

文章编号: 1004-0609(2004)11-1912-06

Cu-11.5%Fe 合金的导电性^①

姚再起, 葛继平, 刘书华, 李海山, 李明生
(大连交通大学 材料科学与工程学院, 大连 116028)

摘 要: 研究了 Cu-11.5%Fe 合金经固溶和时效处理后导电性的变化规律。采用 SEM 和 TEM 观察了经不同规范热处理 Cu-11.5%Fe 合金的组织结构, 利用 XRD 测定了铜基体的晶格常数, 得出时效处理对合金电阻率的影响规律, 并探讨了合金电阻率变化的内在原因。结果表明: 影响合金导电性的主要因素是溶质散射电阻、析出应变场散射电阻; 固溶处理的合金经过 550 ℃、2 h 时效处理, 可得到较低的电阻率。

关键词: Cu-11.5%Fe 合金; 时效处理; 电阻率

中图分类号: TB 323

文献标识码: A

Conductivity of Cu-11.5%Fe alloys

YAO Zai-qi, GE Ji-ping, LIU Shu-hua, LI Hai-shan, LI Ming-sheng

(School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: The effect of aging treatment on conductivity of Cu-11.5%Fe alloys was studied. The microstructures of Cu-11.5%Fe alloys after different aging treatment were studied by transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscope (SEM). The lattice parameter of Cu matrix was measured by X-ray diffraction (XRD). The effect of aging on resistivity was obtained and the internal reason of resistivity change was discussed. The results show that the resistivity of Cu-Fe alloys are contributed mainly by the Fe impurity scattering and the scattering associated with strain fields of Fe precipitates. Cu-11.5%Fe alloys present favourite conductivity after aging at 550 ℃ for 2 h.

Key words: Cu-11.5%Fe alloys; aging; resistivity

Cu-Fe 合金由于成本低、易熔炼^[1]、铜与铁的流变应力相似^[2]等优点, 尤其自 Bevk 等^[3]提出形变原位复合材料概念以来, 该合金的研究得到人们的广泛关注。研究表明^[4], 以 Cu-Fe 合金为原坯料通过轧制、线拉形变后所得到的形变 Cu-Fe 原位复合材料经过进一步优化工艺, 可望成为新型的高强度高导电性的导体材料。

Cu-Fe 合金的主要问题为铁在铜中的溶解度远高于其平衡溶解度, 同时铁是引起铜电阻大幅度提高的元素之一^[5], 从而铁的溶入明显降低了材料的导电性。因此, 对这类合金的研究主要集中在提高导电性上。本文作者研究了不同规范的时效处理对铸态 Cu-11.5%Fe 合金铁析出的规律及其对导电性

的影响, 以优化合金的热处理规范, 为进一步获得高强高导的形变 Cu-Fe 原位复合材料打下基础。

1 实验

Cu-11.5%Fe 合金采用中频感应加热熔炼。原料为电解铜(99.97%)和工业纯铁(99.94%)。样品的热处理在真空炉中进行。

对样品的显微组织分别进行 SEM 和 TEM 观察。SEM 观察在 JSM-6360LV 型扫描电镜上进行。浅腐蚀的腐蚀剂为 100 mL H₂O + 3 g FeCl₃ + 10 mL HCl 溶液, 深腐蚀用 80 mL H₂O + 10 g K₂Cr₂O₇ + 5 mL H₂SO₄ 溶液, 腐蚀后用超声波清洗, 清洗液为

① 基金项目: 大连科技计划资助项目(2002A1GX024)

收稿日期: 2004-02-19; 修订日期: 2004-06-28

作者简介: 姚再起(1979-), 男

通讯作者: 葛继平(1962-), 教授; 电话: 0411-84106686; E-mail: ge@dlju.edu.cn

酒精。TEM 观察在 H800 型透射电镜上进行, 加速电压为 200 kV。TEM 样品制备方法如下: 用线切割方法加工成 $8\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ 薄片, 先用粒度不同的砂纸磨至厚度约为 0.1 mm , 抛光后冲成 $d\ 3\text{ mm}$ 的试样, 再电解双喷减薄至穿孔, 最后离子减薄 3 h, 其工艺参数为: 入射角分别为 18° 和 12° , 电压为 5 kV。

