 延伸率随热处理温度的变化

Fig. 5.7 Mechanical properties (a) s_b , (b) $s_{0.2}$, (c) ψ , (d) δ of contact wires comparison samples after softening treatment

由强度和塑性指标随软化退火温度变化规律可见: Cu-Sn 合金及 Cu-Mg 合金的热软化性能相近。Cu-Cr-Zr-Si 合金的热软化抗力显著高于 Cu-Sn 合金及 Cu-Mg 合金, 尤其在高于 300°C 热软化后优势更加明显。

5.8 本章小结

本章对比了 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金、Cu-Sn 和 Cu-Mg 接触线的性能。

Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金接触线的抗拉强度显著高于现用的 Cu-Sn 合金及 Cu-Mg 合金接触线。就相对电导率而言, Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金的

导电性能仅低于 Cu-Sn 合金约 7%，但明显高于 Cu-Mg 合金。

Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金接触线的热软化抗力显著高于现用的 Cu-Sn 合金及 Cu-Mg 合金接触线，尤其在高于 300℃ 热软化后优势更加明显。

Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金及 Cu-Mg 合金接触线膨胀系数略高于 Cu-Sn 合金接触线。Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金接触线无论常温还是 -40℃ 低温韧性明显高于 Cu-Sn 合金及 Cu-Mg 合金接触线。与常温冲击韧性水平对比，三种接触线在温度由常温下降至 -40℃ 区间内，均不存在脆性转变现象。

由以上对比分析可看出，新开发的 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金成分的接触线性的综合性能指标要优于现用的接触线合金，具有很好的适用性。

6 结论

在总结国内外研究的基础上, 本文通过热处理结合冷拉拔工艺制备了 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金线材。分析了合金的铸态组织和析出相的形貌、尺寸及其位相相关。在一定变形阶段内, 摸索了热处理和冷拉拔变形的最优化结合方式及其相关的热处理参数。对合金热处理后再进行较大的冷变形($\eta = 3.8$)处理, 探讨了热处理对强烈的冷拉拔变形对合金线材组织和性能的影响, 深入分析了不同强烈冷拉拔变形条件下合金的内部纤维化的Cu基体、析出相粒子和位错之间的作用关系。本文还对比了Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金接触线同电气化铁路现用的CuMg和CuSn合金接触线的性能。本文主要得到以下结论:

Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金的铸态组织主要由Cu基体、纯Cr相、Cu₅Zr相和Cr₃Si相组成。与大尺寸的Cr相相比, Si的添加细化了析出物, Si与Cr形成细小且分布弥散的纳米析出相。

未经固溶而直接时效工艺所制备的合金的力学性能要优于固溶时效工艺制备的合金的力学性能。将合金冷拉拔变形至 $\eta = 1.8$ 后500°C时效1 h, 再冷拉拔至 $\eta = 3.8$, 其抗拉强度和相对电导率能够分别达到600 MPa及84.8%IACS。

在 $\eta = 3.8$ 的大变形条件下, Cu基体纤维化明显影响合金线材的综合性能。同等变形量下未经过热处理的合金的加工硬化指数高于热处理后的合金。Cu基体纤维化过程中合金的相对电导率随变形量的增加一般呈线性变化。在变形过程中, 合金的强度和弹性模量随变形程度的增加而增加。强烈Cu基体当变形量由 $\eta = 3.8$ 增大到 $\eta = 5.6$ 时, 由于位错和析出相粒子之间的相互作用占主导地位, 抗拉强度和对显微组织敏感的应变硬化指数均缓慢上升。当变形量由 $\eta = 5.6$ 进一步增大到 $\eta = 8.8$ 时, 由于界面和位错之间的相互作用占主导地位, 合金的应变抗拉强度和硬化指数均迅速上升。通过对Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金线材断口形貌的分析表明, 随着变形量的增加, 合金逐渐由韧性断裂转变为脆性断裂。

Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金接触线的抗拉强度显著高于现用的Cu-Sn合金及Cu-Mg合金接触线。Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金的电导率仅比Cu-Sn合金低7%左右, 但明显高于Cu-Mg合金。Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金的热软化抗力显著高于Cu-Sn合金及Cu-Mg合金。Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金及

Cu-Mg 合金膨胀系数略高于 Cu-Sn 合金。Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金在常温和-40℃ 低温下的韧性都明显高于 Cu-Sn 合金及 Cu-Mg 合金。与常温冲击韧性水平相比，3 种合金在温度由常温下降至-40℃ 区间内，均不存在脆性转变现象。

参考文献

- [1] 张曙光. 高速列车设计方法研究[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2009: 1-10.
- [2] 百度高速铁路的字条解释(<http://baike.baidu.com/view/3743.htm>).
- [3] 温宏权. 铜电车线材料的研究进展[J]. 材料导报, 1998, 12(1): 25-28.
- [4] 赵大军, 唐丽, 管桂生. 我国电气化铁路用接触线的现状和发展趋势[J]. 铁道机车车辆, 2008, 28(5): 74-77.
- [5] 丁雨田, 李来军, 许光济等. 接触线材料的现状及研究热点[J]. 电线电缆, 2004, 2: 4-9.
- [6] 张强. 电气化铁路接触线运用三十年的回顾与展望[C]. 中国铁道学会纪念电气化铁路30周年学术会议论文集, 西安, 1991, 232-237.
- [7] 张家涛. 高性能 Cu-Cr (Zr-Mg) 自生复合材料研究及其应用[D]. 昆明理工大学博士论文, 2001:3-78.
- [8] 刘永红. 300~350 km/h 高速铁路牵引供电系统集成主要技术方案的探讨, 铁道标准设计[J]. 2009(1): 90-94.
- [9] 刘永红. 铁路客运专线接触网系统工程技术的研究[D]. 成都, 西南交通大学硕士学位论文, 2007:6-82.
- [10] 余心沪. 铁路高速客运专线牵引供电系统工程设计原则研究与探讨[J]. 电气应用, 2007:858-861.
- [11] 景德炎. 客运专线电气化技术标准探讨[J]. 电气化铁道, 2006 (增刊):323-329.
- [12] 铁路接触网工程高速与普通的区别 (<http://www.railcn.net/railway-signal/skills/35.html>).
- [13] 傅声华, 陆峰, 李询. IC 引线框架用 Cu- Cr- Zr 系材料的研究现状与发展[J]. 稀有金属快报, 2008, 27(4): 1-5.
- [14] 赵美, 王自东, 林国标, 张鸿, 程智刚. 高强高导 Cu-Cr-Zr 系合金的研究进展[J]. 铸造, 2007.56(5): 456-459.
- [15] Batawi E, Morris D G, Morris M A. Effect of small alloying additions on behavior of rapidly solidified Cu-Cr alloys[J]. Mater. Sci. Technol., 1990, 6(9): 892-895.
- [16] 王英民, 毛大立. 形变纤维增强高强度高电导率的 Cu-Ag 合金[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(4): 295-298.
- [17] 张家涛, 樊钢, 张玉林. 过共晶 Cu-4.2Cr 合金材料的微观组织及其生长机理研究[J]. 云南冶金, 2002, 31(5): 46-49.

