

[文章编号] 1004- 0609(2002)04- 0687- 06

表面覆纳米 Cu-Zn 层的铜基复合材料^①

孔晓丽, 刘勇兵, 曹占义, 杨晓红

(吉林大学 南岭校区 材料科学与工程学院, 长春 130025)

[摘 要] 采用复合粉末加压成型的方法, 在铜基体表面上复合了纳米 Cu-Zn 合金表面层, 获得了具有纳米结构表面层的铜基复合材料。对基体与表面的界面结构、纳米表面层的微观结构、相变特征及其对材料表面性能的影响进行了研究。结果表明, 纳米表面层与基体结合良好, 纳米表面层在经 350 ℃左右退火可获得最佳表面性能, 显微硬度可达到 290HV 左右, 耐磨性明显优于基体材料。对纳米 Cu-Zn 合金的相变过程分析表明, Cu-Zn 纳米晶体 β 相中弥散 α 相沉淀物的析出有助于强化纳米 Cu-Zn 结构表层。

[关键词] 纳米表面层; 复合材料; 耐磨性; 相变

[中图分类号] TB 383

[文献标识码] A

纳米材料科学的发展为复合材料的研究开辟了新的领域——纳米复合材料, 开发具有特殊性能的新型纳米复合材料具有广阔的应用前景^[1, 2]。在工程材料的实际服役过程中, 其失效形式如磨损、腐蚀、疲劳等大多发生在材料的表面, 材料的最终服役性能直接取决于材料表面的物理化学特性, 往往脱离整体材料的基本性能。如果利用纳米金属材料的优异性能对传统金属材料进行表面改性, 制备出一层具有纳米结构特性的表面层, 这样既克服了目前三维大块纳米晶体材料制备技术上的困难, 又能将纳米晶体材料的特殊优异性能与传统金属材料相结合, 在工业上将具有重要的应用价值^[3~5]。

本文作者采用复合粉末加压成型的方法, 在铜基体表面上复合了纳米 Cu-Zn 合金表面层, 获得了具有纳米结构表面层的铜基复合材料, 并对基体与表面的界面结构, 以及纳米表面层的微观结构及性能进行了研究。目前有关纳米材料的微观研究主要集中在界面结构、晶粒结构及结构稳定性上^[6], 而对纳米合金材料相变特征的研究却很少。本文作者研究了金属纳米表面层的制备工艺, 对纳米 Cu-Zn 合金表面层的相变过程以及对材料表面性能的影响进行了探讨。

1 实验

制备纳米表层所用材料为由电爆炸法制取的纳米 Cu-Zn 合金粉末(Cu/Zn 摩尔比为 3: 2), 原始粉

末 TEM 形貌如图 1 所示, 颗粒平均直径为 45 nm。基体材料为普通电解粗铜粉(粒度为 < 48 μm)。将纳米 Cu-Zn 合金粉作为复合层均匀平铺在基体粗铜粉的表面上, 在 1.6 GPa 的压力下压制成 $d 15 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的试样, 纳米表面层的厚度为 0.1~0.2 mm。随后进行不同的热处理, 获得具有不同组织结构与性能的纳米表层。