铜基体晶格常数测定在 D/max-3A 型 X 射线衍射仪上进行。采用 Co K α 辐照, 电压 40 kV, 电流 30 mA, 步长 0.02° 。

电阻率在由 Y1-10 恒流源和 7081 数字电压表组成的测试仪上采用四点法测定, 试样均加工成 $d\ 3\text{ mm} \times 60\text{ mm}$, 每个试样测 3 次取均值, 恒流源量程为 100 mA, 电压表最小测定值为 10^{-8} V 。

2 结果

2.1 电阻率

将铸态 Cu-11.5%Fe 合金试样加热到 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 20 min, 分别采用水冷(固溶)、空冷和炉冷的冷却方式, 试样电阻率测试结果如图 1 所示。水冷与空冷、水冷与炉冷、空冷与炉冷的电阻率差值分别为 $1.065\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$, $3.815\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$, $2.750\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 可见, 合金电阻率随着冷速的减慢而下降^[5]。

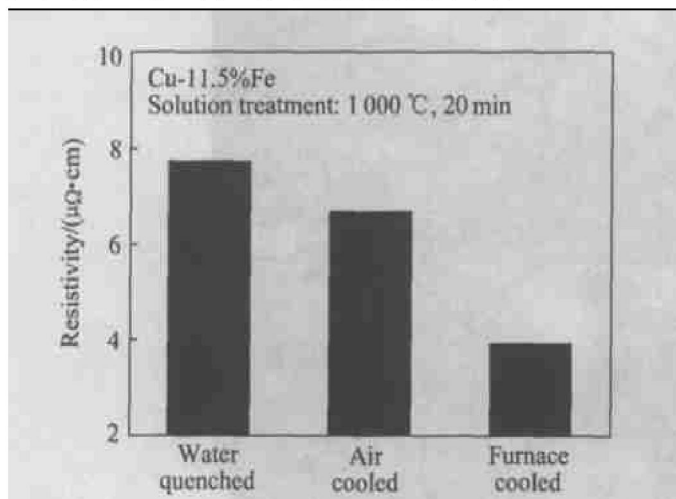


图 1 Cu-11.5%Fe 经 3 种冷却方式处理后的电阻率

Fig. 1 Comparison of resistivity values for Cu-11.5%Fe samples cooled by several methods

固溶处理(即 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 20 min, 水冷)后的合金经过不同温度 2 h 的时效处理后空冷, 其电阻率随时效温度的变化如图 2 所示。时效温度低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随时效温度提高, 电阻率变化不大; 但当高于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随时效温度的提高, 电阻率快速

下降, 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 电阻率达到最小值 $3.545\ 7\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$; 随后, 随温度升高, 电阻率增大。

固溶合金在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 经不同时间的时效处理后空冷, 电阻率随时效时间的变化如图 3 所示。在时效处理开始阶段, 合金的电阻率急剧下降, 当到 $2\ 000\text{ s}$ 左右趋于平缓, 在 $6 \times 10^4\text{ s}$ 时可达 $3.385\ 4\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

