

当铜合金遇上硅: 硬度与导电性的新平衡

Copper Alloy Meets Silicon: A New Balance of Hardness and Conductivity

供稿|郝平 / YU Ping

内容导读

使铜合金材料同时具有高的强度（抗拉强度 ≥ 700 MPa）与高的导电性（电导率 ≥ 40.6 MS/m）是各铜加工厂努力追逐的目标之一。Cu-Cr-Zr 系合金可通过调整 Cr、Zr 的成分比例和添加微量合金元素以获得不同的特性，具有巨大的改进潜力。在 Cu-0.5Cr-0.15Zr 合金中加入质量分数为 0.0639% 的 Si 形成四元合金，能够较好地改善材料的综合性能。对该四元合金采取分步时效工艺“熔铸 (40 mm)→热轧 (5 mm)→冷轧 (1.0 mm)→预时效 (650 °C, 40 s)→时效 (400 °C, 4 h)→精轧 (0.4 mm)”进行处理，精轧后合金材料的抗拉强度为 675 MPa、硬度 Hv 为 206.4、电导率为 44.95 MS/m，向着“抗拉强度 ≥ 700 MPa、电导率 ≥ 40.6 MS/m”的理想目标又前进了一步。

铜及铜合金是一种基础性的金属材料，广泛地应用于建筑五金（如止水片）、电子电气（如连接器、引线框架）、交通（如汇流导电排）等领域^[1]。然而，随着科技进步，电子电气设备向着微型化、集成化和高功率化的方向发展，这对用于制造关键零部件的铜合金材料提出了更为严苛的综合性能要求，尤其需要兼顾更高的强度与导电性^[2-4]。经过长期探索，国内外的科学家与工程师们成功地开发出以下几个系列的高强度高导电铜合金材料^[3-5]：Cu-Cr-Zr 系（如 C18150）、Cu-Fe-P 系（如 C1940）、Cu-Ni-Co-Si 系（如 C7035）、Cu-Ni-P 系（如 C1900）、Cu-Al₂O₃ 弥散强化系（如 C15720）等，其中最引

人注目的是 Cu-Cr-Zr 系合金，在美国材料实验协会 (ASTM) 的标准中，常用的 Cu-Cr-Zr 系合金如 C18150，含 Cr 质量分数为 0.25%~1.5%、Zr 质量分数为 0.02%~0.2%，可通过调整 Cr、Zr 的成分比例和添加微量合金元素以获得不同的特性，显示出了巨大的改进潜力^[6-7]。为了使该系铜合金材料能更好地适应引线框架的使用要求，日本学者在 Cu-Cr-Zr 系合金的改性方面做出了特别的贡献，并推出了十数种合金牌号。然而铜合金强度和导电性之间存在互为相反的关系，即在采取某种强化手段提高强度的同时必然会导致其导电性有某种程度的降低^[8]，目前，市场上常见的 Cu-Cr-Zr 系合金通常抗拉强度

作者单位：铜陵有色金属集团股份有限公司金威铜业分公司，安徽 铜陵 244000

为 550~600 MPa、电导率 46.4~49.3 MS/m，仍未达到“抗拉强度 ≥ 700 MPa，电导率 ≥ 40.6 MS/m”的理想目标。为了改进 Cu-Cr-Zr 系合金材料的特性，研究者们从添加微量合金化元素、优化制备工艺以及调控显微组织结构等方面开展了大量研究工作，并取得了一些的进展。张成功等^[9]在该合金中添加 Y 得到的 Cu-0.6Cr-0.14Zr-0.15Y 合金，经过“固溶—冷轧—时效”后，其抗拉强度为 550 MPa、电导率为 49.3 MS/m；刘劲松等^[10]研究了 La 微合金化及温轧处理对该合金性能影响，制得的 Cu-1Cr-0.1Zr-0.069La 合金，经过“固溶—400 °C 温轧—冷轧—预时效—精轧—时效”处理后，其抗拉强度为 640 MPa、电导率为 43.15 MS/m；曲建平等^[11]从制备技术方面改进该合金的性能，以 Cu-0.8Cr-0.12Zr-0.05Si 合金为研究对象，对其施加旋转磁场，研究在真空下不同磁场电流对合金的凝固组织和性能的影响，当磁场电流从 0 A 增加至 120 A，得到的铸锭的晶粒尺寸细化至 58 μm ，抗拉强度则增加 19.2%。但笔者通过调查发现，目前对 Cu-Cr-Zr 系合金的研究大都集中在如何在降低电导率（使其不低于 46.4 MS/m）的条件下将抗拉强度提升至 600 MPa 以上，或是通过改进生产工艺以降低生产成本，对于如何在尽量少地降低电导率的同时继续提升该合金的强度，使其达到抗拉强度 ≥ 700 MPa，电导率 ≥ 40.6 MS/m 的研究还较少。同时，笔者通过调查发现，在 Cu-Cr-Zr 合金中添加 Si 元素能够较好地改进其综合性能，但

