

文章编号: 1004-0609(2004)04-0568-06

高强度高导电的形变 Cu-Fe 原位复合材料^①

葛继平, 姚再起

(大连铁道学院 材料科学与工程系, 大连 116028)

摘 要: 通过合金成分和变形工艺研究, 制备了一种高强度高导电性的形变 Cu-Fe 原位复合材料。实验结果表明, 铁含量越高, 强度越高, 导电性越低; 加入少量镁或锆, 可提高强度, 但同时损失导电性。在变形过程中, 加入适当的中间热处理, 在改变强度不太大的前提下, 能大大提高导电性。通过合理选择合金成分和变形工艺流程, 可制备不同强度和导电性等级要求的 Cu-Fe 原位复合材料。

关键词: Cu-Fe 原位复合材料; 强度; 导电性

中图分类号: TB 323

文献标识码: A

High strength and high electrical conductivity deformation-processed Cu-Fe in situ composites

GE Jì píng, YAO Zǎi qǐ

(Department of Materials Science and Engineering,
Dalian Railway Institute, Dalian 116028, China)

Abstract: In order to develop the high strength and high electrical conductivity deformation-processed Cu-Fe in situ composites, the alloy composition and deformation route were studied. The results indicated that the strength increasing and electrical conductivity decreasing with increasing Fe content. Addition of a little of Mg or Zr, the strength can be increased and the electrical conductivity is losing. But the effects of addition of a little of Mg or Zr is little. By heat treating in wire drawing, the electrical conductivity can be increased greatly. Optimizing the alloy composition and deformation route, the good combination of the strength and electrical conductivity of Cu-Fe in situ composites can be obtained.

Key words: Cu-Fe in situ composites; strength; electrical conductivity

纯铜是标准的导电材料, 但其强度低, 耐磨损性能差。铜合金具有一定的强度和导电性能, 但传统提高铜合金强度的主要方法是固溶处理及随后的时效处理。由于合金元素含量较低, 析出强化作用有限, 一般其抗拉强度小于 600 MPa。Cu-Be 和 Cu-Ti 合金虽可获得大于 1 000 MPa 的抗拉强度, 但其仅具有中下等的导电率 (< 40% IACS)。铜包钢复合材料导线国内已有一些厂家在生产, 其功能是铜提供导电率, 钢贡献强度, 适合要求高强度、低导电率的场合。同时, 由于铜包钢导线外层是铜, 所

以也不适用于磨损严重的场合。由此可见, 现有的纯铜、铜合金和铜包钢复合材料等, 不能胜任同时要求高强度和高导电性的特殊需要, 强度的提高往往是以较大程度地牺牲导电率为代价。

形变铜基原位复合材料由于基体材料的良好导电性和第二金属相的异常强化作用, 因而同时具有高强度和高导电性, 引起了诸多研究者的兴趣。许多工作集中于研究 Cu-Nb^[1-5]、Cu-Ag^[6, 7]、Cu-Cr^[8, 9]等合金。但由于这些合金的原材料价格昂贵, 制备工艺复杂, 致使成本很高, 影响了应用前

① 基金项目: 大连市科技计划资助项目(2002A1GX024)

收稿日期: 2003-07-30; 修订日期: 2003-11-20

作者简介: 葛继平(1962-), 男, 教授。

通讯作者: 葛继平, 电话: 0411-4106686; E-mail: ge@dlru.edu.cn

景。Cu-Fe 合金是成本最低的一种合金系, 已有不少学者进行了研究^[10-16]。但由于铁在铜中有较高的溶解度, 而铁从铜中的析出速度很低, 同时铁是能引起铜电阻大幅度提高的元素之一^[17], 因此, 对这类复合材料研究主要是提高其导电率。