- [18] Spitzig W A, Peiton A R, Laabs F C. Characterization of the strength and microstructure of heavily cold worked Cu-Nb composites[J]. *Acta Metall.*, 1987, 35(10): 2427-2442.
- [19] Spitzig W A. Strengthening in heavy deformation processed Cu-20%Nb[J]. *Acta Metall. Mater.*, 1991, 39(6): 1085-1090.
- [20] Spitzig W A, Downing H L, Laabs F C, Gibson E D, Verhoeven J D. Strength and electrical conductivity of a deformation-processed Cu-5pctNb composite[J]. *Metall. Trans. A*, 1993, 24: 7-14.
- [21] Funkenbusch P D, Courtney T H. On the role of interphase barrier and substructural strengthening in deformation processed composite materials[J]. *Scripta Metall*, 1990, 23(10): 1719-1724.
- [22] Raabe D, Miyake K, Takahara H. Processing, microstructure, and properties of ternary high-strength Cu-Cr-Ag *in situ* composites[J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2000, 291: 186-197.
- [23] Spitzig W A, Verhoeven J D, Trybus C L, Chumbley L S. Comments on "On the role of interphase barrier and substructural strengthening in deformation processed composite materials" by P.D.Funkenbusch and T.H.Courtney[J]. *Scripta Metall*, 1990, 24(6): 1171-1174.
- [24] Funkenbusch P D, Courtney T H. Reply to comments on "On the role of interphase barrier and substructural strengthening in deformation processed composite materials" [J]. *Scripta Metall.*, 1990, 24(6): 1175-1180.
- [25] Raabe D, Ball J, Gottstein G. Rolling textures of a Cu-20%Nb composite[J]. *Scripta Metall. Mater.*, 1992, 27: 211-216.
- [26] Verhoeven J D, Chumbley L S, Laabs F C, Spitzig W A. Measurement of filament spacing in deformation processed Cu-Nb alloys[J]. *Acta Metall. Mater.*, 1991, 39 (11): 2825-2834.
- [27] Raabe D, Hangen U. Observation of amorphous areas in a heavily cold rolled Cu-20wt%Nb composite[J]. *Mater. Lett.*, 1995, 22: 155-161.
- [28] Raabe D, Heringhaus F, Hangen U, Gottstein G. Investigation of a Cu-20 mass%Nb *in situ* composite Part I: fabrication, microstructure and mechanical properties[J]. *Z. Metallkd.*, 1995, 86(6): 405-422.
- [29] Raabe D, Hangen U. Correlation of microstructure and type II superconductivity of a heavily cold rolled Cu-20 mass%Nb *in situ* composite[J]. *Acta Mater.*, 1996, 44(3): 953-961.

- [30] Heringhaus F, Raabe D, Gottstein G. On the correlation of microstructure and electromagnetic properties of heavily cold worked Cu-20 wt%Nb wires[J]. *Acta Metall. Mater.*, 1995, 43(4): 1467-1476.
- [31] Hangen U, Raabe D. Experimental investigation and simulation of the normal conducting properties of a heavily cold rolled Cu-20 mass%Nb *in situ* composite[J]. *Phys. Stat. Sol. A*, 1995, 147: 515-527.
- [32] 行如意, 康布喜, 苏娟华, 田保红, 刘平. 时效参数和变形量对 Cu-Cr-Zr-Mg 合金组织和性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2004, 3: 1-5.
- [33] 谢春生. 稀土铬锆铜合金强化工艺研究[J]. *金属热处理*, 2001, 26(6): 14-17.
- [34] Sarin V K, Grant N J. The effect of thermo-mechanical treatments on powder metallurgical Cu-Zr and Cu-Zr-Cr alloys[J]. *Powder Metall. Inter.*, 1979, 11(4): 153-155.
- [35] 程智刚, 王自东, 林国标, 张鸿, 赵美, 张茂奎. 热处理工艺对 Cu-Cr-Zr 合金组织及性能的影响[J]. *铸造*, 2008, 57(2): 122-125.
- [36] Szablewski J, Haimann R. Influence of thermo-mechanical treatment on electrical properties of a Cu-Cr alloy[J]. *Mater. Sci. Technol.*, 1985, 1(12): 1053-1055.
- [37] 李伟, 刘平, 苏娟华, 刘勇, 康布熙, 田保红. 时效与形变对 Cu-Cr-Zr 合金性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2004, 6: 25-26.
- [38] 刘勇, 刘平, 董企铭, 田保红, 娄花芬. 变形量对接触线用 Cu-Cr-Zr-Y 合金时效特性和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(3): 417-421.
- [39] 王德宝. 机械合金化 Cu-Cr-(Zr)复合材料的制备及其组织性能的研究[D]. 硕士学位论文, 合肥工业大学, 2005: 38-45.
- [40] 刘平, 康布熙, 曹兴国, 黄金亮, 顾海澄. 快速凝固 Cu-Zr 合金的析出特性及其对性能的影响[J]. *功能材料*, 1999, 30(6): 624-626.
- [41] Fabritsiev S A, Pokrovsky A S, Edwards D J and Zinkle S J. The effect of neutron dose, irradiation and testing temperature on mechanical properties of copper alloys[J]. *J. Nucl. Mater* 1998, 258-263(1): 1015-1021.
- [42] Su J H. Research on aging precipitation in a Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2005, 392: 422-426.
- [43] Motohisa M. Development trends in new copper and alloy for lead-frame[J]. *Copper and Brass*