添加的 Si 元素含量普遍较少（质量分数大都低于 0.05，以保证合金的电导率不低于 46.4 MS/m）。因此本实验在 Cu-0.5Cr-0.15Zr 合金中添加相对较多的合金元素 Si，并采取分级时效工艺，旨在提升强度的同时尽可能减少电导率的损失，以期使合金的综合性能达到“抗拉强度 ≥ 700 MPa，电导率 $\geq 70\%$ IACS（40.6 MS/m）”的理想目标，从而满足引线框架、连接器等导电元件的制备需求。

实验部分

实验仪器及试剂

本实验使用的实验仪器及设备如下：2 kg 型真空熔炼炉（感应加热，本溪创新炉业有限公司），STD-150-14 型箱式电阻炉（洛阳三特炉业有限公司）， $\phi 185$ mm $\times$ 200 mm 不可逆二辊实验轧机（无锡腾达机械制造有限公司），Hv-5Z 型维氏硬度计（上海励盾仪器仪表检测有限公司），FD-102 型涡流导电仪（厦门福司特电子科技有限公司），直读光谱仪（德国斯派克分析仪器有限公司），OLS4100 型激光显微镜（日本 Olympus 公司）等。

本实验使用的金属原料为：高纯阴极铜（Cu-CATH-1）、金属铬粒（纯度 $\geq 99.9\%$ ）、铅板（纯度 $\geq 99.9\%$ ）、纯硅（纯度 $\geq 99.9\%$ ）。

实验过程

试样成分及实验工艺设计

试样的目标成分及实际成分如表 1 所示：

表 1 试样的目标成分及实际成分（质量分数）

%

试样编号	目标成分				实际成分			
	Cu	Cr	Zr	Si	Cu	Cr	Zr	Si
1 [#]	99.350	0.5	0.15	0.000	余量	0.5014	0.1477	0.0008
2 [#]	99.285	0.5	0.15	0.065	余量	0.4989	0.1509	0.0639
3 [#]	99.220	0.5	0.15	0.130	余量	0.5002	0.1491	0.1307

对上述的 3 个合金试样分别采取如下两种工艺进行处理并对比分析：

一次时效（工艺 A）：熔铸（40 mm）→热轧（5 mm）→冷轧（1.0 mm）→时效→精轧（0.4 mm）；

分步时效（工艺 B）：熔铸（40 mm）→热轧（5 mm）→冷轧（1.0 mm）→预时效→时效→精轧（0.4 mm）。

实验过程

（1）将上述原料按一定化学计量比称重并装入真空熔炼炉的坩埚中，抽真空、充氩气后通电将其熔化，静置 15 min 后倒入石墨模中凝固并得到合金铸锭。在铣床上对该铸锭进行加工，去除表面的氧化、夹渣等缺陷，并分切为小块（40 mm $\times$ 40 mm $\times$ 50 mm）。用直读光谱仪检测其化学成分，结果见

表 1, Si 含量的波动在预期的范围内, 对实验结论没有影响。

(2) 在箱式电阻炉中 980 °C 下对小块铸锭加热 20 min, 随后在实验轧机上对其进行热轧, 经过 11 道次 (每个道次的加工率约 15%) 将铸锭轧制到 5 mm, 最后一个道次完成后立刻放入水中冷却, 得到热轧带坯。

