

纳米 Al_2O_3 粒子弥散强化铜合金冷加工及退火行为

程建奕, 汪明朴, 李 周, 方善峰, 郭明星, 刘施峰

(中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 通过力学性能、电学性能测量和金相、电镜观察对 Cu- Al_2O_3 弥散强化铜合金的冷加工及退火后性能和组织的变化进行了系统研究。结果表明: 挤压态合金随冷拉拔变形量增大, σ_b 和 $\sigma_{0.2}$ 逐渐升高, δ 逐渐下降, 电导率则变化甚微。合金经 92% 的变形后, σ_b , $\sigma_{0.2}$, δ 和电导率分别为 490 MPa, 485 MPa, 10% 和 91.4% IACS, 其在 400℃~1 000℃ 温度范围退火后性能有不同程度的回复。不同变形量的合金样品 900℃ 1 h 退火后性能均回复至挤压态水平, 且未见再结晶现象。冷拉拔有利于粉末颗粒间进一步冶金化结合。

关键词: Cu- Al_2O_3 ; 弥散强化; 显微组织; 性能; 冷加工

中图分类号: TG146.11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2004)11-1178-04

高强度、高导电铜合金是目前国内外铜加工领域正大力发展的新型铜合金。在这类铜合金中, 沉淀强化型 Cu-Cr, Cu-Zr 系合金虽具有高强高导特性, 但存在耐高温性能不足的问题, 其抗软化温度只能达到 400℃; 而建立在调幅分解之上的铜合金如 Cu-Ni-Si, Cu-Be, Cu-Ni-Sn, Cu-Ti 等强度虽高, 但导电性欠佳, 且同样不耐高温^[1,2]。Cu- Al_2O_3 弥散强化铜合金不但强度高, 导电性好, 并且具有接近铜基体熔点的耐高温性能, 是一类具有优异综合性能的功能结构材料^[3~7], 已被广泛应用于大功率微波管、集成电路引线框架、电阻焊电极、连铸机结晶器等^[8~11]。但是国内外以往的研究大多集中在对其制备方法和工艺的研究上, 而对其冷加工及其退火后的组织与性能的研究报道较少。本实验对其冷加工及其退火后的组织与性能进行了进一步深入的研究。

1 实 验

成分为 Cu-0.12%Al(w/%) 合金经中频感应熔炼后, 氮气雾化喷粉, 过筛得到粒径小于 152 μm 的 Cu-Al 合金粉末。合金粉和适量的氧化剂(主要成分为 $\text{Cu}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3$) 在密闭容器中混合后于 900℃ 温度下进行 3 h 的内氧化处理以使固溶体中的 Al \rightarrow Al $_2$ O $_3$ 。反应完成后在氢气中还原以除去多余的 Cu_2O , CuO 中的氧(温度为 800℃, 时间为 1 h), 还原粉再与适量的硼粉混合后, 在 950℃ 进行真空热压, 热压温度为 950℃, 时间为 3 h, 真空度为 0.1 Pa, 压强为 27 MPa, 制得

$\phi 60\text{ mm}\times 60\text{ mm}$ 的坯锭。坯锭再经包套、抽真空、封焊, 于 930℃ 热挤压成棒材, 挤压比为 30:1。挤压棒材经不同变形量的冷拉拔(每道次变形量约为 25%)后分别取样, 并于 900℃, 1 h 氢气退火处理。对冷拉拔变形量为 92% 的细棒材样品还进行了不同温度的 1 h 的氢气退火处理。

真空热压实验在 HIGH MULTI-10000 真空热压机上进行。挤压实验在 500 t 立式油压机上进行, 挤压时采用石墨机油润滑, 氮气保护, 模具温度 450℃ 左右。电导率在 QJ19 单双臂两用电桥上测量, 拉伸实验在 INSTRON 万能拉伸机上进行, 拉伸速度为 $2\times 10^{-3}\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ 。金相在 NEOPHOT-21 卧式金相显微镜下观察, 拉伸断口分析在 KYKY-2800 扫描电镜上进行, 金属薄膜样品的减薄在 MTP-1 双喷减薄仪上进行, 电解液为硝酸:甲醇=1:5, 电流为 55 mA。薄膜精细组织观察在 H-800 透射电镜上进行, 操作电压为 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 Cu- Al_2O_3 经不同变形量冷拉及 900℃ 退火后性能与组织的变化