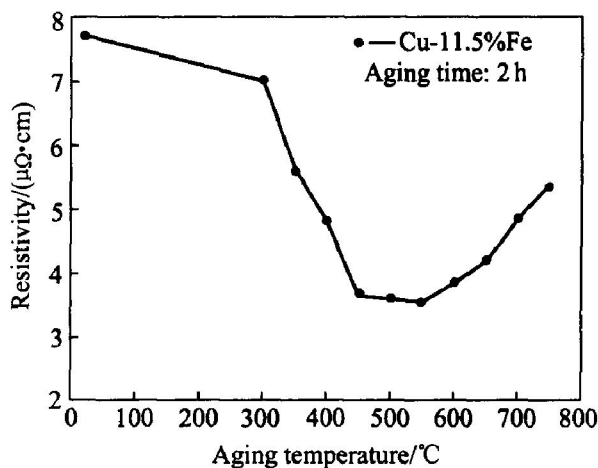


图 2 Cu-11.5%Fe 合金电阻率-温度曲线

Fig. 2 Curve of resistivity of Cu-11.5%Fe alloys vs aging temperature

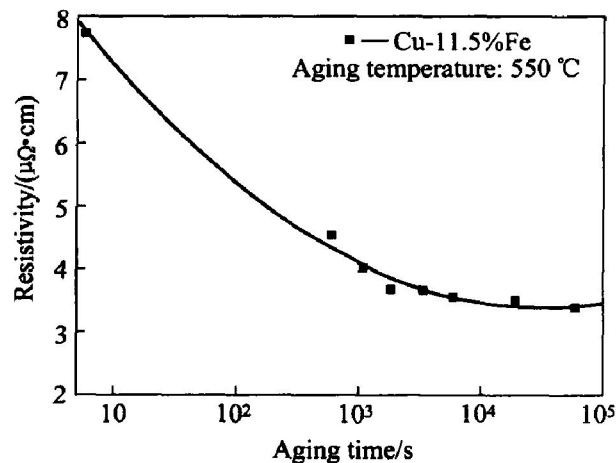


图 3 Cu-11.5%Fe 合金电阻率-时间曲线

Fig. 3 Curve of resistivity of Cu-11.5%Fe alloys vs aging time

2.2 金相组织

2.2.1 扫描电镜观察及 X 射线衍射分析

铸态 Cu-11.5%Fe 合金的室温组织如图 4 所示, 基体上均匀分布着树枝状或颗粒状的第二相。经 X 射线衍射物相分析(如图 5), 组成相为 Cu 和 $\alpha\text{-Fe}$, 显然, 基体为 Cu, 第二相为 $\alpha\text{-Fe}$ 。

2.2.2 透射电镜观察

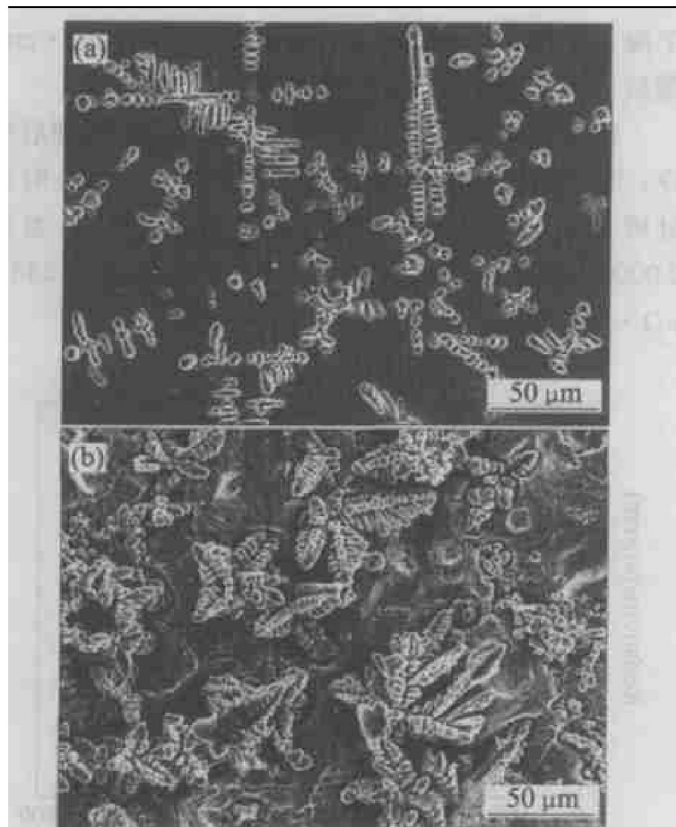


图 4 铸态 Cu-11.5% Fe 合金的室温组织

Fig. 4 Microstructures of as-cast Cu-11.5% Fe alloys

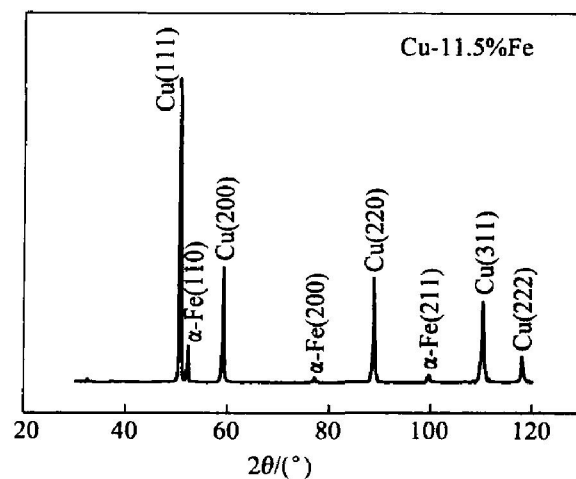


图 5 Cu-11.5% Fe 合金 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD pattern of Cu-11.5% Fe alloys

