

Cu-Al 合金内氧化工艺参数对性能影响的研究

Effect of Internal Oxidation Process Parameters of Cu-Al Alloy on Its Properties

程建奕^{1,2}, 敖学文¹, 余方新¹, 谭敦强¹

(1 南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330031;

2 九江学院 机械与材料工程学院, 江西 九江 332005)

CHEN G Jian-yi^{1,2}, AO Xue-wen¹, YU Fang-xin¹, TAN Dun-qiang¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Nanchang University,

Nanchang 330031, China; 2 School of Mechanics and Materials

Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, Jiangxi, China)

摘要: 对 Cu-0.3Al 合金粉末进行了内氧化工艺及其动力学研究。研究表明: 在不同内氧化温度条件下, 初期(15min)合金的电导率和硬度均显著提高, 随内氧化时间延长, 电导率和硬度略有提高, 一定时间后电导率趋于不变, 硬度甚至略有下降, 且温度越高硬度达到峰值所需的时间越短。900 ℃ 1h 内氧化条件下合金的性能达到最佳, 电导率值达到 84.6% IACS, 硬度高达 HV 130。内氧化的温度对内氧化析出物 Al_2O_3 的形核和长大有较大影响, 随着内氧化温度的升高和内氧化过程的进行, Al_2O_3 粒子的尺寸有所长大, 部分粒子发生 相向粗大的 相的转变。

关键词: 内氧化; 工艺; 动力学; 弥散强化

中图分类号: TG146.11 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)07-0029-05

Abstract: The internal oxidation process and kinetics of Cu-0.3Al alloy powders was studied. The results showed that the electrical conductivity and hardness of Cu-Al₂O₃ alloy increased obviously in the initial stage (about 15 minutes) at different temperature of internal oxidation and increased slightly with the proceeding of internal oxidation. The hardness decreased slightly in the later stage. The time needed by reaching the hardness peak was shortened with the increase of internal oxidation temperature. Hardness and conductivity reached the highest value HV130 and 84.6% IACS respectively under the conditions of 900 ℃ 1h internal oxidation. The temperature had significant influence on the nucleation and growth of Al_2O_3 particles. The size of Al_2O_3 particles increased and a small part of Al_2O_3 particles transformed to the coarse phase with the increase of temperature and proceeding of internal oxidation.

Key words: internal oxidation; process; kinetics; dispersion strengthening

弥散强化铜合金是一类具有优良综合物理性能和力学性能的新型结构功能材料, 它兼具高强高导性能和良好的抗高温软化能力^[1,2]。其弥散强化相粒子多为熔点高、高温稳定性好、硬度高的氧化物、硼化物、氮化物、碳化物^[3]。这些弥散相粒子以纳米级尺寸均匀弥散分布于铜基体内, 它们与析出强化型铜合金时效析出的金属间化合物粒子不同, 在接近于铜基体熔点的高温下也不会溶解或粗化, 因此可以有效地阻碍位错运动和晶界滑移, 提高合金的室温和高温强度, 同时又不明显降低合金的导电性^[4-6], 且耐磨耐蚀性也较高^[7]。在欧美等发达国家, 它已成为先进的微波雷达制导, 监控和拦截系统, 大功率微波通讯干扰系统和大

功率微波杀伤系统等的关键材料。

另外, 还已广泛应用于大规模集成电路引线框架、电阻焊电极、灯丝引线、电触头材料、连铸机结晶器、火箭喷嘴、燃烧室内衬等^[1]。

目前弥散强化铜合金的研究和应用主要集中在氧化物弥散强化铜, 其中最典型合金为 Cu-Al₂O₃ 合金。Cu-Al₂O₃ 合金的制备方法主要有: 内氧化法、机械合金化法、喷射沉积法和液相合金混合原位反应法等。而内氧化法制备的 Cu-Al₂O₃ 合金具有最佳的综合性能。因此内氧化法成为当前规模化生产 Cu-Al₂O₃ 弥散强化铜合金研究最为活跃和进展最大的领域之一^[3]。国内外在内氧化的工艺方面已经进行了许多研

究,但不同的研究结果在内氧化时间、温度上差距较大^[8,9],造成生产出的弥散强化铜性能不稳定;残余氧含量过高,引起烧氢膨胀等现象^[10]。本工作旨在研究 Cu-Al 合金内氧化工艺参数对性能的影响,以给工业化生产提供理论依据和参考。