- Research Association, 1990, 29: 18-19.
- [44] 刘淑云. 铜及铜合金热处理[M]. 机械工业出版社, 1990: 154-156.
- [45] Arnberg L. A new high strength, high conductivity Cu-0.5 wt%Zr alloy produced by rapid solidification technology[J]. Mater. Sci. Eng., 1986, 83: 115-118.
- [46] 须藤雄一郎. Cu-Zr 系合金的制造与特性[J]. 伸铜技术研究会志, 1997, 36: 33-41.
- [47] Spaic S. Effect of a small addition of alloys on the structure and performance of a copper alloy[J]. Metall., 1985, 36(1): 43-53.
- [48] 苏娟华, 董企铭, 刘平, 李贺军, 田保红. 不同固溶方式对引线框架 Cu-Cr-Sn-Zn 合金时效组织和性能的影响[J]. 金属热处理, 2005, 5: 49-52.
- [49] 陈一胜, 魏梅红, 闰丰. 高性能 Cu-Cr-Zr-Mg-RE 合金的熔炼[J]. 铸造, 2007, 56(6): 648-650.
- [50] 李华清, 谢水生, 吴朋越, 米绪军. 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): 397-399.
- [51] 慕思国, 汤玉琼, 郭富安, 唐谟堂, 彭长宏. Cu-Cr-Zr 系合金非真空熔炼过程的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1330-1335.
- [52] Tenwick M J, Davies H A. Enhanced strength in high conductivity copper alloy[J]. Mater. Sci. Eng., 1988. 98(1-2): 543-546.
- [53] Correia J B, Davies H A, Sellars CM. Strengthening in rapidly solidified age hardened Cu-Cr And Cu-Cr-Zr alloys[J]. Acta Mater., 1997, 45(1): 177-190.
- [54] Yamasaki T, Miyamoto H, Mimaki T, Vinogradov A, Hashimoto S. Stress corrosion cracking susceptibility of ultra-fine grain copper produced by equal-channel angular pressing[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2001, 318(1-2): 122-128.
- [55] Davies H A, Sellars C M. Precipitation of the water atomised Cu-Cr and Cu-Zr alloys[M]. UK: Caimbridge, 1991:30-45.
- [56] Batawi E, Biselli C, Gunther S, Morris M A, Morris D G. Thermo-mechanical processing of spray formed Cu-Cr-Zr alloys[J]. Scripta Metall. Mater., 1993, 29(6): 765-769.
- [57] Singh R P, Lawley A. Microstructure and properties of spray cast Cu-Zr alloys [J]. Mater. Sci. Eng. A, 1991, 145: 243-247.
- [58] 钟建伟, 周海涛, 赵仲恺, 李庆波, 周啸. 形变热处理对 Cu-Cr-Zr 合金时效组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(6): 1032-1036.

