



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属 理论与技术新进展
SERIES OF THEORETICAL AND TECHNICAL ADVANCES OF
NONFERROUS METALS

先进高强导电铜合金

ADVANCED COPPER ALLOY WITH HIGH STRENGTH AND CONDUCTIVITY

汪明朴 贾延琳 李周 郭明星 著

Wang Mingpu Jia Yanlin Li Zhou Guo Mingxing



中南大学出版社
www.csypress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

先进高强导电铜合金

ADVANCED COPPER ALLOY WITH HIGH STRENGTH
AND CONDUCTIVITY

汪明朴 贾延琳 李 周 郭明星著
Wang Mingpu Jia Yanlin Li Zhou Guo Mingxing



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

先进高强导电铜合金/汪明朴等著. —长沙:中南大学出版社,
2015. 12

ISBN 978 - 7 - 5487 - 2167 - 3

I . 先... II . 汪... III . 铜合金 - 导电材料
IV . TM241

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 009508 号

先进高强导电铜合金

汪明朴 贾延琳 李 周 郭明星 著

责任编辑 李宗柏

责任印制 易建国

出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路 邮编:410083

发行科电话:0731-88876770 传真:0731-88710482

印 装 长沙鸿和印务有限公司

开 本 720 × 1000 1/16 印张 30.75 字数 614 千字

版 次 2015 年 12 月第 1 版 印次 2015 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5487 - 2167 - 3

定 价 150.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

本书介绍了国内外先进高强导电铜合金最新研究动态，并对 Cu - Fe - P 系、Cu - Ni - Si 系和 Cu - Cr - Zr 系框架材料，Cu - Al₂O₃、Cu - TiB₂ 和 Cu - Nb 弥散强化铜合金，以及 Cu - Ni - X 系弹性导电铜合金三类材料做了较深入的研究。内容包括：三类材料成分 - 制备 - 组织结构 - 性能间的关系，相变热力学与动力学，相变晶体学，强化与导电机制，析出相纳米科学等，并据此讨论了生产工艺原理及工艺参数选择依据。

本书可供本科高年级学生、硕士生、博士生及研究院所、企业从事铜合金研究开发和生产的技术人员参考。

作者简介

About the Author

汪明朴 教授，博士生导师，中南大学材料物理与化学国家重点学科带头人，中国工程教育材料类专业认证委员会委员。曾任中南大学材料学院副院长，教授委员会主任，教育部材料类专业教指委秘书长。主要研究方向：材料中的相变、电真空材料。曾获国家教学成果二等奖 2 项，省部级科技进步二等奖 4 项，出版专著 4 部，获国家发明专利 10 余项，发表论文 200 余篇，培养博士生 30 人。

贾延琳 中南大学博士后，中国工程教育材料类专业认证委员会秘书处成员，金属材料工程专业组副组长。主要研究方向：高强导电铜合金、相变晶体学。获国家教学成果二等奖 1 项，省部级科技进步二等奖 2 项，获国家发明专利 7 项，发表论文 25 篇。

李 周 博士后，中南大学教授，博士生导师，材料学院副院长，中国工程教育材料类专业认证委员会副秘书长。先后留学英国利物浦大学、新加坡南洋理工大学和德国亚琛理工大学。主要研究方向：先进铜合金、电真空材料。获国家教学成果二等奖 1 项，省部级科技进步二等奖 2 项，出版专著、教材 3 部，获国家发明专利 10 项，发表论文 100 余篇。

郭明星 博士后，北京科技大学副教授。先后留学瑞士联邦理工大学和加拿大麦克马斯特大学。主要研究方向：新型金属材料、材料制备科学。获北京市青年英才荣誉称号，申请或获国家发明专利 16 项，其中国际专利 2 项，发表论文 90 余篇。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委员 (按姓氏笔画排序)

于润洽	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张 懿	中国工程院院士	陈 景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周 廉	中国工程院院士	钟 掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司原总经理)

副主任

邱冠周(教授 中国工程院院士)

陈春阳(教授 中南大学党委常委、副校长)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版广电局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东 王飞跃

委员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曜 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近30年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合的有色金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，“有色金属理论与技术前沿丛书”计划出版100种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。“有色金属理论与技术前沿丛书”瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程技术方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在“有色金属理论与技术前沿丛书”的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、研究院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王立佐

2010年12月

前言

Foreword

铜是我国国民经济发展的基础材料和国家安全的关键材料之一。铜的最大特点是高导电性(58 MS/m)和高导热性[420 W/(m·K)]，但铜的强度很低，退火铜屈服强度为30~50 MPa，抗拉强度约200 MPa。如何在尽可能小地牺牲铜的导电性和导热性的前提下，大幅度提高铜的强度，即实现铜的高强高导(高强导电)，是铜产业发展的一个重要课题。高强高导铜合金就是在这一思路的指导下发展起来的一类先进铜合金。