1 实验材料和方法

实验用粉末为 100~200 目的 Cu-0.3Al(质量分数)氮气雾化合金粉。取一定量的合金粉末放在电阻炉中进行外氧化,制备氧化剂,然后将氧化剂与适量的 Cu-0.3Al 合金粉末进行配料。配好的合金粉末放入球磨机中进行机械混合。混合后的粉末在氮气气氛保护下在不同的温度(850~950)、时间(0~4h)进行内氧化。内氧化后的合金粉末在 GSL1600X 真空管式高温炉中在氢气气氛中(800℃ 1h)还原,以去掉剩余的自由氧,最后得到 Cu-Al₂O₃ 粉末。制得的 Cu-Al₂O₃ 粉末在油压机上以 480MPa 压强压制成 15mm 的试样(保压时间 30s),然后在真空管式高温炉中进行 950℃ 4h 的烧结。

Cu-Al₂O₃ 合金的电导率在 7501 涡流导电仪上测量。硬度在 HV-1000 显微维氏硬度计上进行,载荷为 50g,保载时间 20s。显微组织在 HXS-1000AK 金相显微镜上观察。从内氧化后烧结的试样上切取 TEM 试样,机械预磨减薄后,在金相砂纸上进一步细磨,直到减薄至 0.1mm 左右。冲成 3mm 的圆片,在 MTP-1 双喷电解减薄仪上双喷减薄,电解双喷液为硝酸 30% + 甲醇 70%。用硝酸溶液萃取弥散强化铜合金中的 Al₂O₃ 等难溶相,并对这些萃取物进行了 TEM 观察。透射电镜实验在日立产 H-800 分析电镜上进行,操作电压为 200kV。

2 实验结果和分析

2.1 内氧化时间和温度对电导率的影响

由图 1 可见,未内氧化的 Cu-Al 合金其电导率仅为 24.3% IACS,而内氧化后的合金导电率有明显的提高。这主要是 Cu-Al 合金的内氧化处理对电阻具有双重作用:(1)析出的 Al₂O₃ 质点本身使 Cu 基体电导率降低;(2) Al₂O₃ 质点的析出,消耗了基体中的 Al,减少了基体中 Al 的固溶量,基体中的晶格畸变得以缓解,使电导率提高,(2)的作用显著大于(1)的作用。从图 1 中还可以看出,内氧化初期(15min)不同内氧化温度的试样电导率均显著提高,说明 Al 的内氧化也主要发生在这一小段时间内。

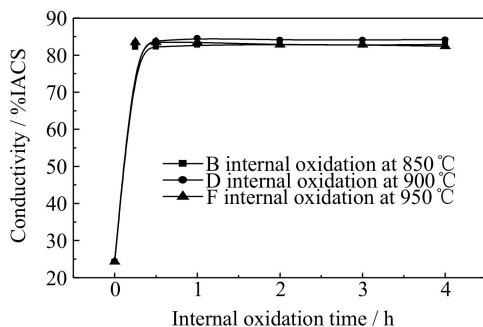


图 1 电导率随内氧化温度和时间变化

Fig. 1 Variation of electrical conductivity of Cu-Al₂O₃ alloy with internal oxidation temperature and time

不同内氧化温度下,电导率略有不同。随温度的升高,电导率峰值略有增大,可能与 Cu₂O 分解的程度及生成 Al₂O₃ 的尺寸有关^[8]。总体来看,900 和 950℃ 内氧化时其电导率的峰值要高于 850℃ 时内氧化的峰值。其中 900℃ 内氧化时,其电导率最高可达到 84.6% IACS。

由于烧结后材料中的孔隙对电导率有一定的影响,实验结果得到的最高电导率为 84.6% IACS,低于该成分的弥散强化铜合金的理论值。为提高复合材料的性能,可以采取特殊的烧结方法(如加压烧结)或烧结后增加工序(如进行热挤压)来提高致密度和冶金结合程度。

2.2 内氧化时间和温度对硬度的影响

内氧化后的合金硬度有很大的升高。在内氧化的初期硬度上升很快,一段时间后呈缓慢上升趋势,硬度达到峰值后有所下降,这可能与部分晶粒发生再结晶和与 Al₂O₃ 粒子长大有关。内氧化的温度越高,硬度达到峰值所需的时间越短(见图 2),这是 Al₂O₃ 形核速度加快的结果。内氧化后固溶在 Cu 基体内部的 Al 以 Al₂O₃ 形态从基体析出,弥散分布的纳米级的 Al₂O₃ 粒子细小坚硬且热稳定性和化学稳定性极好,