- [59] Holzuwarth U, Hermann S. The precipitation behavior of ITER-grad Cu-Cr-Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing[J]. *J. Nucl. Mater.*, 2000, 279: 31-45.
- [60] Luo C P, Dahmen U, Witcomb M J. Precipitation in dilute Cu-Cr alloys: the effects of phosphorus impurities and aging procedure[J]. *Scripta Metall. Mater.*, 1992, 26(6): 649-654.
- [61] 方善锋, 汪明朴, 程建奕等. 高强高导 Cu-Cr-Zr 系合金材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2003, 17(9): 21-24.
- [62] Batra I S, Dey G K, Kulkarni U D, et al. Microstructure and properties of a Cu-Cr-Zr alloy[J]. *J. Nucl. Mater.*, 2001, 299(2): 91-100.
- [63] 刘平, 康布熙, 曹兴国等. 快速凝固 Cu-Zr 合金的析出特性及其对性能的影响[J]. *功能材料*, 1999, 30(6): 624-626.
- [64] Tang N Y, Taplin D M R and Dunlop G L. Precipitation and aging in high-conductivity Cu-Cr alloys with additions of zirconium and magnesium[J]. *Mater. Sci. Technol.* 1985, 1: 270-275.
- [65] Poblano Salas. High temperature properties of Cu-Cr-Zr alloys processed by conventional inverse extrusion of atomised powders and comparison with Conform consolidated powders[J]. *Powder Metall.*, 2009, 52(2): 124-134.
- [66] 冯端等著. 金属物理学, 第一卷 结构与缺陷[M]. 科学出版社, 1998:133-278.
- [67] Samuel K G. Limitations of Hollomon and Ludwigson stress-strain relations in assessing the strain hardening parameters[J]. *J. phys. D: Appl. Phys.*, 2006, 39: 203-212.
- [68] Mannana S L, Samuela K G, Odriguez P R. Stress-strain relation for 316 stainless steel at 300K[J]. *Scripta Metall.*, 1982, 16: 255-257.
- [69] Simons J W. Influence of nitride (Cr₂N) precipitation on the plastic flow behavior of high-nitrogen austenitic stainless steel[J]. *Scripta Metall. Mater.*, 1995, 32: 265-270.
- [70] Markandeya R, Nagarjunab S, Satyanarayanab D V, Sarma D S. Correlation of structure and flow behaviour of Cu-Ti-Cd alloys[J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2006, 428: 233-243.
- [71] Zhang F, Huang M Z, Shi D K. The relationship between the strain-hardening exponent n and the microstructure of metals[J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 1989, 122: 211-213.
- [72] Beusse R, Boecker W, Bunge H J. Anomalies of young modulus in highly deformed iron-copper composites[J]. *Scripta Metall.*, 1992, 27(6): 767-770.
- [73] Frommeyer G, Wassermann G. Microstructure and anomalous mechanical properties of in situ-produced silver-copper composite wires[J]. *Acta Metall.*, 1975, 23(12): 1353-1360.

