

高强度、高电导率铜基合金材料的研究现状及发展

徐洪辉 杜 勇 陈海林 潘 竹 熊 伟

(中南大学粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

摘要 对高强度、高电导率铜基合金的研究现状进行了综述。经时效沉淀强化的合金显微组织结构好,强化效率高;快速凝固技术的运用可以大幅度地提高沉淀元素在Cu中的固溶度值,从而使铜基合金在电导率不显著降低的条件下,强度大幅度提高。近年来,国内外对原位加工的铜基复合材料 MMCs 进行了大量的研究工作,但在合金的最佳组成和实用化生产工艺方面还有待作更多和更深入的研究。

关键词 铜基合金 高强度 高电导率 显微组织

Present Status and Development of Cu-based Alloy with High Strength and High Conductivity

XU Honghui DU Yong CHEN Hailin PAN Zhu XIONG Wei

(State Key Lab for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

Abstract The present status of Cu-based alloys with high strength and high conductivity is reviewed. The microstructures of the alloys strengthened by aging hardening are fine, and the strengthening efficiency is high. By means of rapid solidification technique, the solid solubilities of precipitated elements in Cu can be remarkably increased, and therefore the strength of Cu-based alloys is substantially raised without steep reduction of conductivity. In a recent decade, much research work has been done world-widely on the in situ processed Cu-based composites. But much more and deeper investigations are to be performed on the optimum composition and practical manufacture process of the alloys.

Key words Cu-based alloy, high strength, high conductivity, microstructure

0 引言

高强度、高电导率材料^[1]广泛应用于转换开关、电接触器、引线框架、导电弹簧等器件中,近年还用于强磁场脉冲磁体中(高场磁体需要导体材料的高强度来抵抗洛伦兹力,高电导率来抑制焦耳热)。值得注意的是,高强度、高电导率材料的应用领域在继续扩大,其消耗量在迅速增长。

众所周知,纯铜的电导率很高(仅低于金属银),但其强度(或硬度)不高。因此,为了满足实际应用中材料强度和电导率所提出的综合要求,需对铜进行强化处理。虽然合金的强化途径有多种(诸如固溶强化、形变强化、细晶强化、沉淀弥散强化、相变强化和复相强化等),但通常选用其中的1种或2种方法对合金实施强化处理。

图1、图2所示为某些商业化铜合金的强度-电导率及 Brinell 硬度-电导率的对应关系(Brinell 硬度与强度呈平行关系)。目前广泛采用的黄铜、青铜等合金只能满足一般导电材料的要求,达不到高强度、高电导率的要求。Cu-Be 合金虽有较高的强度,但其电导率较低。铜与低含量的 Zr 和 Cr 等元素合金化,得到的铜基合金的电导率较高,强度却不高,也不能达到高强度、高电导率的要求。

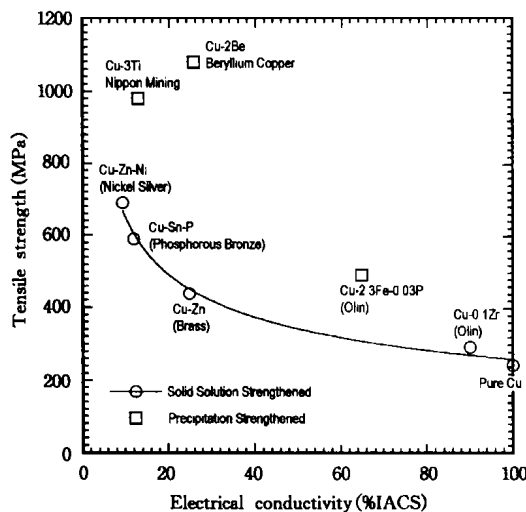


图1 铜合金的强度和电导率^[1]

从热力学观点看,不同的元素之间存在着大小不同的相互固溶度。通过添加元素的固溶合金化,能使铜基合金的强度得到不同程度的提高,但固溶的溶质元素大多会使铜的电导率显著降低(参见图3,仅 Ag、Cd 和 Zn 对铜的电导率的影响程度较小)。因此,为了制备高强度、高电导率的铜基合金材料,通常并