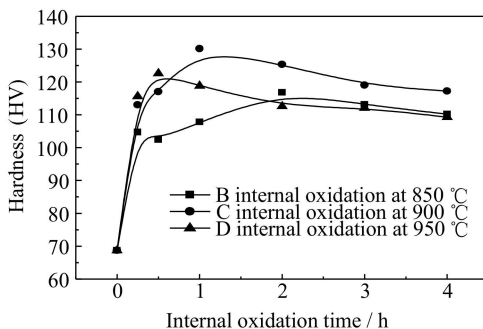


图 2 硬度随内氧化温度和时间变化

Fig. 2 Variation of hardness of Cu-Al₂O₃ alloy with internal oxidation temperature and time

其作为位错源,可增加位错密度,阻碍位错运动,从而提高内氧化后复合材料的硬度和高温强度^[7, 11, 12]。

至于最高硬度没有出现在内氧化温度(850)较低时,可能是因为温度过低,虽然形成的 Al_2O_3 质点小,但氧的扩散速度慢,导致内氧化速率较慢且进行得不够充分;而随温度升高,时间延长,此时的粉末内氧化更彻底,所以达到硬度峰值的时间就相对延长。但温度过高,时间过长,个别晶粒发生再结晶软化,且 Al_2O_3 质点不断长大,会影响强化效果^[7]。本研究中,900 1h 内氧化条件下的硬度值最高,为 HV 130。

2.3 内氧化后弥散强化铜合金的显微组织

图 3 是不同内氧化时间和温度下的合金烧结后在光学显微镜下观察到的金相照片。从图 3 中可以看出,烧结体的组织较为均匀。未内氧化的 Cu-Al 合金由于不存在 Al_2O_3 弥散强化相,900 1h 高温烧结后,就已经发生了明显的再结晶现象(图 3(a)),压坯晶粒界面平整,晶粒长大和烧结进行得较为充分。而对于内氧化后的合金,随着内氧化时间延长和温度的升高(图 3(b)~(d)),烧结后的晶粒并无明显长大。图 4(a)和图 4(b)分别示出了纳米 Al_2O_3 弥散强化相钉扎铜基体中的位错和亚晶界的现象。细小的 Al_2O_3 粒

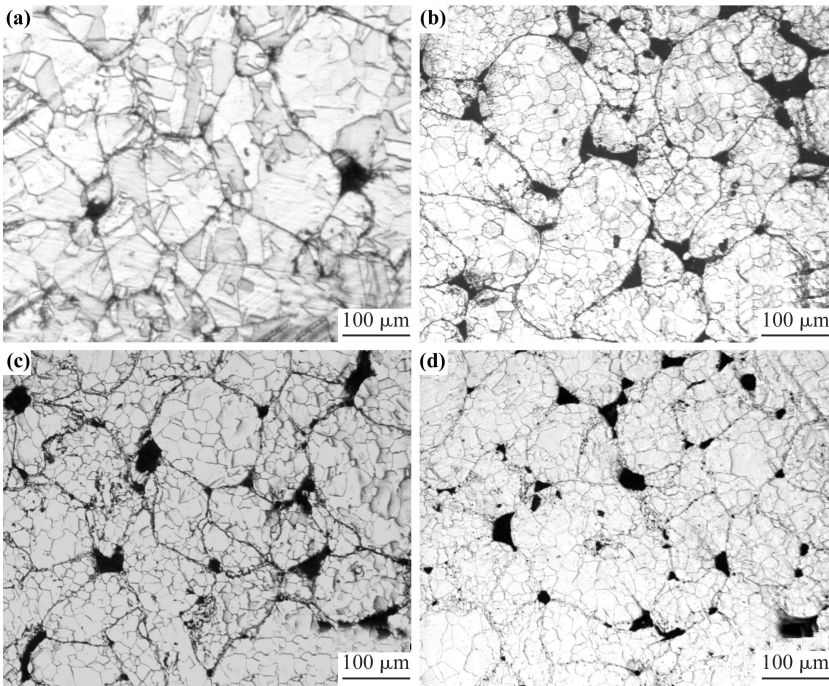


图 3 不同条件内氧化后烧结体的金相显微组织 (a) 未内氧化;