(3) 在实验轧机上对热轧带坯进行冷轧, 经过 11 道次 (每个道次的加工率约 15%) 轧至 1.0 mm, 得到冷轧带坯, 并将冷轧带坯剪切成适当大小的合金试样。

(4) 将冷轧后的合金试样分为 2 部分:

一部分按照一次时效 (工艺 A) 进行处理, 即在箱式电阻炉中进行时效处理 (只进行一次), 时效温度分别设定为 400/450/500/550 °C, 在每个时效温度下, 合金试样在时效 1/2/4/6 h 后取样检测其硬度与电导率。将时效后硬度与电导率乘积最大的合金试样 (由于材料的硬度与电导率互为相反的关系, 该乘积越大, 材料的硬度与电导率越均衡, 则材料的综合性能越好) 进行精轧至 0.4 mm, 然后检测其硬度与电导率。

另一部分按照分步时效 (工艺 B) 进行处理, 即在箱式电阻炉中进行分步时效处理 (分 2 步进行)。预时效时, 温度设定为 650 °C, 时间分别为 40/80/120 s; 时效时, 温度设定为 400 °C, 时间分别为 1/2/4/6 h, 时效后取样检测其硬度与电导率。将时效后硬度与电导率乘积最大的合金试样进行精轧至 0.4 mm, 然后检测其硬度与电导率。

实验结果及分析

实验结果

一次时效

采用一次时效 (工艺 A) 得到的实验结果如下。

1#合金试样: 冷轧至 1.0 mm 后的试样硬度为 Hv 143.2、电导率为 24.36 MS/m。之后进行时效处理。通过图 1 (a) 可发现, 该试样在 400 °C 时效时, 硬度没有时效峰; 在 450、550、550 °C 下时效时, 硬度分别在 2、1、1 h 时出现了时效峰; 时效的温度越高, 硬度的时效峰值越低。时效后硬度与电导率乘积最大值出现在时效温度 450 °C, 时效时间 4 h 处, 此时试样的硬度为 Hv 162.3、电导率为 47.79 MS/m。对采用该时效工艺的试样进行精轧至 0.4 mm, 轧后