为了获得高强度高导电 Cu-Fe 原位复合材料, 本文作者研究了合金化和变形工艺流程, 以便优化形变 Cu-Fe 原位复合材料的强度和导电率的结合。

1 实验

Cu-Fe 合金采用中频感应加热熔炼, 合金成分(质量分数)分别为 Cu-11.5% Fe 和 Cu-17.5% Fe。原始铸锭尺寸为 $d\ 25\ \text{mm} \times 80\ \text{mm}$, 经表面机加工后试样尺寸为 $d\ 22 \times 70\ \text{mm}$ 。试样首先在室温进行旋锻, 直径变化为 $d\ 22\ \text{mm} \rightarrow d\ 18\ \text{mm} \rightarrow d\ 16\ \text{mm}$; 接着在室温进行轧制, 其直径变化为 $d\ 16\ \text{mm} \rightarrow d\ 14\ \text{mm} \rightarrow d\ 13\ \text{mm} \rightarrow d\ 12\ \text{mm} \rightarrow d\ 11\ \text{mm} \rightarrow d\ 10\ \text{mm} \rightarrow d\ 9\ \text{mm} \rightarrow d\ 8.5\ \text{mm}$ 。接着分两组变形工艺流程, 一组是直接室温线拉变形, 由 $d\ 8.5\ \text{mm} \rightarrow \dots \rightarrow d\ 0.2\ \text{mm}$, 记为流程 A; 另一组是在室温进行拉丝和中间热处理, 其工序流程为: $d\ 8.5\ \text{mm} \rightarrow$ 室温拉丝 $\rightarrow d\ 6\ \text{mm} \rightarrow$ 中间热处理(HT1) $\rightarrow$ 室温拉丝 $\rightarrow d\ 3\ \text{mm} \rightarrow$ 中间热处理(HT2) $\rightarrow$ 室温拉丝 $\rightarrow d\ 1.5\ \text{mm} \rightarrow$ 中间热处理(HT3) $\rightarrow$ 室温拉丝 $\rightarrow d\ 1\ \text{mm}$ ($d\ 0.8\ \text{mm}$, $d\ 0.5\ \text{mm}$, $d\ 0.3\ \text{mm}$, $d\ 0.2\ \text{mm}$), 记为流程 B。线拉每道截面压缩量为 10%。形变量用对数表示: $\eta = \ln(A_0/A_f)$, 其中 A_0 是变形前的原始截面积, A_f 是终了截面积。样品热处理在真空炉中进行。

样品的微观组织分别用光学显微镜、扫描电镜

观察。浅腐蚀的腐蚀剂为 10 g Ammoniumperoxodisulfat[(NH₄)₂S₂O₈] + 100 g 蒸馏水, 深腐蚀剂为 80 mL H₂O + 10 g K₂Cr₂O₇ + 5 mL H₂SO₄。腐蚀后用超声波清洗, 清洗液为酒精溶液。光学金相显微镜为 Nikon EPIPHOT-300。铁相和铜相尺寸的定量分析方法是: 先制备金相试样, 进行照相, 然后用定量分析软件对照片进行测定; 每个点取至少 3 张照片上 100 个测定点的平均值。扫描电镜观察在 Jeol JSM 6400 扫描电镜上进行。

拉伸试样由不同直径组成, 其长度为 100~140 mm, 拉伸速率为 $1.7 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ 。电阻率采用四点法测定, 每个点取 3 个试样, 每个试样测 3 次, 电压计和电流计的最小测定值均为 $10^{-8}\ \text{V}$ 和 $10^{-8}\ \text{A}$ 。纯铜的标准电导率为 100%, 对应的电阻率 ρ 为 $1.724\ 1\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (国际标准退火铜), 试样的电导率为 % IACS = $1.7241/\rho$ 。

2 结果与讨论

2.1 Cu-Fe 合金原始及变形组织

图 1 所示分别是 Cu-11.5% Fe 和 Cu-17.5% Fe 合金的铸态 OM 微观组织。两种组织均为铜基体上分布着树枝状的铁相。铁含量增加, 铁的树枝晶发达并加厚。金相观察还表明, Cu-Fe 合金中加入少量镁和锆, 对其铸态 OM 微观组织没有明显影响。

用 X 射线衍射仪对 Cu-11.5% Fe 和 Cu-17.5% Fe 原始合金进行相结构分析, 结果表明, Cu-Fe 合金在室温下由两相组成, 铜基体和 α -Fe 相。