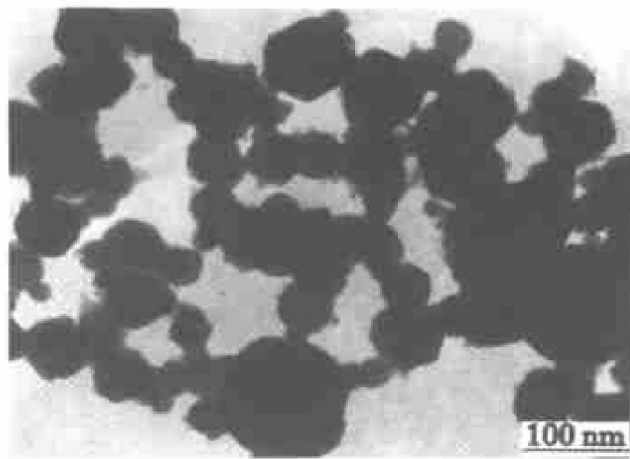


图 1 原始纳米 Cu-Zn 合金粉末 TEM 图像

Fig. 1 TEM image of nanocrystalline Cu-Zn alloy powder

采用 JXA-840 型扫描电子显微镜对复合材料界面结构进行观察分析。材料纳米表层结构的观察在 H-8100 型透射电子显微镜上进行, 电镜样品采用电解减薄方法制备。X 射线衍射分析在日本理学 D/max-rA 转靶 X 射线多晶体衍射仪上进行, 选用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射。热分析在 Perkin-Elmer DSC7 示差扫

① [收稿日期] 2001- 09- 25; [修订日期] 2001- 11- 11

[作者简介] 孔晓丽(1974-), 女, 博士研究生。

描量热仪上进行, 升温速度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

用 HM2000 型显微硬度计测定基体以及表面层的硬度, 载荷 0.98 N , 保压时间 20 s 。摩擦磨损试验在 MG-2000 型销盘磨损试验机上进行。实验材料加工成尺寸为 $d6\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 的销试样, 对偶件为 40Cr 合金盘, 硬度 HRC42~45。实验条件为干摩擦, 滑动速度 0.628 m/s , 滑动距离 376.8 m 。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的组织结构与性能

图 2 所示为复合材料断面的 SEM 形貌, 纳米表面层的厚度控制在 $0.1\sim 0.2\text{ mm}$ 之间。大量的实验表明, 当复合的纳米表面层的厚度超过一定数值 (0.2 mm) 时, 表面层边缘容易出现开裂现象。由于纳米粉体晶粒尺寸较小, 表面积巨大, 加之可能有团聚体的存在, 因此加压卸载后便会出现开裂现象。

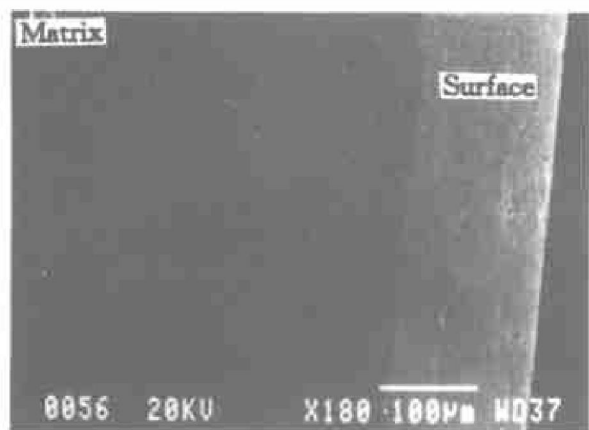


图 2 复合材料断面 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphology of cross section of composite

纳米表面层与基体结合界面区域的微观结构特征如图 3 所示。由于材料制备采用复合粉末加压合成技术, 上层的纳米粉与下层基体粗铜粉在加压的过程中, 必然会发生相互渗透, 形成两者互存的过渡层 (见图 3)。这种界面结合方式不存在分层现象, 具有较高的结合强度。

高压成型后的试样, 基体的相对密度已达理论密度的 97.5% 以上, 而纳米表面层的致密度达到理论密度的 93% 。纳米微粒中气体含量特别是氧含量较高, 以及微粒中团聚体的存在导致其很难达到高的致密度^[7]。纳米表面层与基体的显微硬度平均值分别为 HV182 和 HV110, 试样在经不同温度退火 30 min 后显微硬度的变化曲线如图 4 所示。基体的硬度随退火温度的升高而下降; 而纳米表层的硬