一般认为，高强高导铜合金指的是抗拉强度 ≥ 600 MPa、导电率 $\geq 80\%$ IACS 的铜合金，但这一定义涉及面太窄。笔者建议，可定义：高强导电铜合金，指的是抗拉强度为300~2000 MPa，导电率15%~95% IACS，抗软化温度 $\geq 400^{\circ}\text{C}$ 的一类铜合金。按此建议，高强导电铜合金按强化机制和制备方法可分为以下5类：
①固溶强化+形变强化型铜合金，如Cu-Sn、Cu-Mg、Cu-Ni-Zn、低浓度Cu-Ni-Sn合金等；
②沉淀强化+形变强化型铜合金，如Cu-Fe-P、Cu-Ni-Si、Cu-Cr-Zr、Cu-Zn-X等；
③弹性导电铜合金，如Cu-Be、Cu-Ti、高浓度Cu-Ni-X(X=Sn、Si、Al)合金等，这类合金强化机制也是沉淀强化+形变强化，但由于合金元素浓度高，往往在沉淀相变之前发生调幅分解，另外，该类铜合金追求的是超高强度和抗应力松弛性能；
④弥散强化+形变强化型铜合金，如Cu-Al₂O₃、Cu-TiB₂、Cu-Nb等；
⑤纤维增强型铜基复合材料，如Cu-C(碳纤维、碳纳米管、石墨烯)、Cu-Cr、Cu-Fe、Cu-Nb等。

高强导电铜合金是全球发达国家争先发展的先进材料之一，广泛用于高速轨道交通、IT产业大规模集成电路框架、光电子器

件、微波技术、航空航天、大功率固体器件热沉、海洋工程、国防军工、电子行业及家电行业接插件等，产量仅在我国就已达到约100万t/a，已成为铜加工业新的经济增长点。

本书是笔者在国家“863”计划项目、国家自然科学基金、国家其他计划项目和安徽省重点攻关项目等的支持下，带领13位博士生和课题组成员共同努力15年的科研结晶。全书共分为9章，第1章概述了国内外高强导电铜合金研究动态，第5章介绍了固态相变晶体学研究进展和相关应用，第2章~第4章及第9章论述了沉淀强化型高强导电铜合金[如Cu-Fe-P系、Cu-Ni-Si系、Cu-Cr-Zr系框架材料及高浓度Cu-Ni-X(X=Sn、Si、Al)系弹性导电铜合金]的成分-制备工艺-组织结构-性能间的关系、相变晶体学和强化与导电机制，据此讨论了这些材料的生产工艺原理及工艺参数选择依据，并提出了进一步提高合金性能的途径。第6章~第8章重点论述的是Cu-Al₂O₃、Cu-TiB₂和Cu-Nb三类弥散强化铜合金的特种制备方法，包括内氧化法、双熔体紊流原位反应法和机械合金化法，对制备过程的热力学与动力学、相变晶体学、合成相纳米科学等问题作了较深入的探讨。

本书可供本科高年级学生、硕士生、博士生及研究院所、企业从事铜合金研究开发与生产的技术人员参考，并期望读者对本书的不足和谬误之处提出批评与指正。

本书的研究工作得到了上述国家计划项目和安徽省计划项目的支持，写作时引用了许多知名学者的成果，出版时得到了中南大学出版社的大力支持，笔者在此一并表示衷心的感谢！

著者
2015年12月

目录

Contents

第1章 高强导电铜合金概述	1
1.1 引言	1
1.2 高强导电铜合金的强化方式	2
1.2.1 形变强化	2
1.2.2 纤维强化	3
1.2.3 颗粒强化	4
1.2.4 弥散强化	5
1.2.5 细晶强化	6
1.2.6 固溶强化	7
1.2.7 析出强化	7
1.3 高强导电铜合金的制备方法	8
1.3.1 粉末冶金法	9
1.3.2 快速凝固法	9
1.3.3 内氧化法	10
1.3.4 机械合金化法	12
1.3.5 碳热还原法	14
1.3.6 喷射沉积法	15
1.3.7 大塑性变形法	16
1.4 纳米弥散强化铜合金的研究概述	17
1.4.1 国内外弥散强化铜合金的研究现状	17
1.4.2 弥散强化相含量对合金性能的影响	18
1.4.3 退火对弥散强化铜合金性能的影响	18
1.4.4 弥散强化铜合金的高温性能	20
1.4.5 制备工艺对弥散强化铜合金性能的影响	20

