

高性能铜合金 及其加工技术

刘平 赵冬梅 田保红 著

GAOXINGNENG TONGHEJIN
JIQI JIAGONG JISHU

冶金工业出版社

高性能铜合金及其 加工技术

刘 平 赵冬梅 田保红 著

北 京
冶金工业出版社
2005

内 容 提 要

本书对作者近年来研究和开发的高强度高导电铜合金的性能及现代加工技术做了系统的介绍,内容包括集成电路引线框架用 Cu-Fe-P 合金、高强度高导电的 Cu-Cr-Zr 合金、超高强度的 Cu-Ni-Si 合金、弥散强化 Cu-Al₂O₃ 合金、高速铁路接触线用高强度高耐磨的 Cu-Ag 系合金、原位自生纤维增强铜合金、快速凝固高强度铜合金等。

本书适合在各个领域使用高性能铜合金的工程技术人员阅读,也可供从事高性能铜合金研究的研究人员、教师 and 研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

高性能铜合金及其加工技术/刘平等著. —北京:
冶金工业出版社,2005.5

ISBN 7-5024-3729-0

I. 高… II. 刘… III. ①铜合金 - 基本知识
②铜合金 - 金属加工 IV. TG146.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 016622 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 张登科 美术编辑 李 心

责任校对 卿文春 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2005 年 5 月第 1 版,2005 年 5 月第 1 次印刷

148mm×210mm;9 印张;284 千字;276 页;1-3500 册

29.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

铜及铜合金由于具有优异的物理和力学性能,在电子工业等诸多领域得到广泛的应用,但是随着高科技产业的发展,特别是微电子工业的快速发展,传统的铜合金性能已不能满足要求,尤其在强度和导电性两方面不能兼顾。为此,近年来世界各国都在开发同时具有高强度和高导电性能的铜合金材料,并已经取得了很大的进展,开发出了上百种的高性能铜合金材料。我国高性能铜合金的研究和开发起步较晚,目前,无论是在研究水平还是产业化水平上,与世界先进国家相比均有很大的差距。

作者从20世纪90年代开始进行高强度高导电铜合金的研究和开发工作,在高强度高导电铜合金的合金化原理、强化机制、导电机理、材料制备和加工等方面进行了探索,与国内在高性能铜合金研发和生产方面享有盛誉的铜加工企业——洛阳铜加工集团有限责任公司合作进行产业化攻关,取得了一些研究成果。在集成电路引线框架材料方面,研究和开发了Cu-Fe-P、Cu-Cr-Zr、Cu-Ni-Si系合金,合金性能指标达到了集成电路引线框架材料的性能要求;采用快速凝固技术制备了具有高强度高导电的Cu-Cr、Cu-Zr和Cu-Cr-Zr合金,得到非常理想的综合性能,如采用双辊法制备的厚度为150 μm 的Cu-Cr-Zr合金,其强度可达600 MPa,电导率为82% IACS;开发出的Cu-Ag-Cr和Cu-Ag-Zr系的高强度铜合金线材,其强度可达600 MPa,电导率为82% IACS,是一种比较理想的可用于高速铁路接触线的材料;研制出的稀土微合金化Cu-Al₂O₃弥散强化铜,在保持高性能的基础上降低了生产成本,为扩大该类材料的应用打下了基础。

高性能铜合金的加工与普通铜合金也有很大的不同,如集成电路引线框架用铜带,就对带材提出了高尺寸精度、高表面质量、高性能的要求,这就要求生产企业必须具备高精度铜板带的生产技术和方法。

其加工技术的主要特点是生产高度自动化和对产品质量的精确控制。对用量很大的析出强化型高性能铜合金,其加工过程更为复杂,要在加工过程中实现合金的在线固溶和时效两个工序,这是对传统铜合金加工的一个很大的技术改进。在这些方面,作者也根据研究工作中的体会提出了一些合理化建议,希望能为我国析出强化型高性能铜合金的板带和线材加工提供借鉴。同时书中也对高性能铜合金的相关加工技术和设备做了简要的介绍。

