

机械合金化制备 Cu-Fe 过饱和固溶体及其时效分解

Aging Treatment of Cu-Fe Supersaturated Solid Solution Prepared by Mechanical Alloying

帅歌旺, 方 平, 郭正华, 卢百平

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

SHUAI Ge-wang, FANG Ping, GUO Zheng-hua, LU Bai-ping

(School of Materials and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

摘要: 采用机械合金化工艺制备 Cu-xFe($x=1, 2, 4$, 质量分数/%) 过饱和固溶体, 研究时效对其硬度和导电性能的影响。X-ray 衍射分析结果表明: 机械合金化显著提高了 Fe 在 Cu 中的固溶度, Cu-4Fe 复合粉未经 32h 球磨, Fe 完全固溶于 Cu 基体中, 此时 Cu 晶粒尺寸为 20nm, 点阵常数降低到 0.3621nm。硬度和导电率测试结果表明: 时效处理能促进过饱和固溶体发生分解, Cu-4Fe 过饱和固溶体冷压成型压坯在 400℃保温 8h 后显微硬度 HV 由时效前的 175 降低到 96, 电导率由 35% IACS(国际退火铜标准) 提高到 60% IACS。
关键词: 机械合金化; 过饱和固溶体; 时效; 硬度; 电导率
中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)12-0051-04

Abstract: The effect of aging treatment on hardness and electrical conductivity of Cu-xFe($x=1, 2, 4$, mass fraction/%) supersaturated solid solutions prepared by mechanical alloying was investigated. The X-ray results showed that the solubility of Fe in Cu increased due to the internal strain and microstructural refinement caused by ball milling. The solubility of Fe in Cu can be extended to 4% after 32h ball milling. Meanwhile, the copper grain size and lattice parameter decreased to 20nm and 0.3621nm respectively. The aging treatment can promote the decomposition of the supersaturated solid solution which decreased the hardness and improve the electrical conductivity. The microhardness of the cold press formed Cu-4Fe alloy powders decreased from 175 to 96, and the electrical conductivity increased from 35% IACS(International Annealed Copper Standard) to 60% IACS.
Key words: mechanical alloying; supersaturated solid solution; aging treatment; hardness; electrical conductivity

机械合金化(MA, Mechanical Alloying)作为一种非平衡态下的粉末固态合金化方法, 目前已成为制备平衡相、非平衡相和复合材料等各种先进材料的有力工具^[1-4]。1985 年 Schwarz 等^[5]在研究 Ni-Ti 合金系的非晶制备过程中首先发现机械合金化能够大幅提高 Ni 在 Ti 中的极限固溶度。随后在众多采用机械合金化工艺制备的合金体系中都观察到固溶度扩展现象^[6-11]。与快速凝固等其他非平衡技术相比, 机械合金化在制备非饱和固溶体方面具有许多优点, 如: 合金化过程在室温下进行, 不需考虑合金元素物化性能的差异, 适用范围广; 能够获得较大程度的固溶度扩展; 成本较低等。以往机械合金化诱导固溶度扩展方面的研究多限于对合成机理的研究, 对合金粉末的时效分解过程及其对合金性能影响的相关报道较少。本研究

采用 MA 方法制备了 Cu-Fe 过饱和固溶体, 研究探讨了时效对合金粉末硬度和导电性能的影响及其机制。

1 实验方法

1.1 材料制备

以电解铜粉(纯度大于 99.9%, 粒径约 100μm)和还原铁粉(纯度大于 99.7%, 粒径约 30μm)为原料, 按 Cu-xFe($x=1, 2, 4$, 质量分数/%) 配比在行星式球磨机中球磨, 磨筒、磨球材质均为不锈钢, 磨球直径 ϕ 为 6mm, 球料比为 10:1, 球磨机转速 300r/min, 球磨时间取 8, 16, 24, 32, 40, 48h, 用乙醇作为过程控制剂, 球磨罐预抽真空。

将球磨 48h 后的合金粉末在自制钢模内冷压成

型,压坯直径为 15mm,高度为 5mm,压制压力为 600MPa。随后将压坯放入箱式炉内进行 400℃时效处理,保温时间分别为 0.5, 1, 2, 4, 8h。为防止试样氧化,采用石墨粉覆盖。