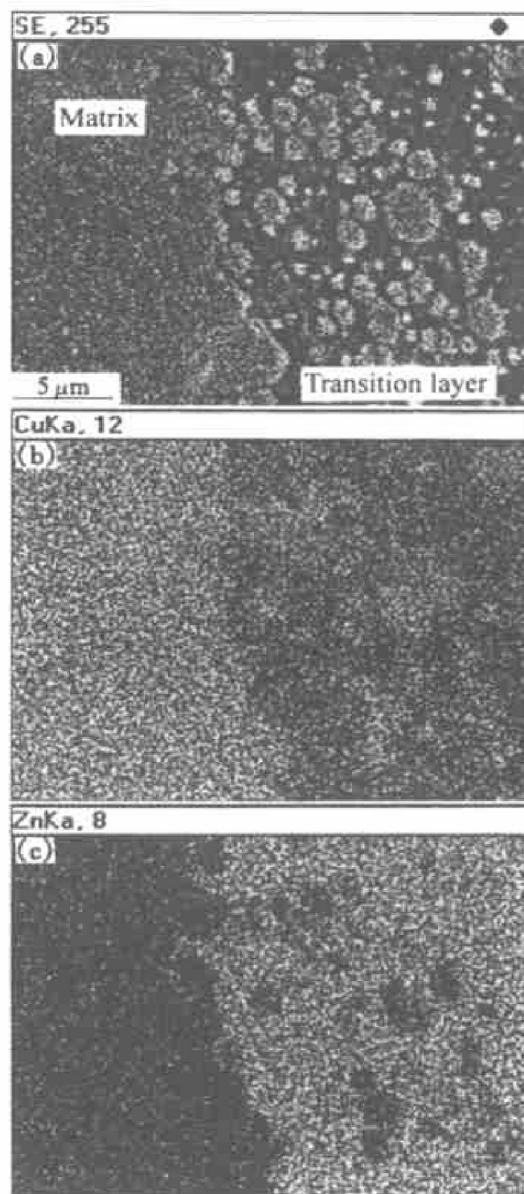


图 3 纳米表面层与基体界面的微观结构特征

Fig. 3 SEM morphology (a), Cu distribution (b) and Zn distribution (c) of interface between nanocrystalline surface layer and matrix

度值却呈现不同的变化趋势, 即先随退火温度的升高硬度增大, 在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右退火的样品硬度达到最高值 HV290, 退火温度的继续升高则会导致硬度的显著降低。

选取经 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火处理的复合材料进行摩擦磨损试验。图 5 示出了复合材料与 Cu 基体材料在不同载荷下的磨损质量损失曲线。可以看出, 基体材料的磨损质量损失随载荷的增大显著增大, 而复合材料在试验载荷范围内变化极为平缓, 其耐磨性明显高于基体材料。由图 6 所示的材料磨损表面形貌可见, Cu 基体在磨损过程中发生了严重的粘着磨损和切削作用, 磨损表面上存在深且连续的犁沟。在相同的摩擦条件下, 复合材料的磨损表面上形成

