

大吨位高强高导铜材料的连续化绿色生产

王亚平^{1,2,3}, 王学亮^{4,5}, 仝毅刚^{1,2}, 单历元⁶, 南福东³, 张兆瑞³,

魏帆³, 李小阳³, 杨博³, 黄婧³, 王婷婷³

(1. 西安交通大学物理学院, 710049, 西安; 2. 西安交通大学教育部物质非平衡合成与调控重点实验室, 710049, 西安; 3. 西安陕煤启远科技有限公司, 710100, 西安; 4. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安; 5. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安; 6. 浙江大学浙江省软体机器人与智能器件研究重点实验室, 310027, 杭州)

摘要: 系统研究了高强高导铜材料的强化机理和制造技术,提出了“增强强化相”(提高弥散强化相强度)、“超饱和固溶”(提高基体中弥散强化相浓度)、“柔性包裹铜晶界”(提高材料高温强度等新型强化机制)的创新思路,为同时具有高强度和高导电、高导热的铜基材料成份和显微组织设计提供了理论基础,并在材料学科权威期刊发表相关论文 20 余篇。发展出高强高导铜的大吨位、连续化、绿色制造技术,实现了全真空大吨位铬锆铜材料的规模生产,具有工艺简单、流程短,所制备的材料结构全致密、显微组织无偏析、性能均匀一致等优点。高强高导铜材料生产项目技术评估价为 1 500 万元,采用混合实施模式(支付西安交通大学 300 万元现金,发明人技术入股 1 200 万元),与陕煤集团合作成立了发明人技术入股、骨干团队现金参股的混合所有制企业。建成了一期千吨量级生产线,产品在多个国家龙头企业获得规模应用,并即将建设万吨量级生产线,对于国家高铁、芯片、发动机等多个领域关键材料的升级换代具有重要意义。

关键词: 高强高导铜; 强化机制; 绿色生产; 技术转化

中图分类号: TG136 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202405003 **文章编号:** 0253-987X(2024)05-0019-12

High Strength and High Conductivity Copper Materials Fabricated by Continuous Green Method in Tonnage Scale

WANG Yaping^{1,2,3}, WANG Xueliang^{4,5}, TONG Yigang^{1,2}, SHAN Liyuan⁶, NAN Fudong³, ZHANG Zhaorui³, WEI Fan³, LI Xiaoyang³, YANG Bo³, HUANG Jing³, WANG Tingting³

(1. School of Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Key Laboratory of Material Nonequilibrium Synthesis and Regulation of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. Xi'an Shaanxi Coal Qiyuan Technology Co., Ltd., Xi'an 710100, China; 4. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 5. Key Laboratory of Heat Flow Science and Engineering of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 6. Key Laboratory of Soft Machines and Smart Devices of Zhejiang Province, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The research conducted focused on the development of strengthening mechanism and manufacturing technique for copper-based materials with high-strength and high conductivity. These new mechanisms were proposed, namely the “strengthening second phase” to enhance the

收稿日期: 2023-12-24。 作者简介: 王亚平(1968—),男,教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金助项目(52073226);陕西省陕煤联合基金资助项目(2021JLM-41);陕西省重点攻关资助项目(2021GXLH-Z-024)。

网络出版时间: 2024-03-11

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20240301.1741.012>

strength of the dispersion-strengthening phase, “super-saturated solid solution” to increase the concentration of the dispersion-strengthening phase in the matrix, and “flexible coating in copper grain boundaries” to improve the high temperature strength of these materials. These findings provide a theoretical foundation for the composition and microstructure design of high-strength and high-conductivity copper alloys. Over 20 relevant research papers on this topic were published in reputable journals. Furthermore, a continuous fabrication technique was developed for the scale green manufacture of high-strength and high-conductivity copper materials. This manufacturing process is characterized by its simplicity, with short duration, and the resulting copper materials exhibiting a fully compact structure, with no segregation in microstructure, and high performance uniformity. The implementation of this project was assessed to be worth 15 million RMB, and a new company was established with an investment structure consisting of 3 million RMB cash payment to Xi'an Jiaotong University and a 12 million RMB investment owned by the inventor. A mixed ownership enterprise was formed in collaboration with Shaanxi Coal Group, and the first production line of 1 000 tons has already been completed. The result products have been utilized by a number of national leading enterprises. Additionally, plans are underway to construct a 10 000 ton production line in the near future. These achievements have great significance implications for the advancement of key materials in various fields such as national high-speed rail, chips, and engines.

Keywords: high strength and high conductivity copper; strengthen mechanism; green manufacture; technical transfer

1 研究背景

铜具有良好的导电、导热、耐腐蚀性能和优越的冷变形能力,是电力电子、航空航天和机械制造业不可或缺的关键材料。一般情况下,纯铜的强度低于 200 MPa,冷变形后强度不超过 400 MPa。但是,铜材冷变形后塑性下降严重,且增加的强度在使用温度略高于室温时会下降至冷变形前的水平。高强高导铜材料生产项目系统研究了提高铜基材料的室温强度及高温强度的理论方法,提出了“增强强化相”(提高弥散强化相的强度)、“超饱和固溶”(提高弥散强化相浓度)、“柔性包裹铜晶界”(提高材料高温强度等理论模型)^[1-16]的创新思想,为获得兼具高强度、高导电导热率的高强高导铜材料提供了理论基础。在工程技术上,针对当前铜基材料生产过程中的高污染、高耗能问题和产品中存在大量夹杂物而无法获得超薄、超细纯净化高强高导铜合金问题,在国内首次自主研制出了全真空高强高导铜生产装备,发明了大吨位、高性能、高品质的高强高导铜基合金的绿色连续化制造技术。通过了小试、中试和工业化生产验证,实现了批量销售和回款,解决了国内外铜基合金规模生产中普遍存在的污染难题,获得了高品质的高强高导铜材料系列产品,满足了国家芯

片、高铁、航空航天以及军事工业领域的迫切需求。

1.1 高强高导铜基材料的强化理论与存在的问题

铜合金的电导率和强度通常呈现反比例关系,加入合金元素或者增强相粒子会引起铜基体的晶格畸变,对自由电子产生散射作用,导致铜合金的导电性能降低,使得铜基材料中存在着强度和导电导热性能此消彼长的特征。高强高导铜合金要求在提高其强度的同时尽量减少对电导率的影响,目前国内对铜的强化方式主要有两种思路:一是引入合金元素强化铜基体形成合金;二是引入第二相形成复合材料。经典的强化机制包括固溶强化^[17]、沉淀强化^[18]、细晶强化^[19-21]、形变强化^[22]和复合强化,其本质均是通过阻止位错的运动实现材料强化。当前,研究者采用上述经典理论强化铜基材料过程中仍存在增强效果不足、材料导电导热性能损失严重等问题。

1.2 高强高导铜生产应用中的问题

目前,铜合金材料如中强中导铜铁磷系合金、高强中导铜镍硅系合金及高强高导铬锆铜系合金,继承了纯铜的优越导电、导热性能。强度能够提高到 450~1 000 MPa,电导率能够保持到约 40%~80% IACS(国际退火(软)铜标准),其作为关键材料在电气化铁路(接触线、牵引电机导条)^[23-24]、高压开关