1.2 测试方法

用 Bruker D8 Focus X 射线衍射仪对试样进行物相分析、晶粒尺寸、显微应变和点阵常数测量。为保证结果的准确性,衍射数据经过 RIETVELD 精修。考虑到微观应变和晶粒尺寸减小对衍射峰均存在宽化效应,采用 Williamson-Hall 法计算粉末晶粒尺寸和微观应变,该方法可以将两种因素对衍射峰宽化的影响区分开来,其基本公式如下^[12]:

$$\beta \cos \theta / \lambda = \frac{k}{D} + 2\varepsilon \sin \theta / \lambda \quad (1)$$

式中: β 为扣除仪器加宽后的衍射峰积分宽度; θ 为衍射角; k 为谢乐常数,通常取 1; λ 为 X 射线波长; D 为晶粒尺寸; ε 为试样内部微观应变。以 $\sin \theta / \lambda$ 为横坐标, $\beta \cos \theta / \lambda$ 为纵坐标作图,用最小二乘法作直线拟合,直线的斜率为微观应变的两倍,直线在纵坐标上的截距即为晶粒尺寸的倒数。

粒度测试在欧美克 LS603 激光粒度仪上进行,采用排水法测量压坯密度并换算成孔隙率;硬度测试在 HXS-1000AK 显微硬度计上进行,载荷为 200g,每个试样随机取 10 个点重复测量取平均值,测量标准偏差不大于 5;用 7501 涡流电导仪测量压坯电导率。

2 结果与讨论

2.1 X-ray 结果分析

图 1 是 Cu-4Fe 混合粉末经不同时间球磨后 Cu(111) 面衍射峰的变化情况。可以看出,随球磨时间延长衍射峰强度显著降低,宽化现象明显,峰值角向小角度偏移,同时, α -Fe(110) 晶面衍射峰逐渐消失,球磨 24h 后已观察不到 α -Fe 衍射峰的存在。其他 Cu-xFe ($x = 1, 2$) 合金粉末衍射谱随球磨时间延长也具有相似的变化。

图 1 中衍射峰的矮化和宽化是由晶粒细化和晶格发生严重畸变导致的。图 2, 3 分别给出了采用 Williamson-Hall 法计算出的颗粒内部微观应变与 Cu 晶粒尺寸随球磨时间的变化。从图 2 可以看出,随机械合金化过程的进行,合金粉末由于受到高速磨球的持续撞击,颗粒内部微观应变不断累积,当增大到一定程度后开始趋于稳定。由图 3 可知, Cu 晶粒尺寸随球磨时间延长初始急剧减小,细化到约 20nm 后不再发生明显变化。结合图 2,发现晶粒尺寸随微观应变的增大

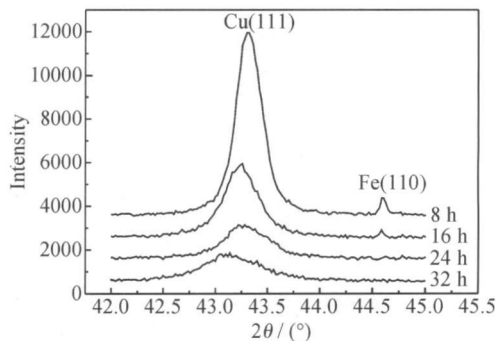


图 1 球磨时间对 Cu-4Fe 复合粉末 Cu(111) 面衍射峰强度的影响

Fig. 1 XRD patterns of Cu(111) plane for Cu-4Fe powders mechanical alloyed for different time

