第1卷 第4期

2007年12月

文章编号:1673-9981(2007)04-0252-04

形变铜基原位复合材料的研究现状及展望*

陈讲彪¹,刘 平²,贾淑果¹,田保红¹,任凤章¹,陈小红^{2,3}

(1.河南科技大学材料科学与工程学院,河南 洛阳 471003;2.上海理工大学电功能 材料研究所,上海 200093;3.西安理工大学材料科学与工程学院,陕西 西安 710048)

摘 要:综述了形变铜基原位复合材料在国内外的研究现状,指出这类材料的发展方向为高性能 Cu-Fe 系原位复合材料的开发以及铜基复合材料的三元或多元化. 关键词:高强高导;铜;原位;复合材料

中图分类号: TB33 _____ 文献标识码: A

高强高导铜合金是一类具有优良综合物理性能和力学性能的结构功能材料,广泛应用于电力、电子、机械、冶金等工业领域中,是现代电子信息、能源产业发展的关键材料^[1].1978 年 Beck 等人^[2]在研究中发现, φ (Nb)为10%~30%的Cu-Nb合金,经大量冷变形后,Nb以纤维状排列于铜基体中,形成纤维增强复合材料.此纤维结构是在变形过程中原位形成的,故称之为形变铜基原位复合材料.研究表明,这种铜合金的电导率比用其它方法制备的等强度的Cu合金高得多,因此,该材料是高强度、高导电率铜合金的发展方向之一.

1 研究现状



图 1 铜基原位复合材料的原始组织 Fig. 1 Microstructure of as-drawn of deformation processed copper base in-situ composite

1.1 组织特点

Cu-x 合金的原始组织一般为铜基体上均匀分布 着粒状(粉末冶金法)或树枝状(熔铸法)的第二相. 图 1 为熔铸法制备的 Cu-Fe 合金组织的扫描电镜照片, 图 1 显示第二相 Fe 主要以枝晶形式存在于 Cu 基体 中^[3].随着变形量的增加,树枝状的第二相开始细化, 最终沿拉伸方向形成簿片状纤维^[3](图 2). 对于 Cubcc 合金(Nb,Fe,Cr等),由于 bcc 金属在冷拔变形过 程中形成<110>丝织构,导致 bcc 更倾向于平面应 变变形,但 Cu 基体仍然是轴向均匀流动,因此 bcc 纤 维受到约束,被迫折断或围绕拉伸轴发生卷曲,以保 持与基体的变形协调,形成不规则的截面形态.



图 2 大变形后的薄片状纤维组织 Fig. 2 Microstructure of longitudinal sections

收稿日期:2007-08-01

* **基金项目:**国家自然科学基金资助项目(50571035);国家 863 项目(2006AA03Z528) 作者简介:陈讲彪(1983一),男,安徽临泉人,硕士研究生.

1.2 导电性能

铜基原位形变复合材料的电导率与第二相的种 类和加入量密切相关,也受制备过程的影响.对形变 铜基原位复合材料电阻率的研究指出,复合材料的 整体电阻率与组成相的个体电阻率、体积分数、尺寸 和尺寸分布,以及几何分布等有关^[4-6].而组成相的 单相电阻为^[4-9]:

 $\rho_x = \rho_0 + \rho_{dis} + \rho_{int} + \rho_{inp} + \rho_{ppt},$ (1) 式(1)中: ρ_0 为单相体电阻率(即回火态的电阻率), ρ_{dis} 为位错散射电阻率, ρ_{int} 为界面散射电阻率, ρ_{imp} 为 杂质散射电阻率, ρ_{ppt} 是析出物应变场散射电阻率.

变形量 $\eta = \ln(A_0/A_i)$,其中 A_0 是变形前的原 始截面积, A_i 是终了截面积. 随着变形量 η 的增大, 纤维高度细化,界面面积急剧增大. 当界面间距接近 位错亚结构尺寸时,位错亚结构无法稳定存在而被 界面吸收,这时合金中的位错密度减小,电阻率开始 下降^[10]. 复合材料的电阻率主要取决于杂质散射电 阻率 ρ_{imp} 和界面散射电阻率 ρ_{im} .要使复合材料有良 好的导电性,应选择与 Cu 基体互不溶解或在铜中 只有极小溶解度的第二组元,以减小杂质散射电阻.

1.3 力学性能

按照混合定律,二元 Cu-*x* 铜基原位复合材料的抗拉强度为:

 $\sigma_c = \sigma_{cu} \cdot \varphi_{cu} + \sigma_x \cdot \varphi_x$, (2) 式(2)中: $\sigma_c \cdot \sigma_{cu}$ 和 σ_x 分别为复合材料、铜基体和增强纤维经过同等量塑性变形后的抗拉强度, φ_{cu} 和 φ_x 分别为铜基体和第二相的体积分数. Spitz 等人⁽¹¹⁻¹²⁾发现,形变铜基原位复合材料的抗拉强度与片间距之间满足 Hall-Petch 关系,即 $\sigma = \sigma_0 + k\lambda^{-1/2}$,其中 $k \approx 1$ MN/m^{3/2},约为经同样变形的纯铜 k 值的 5 倍. 研究者提出了多种位错模型来解释以上关系.