(导电杆、触指、切换开关)^[25]、大型高速涡轮发电机材料^[26]、核聚变系统材料^[27]等工业领域得到广泛应用。虽然当前的铜合金材料强度较纯铜有明显提升,但仍难以满足人类快速发展的需求,一些领域不得不采用昂贵的结构复合材料或者采取显著增加材料体积的方式来解决。目前,国内外生产的高强高导铜类合金材料普遍存在环境污染大、材料内含大量氧化物夹杂缺陷、无法加工制造出超薄超细材料、性能不能满足高铁接触线、芯片引线框架等关键产业领域的需求等瓶颈问题。

2 难点问题

困扰高强高导铜材料发展的主要问题包括应用基础研究和工程技术发展两个方面。

2.1 铜基材料强化机制研究中的科学难点问题

铜合金中存在着强度和导电率此消彼长的矛盾,提高铜合金强度的同时会造成电导率不同程度的下降。寻求同时具有超高强度、高导电导热性以及良好抗软化性能的铜材是众多材料从业者追求的目标。国内外学者针对当前具有最优综合性能的铬锆铜材料展开了大量的研究工作,取得了一系列成果的同时仍存在以下关键科学问题亟需解决。

(1)目前研究主要是采用向 Cu-Cr 合金体系材料中添加合金元素,提高材料力学性能,然而添加合金元素的同时会造成材料电导率显著下降。

(2)提高铬的浓度并未使 Cu-Cr 合金强度显著提升。超过极限固溶度的过剩 Cr 相由于尺寸较大且自身硬度不足,无法有效阻碍位错运动,不能有效发挥提升 Cu-Cr 合金强度的作用。Cu、Cr 两组元之间的微合金化,使 Cu 基体中的 Cr 析出相浓度不足,限制了高 Cr 含量 Cu-Cr 合金力学性能的有效提升。如何在不影响合金电导率的情况下提高过剩 Cr 相的强度,提升其对 Cu 基体的强化效果是当前迫切需要解决的问题。

(3)铜基合金的高温强度不足。Cu-Cr 系列合金是典型的时效强化型合金,高温环境中时效析出的纳米 Cr 颗粒易粗化,同时会发生部分 Cr 颗粒溶解于 Cu 基体中,使合金中作为抑制位错运动的 Cr 析出相浓度降低,导致合金的高温强度显著衰退。

2.2 高强高导铜材料的生产技术难题

目前,国内铜基材料的规模化生产普遍采用常压熔炼方法。为防止氧化,需要在熔池液面和结晶器液面采用木炭或熔渣等材料进行保护,上述保护材料在高温工艺过程中产生粉尘和烟雾,严重污染

环境、危害车间人员健康。此外,保护剂和坩埚冲刷物易在浇铸过程中混入铸锭材料内部,形成高浓度夹杂,影响材料性能,难以保证材料在压力加工过程中实现超薄化、超细化,限制其在引线框架、高铁导线等高性能领域的应用。目前,国内仅引线框架每年需求高强高导铜材料 25 万 t 以上,但国内只能供应性能较低的铜铁磷系产品,对于高端的铬锆铜材料全部依赖进口;另一方面,国际社会虽然经过大规模的研发和投入,然而铬锆铜材料在高铁导线中的应用仍然处于起步阶段,难以实现规模应用。制备出高性能纯净化的铬锆铜材料是国家多个关键技术领域的紧迫需求。国内难以实现采用真空装备生产高强高导系铜合金的主要原因在于生产装备的限制,国内尚无法生产制造全连续、大吨位真空熔炼设备。目前,国外 10 t 量级单锭真空熔炼和浇铸装备的价格约 1 亿元/台,而对于能实现连铸功能的大吨位真空熔炼装备完全限制对我国出口,我国迫切需要制造出具有自主知识产权的大容量真空熔炼和连铸装备。

3 主要科技创新

3.1 提出铜铬系合金强化新方式

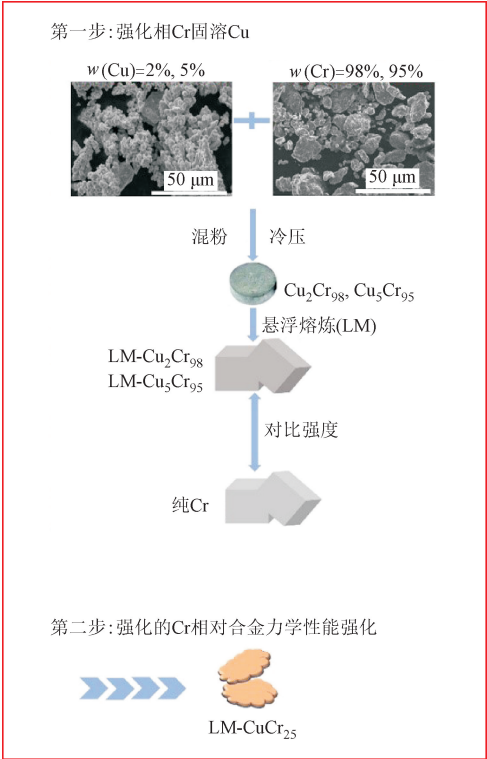
铜铬合金(Cu-Cr)强度不足是影响其在超薄集成电路引线框架、高铁接触线等领域应用的难题,发展具有高强度兼高电导率、高抗软化性能的 Cu-Cr 合金是国内外关于铜合金领域的竞争焦点。针对目前研究中存在的强度与电导率不可兼得的瓶颈问题,团队提出以下两种增强 Cu-Cr 合金强度的同时不降低材料的电导率调控思路:第一种是通过向强化相 Cr 相固溶铜元素,提高强化相的本征强度;第二种是通过非平衡方法实现 Cr 相在铜基体中超饱和固溶。上述两种策略均是通过调控 Cu-Cr 合金元素的本征性能,调控过程无外加元素引入,因此强化过程不影响合金电导率,为实现高强高导铜合金提供全新的研究思路。

3.1.1 强化过剩相 Cr 及其对 Cu-Cr 合金强化机理研究

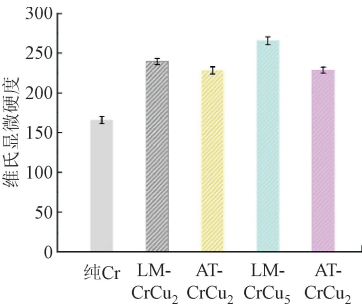
Cu-Cr 合金中未固溶到铜基体的过剩 Cr 相,由于颗粒尺寸大且自身硬度不足,无法有效阻碍位错的运动,无法充分发挥过剩 Cr 相对 Cu-Cr 合金的强化效果。团队另辟蹊径,利用 Cu 基体元素固溶于 Cr 相中,实现 Cr 相强度提升,然后用经过强化的 Cr 相强化 Cu 基体。该强化方式未引入第 3 种合金元素,实现了 Cu 基体元素与第二相的交互作用,对

