

B 在铜合金中的应用

韩俊青¹ 武玉英¹ 胡家琨² 袁文涛¹ 刘相法¹

(1.山东大学材料液固结构演变与加工教育部重点实验室; 2.青岛市产品质量监督检验研究院)

摘 要 B 作为增强相和金属材料强韧相,可以改善铜合金的性能。论述了微量 B 在铜合金中的作用以及对铜合金性能的影响。研究指出,加入微量 B(0.15%)可以细化铜合金的组织,不仅可以提高其抗拉强度、伸长率,还能改善铜合金的导电性和耐腐蚀性能。

关键词 铜合金;B;细化;耐蚀性

中图分类号 TG146.1⁺1;G353.11

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.06.011

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Application of Boron in Copper Alloy

Han Junqing¹, Wu Yuying¹, Hu Jiakun², Yuan Wentao¹, Liu Xiangfa¹

(1.Key Laboratory of Liquid-solid Structural Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University; 2.Qingdao Product Quality Supervision and Testing Research Center)

Abstract: As a reinforcing phase and tough phase of metal materials, boron can improve the properties of copper alloys. The role of trace boron in copper alloys and its influence on the properties of copper alloys were expounded. The results indicate that the addition of trace boron (0.15%) can refine the structure, improving the tensile strength and elongation, and also affecting the electrical conductivity and corrosion resistance of copper alloys.

Key Words: Copper Alloy, Boron, Refinement, Corrosion Resistance

Cu 具有良好的导电和导热性能,可以和其他金属元素形成一系列性能优良的化合物,使得铜合金在保持自身优良导电性、导热性的同时,还能具有良好的强度、耐蚀性、减摩性和好的铸造性能,因此被广泛应用于电子、电力、能源、机械和冶金等领域。在能源领域,Cu 常被用作制造冷凝器和冷凝管等,在电子行业,常被用作引线框架。不同的领域对铜合金的性能要求各不相同,因此提高铜合金的物理、化学性能和力学性能等具有重要的意义。在铜合金中添加合金元素是强化合金性能常用的方法,B 具有高熔点、低密度、高硬度和高杨氏模量等^[1]特点,常被用作微量元素添加到合金中改善合金性能。研究发现,B 元素单独作为添加剂或者与其他微量元素的作用,可以改善铜合金的性能。本课题综述了微量 B 在铜合金中的作用,主要包括 B 对铜合金微观组织、导电性能以及耐腐蚀性能的影响,旨在为铜合金的应用提供参考。

1 B 对铜合金的细化作用

B 是重要的活性元素,在铜合金中的应用也越来越

广泛,有关 B 对铜合金的细化作用的研究很多。龚建森等^[2,3]研究了微量 B 添加剂对 ZHSi80-3 硅黄铜和 ZQA19-4 铝铁青铜合金金相组织和力学性能的影响,发现在 ZHSi80-3 硅黄铜合金中加入 B 后,其抗拉强度、伸长率得到提高,且合金组织由柱状晶和粗大的等轴晶变成了细小的等轴晶。在 ZQA19-4 铝铁青铜合金中添加 B 后其力学性能也得到提高。B 可与铜合金中的元素形成高熔点的化合物,这些高熔点的化合物可作为异质形核的核心,促进了形核过程的进行,从而使晶粒细化,提高合金的力学性能。

王吉会等^[4~6]研究了微量 B 对铜合金组织和性能的影响。发现加入 0.005%~0.01% (质量分数,下同)的 B 后,合金晶粒尺寸得到明显细化,提高了合金的强度、硬度等;此外,将 B 加入到 H70、HA177-2、HA177-2As 黄铜、Cu-7Al 青铜和 BFe30-1-1(B30)白铜铸锭合金中,然后将这 5 种合金热锻为板材,经过退火处理并腐蚀后观察发现,加入微量 B 的黄铜和白铜以及铝青铜的晶粒都得到明显细化。随着 B 含量增加,合金的硬度明显提高,可见,B 对铜合金强化效果较好。然而

收稿日期:2020-12-14;修改稿收到日期:2021-01-05
基金项目:山东省科技计划公益类公关项目(2019GGX102013)
第一作者简介:韩俊青,女,1998 年出生,硕士研究生,济南(250061),E-mail:1345268067@qq.com
通信作者:武玉英,女,1982 年出生,教授,济南(250061),E-mail:wuyuying@sdu.edu.cn
引用格式:韩俊青,武玉英,胡家琨,等. B 在铜合金中的应用[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(6):718-721.
HAN J Q, WU Y Y, HU J K, et al. Application of boron in copper alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(6):718-721.