本书由刘平、赵冬梅、田保红著。河南科技大学的董企铭教授在本书的撰写过程中提出了许多宝贵的意见。康布熙教授参加了大部分研究工作。任凤章博士、苏娟华博士、宋克兴博士、贾淑果博士、刘勇博士和雷静果博士等也参与了大量的研究工作,同时河南科技大学材料科学与工程学院硕士研究生阳大云、袁振宇、王东锋、陈彬、行如意、张凌锋、刘沛东、韩胜利、李红霞等也参与了部分实验工作,河南科技大学材料检测中心对微观结构分析工作给予了大力支持,在此一并表示衷心的感谢。

本书的大部分研究和开发工作得到了洛阳铜加工集团有限责任公司的大力协助,另外还要感谢国家自然科学基金委员会、国家高技术(863)计划项目、河南省重大科技攻关项目、河南省杰出人才创新基金委员会、河南省杰出青年基金项目和河南省高校创新人才培养工程的支持,书中的许多研究工作都是在它们的支持下完成的。

感谢河南科技大学学科建设办公室、材料科学与工程学院对本书出版的资助和支持。

书中的主要成果是作者近年来研究工作的深入总结,也有一些地方参考了同行的一些研究成果,在书中都以参考文献的形式列出,在此也对他们表示感谢。由于作者水平有限,书中难免有不妥之处,敬请读者批评指正。

刘 平

2004 年 12 月于河南科技大学

目 录

1 高性能铜合金概论	1
1.1 高性能铜合金的发展	1
1.2 高性能铜合金的分类及性能	2
1.3 高性能铜合金的强化机制	3
1.3.1 形变强化	4
1.3.2 细晶强化	4
1.3.3 弥散强化	4
1.3.4 固溶强化	7
1.3.5 时效析出强化	7
1.3.6 纤维原位复合强化	9
1.4 高性能铜合金导电性	11
1.5 高性能铜合金的设计	14
1.5.1 合金化法高性能铜合金设计	14
1.5.2 复合材料法高性能铜合金设计	17
参考文献	20
2 集成电路用 Cu-Fe-P 系合金	23
2.1 概述	23
2.1.1 国外集成电路用引线框架材料的研究现状	24
2.1.2 国内集成电路用引线框架材料的发展概况	26
2.1.3 集成电路引线框架材料的性能与特点	27
2.2 固溶态 Cu-Fe-P 合金的时效特性	28
2.2.1 Cu-Fe-P 合金固溶处理	28
2.2.2 Cu-Fe-P 合金的时效特性	28
2.2.3 预先冷变形对 Cu-Fe-P 合金时效特性的影响	30
2.3 热轧态 Cu-Fe-P 合金的时效特性	31

2.3.1	时效温度对热轧态 Cu-Fe-P 合金性能的影响	32
2.3.2	预先冷变形对热轧态 Cu-Fe-P 合金性能的影响	34
2.4	Cu-Fe-P 合金的分级时效处理	36
2.4.1	二次时效温度对 Cu-Fe-P 合金性能的影响	36
2.4.2	分级时效处理对 Cu-Fe-P 合金性能的影响	37
2.5	Cu-Fe-P 合金的抗高温软化性能	38
2.5.1	一次时效处理 Cu-Fe-P 合金的抗高温软化性能	38
2.5.2	分级时效处理工艺对 Cu-Fe-P 合金抗高温软化性能的影响	38
	参考文献	41
3	高强高导 Cu-Cr-Zr 合金	43
3.1	概述	43
3.2	Cu-0.3Cr-0.15Zr 合金的时效特性	44
3.2.1	Cu-0.3Cr-0.15Zr 合金的固溶处理	44
3.2.2	时效温度和时间对 Cu-0.3Cr-0.15Zr 合金的显微硬度和电导率的影响	45
3.2.3	时效前预变形对 Cu-0.3Cr-0.15Zr 合金性能的影响	47
3.3	Cu-0.3Cr-0.15Zr 合金时效析出的相变动力学	48
3.3.1	析出相体积分数的设定及其计算	48
3.3.2	相变动力学方程及电导率方程	49
3.4	Cu-0.3Cr-0.15Zr 合金的组织	51
3.4.1	Cu-0.3Cr-0.15Zr 合金的时效析出相	51
3.4.2	Cu-0.3Cr-0.15Zr 合金在时效过程中的再结晶组织	53
3.5	Cu-0.76Cr-0.32Zr 合金的组织与性能	54
3.5.1	时效温度对 Cu-0.76Cr-0.32Zr 合金显微硬度及电导率的影响	54
3.5.2	预冷变形对 Cu-0.76Cr-0.32Zr 合金时效特性的影响	55
3.5.3	合金元素含量对 Cu-Cr-Zr 系合金时效后的显微硬度和电导率的影响	57
3.5.4	Cu-Cr-Zr 系合金的时效过程及强化机制	57
3.5.5	Cu-0.76Cr-0.32Zr 合金的再结晶	60