1.5 引线框架铜合金的研究概述	23
1.5.1 引线框架材料的分类及其现状	23
1.5.2 引线框架铜合金带材的生产	25
1.5.3 Cu - Fe(- P) 系合金	26
1.5.4 Cu - Ni - Si 系合金	27
1.5.5 Cu - Cr - (Zr) 系合金	28
1.6 弹性导电铜合金的研究概述	30
1.6.1 弹性导电铜合金的分类	30
1.6.2 Cu - Ni - Sn 系合金	31
1.6.3 Cu - Ni - Al(Si) 系合金	33
参考文献	35
第2章 Cu - Fe - P 系合金框架带材	41
2.1 引言	41
2.2 Cu - Fe - P 合金的设计思想及主要代表	43
2.2.1 合金设计思想	43
2.2.2 主要 Cu - Fe - P 系合金概述	46
2.3 Cu - Fe - P 合金的铸态及均匀化组织	49
2.3.1 合金铸态组织	49
2.3.2 合金均匀化组织	49
2.3.3 合金均匀化制度	52
2.4 Cu - Fe - P 合金的热轧及固溶态组织性能	53
2.4.1 合金热轧态组织	53
2.4.2 合金固溶态组织	55
2.4.3 后续时效对合金性能的影响	57
2.4.4 合金的析出相及其长大	58
2.5 Cu - Fe - P 合金的形变热处理	61
2.5.1 合金冷轧态组织性能	61
2.5.2 淬火制度的影响	64
2.5.3 合金的组合时效	67
2.6 Cu - Fe - P 合金的强化机制与相变机制	73
2.6.1 合金的强化机制	73
2.6.2 合金的相变机制	75
2.7 微量元素对 Cu - Fe - P 合金性能的影响	80

2.7.1 Cr 对合金性能的影响	80
2.7.2 Mg 对合金性能的影响	81
2.7.3 Re 对合金性能的影响	82
2.7.4 P 对合金性能的影响	83
参考文献	88
第3章 Cu-Ni-Si系合金框架带材	91
3.1 引言	91
3.2 Cu-Ni-Si系合金设计原理及工艺原理	92
3.2.1 Cu-Ni-Si系合金的成分设计	92
3.2.2 Cu-Ni-Si合金的熔炼与铸造	95
3.2.3 Cu-Ni-Si合金的均匀化退火	96
3.2.4 Cu-Ni-Si合金带材热轧在线淬火工艺	96
3.2.5 Cu-Ni-Si合金的形变热处理	107
3.3 Cu-Ni-Si合金强化机制与析出相的结构	112
3.3.1 Cu-Ni-Si合金的强化机制	112
3.3.2 低含量Cu-Ni-Si合金中的析出相结构	115
3.4 引线框架用Cu-Ni-Si系合金产业化生产工艺	122
3.4.1 Cu-Ni-Si系合金产业化生产线的装备条件	122
3.4.2 Cu-1.5Ni-0.34Si+Mg合金的产业化工艺	123
3.4.3 Cu-2.0Ni-0.58Si+Mg合金产业化工艺	124
3.5 其他铜合金中添加Ni、Si元素后的基本特性	132
3.5.1 Cu-Zn合金中添加Ni、Si元素	132
3.5.2 Cu-Cr-Zr合金中添加Ni、Si元素	136
参考文献	136
第4章 Cu-Cr-Zr系合金框架带材	139
4.1 引言	139
4.2 Cu-Cr-Zr系合金热轧在线淬火工艺和组织性能	141
4.2.1 Cu-Cr-Zr系合金的铸态组织	141
4.2.2 Cu-Cr-Zr系合金的均匀化处理	142
4.2.3 Cu-Cr-Zr系合金的固溶处理	145
4.2.4 Cu-Cr-Zr系合金的热轧淬火工艺及其优化	145
4.2.5 热轧在线淬火态Cu-Cr-Zr系合金的组织	148

4.3 Cu - Cr - Zr 系合金形变热处理工艺及其组织性能	150
4.3.1 Cu - Cr - Zr 系合金一次冷轧时效工艺和组织性能	150
4.3.2 Cu - Cr - Zr 系合金二次冷轧时效工艺和组织性能	157
4.3.3 不同工艺下的 Cu - Cr - Zr 系合金性能的研究	161
4.4 Cu - Cr - Zr 系合金冷轧过程中的回溶	164
4.4.1 峰时效态和过时效态合金二次冷轧后的性能	164
4.4.2 峰时效态和过时效态合金的 TEM 组织	164
4.4.3 峰时效态和过时效态合金二次冷轧后的时效性能	165
4.4.4 关于冷变形诱发析出相回溶问题的讨论	165
4.5 Cu - Cr - Zr 系合金的热稳定性	168
4.5.1 Cu - Cr - Zr 系合金的软化温度测定	168
4.5.2 Cu - Cr - Zr 系合金退火过程中的组织演变	169
4.5.3 Cu - Cr - Zr 系合金高温软化机制	170
4.6 Cu - Cr - Zr 系合金相、相结构以及在时效过程中的演变	173
4.6.1 Cu - Cr - Zr - Ni - Si 合金中粗大相的种类、结构和位向关系	173
4.6.2 Cu - Cr - Zr 系合金时效过程中的相变特征	180
4.6.3 Cu - Cr - Zr 系合金时效析出相的晶体学讨论	188
4.6.4 合金元素对 Cu - Cr - Zr 系合金中相和时效性能的影响	193
参考文献	199
第 5 章 沉淀相变晶体学	203
5.1 引言	203
5.2 沉淀相变晶体学研究方法概述	203
5.2.1 马氏体相变及马氏体晶体学表象理论简介	204
5.2.2 O 点阵模型	207
5.2.3 不变线模型	209
5.2.4 O 线模型	216
5.2.5 结构台阶模型与近重合点阵模型	218
5.2.6 边 - 边匹配模型	221

