

大变形 Cu-Fe 原位复合材料研究

Study of a Heavily Deformation Processed Cu-Fe
In Situ Composites

崔 兰¹, 季小娜¹, 陈小平¹, 丁 丽², 薛 涛¹, 张长亮¹

(1 天津大学分析中心, 天津 300072;

2 中国电子科技集团公司第四十六研究所, 天津 300072)

CUI Lan¹, JI Xiao-na¹, CHEN Xiao-ping, DING Li², XUE Tao¹, ZHANG Chang-liang¹

(1 Analysis Center of Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2 The 46th Research Institute of Scientific and Technological Group Company
of Chinese Electron, Tianjin 300072, China)

摘要: 研究了 Cu-1Fe (质量分数/%) 合金经形变热处理后的组织与性能。结果表明, 采用合适的中间热处理工艺, 可以明显地提高 Cu-Fe 合金的强度及导电性, 使之具有高强度与高导电性的良好结合。

关键词: Cu-Fe 合金; 中间热处理; 高强度; 高导电性

中图分类号: TG146.3+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2005)03-0026-04

Abstract: The microstructures and properties of the Cu-1%Fe (mass fraction) alloy processed by using thermomechanical processing were studied. The results indicated that the strength and conductivity could be improved by appropriate combination of deformation and heat treatment.

Key words: Cu-Fe alloy; intermediate heat treatment; high strength; high conductivity

形变铜基原位复合材料最早出现于 20 世纪 70 年代末^[1], 由于基体材料的良好导电性和第二金属相的异常强化作用, 因而同时具有高强度和高导电性。许多工作集中于研究 Cu-Nb^[2], Cu-Al^[3], Cu-Cr^[4] 等合金。但这些合金的原材料价格昂贵, 制备工艺复杂, 致使成本很高, 影响了应用前景。与上述合金系相比, Cu-Fe 合金成本最低, 且有关这方面的报道较少, 故研究 Cu-Fe 系具有重要意义。但从 Cu-Fe 状态图可知, 高温时铁在铜中有较高的溶解度, 冷却时不能充分析出, 固溶的铁原子会对铜基体导电性产生有害影响^[5]。因此, 对这类复合材料研究主要是提高其电导率。

为了获得高强度高导电 Cu-Fe 原位复合材料, 本工作采用了热机械加工方法, 即形变与热处理交替进行, 以期优化其强度和电导率的结合。

1 实验

以高纯无氧铜(99.98%, 质量分数, 下同)块和化学纯铁(99.99%)粉为原料, 放入石墨坩埚, 感应熔化, 炉温为(1150±10)℃, 为了防止氧化, 坩埚表面覆盖木炭, 经过熔化搅拌, 磷铜脱氧, 连铸成直径 7.0mm 的长杆。室温拉拔合金杆, 其拉拔工艺流程见表 1。其

中 A、B、C、D 四组的 IH 参数采用 $T=350^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{h}$ 。形变量用对数表示, $\eta=A_0/A_f$ 其中 A_0 是变形前的原始截面积, A_f 是终了截面积。样品热处理在氮气保护炉中进行。

表 1 实验工艺及其具体流程

Table 1 Experimental processes

Technics	Idiographic course, d/mm					
a	6.0	2.6	1.0			
b	6.0	2.6(IH, 250℃, 1 h)	1.0			
c	6.0	2.6(IH, 350℃, 1 h)	1.0			
d	6.0	2.6(IH, 450℃, 1 h)	1.0			
e	6.0	2.6(IH, 550℃, 1 h)	1.0			
A	6.0	2.6	...	0.1		
B	6.0	2.6(IH)	...	0.1		
C	6.0	2.6(IH)	1.0(IH)	...	0.1	
D	6.0	2.6(IH)	1.0(IH)	0.5(IH)	...	0.1

用氯化铁盐酸水溶液腐蚀样品, 采用 Neophot21 光学显微镜和 PHILIPS XL-30ESEM 环境扫描电子显微镜进行组织分析。

用 RIGAKU D/max 500V/PC 自动 X 射线衍射

仪测试 Cu-Fe 合金铸态组织的相结构及中间热处理前后晶格常数的变化。

分别用 CSS-1101 电子万能试验机(检验依据为 GB10573-89)和 7081 数字电压表(检验依据为 GB3248-82)测试试样的力学性能和电阻率 ρ 。纯铜的标准电导率为 100%, 对应的电阻率 ρ 为 $1.7241 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (国际标准退火铜), 试样的电导率为 $\% \text{ IACS} = 1.7241/\rho$ 。