1.3.1 修正混合模型

该模型认为,Cu 基原位复合材料的屈服强度除 了要考察各相体积百分比的影响外,还应考虑相界 面的作用,Raabe 和 Hangen^[13]在考虑相界面的作 用下模拟计算了线拉 Cu-Nb 复合材料的屈服强度, 结果与实验值较好地吻合.

1.3.2 位错强化模型

Nb 纤维的阻碍作用使位错运动受阻. Funkenbusch 和 Courtney^{L14-15]}的研究指出,由于 fcc 和 bcc 相的塑性形变的不同一性,位错扩展需克服几何障 碍,同时,提出了修正位错强化模型.

1.3.3 物理模型

Hanger 等人^[13,16-18]提出了一种物理模型:复合 材料的强度 σ_e 是由混合定理给定的强度 σ_{ROM} 和相 界面的 Hall-Petch 强度 σ_{MMC} 组成,即 $\sigma_e = \sigma_{ROM}$ + σ_{MMC} .该模型假设:材料在变形时,位错运动在相界 面前沿 Cu 基体一侧塞积,当两相同时产生塑性变 形时,复合材料达到屈服强度,因此可将位错在第二 相 x 中运动所需的临界应力定义为复合材料的屈服 强度.根据位错在两相界面运动所需的临界应力可 推导出 σ_{MMC} (cu,)从而得出 σ_{MMC} 的计算公式:

$$\sigma_{\rm MMC} = (f_{\rm Cu} + f_x R) \sigma_{\rm MMC(Cu)}, \qquad (3)$$

式(3)中:R 为两相的抗拉强度比值.对Cu-20Nb强 度的研究结果表明,应变大于4时,用该模型预测的 强度比实验测量的强度约高50 MPa.当应变小于4 时计算值与实验值偏差较大,主要原因是在应变较 小时,第二相尚未形成定向排列的纤维.

铜基原位复合材料的强化模型还有片状结构模型、位错扩展模型、不均匀形变模型等.已有的研究结果表明:铜基原位复合材料的实际强度比常规混合规则计算出的强度高得多,其根本原因可能是fcc-bcc两相协调形变及高密度 fcc-bcc界面共同作用的结果.

1.4 热稳定性

材料在长期服役的过程中,会遭受一定的温度 升高,有必要研究其组织和性能的热稳定性.在加热 过程中,Cu基体会发生回复、再结晶、纤维相粗化和 断开^[19].

1.4.1 组织的变化

在 250 ℃和 350 ℃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,为提高材料的电导率打下 了基础.在 450 ℃以上热处理1h,材料的强度下降, 此时材料已发生充分再结晶,材料的显微组织失去 了原来的纤维结构^[19].

1.4.2 力学和电性能的变化

经中间热处理后,材料的强度及电导率均有很大 提高.但中间热处理的温度必须控制在一定的范围, 才能起到较好的效果.研究结果表明,大形变 Cu-Fe 原位复合材料的抗拉强度随中间热处理温度的升高 而升高,在 350 ℃达到峰值,而在 450 ℃以上热处理 1 h,强度反而下降;电导率则随中间热处理温度的升 高而升高.经中间热处理的试样,其电阻率随形变量 的增加而波动.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, 之后随形变量的增加电阻率又增加^[20].

2 展 望

虽然形变铜基 Cu-Ag 和 Cu-Nb 复合材料能够 达到超高强度与高电导率的良好匹配,但由于 Ag 和 Nb 都是贵金属,限制了材料的应用领域.因此, 铜基原位复合材料应该朝着高性能、低成本的方向 发展,立足于工业应用.Cu-Fe 系合金因其低廉的成 本引起了研究者的兴趣.

与 Ag 和 Nb 相比,Fe 不仅成本低,还有更突出 的优点:Fe 的熔点比较低,液态 Fe 与 Cu 的溶混间 隙小,应用工业熔炼设备即可制备合金坯料;Fe 和 Cu 的密度比较接近,用熔铸法制备材料时比重偏析 小,可制备出尺寸较大的坯料.因此,在工业化制备 和应用方面,Cu-Fe 原位复合材料最具潜力.但由于 高温时铁在铜中有较高的溶解度,同时铁能引起复 合材料的电阻大幅度提高,因此,对这类复合材料的 研究重点是提高其电导率.