参考文献	61
4 超高强度 Cu-Ni-Si 合金	63
4.1 概述	63
4.1.1 Cu-Ni-Si 合金性能及种类	63
4.1.2 Cu-Ni-Si 合金的合金化	65
4.2 Cu-Ni-Si 合金时效早期的调幅分解转变	67
4.2.1 时效初期 Cu-3.2Ni-0.75Si 合金性能的变化规律	67
4.2.2 时效早期调幅分解的 TEM 显微组织及 X 射线分析	67
4.2.3 时效早期调幅结构的稳定性	70
4.2.4 Cu-Ni-Si 合金时效早期的调幅分解热力学分析	71
4.3 Cu-Ni-Si 合金时效早期的有序结构	72
4.3.1 Cu-Ni-Si 合金的有序相电子衍射和 X 射线衍射分析	72
4.3.2 Cu-Ni-Si 合金有序相的晶体结构	73
4.4 Cu-Ni-Si 合金的时效特性	79
4.4.1 Cu-Ni-Si 合金在时效时合金的性能	79
4.4.2 预先冷变形对 Cu-Ni-Si 合金时效后性能的影响	81
4.4.3 Cu-Ni-Si 合金时效时的组织转变	82
4.5 Cu-Ni-Si 时效析出相与基体的位向关系	88
4.6 Cu-Ni-Si 合金时效析出行为的热力学分析	90
4.7 Cu-Ni-Si 合金的分级时效对性能的影响	91
4.7.1 分级时效工艺对 Cu-Ni-Si 合金性能的影响	92
4.7.2 Cu-Ni-Si 合金在二次时效时的再结晶行为	94
参考文献	98
5 电气化铁路接触线用铜合金	100
5.1 高速铁路用接触线的性能	100
5.2 国内外常用接触线	102
5.2.1 铜及铜合金型接触线	103
5.2.2 复合接触线	105
5.3 高速铁路铜合金接触线的制备方法 & 性能要求	106
5.3.1 高速铁路接触线的性能要求	106

5.3.2	高速铁路铜合金接触线的制备方法	107
5.3.3	热处理工艺对铜合金接触线性能的影响	108
5.4	新型 Cu-Ag 系合金接触线	109
5.4.1	时效处理对 Cu-Ag 系合金性能的影响	109
5.4.2	Cu-Ag 系合金的耐高温性能	113
5.4.3	Cu-Ag 系合金的磨损性能	114
5.4.4	稀土对 Cu-Ag 系合金性能的影响	115
	参考文献	117
6	弥散强化铜	119
6.1	概述	119
6.1.1	弥散强化铜的特点	119
6.1.2	弥散强化铜的发展	124
6.2	Al ₂ O ₃ 弥散强化铜	127
6.2.1	内氧化法制备 Al ₂ O ₃ 弥散强化铜的生产工艺	128
6.2.2	铜铝合金的内氧化	131
6.2.3	Al ₂ O ₃ 弥散强化铜的塑性变形与再结晶	139
6.2.4	Al ₂ O ₃ 弥散强化铜的高温性能	147
	参考文献	158
7	纤维强化形变铜基原位复合材料	160
7.1	概述	160
7.1.1	形变铜基原位复合材料分类及种类	160
7.1.2	形变铜基原位复合材料的组织演变	162
7.1.3	形变铜基原位复合材料的发展	163
7.2	Cu-Ag 系形变原位复合材料	164
7.2.1	显微组织	164
7.2.2	形变态 Cu-Ag 原位复合材料的性能	165
7.2.3	中间热处理对 Cu-Ag 形变原位复合材料性能的影响	165
7.2.4	大变形 Cu-10Ag 原位复合材料的稳定性	168
7.3	Cu-Fe 系形变原位复合材料	169
7.3.1	Cu-Fe 合金的原始组织和形变组织	170