2 结果及讨论

2.1 显微组织

由于连铸、冷却速度较快铸杆形成的晶粒较模铸的细小, 用自动 X 射线衍射仪对 Cu-Fe 原始合金进行

相结构分析, 结果表明, 室温下得到的铸态组织为单相的 $\alpha(\text{Cu})(\text{Fe})$ 固溶体和未溶入的 Fe 微粒, Fe 微粒在光镜下为黑色质点, 结晶时先析出的固溶体含高熔点的 Fe 量较多, 并以树枝状的形式存在, 如图 1a 所示。

图 1b, c, d 是合金按照流程 D 经不同程度线拉变形后纵截面的 SEM 照片。与图 1a 比较可见, 当变形量为 $\eta = 1.66$ 时, 树枝晶由原来无序分布逐渐转为沿线拉方向分布, 部分树枝晶已经变形, 如图 1b 所示; 随变形量增加, 树枝晶变形程度增加, 同时试样沿拉拔方向形成纤维状组织, 线材直径越细, 纤维组织越细, 如图 1c 所示; 由图 1d 可知, 在外力作用下变形纤维拉长并最终被剪切成许多类似小晶体的小块, 纤维越细, 剪切形成的晶粒越细小。图 2 所示是 Cu-Fe 合金按照

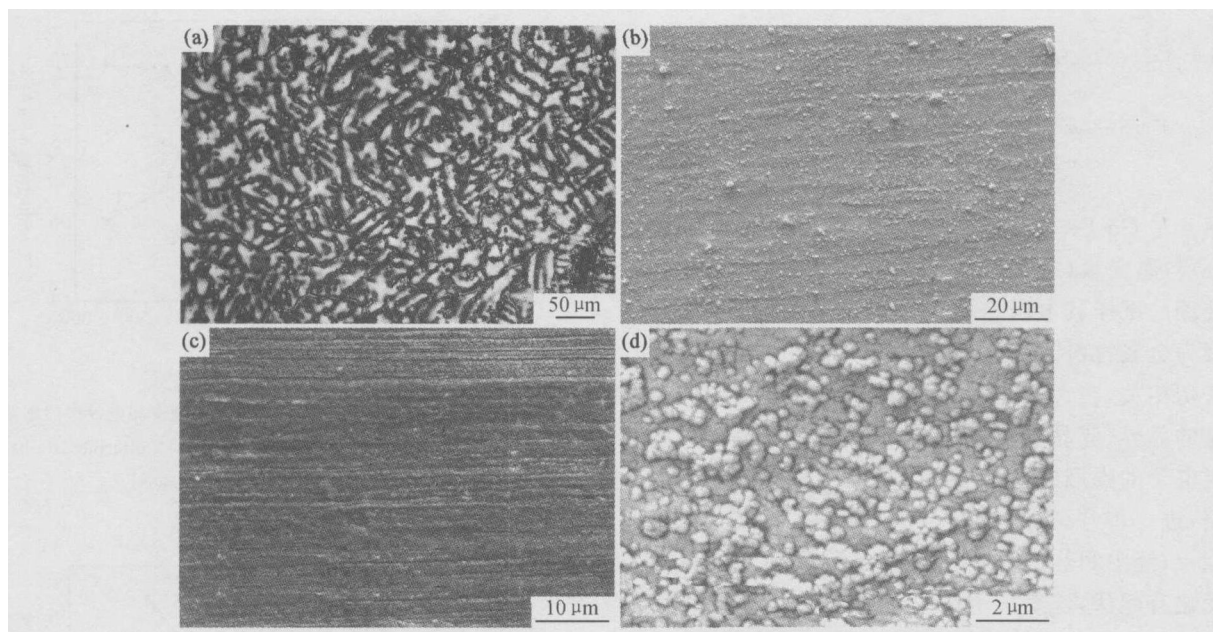


图 1 按照流程 D 经不同形变量冷拉试样纵截面显微组织

(a) $\eta = 0$; (b) $\eta = 1.66$; (c) $\eta = 4.95$; (d) $\eta = 8.17$

Fig. 1 Microstructure of longitudinal section at different strain (process D)