B 含量过高反而会降低铜合金的性能,当 B 含量大于 0.02% 时,晶粒细化的趋势反而会减小,合金强度、硬度也不再增加。

HPb59-1 黄铜因其良好的力学性能得到广泛应用,然而该材料在铸造过程中易出现大面积的柱状晶,在后续热轧过程中开裂,微量合金元素的添加可以降低黄铜的热裂倾向^[7,8]。曾秋莲等^[9]发现在 HPh59-1 铸造黄铜中添加微量的 B 会细化晶粒,且质量分数在 0.15% 左右对细化效果最好。章爱生等^[10]研究发现,将铜硼合金加入到重熔的 HPh59-1 黄铜中,HPb59-1 黄铜中发达的柱状晶转化为均匀细小的等轴晶,且 β 相中析出的 α 相也由原来的长针片状转变成短片状,使组织分布更加均匀。这些现象都表明微量 B 对 HPb59-1 合金有着非常显著的细化变质效果。为了进一步研究 B 对组织的细化机制,章爱生等^[11]又用电解铜、纯 Zn、纯 Pb 制备了 HPb59-1 黄铜,发现在相同的 B 含量下,细化效果并不明显。在含有微量 Al 和 Fe 的黄铜中才有细化变质效果,因此认为 B 对 HPb59-1 黄铜的细化机制是 B 与黄铜中少量的 Al、Fe 元素形成高熔点的化合物,这些化合物会在 HPb59-1 黄铜的凝固过程中形成异质形核,进而细化了黄铜的铸造组织^[2,11]。倪自飞等^[12]以 HPb59-1 黄铜为原料,用电阻炉将其重熔后加入不同 B 含量的铜硼合金,浇注成试棒,以研究 B 变质处理对 HPb59-1 黄铜的组织与力学性能的影响。结果发现,随着 B 含量增加, β 相成为细等轴晶,而且 α 相板条也逐渐变短细化,当合金中的 B 含量在 0.008% ~ 0.015% 之间时,晶粒形貌发生明显变化,长板条组织消失,等轴晶数量增加,组织分布也更加均匀,比较发现 B 加入量为 0.001% 时,细化效果最好。邹军涛等^[13]研究了 B 对 Cu-Ni-Mn-Fe 合金组织、物相分布及性能的影响,发现随着合金中 B 含量增加,合金组织中的枝晶尺寸逐渐减小,主要作用机理是 B 增加了合金熔体中的异质形核核心,使单位体积的树枝晶的数量增加,从而在凝固完成后,在合金组织中形成了许多尺寸较小的树枝晶。魏建等^[14]研究了 Mg、Sr、Ti 以及 B 联合加入到铸态锰黄铜中对显微组织和力学性能的影响,由于 Ti、B 元素联合加入,可在合金中形成 TiB_2 等高熔点化合物,这些物质会在合金凝固过程中起到非均质形核作用,从而细化合金的晶粒组织。

B 的细化机理大多是微量 B 的加入增加了异质形核,从而使晶粒得到细化,在不同铜合金体系中 B 的细化机理有所不同。董旭刚等^[15]研究了不同 B 含量对 Cu-15Ni 铸造铜合金显微组织、力学性能以及断口形貌的影响。发现加入 B 后,在 Cu-15Ni 合金组织中并没有发现异质形核核心,通过电镜观察发现 B 原子聚集