5.3 典型晶体学研究方法在 Cu - Ni - Si 合金中的应用	223
5.3.1 fcc/orthogonal 体系中的密排对密排关系	223
5.3.2 δ - Ni ₂ Si 沉淀相形貌和位向关系的晶体学分析	224
5.4 结束语	227
参考文献	228
第 6 章 Cu - Al₂O₃ 弥散强化铜合金	232
6.1 引言	232
6.2 内氧化热力学与动力学	236
6.2.1 Cu - Al 合金内氧化热力学	236
6.2.2 Cu - Al 合金的内氧化动力学	238
6.3 Cu - 0.54Al ₂ O ₃ 弥散强化铜合金的制备及其组织与性能	245
6.3.1 合金制备工艺	246
6.3.2 热压烧结坯锭的组织与性能	246
6.3.3 挤压态弥散强化铜合金的组织与性能	247
6.3.4 挤压棒材的冷拉拔加工组织与性能	250
6.3.5 氢气退火对冷拉拔弥散强化铜合金组织及性能的影响	252
6.3.6 拉伸及断裂行为	254
6.3.7 挤压工艺对 Cu - 0.54Al ₂ O ₃ 合金组织和性能的影响	257
6.3.8 烧氢膨胀及氧含量测定结果	260
6.4 Cu - Al ₂ O ₃ 弥散强化铜合金高温变形特性	263
6.4.1 热压缩条件对弥散强化铜合金真应力 - 真应变曲线的影响	263
6.4.2 压缩条件对峰值应力的影响	265
6.4.3 高温变形本构方程的建立	267
6.4.4 压缩变形后的合金显微组织研究	268
6.4.5 压缩过程中合金开裂行为研究	272
6.5 Cu - Al ₂ O ₃ 弥散强化铜合金的强化和导电机制	275
6.5.1 弥散强化相 Al ₂ O ₃ 的形状、大小、分布特征	275
6.5.2 弥散强化铜合金的强化机制	279
6.5.3 弥散强化铜合金的导电机制	282

参考文献	284
第7章 Cu-TiB₂弥散强化铜合金	288
7.1 引言	288
7.2 双束熔体原位反应法制备Cu-TiB ₂ 合金热力学与动力学	289
7.2.1 Cu-Ti和Cu-B双束熔体原位反应热力学	289
7.2.2 Cu-Ti和Cu-B双束熔体原位反应动力学	291
7.3 双束熔体原位反应-快速凝固联合装置原型的设计	297
7.3.1 高频感应线圈的优化设计	298
7.3.2 反应器优化设计	300
7.3.3 射流熔体的流动特性	300
7.3.4 快速冷凝系统的优化设计	310
7.4 制备过程参数对Cu-TiB ₂ 合金组织和性能的影响	313
7.4.1 扁型喷嘴反应器喷制Cu-TiB ₂ 合金	313
7.4.2 圆孔型喷嘴反应器喷制Cu-TiB ₂ 合金	326
7.4.3 几种原位反应过程模型的建立	331
7.5 机械合金化法制备Cu-TiB ₂ 合金	335
7.5.1 机械合金化对组织的影响	335
7.5.2 机械合金化对硬度的影响	337
7.5.3 原位反应动力学分析	337
7.5.4 热处理对原位反应的影响	339
7.5.5 原位反应机制	340
参考文献	342
第8章 Cu-Nb纳米弥散强化铜合金	345
8.1 引言	345
8.2 机械合金化法制备Cu-Nb合金粉末	347
8.2.1 Cu-Nb粉末机械合金化工艺参数	347
8.2.2 Cu-Nb粉末机械合金化过程研究	347
8.2.3 过饱和Cu-Nb纳米晶粉末的形成机制	354
8.3 Cu-Nb纳米晶粉末的热稳定性	364
8.3.1 Cu-Nb粉末在退火中的结构与性能变化	364
8.3.2 退火过程中Nb粒子的长大动力学	369