图 2 所示是 Cu-17.5% Fe 合金经流程 B 变形 $\eta = 7.57$ 试样的纵断面(a)和横断面(b) OM 微观组

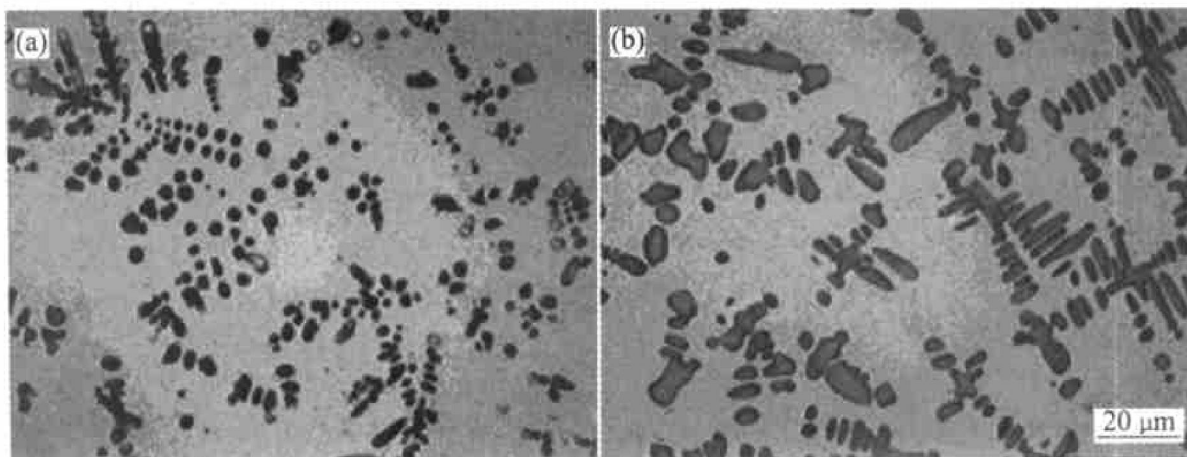


图 1 Cu-11.5% Fe(a) 和 Cu-17.5% Fe(b) 合金的铸态 OM 微观组织

Fig. 1 Optical microstructures of Cu-11.5% Fe(a) and Cu-17.5% Fe(b) alloys

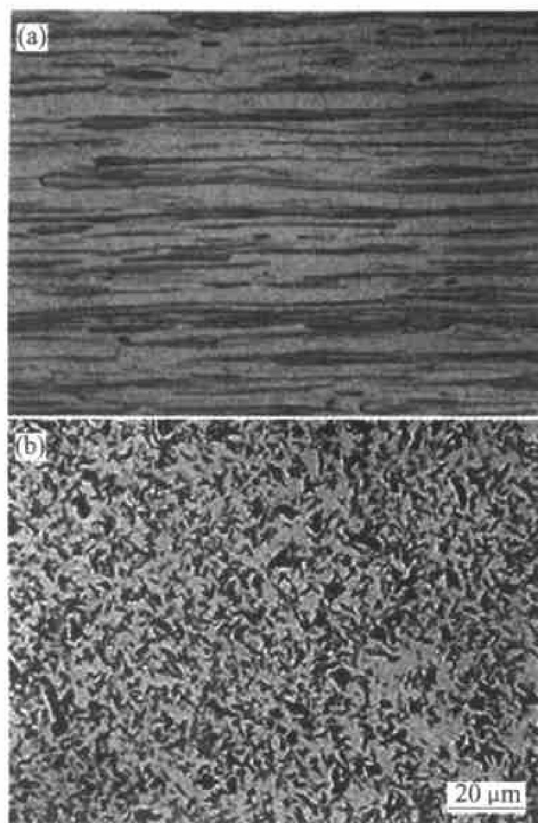


图 2 Cu-17.5%Fe 试样(流程 B) ($\eta=7.57$)
纵断面(a)和横断面(b) OM 微观组织

Fig. 2 Optical microstructures of
Cu-17.5%Fe alloy(process B)