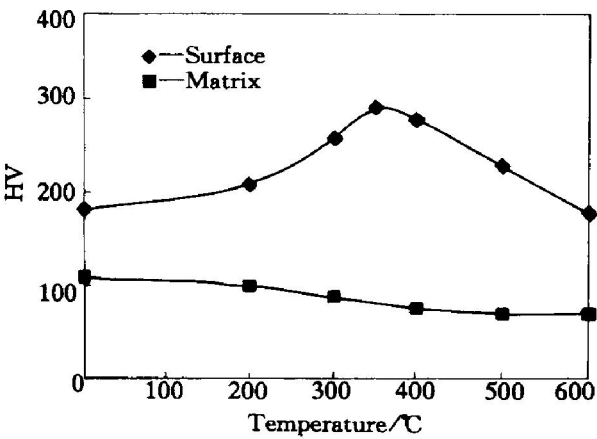


图 4 硬度随退火温度的变化曲线

Fig.4 Variation of hardness with annealing temperature

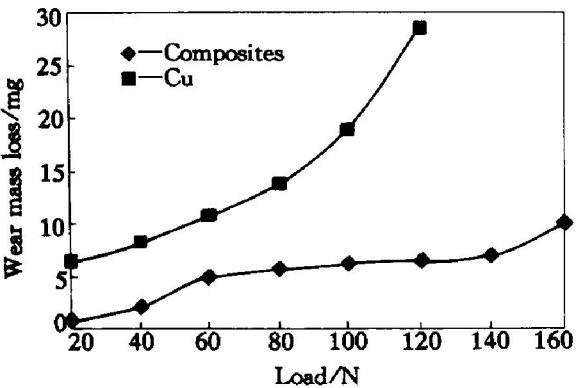


图 5 磨损质量损失随载荷的变化曲线

Fig.5 Variation of wear mass loss with load

了一稳定的摩擦表面膜,几乎完全均匀覆盖了整个复合材料纳米表面层的摩擦表面(图 6(b))。EDX 能谱分析结果显示表面膜中主要含有 Cu, Zn, O, Fe 等元素,表明该表面膜是由纳米 Cu-Zn 合金及其与对磨材料的金属氧化物共同构成的复合固体润滑薄膜。这层复合润滑薄膜的存在有效地阻碍了两个对磨表面的直接接触,使复合材料的耐磨性显著提高。有关摩擦表面膜的形成机理及其对表面覆纳米 Cu-Zn 层的铜基复合材料摩擦学特性的影响正在作进一步深入研究。

2.2 纳米 Cu-Zn 表面层的组织结构及相变特征

纳米 Cu-Zn 合金表层经不同温度退火后的 X 射线衍射谱如图 7 所示。未经热处理的复合材料表层与原始纳米粉体相同,是由 CuZn(β' 相, bcc), Cu (fcc) 和微量的 ZnO 相组成,衍射峰明显宽化。在经 300 °C 退火样品的 X 射线衍射谱中, Cu 相的各衍射峰处有低于其峰位(2θ)的衍射峰出现,峰

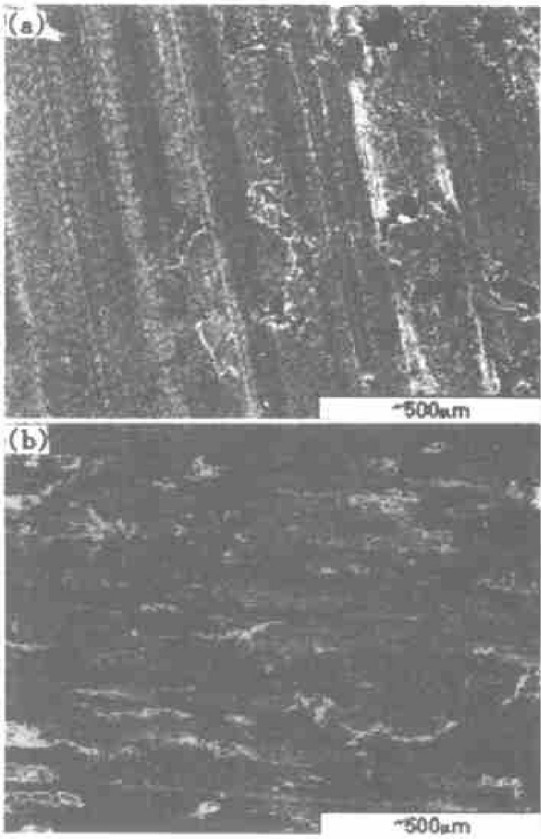


图 6 Cu 基体和复合材料的磨损表面 SEM 形貌(载荷 80 N)

Fig.6 Worn surface morphologies of Cu matrix materials (a) and composites (b) at load of 80 N