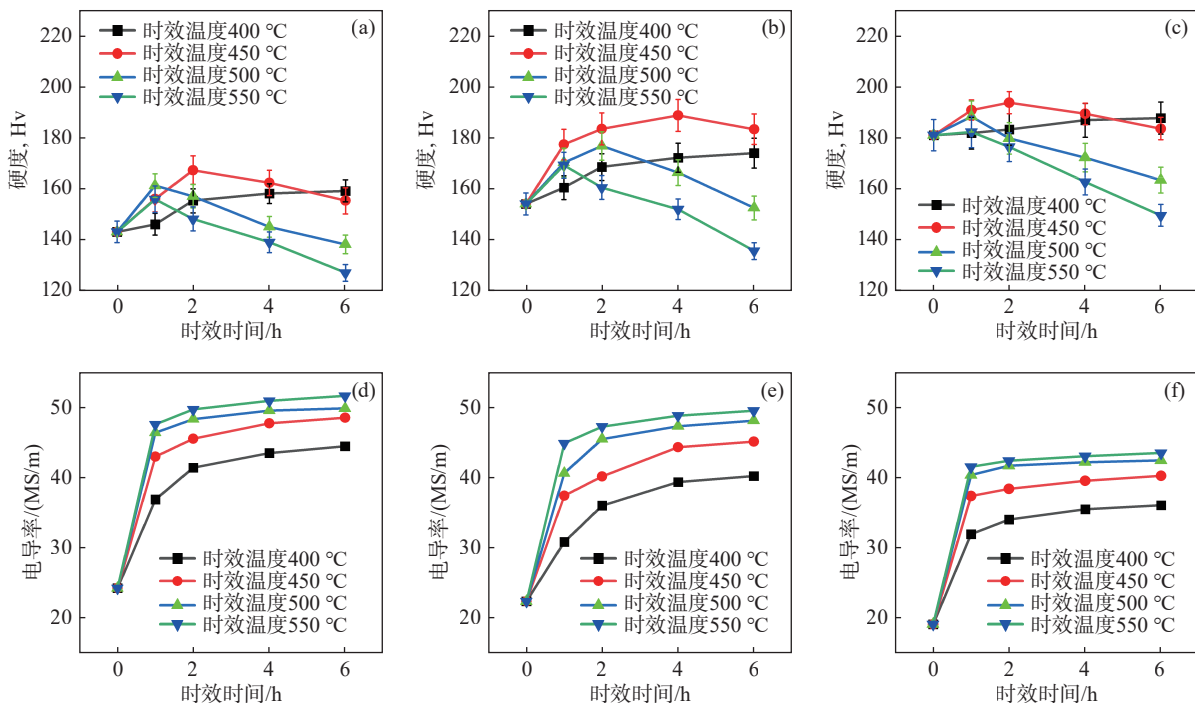


图 1 一次时效制备试样经过不同时效时间后的硬度及电导率: (a) 1#试样硬度; (b) 2#试样硬度; (c) 3#试样硬度; (d) 1#试样电导率; (e) 2#试样电导率; (f) 3#试样电导率

抗拉强度为 561 MPa、硬度为 Hv 178.1、电导率为 47.10 MS/m。

2#合金试样：冷轧至 1.0 mm 后的试样硬度为 Hv 154.1、电导率 22.39 MS/m。之后进行时效处理。通过图 1 (b) 可发现，该试样在 400 °C 时效时，硬度没有时效峰；而在 450/500/550 °C 下时效时，硬度分别在 4、2、1 h 处出现时效峰；时效的温度越高，硬度的时效峰值越低。时效后硬度与电导率乘积最大值出现在时效温度 450 °C，时效时间 4 h 处，此时试样的硬度为 Hv 188.9、电导率为 44.37 MS/m。对采用该时效工艺的试样进行精轧至 0.4 mm，轧后抗拉强度为 651 MPa、硬度为 Hv 200.3、电导率为 43.56 MS/m。

3#合金试样：冷轧至 1.0 mm 后的试样硬度为 Hv 181.1、电导率为 19.08 MS/m。之后进行时效处理。通过图 1 (c) 可发现，该试样在 400 °C 下时效时，硬度没有时效峰；在 450、500、550 °C 下时效时，硬度分别在 2、1、1 h 时出现了时效峰；时效的温度越高，硬度的时效峰值越低。时效后硬度与电导率乘积最大值同样出现在时效温度 450 °C，4 h 时效时间处，此时试样的硬度为 Hv 189.4、电导

率为 39.56 MS/m。对该试样精轧至 0.4 mm，轧后抗拉强度为 667 MPa、硬度为 Hv 204.7、电导率为 38.80 MS/m。

分步时效

采用分步时效（工艺 B）得到的实验结果如下。

1#合金试样：对冷轧后的试样进行分步时效处理。通过图 2 (a) 可发现，试样在 650 °C 下预时效 80 s 后，硬度达到最高，为 Hv 167.3。对预时效后的试样进行时效处理，发现经过 650 °C 预时效 80 s 后在 400 °C 时效 2 h 的试样硬度达到最大，为 Hv 175.2。时效后硬度与电导率乘积最大值出现在预时效（650 °C，80 s）—时效（400 °C，2 h）处，此时电导率为 45.30 MS/m。对采用该工艺的试样精轧至 0.4 mm，轧后试样的抗拉强度为 637 MPa、硬度为 Hv 196.8、电导率为 44.37 MS/m。

2#合金试样：对冷轧后的试样进行分步时效处理。通过图 2 (b) 可发现，试样在 650 °C 下预时效 40 s 后，硬度达到最高，为 Hv 177.8。对预时效后的试样进行时效，发现预时效（650 °C，40 s）后时效（400 °C，4 h）的试样硬度达到最大，为 Hv 197.3。时效后硬度与电导率乘积最大值出现在预时