(a) —Vertical section;
(b) —Longitudinal section

织。从图 2 中可见,在纵断面上,铁相树枝晶沿线拉方向被拉长,形成纤维状;在横断面上,铁相呈弯曲的薄片状。这是体心立方晶体在线拉变形过程中优先发展 $\langle 110 \rangle$ 织构造成的^[15]。

2.2 合金成分对 Cu-Fe 合金力学性能和电性能的影响

图 3 所示是不同成分的 Cu-Fe 合金经流程 B 变形后极限抗拉强度与变形量的关系曲线。从图 3 中可见,变形量越大,强度越高;含铁量越高,强度越高;加入镁、锆,能有限地提高强度。

变形量增大,强度提高,主要原因是加工硬化的作用。铁含量大,强度高,是因为铁相对强度的贡献大。一般认为,复合材料的极限抗拉强度符合混合法则

$$\sigma_{c_{UTS}} = \sigma_{f_{UTS}} \cdot \varphi_f + \sigma_m \cdot \varphi_m$$

式中 $\sigma_{f_{UTS}}$ 和 σ_m 分别是增强相和基体相的极限抗拉强度, φ_f 和 φ_m 是相应的体积分数。由于铁的强度比铜高,所以,提高铁含量则强度提高。加入少

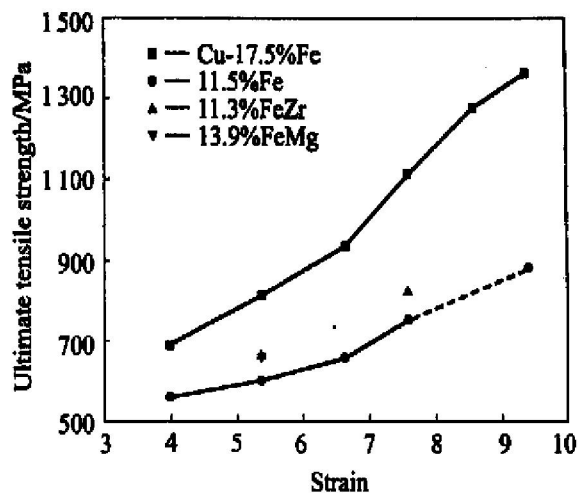


图 3 Cu-Fe 合金极限抗拉强度和
变形量的关系曲线

Fig. 3 Curves of ultimate tensile strength of
Cu-Fe vs deformation strain

量镁、锆,对组织没有明显影响,能提高强度,这可能是固溶强化的结果。

图 4 所示是不同成分 Cu-Fe 合金经流程 B 变形后电阻率与变形量的关系曲线。从图 4 中可见,电阻率随变形量的增加变化有起伏,这是由于中间热处理的缘故。含铁量越高,电阻率越高。两种含铁量的 Cu-Fe 线电阻率差值基本相同,与变形量没有太大关系。加入镁、锆后,电阻率升高,且加入镁的合金电阻率高于加入锆的。