Cu- Al_2O_3 经不同变形量冷拉拔及 900℃ 退火后性能变化示于图 1。由图 1a 可见, Cu- Al_2O_3 合金的冷加工硬化现象非常明显, 尤其是屈服强度 $\sigma_{0.2}$, 25% 的冷变形就使其从 250 MPa 提高到 370 MPa, 屈强比达 97% 左右。经 92% 的冷拉拔后, σ_b , $\sigma_{0.2}$ 分别为 490 MPa, 485 MPa。而由图 1b 可见, 合金的延伸率 δ 随变形量

收到初稿日期: 2003-03-24; 收到修改稿日期: 2003-05-23

基金项目: 国家高新技术发展“863”计划资助项目(2002AA302505)

作者简介: 程建奕, 男, 1967 年生, 博士研究生, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8830264

的增大而逐步下降, 经 25% 的冷拉拔后, 可保持在 16% 左右, 经 92% 的变形后仍可达 10%; 电导率下降甚微, 经 92% 的变形后仅下降 1.5% IACS, 与冷加工对无氧铜电导率的影响处同一量级。合金整体性能达到美国 SCM 公司产品 GLIDCOP AL-10 标准^[4]。不同冷拉变形量的样品在 900℃ 退火 1 h 后, 合金的各种性能均有所回复, σ_b 基本上保持挤压态水平, δ 变化于 22%~24% 之间, $\sigma_{0.2}$ 则随变形量的增大, 回复量稍有增加, 这可能与加工储能的增大有关。因为冷加工量越大, 储能越高, 在相同退火条件下, 回复驱动力相对越高。

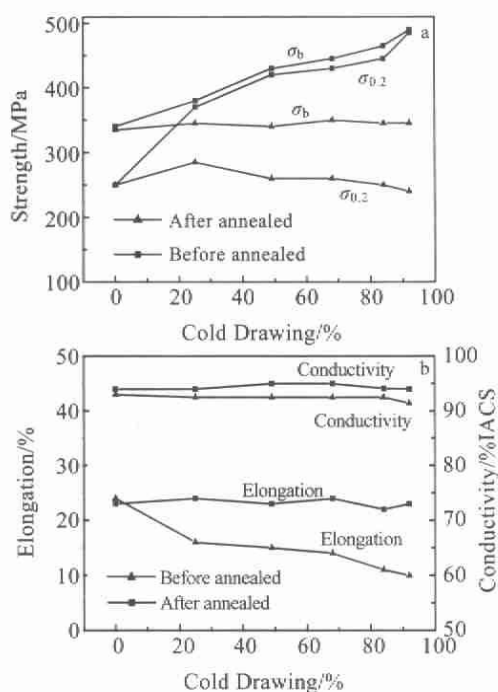


图 1 冷拉拔及退火(900℃, 1 h)对 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 合金的 σ_b , $\sigma_{0.2}$ (a), δ 和电导率(b)的影响

Fig.1 Effect of cold drawing and annealing on σ_b , $\sigma_{0.2}$ (a), δ and conductivity (b) of $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$

图 2 为冷拉拔至不同变形量及退火后的合金样品显微组织。由图 2 可见, 形变量由 25% 增加到 92%, 横向上颗粒变小, 颗粒界面逐渐模糊、宽化。纵向上合金粉末颗粒沿拉拔方向拉长, 组织逐步纤维化, 且纤维组织变细、变直 (图 2a, 2b)。界面上由于破碎形成的 Al_2O_3 粒子线明显变细, 并随金属流动而进入粉末颗粒内部, 使得粒子的分布更为均匀 (图 2b)。表明冷拉拔过程中的金属流动进一步引起了粉末颗粒间的摩擦, 使得界面上的氧化膜进一步破碎, 促进了粉末颗粒间的冶金化结合。900℃ 1 h 退火后, 合金的金相显微组织几乎没有变化, 金相尺度内未发现再结晶现象 (图 2c)。将退火温度提高到 1 050℃, 仍未