不把固溶强化作为主要和首选的强化手段(注:根据 Nordheim 规则^[3],金属固溶体的电阻率 ρ 与溶质元素的含量 C 之间存在关系: $\rho = \rho_0 + AC(1 - BC)$, 其中, ρ_0 为纯溶剂的电阻率, A 和 B 为常数;当 C 很小时, ρ 与 C 呈线性关系)。

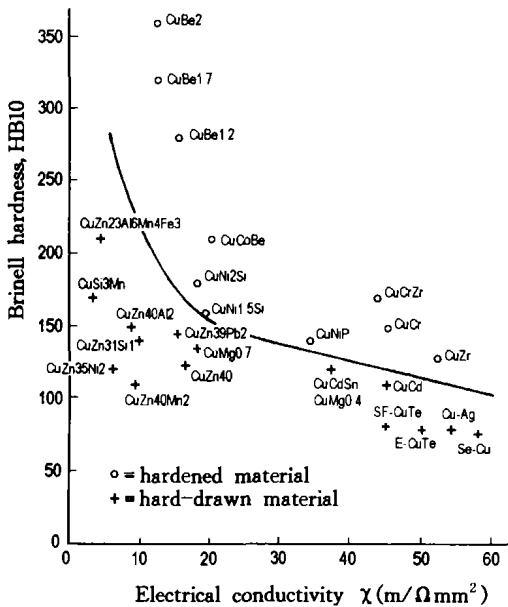


图2 铜合金的 Brinell 硬度和电导率^[2]

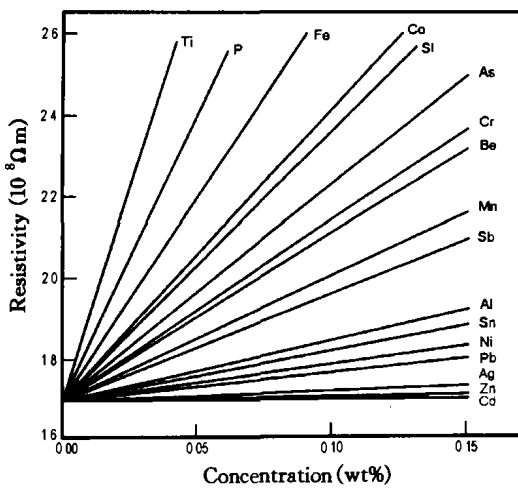


图3 合金元素对铜电阻率的影响^[2]

为了开发合乎需求的高强度、高电导率的铜基合金材料,国内外研究工作者做了大量的研究工作,这些工作主要体现在以下几个方面。

1 采用粉末冶金法

目前,真空触头材料广泛采用 Cu-Cr 合金,并且大多借助粉末冶金法^[4]制造。生产方法主要有混粉烧结法(机械混料+压制+烧结)和熔渗法。通过粉末冶金技术制备出的 Cu-Cr 真空触头材料^[5,6],可同时达到较高的强度和电导率,但也存在一些明显的不足,诸如生产成本低,第二相体积分数大(造成电导率显著下降),第二相颗粒大(造成低效率硬化)且难以分散均匀,以及产品难以实现致密化等问题。利用粉末冶金法制备的合金材料可借助热机械加工处理^[7],进一步改善材料的结构和性能。