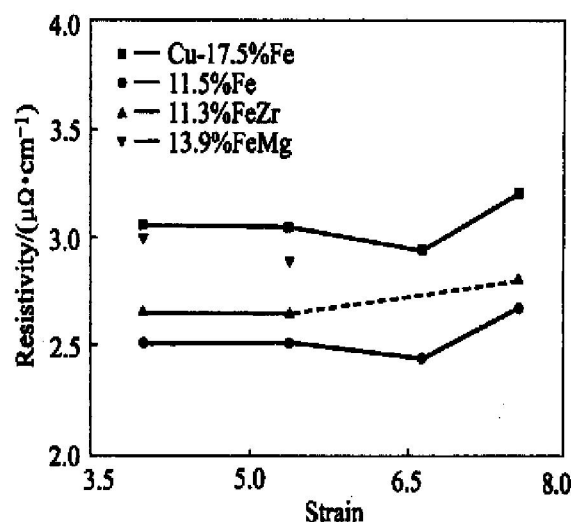


图 4 Cu-Fe 合金电阻率与变形量的关系曲线

Fig. 4 Curves of electrical resistivity of
Cu-Fe vs deformation strain

2.3 中间热处理对组织、力学性能和电性能的影响

图 5 所示是 Cu-11.5%Fe 合金分别采用流程 A 和 B 变形 $\eta=9.40$ 后的微观组织。从图 5 可见,在

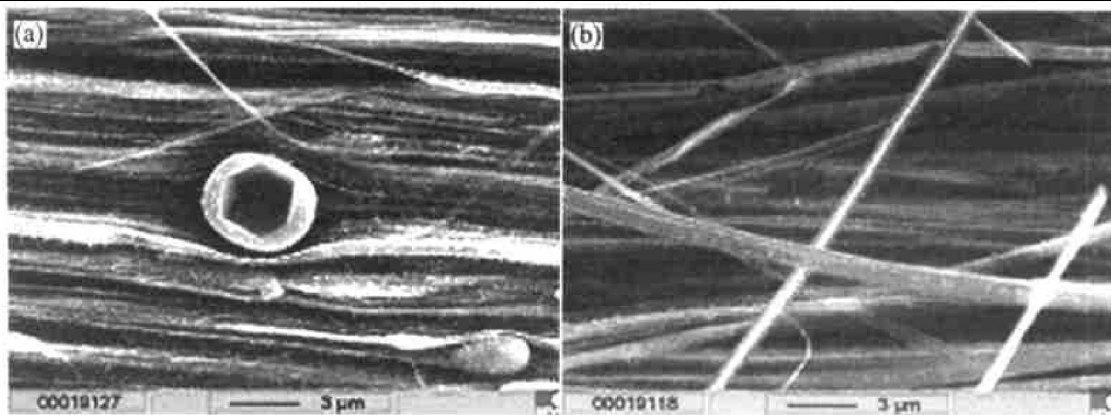


图 5 Cu-11.5%Fe 深腐蚀后的 SEM 微观组织($\eta=9.40$)

Fig. 5 SEM micrographs of Cu-11.5%Fe($\eta=9.40$)

(a) —Before heat treatment; (b) —After heat treatment

没有中间热处理直接变形的合金中, 铁树枝晶没有全部均匀变形, 存在未变形的铁相; 而经过中间热处理的合金中, 铁相则全部形成为薄片状。

用定量分析方法在二维磨面上分别测定了 Cu-11.5%Fe 合金流程 A 和流程 B 变形后的铁相和铜相的厚度, 结果见图 6。从图 6 可见, 变形量越大, 铁相和铜相的厚度越小; 直接变形尽管由于变形不均匀存在未变形的铁相, 但统计计算结果表明, 和经过中间热处理的铁相和铜相的厚度比较变化不大。

经过流程 A 和流程 B 制备的样品拉伸应力—应变曲线见图 7。虽然样品变形量不同(直径不同), 但影响趋势是一致的, 即没有中间热处理的加工硬化效果和塑性略好于经过中间热处理的。对照图 5 的观察结果可以分析, 在变形过程中, 铁相的变形是逐渐展开的, 经过中间热处理后, 铁相易于全面变形; 而没有中间热处理的, 铁相的变形则发展较

慢, 经 $\eta=9.40$ 变形后, 仍存在未变形的铁相。

图 8 所示是 Cu-11.5%Fe 合金分别经过流程 A 和流程 B 变形后极限抗拉强度与变形量的关系曲线。从图 8 中可以看出, 中间热处理没有明显影响曲线走向。两种流程制备的样品强度差不多。

图 9 所示是 Cu-11.5%Fe 合金经流程 A 和 B 变形后的电阻率与变形量的关系曲线。从图 9 中可见, 经中间热处理的, 其电阻率大大下降。对流程 B 处理的样品经 HT3 中间热处理后, 其关系曲线与流程 A 处理的样品基本相似, 即随着变形量增加, 强度提高, 且基本呈直线关系。

