

内氧化法制备 Al_2O_3 弥散强化铜合金 及其组织与性能

岳灿甫,王永朝,郭海霞,雷竹芳,陈会东

(洛阳船舶材料研究所,河南 洛阳 471039)

摘要:采用内氧化法用雾化铜铝合金粉制备出了铝含量(质量分数)分别为0.15%、0.25%、0.35%的3种氧化铝弥散强化铜合金。研究了 Al_2O_3 弥散强化铜合金的组织与性能。结果表明,弥散铜合金的晶粒细小,晶粒大小在0.2~1 μm 之间;内氧化工艺生成的细小氧化铝质点在晶粒内部呈弥散分布,其平均直径小于20 nm。0.35% Al含量的弥散强化铜合金抗拉强度为600 MPa,电导率为83% IACS,满足了CuCrZr电阻焊电极的要求,可以作为CuCrZr电阻焊电极的替代材料。

关键词:内氧化;弥散强化;纳米 Al_2O_3 质点;弥散铜

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A

高强高导铜合金已成为近年来人们研究的热点。纯铜虽具有高的导电性、导热性及优良的工艺性能,但纯铜的室温强度和高温强度均较低,不能满足高强度的要求。因此,如何在保持较高电导率的前提下,大幅度地提高强度已成为铜基材料研究和开发的重要任务^[1]。 Al_2O_3 弥散强化铜合金(弥散铜合金)能同时满足高强度、高电导率的要求,现已成为一种备受关注的新型复合材料。弥散铜合金是在铜基体中引入了细小弥散分布的纳米 Al_2O_3 质点。由于 Al_2O_3 颗粒硬度高,且在高温下热稳定性好以及与Cu基体的不溶性,甚至在接近铜熔点的温度下都能保持其原来的粒度和间距,所以此材料在高温下仍能保持其大部分硬度,因此能使基体强度,特别是高温强度得到大幅度的提高。同时由于 Al_2O_3 颗粒含量少,且细小弥散分布,所以仍能保持铜基体高的导电、导热性^[2,3]。

目前国内氧化铝弥散铜的研制开发主要为实验室研究,见于报导的包括中南大学、河南科技大学等高校。由于弥散铜生产涉及的加工环节多,影响性能的因素多,造成生产过程不稳定,成产率较低,规模化生产的厂家很少。因此,有必要对弥散强化铜合金的组织性能进行深入研究。

1 试验方法

1.1 制备工艺

首先采用氮气雾化法制取铜铝合金粉末,再将这种合金粉末与氧化剂(Cu_2O 粉末)混合,混合粉末在氮气气氛中高温内氧化烧结,内氧化后的粉末装入胶套冷等静压制成粉末锭坯,氢气高温还原锭坯中残余的 Cu_2O ,锭坯热挤压、拉伸后制备出规格为 $\phi 16$ mm的棒材。

1.2 制备过程

制备Cu-15Al、Cu-25Al、Cu-35Al 3种弥散铜合金,Al含量分别为0.15%、0.25%、0.35%(质量分数)。按照弥散铜成分配制相应成分的Cu-Al合金,经中频感应炉熔炼后,氮气雾化喷粉,过筛得到粒径小于75 μm 的铜铝合金粉末,粉末的成分满足表1要求。按照一定的过氧系数称取定量的氧化剂,并与铜铝合金粉均匀混合。混合均匀的粉末首先在850℃氮气气氛下内氧化,然后装入 $\phi 120$ mm \times 220 mm规格的胶套,并用800 t冷等静压机压制出粉末锭坯。压制后的锭坯在高温下用99.999%的氢气进行还原,再用800 t卧式挤压机对加热至860~920℃的锭坯进行挤压,最后用50t

链式拉伸机对挤压后的棒材进行拉伸。

表 1 弥散铜合金粉末成分要求(w) %

材料	Al	余量	Al ₂ O ₃	其它杂质
Cu-15Al	0.13~0.17	Cu	≤0.05	除氧外
Cu-25Al	0.23~0.27	Cu	≤0.07	其它杂
Cu-35Al	0.32~0.38	Cu	≤0.09	质同 TU1