(a) $\eta = 0$; (b) $\eta = 1.66$; (c) $\eta = 4.95$; (d) $\eta = 8.17$

流程 D 变形 $\eta = 8.17$ 试样横截面的 SEM 微观组织, 纤维呈凸起的胞块状。

2.2 形变态 Cu-Fe 合金的性能

图 3 是 Cu-Fe 合金分别经流程 A 和 D 变形后极限抗拉强度 (σ_b) 与形变量 (η) 的关系曲线。从中可见, 未经中间热处理的试样其极限抗拉强度随形变量增加而单调增加, 这是因为大形变量冷拉伸后 Cu-Fe 合金已转变为纤维增强复合材料, 其强度主要由形成的纤维状组织的间距^[6,7]决定, 而随着拉伸的进行, 线材的横截面逐渐缩小, 纤维状组织也逐渐变得细密, 从而使材料的强度上升; 经中间热处理的试样其极限抗拉强度随形变量增加变化有起伏, 即开始变形时, 随形变量

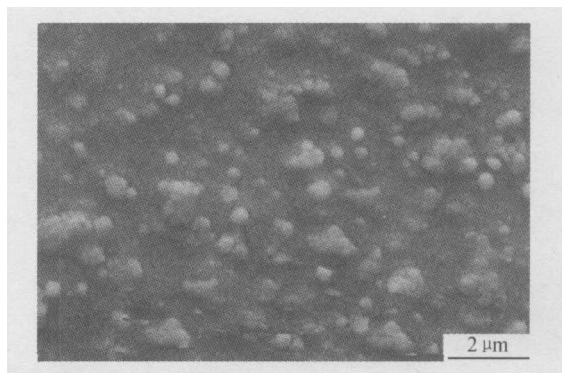


图 2 经流程 D 冷拉试样在 $\eta = 8.17$ 横截面 SEM 显微组织

Fig. 2 SEM microstructure of vertical section at $\eta = 8.17$ (process D)

的增加而增高, 经中间热处理后材料强度降低, 这是由于中间热处理导致变形组织发生了回复和部分再结晶的缘故。但之后, 材料强度快速地提高, 这是因为在中间热处理过程中变形纤维发生破裂或球化, 并在随后的形变中发展成为更细更小的变形纤维。

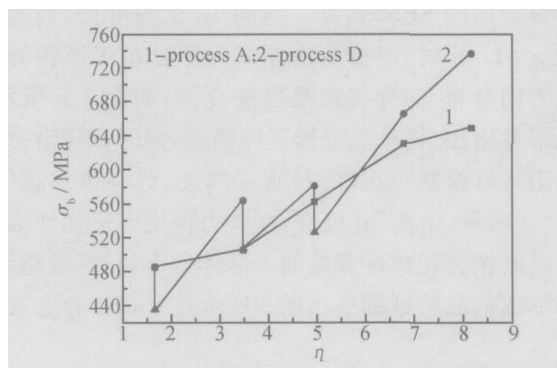


图3 Cu-Fe 合金分别经流程 A 和 D 变形后极限抗拉强度 (σ_b) 与变形量(η)的关系曲线

Fig. 3 Curves of ultimate tensile strength of Cu-Fe vs deformation strain

图4是 Cu-Fe 合金分别经流程 A 和 D 变形后电阻率(ρ)与形变量(η)的关系曲线。从中可见, 未经中间热处理的试样其电阻率随形变量增加而单调增加, 这是因为金属材料的电导率与其内部电流载体的组织结构密切相关, 在大形变量的冷加工后, 材料内部产生了大量的晶界、亚晶界及位错, 它们不仅造成晶格畸变带来对电子的强烈散射, 还细化、分割了较为完整的电流通道, 进一步升高了电阻, 且形变量越大这种效果就越强烈^[3]; 经中间热处理的试样其电阻率随形变量的增加变化有起伏, 这是由于在中间热处理过程中, 杂质及合金元素从基体中析出导致材料的电阻率下降, 之后随形变量增加电阻率又单调增加。

