



## CuCrZr/Cu 层状异质结构材料的制备及性能研究

赖振民<sup>1,2</sup>, 彭康圳<sup>1</sup>, 揭晓华<sup>1,2</sup>, 麦永津<sup>1,2\*</sup>

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 广东省先进金属材料及成形加工工程技术研究中心, 广东 广州 510006)

**摘要:** 铜及铜合金由于其优良的导电性, 被广泛应用于电子、电气、工业制造等领域中, 但是铜合金强度的提高往往伴随着电导率的下降。异质结构材料的强度通常大于利用混合规律计算出来的理论强度, 通过调控这种额外的强化有望制备出具有优良强度和电导率的铜合金。以纯铜片和铜铬锆合金片为原料, 通过扩散焊接、轧制和热处理制备了由铜铬锆层和粗晶铜层组成的层状异质结构材料, 并且系统地研究了不同轧制量下 CuCrZr/Cu 层状异质结构材料的力学和导电性能。研究表明: CuCrZr/Cu 层状异质结构材料的实际强度大于利用混合规律计算的强度, 在轧制量为 92% 时抗拉强度为 532 MPa、电导率为 80% IACS、额外强化达到最大值 45 MPa, 额外强化随着轧制量的进一步增大反而减小。表明, 通过调节界面影响区可以提高额外强化的大小, 获得具有优良强度和电导率的铜合金。

**关键词:** 层状异质结构; 铜铬锆合金; 扩散焊接; 力学性能; 电导率

**中图分类号:** TG174.4; TG146.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9981(2023)02-0310-07

**引文格式:** 赖振民, 彭康圳, 揭晓华, 等. CuCrZr/Cu 层状异质结构材料的制备及性能研究[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(2): 310-316.

LAI Zhenmin, PENG Kangzhen, JIE Xiaohua, et al. Preparation and Properties of Heterogeneous Laminated Microstructure CuCrZr/Cu Material[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(2): 310-316.

铜及铜合金, 由于其优良的导电性、导热性、耐腐蚀性和塑性, 被广泛应用于电子、电气、工业制造、通讯和国防军工等领域中<sup>[1-3]</sup>。随着现代社会的快速发展, 人们对高性能铜合金的需求日益增加<sup>[4]</sup>。集成电路、航空航天装备、新能源汽车等高新技术产业, 需要铜合金同时具备较高的强度和电导率。但是, 铜及铜合金强度的提高总会伴随着电导率的下降, 这是由于析出相、固溶原子、晶界等晶体缺陷对电子造成散射导致的<sup>[5]</sup>。

双金属结构铜材料是一种具有优良的力学和导电性能的铜材料, 他包括 Cu-Nb、Cu-Ag、Cu-Ta 等体系<sup>[6-7]</sup>。Chao 等<sup>[7]</sup>利用累积叠轧技术结合退火制备了 Cu-Nb 纳米多层结构材料, 其抗拉强度高达 1.2 GPa、电导率约 68% IACS。You 等<sup>[8]</sup>通过累积叠轧和中间退火技术制备了 Cu/Cu-Cr-Zr 多层材

料, 该材料表现出优良的抗拉强度和电导率组合, 这归咎于硬度差异明显的 Cu 和 Cu-Cr-Zr 层协调变形时产生的几何必需位错, 以及后续加工硬化能力的提升。近年来, 人们将这种内部不同区域硬度差异明显的材料称为异质结构材料, 由于其具有优异的强度和塑性而备受关注。异质结构材料包括双模、层状、梯度、调和等多种结构材料, 其优异的强度和塑性组合来源于异质结构材料中软硬区域协调变形时产生的几何必需位错、后续的加工硬化能力提升及异质变形诱导应力<sup>[9-12]</sup>。Huang 等<sup>[13]</sup>发现, 异质结构材料的强度高于利用混合规律计算的理论强度, 即存在额外的强化。因而, 通过调控这种额外的强化, 或许有望制备出具有优良强度和电导率的铜合金。