7.3.2 Cu-Fe 系形变铜基原位复合材料的性能	171
7.3.3 Cu-Fe 系形变铜基原位复合材料的力学稳定性	173
7.4 Cu-Cr 形变原位复合材料	174
7.5 三元形变铜基原位复合材料	175
7.5.1 Cu-Ag-Cr 三元形变铜基原位复合材料	175
7.5.2 Cu-Ag-Nb 三元形变铜基原位复合材料	177
7.5.3 Cu-Fe-Cr 三元形变铜基原位复合材料	179
参考文献	180
8 快速凝固铜合金	182
8.1 概述	182
8.1.1 快速凝固晶态金属的组织结构特点	182
8.1.2 快速凝固高强度高导电铜合金的发展	185
8.2 熔体旋铸铜合金的组织 and 性能	189
8.2.1 单辊旋铸 Cu-Cr 合金的组织 and 性能	190
8.2.2 单辊旋铸 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的组织 and 性能	195
8.2.3 双辊旋铸 Cu-Cr 和 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的组织 and 性能	196
8.3 多级雾化快速凝固铜合金组织 and 性能	199
8.3.1 多级雾化粉末挤压态合金的组织 and 性能	200
8.3.2 时效处理对挤压态合金显微硬度的影响	201
8.3.3 时效对挤压态合金电阻率的影响	203
8.4 形变对快速凝固合金组织 and 性能的影响	203
8.4.1 形变后时效对快速凝固合金显微硬度的影响	204
8.4.2 形变后时效对快速凝固合金电阻率的影响	207
8.4.3 快速凝固合金时效析出与再结晶的交互作用	208
参考文献	210
9 高性能铜合金加工技术	213
9.1 高性能铜合金的熔炼和铸造	214
9.1.1 熔炼用炉	214
9.1.2 高性能铜合金的熔炼	218
9.1.3 高性能铜合金半连续和连续铸造	219

9.1.4 高性能铜合金连铸新技术	222
9.2 高性能铜合金板带材加工技术	225
9.2.1 热轧板带生产	226
9.2.2 冷轧板带生产	232
9.2.3 异型板带生产	236
9.3 高性能铜合金线材加工技术	240
9.3.1 高性能铜合金线(杆)坯连铸	240
9.3.2 高性能铜合金线材轧制	246
9.3.3 高性能铜合金线的拉制	252
9.4 高性能铜合金快速凝固制备技术	255
9.4.1 快速凝固粉末冶金工艺	256
9.4.2 快速凝固喷射沉积工艺	261
9.4.3 带材快速凝固成形	263
9.5 铜基复合材料制备技术	268
9.5.1 弥散强化铜常用制备技术	268
9.5.2 原位形变纤维强化铜基复合材料的制备工艺	273
9.5.3 原位生长纤维强化铜基复合材料制备工艺	274
参考文献	275

1 高性能铜合金概论

1.1 高性能铜合金的发展

铜及铜合金由于其优异的物理和力学性能被广泛应用于电子、机械、国防等诸多领域,对国民经济和科技发展起着重要的作用。迄今为止,世界上已开发并定型生产的铜合金有 500 余种。随着科学技术和现代工业的迅猛发展,特别是微电子工业的发展,对铜合金的性能提出了更高的要求。例如引线框架在集成电路内部起着支撑芯片、连接电路和散热的作用,为保证集成电路的可靠性和耐久性,对框架材料有一系列的性能要求,共计 50 多项指标,其中最主要的是必须同时具备高强度和高电导率。在电阻焊电极、电气工程开关触桥、发电机的集电环、电枢转子、连铸机结晶器内衬、电车及电气机车架空导线等方面使用的铜合金也要求其具有高的强度和电导率,以往所开发的铜合金在导电、导热和强度方面已不能满足要求。近 20 年来,为满足现代工业发展的需要,世界各国相继开展了高强高导铜合金的研究和开发工作,目前已开发出了 100 余种高性能铜合金材料。最初高强高导铜合金的开发主要是针对于集成电路引线框架材料,国外将其称为高性能铜合金 (high performance copper alloy),目前高性能铜合金已成为具有高强高导特性铜合金材料的通称。