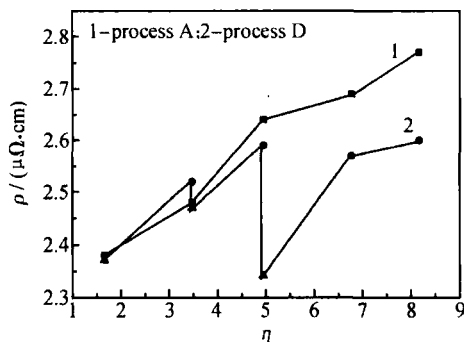


图4 Cu-Fe 合金分别经流程 A 和 D 变形后电阻率(ρ)与形变量(η)的关系曲线

Fig. 4 Curves of electrical resistivity of Cu-Fe vs deformation strain

2.3 中间热处理对合金性能的影响

从图3及图4可见, 经中间热处理后(曲线2), 材料的强度及电导率均有很大提高。这说明采用中间热处理可改善材料的综合性能。但应注意, 中间热处理温度必须控制在一定的温度范围, 才能起到效果。图5示出了在经过 $\eta=1.66$ 形变, 中间热处理温度对随后变形量 $\eta=3.48$ 时的 Cu-Fe 合金的强度与电导率的影响。由图可见, 抗拉强度随中间热处理温度的升高而升高, 在 350°C 达到峰值, 而在 450°C 以上热处理 1h, 强度反而下降; 电导率则随中间热处理温度的升高而升高。本研究还研究了中间热处理次数对材料性能的影响, 由图6可知, 在本实验范围内, 材料的强度及电导率均随中间热处理次数的增加而增高。

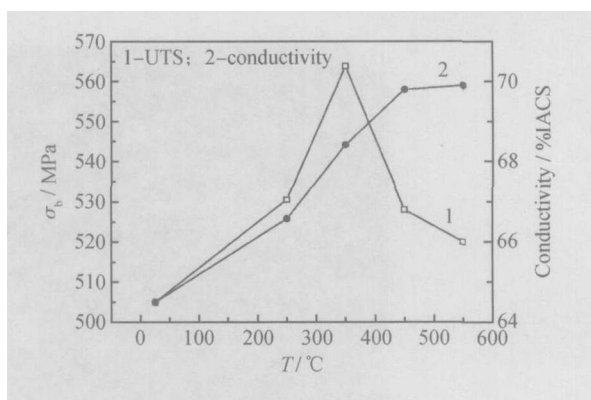


图5 不同中间热处理温度对极限抗拉强度和电导率的影响

Fig. 5 Influence of different temperature of intermediate heat treatment on strength and conductivity

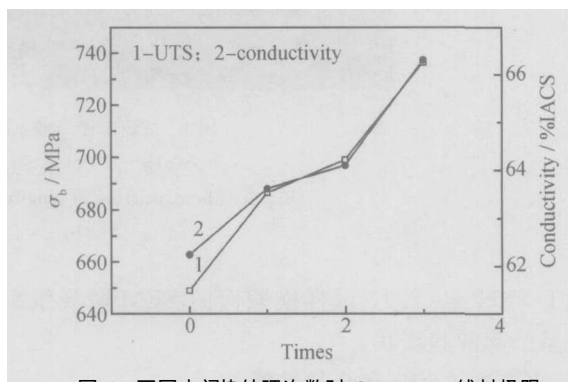


图6 不同中间热处理次数对 $d0.101\text{mm}$ 线材极限抗拉强度和电导率的影响

Fig. 6 Influence of different times of intermediate heat treatment on strength and conductivity of wire ($d0.101\text{mm}$)

作 X 射线衍射分析, 大变形 ($\eta=3.48$) 时, 铜基体的晶格常数 $a=0.361520\text{nm}$; 经 350°C 热处理 1h 后, 晶格常数 $a=0.361489\text{nm}$ 。铜基体晶格常数降低表明铜基体中有铁沉淀出来。在 250°C 和 350°C 热处理

1h, Cu-Fe 原位纤维复合材料发生回复, 在回复过程中, 材料的纤维结构没有发生很大变化, 但纤维结构内部缺陷减少, 尤其是空位减少; 另一方面, 在热处理的过程中, 纤维状铁沉淀出来, 净化了基体, 这为后续加工材料的导电率的提高提供了前提。纤维状铁的沉淀, 对提高强度贡献很大, 主要体现在两个方面: 其一, 在中间热处理后变形初期, 铁沉淀阻止位错的运动, 使位错增殖, 使 Cu-Fe 原位纤维复合材料显微结构内部保持高位错密度, 造成材料强度提高; 其二, 在变形量较大时, Cu-Fe 原位纤维复合材料显微结构呈无位错状态, 铁沉淀形成细小的纤维, 具有高的界面面积, 使材料的强度提高。在 450℃ 以上热处理 1h, 材料的强度下降, 因为此时材料已发生充分再结晶, 材料的显微组织已失去原来的纤维结构。