为了进一步提高材料的综合性能,人们开始在 二元合金的基础上尝试加入第三组元甚至第四组 元. Hong^[21-25]等人在二元 Cu-9Fe 合金中分别加入 质量分数 1.2%的 Ag, Co 和 Cr, 通过 3次中间热处 理,3种材料的抗拉强度/电导率分别为:银 939 MPa/56.4%IACS、钴 853 MPa/53.3% IACS 和铬855 MPa/53.3% IACS. 由此可见,含银材料的 力学和电性能优于含铬或钴的材料. Hong 等人认 为,强度的提高主要是 Ag 起到了细化枝晶的作用, 而电导率的提高可能是在退火过程中 Ag 促进了 Fe 的析出. 高强高导 Cu-Fe-Ag 系原位复合材料, 是铜 基原位复合材料的发展方向之一,铜基原位复合材 料的另一个研究方向是多元化.多元化的主要目标 是:进一步提高材料的强度和电导率[26]以及热稳定 性. 目前研究的合金除了 Cu-Fe-Ag/Cr/Co^[27-32]外, 还有Cu-Cr-Ag^[33],Cu-Nb-Ag^[34-36]和 Cu-Ag-Zr^[37]等 合金.

3 结 语

形变铜基原位复合材料以高强度与高电导率的

良好匹配引起材料工作者的重视.要提高材料的综合性能,还需做大量的基础研究,如相界面的研究、界面散射的计算、纤维组织形成的规律、纤维本身的 微观结构及其与铜基体的位向关系等方面还有待进行深入的研究.

参考文献:

- [1] 刘平,赵冬梅,田保红. 高性能铜合金及其加工技术 [M]. 北京,冶金工业出版社,2004,16-18.
- [2] BEVK J, HARBISON J P, BELL J D. Anomalous increase in strength of in situ formed Cu-Nb multifilamentary composites [J]. Appl Phys, 1978, 49 (12): 6031-6038.
- [3] 葛继平,陈美玲,刘书华.形变 Cu-20vol%Fe 原位复合材 料研究[J].材料热处理学报,2003.24(4):27-32.
- [4] VERHOEVEN J D. DOWNING H L. CHUMBLEY L S, et al. The resistivity and microstructure of heavily drawn Cu-Nb alloys [J]. J Appl Phys, 1989, 65: 1293-1301.
- [5] HONG S I, HILL M A. Microstructure and conductivity of Cu-Nb micro-composites fabricated by the bundling and drawing process [J]. Scripta Materialia, 2001, 44: 2509-2515.
- [6] HERINGHAUS F, SCHNEIDER-MUNTAU H J, GOTT-STEIN G. Analytical modeling of the electrical conductivity of metal matrix composites: application to Ag-Cu and Cu-Nb [J]. Mater Sci Eng A, 2002, A347:9-20.
- [7] PELT()N A R. LAABS F C. SPITZIG W A. et al. Microstructural analysis of in-situ Cu-Nb composite wires[J]. Ultramicroscopy, 1987, 22:251-265.
- [8] HONG S I, HILL M A. Micro-structural stability and mechanical response of Cu-Ag micro-composite wires[J]. Acta Metall Mater, 1998, 46: 4111-4122.
- [9] HONG S I, HILL M A. Micro-structural stability of Cu-Nb Micro-composite wires fabricated by the bundling and drawing process[J]. Mater Sci Eng A, 2000. A281:189-197.
- [10] JHA S C, DELAGI R G, FORSTER J A, et al. Highstrength high-conductivity Cu-Nb micro composite sheet fabricate via multiple roll bonding [J]. Metall Trans, 1993, 24A:15.
- [11] SPITZIG W A, PELT()N A R, LAABS F C. Characterization of the strength and microstructure of heavily cold worked Cu-Nb composites[J], Acta Metall. 1987.35(10):2427-2442.
- [12] SPITZIG W A. Strengthening in heavily deformation processed Cu-20% Nb composite[J]. Acta Metall Mater, 1991, 39(6):1085-1090.
- [13] RAABE D, HANGEN U. Simulation of the yield strength of wire drawn Cu-based in-situ composites [J]. Computational Materials Science, 1996.5: 195-202.
- [14] FUNKENBUSCH P D, COURTNEY T H. On the strength of heavily cold worked in situ composites[J]. Acta Metall, 1985,33(5):913-922
- [15] FUNKENBUSCH P D, LEE J K, COURTNEY T H. Ductile

twe-phase alloys: prediction of strengthening at high strains [J]. Metall Trans .1987.18A,1249.

