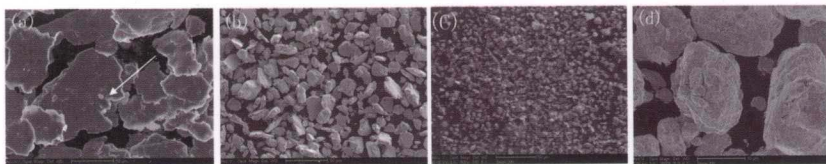


©王德宝 吴玉程 著

GAOXINGNENG NAIMO TONGJI FUHE

CAILIAO DE ZHIBEI YU XINGNENG YANJIU

# 高性能耐磨铜基复合材料的 制备与性能研究



合肥工业大学出版社

HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

# 高性能耐磨铜基复合材料的 制备与性能研究

王德宝 吴玉程 著

合肥工业大学出版社

# 摘 要

随着机械、电子以及航空航天工业的迅猛发展,迫切要求开发不仅具有良好导电性(热)而且具有较高机械和耐磨性能、较低热膨胀系数的功能材料。铜和铜合金是传统的高导电(热)材料,但由于强度和耐热性不足,其应用范围受到很大的限制。

本文以开发高性能导电(热)耐磨铜基复合材料为目标,通过成分和工艺优化,采用机械合金化(MA)、冷压成形和复压复烧工艺制备出了满足性能要求的颗粒增强 Cu(-Cr)基复合材料,以寻求最佳的材料制备工艺,满足材料的高强度、高导电(热)性以及优良的摩擦磨损性能要求。通过 SEM、XRD、TEM 和其他实验检测仪器对粉末的机械合金化过程,复合材料的微观组织特征以及机械、物理和摩擦磨损性能进行了系统研究,为拓展新型高性能铜基复合材料的应用领域打下坚实的基础。本文研究内容主要有以下几个方面:

1. 采用机械合金化工艺可使在固态和液态下完全互不溶的 Cu - Cr 系形成过饱和固溶体,并显著细化晶粒和产生严重晶格畸变。由高能球磨引起的高密度晶体结构缺陷和溶质组元化学势的降低,以及晶粒细化对形成 Cu - Cr 过饱和固溶体起决定作用。

2. 采用冷压—烧结—复压—复烧工艺对 Cu - Cr 合金粉末致密化过程进行研究。系统探讨了压制压力、烧结温度对相对密度的影响。研究结果表明,初压和复压能显著提高材料的相对密度,而复烧对提高材料的相对密度贡献不大,其作用主要体现在材料性能的改善和优化。

3. 通过对不同成分 Cu - Cr 合金性能测试,研究了成分、烧结温度和复烧复压对合金力学和物理性能的作用,同时探讨了 Cu - Cr 合金的增强机制。Cu - 1.2wt%Cr 合金的硬度、抗拉强度随着烧结温度的升高而增加,在

850℃时达到峰值；当温度进一步升高时，由于析出相 Cr 粒子长大、粗化，与基体失去共格，使得硬度和抗拉强度又有所下降，而材料的导电（热）率则随着烧结温度的升高继续缓慢增加。合金中过饱和的 Cr 原子对材料强度的影响是通过沉淀强化和细晶强化来实现的。

4. 以 SiC 为增强颗粒，采用粉末冶金工艺制备了颗粒增强铜基复合材料，研究了 SiC 颗粒体积分数、粒度对复合材料显微组织和力学、物理、摩擦磨损性能的影响。在此基础上着重探讨了 SiC 颗粒粒度的变化对复合材料性能的影响。结果表明：在制备工艺相同的情况下，SiC 粒度为  $10\mu\text{m}$  时，复合材料具有最大抗拉强度，达到 265.7MPa，其断裂机制是以 Cu - SiC 界面处基体撕裂为主。当 SiC 颗粒粒度较大时 ( $\geq 21\mu\text{m}$ )，由于界面面积有限和增强颗粒间距过大，使得 SiC 颗粒增强效果有限。相对强度的变化，复合材料的摩擦磨损特性也随着 SiC 颗粒粒度的变化而发生明显改变。在低载荷条件下 ( $\leq 120\text{N}$ )，增大 SiC 颗粒粒度有助于提高材料的耐磨性，其磨损机制以磨粒磨损为主。随着载荷的增加，由于大粒度 SiC 颗粒易于破碎，承载作用下降，导致剥层磨损的发生。通过对复合材料物理性能研究表明：由于 SiC 粒度减小，复合材料单位体积 Cu - SiC 界面面积的增加和 SiC 颗粒间距的减小，都会对自由电子的运动产生阻碍作用，导致复合材导电（热）率下降。复合材料的热膨胀系数随着 SiC 颗粒粒径的增加而提高；同时，由于 SiC 颗粒粒度的增加，导致材料内部的热应力提高，引起材料热膨胀系数发生突变的临界温度降低。