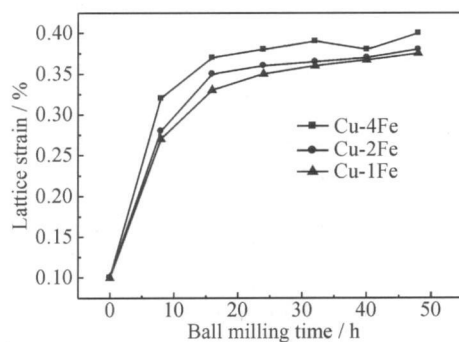


图 2 Cu 基体微观应变随球磨时间的变化

Fig. 2 Lattice strain of copper matrix versus ball milling time

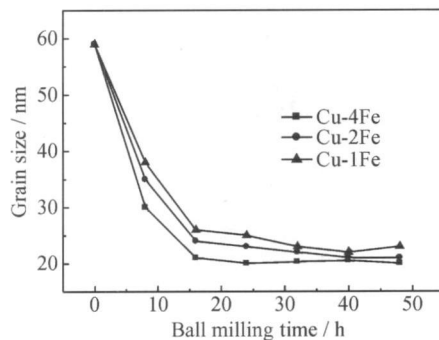


图 3 Cu 基体晶粒尺寸随球磨时间的变化

Fig. 3 Grain size of copper matrix as a function of ball milling time

而减小。这是因为在机械合金化过程中,粉末颗粒强烈变形,内部产生高密度位错(微观应变增大),位错移动形成位错胞,随变形量进一步增大,位错胞数量和取向差增加,演变成亚晶粒,发生晶粒细化^[13-15]。当颗粒变形量积累到一定程度,位错密度趋于饱和,微观应变和晶粒尺寸趋于稳定。由于 Fe 相硬度较 Cu 基体高,粉末变形时在两相界面处更容易形成高密度位错^[12],从而导致随 Fe 含量增大,合金粉末具有更大的

微观应变和更小的晶粒尺寸。

图 1 显示衍射峰发生了向小角度的峰移,表明 Cu 基体点阵常数发生了变化。图 4 给出了 Cu 基体点阵常数随球磨时间的变化。随机合金化进行, Cu 基体点阵常数一开始迅速增大,球磨后期逐渐趋于恒定。考虑原子半径因素, Fe 溶于 Cu 基体中应形成置换固溶体,由于 Fe 原子半径(0.172nm)大于 Cu(0.157nm),其代替 Cu 原子点阵位置会使点阵发生拉伸,使 Cu 点阵常数变大。当 Fe 完全溶解后, Cu 基体点阵常数达到极值,不再发生变化。Cu-4Fe 复合粉末经 32h 球磨后 Cu 基体点阵常数随球磨时间延长不再发生明显变化,说明此时合金已形成完全过饱和固溶体。

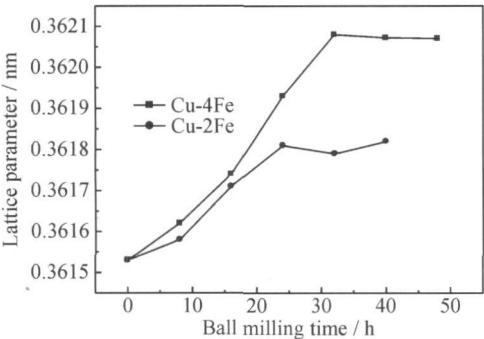


图 4 Cu 点阵常数随球磨时间的变化

Fig. 4 Lattice parameter for Cu as a function of ball milling time

2.2 合金成分对压坯密度的影响

图 5 给出了复合粉末粒度的变化情况。由于本实验所用 Fe 粉原始粒度远小于 Cu 粉,因而含铁量较高的复合粉末球磨前具有更低的初始粒度。从图 5 中可以看出,随球磨进行,粉末逐渐细化,粒度减小。当粉末细化到一定程度,尺寸不再继续减小,表明在本实验条件下,机械合金化的粉碎效果已达到饱和。

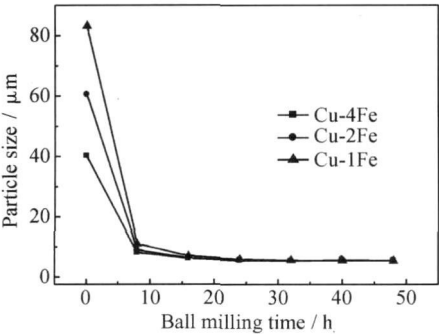


图 5 复合粉末粒度随球磨时间的变化

Fig.5 The relations between particle size of powder mixtures and ball milling time

将球磨 48h 后的复合粉末冷压成型,测得的压坯孔隙率结果示于表 1。由表 1 可知,压坯致密度都达到 96% 以上,对不同 Fe 含量合金,由于冷压前粉末粒度差异较小(见图 5),在相同冷压成型工艺条件下,压坯密度基本相同。