2 时效沉淀强化

研究结果^[1]表明,沉淀硬化是铜基合金得到高效强化的途径之一。比较理想的情况是,添加的合金元素在铜中的固溶度在高温区较大,并随着温度的降低显著地减小(即在时效处理温度下的固溶度足够小);经时效处理后,合金元素脱溶(沉淀)析出,少量固溶的添加元素不致使铜基合金的电导率显著降低。为了得到优良的合金显微组织结构(或弥散强化效果),通常熔炼后的合金需首先在高温区某一温度下进行溶液化处理(还可加入热机械加工处理),然后在低温区某一温度下进行时效处理,使强化相沉淀析出。因此,合金强化主要包含沉淀强化和加工强化两方面的贡献。沉淀强化相可以是添加元素(或称其初次固溶体),诸如 Cu-Cr^[8~10]、Cu-Fe 系中的沉淀相分别为 Cr 和 Fe,也可以是中间化合物,诸如 Cu-Be 系^[11]中的沉淀相为 Cu₂Be 或 CuBe, Cu-Zr 系^[12]中的沉淀相为 Cu₉Zr₂。三元合金 Cu-Ni-P 中的沉淀相为 Ni₅P₂^[13], Cu-Fe-P 合金中的沉淀相为 Fe₃P^[14], Cu-Ni-Si 系中的沉淀相为 Ni₂Si^[15,16]。Cu-Cr、Cu-Zr 为实用化的合金体系,由于 Cr、Zr 在 Cu 中的固溶度很小,因而制得的合金电导率较高,但强度中等。Cu-Cr 合金的研究历史较长,研究工作也做得相当多。据报道^[17],添加元素 Zr 能改善 Cu-Cr 合金的高温脆性。Batawi 等^[18]研究了合金元素 Zr、Mg、Si、Ti 对 Cu-Cr 合金机械性能和显微组织的影响,发现 Zr、Mg 能改善 Cr 的弥散强化效果,然而 Ti 的加入促使 Cr 在 TiO₂ 微粒上异相成核,从而导致 Cr 颗粒粗化,降低时效硬化效果。Cu-Cr-Zr 系合金^[19]是世界范围内致力开发的引线框架用铜基合金材料之一,研究工作做得多而系统。Cu-Ni 合金中加入第三元素 P 后形成 Ni₅P₂ 沉淀,使 Ni、P 在 Cu 中的残余固溶量降低到很低的程度^[13]。同样,Cu-P 合金中加入 Fe 形成 Fe₃P 沉淀,大幅度降低了 P 在 Cu 基体中的固溶量。

3 借助快速凝固技术的时效沉淀强化

实践证明,通过低含量的 Cr 或/和 Zr 强化的商用 Cu 基合金(见图2),电导率较高,但强度不很理想。其原因是:Cr 和 Zr 在 Cu 中的固溶度在高、低温区均很小(高温区稍大于低温区);时效处理后,第二相 Cr 和 Cu₉Zr₂ 的沉淀析出量小,合金的强度提高不大。若合金中 Cr 和 Zr 的添加量过大,则 Cr 和 Zr 在合金凝固时存在严重偏析(热力学偏析和比重偏析),制备的合金难以得到优良的显微组织结构。因此,为了提高 Cr 和/或 Zr 在铜基体中的沉淀析出量,国内外不少研究工作者^[20~22]借助快速凝固技术来制备高强度、高电导率铜合金材料。

Tenwick 等^[23]借助熔甩法(melt-spinning)制备 Cu-Cr 合金,使 Cr 在 Cu 中的固溶度从 0.8 at% (最大平衡固溶度值)增大至 3.3~6.3 at% 之间(亚稳值),Zr 在 Cu 中的固溶度从 0.1 at% (最大平衡固溶度值)增大至 1.33 at% 左右(亚稳值)。经最佳时效处理,Cu-1.33 at%Zr 和 Cu-3.3 at% Cr 合金的峰值硬度分别达 340Hv 和 400Hv(两者较常规商用合金大 3 倍左右),电导率分别为 40%IACS 和 50%IACS。Bell 等^[24]声称能将 Cr 在 Cu 中的(亚稳)固溶度控制在 4~5 at% 之间。快速凝固技术使合金的性能和显微组织结构均得到显著改善,但制备工艺较为复杂,对设备也有较高的要求。

4 原位加工的铜基复合材料 MMCs (Metal-Matrix Composites)

近 20 年来,国内外对原位加工的铜基复合材料 MMCs (Metal-Matrix Composites)^[25]进行了大量的研究工作。这些研究工作主要针对由 Cu 和体心立方过渡金属元素或面心立方金属 Ag 构成的合金体系,诸如 Cu-Cr^[26,27], Cu-Ag^[28~30], Cu-Nb^[30~34], Cu-Ti^[35,36], Cu-V^[37], Cu-Ta^[38], Cu-Fe^[39,40], Cu-Cr-Ag^[41], Cu-Ag-Nb^[42], Cu-Fe-Ag(及 Cu-Fe-Cr)^[43]、Cu-Fe-Co^[44]。为了达到高强度的要求,这些铜基复合材料 MMCs 所含的添加元素的百分含量都相当高。