在晶界处,在凝固过程中,这种聚集在晶界的 B 会与熔体反应形成高熔点硼化物,从而在晶界处产生“成分过冷”的现象。“成分过冷”将直接影响凝固界面处溶质原子的扩散、界面的生长曲率以及再次形核的发生等,从而抑制了晶粒的生长,使晶粒得到细化。

综上,B 对铜合金的作用机理为^[16]:B 在 Cu 中的固溶度很低,B 的加入使 Cu 产生很大晶格畸变,使系统自由能增加,为保持系统自由能在最低水平,B 原子只能在晶界处聚集,因此在合金铸态组织中,B 原子大部分聚集于晶界,在凝固过程产生“成分过冷”,并抑制晶粒长大。且 B 含量越高,“成分过冷”倾向就越大,枝晶间距就越小,合金组织越细。在这两种细化机理上,应注意的是,B 含量不能过高,否则会造成组织的粗化。

2 B 对铜合金导电性能的影响

B 在 Cu 中的固溶度很低,对强度有贡献但会降低导电性。洪澜等^[17]研究发现,一定量的稀土可以提高 Cu 的导电性,且在 B 的加入量不超过 0.1% 时电导率降低不显著,同时 B 有明显的细化晶粒作用,对强度也有贡献。B 和稀土的结合可以使合金综合性能得到提高。然而过量 B 会引起晶格畸变,且产生的硼化物偏聚晶界,会损害 Cu 的导电性。

LU D P 等^[18]研究发现,添加微量的 Ce 与 B,不但可以去除 Cu-Fe-P 合金中的 S、Bi、Pb 等杂质元素,同时微量的 B 可以显著提高合金的再结晶温度,使合金经冷加工和时效处理后可以获得加工硬化和时效强化相结合效果,使合金同时获得高强度和良好的导电性。

Cu-Mg 合金是最常用的接触线材料,ZHANG X G 等^[19]将 Cu-Mg-Te 合金铸锭进行热轧、冷轧、退火处理,从净化和沉淀两个方面研究了 B 和 Y 对新型高强高导(HSHC)Cu-Mg-Te 合金组织和性能的复合影响。由于 B 和 Y 的去氧净化能力,使得 Cu 更难被氧化,CuO 等杂质减少。而电导率对纯度敏感,因此在熔体净化后电导率会增加。但添加过量 B 后,硼化物的偏析反而会降低铜合金的导电性。

Cu 基复合材料因其较好的导电性能得到了广泛的应用。以 TiC 为增强相的 Cu 基复合材料兼具优良的强度和导电性^[20]。用原位反应制备的 TiC 颗粒细小,界面洁净,可以实现与 Cu 基体的良好结合。然而使用这种方法,发现 Ti 通常是残留的,会溶解到 Cu 基体中,引起周围晶格的畸变,使电子散射,从而严重影响材料的导电性。当熔体中存在 Ti 时,B 和 Ti 反应生成 TiB_2 , TiB_2 也是一种很好的复合增强相^[20~22]。DING H M 等^[23]研究发现,B 的加入可以使 Cu-Ti-C

中增强相颗粒分布更加均匀,此外熔体中残留的钛会和B反应生成 TiB_2 ,可以显著提高复合材料的硬度和电导率。SOBHANI M等^[24]也得出了类似的结论。

铜铬合金作为电气材料,因其力学性能和高电导率的完美结合而得到广泛的应用。ZHANG P C等^[25]研究发现,在Cu-Cr基复合材料中加入 TiB_2 降低了Cr颗粒在基体中的偏析程度,抑制了Cr颗粒在高时效温度下的粗化。然而与TiC为增强相的Cu基复合材料不同的是,所研究的铜铬基复合材料的电导率低于铜铬合金,这是由于 TiB_2 颗粒的电阻率本身较高,额外添加的 TiB_2 颗粒会引起界面散射增加。

3 B对Cu合金耐腐蚀性能的影响

B可以影响铜合金的耐腐蚀性能,其中B对铜合金耐腐蚀性能的改善可用铝黄铜腐蚀前后的正电子寿命谱表进行解释^[26],即B可以填充到晶界和双空位处,阻碍Zn的溶解通道,减缓Zn的选择性溶解,从而抑制铝黄铜的腐蚀。根据这种理论,许多学者研究了B对铜合金耐腐蚀性能的影响。