- [74] Han K, Vasquez A A, Xin Y, Kalu P N. Microstructure and tensile properties of nanostructured Cu-25 wt%Ag[J]. *Acta Mater.*, 2003, 51(3): 767-780.
- [75] Huang H, Spaepen F. Tensile testing of free-standing Cu, Ag and Al thin films and Ag/Cu multilayers[J]. *Acta Mater.*, 2000, 48(20): 3261-3269.
- [76] 朱永兵, 慕思国, 李华清, 郭富安. Cu-Cr-Zr 系合金变形过程中的织构分析[J]. *材料工程*, 2009, 7: 9-11.
- [77] 慕思国, 朱永兵, 郭富安, 唐谟堂, 向朝建, 曹兴民. Cu-0.35Cr-0.15Zr 合金板带的织构和性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(suppl): 588-593.
- [78] 李华清, 谢水生, 米绪军, 吴朋越, 王希哲. Cu-Cr-Zr 合金线材织构研究[J]. *稀有金属*, 2006, 30(5): 600-603.
- [79] Karasek K R, Bevk J. Normal-state resistivity of *in situ*-formed ultrafine filamentary Cu-Nb composite[J]. *J. Appl. Phys.*, 1981, 52(3): 1370-1375.
- [80] Bevk J, Harbison J P, Bell J L. Anomalous increase in strength of *in situ* formed Cu-Nb multifilamentary composites[J]. *J. Appl. Phys.*, 1978, 49(12): 6031-6038.
- [81] Ohsaki S, Yamazaki K, Hono K. Alloying of immiscible phases in wire-drawn Cu-Ag filamentary composites[J]. *Scripta Mater.*, 2003, 48: 1569-1574.
- [82] Verhoeven J D, Downing H L, Chumbley L S, Gibson E D. The resistivity and microstructure of heavily drawn Cu-Nb alloys[J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, 65(3): 1293-1301.
- [83] Brändli G, Olsen J L. Size effects in electron transport in metals[J]. *Mat. Sci. Eng.*, 1969, 4: 61-83.
- [84] Lu X F. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials[J]. *J. Mater. Sci.*, 1993, 28: 285-301.
- [85] Fan Z. A new approach to the electrical resistivity of two-phase composites[J]. *Acta Metall. Mater.*, 1995, 43(1): 43-49.
- [86] 王晓锋. 深冷处理的 Cu-Cr-Zr 电极合金组织与性能研究[D]. 博士学位论文, 天津大学, 2006: 20-50.
- [87] 王献辉, 邹军涛, 梁淑华, 范志康. 热处理对 Cu-Cr -Zr -La 合金组织和性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2008, 37(16): 54-56.
- [88] 齐卫笑. 低溶质 Cu-Cr-Zr 合金的微结构与性能[D]. 硕士学位论文, 浙江大学, 2002: 35-46.

- [89] 刘勇. 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]. 博士学位论文, 河南科技大学, 2007: 40-45.
- [90] Huang F, Ma J, Ning H. Analysis of phases in a Cu-Cr-Zr alloy [J]. *Scripta Mater.*, 2003, 48(1): 97-102.
- [91] Zeng K J, Härmäläinen M and Lilius K. Phase relationships in Cu-rich corner of the Cu-Cr-Zr phase diagram[J]. *Scripta Metall. Mater.*, 1995, 32(12): 2009-2014.
- [92] Holzwarth U, Stamm H. The precipitation behaviour of ITER-grade Cu-Cr-Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing [J]. *J. Nucl. Mater.*, 2000, 279(1): 31-45.
- [93] Sun Z B, Guo J, Song X P. Effects of Zr addition on the liquid phase separation and the microstructures of Cu-Cr ribbons with 18–22 at% Cr [J]. *J. Alloys Compd.*, 2008, 455(1-2): 243-248.
- [94] Su J H, Dong Q M, Liu P, Li H J, Kang B X. Research on aging precipitation in a Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2005, 392: 422-426.
- [95] 宋练鹏, 尹志民, 李娜娜. 不同处理工艺对 Cu-Cr-Zr-Mg 合金组织与性能的影响[J]. *稀有金属*, 2004, 28(1): 122-126.
- [96] Batra I S, Dey G K, Kulkarni U D and Banerjee S. Precipitation in a Cu-Cr-Zr alloy [J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2002, 356: 32-36.
- [97] Liu Q, Zhang X, Ge Y, Wang J, Cui J Z. Effect of Processing and Heat Treatment on Behavior of Cu-Cr-Zr Alloys to Railway Contact Wire[J]. *Metall. Mater. Trans. A*, 2006, 37: 3233-3238.
- [98] Su J H, Li H J, Dong Q M, Liu P, Kang B X, Tian B H. Effect of cold working on the aging properties of Cu-Cr-Zr-Mg alloy by artificial neural network[J]. *Acta Metall.*, 2004, 17: 741-746.
- [99] 董企铭, 苏绢华, 刘平, 李贺军, 康布熙. Cu-Cr-Zr-Mg 合金时效析出研究[J]. *材料热处理学报*, 2004, 25: 38-41.
- [100] 刘嘉斌. 双相纤维复合 Cu-6%Ag 合金组织演化及强化机制[D]. 博士学位论文, 浙江大学, 2009: 22-50.
- [101] Cabibbo M, Evangelista E, Vedani M. Influence of severe plastic deformations on secondary phase precipitation in a 6082 Al-Mg-Si alloy[J]. *Metall. Mater. Trans. A*, 2005, 36:

1353-1364.