对于该类铜基复合材料,Frommeyer 等^[28]率先研究了共晶点组成的 Cu-Ag 合金的突出力学性能和电性能。Bevk 等^[31]和 Funkenbucsh 等^[32]对 Nb 含量高达 30% 的铜基合金的力学性能和电性能也进行了开创性研究。Sakai 等^[29]开发出了室温下抗拉强度 UTS(Ultimate Tensile Strength)达 1.5GPa、电导率达 65% IACS (International Annealed Copper Standard, 100% IACS = 1.7241 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) 的 Cu-Ag 合金线材。而且,近年来随着研究工作的进一步深入和系统,该类合金的综合性能不断提高,生产工艺也日趋成熟。

由于 Cr、Nb、V 的熔点很高,且 Cu-X(X = Cr、Nb、V)二元系的低共晶点成分距纯 Cr、Nb、V 很近,因此,高含量的 Cr、Nb、V 铜基合金的熔炼温度相当高(这给制备工艺带来了一定难度),且合金在凝固过程中存在严重偏析(热力学偏析和比重偏析)现象。虽然 Cr 或 Nb 在 Cu 中的固溶度相当小,但大体积分数的低导电 Cr 相或 Nb 相会大幅度降低复合材料的电导率,而且这些第二相颗粒的尺寸过大,会导致低效的硬化效果。Ag 的加入对铜基复合材料电导率的影响较小,但高百分比含量的 Ag 的加入会大幅度增加合金材料的成本,因此,为了降低合金成本或提高材料某些性能,往往加入第三元素。Fe 在 Cu 中的固溶度较大,并显著降低 Cu 合金的电导率,但由于 Fe 价格低廉,在铜中的固溶度随温度显著下降,且 Cu-Fe 二元系不形成金属间化合物,因此也得到了广泛关注和研究。

为了得到高性能的合金材料,实践中通常采用大应变的滚压和拉伸,以显著改善合金的显微组织结构。研究结果^[29,30]显示,合金经过大应变拉伸后,形成了夹层纤维状的显微组织结构,合金强度得到大幅度提高。

也有一些研究者试图通过添加合适的元素来改善该类合金材料的显微组织结构。据文^[45~47]报道,在 Cu-15Cr 合金中加入少量第三合金元素后,在相同拉伸应变条件下可以减小初晶第二相的厚度。加入 C 可以细化 Cr 相晶粒,Zr、Ti 的加入可以阻止 Cu 基体相在冷形变过程中的动态回复和再结晶,从而得到 Cu 带状结构。同时,Zr、Ti 的加入可以加速 Cu 基体中 Cr 的沉淀,产生显著的二次硬化。在 Cu-25Cr 合金中加入少量 W 或 C^[48]可显著细化 Cr 相晶粒,W 对 Cr 还有球化作用,同时对 Cr 相产生了强化效果。

5 结束语

强磁场脉冲磁体等应用领域的出现,对铜基合金材料的强度和电导率同时提出了更高的要求。高强度、高电导率材料在未来的科技信息时代具有广阔的应用前景和发展潜力。

在已研究的铜基合金体系中,Cr、Zr 为通常考虑的添加元素。通过快速凝固技术可以有效地克服 Cr、Zr 在 Cu 中固溶度小的不足。

近 20 年来,国内外对原位加工的铜基复合材料 MMCs (Metal-Matrix Composites)进行了大量的研究工作。其中,针对 Cu-Ag 体系的研究工作做得特别多,可以说,以 Cu-Ag 为基础的合金体系是最具开发前景的体系之一。为提高 Cu-Ag 合金的综合性能或降低成本,往往适当添加第三元素,诸如 Cr、Nb、Mg、Fe 等。

