

高强高导铜合金的研究概述

哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 王深强 陈志强 彭德林 安阁英

高强高导铜合金是一类很有应用潜力的功能材料,近年来研究和开发应用高强高导铜基合金取得了显著成效。本文叙述了开发和研究高强高导铜合金的基本原理及制备方法,并对国内外高强高导铜合金的研究和开发应用现状进行了综述,同时,阐述了高强高导铜合金的发展方向及应用前景。

关键词: 铜基合金, 功能材料, 电导率, 强化

A Comprehensive Survey of High Conductivity, High Strength Copper Based Alloys

Wang Shenqiang Chen Zhiqiang Peng Delin An Geying

(College of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology)

High conductivity, high strength copper based alloys are a series of promising functional materials. In recent years, remarkable achievement has been taken in the study, development and application of high conductivity, high strength copper based alloys. In this paper, the basic principles and fabricating processings of high conductivity, high strength copper based alloys were described. A summary of the study and application of high conductivity, high strength copper based alloys was given. Besides, the future of development and application of high conductivity, high strength copper based alloys was also presented.

Keywords: copper based alloys, functional materials, conductivity, strengthening

1 引言

高强高导铜合金是一类具有优良综合物理性能和力学性能的功能材料,它既具有高的强度和良好的塑性,又继承了紫铜的优良导电性能,是制备电阻焊电极、缝焊滚轮、焊炬喷嘴、电气工程开关触桥、发电机的集电环、电枢、转子、电动工具换向器、连铸机结晶器内衬、集成电路引线框架、电车及电力火车架空导线等的优良材料。

自50年代以来,尤其是进入70年代以后,电子工业的飞速发展,英、美、日、前苏联等国家对这类材料进行了大量的开发和研制工作,这类材料得到迅猛发展。80年代以来我国的上海交通大学、武汉钢铁公司^[1,2]等单位也开始了这方面的工作,但目前这类材料很大一部分仍依赖进口,对这类材料缺乏系统的研究,最近哈尔滨工业大学铸造教研室对Cu-Zr系、Cu-Cr系合金进行了系统的开发研究,并取得了一定的成效,本文着重报道高强高导铜合金的研究概况及发展前景。

材料工程

2 高强高导铜合金及其开发原理

铜合金的电导率和强度往往成反比关系,一般说来电导率高则强度非常低,强度高则电导率很难提高。高强高导铜合金要求具有高强度的同时具有高电导率,合金元素的加入都不同程度地降低铜的电导率,因而开发和研制高强高导铜合金的基本原理是:采用低固溶度的合金元素加入铜中,通过高温固溶处理,合金元素在铜基体中形成过饱和固溶体,电导率恶化,强度提高。时效处理后,过饱和固溶体分解,大量的合金元素以沉淀相析出于铜基体中,电导率迅速提高,同时由于时效析出相的强化作用,因而仍保持较高强度。

回顾高强高导铜合金近40年的发展,目前所开发的高强高导铜合金主要是Cu-Zr、Cu-Cr、Cu-Cd、Cu-Ni、Cu-Fe、Cu-Ag、Cu-Nb等系列合金以及高强高导铜基复合材料。这类合金的力学性能和电性能见表1。

Cu-Zr系高强高导铜合金是一类广泛应用的高强高导铜合金,主要特点是满足材料具有一定的强度的条件

下,保持很高的电导率。但锆铜在 $[111]$ 晶面析出的 Cu_3Zr 呈疏而粗大的片状,时效硬化效果差^[9]。最初Saarivita^[5]研究Cu-Zr合金表明Zr在铜中的固溶度非常小,导电率降低最小,铜与锆形成 Cu_3Zr 金属间化合物,弥散的 Cu_3Zr 强化铜基体。因而在室温下和高温下都具有良好的力学性能和电性能。70年代末,Taubenblat^[22]等

人成功地开发Cu-0.15Zr合金并应用于军事和电子电气部门。Larnberg^[6]等研究高压氮气超音雾化制备铜锆合金表明氮气超音雾化法制备的Cu-0.5%Zr合金具有更为优良的综合性能,屈服强度可达406MPa,极限拉伸强度可达460MPa,电导率高达91%IACS。