- [16] HANGEN U, RAABE D. Modelling of the yield strength of a heavily wire drawn-linear rule of mixtures[J]. Acta Metall Mater, 1995,43:4075-4082.
- [17] RAABE D. Simulation of the resistivity of heavily cold worked Cu-20wt. % Nb wires[J]. Mater Sci. 1995, 3: 402-412.
- [18] RAABE D. HANGEN U. Modeling of the yield strength of a heavily cold rolled Cu-20 mass-percent-Nb in-situ composites[J]. Composites Science and Techn .1995.5:57-61.
- [19] 崔兰,季小娜,陈小平,等.大变形 Cu-Fc 原位复合材料 研究[J].材料工程,2005(3);26-29.
- [20] JHA S C, DELAGI R G, FORSTER J A, et al. Highstrength high-conductivity Cu-Nb microcomposite sheet fabricated via multiple roll bonding[J]. Metall Trans, 1993, 24A:15.
- [21] HONG S I. HILL M A. Strength and ductility of heavily drawn bundled Cu-Nb filamentary micro composite wires with various Nb contents [J]. Metall Mater Trans, 2000, 31A:2457.
- [22] HONG S I. SONG J S. Strength and conductivity of Cu-9Fe-1. 2X(X = Ag or Cr) filamentary micro-composite wires[J]. Metall Trans A, 2001, 32A(4):985.
- [23] HONG S I, HILL M A. Mechanical stability and electrical conductivity of Cu-Ag filamentary microcomposites[J]. Mater Sci Eng A, 1999, A264:151.
- [24] HONG S I, HILL M A. Micro-structure and conductivity of Cu-Nb micro-composites fabricated by the bundling and drawing process[J]. Scripta Materialia, 2001, 44(10), 2509-2515.
- [25] HONG S I, HILL M A. Micro-structural stability and mechanical response of Cu-Ag micro-composite wires [J]. Acta Metall Mater, 1998,46,4111-4122.
- [26] HAN K, VASQUEZ A A, XIN Y, et al. Microstructure and tensile properties of nanostructured Cu-25wt%Ag[J]. Acta Mater.2003,51(3): 767-780.
- [27] SONG J.S. HONG S.I.KIM, H.S. Heavily Drawn Cu-Fe-Ag and Cu-Fe-Cr Microcomposites[J]. Mater Process

Tech, 2001,113(3), 610-616.

- [28] VERHOEVEN J D, CHUEN S C, GIBSON E D. Strength and conductivity of in situ Cu-Fe alloys[J]. Mater Sci, 1989, 24:1748-1752.
- [29] SONG J S, KIM H S, LEE C T, et al. Deformation processing and mechanical properties of Cu-Cr-X (X = Ag or Co) microcomposites[J]. Mater Process Tech, 2002, 130-131(12):272-277.
- [30] KIM Y,S, SONG J,S, HONG S,I. Thermo-Mechanical Properties of Cu-Fe-Cr Microcomposites[J]. Mater Process Tech. 2002,130-131(12):278-282.
- [31] HONG S I, SONG J S, KIM Y S. Thermo-mechanical processing and properties of Cu-9Fe-1. 2Co microcomposite wires [J]. Scripta Mater, 2001, 45 (11): 1295-1300.
- [32] SONG J S, HONG S I, PARK Y G: Deformation processing and strength/conductivity properties of Cu-Fe-Ag microcomposites [J]. J Alloy Compd, 2005, 388 (1):69-74.
- [33] RAABE D, MIYAKE K, TAKAHARA H. Processing, microstructure and properties of ternary high-strength Cu-Cr-Ag in situ composites [J]. Mater Sci Eng A, 2000, A291,186-197.
- [34] RAABE D. MATTISSEN D. Microstructure and mechanical properties of a cast and wire-drawn ternary Cu-Ag-Nb in situ composite[J]. Acta Mater, 1998,46 (16):5973-5984.
- [35] MATTISSEN D. RAABE D. HERINGHAUS F. Experimental investigation and modeling of the influence of microstructure on the resistive conductiity of a Cu-Ag-Nb in situ composite[J]. Acta Mater, 1999, 47(5): 1627-1634.
- [36] RAABE D. MATTISSEN D. Experimental investigation and ginzburglandau mldeling of the microstructure dependence of superconductivity in Cu-Ag-Nb wires [J]. Acta Metall, 1999, 47(3):769-777.
- [37] SPAIC S. PRISTAVEC M. Precipitation and hardening behavior in Cu-Ag alloy with additions of zirconium [J], Metall, 1996.50(4);254-256.

Development of deformation processed copper base in-situ composites

CHEN Jiang-biao¹, LIU Ping², JIA Shu-guo¹, TIAN Bao-hong¹, REN Feng-zhang¹, CHEN Xiao-hong^{2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003. China; 2. Institute of Electric Functional Materials, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: This paper summarizes the research situation of copper-based in-situ composites and presents the developing hot spots of the composites, which are exploitation of the high strength and high electrical conductivity deformation-processed Cu-Fe in-situ composites and the ternary or pluralism of copper base in-situ composite.

Key words: high-strength and high-conductivity; copper; in-situ; composite