本文利用扩散焊接方法制备了 CuCrZr/Cu 层状异质结构材料, 利用金相显微镜和扫描电镜研究

收稿日期: 2023-03-02

基金项目: 广州市科技计划项目(201904010406)

作者简介: 赖振民, 博士, 研究方向为高强高导铜合金, E-mail: 2268808565@qq.com。

通信作者: 麦永津, 博士, 副教授, 研究方向为结构-功能一体化铜基复合材料的研究和应用, E-mail: maiyj@gdut.edu.cn。

了其组织结构,通过控制轧制量调控样品的组织结构,对比了实际强度和电导率与其相应利用混合规律计算的理论值,研究了轧制量与层状异质结构额外强化的关系。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 层状异质结构 CuCrZr/Cu 的制备

用厚度为 200  $\mu\text{m}$  的高纯 Cu 片(纯度 99.99%)和厚度为 600  $\mu\text{m}$  的商用 CuCrZr 合金 C18150 制备 CuCrZr/Cu 层状异质结构材料,其制备流程如图 1 所示。

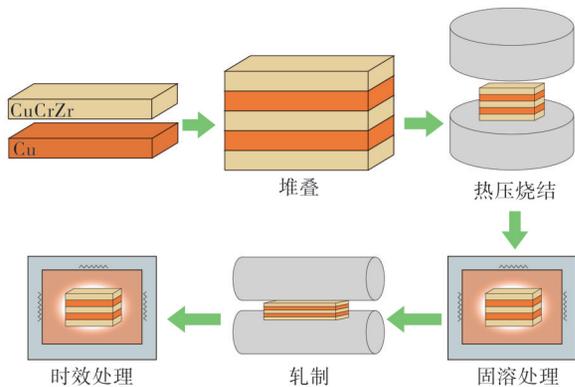


图 1 CuCrZr/Cu 层状异质结构样品的制备流程示意图  
Figure 1 Preparation process of CuCrZr/Cu laminated heterogeneous samples

将 Cu 片和 CuCrZr 合金片用 2 000 号砂纸打磨后交替堆叠在一起,其中 Cu 有 13 层、CuCrZr 合金有 14 层,上下两层为 CuCrZr 合金。将堆叠好的材料放入石墨模具中,采用真空热压烧结方法对其进行扩散焊接,烧结时施加的压强为 24 MPa、保温温度为 900  $^{\circ}\text{C}$ 、保温 1 h,样品随后炉冷。将样品进行固溶处理(960  $^{\circ}\text{C}$  保温 30 min 后水淬),随后对样品进

行不同轧制量(85%、90%、92%、94%、96%)的轧制,然后将轧制后的样品进行时效处理(450  $^{\circ}\text{C}$  保温 60 min 后空冷)。根据不同的轧制量,将这些层状异质结构样品分别命名为 CuCrZr/Cu85、CuCrZr/Cu90、CuCrZr/Cu92、CuCrZr/Cu94 和 CuCrZr/Cu96。同时,还选用 C18150 合金制备了不同轧制量的 CuCrZr 合金样品,同样 CuCrZr 合金样品也需经过上述的固溶处理和时效处理,根据不同的轧制量,将这些 CuCrZr 合金样品分别命名为 CuCrZr85、CuCrZr90、CuCrZr92、CuCrZr94 和 CuCrZr96。