Cu-Cr系高强高导铜合金也是目前广泛应用的高

表1 高强高导铜合金的力学性能和电性能

合金	合金的化学成分 (wt. %)	制备方法	电导率 (%IACS)	极限拉伸强度 (MPa)	文献
锆 铜	Cu-0.3Zr	热机械处理	92	420	[3]
	Cu-0.4Zr	热机械处理	85	450~500	[4]
	Cu-0.3Zr-0.34Cr	热机械处理	84	460	[3]
	Cu-0.5Zr	热机械处理	83	482	[5]
	Cu-0.5Zr	氮气超音雾化	91	460	[6]
铬 铜	Cu-0.4Cr-0.4Cd	—	90	450	[7]
	Cu-0.5Cr	热机械处理	80~85	450~500	[8]
	Cu-0.27Cr-0.11Zr-0.05Mg	热机械处理	83	515	[1]
	Cu-0.6Cr-0.1Zr-0.03Mg	热机械处理	85	586	[9]
镍 铜	Cu-0.1Ni	—	65	552	[10]
	Cu-0.03~0.20Ni-0.03S	均匀化处理热轧	80	—	[11]
	Cu-2.0~4.0Ni-0.04~0.1Si	—	—	870	[12]
镁 铜	Cu-0.05~0.25Mg-0.4Ag	热机械处理	75	400	[13]
	Cu-0.7Mg-0.05P	热机械处理	63	—	[14]
铁铜	Cu-1.0Fe-0.3Pb	热机械处理	89	—	[15]
镉铜	Cu-1.0Cd	热机械处理	80	300	[16]
复 合 材 料	Cu-2.5vol%TiC	机械合金化	80	650~725	[17]
	Cu-5.7vol%Cr	形变复合	80	870	[18]
	Cu-12.4vol%Cr	形变复合	76	1000	[18]
	Cu-20.0WC	复合铸造	77.9	330	[19]
	Cu-20vol%Fe	形变复合	54.9	1090	[20]
	Cu-15vol%Nb	—	75	1400	[21]

强高导材料之一,主要特点是在保持材料高电导率的同时具有较高的强度。但铬铜时效硬化性大,容易过时效^[9]。

铬锆铜比目前广泛应用的铬铜、锆铜合金具有更佳的综合性能。因为铬锆铜合金时效析出的Cr和 Cu_3Zr 粒子量多而细密,阻碍了位错的爬升、滑移和晶界的迁移,而且其固溶温度变化对硬度的影响比铬铜小,其冷变形率不超过50%就能达到良好的硬化效果。因而生产质量稳定,其强度,电导率,热导率和抗熔粘性等均较高^[9]。

低Ni的铜合金以其高弹性,良好的成形性、电导性

及耐蚀性引起各国研究者的重视^[12]。

Cu-Co系高强高导铜合金的电导性明显低于其它同类合金,但由于其承受重载荷能力较强,因而被用于某些特殊部件^[2]。

Cu-Fe系高强高导铜合金的突出特点是强度较高,材料成本比其它同类材料要低,但电导率有待于进一步改善^[15]。

Cu-Cd系合金是优良的高强高导合金,铜中含镉达2%时,铜的晶格没有明显变化,从而铜的电导率不会明显降低^[23]。但Cd是有毒元素,且熔点、沸点较低,熔配工艺不易控制。

Cu-Mg 系高强高导铜合金的一个突出特点是具有良好的耐热剥离性^[14]。

Cu-Nb 合金是一类新型的高强度高导材料,对比其它高强高导铜合金在保持高电导率的同时具有更高的强度, Pourrahimi^[21]等人采用粉末冶金制备的 Cu-Nb 合金电导率高达 75% IACS 的同时,强度可达 1400MPa,是制备引线框架的优良材料。

高强高导铜基复合材料作为高强高导材料新的发展方向,作者将在另文详述。

3 高强高导铜合金制备工艺及方法

在制备高强高导铜合金时,首先遇到的问题是少量的合金元素强化效果不明显,大量的合金元素恶合金的电导率,这就决定了高强高导铜合金必须采用特殊的强化方式,主要有四种:(1)形变强化;(2)弥散强化;(3)固溶强化+沉淀硬化;(4)纤维复合强化。

形变强化^[18]是指高强高导铜合金在变形过程中发生材料的强度和硬度增加的现象。这种强化方式在提高材料强度的同时保持很高的电导率,但单一的形变强化对强度的提高贡献有限,所以常和其它强化方式共同使用。

弥散强化^[24]是指第二相粒子弥散分布于铜基体,第二相粒子阻碍了位错运动,从而提高了材料的强度。弥散强化的程度与第二相粒子间距满足 Hall-Patch 关系。为了在铜基体获得弥散分布的第二相粒子,人为地在铜基体中加入第二相粒子或通过一定的工艺在铜基体中原位生成弥散分布的粒子,弥散强化铜合金既可以明显提高合金的强度,又可使铜合金保持很高的电导率。