第二相的内部结构无影响,可有效保证合金的电导率,见图 1(a),图中 LM 表示悬浮熔炼。团队利用特种熔炼技术在国际上首次实现在 Cr 中固溶质量分数约 0.46%~0.54%的 Cu,相较于纯 Cr 相,溶解了 Cu 元素的 Cr 相硬度提高了约 38%~56%,耐磨性能也大幅提升,见图 1(b),图中 AT 表示时效处理。理论计算结果表明,Cu 对 Cr 相的强化机制以固溶强化为主,究其原因主要是,Cu 的时效析出温度较高,使 Cu 纳米颗粒易粗化,同时 Cu 颗粒较软,易变形,易被位错切过,造成弥散强化效果减弱。当 Cu-Cr 合金中含有强化的 Cr 相时,合金的硬度可

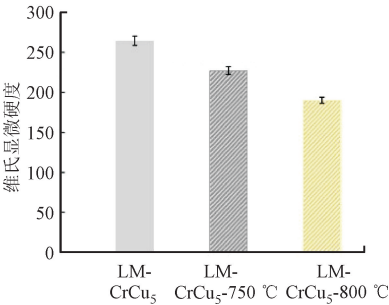
提高约 57%、抗拉强度提高了 300 MPa,见图 1(d),图中 MI 表示熔渗。含强化 Cr 相的 Cu-Cr 合金经时效处理后,力学性能远高于商用 Cu-Cr 合金,证明 Cu 元素对 Cr 相的固溶强化效果显著高于 Cu 纳米析出粒子的弥散强化效果,见图 1(c)。含有强化 Cr 相的 Cu-Cr 合金电导率与商用 Cu-Cr 合金相当(52% IACS),表明强化的 Cr 相对 Cu 基体晶体结构的影响可忽略,上述方法在大幅提升 Cu-Cr 合金力学强度的同时有效保持合金的电导率,为设计和制备高强高导铜合金提供了全新设计思路^[5]。



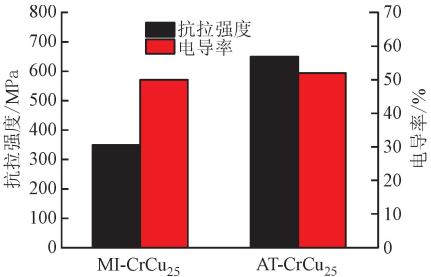
(a)过剩相 Cr 的强化策略



(b)过剩相 Cr 的强化效果



(c)时效处理影响



(d)过剩相 Cr 及其对 Cu-Cr 合金抗拉强度与电导率影响规律

图 1 强化过剩相 Cr 及其对 Cu-Cr 合金性能影响机理

Fig. 1 Strengthening excess phase Cr and its influence on properties of Cu-Cr alloy

3.1.2 超饱和固溶 Cr 强化 Cu-Cr 合金机理研究

针对低 Cr 含量的 Cu-Cr 合金强度不足的问题,目前常用的思路为通过添加合金元素、快速凝固、机械合金化及大塑性变形等多种方式来提高合金的强度。然而,上述方法仅研究了超饱和析出的 Cr 相对 Cu 基体的增强作用,对于超饱和析出 Cr 相在高温下长大过程、二次回溶后残余的 Cr 析出相数量、尺寸及分布对 Cu 基体高温强度影响机制并没有相关研究报道。

针对上述研究背景,团队提出利用超饱和固溶的思路来增强 Cu 基体的力学强度,调控机制见图 2。通过制备超饱和和固溶的 Cu-5% (质量分数) Cr 合金(Cu-5Cr),分析了 Cr 相固溶度变化对合金力学性能的影响规律,重点探究了合金的高温稳定性、不同热处理温度下残余 Cr 析出相的含量、尺寸及形貌对合金高温力学性能的影响,见图 2(a)。研究发

现,Cr 的固溶度比共晶点温度下 Cr 的固溶度(质量分数)高 0.24%,见图 2(b)。时效处理结果表明,与细晶 Cu-Cr 合金相比,Cr 的固溶度(质量分数)提升 0.24%时,合金室温硬度提升 13%,大量弥散分布的 Cr 纳米析出颗粒阻碍位错及晶界运动,使合金室温强度大幅提升;同时超饱和固溶 Cu-Cr 合金的电导率可与商用 Cu-Cr 合金相媲美(~60% IACS),见图 2(d)、(e)。微观结构表明,超饱和固溶合金中的 Cr 析出粒子呈条形及圆点状分布在 Cu 晶粒内及缺陷处(位错壁、晶界)。超饱和固溶 Cu-5Cr 合金的软化温度达到了 800℃,接近熔点的 74%;同时在升温过程中可保持较高硬度(59 HV @873 K),表明超饱和固溶 Cu-Cr 合金在高温下可保持较高的结构稳定性,见图 2(c)。上述研究为高效调控 Cu-Cr 合金室温力学性能及高温力学稳定性提供了设计依据^[6-8]。