表 1 不同成分压坯的孔隙率

Table 1 Porosity of different compacts				
Mass fraction/ %	Cu	Cu-1Fe	Cu-2Fe	Cu-4Fe
Porosity of compact / %	3.8	3.6	3.5	3.5

2.3 时效对压坯硬度及导电性能的影响

图 6 给出了时效处理前后压坯显微硬度的变化情况。从图 6 可以看出,时效前(即时效时间为 0h)随 Fe 含量增加,压坯硬度逐渐提高。时效前压坯具有最高的硬度,应归因于以下几个因素:应变强化(球磨和冷压成型引起),细晶强化和固溶强化(Fe 溶于 Cu 基体)。由于试样均在相同工艺下冷压成型,不同压坯由形变强化导致的硬度增加应是相同的。结合图 2 和图 3,球磨 48h 后复合粉末内部应变随 Fe 含量增加而增大,而晶粒尺寸呈递减趋势,同时,更多的 Fe 固溶于 Cu 中,这解释了高 Fe 含量的合金粉末压坯具有更高的硬度的原因。时效处理过程中,为降低体系自由能, Cu-Fe 过饱和固溶体内部应变降低,发生再结晶和晶粒长大,同时伴随 Fe 的析出,这些因素导致压坯硬度在时效处理后明显降低。Cu-4Fe 压坯在 400℃保温 8h 后显微硬度由时效前的 175 降低到 96。

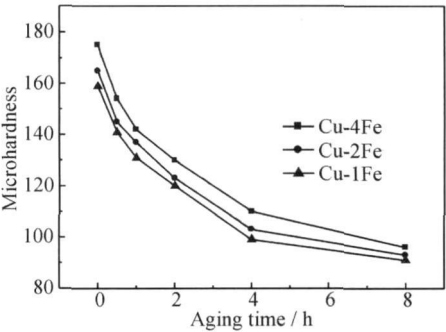


图 6 时效对压坯显微硬度的影响

Fig.6 Effect of aging treatment on the microhardness of compacts

图 7 给出了时效处理前后压坯电导率的变化情况。不同于硬度,压坯电导率在时效前随 Fe 含量增加呈递减趋势。Fe 固溶于 Cu 基体点阵中会显著降低其导电性能, Fe 在 Cu 中的固溶度是影响合金电导率的主要因素。考虑到球磨后合金粉末发生强烈变形和组织细化,相邻位错和晶界之间间距经 48h 球磨后低

于 20nm(此时晶粒尺寸约为 20nm), 小于 Cu 中传导电子的自由程(约 40nm)^[16], 两者对自由电子的散射几率大为增加。显然, 不能忽略机械合金化导致的晶粒细化和点阵畸变对过饱和固溶体导电性能的影响。由于球磨 48h 后所有试样中 Fe 已基本固溶完全, 随 Fe 含量增加, 过饱和固溶度提高, 合金粉末压坯具有更低的电导率。此外, 微观应变(位错)和晶粒细化(晶界)的存在也在一定程度上降低其导电性能。从图 7 看到, Cu-4Fe 压坯在 400℃保温 8h 后电导率由时效前的 35% IACS 提高到 60% IACS。显然, 随时效进行, 合金内部发生过饱和固溶体分解, Fe 在 Cu 中固溶度降低, 同时发生应变减小和晶粒长大过程, 压坯电导率逐渐增大。

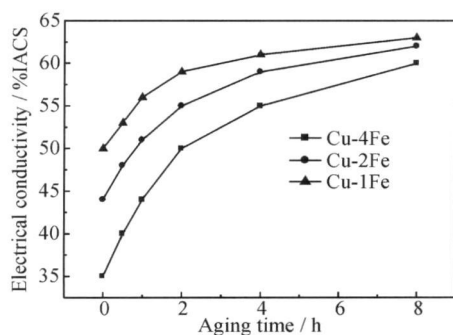


图 7 压坯电导率随时效时间的变化

Fig. 7 Variations of electrical conductivity of compacts with aging time

3 结论

(1) Cu-Fe 混合粉末随球磨时间延长, 内部产生应变累积和晶粒细化, 从而促进 Cu-Fe 过饱和固溶体的形成, Cu-4Fe 合金粉末球磨 32h 后 Fe 已经完全固溶于 Cu 基体中形成过饱和固溶体。