5. 采用化学沉积工艺对 SiC 颗粒表面包覆 Cu 或 Ni，以改善 Cu - SiC 界面状况。结果表明：SiC 颗粒表面经金属涂层处理提高了复合材料界面结合强度，在基体和增强颗粒之间可以有效地传递载荷，使得复合材料的相对密度、硬度和拉伸性能获得提高。由于基体铜和镍镀层之间可以相互扩散，形成连续固溶层，从而使复合材料力学性能提升更为显著。在摩擦磨损过程中，由于界面优化减少了 SiC 颗粒与基体的界面脱黏，从而有效地发挥了承载作用，提高了 Cu/SiC 复合材料的耐磨性。

6. 为了结合颗粒强化和析出强化两种强化方式，以 Cu - Cr 合金为基体，采用 SiC 颗粒增强 Cu - Cr 合金。结果发现，随着基体强度的提高，可更有效地发挥 SiC 颗粒对复合材料的增强作用，并改变了复合材料的断裂机

制;同时材料软化温度也得到大幅度提高。

7. 研究了不同载荷、滑动速度和距离条件下(Cu - Cr)/SiC复合材料的摩擦磨损行为。结果表明:随着 SiC 颗粒含量的增加,复合材料的耐磨性能得到提高,并延缓了严重磨损的发生。当载荷和滑动速度等条件变化时,复合材料的磨损机制也发生改变,并在某一临界值附近引起磨损率的突然增加。在微缓磨损阶段磨粒磨损和氧化磨损为主要磨损机制;在严重磨损阶段因磨损面机械混合层的剥层脱落和摩擦热导致亚表层基体温升软化及材料大量黏着转移为主要磨损机制。

8. 研究了(Cu - Cr)/SiC 复合材料高温摩擦磨损行为。结果表明, SiC 颗粒的加入,可以有效地提高复合材料发生严重磨损的临界温度。严重磨损发生的原因是因为温度的增加导致磨损面氧化膜破裂、脱落,磨损机制以剥层、黏着磨损为主。石墨颗粒的加入可以降低在一定温度下复合材料的摩擦系数和磨损率,改善了复合材料高温摩擦学特性。

9. 研究了纳米 SiC 颗粒对 Cu - Cr 合金的增强作用。结果发现,在纳米 SiC 含量较低的情况下(0.5%~3%),复合材料硬度、抗拉强度和摩擦磨损性能随着纳米 SiC 颗粒增加而得到改善,而当纳米颗粒含量达到 5%时,则发生团聚现象,对材料力学性能产生不利影响,并导致断裂机制的改变。

本文采用机械合金化工艺制备了 Cu - Cr 复合粉末,并开发相应的成形工艺,获得最佳工艺参数,然后采用 SiC 颗粒增强纯铜和 Cu - Cr 合金。研究了 SiC 颗粒含量、粒度和基体强度对复合材料性能的影响。同时通过化学沉积工艺对 Cu/SiC 复合材料进行界面优化,并探索其对复合材料性能的作用。系统地研究了复合材料在室温和高温环境下的摩擦磨损行为,分析其微观磨损机理。初步探讨了纳米 SiC 颗粒对 Cu - Cr 合金性能的增强作用及机制。本论文的研究结果,对研制开发新型耐磨铜基复合材料和丰富材料摩擦学有着重要的理论和现实意义。