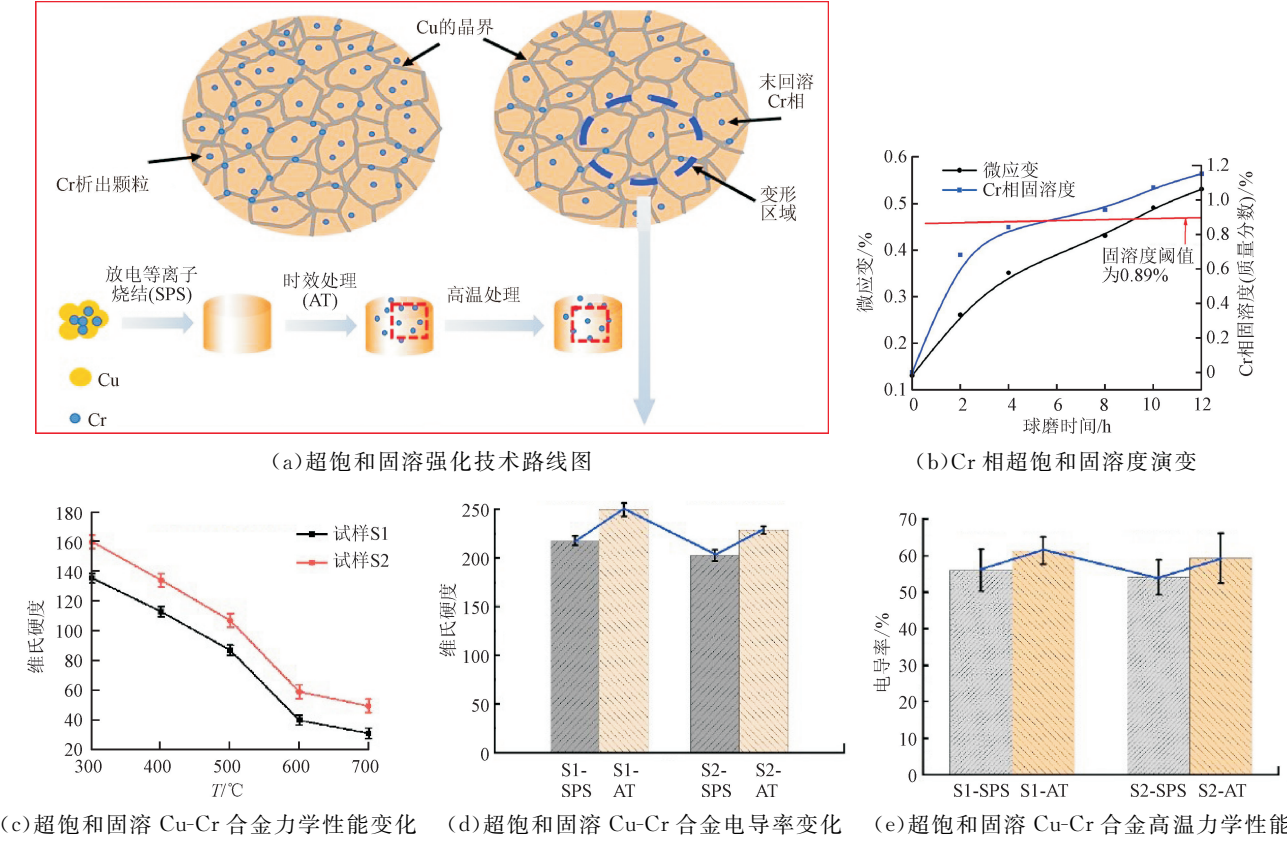


图 2 超饱和和固溶 Cu-Cr 合金性能调控机制

Fig. 2 The performance regulation mechanism of the super-saturated solid solution Cu-Cr alloys

3.2 铜基复合材料界面“热-力”调控机制

铜石墨烯复合材料因为结合了石墨烯与铜基体优异的导电导热性能和力学性能而受到了广泛的研究,其作为新型高导电率材料和电子封装散热材料

具有巨大的潜力。石墨烯由于其高比表面积,在铜基体中形成大量相界面,通过界面载荷传递,实现对铜基体力学性能强化;然而,由于铜碳的非共格界面特征,导致铜基体的导电传热自由电子在相界面处

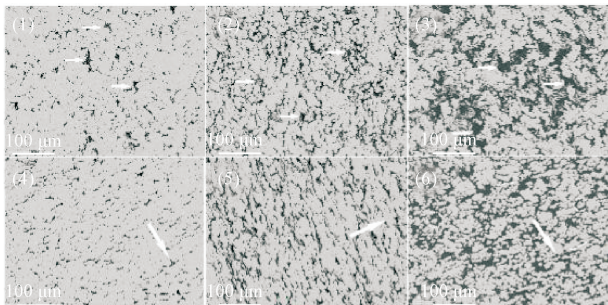
产生严重的界面散射,显著抑制复合材料的导电导热性能提升。铜石墨烯复合材料作为新兴高导电率材料和电子封装散热材料,需要具备高导电导热性、低膨胀系数和高温力学强度等关键性能。因此,通过对铜石墨烯相界面结构与性能进行调控,进而优化界面“热-力-电”传递性能,对实现复合材料综合性能全面提升具有重要意义。

3.2.1 铜石墨烯相界面热错配

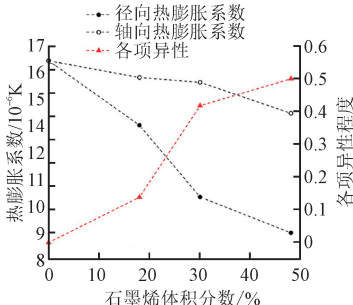
高含量石墨烯在铜基体中的分散均匀性问题是影响复合材料组织与性能的关键,团队提出采用化学共还原方法,构建多层石墨烯(MLG)负载铜颗粒复合粉体,改善了石墨烯在铜基体中的分散均匀性。基于上述思路设计和制备了石墨烯体积分数分别为18%、30%和48%的3种复合材料。考虑到石墨烯二维各向异性特征对复合材料性能的影响,分别探究了平行热压方向(轴向)和垂直热压方向(径向)复合材料的结构与性能。随石墨烯含量的增加,其在铜基体中的分布由弥散状分布演变为连续分布和联通分布特征,尤其在径向的分布呈现强烈的各向异性特征,见图3(a)。热膨胀系数测试也呈现明显的各向异性特征,具体表现为,同一石墨烯含量的复合材料径向热膨胀系数显著低于轴向,且随着石墨烯含量的增加各向异性逐渐增强,见图3(b)~3(d)^[9]。

对高石墨烯含量铜基复合材料的热膨胀行为进行表征,见图3(e),图中E30、E48、S39、S48、C48、C50中E表示膨胀、S表示加权值、C表示压缩,数值为石墨烯

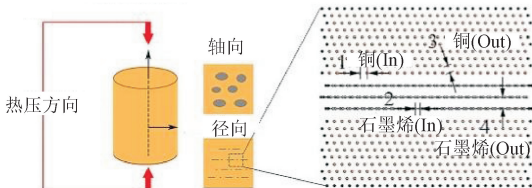
体积分数。结果显示,相比于多晶纯铜样品,Cu-30MLG和Cu-48MLG的热膨胀系数明显降低。其中值得注意的是,Cu-48MLG的热膨胀系数随温度上升呈现逐渐降低的趋势,这种变化趋势与纯铜和Cu-30MLG截然不同。进一步对上述复合材料中石墨烯的分布特征和微观组织进行表征发现,石墨烯对复合材料相界面的曲率半径影响显著。其中Cu-30MLG的曲率半径为18 μm ,而Cu-48MLG相界面曲率半径为6 μm 。热膨胀测试升温过程中,相界面曲率半径越小,石墨烯对铜基体的膨胀抑制效果越显著。基于上述实验观察到的现象与预判,采用数值模拟方法,对不同曲率半径的铜石墨烯相界面区域升温条件下的应力、应变特征进行探究。结果显示,随着温度逐渐上升,曲率半径越小的相界面区域铜基体的残余热应力越大。界面区域瞬态热膨胀系数结果显示:在曲率半径为6 μm 的铜石墨烯相界面区域,热膨胀系数随温度逐渐升高呈现趋于0的稳定状态;而在曲率半径为18 μm 的铜石墨烯相界面区域,热膨胀系数随温度升高呈现逐渐增大的变化趋势。上述模拟结果证明,实验中随温度升高呈现逐渐降低的热膨胀系数主要原因是,石墨烯在铜基体中形成的联通结果,对铜基体的膨胀变形产生更加有效的抑制作用。研究结果为精确高效调控铜石墨烯复合材料的热膨胀性提供理论依据和调控准则,为制备具有匹配电子元件的低热膨胀系数电子封装散热材料提供了研究基础^[5-6]。