为了开发出实用、成熟的高强高导铜基合金材料,在合金的最佳组成、生产工艺条件等方面还有待做更多、更深入的研究工作。

参考文献

- Miyake J, Ghosh G, Fine M E. Design of high-strength, high-conductivity alloys[J]. MRS Bull, 1996, 21(6): 13
- Matucha K H. Copper-based alloys[M]. Materials science and technology, vol. 8; structure and properties of nonferrous alloys. New York: VCH publishers Inc, 1996: 297
- Pollock D D. Electrical conduction in solids[M]. Metals Park, OH: American Society of Metals, 1985: 148
- 夏茅栗,张济山,张永安,等. 大功率真空断路器用 Cu-Cr 触头材料研究现状及发展[J]. 材料导报, 2002, 16(11): 4
- 梁淑华,范志康,胡锐. 细晶 CuCr 系触头材料的研究[J]. 粉末冶金技术, 2000, 18(3): 196
- Pourrahimi S, Nayeb-Hashemi, H, Foner S. Strength and microstructure of powder metallurgy processed restacked Cu-Nb microcomposites[J]. Metal Trans A, 1992, 23A(2): 573
- Sarin V K, Grant N J. Effect of thermomechanical treatments on powder metallurgical Cu-Zr and Cu-Zr-Cr alloys[J]. Powder Metallurgy International, 1979, 11(4): 153
- Nishikawa S, Nagata K, Kobayashi S. The aging process of Cu-Cr alloys[J]. J Jpn Inst Met, 1966, 30: 302
- Knights R W, Wilkes P. Precipitation of chromium in copper and copper-nickel base alloys[J]. Metal Trans, 1973, 4(10): 2389
- Hardwick D A, Rhodes C G, Fritzsche L G. The effect of annealing on the microstructure and mechanical properties of Cu-X microcomposites[J]. Metal Trans A, 1993, 24A: 27
- Lloyd C H, Loretto M H. The effect of precipitate distribution on the tensile and fatigue behaviour of a copper-1.8% beryllium alloy[J]. Metal Sci, 1975, 9(4): 195
- Zhili D, Sekiya A, Fujitani W, et al. Age hardening of Cu-Zr and Cu-Zr-Si alloys[J]. the Japan Institute of Metals, 1989, 53(7): 672
- Miyake J, Fine M E. Electrical conductivity versus strength in a precipitation hardened alloy[J]. Acta Metall. 1992, 40(4): 733
- Kita K, Kobayashi K, Monzen R. Dispersions of particles and heat resistance in a Cu-Fe-P alloy[J]. J Soc Mater Sci