20 世纪 70 年代初,美国奥林黄铜公司 (Olin Brass) 设计、开发了世界上第一种用于集成电路的引线框架铜合金 C194,并逐步替代传统的 Fe-Ni-Co 合金和 FeNi42 合金等铁系材料。30 多年来,引线框架铜合金开发和生产的品种已达 70 余种^[1],成为铜加工领域共同关注的核心技术、高技术产品和主要效益增长点。

日本是世界上主要的高性能铜合金材料开发和生产国。20 世纪 70 年代到 90 年代的 20 余年间,随着集成电路产业的快速发展,世界各国总共开发了约 100 余种牌号的高性能铜合金,其中日本各大铜加工厂的合金牌号约占 90%,包括神户制钢的 KFC 及 KLF 系列、三菱伸铜的 TAM-

AC 系列、住友金属的 SLF 系列、古河电工的 EFFEC 系列以及同和金属的 DK、NB 系列等^[2~7]。高性能铜合金的发展历史可分三个阶段:第一阶段,从 20 世纪 70 年代为高性能铜合金发展的初期,以 Cu-P 系列的 C12200、Cu-Fe 系列的 KFC 为代表,该类合金电导率不小于 80% IACS,强度在 400 MPa 左右,以添加低 Sn、低 P、低 As 或低 Fe 为主。第二阶段,从 20 世纪 80 年代初至 90 年代初,利用添加少量析出强化合金元素进行合金化,在不显著降低电导率的同时提高合金的强度,以添加 Fe 合金元素为主,再加入 Si、Ni、P、Cr 等其他元素强化合金,如 Cu-Fe-P 系列的 C19400,电导率为 60% ~ 79% IACS、抗拉强度达到 450 ~ 600 MPa。第三阶段,从 20 世纪 90 年代开始,随着集成电路向大规模发展,集成度的增加和线距的减小,要求引线框架材料的抗拉强度在 600 MPa 以上,同时具有高的电导率。此类铜合金材料多为固溶时效强化型合金,如 Cu-Ni-Si 系列的 KLF 以及 Cu-Cr-Zr 系的 OMCL-1^[8~10]。近年来世界各国开始采用快速凝固、弥散强化、原位复合强化等特殊方法研制和开发性能更高、更好的高性能铜合金。J. B. Correia 等人^[11]研究了挤压成形快速凝固 Cu-Cr 和 Cu-Zr 合金的性能,所制备的快速凝固铜合金具有很高的显微硬度和抗拉强度,如 Cu-2.36Cr-0.33Zr-0.34Si 挤压合金在 450℃ 时效 1 h 后合金的抗拉强度可达 1005 MPa。美国 SCM 公司研制 Al₂O₃ 弥散强化铜合金 Al-60,电导率在 80% IACS 以上,在 925℃ 退火后抗拉强度仍保持在 550 MPa。Bevk 等用原位复合强化方法制备了含 15% ~ 20% Nb(体积分数)的 Cu-Nb 复合材料,其强度接近 2000 MPa,电导率可达 67% IACS。随着这类材料综合性能的不断提高,生产成本的降低,制备工艺的完善,可望实现工业化生产,成为集成电路引线框架、支撑电极、电力机车架空导线等的优选材料。

1.2 高性能铜合金的分类及性能

已开发出的高性能铜合金可分为两大类,即高性能时效强化铜合金及高性能铜基复合材料。高性能时效强化铜合金按合金体系分又可分为:Cu-Zr、Cu-Cr、Cu-Cd、Cu-Ni、Cu-Fe、Cu-Mg、Cu-Nb 等系列;铜基复合材料根据增强相的外形可分为颗粒弥散强化铜基复合材料和纤维复合强化铜基复合材料两类。这些材料的性能指标如表 1-1 所示。

表 1-1 高性能铜合金及其性能指标^[13-14]