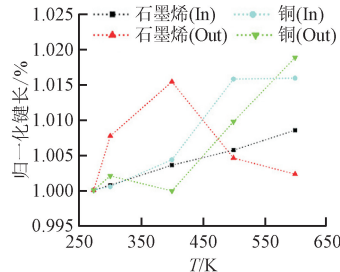
(a) 石墨烯分布各向异性结构



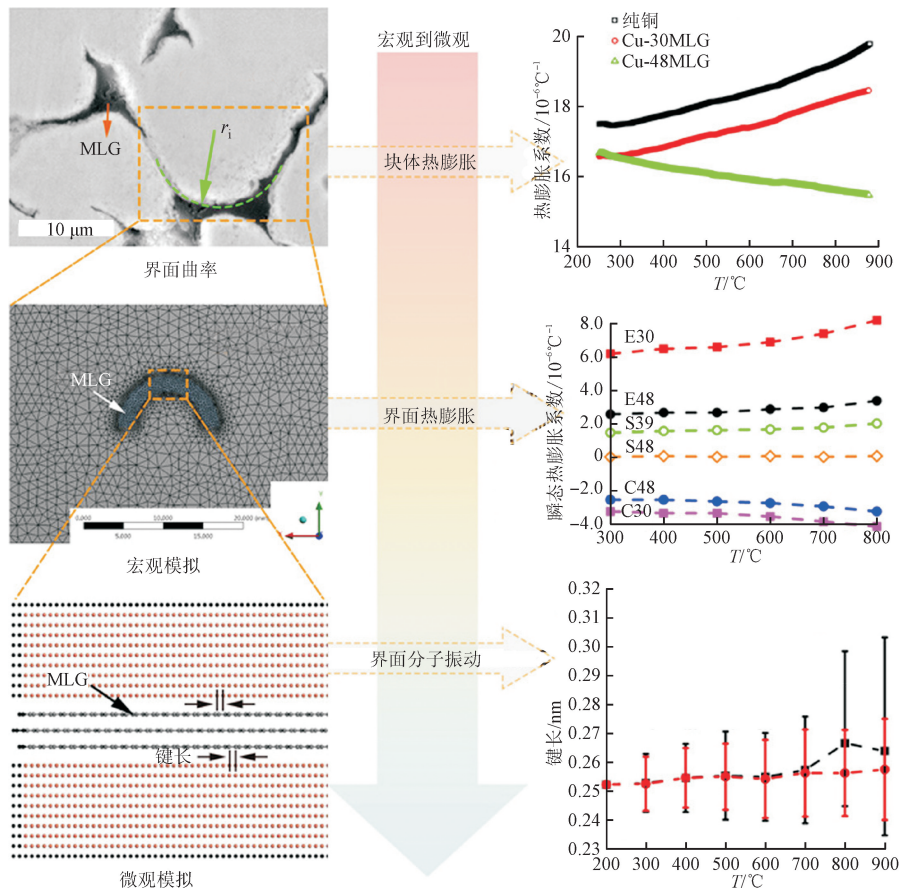
(b) 铜石墨烯复合材料热膨胀系数及各项异性



(c) 真空热压制备铜石墨烯复合材料示意



(d) 分子模拟铜石墨烯相界面原子热振动



(e)铜石墨烯复合材料界面结构调控优化复合材料热膨胀性能

图 3 铜石墨烯复合材料热膨胀性能调控机理

Fig. 3 Thermal expansion regulatory mechanism of the copper-graphene composites

3.2.2 铜石墨烯相界面传热强化

石墨烯在铜基体中形成大量非共格相界面,对铜基体的载流子运动产生严重散射,进而影响复合材料的导热性能。团队采用分子模拟方法,在铜石墨烯相界面引入合金元素,构建导热声子“高速桥梁”,探究不同类型金属元素对铜石墨烯相界面热传导影响规律,见图 4。选取合适元素强化铜石墨烯相界面热传导性能,界面分子模型见图 4(a),图中 Z 为与界面模型热端的距离。该工作以铜石墨烯相界面分子模型为参比,分别引入可以与铜/碳发生反应的金属元素(钛和钴)及无反应的金属元素(金和钯)。通过长时间的弛豫后观察相界面区域界面结构(原子扩散)演变特征,结果显示,相比于参比模型中铜石墨烯(Cu-G)相界面和添加了金和钯的复合向界面(Cu-Au-G 和 Cu-Pd-G),添加钛和钴元素的复合相界面中金属元素,分别与铜基体中的铜原子和石墨烯中的碳原子发生固溶扩散,形成了稳定的化

学界面,见图 4(b),图中 TLG 表示三层石墨烯。相界面区域的温度梯度和界面热导的计算结果显示,相比于 Cu-G 相界区域,Cu-Au-G 和 Cu-Pd-G 相界区域的温度梯度显著增大、界面热导有所降低;而 Cu-Ti-G 和 Cu-Co-G 相界区域的温度梯度有所降低,同时界面热导显著增加,见图 4(c)、4(d)。

上述结果表明,金属元素钛和钴有利于改善铜石墨烯非共格相结构特征,提高相界面的导热能力;引入金和钯元素加剧了铜石墨烯相界面散射效应,不利于界面热传导。对 Cu-G、Cu-Ti-G 和 Cu-Pd-G 相界面区域的声子态密度特征进行表征,相比于铜/碳的声子态密度匹配度,添加钛金属元素可提高相界面区域的声子态密度匹配度,见图 4(e),其中 S_{Ti} 、 S_{Cu} 、 S_{Pd} 为图中两条曲线的重叠面积比。研究结果为调控铜石墨烯相界面的传热性能提供了理论基础和调控方法,阐明了引入金属元素调控铜碳相界面结构与导热性能的作用机制^[10-11]。