在铜基体中加入少量合金元素,合金元素对铜起固溶强化作用,强度迅速提高,但由于合金元素固溶于铜基体,造成严重的晶格畸变,导电性恶化,时效处理后,合金元素从固溶体中大部分析出,形成弥散分布的沉淀物,产生时效硬化,同时仍有微量合金元素固溶于铜基体形成固溶强化,由于合金元素大部分析出,电导率得到大幅度提高^[25]。

纤维复合强化^[18,20]是指人为地在铜基体中加入增强相—纤维,使之定向规则地排列在铜基体中,或通过一定的工艺使基体中原位生成均匀相间定向整齐排列的第二相纤维,纤维的存在使位错的运动阻力增大,从而使复合体得以强化。原位复合强化制得的高强度高导铜合金往往具有极高的强度和电导率。

从目前研究工作来看,纤维复合强化和弥散强化是开发和研制新型高强高导铜合金的主要强化措施,往往同时采用形变强化。固溶强化+时效硬化是目前开发和应用高强高导铜合金普遍采用的强化方式。

材料工程

高强高导铜合金的制备工艺方法有四种:(1)热处理法;(2)热机械处理法;(3)快速凝固法;(4)机械合金化法。

3.1 铸锭热处理法^[26]

在研究开发高强高导铜合金的初期和实际生产中,普遍采用这种方法。固溶处理使合金元素固溶于铜基体中,提高了材料的强度,同时恶化了材料的导电性,随后的时效处理中,大部分合金元素从固溶体中沉淀析出,既提高了材料的电导率又因为合金元素的沉淀硬化保持了材料的高强度。但在这种制备方法所制得的高强度高导铜合金基体中,仍有较多的合金元素存在,导电性的提高受到限制。目前哈尔滨工业大学应用铸锭直接时效法制备高强高导铜合金也取得良好的电性能和力学性能,这对节省材料成本和节省能源具有重要意义。

3.2 铸锭热机械处理法

铸锭热机械处理法是目前开发高强高导铜合金普遍采用的方法。J. Szablewski^[27]等人认为固溶处理和时效处理之间的冷变形增加了合金的电阻率,降低了合金的电阻温度系数,加速过饱和固溶体的分解,并且这些量的变化受合金的变形量的影响。董志力^[25]等对 Cu-Zr 和 Cu-Zr-Si 的时效析出特性及冷变形对时效析出特性的影响进行研究得出结论:在 Cu-Zr 中,固溶处理后水淬冻结下的空位和形变时产生的位错、晶界、界面等缺陷,并不是造成电导率下降的主要原因,基体中的固溶原子 Zr 对导电性有较强烈的影响。采用时效析出方式,使基体中的绝大部分 Zr 析出,可以大幅度提高电导率。控制时效过程,尽量得到弥散分布的析出物,还可提高硬度。经适当的冷变形后促进了沿位错析出,使电导率在时效处理后得到较大的提高,并且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。冷变形后再时效是提高材料硬度和导电率的有效措施之一。

3.3 快速凝固法(RS法)^[6]

快速凝固法使合金的凝固极大地偏离平衡,使铜合金的固溶度大大提高,从而提高了时效处理后的基体中的第二相含量,使沉淀相进一步弥散,细化沉淀相,组织更为细小均匀,有利于在保持高电导率的前提下大大提高合金的强度。自 70 年代末开始,英、美、瑞士等国家开始利用这种方法制备高强高导铜合金及其复合材料。

70 年代末,美国麻省理工学院的 Sarin^[27,28]等人用氮气雾化法制备 Cu-Zr、Cu-Zr-Cr 合金,冷却速率可达 $10^3\text{--}10^4\text{ks}^{-1}$,颗粒尺寸小于 $149\mu\text{m}$,Zr 和 Cr 在铜基中富集,提高了锆和铬在铜的固溶度。

Anand^[29]等人用高压氮气超音雾化法制备 Cu-Zr 合金认为快速凝固技术不仅可以提高锆在合金中的固溶度,而且可以改善沉淀物在基体中的分布。Morris^[30]等

用雾化沉积技术制备铜基复合材料,研究表明细小的体心立方的金属间化合物增强纤维可用该方法来制备,并得到细小的等轴晶显微结构,高温力学性能受纤维的形态、尺寸及体积分数的影响。