合金	合金化学成分 (质量分数)/%	制备或强化 方法	电导率/ % IACS	抗拉强度/MPa
铍铜	Cu-0.3Zr	形变+时效	92	420
	Cu-0.4Zr	形变+时效	85	450~500
	Cu-0.3Zr-0.4Cr	形变+时效	84	450
	Cu-0.5Zr	形变+时效	83	482
	Cu-0.5Zr	氮气超音雾化	91	460
铬铜	Cu-0.4Cr-0.4Cd		90	450
	Cu-0.5Cr	形变+时效	80~85	450~500
	Cu-0.3Cr-0.1Zr-0.05Mg	形变+时效	83	515
	Cu-0.6Cr-0.1Zr-0.03Mg	形变+时效	85	586
镍铜	Cu-0.1Ni	形变+时效	65	552
	Cu-0.1Ni-0.03Si	均匀化+热轧	80	
	Cu-3.0Ni-0.7Si	形变+时效		670
镁铜	Cu-0.1Mg-0.4Ag	形变+时效	75	400
	Cu-0.7Mg-0.05P	形变+时效	63	
铁铜	Cu-1.0Fe-0.3Pb	形变+时效	89	
镉铜	Cu-1.0Cd	形变+时效	80	300
复合材料	Cu-2.5vol% TiC	机械合金化	80	725
	Cu-5.7vol% Cr	形变复合	80	870
	Cu-12vol% Cr	形变复合	76	1000
	Cu-0.2Al ₂ O ₃	弥散强化	92	500
	Cu-1.2Al ₂ O ₃	弥散强化	80	620
	Cu-15vol% Nb	形变复合	75	1400

1.3 高性能铜合金的强化机制

开发高性能铜合金遇到的首要问题是如何兼顾导电性与强度,必须采用特殊的强化方式在保证高电导率的前提下尽可能提高其强度。通常

采用的强化方式有:形变强化、弥散强化、固溶强化、时效析出强化、细晶强化、纤维复合强化。

1.3.1 形变强化

形变强化是通过塑性变形使铜合金的强度和硬度得以提高,它是最常用的铜合金强化手段之一。由于冷加工产生的晶体缺陷对材料的导电性影响不大,这种强化方式在提高强度的同时仍使合金具有很高的导电性。形变强化的特点是在材料强度上升的同时其塑性迅速下降,电导率也因位错密度的增加而略有下降。对某种特定材料,其加工硬化是有一定限度的。加工硬化带来的材料塑性下降和性能各向异性,也对其应用有很大限制。另外,当使用温度上升时,材料会发生回复、再结晶过程而软化,这使得加工硬化铜合金的使用温度受到限制。而且单一的形变强化使合金强度提高的幅度有限,所以常和其他强化方式共同使用。

1.3.2 细晶强化

细晶强化是在浇铸时采用快速凝固措施或采用热处理手段来获得细小的晶粒,也可以加入某种微量合金元素来细化晶粒。晶粒尺寸减小,合金强度提高。晶粒细化引起的界面增多对电导率影响不大。所以细晶强化也成为铜合金主要强化手段之一。一般情况下,多晶体强度及其晶粒尺寸间关系符合 Hall-Petch 公式^[19]:

$$\sigma_s = \sigma_i + kd^{-\frac{1}{2}} \quad (1-1)$$

式中, σ_s 为多晶体的屈服强度; σ_i 为晶格摩擦力; k 为常数; d 为平均晶粒直径。可见,通过添加化学元素或采用冷变形+再结晶退火工艺细化铜合金晶粒后,材料强度可以得到提高。细晶强化的突出优点是在提高材料强度的同时可以提高材料的塑性。这是由于晶粒细化后,材料变形时晶界处位错塞积所造成的应力集中可以得到有效缓解,推迟了裂纹的萌生,材料断裂前可以实现较大的变形量。细化晶粒也正是由于这一优点而得到了广泛应用。

1.3.3 弥散强化

弥散强化是将一定形状和大小的弥散强化相的粉末,与铜粉充分混合后,利用粉末冶金等方法制备的材料。第二相粒子弥散分布于铜基体

中,由于弥散强化作用使铜合金的强度得以提高。为了在铜基体中获得弥散分布的第二相粒子,可以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第二相粒子。其具体方法有:机械混合法、共沉淀法、反向凝胶析出法、电解沉淀法、内氧化法等^[20~25]。常用第二相有: Al_2O_3 、 ThO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 等。弥散强化方法在提高强度的同时,对铜的导电性和导热性影响很小。弥散强化材料,始于1946年瑞士人 R. Irmann 研究烧结铝,以后氧化物弥散强化材料(ODS)的研究促进了氧化物粒子强化金属制造技术的飞速发展。与此同时,对弥散强化合金强化机理的研究,也随之而起。由于细微第二相的作用,弥散强化合金的屈服强度增加,加工硬化效果也显著提高。