3 结论

(1) Cu-Fe 合金经室温变形后, 铁相由铸态的树枝状变成纤维状组织, 且其厚度随形变量增加而减小。

(2) 随形变量增加, 材料极限抗拉强度及电阻率均增加, 经中间热处理二者都降低, 在随后的形变中它们又随形变量的增大而增高。

(3) 采用合适的中间热处理工艺, 可以明显地提高 Cu-Fe 合金的强度及导电性, 使之具有高强度与高导电性的良好结合。

参考文献

- [1] HONG S I, HILL M A, KIM H S. Strength and ductility of heavily drawn bundled Cu-Nb filamentary microcomposite wires with various Nb contents[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(10): 2457-2462.
- [2] SPILZIG W A. Strength and electrical conductivity of a deformation-processed Cu-5% Nb composite[J]. Metal Trans A, 1993, 24: 7-14.
- [3] 王英民, 毛大立. 形变纤维增强高强度高电导率的 Cu-Ag 合金[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(4): 295-298.
- [4] ZHANG D L. Effect of the amount of cold working and aging on the ductility of a Cu-15% Cr-0.2% Ti in situ composite[J]. Materials Science and Engineering, 1999, 266 A: 99-108.
- [5] BOLTAX A. Precipitation processes in copper-rich copper alloys[J]. Trans Met Soc AIME, 1960, 218: 812-821.
- [6] BENGHALEM A, MIRREIS D G. Microstructure and strength of wire drawn Cu-Ag filamentary composites[J]. Acta Mater, 1997, 45(1): 397-406.
- [7] GAYATHRI RAO, JAMES M HOWE, PAUL WYNBLATT. Analysis of interfacial structure of a twinned variant of Ag precipitate in Cu-Ag alloys[J]. Scripta Metallurgica Materialia, 1994, 30(6): 731-736.

收稿日期: 2004-09-23; 修订日期: 2004-12-20

作者简介: 崔兰(1962-), 女, 副教授, 博士研究生, 主要从事透射电子显微镜测试工作, 联系地址: 天津大学分析中心(300072)。

(上接第 5 页)

3 结论

(1) 利用多弧离子镀钼的方法在 45 钢基体上制备了厚约 3μm 的单质金属钼层, 镀钼层与基体结合紧密。

(2) 镀钼层具有良好的耐磨性和优异的抗擦伤性能。

(3) 镀钼层的失效破坏以剥落为主。

参考文献

- [1] MENUIER F, MACHET J. Experimental and theoretical studies of growth mechanisms of hard wear resistant carbon-based films on three-dimensional substrates[J]. Diamond and Related Materials, 1997, 6(8): 970-974.
- [2] TAKI Y, TAJIMA N, TAKAI O. Effects of deposition pressure on structure and hardness of amorphous carbon nitride films synthesized by shielded arc ion plating[J]. Thin Solid Films, 1998, 334(1-2): 165-172.
- [3] 盛选禹, 雒建斌, 温诗铸. MoS₂ 超细粉制备耐磨涂层及其性能[J]. 润滑与密封, 2000, (6): 33-35.
- [4] 郭会清. 刷镀 Ni-SiC-WG-MoS₂ 复合镀层性能的研究[J]. 郑州轻

工业学院学报(自然科学版), 1997, 12(1): 40-44.

- [5] RIGATO V, MAGGIONI G, BOSCARINO D, et al. A study of the structural and mechanical properties of Ti-MoS₂ coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119(9): 176-183.
- [6] FOX V C, RENEVIER N, TEER DG, et al. The structure of tribologically improved MoS₂-metal composite coatings and their industrial applications[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119(9): 492-497.
- [7] 王海斗, 庄大明, 王昆林, 等. 钢表面钼沉积及渗硫复合改性层的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(3): 188-191.
- [8] 刘家浚. 材料磨损原理及其耐磨性[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993. 35.

基金项目: 自然科学基金重点项目(50235030), “863”项目(2003AA331130)

收稿日期: 2004-01-12; 修订日期: 2004-09-20

作者简介: 王海斗(1969-), 男, 工学博士, 副教授, 从事微纳米固体润滑薄膜及装备再制造工程研究, 联系地址: 装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室(100072)。