(b) 内氧化 900 2h; (c) 内氧化 900 4h; (d) 内氧化 950 2h

Fig. 3 Optical micrographs of sintered bodies under different conditions of internal oxidation (a) sintered at 900 for 1h without internal oxidation; (b) internal oxidized at 900 for 2h; (c) internal oxidized at 900 for 4h; (d) internal oxidized at 950 for 2h

子和小的粒子间距有效地钉扎了位错和晶界,起到弥散强化和抑制再结晶的作用。

为了较全面地了解不同内氧化工艺对弥散强化相的大小、形状的影响,本工作用硝酸溶液萃取了合金中的 Al_2O_3 弥散相,并对这些萃取物进行了 TEM 观察,如图 4 所示。图 4(c) 是 900 1h 内氧化后合金中 Al_2O_3 的 TEM 图片,可以看到内氧化得到的 Al_2O_3 平均粒径为 10nm 左右,多呈球形,对多晶衍射环标定后证实该物相为 $\gamma-Al_2O_3$ 。其中粗大的片状粒子可能为 $\alpha-Al_2O_3$ 。而从图 4(d) 可以看出,950 1h 内氧化后合金中 Al_2O_3 粒子的粒度有长大趋势。而 XRD 物相

分析更证实了这一点,由图 5 可以看出,900 1h 和 950 1h 内氧化后合金中 $\gamma-Al_2O_3$ 粒子的衍射峰均产生了明显的细晶宽化,且前者更明显,而 950 1h 内氧化后合金中部分 $\gamma-Al_2O_3$ 粒子转变为更粗大的相粒子。

对于给定 Al 含量的 Cu-Al 合金,内氧化全部完成后 Al_2O_3 颗粒的体积分数是一定的,因此 Al_2O_3 粒子尺寸小就意味着数量多且间距小,因此强化效果大大提高。这也就解释了在相同的内氧化时间条件下,900 内氧化的合金的硬度要高于 950 内氧化的合金的硬度。

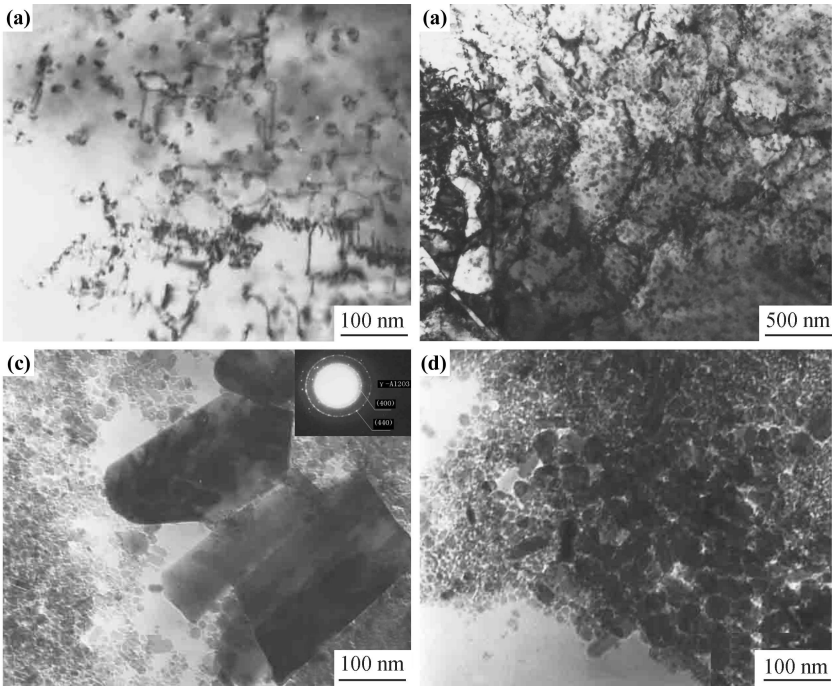


图4 Cu-Al₂O₃合金中的纳米Al₂O₃粒子形貌及微观组织
(a) 内错; (b) 亚晶界; (c) 内氧化 900 °C 1h; (d) 内氧化 950 °C 1h
Fig. 4 TEM images of nan-Al₂O₃ particles in Cu-Al₂O₃ composite and microstructure
(a) Al₂O₃ particles pin dislocations; (b) Al₂O₃ particles pin subgrain boundaries;
(c) internal oxidized at 900 °C for 1h; (d) internal oxidized at 950 °C for 1h.