时效处理后的 Cu-11.5% Fe 合金经 TEM 观察发现, 在时效温度超过 450 °C 的试样上均能看到在铜基体上有球状 α -Fe 粒子存在, 如图 6 所示。经测定, 铁粒子的平均直径、平均间距的变化规律如图 7 所示。由图可见, 时效温度越高, α -Fe 粒子的平均间距、平均直径越大。在 850 °C 时, 平均直径可达 152.6 nm, 平均间距达到 570.9 nm。

通过计算可知, 铁粒子在铜基体中所占的体积

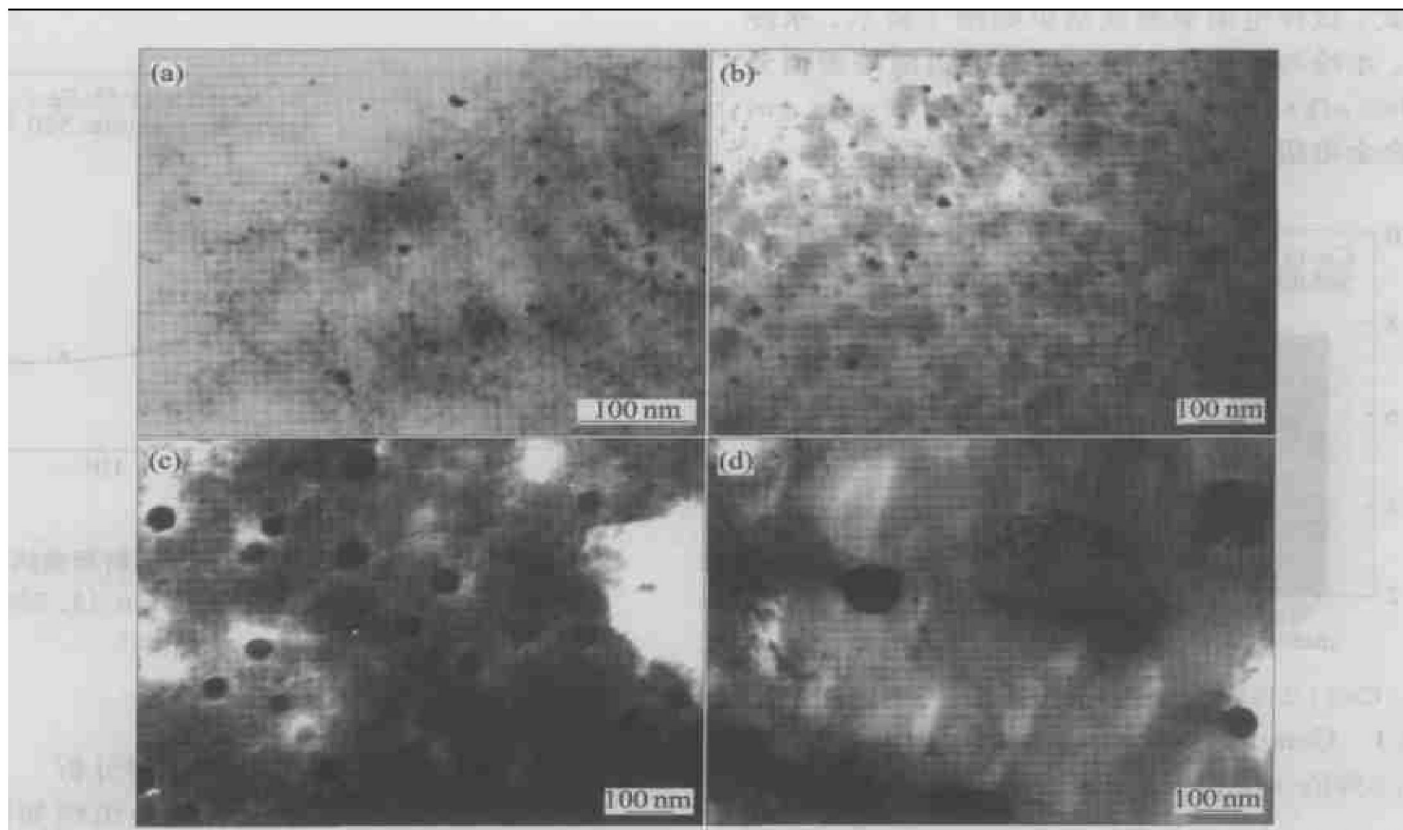


图 6 不同时效处理 Cu-11.5% Fe 合金的 TEM 像

Fig. 6 TEM micrographs of Cu-11.5% Fe alloy in different aging states

(a) -550 °C, 2 h; (b) -650 °C, 2 h; (c) -750 °C, 2 h; (d) -850 °C, 2 h

分数在 550 ℃之后逐渐减小, 说明在 550 ℃之后, Cu-11.5% Fe 合金出现了铁粒子重溶和粗化的过时效现象。

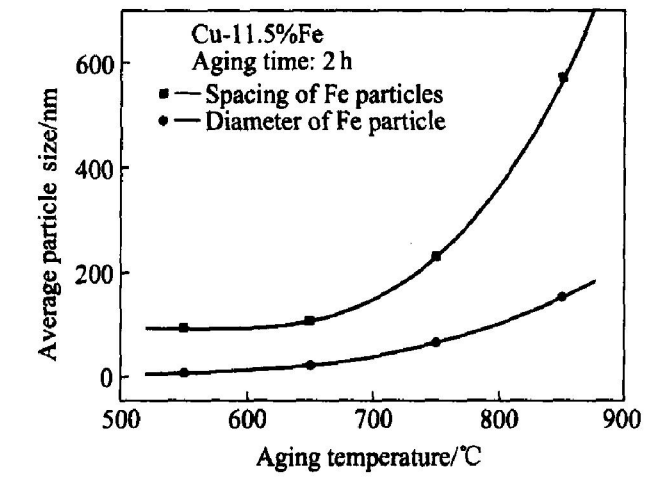


图 7 Cu-11.5% Fe 合金时效处理后 α -Fe 粒子的直径、粒子间距与时效温度的关系

Fig. 7 Effect of aging temperature on diameter and spacing of Fe particle in Cu-11.5% Fe alloy

2.2.3 XRD 测定的铜基体晶格常数