### 1.2 材料性能测试及显微结构表征

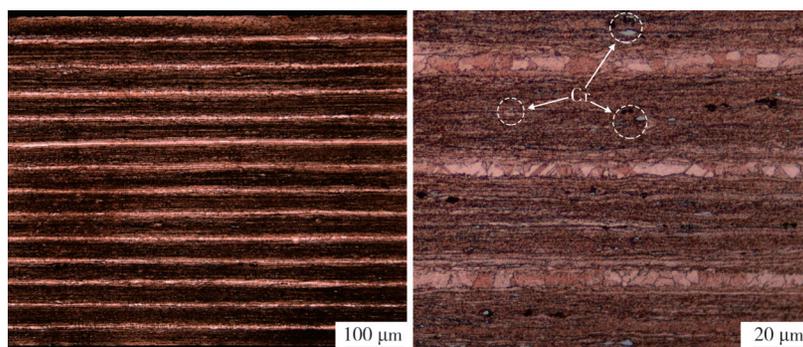
采用电火花线切割法,从时效后的样品中切出狗骨头状的拉伸测试样品,拉伸测试样品的标距段长度和宽度分别为 8 和 3 mm。用砂纸对切割后的拉伸样品进行打磨抛光,拉伸测试前在样品表面进行喷漆喷涂,制作散斑。单向拉伸测试在 Inspekt table blue 05 型万能力学试验机上进行,单向拉伸测试的应变速率为 0.1  $\% \cdot \text{s}^{-1}$ ,使用基于数字图像相关技术的视频引伸计测量标距段的应变。使用维氏显微硬度计(Akashi MKV-H3)测量层状异质结构样品不同层片的显微硬度,测量时载荷为 0.1 N、保荷时间为 10 s。使用 FD101 型涡流电导仪测量样品的电导率,测量 8 次,取其平均值。

将样品进行机械抛光及腐蚀后,使用金相显微镜(Leica DMi8C)进行显微组织观察。将样品进行机械抛光后,使用冷场发射扫描电镜(Hitachi SU-8010)对其进行能谱分析。

## 2 结果及讨论

### 2.1 层状异质结构 CuCrZr/Cu 的显微组织

图 2 为 CuCrZr/Cu92 样品的金相组织形貌图。从



(a) 金相组织图 (b) 局部放大图

图 2 CuCrZr/Cu92 样品的显微组织

Figure 2 Microstructure of the CuCrZr/Cu92 sample

图2可以看出:CuCrZr/Cu92显微组织呈现出多层结构特征,其中深色层和浅色层交替层叠,共计27层,与实验设计相一致;浅色层的晶粒较大,平均晶粒直径约 $6.5\ \mu\text{m}$ ;深色层保留着轧制形成的变形组织,并且分布着较多的灰色析出相;不同轧制量的层状异质结构样品,浅色层的平均晶粒直径相差不大( $5\text{--}6.5\ \mu\text{m}$ )。根据文献[14]的描述可知,深色层中粗大的析出相为

Cr,因而可以确定深色层为CuCrZr层、浅色层为Cu层,Cu层和CuCrZr层界面结合良好,无分层开裂。

图3为CuCrZr/Cu92样品的扫描电镜图。从图3可见,Cr元素的分布呈现出分层的特征,并且Cu元素均匀分布。该结果与金相组织图2的结果相一致,这进一步证实了CuCrZr/Cu92样品的显微结构为Cu层和CuCrZr层交替层叠。