对形变铜基原位复合材料电阻率的研究^[18~20]指出, 复合材料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。而组成相的单相电阻由下式构成^[18~23]:

$$\rho_x = \rho_0 + \rho_{dis} + \rho_{int} + \rho_{imp} + \rho_{ppt}$$

式中 ρ_0 为单相体电阻率(即回火态的电阻率),

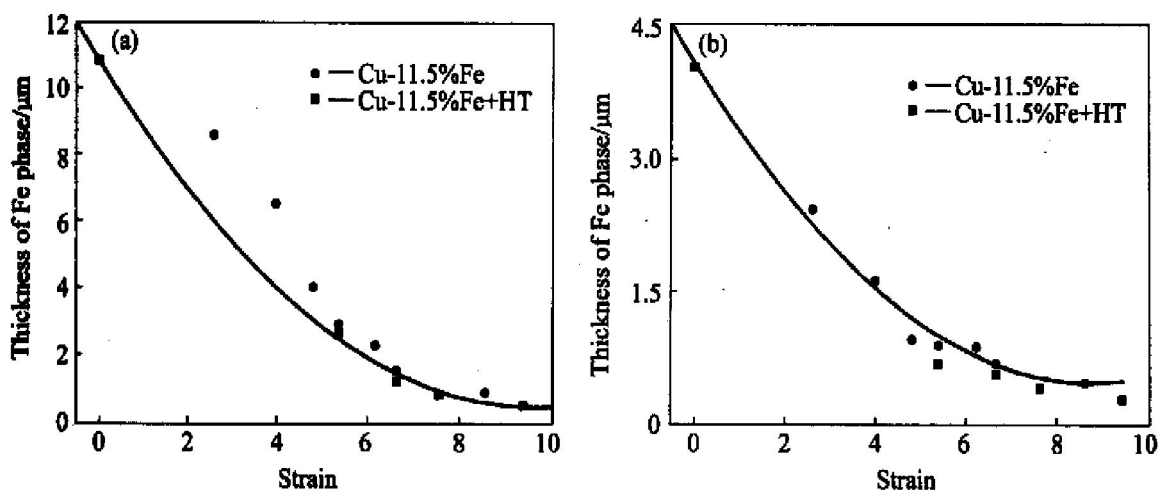


图 6 Cu-11.5%Fe 合金经流程 A 和流程 B 变形后铜相(a)和铁相(b)厚度与变形量关系曲线

Fig. 6 Thickness of Fe and Cu phases of Cu-11.5%Fe alloy as a function of strain

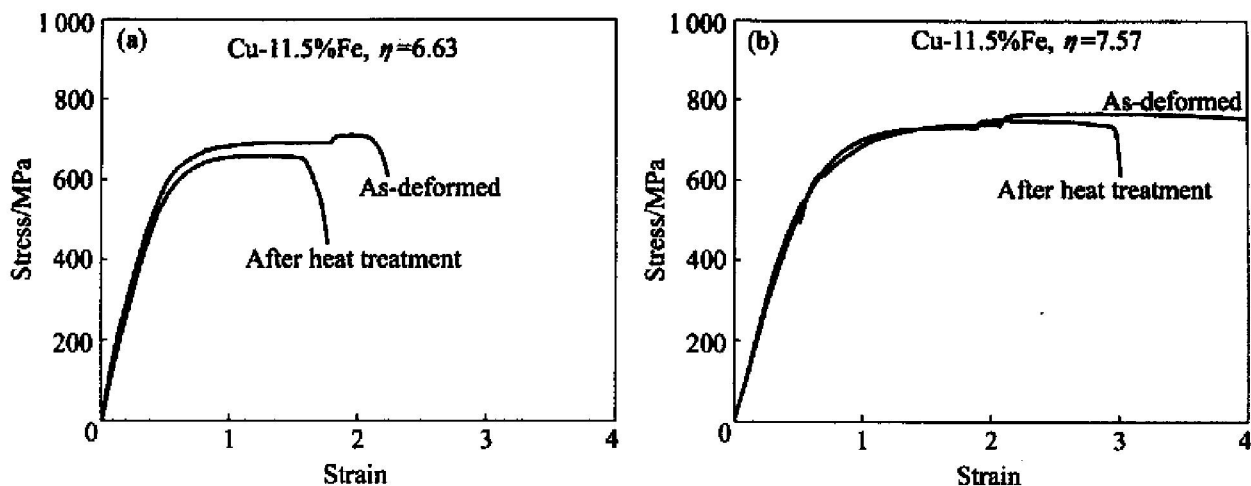


图 7 Cu-11.5%Fe 合金分别经 $\eta=6.63$ (a) 和 $\eta=7.57$ (b) 变形后的应力—应变曲线
Fig. 7 Representative true stress vs true strain curves after different deformations