α -Fe 标准晶格常数 $a = 0.2866 \text{ nm}$, Cu 标准晶格常数 $a = 0.3615 \text{ nm}$ 。随着时效处理温度的变化, Cu-11.5% Fe 合金铜基体的晶格常数将发生相应的变化。由于 α -Fe 比 Cu 的晶格常数小, 且铁溶入铜易形成置换固溶体, 并存在共格关系。随着铁溶入量的增加, 铜基的畸变程度增大, 即晶格常数变小。Cu-11.5% Fe 合金经固溶处理、550 ℃时效、650 ℃时效后晶格常数按 Cu(222) 面计算值如表 1 所示。

表 1 不同晶格常数的对比

Table 1 Various values of lattice parameter	
Condition	$a_{\text{Cu, sub}}/\text{nm}$
Solid solution	0.361 273
550 ℃ aging	0.361 478
650 ℃ aging	0.361 411

3 讨论

根据 Cu-Fe 二元相图^[7]可估算出铁在铜中的平衡溶解度符合关系式 $x = 2540\exp(-8800/T)$, 相应见图 8。从中可见, 在 400 ℃以下, 铁与铜几乎不互溶, 大于 550 ℃时, 随温度增加, 铁的溶解度则快速增加。Watanabe 用磁化测定法, 对 Cu-

0.85% Fe 和 Cu-1.60% Fe 单晶(变形后 700 ℃回火)铜中铁含量进行了测定, α -Fe 的溶解度是 0.38%。Kita 和 Monzen 用电阻法测定了 Cu-1.0% Fe 和 Cu-2.0% Fe 合金在 700 ℃时效处理后的溶解度 α -Fe 是 0.326%, 具体点见图 8。