罗明^[27]研究了微量B对HSn70-1黄铜冷凝管耐腐蚀性能的影响及其作用机理,发现在HSn70-1中添加适量B可显著提高HSn70-1冷凝管的耐腐蚀性。对腐蚀产物进行分析,发现在黄铜表面形成了较致密的 Cu_2O 膜,B的加入改变了 Cu_2O 膜的缺陷结构,使 Cu_2O 膜更加均匀致密,这种Cu膜可以有效阻止Zn的流失;与此同时,由于固溶B的填空位运动,在金属保护膜界面处可能产生富B层,即使 Cu_2O 膜遭破坏,Zn的溶解也会因富B层的存在而减缓。

Cu-Fe-P合金因具有高强度、高导电性、高耐热性而广泛用于电子、机械和冶金行业^[28]。LU D P等^[18]发现通过添加0.02%的B和0.05%的Ce可以提高Cu-0.22Fe-0.06P变形铜合金的抗拉强度和电导率。ZOU J等^[29]通过盐雾测试和电化学测试研究了B对Cu-0.22Fe-0.06P变形铜合金耐蚀性的影响。发现B的添加细化了晶粒,使晶界增多,由于晶界和晶粒的电势不同,发生腐蚀反应时,晶粒和晶界形成化学微电池。阴极是低能晶粒,阳极是高能晶粒边界。晶粒细化使合金中晶界的比例增加。晶界越多,化学微孔越多。因此,B的加入会使Cu-0.22Fe-0.06P合金的耐腐蚀性降低^[30],这种结果与B在HSn70-1变形铜合金中可以提高耐腐蚀性能的结果明显相同,说明在不同铜合金体系中,B对耐腐蚀性的影响机制不同。在不影响其他性能的前提下,如何提高Cu-Fe-P这类合金的耐腐蚀性能还有待进一步研究。

B与其他元素的复合添加对铜合金耐腐蚀性的改善效果比B的单独作用更好。王吉会等^[4,6,31]研究了B、As的复合添加对HA177-2铝黄铜的组织 and 腐蚀性能的影响。发现加入B的铝黄铜的耐蚀性大大提高,尤其是抗选择性腐蚀的能力,且B、As元素的联合加入几乎能完全抑制脱Zn腐蚀,然而B含量过高时,会以硼化物的形式析出,由于硼化物在腐蚀过程中充当阴极相,会加速腐蚀,使合金耐腐蚀性能降低。同样在Cu-30Ni变形铜合金中,发现在加入少量B后,提高了合金在海水中的耐蚀性能。黄政权^[32]研究了B、Ce复合添加对HSn70-1黄铜铸态和加工态的影响。发现B、Ce通过改变黄铜基体组织以及影响Zn原子的溶解而改变锡黄铜的耐蚀性能。加B抑制脱Zn腐蚀的机理是B原子很容易填补在脱锌后的空位,从而堵塞了Zn原子继续向外扩散的通道,降低了Zn溶解的速度。根据结果比较分析,仅加稀土Ce不能完全抑制Zn,在添加适量Ce的基础上,添加适量B后,Ce与B会产生良好的协同作用,能更好地减少Zn的溶解,从而提高黄铜的耐蚀性能。邓楚平等^[33]研究了微量的As、B和稀土Ce对黄铜冷凝管腐蚀特性的影响。单独加入微量的As、B和稀土Ce能抑制HSn70-1黄Cu冷凝管的脱Zn腐蚀,而且As、B和稀土Ce的联合加入能更有效地协同抑制HSn70-1黄铜冷凝管的脱Zn腐蚀。综上,说明B与其他元素的良好结合能更好地抑制黄铜管的脱Zn腐蚀。