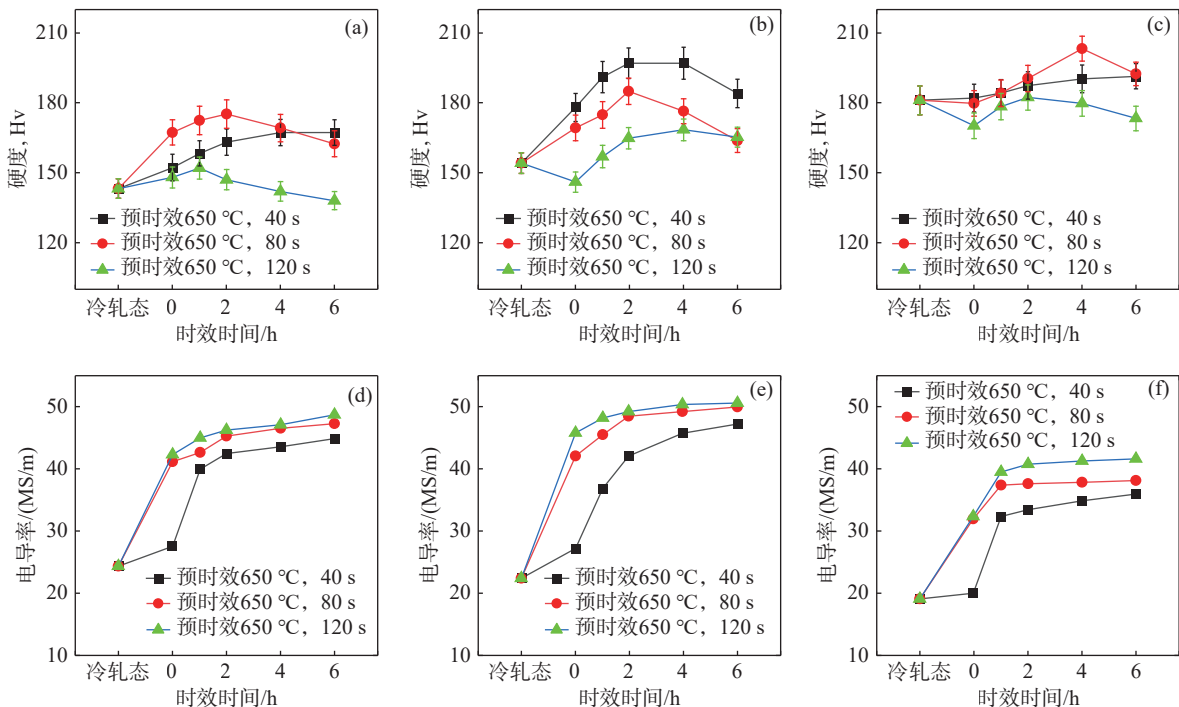


图 2 分步时效制备试样经不同预时效工艺及时效时间后的硬度及电导率：(a) 1#试样硬度；(b) 2#试样硬度；(c) 3#试样硬度；(d) 1#试样电导率；(e) 2#试样电导率；(f) 3#试样电导率

效 (650 °C, 40 s) — 时效 (400 °C, 4 h) 处, 此时电导率为 45.76 MS/m。对此试样精轧至 0.4 mm, 轧后试样的抗拉强度为 675 MPa、硬度为 Hv 206.4、电导率为 44.95 MS/m。

3#合金试样: 对冷轧后的试样进行分步时效处理。通过图 2 (c) 可发现, 试样在 650 °C 下预时效 40 s 后, 硬度达到最高, 为 Hv 182.0。随后进行时效, 发现预时效 (650 °C, 80 s) 后时效 (400 °C, 4 h) 的试样硬度达到最大, 为 Hv 203.2。时效后硬度与电导率乘积最大值出现在预时效 (650 °C, 80 s) — 时效 (400 °C, 4 h) 处, 此时电导率为 37.87 MS/m。对此试样精轧至 0.4 mm, 轧后试样的抗拉强度为 691 MPa、硬度为 Hv 216.7、电导率为 36.89 MS/m。

元素 Si 对合金 Cu-0.5Cr-0.15Zr 性能的影响

由上述实验可知: 在一次时效的工艺下, 1#、2#、3#试样硬度与电导率的乘积都在时效 (450 °C, 4 h)