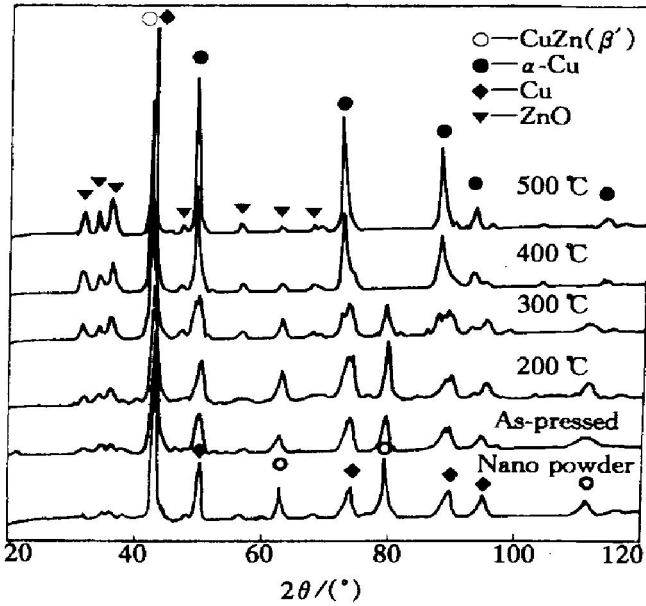


图 7 纳米 Cu-Zn 合金表层经不同温度退火后的 X 射线衍射谱

Fig.7 XRD patterns for nanocrystalline Cu-Zn alloy surface layers after different temperature annealing

位偏差较大,表明有大量 α 相固溶体生成, α 固溶体具有与 Cu 相同的晶格类型(fcc),同时 β' 相仍存

在相当多的含量。当退火温度超过 400 °C 时, β 相基本消失, 而 α 相的衍射峰强度明显增强, Cu 相衍射峰位强度也随着退火温度的升高而逐渐消失。退火温度为 500 °C 时, 样品表层已转变为由 α 固溶体和 ZnO 两相组成。由于纳米体系中吸附氧的含量较高, 在退火时仍不可避免有氧化物的存在。

利用多晶 X 射线衍射分析方法^[8~10], 对 X 射线衍射线的分析结果如表 1 所示。高压成型的纳米表面与原始纳米合金粉体相比, 晶粒会发生一定程度的细化, 平均微观应变和平均位错密度显著增高。当退火温度超过 500 °C 时, 晶粒尺寸有明显增大的趋势, 平均微观应变以及位错密度降低。纳米表面层组织的 TEM 形貌及其相应的选区电子衍

射花样见图 8。纳米表层组织的平均晶粒尺寸大小与 X 射线衍射所得结果基本一致。由于各晶粒的随机取向, 衍射花样为连续衍射环。从图 8(a) 中可观察到样品中存在微孔隙。在退火温度为 500 °C 的纳米表层中(图 8(c)) 可观察到个别晶粒有明显长大的迹象。

图 9 为纳米 Cu-Zn 合金表面层的 DSC 曲线, 样品在升温过程中连续存在三段放热过程。在低温阶段(100~200 °C) 出现的较小放热反应, 可以认为是应力能和界面能释放的结果。在 200~400 °C 温度范围内, DSC 曲线上出现明显的放热峰, 对应上述 XRD 结果表明, 在此温度区间内, β 相中有大量 α 相析出。 $t_{\text{onset}} = 219.104$ °C, $t_{\text{peak}} = 326.004$ °C,