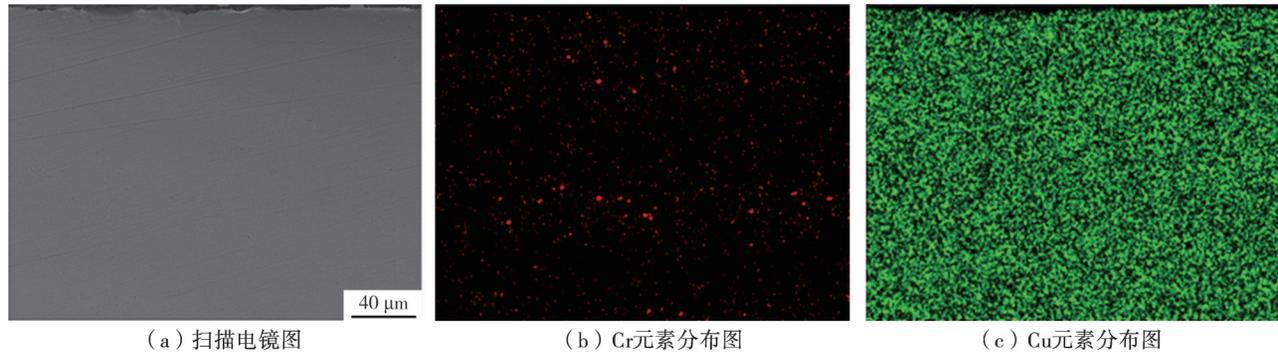


图3 CuCrZr/Cu92样品的扫描电镜图

Figure 3 SEM images of the CuCrZr/Cu92 sample

根据层状异质结构样品的金相组织图,使用ImageJ软件计算了Cu层和CuCrZr层的厚度,并计算了Cu层的体积分数,结果列于表1。由表1可知,随轧制量增大,Cu层和CuCrZr层的厚度减小,而Cu层的体积分数均维持在25%左右。

表1 不同轧制量下层状异质结构样品的层厚度及Cu层体积分数

Table 1 Layer thicknesses and volume fractions of the Cu layer in the heterogeneous laminated micro-structure samples with different rolling thickness reductions

样品	轧制量/%	CuCrZr层厚度/ $\mu\text{m}$	Cu层厚度/ $\mu\text{m}$	Cu层体积分数/%
CuCrZr/Cu85	85	84.23	28.36	23.82
CuCrZr/Cu90	90	50.02	20.00	25.89
CuCrZr/Cu92	92	43.09	17.35	26.57
CuCrZr/Cu94	94	34.34	12.25	24.33
CuCrZr/Cu96	96	23.11	8.81	26.15

图4为CuCrZr/Cu92样品的显微硬度分布图。从可以看出,Cu层和CuCrZr层的硬度差异明显,平均硬度分别为101.8和189.3 HV(图中虚线所示),二者相差87.5 HV。Cu层和CuCrZr层的硬度存在显著差异,这有利于层状异质结构样品产生显著的

额外加工硬化和明显的额外强化<sup>[8-9,13]</sup>。

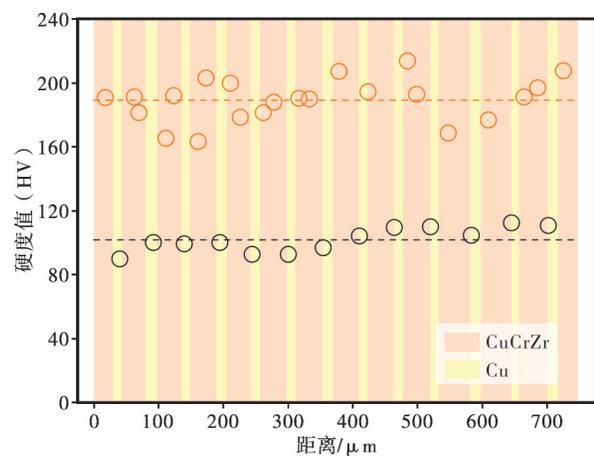


图4 CuCrZr/Cu92样品的显微硬度分布图

Figure 4 Microhardness distribution of the CuCrZr/Cu92 sample

## 2.2 层状异质结构CuCrZr/Cu的力学和导电性能

图5为层状异质结构CuCrZr/Cu的工程应力-应变曲线。从图5可以看出:样品的抗拉强度,随轧制量的增大而增大;CuCrZr/Cu96样品的抗拉强度高达539.4 MPa,而其均匀延伸率最低;而CuCrZr/Cu92样品不仅具有较高的抗拉强度(约532 MPa)和最佳的均匀延伸率(9.7%),而且其均匀延伸率明显高于CuCrZr92样品。