处达到最大; 而在分步时效的工艺下, 1#试样硬度与电导率的乘积在预时效 (650 °C, 80 s) — 时效 (400 °C, 2 h) 处达到最大, 2#试样硬度与电导率的乘积在预时效 (650 °C, 40 s) — 时效 (400 °C, 4 h) 处达到最大, 3#试样硬度与电导率的乘积在预时效 (650 °C, 80 s) — 时效 (400 °C, 4 h) 处达到最大。采用上述工艺绘制不同成分合金对应的硬度及电导率趋势图, 如图 3 所示。

冷轧后, 试样的硬度随着元素 Si 含量的增加而增加, 电导率随着 Si 含量的增加而减少, 3 个试样 (其 Si 质量分数分别为 0.0008%、0.0639%、0.1307%) 硬度与电导率的乘积的值分别为 3488.35、3449.99、3455.75。元素 Si 的加入, 对合金试样的综合性能有轻微的损害, 原因在于试样热轧后立即放入水中冷却, 使热轧后的试样基本保持着固溶的状态, 即大部分的 Si 都溶入铜基体中, 之后进行冷

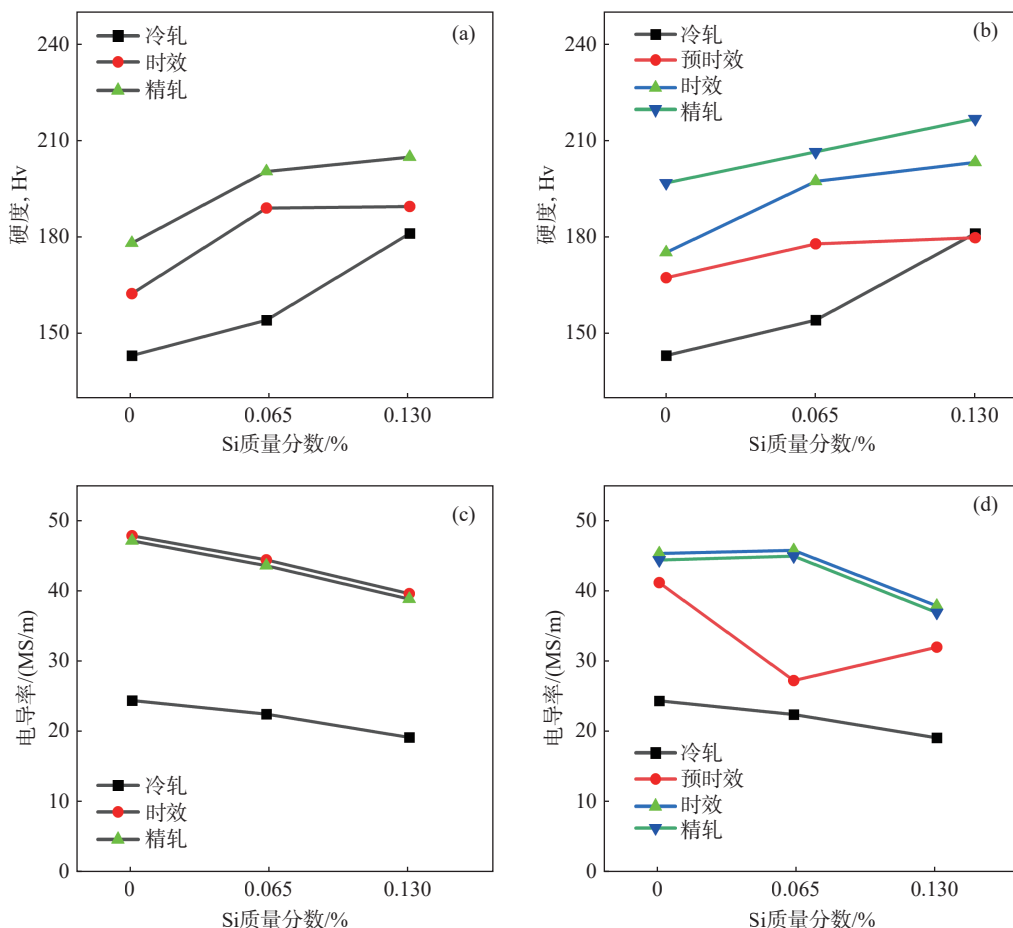


图 3 不同工艺下 Si 对合金硬度和电导率的影响: (a) 工艺 A, 硬度; (b) 工艺 B, 硬度; (c) 工艺 A, 电导率; (d) 工艺 B, 电导率