**关键词:**机械合金化;Cu - Cr;Cu - SiC;Cu - Cr/SiC;性能;摩擦磨

## 目 录

第 1 章 绪论 .....	(001)
1.1 高强度铜基材料强化理论 .....	(003)
1.1.1 合金化法 .....	(003)
1.1.2 复合材料法 .....	(007)
1.2 高强度高导电(热)铜基材料制备方法 .....	(008)
1.2.1 粉末冶金法(Powder Metallurgical) .....	(008)
1.2.2 复合铸造法(Compcasting) .....	(009)
1.2.3 内氧化法(Internal Oxidaion) .....	(009)
1.2.4 液态金属原位法(Liquid-metal in-situ processing) .....	(010)
1.2.5 快速凝固法(Rapid Solidification) .....	(010)
1.2.6 机械合金化法(Mechanical Alloying, MA) .....	(011)
1.3 机械合金化技术理论及其应用 .....	(011)
1.3.1 机械合金化技术简介 .....	(011)
1.3.2 机械合金化在新材料研发中的理论研究 .....	(013)
1.3.3 机械合金化技术的应用领域 .....	(016)
1.3.4 机械合金化制备高强高导铜基复合材料和铜合金的特点 .....	(018)
1.4 高强度铜基材料研究进展 .....	(018)
1.4.1 Cu-Cr 合金 .....	(018)
1.4.2 铜基复合材料 .....	(021)
1.5 金属基复合材料磨损行为研究进展 .....	(023)
1.5.1 金属基复合材料磨损性能的影响因素 .....	(023)

1.5.2 干摩擦状态下的主要磨损理论 .....	(026)
1.6 本研究工作内容及意义 .....	(028)
<b>第2章 机械合金化制备 Cu-Cr 复合粉末 .....</b>	<b>(030)</b>
2.1 实验方法 .....	(030)
2.2 实验结果与讨论 .....	(031)
2.2.1 机械合金化 Cu-Cr 复合粉末微观形貌 .....	(031)
2.2.2 机械合金化 Cu-Cr 复合粉末相结构 .....	(034)
2.2.3 复合粉末显微硬度 .....	(039)
2.3 机械合金化诱导 Cu-Cr 合金系固溶度扩展机理 .....	(041)
2.4 本章小结 .....	(042)
<b>第3章 Cu-Cr 合金成形与致密化过程 .....</b>	<b>(043)</b>
3.1 Cu-Cr 合金的制备工艺与相对密度 .....	(043)
3.1.1 Cu-Cr 合金制备工艺 .....	(043)
3.1.2 相对密度测试和微观组织分析 .....	(044)
3.2 实验结果与讨论 .....	(045)
3.2.1 复合粉末压制特性 .....	(045)
3.2.2 烧结基本过程及理论 .....	(049)
3.2.3 烧结温度和烧结时间对 Cu-Cr 合金相对密度的影响 .....	(052)
3.2.4 复压复烧对 Cu-Cr 合金相对密度的影响 .....	(053)
3.2.5 Cu-Cr 合金微观组织 .....	(055)
3.2.6 最佳工艺参数的确定 .....	(057)
3.3 本章小结 .....	(058)
<b>第4章 Cu-Cr 合金性能 .....</b>	<b>(059)</b>
4.1 实验方法 .....	(059)
4.2 实验结果与讨论 .....	(060)
4.2.1 Cu-Cr 合金硬度分析 .....	(060)