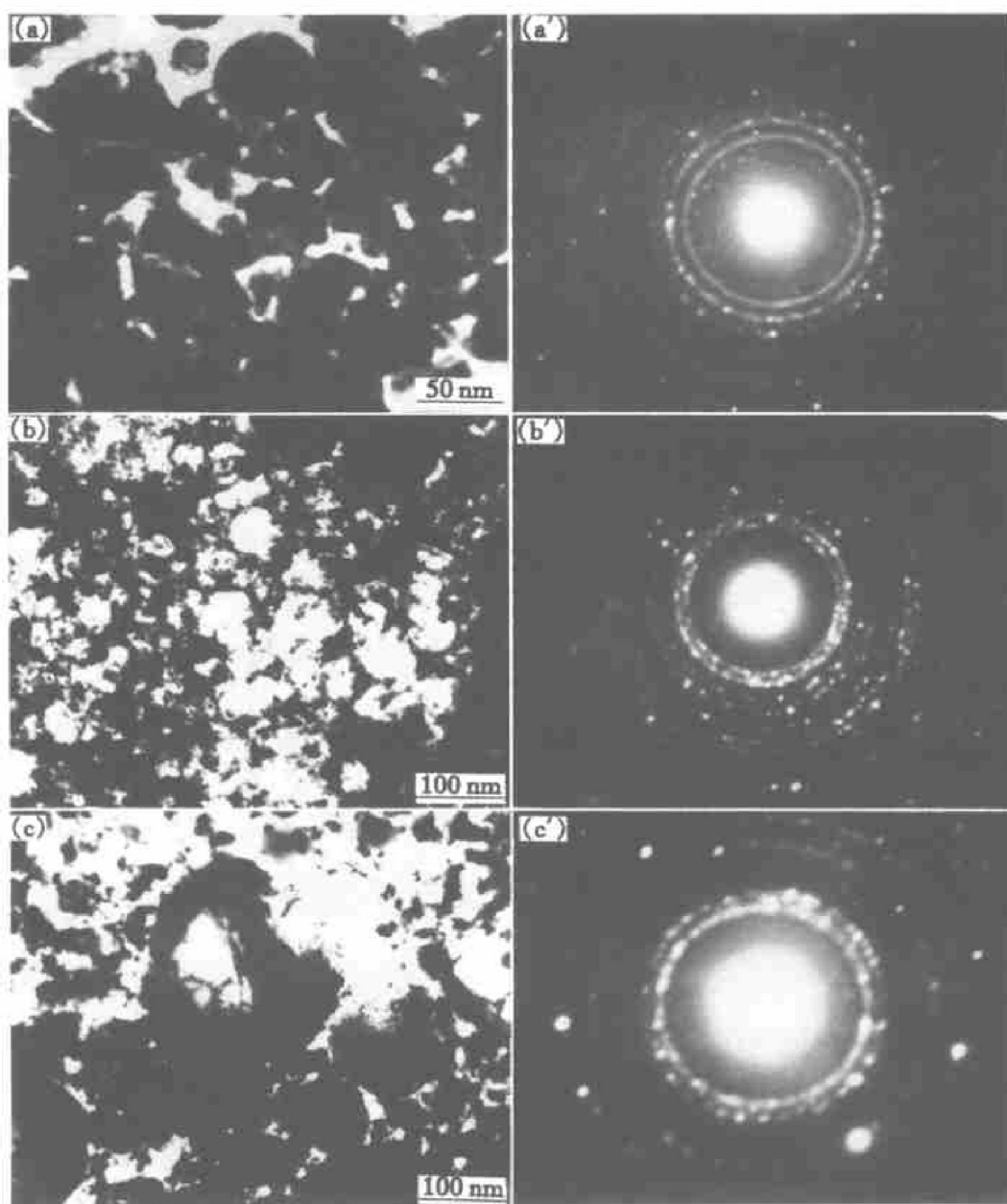


图 8 纳米表层组织的 TEM 图像及选区电子衍射

Fig. 8 TEM images and selected area electron diffraction patterns of surface layer (a), (a') —As pressed; (b), (b') —After 300 °C annealing; (c), (c') —After 500 °C annealing

表 1 原始纳米合金粉和不同温度退火后纳米表层的平均晶粒尺寸 D , 微观应变 $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ 和位错密度 ρ