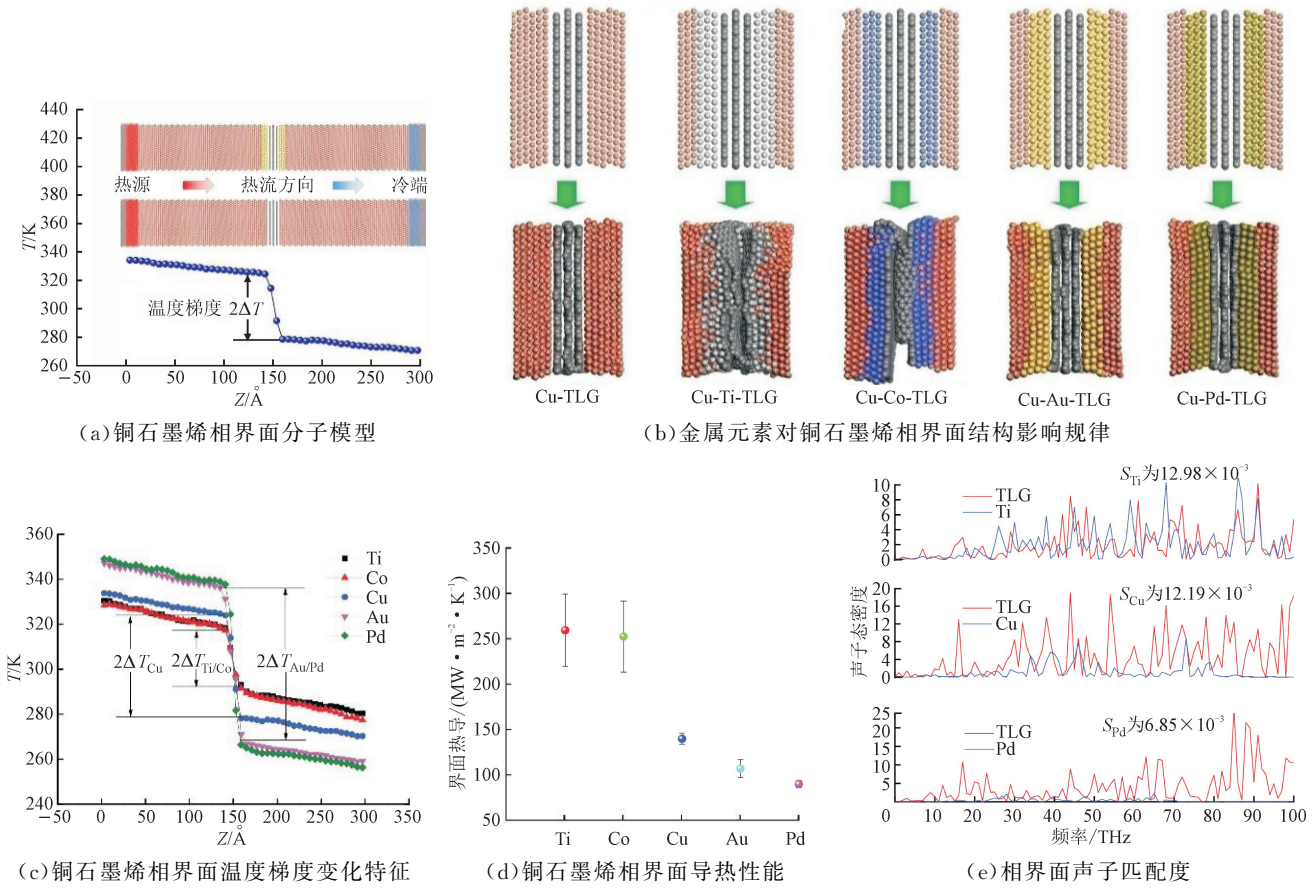
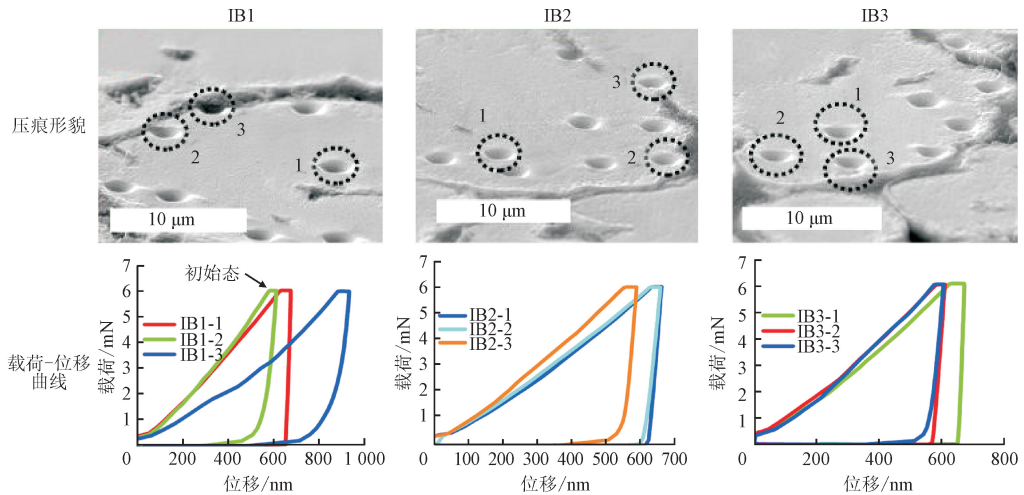


Fig. 4 Mechanism of thermal conduction enhancement at phase interface of the Cu-graphene composites

3.2.3 铜石墨相界面载荷传递

石墨烯对铜基体的力学性能强化效果非常显著, 目前关于石墨烯对铜基体的强化机理主要是围绕经典的界面强化效应, 然而石墨烯在铜基体中的具体作用机理与强化机制仍缺乏详细的研究。团队利用微纳尺度表征技术, 对铜石墨相界区域 (interface boundary, IB) 的力学特性进行研究, 为了进一步区分

相界区域石墨烯的强化效果与铜晶界本征强化效果, 分别选取了铜晶内区域 (grain interior, GI) 和铜晶界区域 (grain boundary, GB) 作为对比。相比于 GI 和 GB 区域, IB 区域中的压痕在卸载过程中呈现显著的位移回弹特征, 证明石墨烯对相界区域, 铜基体塑性变形具有强烈的抑制效果, 见图 5(a)。基于压痕的载荷与位移指数关系以及载荷与对应位移的积分