1.3.3.1 弥散强化机理

弥散强化机理主要有奥罗万机理和安塞尔-勒尼尔机理。

(1) 奥罗万(Orowan)机理:塑性变形时,位错线不能直接切过第二相粒子,但在外力作用下,位错线可以环绕第二相粒子发生弯曲,最后在第二相粒子周围留下一个位错环而让位错通过。位错线的弯曲将会增加位错影响区的晶格畸变能,这就增加了位错线运动的阻力,使滑移抗力增大。

(2) 安塞尔-勒尼尔机理:安塞尔(G. S. Ansell)等人对弥散强化合金的屈服提出了另一个位错模型。他们把由于位错塞积引起的弥散第二相粒子断裂作为屈服的判据。当粒子上的切应力等于弥散粒子的断裂应力时,弥散强化合金便屈服。

1.3.3.2 加工硬化

弥散强化合金的另一特征是加工硬化显著。Fishe 等认为,通过绕过方式堆积在弥散粒子周围的大量位错环群,对 Frank-Read 位错源作用反向应力,使变形应力增加。这时,反向应力的增量可表示为:

$$\tau_h = \frac{6G_m n b f^{3/2}}{d} \quad (1-2)$$

式中, f 为粒子体积分数; G_m 为基体切变模量; b 为柏氏矢量的模; n 为位错环数量。加工硬化率 R 为:

$$R = 6G_m f^{3/2} \quad (1-3)$$

这个理论可以很好地解释 Al-Cu 合金和 Cu-Cr 合金在低变形区域的加工硬化现象。但是,却不能很好地解释高应变区域位错密度大幅度提高引起的硬化现象。

为此,阿什比提出两次滑移加工硬化理论,即:

$$\tau_h = 0.24 G_m \sqrt{\frac{b f \alpha}{d}} + \tau_0 \quad (1.4)$$

式中, α 为剪切应变。

1.3.3.3 蠕变强度

(1) 弥散相是位错运动的障碍。金属在恒定应力下,除瞬时形变外还要发生缓慢而持续的形变,称为蠕变。较高温度下位错通过攀移越过障碍。在低应力下,弥散强化材料的蠕变速率与弥散粒子直径的平方成反比;在高应力下,蠕变速率与弥散粒子直径成反比。粒子越大,位错攀移的高度越大,结果金属形变的速度就越慢。当然,不能片面地认为粒子越大越好。当弥散相含量一定时,粒子直径增大,粒子间距也会变大,可能失去阻止位错运动的能力。当粒子间距增大到位错能绕过粒子时,蠕变速率增加,强化作用逐渐消失。但总的来说,弥散强化合金的蠕变强度是比较高的。上述情况还不能说明第二相粒子对回复的阻抑作用,因此有第二种可能的强化机制。

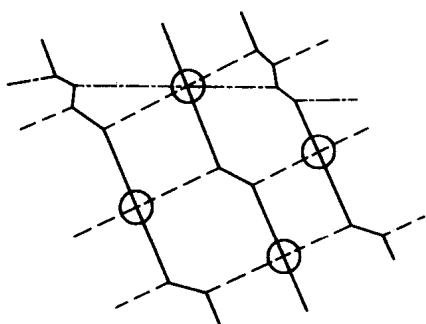


图 1-1 被弥散相质点钉扎的位错网示意图

(2) 第二相粒子沉淀在位错上阻碍位错的滑移和攀移。这种具有弥散相的合金的抗蠕变能力与抗回复能力有对应关系, O. Preston 等研究内氧化法弥散强化铜时,形变烧结铜合金的回复温度几乎接近熔点,而形变纯铜的软化在小于 500℃ 的温度即已完成。D. Mclean 认为滑移可以在几个面和几个方向上进行,如图 1-1 所示。实线代表滑到纸面上的位错,虚线代表运动出纸面的位错,在粒子之间两组位错交割形成结点。点线表示在第三种平面上的位错又可与这两组位错形成结点,结果

在粒子之间两组位错交割形成结点。点线表示在第三种平面上的位错又可与这两组位错形成结点,结果