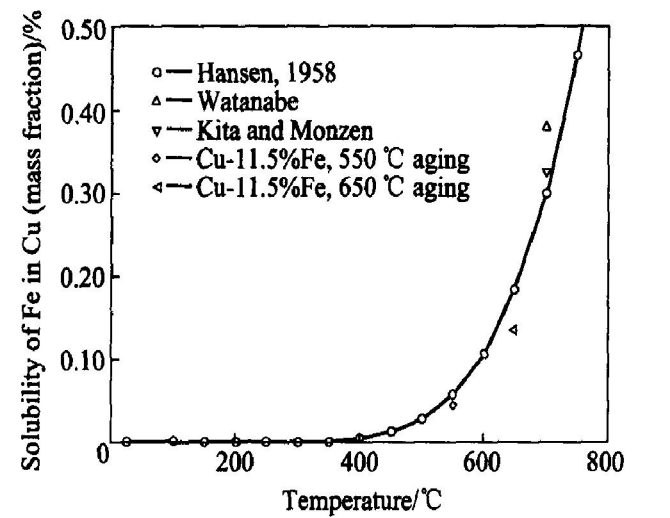


图 8 Fe 在 Cu 中的溶解度
Fig. 8 Solubility of Fe in Cu

由于用 EDX、EPA 进行微区化学成分定量分析时, 电子的穿透深度和侧向扩展的微区大体被限制在 1 μm 以上^[6], 远大于 α -Fe 粒子的间距, 未能准确测定溶入铜基的铁含量。

利用铜基晶格常数的变化, 根据 Vegard 定律^[8]可以计算铁在铜中的溶解度:

$$w = (a_{\text{Cu, sub}} - a_{\text{Cu}})/(a_{\text{Fe}} - a_{\text{Cu}}) \tag{1}$$

式中 w 为铜基中铁的固溶量。经 1 000 ℃, 20 min 固溶处理后 α -Fe 的溶解度是 0.321%。经 550 ℃, 2 h 时效处理空冷后 α -Fe 的溶解度是 0.046%, 经 650 ℃, 2 h 时效处理空冷后 α -Fe 的溶解度是 0.136%, 与对应温度下的平衡溶解度基本吻合。

对 Cu 合金电阻率的研究^[9-11]指出, 合金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。Cu-11.5% Fe 合金经不同规范的热处理后, 铜基体、树枝和颗粒状的 α -Fe 相的体积分数、尺寸和尺寸分布, 以及几何分布均未发生明显变化, 且 α -Fe 相的电阻率亦变化不大, 因此铜基体的单相电阻率是影响 Cu-11.5% Fe 合金电阻率变化的最主要因素。

而组成相的单相电阻率由下式^[9-11]表示:

$$\rho_x = \rho_{\text{pho}} + \rho_{\text{imp}} + \rho_{\text{ppt}} + \rho_{\text{dis}} + \rho_{\text{int}} \tag{2}$$

式中 ρ_{pho} 为声子散射电阻率, ρ_{imp} 为杂质散射电阻率, ρ_{ppt} 为析出物应变场散射电阻率, ρ_{dis} 为位错散射电阻率, ρ_{int} 为界面散射电阻率。其中, 声子散

射电阻率 ρ_{pho} 是常数。

研究^[12-14]认为,在形变之前,时效处理中位错散射电阻率 ρ_{dis} 变化很小。

时效处理后,单位铜基体内析出铁粒子在铜基所产生的界面 I_{CuFe} 可由如下公式近似计算^[8]:

$$I_{\text{CuFe}} = 6N(\pi/b)/d^2 \quad (3)$$

式中 N 为单位体积内粒子数, d 为粒子平均直径。计算表明,铁粒子引起的界面变化很小,因此界面散射电阻率 ρ_{mt} 的变化也不会很大。

综上所述,对电阻率的变化起决定作用的是溶解在铜基中的铁引起杂质散射电阻率 ρ_{imp} 所致。

其次,存在粒子就存在析出物应变场散射电阻率 ρ_{ppt} , 当粒子半径为 r 时, ρ_{ppt} 可用下列公式计算^[15]:

$$\rho_{\text{ppt}}/(\rho_{\text{eq}} - \rho_0) = \exp(2\sigma V_m/rRT) \quad (4)$$

式中 ρ_{ppt} 是析出物应变场散射电阻率, ρ_{eq} 是平衡浓度的电阻率, ρ_0 是回火态纯铜电阻率, σ 界面能 0.50 J/m^2 , V_m 是粒子的 Molar 体积, $V_m = 7.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, r 是粒子平均半径, R 为常数。

计算后可得 ρ_{ppt} 的变化如图 9 所示, 由图可见当析出粒子的尺寸和间距在一定范围时 ρ_{ppt} 对材料的电阻率有较大影响。溶解在铜中的铁对铜电阻增加量为 $\Delta\rho/\Delta w = 9.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}/w(\text{Fe})$ ^[5], 标准铜电阻率为 $1.7241 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。按不同温度下铁在铜中的平衡溶解度计算, 铁的杂质散射电阻对铜电导率的损失如图 10 所示, 图中“○”表示 Cu-11.5% Fe 合金中铜基(只考虑 ρ_{pho} 、 ρ_{imp} , 未考虑 ρ_{ppt})与铁相(忽略与温度关系)的理论电阻率之和随温度的变化规律。“□”表示固溶 Cu-11.5% Fe 合金经 2 h 不同温度时效后的电阻率测量值。