1.3 主要分析设备

采用岛津 DSC-10T 电子拉伸试验机测试力学性能;采用 OLYMPUS GX71 光学金相显微镜观察显微组织;采用 FEI Quanta600 型环境扫描电子显微镜观察拉伸断口;采用 LGB-1 离子减薄机制备透射电镜薄膜试样,离子减薄 10 h 后在 Philips CM200 透射电子显微镜下观察;采用 D2.067 综合测试仪测定电导率。

2 试验结果及分析

2.1 弥散铜合金的力学性能

不同铝含量的弥散铜合金的硬度、抗拉强度、

表 2 不同铝含量弥散铜棒材的力学性能

材料	w(Al)/%	HRB	R _m /MPa	R _{p0.2} /MPa	A/%	电导率 /(IACS) %	软化温 度/℃	冷变形 量/%
Cu-15Al	0.16	72	478	458	13.8	90	900	72
Cu-25Al	0.26	78	530	510	10.3	86	900	72
Cu-35Al	0.33	84	600	575	8.8	83	900	72

2.2 弥散铜合金金相组织

烧结后的锭坯虽然密度有了一定的提高,但锭坯中还有一定的孔隙。与铜锭相比,锭坯的相对密度仅为 85%,锭坯的电导率和强度还很低。锭坯经过高温挤压后,其中的粉末颗粒在高温和高压下再结晶并形成致密的挤压态组织,挤压后的弥散铜棒材强度和电导率均大幅提高。热挤后的棒材通过冷拉伸,其强度可得到进一步的提高。

图 1、2 为弥散铜拉伸棒材显微组织照片,显示了烧结后的弥散铜锭坯经热挤并冷拉后(冷变形量为 72%)棒材的纵、横向金相显微组织。纵向上晶粒沿拉伸方向被显著拉长,大部分呈纤维状的加工组织,并有少量的等轴晶粒(图 1)。横向上晶粒很细小,原粉末颗粒间的界面已模糊,合金已十分致密,冶金化结合较好(图 2)。

2.3 弥散铜合金拉伸断口形貌

图 3、4 为弥散铜合金拉伸断口扫描电子显微照片。高倍下观察显示,断口上分布着大量较深的韧窝,局部还可以看到粉末颗粒整体撕裂后留

屈服强度、延伸率及电导率测试结果见表 2。从表 2 可以看出,低 Al 含量的弥散铜抗拉强度为 478 MPa,电导率为 90% IACS;高 Al 含量的弥散铜抗拉强度为 600 MPa,电导率为 83% IACS。随着铝含量的增加,弥散铜合金的强度有所提高,但电导率却有所下降。这是因为随着 Al 含量的增加,弥散铜内部 Al₂O₃ 弥散质点增多,可以有效阻止位错的运动,使其强度有很大的提高,但同时随着 Al₂O₃ 的增加,弥散铜的导电性能会有所下降^[4]。

国内机械行业标准 JB/T4281-1999《电阻焊电极和附件用材》对铜合金电极材料的性能作出了要求,其中 CuCrZr 电阻焊电极的指标为:硬度 ≥HRB78,电导率 ≥74% IACS,软化温度 ≥500℃。可以看出,试验用 Cu-25Al、Cu-35Al 弥散铜合金均满足了 CuCrZr 电阻焊电极的要求,并且电导率高出 CuCrZr 电极 12%~16%,而软化温度更是达到了 900℃。Cu-25Al、Cu-35Al 弥散铜合金可以作为 CuCrZr 电阻焊电极的替代材料。