(2) 由于应变强化(球磨和冷压成型引起), 细晶强化和固溶强化(Fe 溶于 Cu 基体)等因素的影响, Cu-Fe 过饱和固溶体粉末冷压成型后显微硬度较原始粉末明显提高, 时效后由于过饱和固溶体发生分解硬度降低。

(3) 伴随 Cu-Fe 过饱和固溶体的形成, 合金导电性能明显降低, 时效后又大幅提高。

参考文献

[1] SURYANARAYANA C, IVANOV E, BOLDYREV V V. The science and technology of mechanical alloying[J]. *Mat Sci Eng*, 2001, A304-306: 151-158.

[2] NOVAKOVA A A, AGLADZE O V, SVESHNIKOV S V, et al. Supersaturated solid solutions and metastable phases formation through different stages of mechanical alloying of FeTi[J]. *Nanostruct Mater*, 1998, 10(3): 365-374.

[3] 王尔德, 刘京雷, 刘祖岩. 机械合金化诱导固溶度扩展机制研究进展[J]. *粉末冶金技术*, 2002, 20(2): 109-112.

[4] 陈振华, 陈鼎. 机械合金化与固液反应球磨[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[5] SCHWARZ R B, PETRICH R R, SAW C K. The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1985, 76(2-3): 281-302.

[6] HUANG B-L, PEREZ R J, LAVERNIA E J, et al. Formation of supersaturated solid solutions by mechanical alloying[J]. *Nanostruct Mater*, 1996, 7(1-2): 67-79.

[7] LIU X R, LIU Y B, RAN X, et al. Fabrication of the supersaturated solid solution of carbon in copper by mechanical alloying[J]. *Mater Charact*, 2007, 58(6): 504-508.

[8] 夏冬生, 李博, 郭建亭, 等. NiAl(Co)-TiC 粉末的机械合金化原位制备纳米复合材料[J]. *材料工程*, 2004, (9): 33-37.

[9] XU S Y, ZHANG J C, ZHONG M J, et al. Structure and magnetic properties of Fe_{1-x}C_x solid solution prepared by mechanical alloying[J]. *Journal of Shanghai University (English Edition)*, 2005, 9(6): 550-556.

[10] FOGAGNOLO J B, AMADOR D, RUIZ-NAVAS E M, et al. Solid solution in Al-4.5wt% Cu produced by mechanical alloying[J]. *Mat Sci Eng*, 2006, A433: 45-49.

[11] 柏振海, 黎文献, 唐嵘, 等. 机械合金化制备镍基固溶体细微粉末[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2001, 6(1): 54-57.

[12] BOTCHAROVA E, HEILMAIER M, FREUDENBERGER J, et al. Supersaturated solid solution of niobium in copper by mechanical alloying[J]. *J Alloys Compounds*, 2003, 351: 119-125.

[13] MARTINEZ V DE P, AGUILAR C, MARIN J, et al. Mechanical alloying of Cu-Mo powder mixtures and thermodynamic study of solubility[J]. *Mater Lett*, 2007, 61: 929-933.

[14] ROJAS P A, PEALOZA A, WERNER C H, et al. Supersaturated Cu-Li solid solutions produced by mechanical alloying[J]. *J Alloys Compounds*, 2006, 425: 334-338.

[15] 左可胜, 席生歧, 周敬恩, 等. 铜锌粉末低温机械合金化[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(10): 1577-1582.

[16] 刘平, 黄金亮, 顾海澄, 等. 快速凝固高强度高导电 Cu-Cr 合金的组织 and 性能[J]. *兵器材料科学与工程*, 1999, 22(1): 12-16.

基金项目: 南昌航空大学科研基金资助项目(EA200501145)

收稿日期: 2008-03-21; 修订日期: 2008-07-18

作者简介: 帅歌旺(1978—), 男, 博士, 从事高性能铜合金研究. 联系地址: 南昌航空大学材料学院铸造工程系(330063). E-mail: shuagw@126.com