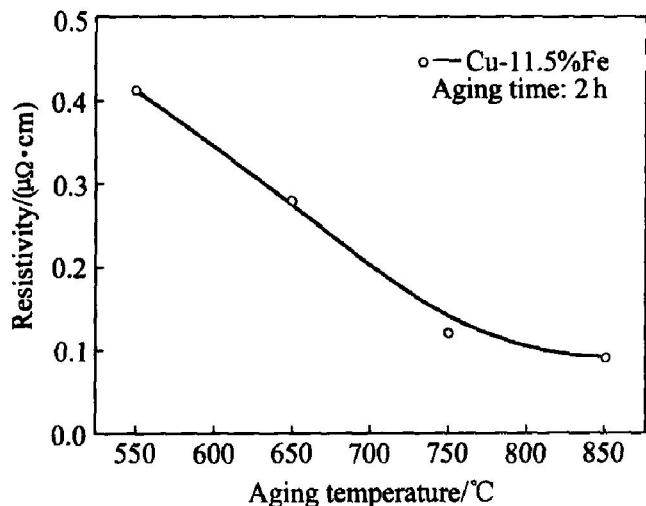


图 9 析出应变场散射电阻-时效温度

Fig. 9 Curves of resistivity with aging temperature

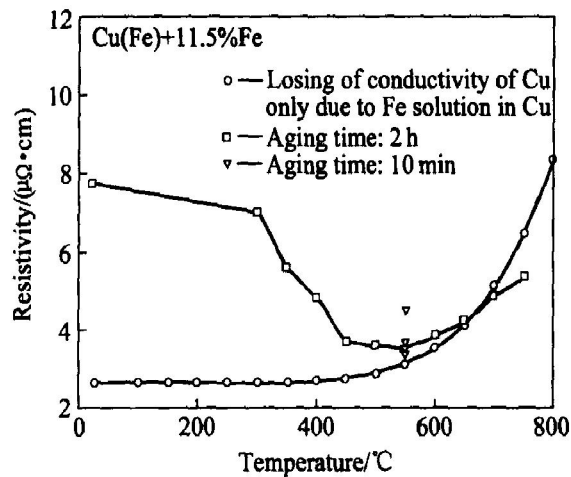


图 10 不同温度下铁在铜中的溶解量对电阻率的影响

Fig. 10 Losing of conductivity of Cu only due to Fe solution in Cu

由图 10 可见,电阻率的理论计算值与不同温度时效 2 h 后的测定值在 550 °C 之后同时增大。若考虑到析出物应变场散射电阻率 ρ_{ppt} , 结果如图 11 所示, 在 550 °C 时效 2 h 以上, 电阻率实验值与理论计算值基本吻合, 说明铁的溶解度达到平衡。

从图中可见,单纯由于铁的溶入对铜电导率的影响,在 200 °C 时, Cu-11.5% Fe 合金中铁在铜中平衡时,铜基的电导率大于 99 % IACS。所以,只要采取合适的措施,促使铁充分析出,就能获得良好的电导率。

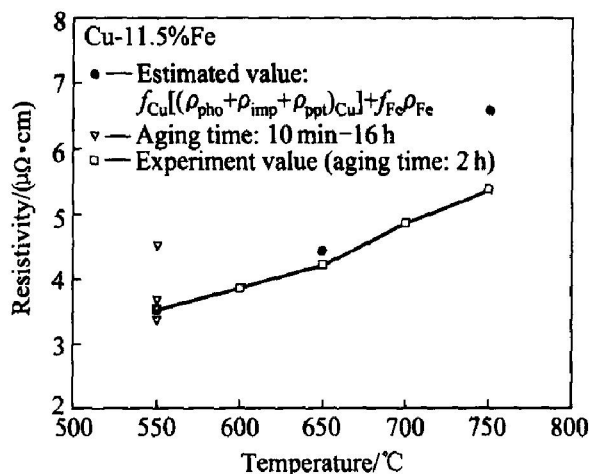


图 11 合金电阻率理论值与实验值的对比

Fig. 11 Comparison of estimated and experimental resistivity values of Cu-11.5% Fe