图 1 拉伸态弥散铜纵向组织照片

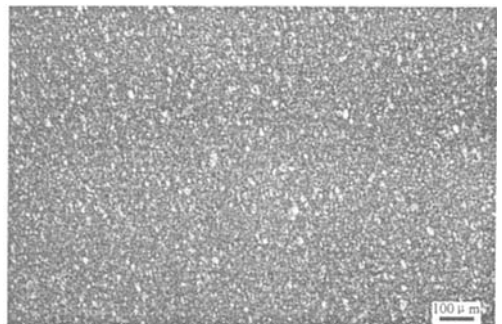


图 2 拉伸态弥散铜横向组织照片

下的撕裂棱,表现为明显的韧性断裂特征。韧窝较为均匀,少量韧窝尺寸较大,这与晶界界面上或粉末颗粒界面上不连续分布的较粗大 Al_2O_3 粒子有关^[5]。粗大 Al_2O_3 粒子一方面来自于熔炼过程中产生的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,另一方面在内氧化过程中粉末颗粒内部的 Al 由于浓度差的作用,向颗粒表面扩散,在烧结过程中与周围粉末颗粒的 Al 结合,造成 Al 的富集,并最终生成大的 Al_2O_3 颗粒。

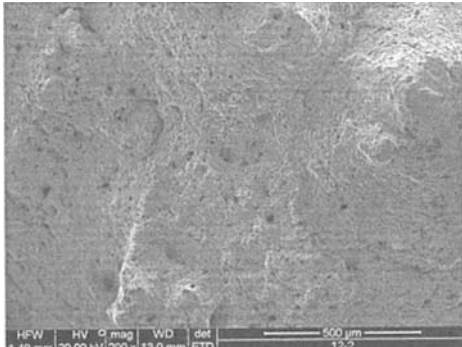


图 3 弥散铜拉伸断口扫描电镜照片

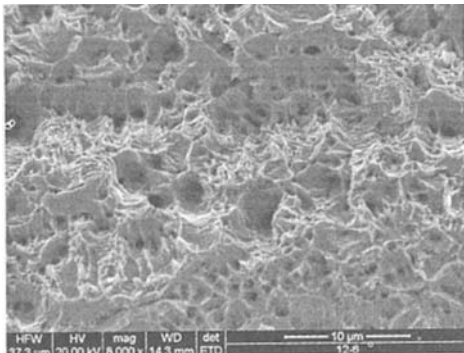


图 4 弥散铜拉伸断口扫描电镜照片

2.4 弥散铜合金透射电镜形貌

图 5、6 为弥散铜合金在 TEM 下观察到的典型微观组织。铜合金基体晶粒呈等轴状,在晶粒内部存在大量的细小 Al_2O_3 质点, Al_2O_3 质点直径约为 $5\sim 10\text{ nm}$ (图 5),细小的 Al_2O_3 质点钉扎位错,强烈抑制基体的再结晶,导致材料晶粒细小,其平均晶粒大小为 $0.2\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ (图 6)。

3 结论

(1) 采用内氧化法制备铝含量分别为 0.15% 、 0.25% 、 0.35% 的 Cu-15Al、Cu-25Al、Cu-35Al 3 种弥散强化铜合金。其中,Cu-25Al、Cu-35Al 弥散铜合金均满足了 CuCrZr 电阻焊电极的

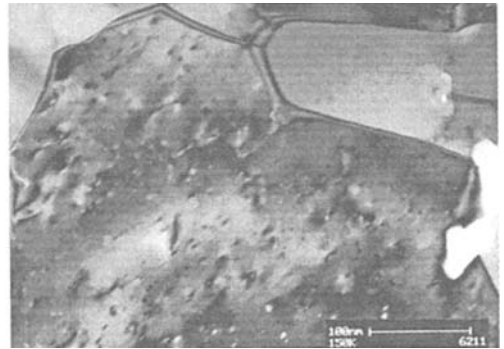


图 5 拉伸态弥散铜透射电镜照片

图 6 弥散铜退火后的晶粒照片

要求,并且性能有较大幅度的提高,可以作为 Cu-CrZr 电阻焊电极的替代材料。

(2) 挤压并拉伸加工后的弥散铜合金呈非常细小的纤维状显微组织。弥散铜合金的晶粒细小,晶粒大小在 $0.2\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 之间。内氧化工艺生成的细小氧化铝质点在晶粒内部呈弥散分布,其平均直径小于 20 nm 。弥散分布的氧化铝质点具有钉扎位错的作用,能显著阻碍位错的移动,细化晶粒,提高弥散铜合金的综合性能。