4 结 论

(1)微量B可以细化铜合金的组织,细化的机理主要有两个方面,一是B和熔体中的一些元素形成高熔点的化合物,这些物质在合金结晶的过程中充当了结晶晶核,从而细化了合金的晶粒;二是B原子在晶界处聚集,产生“成分过冷”,限制晶粒长大。

(2)B是通过去除铜合金中的杂质,改善铜合金的导电性能,而在有些铜合金中是通过与其他元素的联合作用(降低其他元素对铜合金导电性的损害)而影响铜合金的导电性。

(3)B单独作用或者与As、Ce等元素的联合作用可以改善黄铜合金的耐腐蚀性,但是在Cu-Fe-P这类合金中,由于增加了晶界,反而降低了铜合金的耐腐蚀性,在不影响其他性能的前提下,如何提高这类合金的耐腐蚀性能还有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] XU T T, ZHENG J G, NICHOLLS A, et al. Crystalline boron nanoribbons: Synthesis and characterization[J]. Nano Letters, 2004, 4(5): 963-968.

- [2] 龚建森,史德华,胡城立,等. 铸造铜合金中变质元素作用的研究[J]. 湖南大学学报, 1985(4): 59-69.
- [3] 龚建森,胡城立,齐龙浩,等. 微量硼添加剂对铸造铜合金相组织和力学性能的影响[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 1984(3): 95-107.
- [4] 王吉会,姜晓霞,李诗卓. 硼对铜合金组织和性能的影响[J]. 材料研究学报, 1997(4): 381-386.
- [5] 王吉会. 微量硼对 70Cu-30Ni 合金组织和性能的影响[J]. 金属学报, 1995, 31(6): 266-271.
- [6] 王吉会,姜晓霞,李诗卓. 加硼 HAl77-2 铝黄铜的组织与力学性能[J]. 金属学报, 1995(7): 315-319.
- [7] 魏绪钧,徐秀芝,冯法伦. 稀土对 HPb59-1 铅黄铜相组织及性能的影响[J]. 稀土, 1992(4): 56-59.
- [8] YANO T, LING X, HIGASHIDA K, et al. Improvement of formability of leaded α brass during hot working[J]. Materials Science and Technology, 1999, 15: 67-72.
- [9] 曾秋莲,章爱生,魏秀琴,等. 微量稀土和硼在铜及其合金中的作用[J]. 特种铸造及有色合金, 2002(3): 55-57.
- [10] 章爱生,徐鹏,严明明,等. 微量硼在 HPb59-1 黄铜中的细化变质作用[J]. 热加工工艺, 2005(7): 22-23, 25.
- [11] 章爱生,严明明,曾秋莲. 稀土硼在 HPb59-1 黄铜中的细化变质效果[J]. 铸造, 2005(10): 79-82.
- [12] 倪自飞,程巨强,刘志学. B 变质对 HPb59-1 黄铜组织细化的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2007, 27(1): 70-72.
- [13] 邹军涛,赵建平,王献辉,等. 微量硼添加对 CuNiMnFe 合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013(4): 1 005-1 011.
- [14] 魏建,许晓静,陈树东,等. 含镁、锑、钛和硼铸态锰黄铜的组织与性能[J]. 铸造, 2013, 62(10): 1 007-1 010.
- [15] 董旭刚,金青林,林波,等. 微量硼对 Cu-15Ni 合金显微组织与力学性能的影响[J]. 铸造, 2010, 59(5): 502-505.
- [16] 董旭刚. 硼和稀土对 B15 白铜合金组织及性能的影响[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.
- [17] 洪澜,隋智通. 铜中微量稀土和硼对电阻率和拉伸强度的影响[J]. 稀土, 1992(6): 21-23, 9.
- [18] LU D P, WANG J, LU L, et al. Effect of boron and cerium on microstructures and properties of Cu-Fe-P alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2006(5): 602-606.
- [19] ZHANG X G, HAN J N, CHEN L, et al. Effects of B and Y additions on the microstructure and properties of Cu-Mg-Te alloys[J]. Journal of Materials Research, 2013, 28(19): 2 747-2 752.
- [20] GUO M X, SHEN K, WANG M P. Relationship between microstructure, properties and reaction conditions for Cu-TiB₂ alloys prepared by in situ reaction[J]. Acta Materialia, 2009, 57(15): 4 568-4 579.
- [21] ZIEMNICKA S M. The Cu matrix cermets remarkably strengthened by TiB₂ "in situ" synthesized via self-propagating high temperature synthesis[J]. Materials & Design, 2014, 53: 758-765.
- [22] YU Z, ZHU H G, HUANG J W, et al. Processing and characterization of in-situ ultrafine TiB₂-Cu composites from Ti-B-Cu system[J]. Powder Technology, 2017, 320: 66-72.
- [23] DING H M, LIU Q, WANG X L, et al. Effects of boron addition on the microstructure and properties of in situ synthesis TiC reinforced Cu-Ti-C composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 766: 66-73.
- [24] SOBHANI M, MIRHABIBI A, ARABI H, et al. Effects of in situ formation of TiB₂ particles on age hardening behavior of Cu-1Ti-1TiB₂[J]. Materials Science and Engineering, 2013, A577: 16-22.
- [25] ZHANG P C, JIE J C, LI H, et al. Microstructure and properties of TiB₂ particles reinforced Cu-Cr matrix composite[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(9): 3 320-3 328.
- [26] 王吉会,姜晓霞. 硼抑制铝黄铜脱锌机理的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996(2): 87-93.
- [27] 罗明. 加硼 HSn70-1B 黄铜冷凝管的研制[J]. 湖南冶金, 1998(1): 22-27.
- [28] FERNEE H, NAIRN J, ATRENS A. Precipitation hardening of Cu-Fe-Cr alloys part I: Mechanical and electrical properties[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(11): 2 711-2 719.
- [29] ZOU J, LU L, LU D P, et al. Effect of boron and cerium on corrosion resistance of Cu-Fe-P alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2016, 25(3): 1 062-1 067.
- [30] SAUD S, HAMZAH E, ABUBAKAR T, et al. Influence of silver nanoparticles addition on the phase transformation, mechanical properties and corrosion behaviour of Cu-Al-Ni shape memory alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 612: 471-478.
- [31] 王吉会,姜晓霞,李诗卓. 硼对 HAl77-2 铝黄铜组织和腐蚀性能的影响[J]. 材料研究学报, 1996(6): 597-602.
- [32] 黄政权. 铈和硼对 HSn70-1 合金耐蚀性能影响的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2005.
- [33] 邓楚平,黄伯云,苏玉长,等. 微量的硼、铈和稀土 Ce 对黄铜冷凝管耐蚀行为的影响[J]. 湖南电力, 2007(4): 9-12.