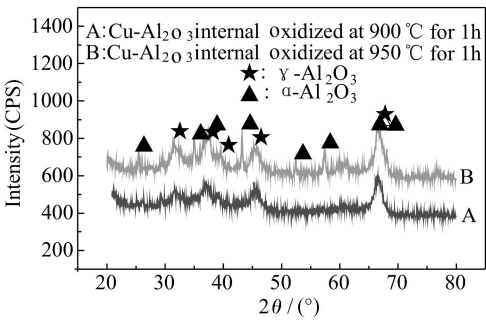


图5 利用硝酸萃取法制取的 Cu-Al₂O₃合金中 Al₂O₃粒子的XRD衍射图谱
Fig. 5 XRD patterns of Al₂O₃ particles in Cu-Al₂O₃ alloys obtained by the method of extraction with nitric acid

2.4 Cu-Al合金内氧化动力学分析

对于球形粉末试样, Cu-Al合金的内氧化动力学方程为^[3]:

$$\frac{1}{3}R^2 - r^2 + \frac{2}{3}\frac{r^3}{R} = \frac{4}{3}\frac{D(O)N(O)}{N(Al)}t \tag{1}$$

式中 R 为球形试样半径, r 为球形试样未氧化合金的芯部半径, $N(O)$ 为氧在基体 Cu 中的溶解度, $D(O)$ 为氧在基体 Cu 中的扩散系数, $N(Al)$ 为 Al 在基体 Cu 中的溶解度, t 为内氧化时间。

将 Cu-Al 合金的粉末颗粒近似看作球形试样, 令

方程中 $r = 0$, 可得 Cu-Al 合金粉末完成内氧化所需时间为^[3]:

$$t_0 = \frac{N(Al)R^2}{4N(O)D(O)} \tag{2}$$

$N(O)D(O)$ 与氧分压 $P(O_2)$ 和温度 T 有关。 T 和 $P(O_2)$ 越高, 则 $N(O)D(O)$ 越大。从方程(2)可以看出, Cu-Al 合金粉末完成内氧化所需的时间与粉末颗粒半径 R , 温度 T , 氧分压 $P(O_2)$ 及 Al 的 $N(Al)$ 有关。 R 越小, $N(Al)$ 越低, T 和 $P(O_2)$ 越高, 有助于缩短 t_0 。在实际生产中应尽可能减小 R , 提高 $P(O_2)$, 且在保证 Cu-Al₂O₃ 合金订制性能及生产工艺稳定的前提下, 尽可能降低 $N(Al)$, 提高 T , 以提高生产率降低成本。在本研究中, Cu-Al 合金粉末颗粒尺寸可认为基本相同, 温度和时间就成为控制工艺参数的重要因素。由图 1 和图 2 可知, 性能的提升主要发生在初期阶段 (15min), 再延长时间对电导率和硬度的提升作用不大, 内氧化进程趋于结束, 从曲线上来看, 其具有抛物线特征。不同温度下电导率和硬度达到峰值对应的内氧化时间如图 1 和图 2 所示, 两者得出的内氧化完成时间很吻合。

根据 Kahlweit 和 B h m 的研究, 内氧化前峰位置 X 析出的单位体积的氧化物粒子数量 $Z(X)$ 可通过下式较准确求得^[13]:

$$Z(X) = \left[\frac{b_m}{a_m(b_0 - b)} \right]^3 \frac{a_0^3}{X^3} \quad (3)$$

式中 a_0 , b_0 分别为氧和 Al 在合金中的初始浓度, a_m 和 b_m 分别为氧化物析出时临界浓度, b 为 Al 在内氧化物析出位置的饱和浓度。

由式(3)可以看出:合金表面的氧浓度 a_0 一定时,单位体积内析出的内氧化物数量(即形核数量)与内氧化深度的三次方成反比。这意味着在内氧化的早期,内氧化的前锋中内氧化物 Al_2O_3 形核数量非常高,形核过程起主导作用,形核速率远高于内氧化物的长大速率,大量的 Al_2O_3 析出物出现在合金粉末颗粒的近表面层。因此,电导率和硬度的提高主要发生在这一阶段。随着内氧化过程的进行,析出物的长大过程逐渐占据主导作用,单位体积内的析出物粒子的密度降低,尺寸逐渐增大。电导率和硬度在这一阶段提高不多,硬度甚至略有下降。温度对内氧化析出物的形核和长大均有较大影响,但总的说来,随内氧化温度的升高,析出物长大速率增速要高于形核速率的增速^[9]。当温度超过 1000 时,发生 Al_2O_3 颗粒的急剧粗化(Al_2O_3 颗粒的异常长大)^[14]。