有再结晶现象 (图 2d)。

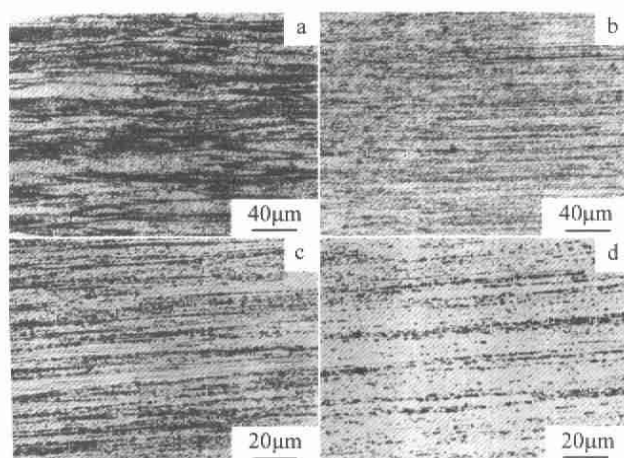


图 2 冷拉拔至不同变形量的 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 合金及退火后的金相照片(纵向)

Fig.2 Metallographs of $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ after cold drawing with different deformation ratio and subsequently annealed (in longitude): (a) 25%, (b) 92%, (c) 92%, annealed at 900℃ for 1 h, and (d) 92%, annealed at 1 050℃ for 1 h

2.2 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 冷拉拔至 92% 后于不同温度退火后性能与组织的变化

图 3 示出了 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 挤压棒材经 92% 的冷拉拔后,

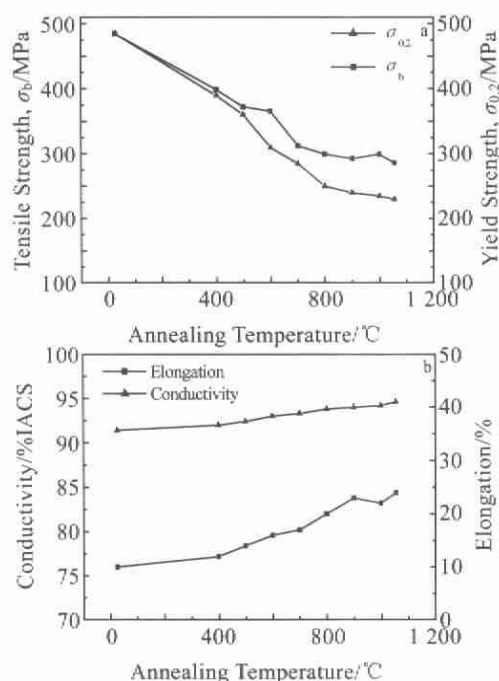


图 3 退火温度(保温 1 h)对冷拉拔 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 棒材 σ_b , $\sigma_{0.2}$ (a), δ 和电导率(b)的影响

Fig.3 Effect of annealing temperature on σ_b , $\sigma_{0.2}$ (a), δ and conductivity (b) of $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$

在不同的温度下退火 1h 后其性能的变化。由图 2 可以看出, 合金的 σ_b 、 $\sigma_{0.2}$ 随退火温度的升高而逐渐下降, δ 、电导率则反之。至 900℃ 退火后, 合金性能基本恢复到热挤压状态, 此后即使将退火温度提高到 1 050℃, 合金性能也基本不变。

2.3 Cu-Al₂O₃ 拉伸断口 SEM 分析

图 4 为 Cu-Al₂O₃ 合金挤压态(a)和变形 25% 冷拉态(b)横向断口的 SEM 照片。从图 4a 看出, 挤压态断口上都未出现明显的原生裂纹。所有断口上均分布着大量韧窝, 呈韧性断裂。从图 4b 可见, 尽管弥散铜已经受冷加工变形, 但拉伸时仍是韧性断裂, 且随着冷拉拔变形量的增加, 断口韧窝逐步减小, 这显然与粉末颗粒尺寸随变形量增大而减小以及粉末颗粒在拉拔加工中破碎有关。此外, 从图 4b 中也可看到粉末颗粒整体分离断裂的现象, 但粉末整体分离后留下的韧窝内可以看到韧性的撕裂棱, 这些撕裂棱是金属间韧性断裂留下的痕迹, 表明相邻粉末颗粒间已形成了相当充分的冶金化结合, 这再次说明了冷拉拔加工是有助于粉末颗粒间冶金化结合的。