(编辑:刘晨辉)

《特种铸造及有色合金》征稿启事

《特种铸造及有色合金》杂志,是中国科学技术协会主管,中国机械工程学会铸造分会和武汉机械工艺研究所共同主办的全国性科技期刊,是对国内外公开发行的中文核心期刊,中国科技论文统计与分析用刊,SA、CA、MA、AJ、Scopus,等国内外权威数据库及检索系统收录期刊,并获得全国优秀科技期刊一等奖、国家期刊奖、新中国 60 年有影响力的期刊、湖北十大有影响力的自然学术期刊等称号。

本刊面向国内外广大科技工作者征稿,征稿内容包括:各种(黑色和有色合金)特种铸造方法、各种有色合金及复合材料的成形理论、工艺、设备、材料、测试与控制、计算机应用等方面的科技成果、生产技术和现场经验,此外还包括各相关学科和交叉学科,如挤压铸造(液态模锻)、半固态加工、新能源材料、电子封装、高熵合金、非晶合金(金属玻璃)、焊合、粉末冶金、合金化、热处理、表面处理等方面的学术和技术研究等。

《特种铸造及有色合金》杂志社

地址:武汉市江岸区江大路 26 号

邮编:430019

电话:027-85358206,85486024

传真:027-85358127

投稿网址:www.special-cast.com

邮箱:tzzz@special-cast.com