Table 1 Mean grain size D , mean micro-strain $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ and dislocation density ρ of nanocrystalline powder and nanocrystalline surface layers after different temperature annealing

Sample	D/nm	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}/10^{-4}$	$\rho/10^{10}\text{ cm}^{-2}$
Nano powder	43.7	0.655 3	39.05
As pressed	32.9	3.014 8	224.1
200 °C annealed	32.3	2.179 2	292.1
300 °C annealed	33.2	1.962 8	249.7
400 °C annealed	31.4	2.012 3	236.5
500 °C annealed	58.1	1.946	42.28
600 °C annealed	97.5	1.044 8	4.876

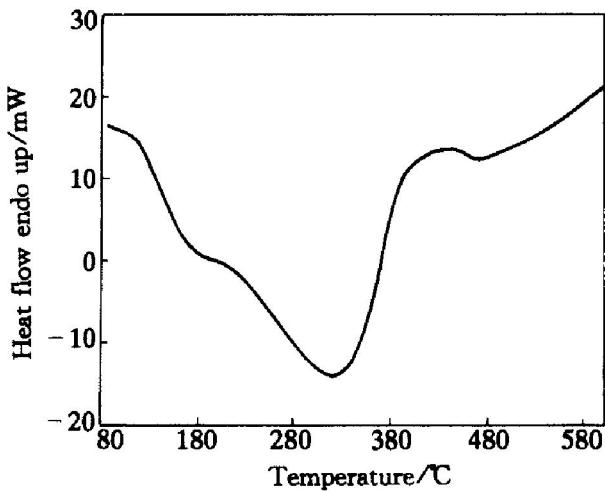


图 9 纳米 Cu-Zn 合金表面层的 DSC 曲线

Fig. 9 DSC curve of nanocrystalline Cu-Zn alloy surface layer

$\Delta H = -58.874\text{ J/g}$ 。由于纳米晶体在外场(热, 压力)的作用下, 可能发生溶质的偏聚, 而且纳米材料含有高浓度界面, α 相将优先在这些区域大量形核, 也可能在 ZnO 周围形核, 因为该部位 Zn 原子浓度不足。纳米晶体组元的高扩散速率以及短反应距离^[1], 将促进相变的快速进行, 使其在较低的温度下, β 相转变完全。同时温度的升高也促进 Zn 向 Cu 中扩散, 导致 Cu 相衍射峰强度也随着退火温度的升高而减弱, 峰位(20)向低角度移动。材料在 350 °C 左右热处理时, 纳米表面层的硬度最高, 则可能与此时形成弥散的 α 沉淀物以及 β 相的某些变化有关。当温度超过 400 °C 后, X 射线衍射谱已难以探测到 β 相, 纳米晶体则由较稳定的 α 相和 ZnO 两相组成。材料在高温阶段(450~ 600 °C)的少量热效应变化, 则是由于在高温下 Zn 脱溶使 α

相固溶度降低, 以及纳米晶粒的长大引起的, 宏观表现为材料表面硬度的降低。由于体系中少量氧化物的存在, 一定程度上阻碍了纳米晶粒的长大过程^[11], 以至于在 600 °C 退火时, 材料纳米表面层组织的平均晶粒尺寸仍保持在纳米数量级(见表 1 和图 8(c))。

3 结论

- 1) 采用复合粉末加压成型的方法, 制备了具有纳米结构表面层的铜基复合材料。纳米表面层的厚度为 0.1~ 0.2 mm, 基体与界面结合牢固。
- 2) Cu-Zn 纳米表面层的相对密度达到理论值的 93%, 显微硬度值为 HV182, 经 350 °C 左右退火, 纳米表面层的硬度可达到最高值 HV290 左右。
- 3) 在本研究的试验载荷范围内, 复合材料的耐磨性明显优于基体材料。复合材料的磨损表面存在由纳米 Cu-Zn 合金和金属氧化物共同构成的复合固体润滑薄膜, 有效地改善了材料的摩擦磨损性能。
- 4) 在 200~ 400 °C 温度范围内, Cu-Zn 纳米晶体 β 相中弥散 α 相沉淀物的析出有助于强化纳米 Cu-Zn 结构表层。

[REFERENCES]

[1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.