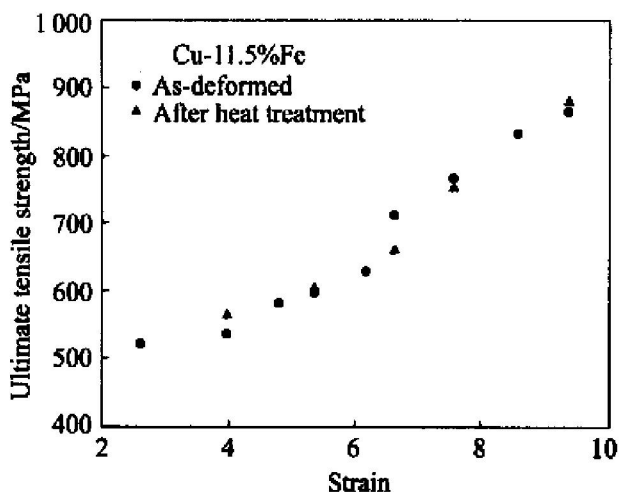


图 8 Cu-11.5%Fe 合金极限抗拉强度与变形量的关系曲线

Fig. 8 Relation of ultimate tensile strength of Cu-11.5%Fe with deformation

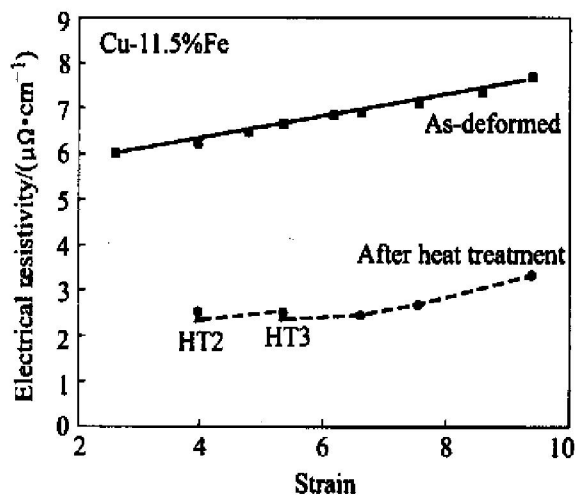


图 9 Cu-11.5%Fe 合金电阻率与变形量的关系曲线

Fig. 9 Relation of electrical resistivity of Cu-11.5%Fe with deformation

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。

单相体电阻率 ρ_0 是常数, 而位错散射电阻率 ρ_{dis} 的变化也很小。有研究认为^[21~23], 由于在室温变形时, 铜基体发生动态回复和动态再结晶, 使得位错密度在 $4 \times 10^{10} \sim 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 范围内变化, 且位错对电阻的贡献约为 $0.1 \mu\Omega\text{cm}^{[18]}$, 所以位错散射电阻率变化很小。从图 5 和图 6 可见, 虽然中间热处理有利于铁相变形, 但没有明显改变变形过程中铁纤维的发展趋势。因此, 界面散射电阻率 ρ_{int} 的变化也不会很大。显然, 电阻率的变化主要是由于铁从铜中析出, 减小了杂质散射电阻率所致。

3 结论

- 1) Cu-Fe 合金在铸态下, 铁相呈树枝状均匀分布在铜基体中。线拉变形时, 铁相发展成薄片状。
- 2) 含铁量越高, 强度越高, 电阻率越大。加入少量镁、锆, 能略微提高强度, 但同时也提高了电阻率。
- 3) 在变形过程中, 中间热处理对强度没有太大影响, 但会大大降低其电阻率。