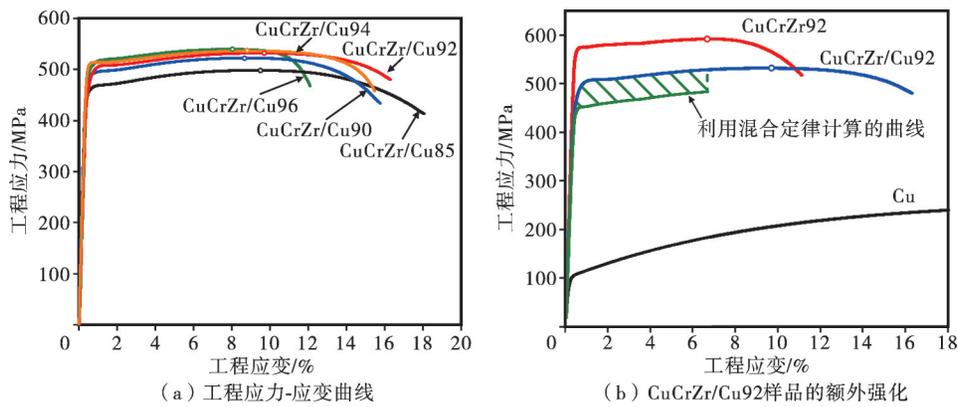


图 5 CuCrZr/Cu层状异质结构样品的力学性能

Figure 5 Mechanical properties of the CuCrZr/Cu laminated heterogeneous samples

利用混合规律  $\sigma_{混合} = V_{Cu} \cdot \sigma_{Cu} + (1 - V_{Cu}) \cdot \sigma_{CuCrZr}$  [15], 可以从理论上计算出 CuCrZr/Cu92 样品抗拉强度, 式中  $\sigma_{混合}$  为利用混合规律计算的强度、 $V_{Cu}$  为 Cu 层体积分数、 $\sigma_{Cu}$  为 Cu 层的强度、 $\sigma_{CuCrZr}$  为 Cu-Cr-Zr 层的强度; 利用公式  $\rho_{混合} = V_{Cu} \cdot \rho_{Cu} + (1 - V_{Cu}) \cdot \rho_{CuCrZr}$  和  $C = \frac{17.24}{\rho} \times 100\%$  [16], 可以从理论上计算出 CuCrZr/Cu 样品的电导率, 式中  $\rho_{混合}$  为利用混合规律计算的电阻率、 $\rho_{Cu}$  为 Cu 层的电阻率、 $\rho_{CuCrZr}$  为 Cu-Cr-Zr 层的电阻率、 $C$  为电导率。样品的抗拉强度及电导率理论值和实际值列于表 2。由表 2 可知, 利用混合规律计算的强度明显低于实际强度, 即存在额外的强化(见图

4 中绿色阴影区域)。这是由于异质结构材料在变形时会产生额外的几何必需位错, 以协调软区域和硬区域的应变, 而额外的几何必需位错会产生加工硬化能力的提高和额外的强化, 使得实际的材料强度大于用混合规律算出的强度 [9, 13]。CuCrZr/Cu92 样品中 CuCrZr 层和 Cu 层存在显著的硬度差, 这使得 CuCrZr/Cu92 样品在拉伸时产生了额外的几何必需位错, 该位错可协调 CuCrZr 层和 Cu 层的变形, 进而产生了额外的强化。由表 2 还可知, CuCrZr/Cu 样品的电导率约 80% IACS, 而 CuCrZr 合金样品的电导率均较低约 74% IACS, 这是因为 CuCrZr/Cu 样品中高电导率的 Cu 层提高了样品的整体电导率。

表 2 样品强度及电导率的理论计算值和实际测量值

Table2 The theoretical calculated values and actual measured values of the strength and electrical conductivity

样品	混合规律计算值		实际值	
	抗拉强度/MPa	电导率/% IACS	抗拉强度/MPa	电导率/% IACS
CuCrZr/Cu85	489.1	77.7	498.2	80.1
CuCrZr/Cu90	494.9	77.4	522.3	80.0
CuCrZr/Cu92	483.4	78.5	532.1	80.2
CuCrZr/Cu94	518.6	77.8	536.4	80.1
CuCrZr/Cu96	507.1	77.9	539.4	79.6
CuCrZr85	—	—	578.9	74.0
CuCrZr90	—	—	597.2	73.4
CuCrZr92	—	—	592.0	74.4
CuCrZr94	—	—	621.7	74.0
CuCrZr96	—	—	619.0	73.7
Cu	—	—	254.3	100.2