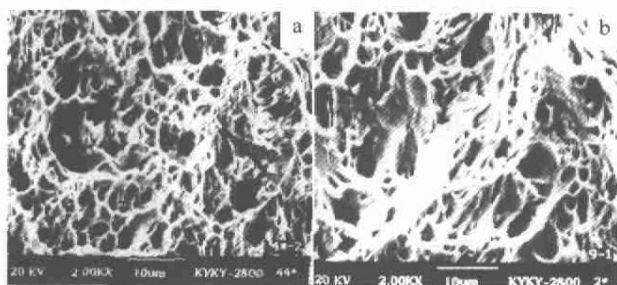


图 4 Cu-Al₂O₃ 合金样品挤压态(a)和变形量为 25% 的冷拉态(b)拉伸断口(横向)的 SEM 照片

Fig.4 SEM micrographs of tensile fracture surface (in cross section) of as-hot extruded (a) and as-cold drawn with 25% (b) for Cu-Al₂O₃ alloy

2.4 Cu-Al₂O₃ 显微组织 TEM 观察

图 5 为 Cu-Al₂O₃ 合金经冷拉拔变形后再经 900℃, 1h 退火样品的 TEM 照片。由图 5a 可见晶粒内弥散分布着 Al₂O₃ 粒子。粒子形状多呈球形, 平均尺寸约 18 nm, 平均粒子间距约 100 nm。众所周知, 铜中电子平均自由程约 50 nm, 间距为 400 nm 的纳米粒子不会对电子波造成强烈散射, 故弥散铜导电率相当高, 约为 94% IACS。从图 5a 中还可以看到, 位错通过粒子时被粒子钉扎的现象, 位错通过粒子时难以切割它们, 而只能绕过粒子, 形成位错环, 因此合金晶粒内粒子的强化机制应为 Orowan 机制。由于 Al₂O₃ 硬度高、高温稳定性好, 在接近于铜基体熔点的温度下也不会明显粗

化, 因此可以有效地阻碍位错的运动和晶界的移动, 从而提高合金的屈服强度和高温强度, 同时提高临界晶核的半径, 使再结晶形核受到抑制, 进而大大提高材料的再结晶温度, 因而高温退火过程中仅发生了位错的回复, 看不到明显的再结晶。图 5b 可看到退火后形成的亚晶粒, 亚晶尺寸约 2 μm~3 μm, 因此也会产生 Hall-Petch 组织强化。上述这些强化机制的迭加使得弥散铜即使接近纯铜熔点温度的烧氢退火仍保持高于纯铜 5 倍~8 倍以上的屈服强度和 2 倍以上的抗拉强度。

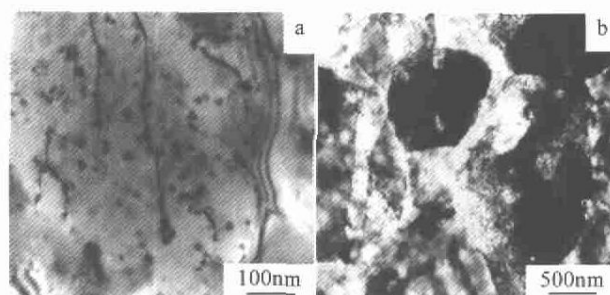


图 5 Cu-Al₂O₃ 合金挤压退火态 (900, 1 h) 样品 TEM 照片

Fig.5 TEM micrographs of annealed Cu-Al₂O₃ alloy (900℃, 1 h): (a) dispersed Al₂O₃ particles in copper matrix and (b) subgrains

3 结 论

1) Cu-Al₂O₃ 合金的冷加工硬化现象非常明显, 随变形量的增大, σ_b 、 $\sigma_{0.2}$ 、HB 逐渐提高, 合金的延伸率 δ 则逐渐下降, 电导率下降甚微, 经 92% 的变形后仅下降 1.5% IACS。合金粉末颗粒拉长变形, 组织逐步纤维化, 且纤维组织变细、变直。颗粒界面逐渐模糊、宽化。不同冷拉变形量的样品在 900℃ 退火 1h, 合金的各种性能均有所回复, σ_b 回复至挤压态水平, δ 变化于 22%~24% 之间, $\sigma_{0.2}$ 则随变形量的增大, 回复量稍有增加。