轧（即固溶强化+形变强化），虽能较大幅度提升试样的硬度，但由于基体中存在 Si，也较大幅度地降低了试样的电导率^[1]，因此试样硬度与电导率的乘积呈现下降趋势。

冷轧+时效处理后，发现元素 Si 对合金特性的影响是复杂的，而且不同的时效工艺对性能产生不同的影响。一次时效（工艺 A）下，时效后合金试样的硬度随着元素 Si 含量的增加先提升后降低，电导率随着元素 Si 含量的增加而降低，3 个合金试样硬度与电导率的乘积的值最大值分别为 7756.64、8381.49、7491.91，随着元素 Si 含量的增加先增加后降低。分步时效（工艺 B）下，时效后合金试样的硬度随着元素 Si 含量的增加而增加，电导率随着元素 Si 含量的增加先轻微增加后快速降低。3 个合金试样硬度与电导率的乘积的值分别为 7936.21、9028.84、7696.00，随着元素 Si 含量的增加先增加后降低。由图 3 可看出，加入 Si 元素质量分数为 0.0639% 时，在采用分步时效（工艺 B）的工艺下能够在一定程度上合金的综合性能，原因大致如下：

Si，一种化学元素，原子序数为 14，最外层电子结构为 $3s^23p^2$ ，高温下能够和多种元素发生反应形成各种化合物，如 Si 能够和 Cr 反应生成 Cr_2Si 、 $CrSi_2$ 等^[12]，与 Zr 发生反应生成 Zr_2Si 、 $ZrSi$ 、 $ZrSi_2$ 等^[12]。在 Cu-0.5Cr-0.15Zr 合金中加入 Si，Si 含量不同，时效后析出相也不太相同^[13]，当 Si 质量分数为 0 时，析出相主要为 Cr 粒子、Cu-Zr 相等；当 Si 质量分数增加到 0.05% 左右时，Cu-Zr 相减少、开始出现 Zr-Si、Cr-Si 相；当 Si 质量分数增加到 0.1% 左右时，析出相以 Cr-Si 相为主。一般情况下 Zr-Si 相、Cr-Si 相等的硬度比较高，能够更好地阻止位错的运动，加上 Si 能够细化组织，因此在合金中添加一定量的元素 Si，能够较好地提升材料的硬度，但室温下 Si 在铜基体中的溶解度较大，且其对铜基体的电导率的影响也较大^[1]，当加入的 Si 元素含量超出一定程度时，基体的电导率会不可避免地快速降低，但此时硬度的提升程度却低于电导率的下降幅度，因此合金材料的综合性能开始劣化。

分步时效后合金材料的综合性能（即硬度与电导率的乘积）比一次时效大，原因可能为一次时效时，不同的时效温度下会有不同的强化相析出。

Cr 粒子、Cu-Zr 相等在 400~450 °C 之间析出^[14-15]。而 Cr-Si 相、Zr-Si 相等在 450~500 °C 之间^[15-17]。时效温度较低时（400~450 °C），析出相以 Cr 粒子、Cu-Zr 相等为主，而 Cr-Si 相、Zr-Si 相等则很少析出，时效温度较高时（500~550 °C），虽然有 Cr-Si 相、Zr-Si 相等析出，但 Cr 粒子、Cu-Zr 相等却已长大粗化，加上发生了回复及再结晶等^[17]，导致时效强化的作用没有达到最佳水准；而采用分步时效工艺时，预时效采用的高温快速退火措施，可使 Cr-Si 相、Zr-Si 相等先析出一部分，而 Cr 粒子、Cu-Zr 相等没有析出，之后时效的温度较低（400 °C），确保 Cr 粒子、Cu-Zr 相等析出，而 Cr-Si、Zr-Si 相等却没有长大粗化，同时还可以减少回复及再结晶的发生，使时效强化的作用达到最佳的水准。