图 6 为不同轧制量下 CuCrZr/Cu 样品力学和导电性能。从图 6 可以看出: 在不同轧制量下, 实际抗拉强度与混合规律计算出的抗拉强度存在一定差距, 而实际电导率与混合规律计算出的结果基本一

致; CuCrZr/Cu 样品的额外强化随着轧制量增大先增大, 在轧制量 92% 时达到最大值 45.1 MPa, 随后随轧制量增大而减小。

Huang 等 [17] 发现: 层状异质结构材料在变形时

存在一定范围的几何必需位错塞积的区域,该区域为界面影响区;通过公式  $V=N \cdot d/h \times 100\%$  可以算出不同轧制量下界面影响区的体积分,式中  $V$  为界面影响区占样品总体积的体积分、 $N$  为界面影响区的数量 ( $N=26$ )、 $d$  为界面影响区的宽度 (Cu-Zn/Cu 层状异质结构材料  $d=5-6 \mu\text{m}$  和 Cu 合金  $d=6 \mu\text{m}$ <sup>[17]</sup>)、 $h$  为样品厚度。

从图 6 还可见:随轧制量增大界面影响区体积

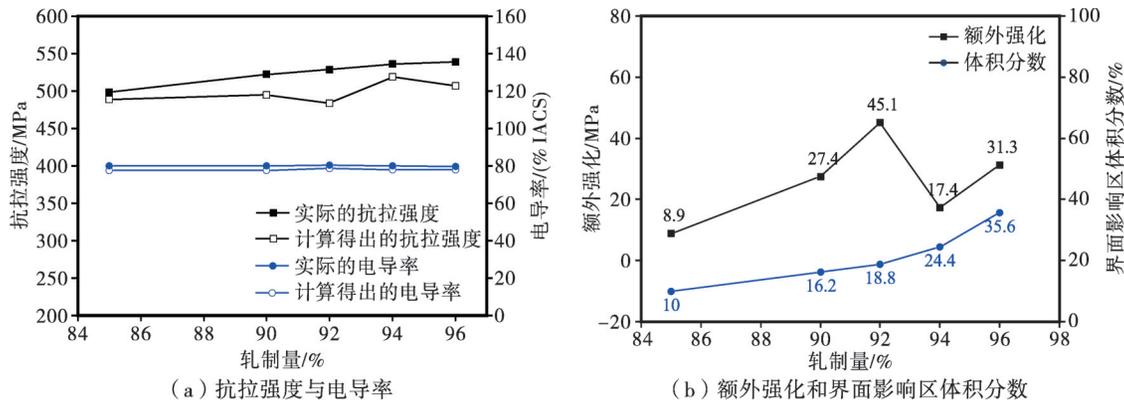


图 6 不同轧制量下 CuCrZr/Cu 样品力学和导电性能

Figure 6 Mechanical properties and electrical conductivity in the CuCrZr/Cu samples with different rolling thickness reductions

图 7 为样品的工程应变硬化速率-真应变曲线。从图 7 可以看出:在真应变小于 1% 时, CuCrZr/Cu92 样品的应变硬化速率高于 CuCrZr/Cu92 样品;而真应变大于 1% 时,两者的应变硬化速率趋于一致。这进一步证实了层状异质结构样品在变形时产生了额外的几何必需位错,而额外的几何必需位错的产