4 结论

1) 铜基中溶解的过饱和的铁所引起的杂质散射电阻率 ρ_{imp} 是影响合金导电性的最主要原因。在

2 h 时效处理中, 随着时效温度的增加, 铁逐渐析出, 之后重溶, 合金电阻率先下降后增加。在 550 °C 铁的溶解度近似达到平衡, 电阻率亦达到最小值 $3.5457 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。Cu-11.5% Fe 合金在 550 °C 时效 2 h 以上, 电阻率稍有下降, 但已不明显。时效处理中析出的球状 α -Fe 粒子分布在铜基内和铜铁交界处。随着时效温度的增加, α -Fe 粒子直径、粒子间距逐渐增大。所产生的析出物应变场散射电阻率 ρ_{ppt} 在 550 °C 时最大为 $0.41113 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。

2) Cu-11.5% Fe 合金经 1 000 °C, 20 min 固溶处理后 α -Fe 的溶解度是 0.321%。再经 550 °C、2 h, 650 °C、2 h 时效处理空冷后 α -Fe 的溶解度分别为 0.046%, 0.136%, 近似达到此温度的平衡溶解度。原始合金通过等温时效处理虽然得到好的导电性, 但远没有达到实际应用的要求。优化 Cu-Fe 合金达到低温(如 200 °C)平衡溶解度工艺, 进一步减小杂质散射电阻率 ρ_{imp} 是尚需解决的问题。

REFERENCES

- [1] Biselli C, Morris D G. Microstructure and strength of Cu-Fe in-situ composites after very high drawing strains [J]. *Acta Materialia*, 1996, 44(2): 493 - 504.
- [2] Jerman G A, Anderson I E, Verhoeven J D. Strength and electrical conductivity of deformation-processed Cu-15 vol pct Fe alloys produced by powder metallurgy techniques [J]. *Metall Trans A*, 1993, 24(1): 35 - 42.
- [3] Bevk J, Harbison J P, Bell J L. Anomalous increase in strength of in-situ formed Cu-Nb multifilamentary composites [J]. *J Appl Phys*, 1978, 49(12): 6031 - 6038.
- [4] Verhoeven J D, Chuen S C, Gibson E D. Strength and conductivity of in-situ Cu-Fe alloys [J]. *J Mater Sci*, 1989, 24(7): 1748 - 1752.
- [5] Boltax A. Precipitation processes in copper-rich copper alloys [J]. *Trans Met Soc AIME*, 1960, 218(4): 812 - 821.
- [6] 陈世朴, 王永瑞. 金属电子显微分析 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1982. 187 - 188.
- CHEN Shi-pu, WANG Yong-rui. *Electronical Microanalysis of Metal* [M]. Beijing: China Machine Press, 1982. 187 - 188.
- [7] Hansen M. *Constitution of Binary Alloys* [M]. New York: McGraw-Hill, 1958. 580.
- [8] 冯 端. 金属物理 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 108 - 110.
- FENG Duan. *Metal Physics* [M]. Beijing: Science Press, 2000. 108 - 110.
- [9] 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(3): 1293 - 1301.
- [10] Hong S I, Hill M A. Microstructure and conductivity of Cu-Nb microcomposite fabricated by the bundling and drawing process [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44(10): 2509 - 2515.
- [11] Heringhaus F, Schneider-Muntau H J, Gottstein G. Analytical modeling of the electrical conductivity of metal matrix composites: application to Ag-Cu and Cu-Nb [J]. *Mater Sci Eng*, 2003, 34(1-2): 9 - 20.
- [12] Pelton A R, Laabs F C, Spitzig W A, et al. Microstructural analysis of in-situ Cu-Nb composite wires [J]. *Ultramicroscopy*, 1987, 22(1): 251 - 265.
- [13] Hong S I, Hill M A. Microstructural stability and mechanical response of Cu-Ag microcomposite wires [J]. *Acta Metall Mater*, 1998, 46(12): 4111 - 4122.
- [14] Hong S I, Hill M A. Microstructural stability of Cu-Nb microcomposite wires fabricated by the bundling and drawing process [J]. *Mater Sci Eng*, 2000, 28(1-2): 189 - 197.
- [15] Miyake J, Ghosh G, Fine M E. Design of high-strength high-conductivity alloys [J]. *MRS Bulletin*, 1996, 21(6): 13 - 18.

(编辑 龙怀中)