4.2.2	Cu-Cr 合金拉伸性能分析 .....	(062)
4.2.3	Cu-Cr 合金高温抗软化性能分析 .....	(066)
4.2.4	Cu-Cr 合金导电性能分析 .....	(067)
4.2.5	Cu-Cr 合金导热性能分析 .....	(070)
4.3	Cu-Cr 合金强化机理 .....	(072)
4.3.1	析出强化机制 .....	(072)
4.3.2	晶粒细化机制 .....	(073)
4.4	本章小结 .....	(074)
<b>第 5 章</b>	<b>Cu/SiC 复合材料的制备及性能 .....</b>	<b>(075)</b>
5.1	Cu/SiC 复合材料制备工艺与性能测试 .....	(076)
5.1.1	制备工艺 .....	(076)
5.1.2	性能测试 .....	(077)
5.2	实验结果与讨论 .....	(078)
5.2.1	Cu/SiC 复合材料显微组织 .....	(078)
5.2.2	Cu/SiC 复合材料相对密度和硬度分析 .....	(079)
5.2.3	Cu/SiC 复合材料拉伸性能分析 .....	(083)
5.2.4	Cu/SiC 复合材料导电性能分析 .....	(088)
5.2.5	Cu/SiC 复合材料导热性能分析 .....	(090)
5.2.6	Cu/SiC 复合材料热膨胀性能分析 .....	(092)
5.2.7	Cu/SiC 复合材料摩擦磨损性能分析 .....	(095)
5.3	本章小结 .....	(101)
<b>第 6 章</b>	<b>SiC 颗粒表面改性对复合材料性能的影响 .....</b>	<b>(102)</b>
6.1	Cu/SiC 复合材料界面问题 .....	(103)
6.2	SiC 颗粒表面化学镀处理及结果分析 .....	(105)
6.2.1	SiC 颗粒表面镀铜工艺 .....	(105)
6.3	复合材料的制备及性能分析 .....	(109)
6.3.1	制备工艺及性能测试 .....	(109)
6.3.2	复合材料界面结合 .....	(110)



6.3.3	SiC 颗粒表面修饰对复合材料硬度和相对密度的影响	(112)
6.3.4	SiC 颗粒表面修饰对复合材料导电(热)性能的影响	(113)
6.3.5	SiC 颗粒表面修饰对 Cu/SiC 复合材料拉伸性能的影响	(113)
6.3.6	界面优化对 Cu/SiC 复合材料磨损性能的影响	(118)
6.4	本章小结	(121)
<b>第 7 章 (Cu-Cr)/SiC 制备与性能</b>		(122)
7.1	制备工艺与性能测试	(122)
7.1.1	(Cu-Cr)/SiC 复合材料制备工艺	(122)
7.1.2	性能测试	(123)
7.2	实验结果与讨论	(123)
7.2.1	(Cu-Cr)/SiC 复合材料显微组织	(123)
7.2.2	(Cu-Cr)/SiC 复合材料性能分析	(124)
7.3	本章小结	(130)
<b>第 8 章 (Cu-Cr)/SiC 摩擦磨损性能及有关机理</b>		(131)
8.1	实验过程	(132)
8.1.1	复合材料制备	(132)
8.1.2	摩擦磨损实验	(132)
8.2	实验结果	(133)
8.2.1	复合材料硬度分析	(133)
8.2.2	复合材料摩擦磨损性能	(133)
8.2.3	滑动速度和滑动距离对复合材料摩擦磨损性能的影响	(139)
8.2.4	磨损面亚表层显微硬度分析	(144)
8.3	分析与讨论	(144)
8.3.1	SiC 颗粒增强 Cu-Cr 复合材料耐磨机理	(144)
8.3.2	复合材料磨损机理分析	(148)

8.4 本章小结 .....	(153)
<b>第9章 (Cu-Cr)/SiC 高温摩擦磨损性能 .....</b>	<b>(154)</b>
9.1 实验过程 .....	(155)
9.2 实验结果 .....	(155)
9.3 材料高温摩擦磨损机理分析 .....	(161)
9.3.1 摩擦机理 .....	(161)
9.3.2 磨损机理 .....	(161)
9.4 石墨和 SiC 协同作用对 Cu-Cr 合金高温摩擦磨损性能的影响 .....	(165)
9.5 本章小结 .....	(170)
<b>第10章 纳米 SiC 颗粒增强铜基复合材料组织与性能 .....</b>	<b>(171)</b>
10.1 实验过程 .....	(172)
10.2 实验结果 .....	(173)
10.2.1 复合材料微观形貌 .....	(174)
10.2.2 (Cu-Cr)/SiC 纳米复合材料性能分析 .....	(183)
10.3 纳米 SiC 的增强机制 .....	(185)
10.4 本章小结 .....	(186)
<b>第11章 总结 .....</b>	<b>(186)</b>
11.1 总结 .....	(186)
11.2 创新之处 .....	(189)
<b>参考文献 .....</b>	<b>(191)</b>