2) 冷拉拔加工后, 界面上粒子的分布更为均匀、细小, 促进了粉末颗粒间进一步冶金化结合。

3) Cu-Al₂O₃ 棒材经 92% 的冷拉拔, 在不同的温度下退火 1h 后, σ_b 、 $\sigma_{0.2}$ 随退火温度的升高逐渐下降, δ 、电导率则逐渐升高。900℃ 退火后, 合金性能基本恢复到热挤压状态, 此后即使将退火温度提高到 1 050℃, 合金性能基本保持不变, 且未见到再结晶现象。

参考文献 References

- [1] Joanna Groza. Heat-Resistant Dispersion-Strengthened Copper

- Alloys[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1992, 1(1): 113~121
- [2] Rdzawski Z, Stobrawa J. Thermomechanical Processing of Cu-Ni-Si-Cr-Mg Alloy[J]. *Materials Science and Technology*, 1993, 9: 142~148
- [3] Jia Yanmin (贾燕民), Ding Bingjun (丁秉钧). An Innovative Technology for Manufacturing Dispersion Strengthened Copper [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2000, 29(2): 141~143
- [4] Synk J E, Vadula K. Structure and Mechanical Behaviour of Powder Processed Dispersion Strengthened Copper[J]. *Materials Science and Technology*, 1987, 3: 72~75
- [5] Zhang Yinqiu(张吟秋), Li Meiyong(李美英), Lei Changming(雷长明). Study on Densification of Dispersion Strengthened Copper[J]. *J of Central-South Institute of Mining and Metallurgy*(中南矿冶学院学报), 1983, 38(4): 35~41
- [6] Govind, Balasubramaniam R, Upadhyaya G S. Elevated Temperature Deformation Behavior of Alumina-Dispersed P/M Copper [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1994, 36: 371~376
- [7] Biselli C, Morris D G, Randall N. Mechanical Alloying of High-Strength Copper Alloys Containing TiB_2 and Al_2O_3 Dispersoid Particles[J]. *Scripta Metall Mater*, 1994, 30(10): 1327~1332
- [8] Brito Correia J, Pereira Caldas M *et al.* Dependence of Internal Oxidation Rate of Water Atomized Cu-Al Alloy Powders on Oxygen Partial Pressure[J]. *J of Materials Science Letters*, 1996, 15: 465~468
- [9] Zhang Yi(张毅), Zhou Yanchun(周延春). Ti_3SiC_2 Dispersion-Strengthened Copper: A New Dispersion-Strengthened Copper Alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2000, 36(6): 662~666
- [10] Shen Yutian(申玉田), Cui Chunxian(崔春翔), Meng Fanbin(孟凡斌) *et al.* Fabrication of Cu- Al_2O_3 Copper Composites with High Strength and Electric Conductivity[J]. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), 1999, 35(8): 888~892
- [11] Wang Wuxiao(王武孝), Yuan Sen(袁森) *et al.* Chemical Reaction Mechanism of Cu_2O -Al System[J]. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), 2002, 38(4): 403~406

Cold Drawing and Annealing Behavior of Nano-Sized Al_2O_3 Dispersion Strengthened Copper

Cheng Jianyi, Wang Mingpu, Li Zhou, Fang Shanfeng, Guo Mingxing, Liu Shifeng
(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Mechanical, electrical properties measurements and microstructures observation on cold drawn and annealed Cu- Al_2O_3 alloy are conducted. The results show: with the increasing of cold drawing reduction, σ_b and $\sigma_{0.2}$ increase and δ decreases while electrical conductivity fall slightly. For the alloy with cold drawn in 92% reduction, σ_b 、 $\sigma_{0.2}$ 、 δ and electrical conductivity reach 490 MPa, 485 MPa, 10% and 91.4%IACS respectively and recover to some extent after annealed at 400°C ~ 1050°C for 1h. After annealed at 900°C for 1 h the properties of alloy with different amounts of deformation recover to that of as-extruded and there exist no recrystallization in microstructure. Cold drawing can further promote the metallurgically bonding among the powders granules.

Key words: Cu- Al_2O_3 ; dispersion strengthening; microstructure; property; cold working

Biography: Cheng Jianyi, Candidate for Ph.D., College of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P.R. China, Tel: 0086-731-8830264