英国 sheffield 大学 Davies^[31]等人用旋铸法和水雾化法制备了 Cu-Zr、Cu-Cr 系合金,表明快速凝固法制备的合金的抗拉强度及硬度比目前的这类合金高两倍,塑性及电导性较传统的这类合金有所降低但塑性值及电导率值仍足够高。

3.4 机械合金化法

机械合金化法开发高强高导铜合金是近年来发展起来的新方法之一,具有常规方法无法比拟的优点,利用这种方法开发的高强高导铜合金的硬度比常规方法开发的合金高,电导性也优于常规方法开发的合金。

丹麦 Tiainen^[32]用机械合金化法制备 Cu-15%volNb 复合材料,研究表明在保持材料的高电导率的同时具有良好的高温力学性能且热稳定性好。

这种方法主要用于开发高强高导铜合金,目前仍处于实验阶段,未进入实际生产中。

4 高强高导铜合金的展望

高强高导铜合金是一类具有广泛应用前景的功能材料,已引起国内外学者和制造商的广为关注。其研究和开发已取得长足的进步。就整体而言,高强高导铜合金的开发有待于进一步努力。电子工业的飞速发展,要求集成电路高集成化、小型化,这对制备 IC 引线框架材料的高强高导铜合金的综合性能提出了更高的要求。在材料具有一定塑性的基础上,要求高强高导铜合金的强度达到 800MPa,电导率在 85%IACS 以上,并要求具有良好的导热性。冶金工业中电极材料要求高强高导铜合金具有良好的高温性能及高的软化温度(550℃以上)。要想充分开发这类材料,还需进行深入研究。

参考文献

- 唐燕等,上海金属(有色分册),1987,8:132
- 刘和法等,镇江船舶学院学报,1986,(1):1
- 《重有色金属材料加工手册》编写组,重有色金属材料加工手册,第一分册,北京:冶金工业出版社,1979
- 《有色金属及其热处理》编写组,有色金属及其热处理,北京:国防工业出版社,1981
- Saarijita M J, Trans. Metall. Soc., AIME, 1960, 218: 431
- Larberg L, Backmark U, et al., Materials Science and Engineering, 1986, 83: 115-121
- Specht H M, Proc. Nonferrous/Electrical Divisional Meeting con-
- f., Indiana, USA, 1979
- 金凤浩,铜加工,1982,(1):132
- 吴彦卿,蔡敬言,焊接学报,1985,6(3):143
- Phewes J T, Tomb R W, Western Electrical Co. Patent No. GB122222A (UK), 1983
- Steeb J, Patent No. GB215077A (UK), 1984
- Ohashi Y, Patent No. US5124124 (USA), 1991
- Buchan C, Patent No. GB2123032A (UK), 1983
- 铃木竹四等,日本金属学会会报,1991,4:292
- Knorr O B, Patent No. EP0175183 (EUR), 1985
- Woolaston A K, Metall. Met. Form, 1977, 4: 100
- Takahashi T, J. Jpn. Soc. Powder Metall., 1992, 39(7): 529~238
- Berge P M, Haupt G R, Gibson E D. Wire Journal International, 1991, 11: 62
- 市川冽等,铁与钢,1989,75:1628
- 梁玉平,刘茂森,上海金属(有色分册),1993,(3):1
- Pourrahimi S, J. Mater. Sci. Lett, 1990, 9(12): 1484-1497
- Taubenblet P W, Marino V J, Batra R, Proc. Nonferrous/Electrical Divisional Meeting Conf., Indiana, USA, 1979. 89~109
- West E G, Copper and Its Alloys. London: Halsted Press, 1980
- Nadkarni A V, Proc. High Conductivity Copper and Aluminum Alloys Conf., California, USA, 1984. 19
- 董志力等,金属学报,1989,(6): A462-465
- Rys J, Rdzawski Z. Met. Technol., 1980, 7(1): 32
- Szablewski J, Haimann R, Materials Science and Technology, 1985,(1): 1053
- Sarin K V, Grant N J. Powder Metall. Int., 1979,(11): 153
- Sarin K V, Grant N J, Metall. Trans., 1972,(3): 875
- Anand V, Kaufman A J and Grant N J, Proc. the 2nd Int. Conf. on Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies Conf., Reston, 1980: 273
- Davies H A, Sellars, et al. Proc. Euromat 91. Vol. 1. Advanced Processing Con., Cambridge, UK, July 22~24, 1991, London, UK, 1992. 30~34
- Tiainen T, Proc. Metal Matrix Composites—Processing, Microstructure and Properties Conf. Roskilde, Denmark, Sept. 2~6, 1991. 689

欢迎 订 阅
材 料 工 程