# 第 1 章 绪 论

高强度导电(热)材料在机械、电工电子和航空航天等行业有着极为广泛的用途。比如:电车及电力火车架空导线、大容量触头开关、电阻焊电极、电触头、电刷、集成电路引线框架等,它们都需要既具有高导电(热)性,又具有高强度的耐磨稳定材料<sup>[1~4]</sup>。随着机械、电子、航空航天等工业的迅速发展,迫切需要开发具有良好导电性、导热性、耐磨性,且机械性能优良和价格适中的金属功能材料,如按微电子技术发展所需指标要求,大规模集成电路引线框架材料的性能为抗拉强度 $\geq 600\text{MPa}$ ,导电率 $\geq 80\% \text{IACS}$ ,抗高温软化温度 $\geq 800\text{K}$ <sup>[5]</sup>。如何提高高强度导电(热)材料的制造水平和使用性能一直是困扰制造商和学者们的关键技术问题。铜和铜合金是传统的高导电、导热材料,在众多工业部门有着许多重要的用途,由于强度和耐热性不足,在高温下容易软化变形,因而限制了其应用范围<sup>[6]</sup>。

高强度导电(热)铜合金是一类具有优良综合性能的新型功能材料,既具有优良的导电(热)性,又具有高的强度和优越的高温性能,被认为是极具发展潜力和应用前景的新型功能材料,已逐渐受到各国的高度重视。目前铜合金的强化主要是通过与 Cr、Zr、Ag、Fe、Cd 等合金元素合金化来形成固溶强化或弥散强化以使纯铜获得强化<sup>[7~10]</sup>。20 世纪 60 年代以来,在航天航空及电工电子工业的推动下,国内外学者相继开发出一系列高强高导铜合金,如 Cu-Cr、Cu-Zr 等,在集成电路引线框架、高速列车架空导线等有较高使用要求的领域得到了大量应用。目前,高强度导电铜合金在美国、日本等发达国家开发研究异常活跃,并获得专利,有的已进入实用化阶段。但由于铜合金承载质点较少,耐磨性较差,且在高温条件下弥散质点会长大并与铜基体形成固溶体,使其获得的机械强度降低;同时由于机械性能和导电(热)性能的矛盾也始终没有得到很好地解决,因而随着科技的飞速发展,其

应用场合和范围受到一定的限制。

铜基复合材料是通过先进的材料制备工艺,在纯铜中加入一定量高熔点、高模量、耐磨和耐高温的第二相增强相,既发挥了基体与增强物的协同作用,增加单一组成材料所不能达到的综合性能,又具有很大的设计自由度,因此是一种具有很大发展潜力的高性能新材料。根据导电理论<sup>[11]</sup>,金属基体中第二相对电子的散射作用较固溶原子引起的点阵畸变而产生的散射作用弱得多,因此铜基复合材料在使得材料力学性能和摩擦磨损性能获得大幅度提高的同时,又保持了铜优良的导电、导热性能。其设计原理是:根据材料设计性能的要求,选用适当的增强相(一种或多种),在保持铜基体高导电(热)性的同时,充分发挥增强相的强化或二者的协同作用,使得材料的导电(热)性与其强度达到良好的匹配。根据增强相的外形,高强度导电铜基复合材料分为颗粒弥散强化铜基复合材料(非连续增强)和纤维复合强化铜基复合材料(连续增强)两类。纤维复合强化铜基复合材料是指在铜基体中加入一定量定向规则排列的纤维,如碳纤维、SiC纤维或Ta、W等金属纤维,或通过一定的工艺原位生成均匀相间、定向整齐排列的第二相纤维,使位错运动阻力增大,从而使材料得以强化<sup>[12~14]</sup>。但由于生产设备昂贵,生产工艺复杂,成本较高,连续纤维增强铜基复合材料离大规模产业化还有一定的距离。颗粒弥散强化铜基复合材料是指在铜基体中人为地或通过一定的工艺原位生成弥散分布的第二相陶瓷粒子,使材料具有较高的机械、耐磨、高温性能以及低的热膨胀系数。常用的第二相粒子主要有氧化物( $Al_2O_3$ )、碳化物(SiC)、硼化物( $TiB_2$ )等。由于该类复合材料可以采用常规的粉末冶金、铸造挤压等工艺制造和加工成型,因而工艺简单、制造成本低,适于大批量生产而具有广阔的应用前景。因此近年来在非连续增强铜基复合材料领域的开发研究日趋活跃,成为功能材料研究新的热点之一<sup>[15]</sup>。但是在铜基复合材料中,由于纯铜基体强度有限,使得复合材料的机械强度提升有限,难以充分发挥增强颗粒的强化作用,尤其是在高温和高载荷条件下,材料的承载能力明显降低,致使材料的失效。