ZHANG Li-de, MOU Ji-mei. Nanostructured Materials and Nanostructure [M]. Beijing: Science Press, 2001.

[2] Alexandrov I V, Zhu Y T, Lowe T C, et al. Microstructures and properties of nanocomposites obtained through SPTS consolidation of powders [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1998, 29A: 2253 - 2260.

[3] Voevodin A A, O' Neill J P, Zabinski J S. Nanocomposites tribological coatings for aerospace applications [J]. Surface and Coating Technology, 1999(116- 119): 36 - 45.

[4] Uvarova I. Ultrafine and nanophased powders as the fillers in composite coatings [J]. Journal of Advanced Materials, 2000, 32(2): 26- 31.

[5] 冯 淦, 石连捷, 吕 坚, 等. 低碳钢超声喷丸表面纳米化的研究 [J]. 金属学报, 2000, 36(3): 300- 303.

FENG Gan, SHI Lian-jie, LÜ Jian, et al. Investigation of surface nanocrystallization of a low carbon steel induced

- by ultrasonic shot peening [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2000, 36(3): 300–303.
- [6] 卢柯, 周飞. 纳米晶体材料的研究现状 [J]. *金属学报*, 1997, 33(1): 99–106.
- LU Ke, ZHOU Fei. Recent research progress on nanocrystalline materials [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1997, 33(1): 99–106.
- [7] Provenzano V, Holtz R L. Nanocomposites for high temperature applications [J]. *Materials Science and Engineering* 1995, A204: 125–134.
- [8] Tung F, Zwui S, Wang Y. X-ray analysis of microscopic structure in deformed brass [J]. *Journal of Materials Science*, 1986, 21: 3223–3226.
- [9] 腾凤恩, 崔相旭. 多晶 X 射线线形傅氏分析方法在合金材料力学性能预测上的应用 [J]. *物理学报*, 1989, 38(11): 1845–1848.
- TENG Feng-en, CUI Xiang-xu. Application of X-ray profile Fourier analysis to predict mechanical properties of alloys [J]. *Acta Physica Sinica*, 1989, 38(11): 1845–1848.
- [10] 王崇琳, 林树智, 赵泽良, 等. 热压致密化块体纳米晶 Ag50Ni50 合金的显微组织 [J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(5): 741–749.
- WANG Chong-lin, LIN Shu-zhi, ZHAO Ze-liang, et al. Microstructure of bulk nanocrystalline Ag50Ni50 alloy prepared by hot pressing of mechanically alloyed powders [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(5): 741–749.
- [11] Gertsman V Y, Birringer R. On the room-temperature grain growth in nanocrystalline copper [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 30: 577–581.

Copper matrix composites with nanocrystalline Cu-Zn surface

KONG Xiao-li, LIU Yong-bing, CAO Zhan-yi, YANG Xiao-hong

(College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025, China)

[Abstract] Copper matrix composites with nanocrystalline Cu-Zn surface layer were obtained by using composite powder compacting process. The interface between matrix and surface layer, the nanocrystalline surface layer microstructure and phase transformation, and their effects on nanocrystalline surface were studied. It is shown that better interface bond can be obtained and nanocrystalline surface having the best property can be obtained after annealing at 350 °C. The hardness of nanocrystalline surface is up to HV 290 and the wear resistance property is better than that of the matrix. The precipitation of α phase from β phase can contribute to improving the property of Cu-Zn nanocrystalline surface layer.

[Key words] nanocrystalline surface layer; composites; wear resistance; phase transformation

(编辑 袁赛前)