- [102] 钟建伟, 周海涛, 赵仲恺, 李庆波, 周啸. 形变热处理对 Cu-Cr-Zr 合金时效组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 25: 38-41.
- [103] Watanabe C, Monzen R, Tazaki K. Mechanical properties of Cu-Cr system alloys with and without Zr and Ag[J]. J. Mater. Sci., 2008, 43: 813-819.
- [104] 石德珂, 朱维斗. 材料物理[M]. 机械工业出版社, 2006: 75-132.
- [105] 赖祖涵. 金属的晶体缺陷与力学性质[M]. 冶金工业出版社, 1988: 161-163, 193-202, 254-264.
- [106] 武志玮, 杨文, 张进东, 孟亮. 退火温度对纤维复合 Cu-12%Ag 合金应力-应变行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2008, 29: 12-15.
- [107] 亨利 G, 豪斯特曼 D 合著, 曾祥华等译. 宏观断口及微观断口学[M]. 机械工业出版社, 1990: 5-50, 93-157.
- [108] Poole W J, Wang X, Loyd D J, Embury J D. The shearable-non-shearable transition in Al-Mg-Si-Cu precipitation hardening alloys: implications on the distribution of slip, work hardening and fracture[J]. Philos. Mag., 2005, 85: 3113-3135.
- [109] 程建奕, 汪明朴, 李周. Cu-0.54Al₂O₃ 弥散强化铜合金的拉伸变形和断裂行为[J]. 复合材料学报, 2004, 21: 157-161.
- [110] 吴望子, 赵忠兴, 王红卫, 杨大智. 铜基形状记忆合金断口及第二相形貌观察[J]. 兵器材料科学与工程, 1996, 19: 66-71.

作者简历

一、 教育经历

2003.9~2007.6 河海大学 机电工程学院 攻读金属材料工程专业学士学位

2007.9~2010.4 浙江大学 材料系 攻读材料加工与工程专业硕士学位

二、 攻读硕士学位期间发表的论文

1. Hu J L., Zhang J D., Meng L., Morphology evolution of two-phase Cu-Ag alloys under different conditions[J]. J. Zhejiang Univ. Sci. A, 2009, 10(3): 458-463.
2. 胡金力, 刘嘉斌, 孟亮. Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金铸态组织的显微分析 [J]. 功能材料, 2009, 40(增刊): 60-62.
3. 胡金力, 刘嘉斌, 孟亮. 强应变过程中 fcc 双相 Cu-Ag 合金组织形态的演变[C]. 第十二届中国体视学与图像分析学术会议论文集, 2008.

致 谢

本文是在导师孟亮教授的悉心指导和热忱关怀下完成的。孟老师深厚的学术造诣、严谨的治学态度、勤于思考和敏锐的科学洞察力令我受益终生。孟老师忘我勤奋的工作作风和事实求是的科学态度是我今后学习、工作和生活的榜样。在我攻读硕士学位的两年里，孟老师不仅在学术研究上给了我悉心的指导，而且在生活上给予我极大的关怀和照顾，使得我能顺利地完成学业。在此，谨向孟老师致以崇高的敬意和衷心的感谢！

在实验过程中，本人得到了本课题组武志玮、刘嘉斌、姚大伟、陈翼、李晓峰同学的大力支持和帮助，在此向他们致以由衷的感谢！

另外，在学习和科研中，本人还得到了秦海英、黄六一、黎晓丰、黄吉生、王峰同学的关心和帮助，在此一并深表感谢！

感谢我的父母、妹妹多年来对我学业的支持以及在生活上给予的关心和照顾，感谢亲人朋友对我的支持和鼓励！你们默默的支持和寄予的希望是我不断前进的动力源泉，再次感谢你们！