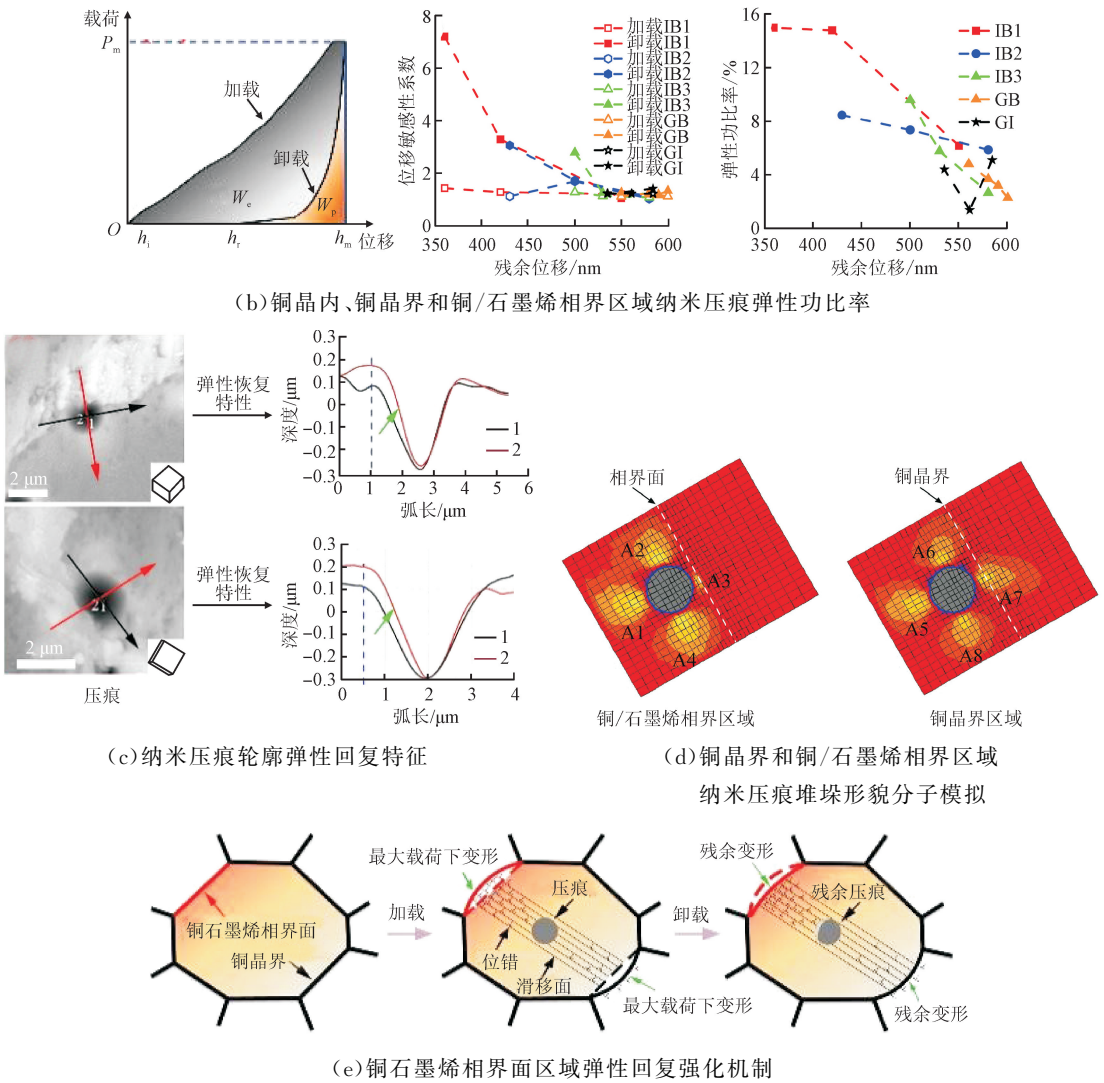


图 5 铜石墨烯相界面弹性回复强化机制

Fig. 5 Elastic recovery induced strengthening effect at the Cu-graphene interface

面积,评估石墨烯对铜基体的弹性变形能力影响。结果显示,相比于 GI 与 GB 区域,铜基体所呈现的低弹性变形特征,IB 区域铜基体的弹性变形显著增强,见图 5(b)。相比远离石墨烯一侧的凹坑轮廓,靠近石墨烯一侧的压痕凹坑轮廓形变受到石墨烯明显的抑制作用见图 5(c)。分子模拟 IB 与 GB 区域压痕的堆垛形貌,再次验证了石墨烯对铜基体的塑性变形抑制效果,利用石墨烯的高弹性模量,实现对相界区域铜基体的弹性回复强化效果,见图 5(d)~(e)。上述研究结果从微纳尺度揭示了石墨烯在铜基体中的强化机理,为进一步准确和高效调控复合材料的力学性能提供新的策略和方法^[12-13]。

4 国内外产业化技术对比

目前,由于缺乏大吨位真空连续化制造装备,为

了降低生产成本,国内外高强高导铜的熔炼多在空气环境中进行,尚没有在真空环境中实现大吨位熔炼和原位连续凝固成铸锭的技术报导和产品供应。团队采用自主研发的大吨位真空熔炼和原位成型装备、实现了大吨位铬锆铜材料的全真空绿色生产,具有无三废排放、工艺流程短、产品纯净化(近零夹杂)的优势,其中关键技术如下。

(1)自主知识产权的连续式生产装备:采用自主研发的专用装备,可实现大吨位(单锭质量 0.2~20 t)铬锆铜合金的一次成型,并可实现连铸连轧、引铸等连续生产方式,目前在国内外具有唯一性。

(2)独具特色的绿色制造技术:全真空大型装备解决了非真空熔炼、浇铸引发的环境污染问题;由于不用在熔池表面覆盖木炭、熔渣等保护剂,生产的铜合金材料洁净、近零夹杂物缺陷,生产成本显著

降低。

(3)工艺简单易操作:实现了全自动控制,摆脱了铜合金产业中人工控制的传统方式,工艺过程简单、安全、易操作,产品性能稳定性显著提高。

5 推广应用情况

项目转化单位为陕西煤业化工技术研究院。陕煤集团 2022 年位列世界 500 强企业第 209 位,陕西煤业化工技术研究院有限责任公司是陕煤集团立足内部、面向市场,融入“资金、技术、平台、人才、机制”等科技创新核心要素;设立的高起点、高水平科技企业,主要承担新能源、新材料方向上的科研成果试验、专利专有产品研发生产的支撑平台任务;以“科技成果产业化”为目标,着力培育实验室技术的工程化开发,完成技术和产品的产业化示范和推广应用,具有强大的工程化开发能力和产业化培育能力。

陕西煤业化工技术研究院 2022 年 3 月与西安交通大学签署 1 500 万元混合实施协议:陕煤化工技术研究院支付西安交通大学 300 万元,发明人技术入股 1 200 万元、占 24% 股权。2023 年 4 月陕煤化工技术研究院与技术发明人、管理团队于西安市航天产业基地注册成立了西安陕煤启远科技有限公司(注册资金 5 000 万元),并已在西安航天基地陕煤研究院新能源材料基地建成了一条千吨级高强高导铜基材料的试验生产线,总投资 4 350 万元、年产值约 5 694 万元,批量生产的高强高导铜材料应用于湘电股份等多家上市公司企业。陕煤集团已在陕西省渭南市摘牌征地 40 亩($26\,666.8\text{ m}^2$),计划投资 3.7 亿元建设更大规模的高强高导铜产业基地,进一步实施大规模产业化。

西安陕煤启远科技有限公司计划按照“坚持市场导向,加强技术创新,打造金属复合材料第一竞争力,成为优质新材料应用解决方案提供商”的发展战略,持续保持技术优势形成的战略势差,为陕煤集团乃至陕西省创新驱动发展和转型升级提供内生动力,努力打造国内一流的科创板上市企业。目前,西安陕煤启远科技有限公司通过管理团队现金入股的方式,形成了具有示范效应的混合持股模式,建成了以硕、博士为核心的研发团队和资深工程师为核心的工程化团队,积累了 3 年以上的研发经验和上百吨的铜基材料量产交付经验。公司未来会进一步将研发与生产相结合,致力于在铜基材料领域的创新驱动发展、完成升级转型,在电子、电机、高铁等领域实现应用示范,形成 10 亿元以上的产业规模。

6 研究前景与市场价值

高强高导铜材料是国家重点支持的高技术产业,发展高性能高强高导铜材的绿色制造技术具有重要的经济价值和社会意义。团队将支持陕煤集团在渭南的规模产业基地建设,建设万吨量级高强高导铜材料连续化绿色生产线,在电力、轨道交通等关键领域实现应用示范,实现芯片、高铁、航空航天等关键领域的规模应用。

参考文献:

- [1] WANG Xueliang, LI Junjun, WANG Yaping. Improved high temperature strength of copper-graphene composite material [J]. *Materials Letters*, 2016, 181: 309-312.
- [2] SHAN Liyuan, WANG Xueliang, CHANG Yanli, et al. Improving the mechanical performance of CuCr alloy by dissolving Cu in the Cr second phase [J]. *Materials Characterization*, 2021, 176: 111104.
- [3] SHAN Liyuan, WANG Xueliang, WANG Yaping. Extension of solid solubility and structural evolution in nano-structured Cu-Cr solid solution induced by high-energy milling [J]. *Materials*, 2020, 13 (23): 5532.
- [4] SHAN Liyuan, YANG Li, WANG Yaping. Improving the high temperature mechanical performance of Cu-Cr alloy induced by residual nano-sized Cr precipitates [J]. *Materials Science and Engineering a*, 2022, 845: 143250.
- [5] WANG Xueliang, WANG Yaping, SU Yang, et al. Synergetic strengthening effects on copper matrix induced by Al_2O_3 particle revealed from micro-scale mechanical deformation and microstructure evolutions [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(12): 14889-14895.
- [6] WANG Xueliang, LI Jiarong, ZHANG Yan, et al. Improvement of interfacial bonding and mechanical properties of Cu- Al_2O_3 composite by Cr-nanoparticle-induced interfacial modification [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 2124-2130.
- [7] 王学亮,王亚平. Cu- Al_2O_3 复合材料的制备技术及研究现状 [J]. *电工材料*, 2014(1): 27-32.
WANG Xueliang, WANG Yaping. Fabrication techniques and research situation of Cu- Al_2O_3 composites [J]. *Electrical Engineering Materials*, 2014(1): 27-32.
- [8] CHANG Yanli, ZHOU Zhiming, GUO Ziqin, et al. Ductile chromium in heavily cold-drawn $\text{Cu}_{75}\text{Cr}_{25}$ alloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions: A*, 2016, 47(1): 504-509.

- [9] SHAN L. Enhancing the mechanical performance at elevated temperatures of copper-chromium nanolayered and alloyed thin films [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 529: 101431.
- [10] WANG Xueliang, WANG Xin, LIU Miao, et al. Anisotropic thermal expansion coefficient of multilayer graphene reinforced copper matrix composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 755: 114-122.
- [11] WANG Xueliang, LIU Yong, WANG Xin, et al. Tuning thermal expansion coefficient of copper-multilayer graphene thermal management materials through tailoring interfacial microstructure [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 862: 158709.
- [12] WANG Xin, WANG Xueliang, WANG Zhe, et al. Enhancing mechanism of interfacial metal element on the thermal transport across Cu-graphene interfaces revealed by molecular dynamics simulations [J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101431.
- [13] WANG Xueliang, SU Yang, HAN Songyang, et al. Elastic recovery induced strengthening effect in copper/multilayer-graphene interface regions revealed by instrumental nanoindentation [J]. *Composites: Part B Engineering*, 2021, 216: 108832.
- [14] CHANG Yanli, GUO Ziqin, KONERU A, et al. Surface roughness realized and evaluated in different dimensional range and its effect on field emission behavior [J]. *Vacuum*, 2017, 136: 36-39.
- [15] GUO Yongli, CAI Hui, WANG Zhe, et al. Enhancing oxidation resistance of Cu during repeated melting by the in-situ formation of protective oxide films [J]. *Materials Letters*, 2021, 286: 129234.
- [16] CHANG Yanli, ZHENG Wei, ZHOU Zhiming, et al. Preparation and performance of Cu-Cr contact materials for vacuum switches with low contact pressure [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(11): 5647-5654.
- [17] RUPERT T J, TRENKLE J C, SCHUH C A. Enhanced solid solution effects on the strength of nanocrystalline alloys [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(4): 1619-31.
- [18] YANG Huiya, MA Zichao, LEI Chenhui, et al. High strength and high conductivity Cu alloys: a review [J]. *Science China Technological Sciences*, 2020, 63(12): 2505-17.
- [19] MEYERS M A, MISHRA A, BENSON D J. Mechanical properties of nanocrystalline materials [J]. *Prog Mater Sci*, 2006, 51(4): 427-556.
- [20] NAIK S N, WALLEY S M. The Hall-Petch and inverse Hall-Petch relations and the hardness of nanocrystalline metals [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(7): 2661-81.
- [21] HANSEN N. Hall-Petch relation and boundary strengthening [J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51(8): 801-6.
- [22] PURCEK G, YANAR H A R U N, DEMIRTAS M U H A M M E T, et al. Optimization of strength, ductility and electrical conductivity of Cu-Cr-Zr alloy by combining multi-route ECAP and aging [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 649: 114-122.
- [23] 张毅,陈小红,田保红. 铜及铜合金冶炼、加工与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [24] 钟建伟,周海涛,赵仲恺,等. 形变热处理对 Cu-Cr-Zr 合金时效组织和性能的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(6): 1032-1038.
- ZHONG Jianwei, ZHOU Haitao, ZHAO Zhongkai, et al. Effects of thermo-mechanical heat treatment processing on microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(6): 1032-1038.
- [25] 刘平,苏娟华. 新型铜铬系合金及其制备技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [26] 陆德平,孙宝德,曾卫军,等. 铜基高强高导电材料的研究进展 [J]. *机械工程材料*, 2004, 28(9): 1-4.
- LU Deping, SUN Baode, ZENG Weijun, et al. Research Progress of high-strength and high-conductivity copper-based Materials [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2004, 28(9): 1-4.
- [27] SINGH K P, KHIRWADKAR S S, BHOPE K, et al. Feasibility study on joining of multi-layered W/Cu-Cu-CrZr-SS316L-SS316L materials using vacuum brazing [J]. *Fusion Eng Des*, 2018, 127: 73-82.

(编辑 杜秀杰)

团队介绍:

团队负责人王亚平教授先后主持国家“863 计划”、国家自然科学基金重点项目、省部级重点项目等纵向课题 20 余项;获国家科技进步二等奖、陕西省科学技术一等奖、陕西省科学技术二等奖;发表 SCI 论文 100 余篇(部分论文发表在 *Acta Materialia*、*Composite: part B*、*Metall. Mater. Trans.*、*Applied Physics Letters*、*Journal of Power Sources*、*Mater. Sci. Eng.* 等材料学科权威期刊),授权专利 20 余项;指导的博士生获国家级奖学金、西安交通大学学术新星、优秀博士论文、西安交通大学优秀毕业生等荣誉。近年来,团队研发的高纯铜、高强高导铜、铜铁合金、全成份系列铜铬触头材料以及铜基和铝基电子封装材料等多项技术成果获得规模应用:① 研发的 5N、6N 高纯铜技术转化后建成国内最大产线、生产出国内最大质量的单锭,解决了国家芯片、超导、显示器、加速器、超低温压缩机、键合引线等领域的“卡脖子”原料问题,获媒体广泛关注与报导;② 研发的高强高导铜材料、铜铬触头与铝基封装材料生产技术在陕煤化工技术研究院完成中试和工业化示范,联合注册公司进行大规模产业化;③ 研制出“零起泡”无氧铜、铜铁合金、高纯铜合金、大吨位中间合金、稀贵金属靶材等“卡脖子”材料的规模生产技术,将继续为国家相关重点产业做出重要贡献。



团队负责人:王亚平教授



团队合影