致谢

本工作是在德国 Leibniz-Institute of Solid State and Materials Research Dresden 完成的, 得到了 Ludwig Schultz 教授、Jürgen Eckert 教授的大力支持, 在此表示衷心感谢。

REFERENCES

- [1] 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: 6031 - 6038.
- [2] Trybus C, Spitzig W A. Characterization of the strength and microstructural evolution of a heavily cold rolled Cu-20% Nb composite[J]. Acta Metall, 1989, 37: 1971 - 1981.
- [3] Verhoeven J D, Spitzig W A, Jones L L, et al. Development of deformation processed copper-refractory metal composite alloys[J]. J Mater Eng, 1990, 12: 127 - 139.
- [4] Raabe D, Heringhaus F, Hangen U, et al. Investigation of a Cu-20 mass% Nb in situ composite part I: fabrication, microstructure and mechanical properties[J]. Z Metall, 1995, 86: 405 - 415.
- [5] Snoeck E, Lecouturier F, Thilly L, et al. Microstructural studies of in situ produced filamentary Cu/Nb wires[J]. Scripta Materialia, 1998, 38(11): 1643 - 1648.
- [6] Frommeyer G, Wassermann G. Microstructure and anomalous mechanical properties of in situ-produced silver-copper composite wires[J]. Acta Metall, 1975, 23: 1353 - 1360.
- [7] Asano T, Sakai Y, Oshikiri M, et al. Cu-Ag wire pulsed magnets with and without internal reinforcements[J]. IEEE Trans Magn, 1994, 30: 2106 - 2109.
- [8] Kim S T, Berge P M, Verhoeven J D. Deformation-processed copper-chromium alloys: optimizing strength and conductivity[J]. J Mater Eng Perform, 1995, 4: 573 - 580.
- [9] Ellis T W, Kim S T, Verhoeven J D. Deformation-processed copper-chromium alloys: role of age hardening[J]. J Mater Eng Perform, 1995, 4: 581 - 586.
- [10] Funkenbusch P D, Courtney T H. Microstructural strengthening in cold worked in situ Cu-14.8% Fe composites[J]. Scripta Metall, 1981, 15: 1349 - 1354.
- [11] Verhoeven J D, Chuen S C, Gibson E D. Strength and conductivity of in situ Cu-Fe alloys[J]. J Mater Sci, 1989, 24: 1748 - 1752.
- [12] Go Y S, Spitzig W A. Strengthening in deformation-processed Cu-20% Fe composites[J]. J Mater Sci, 1991, 26: 163 - 171.
- [13] Spitzig W A, Chumbley L S, Verhoeven J D, et al. Effect of temperature on the strength and conductivity of a deformation processed Cu-20% Fe composite[J]. J Mater Sci, 1992, 27: 2005 - 2011.
- [14] 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 Mater Trans A, 1993, A24: 35 - 42.
- [15] Biselli C, Morris D G. Microstructure and strength of Cu-Fe in situ composites obtained from prealloyed Cu-Fe powders[J]. Acta Mater, 1994, 42: 163 - 176.
- [16] Biselli, Morris D G. Microstructure and strength of Cu-Fe in situ composites after very high drawing strains[J]. Acta Materialia, 1996, 44: 493 - 504.
- [17] Boltax A. Precipitation processes in copper-rich copper alloys[J]. Trans Met Soc AIME, 1960, 218: 812 - 821.
- [18] 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.
- [19] Hong S I, Hill M A. Microstructure and conductivity of Cu-Nb microcomposites fabricated by the bundling and drawing process[J]. Scripta Materialia, 2001, 44: 2509 - 2515.
- [20] 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 A, 2002, A347: 9 - 20.
- [21] Pelton 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.
- [22] Hong S I, Hill M A. Microstructural stability and mechanical response of Cu-Ag microcomposite wires[J]. Acta Metall Mater, 1998, 46: 4111 - 4122.
- [23] Hong S I, Hill M A. Microstructural stability of Cu-Nb microcomposite wires fabricated by the bundling and drawing process[J]. Mater Sci Eng A, 2000, A281: 189 - 197.

(编辑 何学锋)