本工作基于以上背景,以开发高强度导电(热)铜基复合材料为目标,首先采用机械合金化工艺制备Cu-Cr合金粉末,并对Cu-Cr合金性能进行研究;然后通过Cu-Cr合金粉末中加入一定量的SiC增强颗粒,结合合

金化法和复合材料法的优点;同时研究了 SiC 颗粒对纯铜基体的增强作用,开发兼有固溶强化、弥散强化和细晶强化的高强度、高导电导热新型耐磨铜基复合材料,并系统地研究其导电导热、机械性能和摩擦磨损行为及其微观机制,对开发新一代高性能铜基复合材料具有重要的理论和实际意义。

## 1.1 高强度铜基材料强化理论

开发高强度铜基复合材料遇到的首要问题是铜基材料的导电率和强度难以兼顾,即导电率高则强度低,强度的提高则是以损失导电率为代价的。目前,铜的强化方式主要有两种方式:一是在基体中加入合金元素,通过合金化强化铜基体而形成铜合金,即合金化法。由于自身的局限性,在保持铜高导电性的同时,对强度的提高有一定的限度,或者强度的提高是以牺牲导电性为代价的;二是在基体中加入高熔点、高硬度的陶瓷粒子,产生弥散强化,即复合材料法。复合材料法既能同时发挥基体材料和强化相的协同作用,又具有很大的设计自由度,同时不会明显降低铜基体的导电性,而且由于强化相的作用还改善了复合材料的室温及高温性能,成为研制高强度导电(热)铜基材料发展的主要方向。

### 1.1.1 合金化法

合金化法强化铜基体的原理是在基体中加入一定量的合金元素,如 Cr、Zr、Ag、Fe、Cd 等,采用一定的制备工艺,使合金元素与基体铜发生固溶反应,同时细化晶粒,并通过时效处理而使材料获得强化。强化方式主要有:固溶强化、细晶强化、沉淀强化和冷变形+实效强化。

#### 1.1.1.1 固溶强化

固溶强化是添加适量的合金元素作为溶质,溶入铜基体中形成固溶体,引起晶格畸变,畸变产生的应力场与周围的弹性应力场交互作用,溶质原子在位错周围偏聚,以降低畸变能,形成柯氏气团,构成位错滑移的障碍,从而使得材料得到强化<sup>[16~17]</sup>。合金元素进入铜基体中,虽然可以提高铜的强度,但另一方面也破坏了晶体点阵的完整性,增加了电子散射,在很大程度上降

低了合金的导电率,并且这种强化效果在高温下损失也较大,所以固溶强化一般用于制备使用温度和强度要求不高的铜合金。合金元素对铜合金导电率的影响参见图 1-1 所示。目前广泛采用的固溶强化合金元素有 Cr、Zr、Ag、Ni、Mn、Sn、P、Ti、Fe、Co、Al 等。为得到固溶强化效果首先考虑的元素是 Sn。铜中每单位浓度 Sn 所引起的临界切应力增值比其他元素都高,而且 Sn 对铜的导电率影响不大,其价格也较便宜。比较理想的合金元素还有 Ag。少量加入 Ag 后对铜的导电率几乎不产生影响,然而昂贵的价格限制了其广泛使用。Mattiessen<sup>[18]</sup>根据固溶体电阻系统实验结果指出:固溶体电阻实验观察值  $\rho$  可以分为两部分,一部分是与温度相关的纯金属真正电阻率  $\rho_0(T)$ ;另一部分是与温度无关,依赖于杂质浓度的电阻率  $\rho_i(x)$ 。通常表达为:

$$\rho = \rho_0(T) + \rho_i(x) \quad (1-1)$$

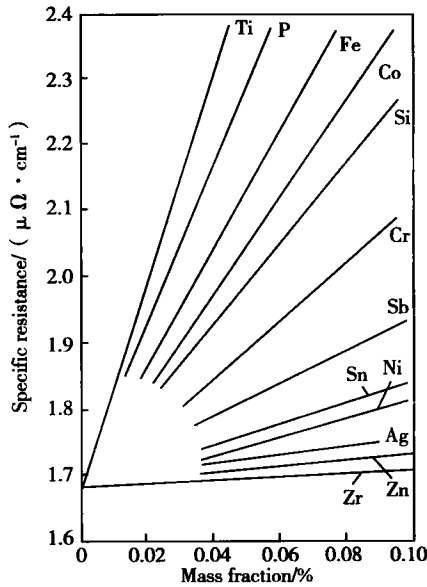


图 1-1 合金元素对铜合金导电率的影响<sup>[19]</sup>

### 1.1.1.2 细晶强化

细晶强化的本质是晶界有效地阻碍位错运动。由于晶界处的原子排列混乱、杂质缺陷众多,而且晶界两侧的晶粒取向不同,可以阻碍位错从一个

晶粒向另一个晶粒运动,在晶界处产生位错塞积。晶粒越细,单位体积内晶界体积越大,对位错运动阻力也就越大,从而提高材料的强度<sup>[17]</sup>。其强化效应可用 Hall-Petch 公式表示<sup>[20]</sup>:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1-2)$$

式中, $\sigma_y$ 为材料的屈服强度; $\sigma_0$ 与 $k$ 是与材料本身性质有关的常数; $d$ 为晶粒的平均直径。可看出屈服强度随着晶粒直径 $d$ 减小而增加。同时,晶界对合金导电率影响比较小,所以,细晶强化是一种比较理想的铜合金强化方法。通常通过加入孕育剂和快速冷却等工艺可以达到细化晶粒的目的。最近,卢柯<sup>[21]</sup>等人通过电沉积方法制得了一种具有纳米孪晶结构的纯铜,结果其抗拉强度超过了 1000MPa,而导电率几乎跟纯铜差不多,这为高强高导铜合金的研制开辟了一条新路。

### 1.1.1.3 沉淀强化

沉淀强化是对材料进行时效处理,利用第二相固溶沉淀达到强化目的。基本工艺是: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。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,导电率迅速提高。同时,由于时效析出相的强化作用,以及在基体中仍固溶一定量的第二相元素,因而材料仍保持较高强度。其强化机制可分为两种<sup>[22]</sup>,一是位错绕过不易变形颗粒。这种绕过机制,最初由 Orowan 提出,通常称为 Orowan 机制。其强化效应可用式(1-3)表示:

$$\Delta T \approx T/b \times d/2$$

其中, $T$ 为位错的线张力; $d/2$ 为位错曲率半径。二是位错切过易形变颗粒,增加了界面能,造成应力场,强化效果取决于析出相的数量和大小,沉淀相尺寸对合金的强度有着决定作用。

在铜合金中,常用的时效析出元素有 Ti、Co、P、Ni、Si、Mg、Cr、Zr<sup>[23]</sup>等。它们具有如下特点:在固溶处理温度,添加元素在铜基体中有较大的固溶度。在时效温度,固溶度尽可能低,甚至不互溶。这样添加元素在时效时从基体析出,呈细小弥散分布,充分起到强化作用,并使导电性获得提高,因而用这类元素与 Cu 组合,在保持铜良好的导电性、导热性和热稳定性的同时,可以大幅度提高材料的强度。因添加元素在 Cu 中的固溶度有限,限制了时

效过程中的析出强化效果,阻碍了性能的进一步提高。为了扩大基体中第二相析出的含量,提高时效强化效果,人们采用各种方法扩大固溶含量,包括快速凝固法、机械合金化法等。部分学者<sup>[24~25]</sup>对 Cu - Cr 合金的研究表明:快速凝固方法不仅可以细化晶粒,同时可使 Cr 在 Cu 中的固溶度显著增大,最高可达 3.3%。刘平等<sup>[8]</sup>人研究表明:在获得相近导电率的情况下,快速凝固可使 Cu - 0.8wtCr 合金的显微硬度比常规固溶时效处理高 46%。其中 27% 由细晶强化提供,73% 由弥散强化所提供。时效强化合金在使用过程中,如果温度超过时效温度,时效析出的粒子会发生聚集或者随固溶度的增大而部分回溶,使材料的强度显著降低。