本研究中不同温度内氧化时,随着内氧化的进行,合金的硬度在后期均有所下降,可能与细小的相向粗大的相粒子的长大有关。

3 结论

(1) 在不同内氧化温度条件下,初期合金的电导率均显著提高,随内氧化时间延长,电导率略有提高,一定时间后趋于不变。900 1h 内氧化条件下的电导率值达到 84.6% IACS。

(2) 合金的显微硬度在内氧化前期提高很快,随时间的延长,上升速度变缓接着硬度变化趋于水平,甚至略有下降。温度越高硬度达到峰值所需的时间越短,900 1h 内氧化条件下的硬度值最高,达 HV130。

(3) 温度对内氧化析出物 Al_2O_3 的形核和长大均有较大影响,随着内氧化温度的升高和内氧化过程的进行, Al_2O_3 粒子的尺寸有所长大,并有部分粒子发生了相向相的转变。

参考文献

[1] 程建奕,汪明朴. 高强高导高耐热弥散强化铜合金的研究现状

[J]. 材料导报, 2004, 18(2): 38- 41.

- [2] AFSHARA AMIR, SIMCHI A. Abnormal grain growth in alumina dispersion strengthened copper produced by an internal oxidation process[J]. Scripta Materialia, 2008, 58: 966- 969.
- [3] 李红霞,田保红,宋克兴,等. 内氧化法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料[J]. 兵器材料科学与工程, 2004, 27(5): 64- 68.
- [4] NADKARNI A V. Dispersion strengthened copper properties and application[A]. High Conductivity Copper and Aluminum Alloys [C]. Warrendale, PA: Metall Soc AIME, 1984. 77- 81.
- [5] GROZA J. Heat-resistant dispersion strengthened copper alloys [J]. J Mater Eng and Perf, 1992, 1(1): 113- 121.
- [6] BROYLES S E, ANDERSON K R, GROZA J R. Creep deformation of dispersion strengthened copper [J]. Metall, Mater Trans, 1996, A27(5): 1217- 1227.
- [7] SUN H B, WHEAT H G. Corrosion study of Al_2O_3 dispersion strengthened Cu metal matrix composites in NaCl solutions [J]. J Mater Sci, 1993, 28: 5435- 5442.
- [8] 申玉田,崔春翔,吴人杰,等. Cu-Al 合金内氧化工艺及动力学的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(1): 44- 49.
- [9] 于艳梅,李华伦,张先锋,等. 内氧化法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料的反应动力学分析[J]. 西北工业大学学报, 2000, 18(4): 661- 664.
- [10] CHENG J Y, WANG M P, LI Z, et al. Fabrication and properties of low oxygen grade Al_2O_3 dispersion Strengthened copper alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(1): 121- 126.
- [11] NASER J, RIEHEMANN W, FERKEL H. Dispersion hardening of metals by nanoscaled ceramic powders [J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 234- 236: 467- 473.
- [12] RODRIGO H P, AQUILES O S, RODRIGO G E, et al. High-temperature mechanical behaviour of Cu-TiC, Cu-Al and Cu-Ti-AlC alloys obtained by reaction milling [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 384: 262- 269.
- [13] B H M G, KAHLWEIT M. On internal oxidation of metallic alloys [J]. Acta Metallurgica, 1964, 12: 641- 648.
- [14] SONG K X, XING J D, DONG Q M, et al. Internal oxidation of dilute Cu-Al alloy powders with oxidant of Cu_2O [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 380: 117- 122.

基金项目: 江西省教育厅科技计划项目资助(赣教技字[2006]271号)

收稿日期: 2009-04-04; 修订日期: 2010-03-20

作者简介: 程建奕(1967), 男, 博士后, 副教授, 主要从事高性能有色金属新材料的研究, 联系地址: 江西省南昌市红谷滩新区学府大道 999 号南昌大学材料学院(330031), E-mail: bigchengjianyi@163.com