- Japan, 2000, 49(5): 482
- 15 Lockyer S A, Noble F W. Precipitate structure in a Cu-Ni-Si alloy[J]. *J Mater Sci*, 1994, 29(1): 218
- 16 赵冬梅, 董企铭, 刘平, 等. Cu-3.2Ni-0.75Si 合金时效早期相变规律及强化机理[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(6): 1167
- 17 Motohira Kanno, Effect of a small addition of zirconium on hot ductility of a Cu-Cr alloy[J]. *Z Metall*, 1988, 79(10): 684
- 18 Batawi E, Morris D G, Morris M A, Effect of small alloying additions on behavior of rapidly solidified Cu-Cr alloys[J]. *Mater Sci Techn*, 1990, 6(9): 892
- 19 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
- 20 Morris M A, Morris D G. Microstructures and mechanical properties of rapidly solidified Cu-Cr alloys[J]. *Acta Metall*, 1987, 35(10): 2511
- 21 Coreia J B, Davies H A, Sellars C M. Strengthening in rapidly solidified age hardened Cu-Cr and Cu-Cr-Zr alloys[J]. *Acta Mater*, 1997, 45(1): 177
- 22 Liu P, Kang B X, Cao X G, et al. Aging precipitation and recrystallization of rapidly solidified Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, A265 (1-2): 262
- 23 Tenwick M J, Davies H A. Enhanced strength in high conductivity copper alloys[J]. *Mater Sci Eng*, 1988, 98: 543
- 24 Bell A, Davies H A. Solubility extension in Cu-V and Cu-Cr alloys produced by chill block melt-spinning[J]. *Mater Sci Eng A*, 1997, A226-228: 1039
- 25 Heringhaus F, Raabe D. Recent advances in the manufacturing of copper-base composites[J]. *Mater Proc Techn*, 1996, 59(4): 367
- 26 Funkenbusch P D, Courtney T H. On the strength of heavily cold worked in situ composites[J]. *Acta Metall*, 1985, 33: 913
- 27 Sun Shoujin. Structures and residual stresses of Cr-filaments in Cu-15Cr in-situ composites[J]. *Metall Trans A*, 2001, 32A (5): 1225
- 28 Frommeyer G, Wassermann G. Microstructure and anomalous mechanical properties of in situ produced silver-copper composite wires[J]. *Acta Metall*. 1975, 23(11): 1353
- 29 Sakai Y, Schneider-Muntau H J. Ultra-high strength, high conductivity Cu-Ag alloy wires[J]. *Acta Mater*, 1997, 45(3): 1017
- 30 Han K, Embury J D, Sims J R, et al. The fabrication, properties and microstructure of CuAg and CuNb composite conductors[J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, A267(1): 99
- 31 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
- 32 Funkenbusch P D, Courtney T H. On the strength of heavily cold worked in situ composites[J]. *Acta Metall*, 1985, 33(5): 913
- 33 Spitzig W A. Strengthening in heavily deformation processed Cu-20%Nb composite [J]. *Acta Metall Mater*, 1991, 39(6): 1085
- 34 Hong S I, Hill M A, Kim H S. Strength and ductility of heavily drawn bundled Cu-Nb filamentary microcomposite wires with various Nb contents[J]. *Metall Trans A*, 2000, 31A (10): 2457
- 35 Hamed A A, Blaz L. Microstructure of hot-deformed Cu-3.45 wt%Ti alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, A254: 83
- 36 Nagarjuna S, Srinivas M, Balasubramanian K, et al. On the variation of mechanical properties with solute content in Cu-Ti alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, A259: 34
- 37 Verhoeven J D, Schmidt F A, Gibson E D, et al. Copper-refractory metal alloys[J]. *Metals*, 1986, 38(9): 20
- 38 Spitzig W A, Krotz P D. Comparison of the strengths and microstructures of Cu-20% Ta and Cu-20% Nb in situ composites[J]. *Acta Metall*, 1988, 36: 1709
- 39 Funkenbusch P D, Courtney T H. Microstructural strengthening in cold worked in situ Cu-14.8 vol % Fe composites[J]. *Scr Metal*, 1981, 15(12): 1349
- 40 Biselli C, Morris D G. Microstructure and strength of Cu-Fe in situ composites after very high drawing strains[J]. *Acta Mater*, 1996, 44(2): 493
- 41 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, A291 (1-2): 186
- 42 Raabe D, Mattissen D. Microstructure and mechanical properties of a cast and wire-drawn ternary CuAgNb in situ composite[J]. *Acta Mater*, 1998, 46(16): 5973
- 43 Hong S I, Song J S. Strength and conductivity of Cu-9Fe-1.2X (X = Ag or Cr) filamentary microcomposite wires[J]. *Metall Trans A*, 2001, 32A (4): 985
- 44 Hong S I, Song J S, Kim H S. Thermo-mechanical processing and properties of Cu9Fe1.2Co microcomposite wires[J]. *Scr Mater*, 45(11): 1295
- 45 Mihara K, Takeuchi T, Suzuki H G. Effect of Zr on aging characteristics and strength of Cu-Cr in situ composite[J]. *J Japan Inst Metals*, 1998, 62(3): 238
- 46 Mihara K, Takeuchi T, Suzuki H G. Effect of Ti on aging characteristics and strength of Cu-Cr in situ composite[J]. *J Japan Inst Metals*, 1998, 62(7): 599
- 47 Mihara K, Takeuchi T, Suzuki H G. Effect of carbon addition on solidification structure and strength in Cu-Cr in-situ composite[J]. *J Japan Inst Metals*, 1997, 61(10): 1044
- 48 王立彬, 张程煜, 丁秉钧. W 或 C 添加剂对优化 CuCr25 合金显微组织的作用[J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(1): 41