### 1.1.1.4 冷变形+实效强化

由金属塑性变形理论可知,金属和合金经过中等或强烈冷变形后会形成一种高密度位错组织形态,一定的冷加工工艺可以使其强度获得进一步提高。但由加工硬化引起合金强度的增加有限,一般和其他强化工艺配合使用,如采用固溶+冷变形+时效强化。形变强化合金的强度要高于按混合定律计算的强度<sup>[26~27]</sup>。一般认为存在两种强化机制<sup>[28~29]</sup>:一是相界强化机制,认为强烈的变形产生较多的两相界面,阻碍了位错的产生和运动。另一种是结构强化机制。金属形变复合材料在相界面应变的一致性要求会产生大量位错而强化材料。形变铜合金的优势是不但高强度,而且可以做到强度和导电率兼顾。

在以上几种强化方式中,在较高温度下材料或者发生再结晶,或者沉淀重溶,强化机制赖以生存的微观结构变得不稳定而失去强化作用。因此,合金的高温热稳定性能仍然不能完全满足实际要求。表 1-1 是几种不同强化合金的性能比较,从表中可明显看出各种强化方式的优劣。

表 1-1 不同强化方式获得的铜合金性能比较

合金	主要强化方式	强度 $\sigma_b$ /MPa	延伸率 $\delta$ /%	硬度 /HV	导电率 /%IACS	软化温度 /°C
C194	细晶强化	310	29	124	65	550
Cu - 0.2wtAg	固溶强化	400	24	107	96	280
Cu - 0.4wtZr	沉淀强化	475	10	135	85	500



(续表)

合金	主要强化方式	强度 $\sigma_b$ /MPa	延伸率 $\delta$ /%	硬度 /HV	导电率 /%IACS	软化温度 /°C
Cu-0.5wtCr	沉淀强化	425	18	120	81	510
Cu	无	140	50	45	101	150

### 1.1.2 复合材料法

复合材料是通过先进的材料制备工艺,将两种或两种以上化学、物理性质不同的材料组分,以所设计的形式、比例和分布组合而成的新型材料。通常有一相为连续相,称为基体;另一相为分散相,称为增强相。由于复合材料保持了各组分材料性能的优点并增加单一组成材料所不能达到的特殊和综合性能,因此是一种具有很大发展潜力的高性能新材料。根据增强物的形态不同可将铜基复合材料分为连续增强(纤维增强)和非连续增强(颗粒增强)两大类。连续增强铜基复合材料的增强物包括 W、Ta 等金属纤维和碳纤维,纤维承受主要载荷,基体只是传递和分散载荷。其强度取决于纤维的强度、纤维与基体界面黏结强度等因素。非连续增强铜基复合材料的增强物包括各种颗粒、晶须和短纤维。非连续增强物的加入使材料具有较高的耐磨性、耐热性、高温力学性能和较低的热膨胀系数,并且使材料获得各向同性的性能。同时根据导电理论,复合强化不会明显降低铜基体的导电性。因此,通过一定的工艺向铜基体中添加具有高强度和热稳定性好的第二相增强颗粒所制备的铜基复合材料不仅导电、导热性能没有明显降低,而且由于增强相对位错运动的阻碍作用及增强相本身的性能,使其室温及高温性能得到极大改善。这种复合强化既能同时发挥基体与增强材料的协同作用,又具有很大的设计自由度,导电率损失又不是很大,因而成为设计和制备高强度高导电铜基复合材料的主要方法。目前通常添加的强化相可分为以下几类:

(1)氧化物 较早用于研究的有  $\text{BeO}$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{MgO}$ 。目前应用较多的有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  等作为强化相。日本 Ichikawa<sup>[31]</sup> 利用复合铸造技术研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  强化铜,质量分数为 0.5% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的铜基复合材料的导电率为 73.5%IACS,硬度为 57.3HV。20 世纪 70 年代末美国 SCM 公司