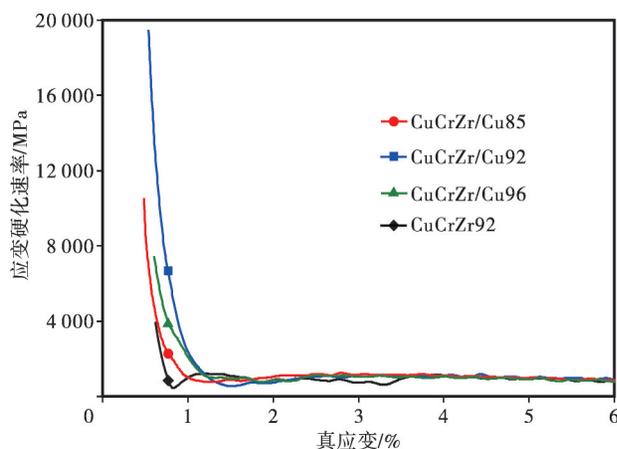


图 7 不同样品的工程应变硬化速率-真应变曲线

Figure 7 Strain-hardening rate versus true strain curves of different samples

分数也增大,从而使几何必需位错塞积区域占总体积的比重增大,几何必需位错塞积造成的加工硬化能力的提高和异质变形诱导应力也更加显著<sup>[17]</sup>,因此 CuCrZr/Cu 样品的额外强化随轧制量增大而增大;而当轧制量进一步增大到 94% 和 96% 时, Cu 层的厚度已接近甚至小于 2 倍的界面影响区宽度,即界面影响区发生重叠,从而不利于几何必需位错的塞积和后续的加工硬化提升及异质变形诱导应力的产生<sup>[17]</sup>。

生提高了材料的加工硬化能力;对比不同轧制量下 CuCrZr/Cu 样品的应变硬化速率可以发现,在真应变小于 1% 时 CuCrZr/Cu92 样品的应变硬化速率高于轧制量为 85% 和 96% 的,这与额外强化的结果一致,证实了界面影响区体积分数的增大使得几何必需位错的塞积及后续的加工硬化能力提高和额外强化更加显著;而当轧制量增加到 96% 时,界面影响区发生重叠,不利于几何必需位错的塞积,因而 CuCrZr/Cu96 样品的加工硬化速率低于 CuCrZr/Cu92 样品。

### 3 结论

(1) 结合扩散焊接、轧制和时效处理,成功制备了由 Cu 层和 CuCrZr 层组成的层状异质结构铜合金,并且 CuCrZr 层的硬度比 Cu 层高约 87.5 HV。

(2) 轧制量为 92% 时, CuCrZr/Cu 样品表现出较高的抗拉强度 (532 MPa)、均匀延伸率 (9.7%) 和电导率 (80% IACS)。层状异质结构 CuCrZr/Cu 样品的抗拉强度明显高于利用混合规律计算出的强度,二者相差约 45 MPa,而电导率相差不大。

(3) 随轧制量的增大, CuCrZr/Cu 样品的额外强

化先增大后减小,这是因为轧制量的增大提高了界面影响区的体积分数,使几何必需位错塞积造成的后续加工硬化能力的提高和异质变形诱导应力更加显著,但是进一步的增大造成了界面影响区的重叠,反而使额外强化减小。