参考文献:

- [1] 尹志民,等. 高强度高导电铜合金研究热点及发展趋势[J]. 矿冶工程,2002,22(2):1~5.
- [2] 程建奕,等. 内氧化法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 合金的显微组织与性能[J]. 材料热处理学报,2003,24(1):23~27.
- [3] 李红霞,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):64~69.
- [4] 王永朝. 纳米 Al_2O_3 强化铜基 ODS20 的组织与性能[J]. 材料开发与应用,2006,21(3):7~9.
- [5] 程建奕,等. Cu-0.54 Al_2O_3 弥散强化铜合金的拉伸变形和断裂行为[J]. 复合材料学报,2004,21(3):157~161.

Al₂O₃ Dispersion Strengthened Copper Alloy Produced through Internal Oxidation and its Microstructure and Property

YUE Can-fu, WANG Yong-zhao, GUO Hai-xia, LEI Zhu-fang, CHEN Hui-dong

(Luoyang Ship Materials Research Institute, Luoyang 471039, China)

Abstract: Series of aluminum oxide dispersion strengthened copper alloy (ODSC) containing 0.15%、0.25% and 0.35% Al (wt%) are produced from atomized Cu-Al powder through internal oxidation. Tensile strength and conductivity of the copper alloy with 0.35% Al are 600 MPa, 83% IACS respectively, meeting the requirement for electrode in resistance welding, as a substitute for CuCrZr electrode. The microstructure and property of the alloy is researched. The result shows that the grain of the ODSC alloy is very small with a size between 0.2~1.0 μm. The fine Al₂O₃ particle is distributed dispersedly in grains. Its average diameter is less than 20 nanometer.

Keywords: Internal oxidation; Dispersion strengthened; Nano-Al₂O₃ particle; ODSC

(上接第3页)

- [6] Lu Hai-Bo, Li Ying, Wang Fu-Hui. Influence of composition on corrosion behavior of as-cast Cu-Zr alloys in HCl solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2006(52): 474~480.
- [7] 刘平, 田保红, 赵冬梅. 铜合金功能材料[M]. 北京: 科学出版社, 2004, 12.
- [8] 徐文娟, 张同俊, 金属物理性能分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988: 47.
- [9] Strandberg H, Johansson L G. Some aspects of the atmospheric corrosion of copper in the presence of sodium chloride[J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 1998, 145(4): 1093~1100.
- [10] Shanley C W, Hummel R E, Verink E D. Differential reflectometry of corrosion products of copper [J]. *Corrosion Science*, 1980, 20, 481~487.
- [11] Cheng Y F, Bullerwell J, Steward F R. Electrochemical investigation of the corrosion behavior of chromium-modified carbon steels in water[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48: 1521~1530.
- [12] Tian Rongzhang, Wang Zhutang. The process of copper and alloy [M]. Changsha: Zhongnan university press, 2002: 99.
- [13] 朱玉斌, 李中奎, 周廉, 等. 稀有金属材料的耐蚀性及其在化工领域的应用[J]. *稀有金属快报*, 2004, 23(1): 25~29.

Effect of Microelement Cr and Zr on Performance of Copper Alloy

ZI Jin-lei¹, ZHANG Ya-ni¹, ZHENG Mao-sheng², ZHU Jie-wu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Institute of Condensed Matter Physics and Materials, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Effect of microelement Cr and Zr on performance of copper alloy was studied through mechanical performance, electric conductivity performance and corrosion performance tests of pure copper and Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Cr-Zr alloy. It shows that Cr and Zr alloying element can improve the strength notably, strengthening method is precipitation strength, the electric conductivity of copper alloy falls as dispersion phase yielded in aging treatment blocks the movement of electron, weight-loss rate of pure copper and alloy increases with exposure time in NaCl fog environment, the corrosion resistance of alloy increases with addition of Cr and contrarily decreases with addition of Zr.

Keywords: Copper alloy; Mechanics performance; Electric conductivity performance; Corrosion performance