结束语

在 Cu-0.5Cr-0.15Zr 合金中添加 Si 的实际质量分数为 0.0639%，并采用分步时效工艺对试样进行处理，合金材料的硬度为 Hv 197.3、电导率为 45.76 MS/m、硬度与电导率的乘积的值为 9028.84 并达到最大值；精轧至 0.4 mm 后合金材料的抗拉强度为 675 MPa，硬度为 Hv 206.4，电导率为 44.95 MS/m。加入质量分数为 0.0639% 的 Si，虽然使电导率轻微地降低，但较大幅度提升材料的硬度，进而改进了合金材料的综合性能。

致谢：感谢公司对本人实验研究的支持，感谢编辑和审核老师的细心审核与指导。

参考文献

- [1] 钟卫佳，马可定，吴维治. 铜加工技术实用手册. 1 版. 北京：冶金工业出版社，2007
- [2] 冯培，陈文革，闫芳龙，等. 高强高导 Cu-Cr-Zr 系合金的研究进展. 电工材料，2019(2)：11
- [3] 钟海燕，袁孚胜. 高强高导铜铬锆合金的市场现状分析. 有色冶金设计与研究，2019，40(1)：28
- [4] 胡号旗，许赓，杨丽景，等. 高强高导铜铬锆合金的最新研究进展. 材料导报，2018，32(3)：453
- [5] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 2025—2017 铜及铜合金带材. 北京：中国标准出版社，2017
- [6] Wang Z Q, Zhang Y B, Rao X J, et al. Electrical and mechanical properties of Cu-Cr-Zr alloy aged under imposed direct continuous

- current. *T Nonferr Metal Soc*, 2012, 22(5): 1106
- [7] Xie H F, Mi X J, Huang G J, et al. Effect of thermomechanical treatment on microstructure and properties of Cu-Cr-Zr-Ag alloy. *Rare Met*, 2011, 30(6): 650
- [8] 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. *中国有色金属学报*, 2019, 29(9): 2009
- [9] 张成功, 振兴, 史志铭, 等. 钇对高强高导 Cu-Cr-Zr 合金组织与性能的影响. *中国稀土学报*, 2024, 42(2): 294
- [10] 刘劲松, 汤旭晶, 王松伟, 等. La 微合金化及温轧处理对 Cu-Cr-Zr 合金组织与性能的影响. *稀有金属材料与工程*, 2025(8): 2125
- [11] 曲建平, 刘佳, 岳世鹏, 等. 旋转磁场调控优化 Cu-Cr-Zr-Si 合金组织和性能. *铜业工程*, 2023(5): 1
- [12] 梁英教, 车荫昌. *无机物热力学数据手册*. 1 版. 沈阳: 东北大学出版社, 1993
- [13] 曲建平. 新型热沉 Cu-Cr-Zr-Si 合金的制备及组织性能调控. 大连: 大连理工大学, 2023
- [14] 行如意, 苏娟华, 康布熙, 等. Cu-0.3Cr-0.15Zr 合金时效时的析出相. *河南科技大学学报 (自然科学版)*, 2004, 25(2): 1
- [15] Kobayashi M, Iwamura T, Ohtsubo M, et al. High-strength, high-conductivity copper alloy OMCL-1 for lead frames. *Bull Jpn Inst Met*, 1998, 27(4): 284
- [16] 杜宜博, 周严军, 宋克兴, 等. Cu-Cr-Si 合金时效强化机理及析出动力学研究. *河南科技大学学报 (自然科学版)*, 2022(6): 1
- [17] 徐晓岑, 李家智, 丁桦, 等. 形变热处理工艺对 Cu-Cr-Zr-Si 合金软化温度及再结晶行为的影响. *中国体视学与图像分析*, 2024, 29(3): 202

作者简介: 郁平 (1988 年—), 男, 广西河池人, 工程师, 2009 年毕业于清华大学材料科学与工程专业。主要研究方向: 各类高精度高性能铜及铜合金材料的研究、开发、生产工作。通信地址: 安徽省铜陵市铜官区园林新村 164 栋 1001 室; E-mail: 13865625805@139.com。