### 参考文献:

- [1] 姜业欣, 姜花芬, 解浩峰, 等. 先进铜合金材料发展现状与展望[J]. 中国工程科学, 2020, 22(5):84-92.
- [2] 邹永鸣, 薛宝龙, 殷硕, 等. 冷喷涂/选区激光熔化复合增材制造成形纯铜显微结构与力学性能的研究[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(4):318-325.
- [3] 候绿林, 尹振兴, 甘春雷, 等. 引线框架用Cu-Ni-Si合金及其制备加工工艺的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2020, 14(1):59-67.
- [4] 潘利科, 杨才智, 袁远, 等. 低温对电气化铁路铜合金接触线力学和电学性能影响研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(6):1014-1016.
- [5] 李周, 肖柱, 姜雁斌, 等. 高强导电铜合金的成分设计、相变与制备[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9):2009-2049.
- [6] CHUMBLEY L S, TIAN Y, RUSSELL A M. Deformation processed metal-metal composites [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2000, 2(1-2):11-22.
- [7] DING C, XU J, SHAN D, et al. Sustainable fabrication of Cu/Nb composites with continuous laminated structure to achieve ultrahigh strength and excellent electrical conductivity[J]. *Composites Part B*, 2021, 211(4):108662.
- [8] YOU C, ZENG L, GAO R, et al. A dual heterogeneous laminated microstructure design for improving the mechanical properties and electrical conductivity of copper alloys [J]. *Materials Characterization*, 2022, 187(5):111878.
- [9] EVAN M, ZHU T. Towards strength-ductility synergy through the design of heterogeneous nanostructures in metals [J]. *Materials Today*, 2017, 20(6):323-331.
- [10] WU X, YANG M, YUAN F, et al. Heterogeneous lamella structure unites ultrafine-grain strength with coarse-grain ductility [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(47):14501-14505.
- [11] LONG J, PAN Q, TAO N, et al. Improved fatigue resistance of gradient nanograined Cu [J]. *Acta Materialia*, 2019(166):56-66.
- [12] LI G, LIU M, LYU S, et al. Simultaneously enhanced strength and strain hardening capacity in FeMnCoCr high-entropy alloy via harmonic structure design[J]. *Scripta Materialia*, 2021(191):196-201.
- [13] WANG Y F, WANG M S, FANG X T, et al. Extra strengthening in a coarse/ultrafine grained laminate: Role of gradient interfaces [J]. *International Journal of Plasticity*, 2019, 123:196-207.
- [14] LI Jiazhi, DING Hua, LI Baomian. Study on the variation of properties of Cu-Cr-Zr alloy by different rolling and aging sequence [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2021, 802(20):140413.
- [15] WU X L, JIANG P, CHEN L, et al. Synergetic strengthening by gradient structure [J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2(4):185-191.
- [16] 李仁庚. 高强高导Cu(Cr)Zr系合金微结构设计调控[D]. 大连:大连理工大学, 2019.
- [17] HUANG C X, WANG Y F, MA X L, et al. Interface affected zone for optimal strength and ductility in heterogeneous laminate[J]. *Materials Today*, 2018, 21(7):713-719.

## Preparation and Properties of Heterogeneous Laminated Microstructure CuCrZr/Cu Material

LAI Zhenmin<sup>1,2</sup>, PENG Kangzhen<sup>1</sup>, JIE Xiaohua<sup>1,2</sup>, MAI Yongjin<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Advanced Metal Materials and Forming Engineering Technology Research Center of Guangdong Province, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Copper and copper alloys are widely used in electronics, electrical and industrial manufacturing due to their excellent electrical conductivity, but the increase in strength of copper alloys is often accompanied by a decrease in electrical conductivity. The strength of heterostructured materials is usually greater than the theoretical strength calculated using the rule

of mixtures, and it is expected that copper alloys with excellent strength and conductivity can be prepared by modulating this extra strengthening. Heterogeneous laminated microstructure materials composed of Cu-Cr-Zr layers and copper coarse grain layers were prepared by diffusion bonding, rolling and heat treatment using pure copper sheets and Cu-Cr-Zr alloy sheets as raw materials. The mechanical properties and electrical conductivity of the heterogeneous laminated microstructure CuCrZr/Cu material with different rolling thickness reductions were systematically investigated. The results show that the real strength of heterogeneous laminated microstructure CuCrZr/Cu material is higher than that calculated using the rule of mixtures. An ultimate tensile strength of 532 MPa and an electrical conductivity of 80% IACS were achieved with the rolling thickness reduction of 92%. The extra strengthening reaches a maximum value of 45 MPa with the rolling thickness reduction of 92%, and the extra strengthening decreases with further increase in rolling thickness reduction. This indicates that the magnitude of extra strengthening can be increased by adjusting the interface-affected zone to obtain copper alloys with excellent strength and electrical conductivity.

**Keywords:** heterogeneous laminated microstructure; Cu-Cr-Zr alloy; diffusion bonding; mechanical properties; electrical conductivity

(学术编辑:褚欣)