

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0658 - 04

Cu-Fe-Cr 原位复合材料的纤维相结构^①

孙世清^{1, 2}, 郭志猛², 殷 声²

(1. 河北科技大学 材料科学与工程学院, 石家庄 050054; 2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 通过感应熔炼和冷拔变形制备了 Cu-16Fe-2Cr 原位复合材料, 将铜基体选择腐蚀后提取出了纤维, 采用 SEM 和 TEM 观察分析了纤维相结构。在较低的应变量($\eta = 1.67$)时, 纤维不均匀, 随着变形量的增大($\eta = 5.42$), 纤维外形变得均匀。在 $\eta = 5.42$ 时, 一个显著的特点是单根 Fe-Cr 纤维分为一些由晶界隔开的平行亚单元(宽度约为 100 nm), 通过亚单元共同的 $[\bar{1}10]$ 衍射获得了晶粒之间的相对取向, 相邻晶粒的取向角在 $3^\circ \sim 15^\circ$ 之间。

关键词: Cu-Fe-Cr 原位复合材料; 选择腐蚀; Fe-Cr 纤维; 亚单元; 织构

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

由铜基体和纤维状金属铁^[1], 铬^[2], 铌^[3], 钽^[4](BCC 结构)及银^[5](FCC 结构)组成的铜基原位复合材料, 一般通过真空铸造或粉末冶金制取锭材, 接下来是大变形量的冷拔或冷轧变形。在铜基原位复合材料中, 已对提取的铌、铬纤维结构分别开展了研究^[6-8]。从基体中将纤维相提取出来, 可以更全面地观察纤维相的几何尺寸、形貌与亚结构, 具有重要的理论意义和实用价值。提取出的纤维将可能作为一种新材料加以利用, 发挥其超细的特点。例如, 金属纤维-聚合物导电复合材料制成的电子仪器外壳可以防止电磁波辐射造成的干扰与泄漏, 是一种保护人类健康的绿色新产品^[9]。通常将导电填料分散在树脂中制成导电复合材料, 国内大多采用切削法生产铜纤维或钢纤维作为导电填料, 这类金属纤维由于直径较大(20~50 μm), 需要较大的填充量(30%~50%)才有一定的导电能力, 高填充量的金属纤维使塑料制品失去了轻质的特点, 并导致复合材料的力学性能大幅度下降。因此, 选择超细的金属纤维作为导电填料成为制备高性能导电复合材料的关键。此外, 如用作 Fe-Cr 纤维毡燃烧器, 能获得最有效的表面积, 以有利于燃气燃烧, 它与传统的燃烧器相比, 具有寿命长、燃烧充分、成型性好等优点。

本文作者将原位形变加工技术与选择腐蚀技术结合起来, 通过原位变形加工制备 Cu-16Fe-2Cr 原位复合材料, 采用选择腐蚀技术将铜基体溶解掉,

获得金属纤维。然后, 对金属纤维的显微结构进行研究。

1 实验

Cu-16Fe-2Cr 合金的熔炼在真空感应炉内进行, 熔炼温度约为 1 550 $^\circ\text{C}$, 浇注到置于真空炉内的水冷钢模中。圆柱形铸锭尺寸为 d 80 mm。在 800~900 $^\circ\text{C}$ 热锻拔长至 d 30 mm。用热锻棒料机加工剥皮后, 热轧成 d 12 mm 的圆棒。最后, 逐步拉拔成线材, 最小直径为 d 0.8 mm。轧制后的冷拔变形量达到 $\eta = 5.42$, 这里 $\eta = \ln(A_0/A)$, A_0 和 A 分别为冷拔起始和冷拔后线材的横截面积。

采用 63% 的硝酸将不同直径复合线材的铜基体腐蚀掉, 获得纤维, 再经清洗后备用。

采用扫描电子显微镜(LEO-1450 配有 Kevex-superdry 能谱仪)和透射电子显微镜(H-800)观察并分析纤维形貌与结构。

2 实验结果与讨论

2.1 纤维形貌的演变

从不同变形量的 Cu-16Fe-2Cr 原位复合材料中提取的纤维的 SEM 显微组织见图 1。在变形量较小时, 单根纤维的粗细不均匀, 端部较尖锐, 有些纤维的横截面还没有发展成明显的片状特征(图 1

① 基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(598191); 河北科技大学校立基金资助项目(XL200259)

收稿日期: 2002-08-23; 修订日期: 2002-10-28

作者简介: 孙世清(1965-), 男, 副教授, 博士。

通讯联系人: 孙世清, 副教授, 博士; 电话: 0311-3602903; E-mail: hbkdsq@163.com

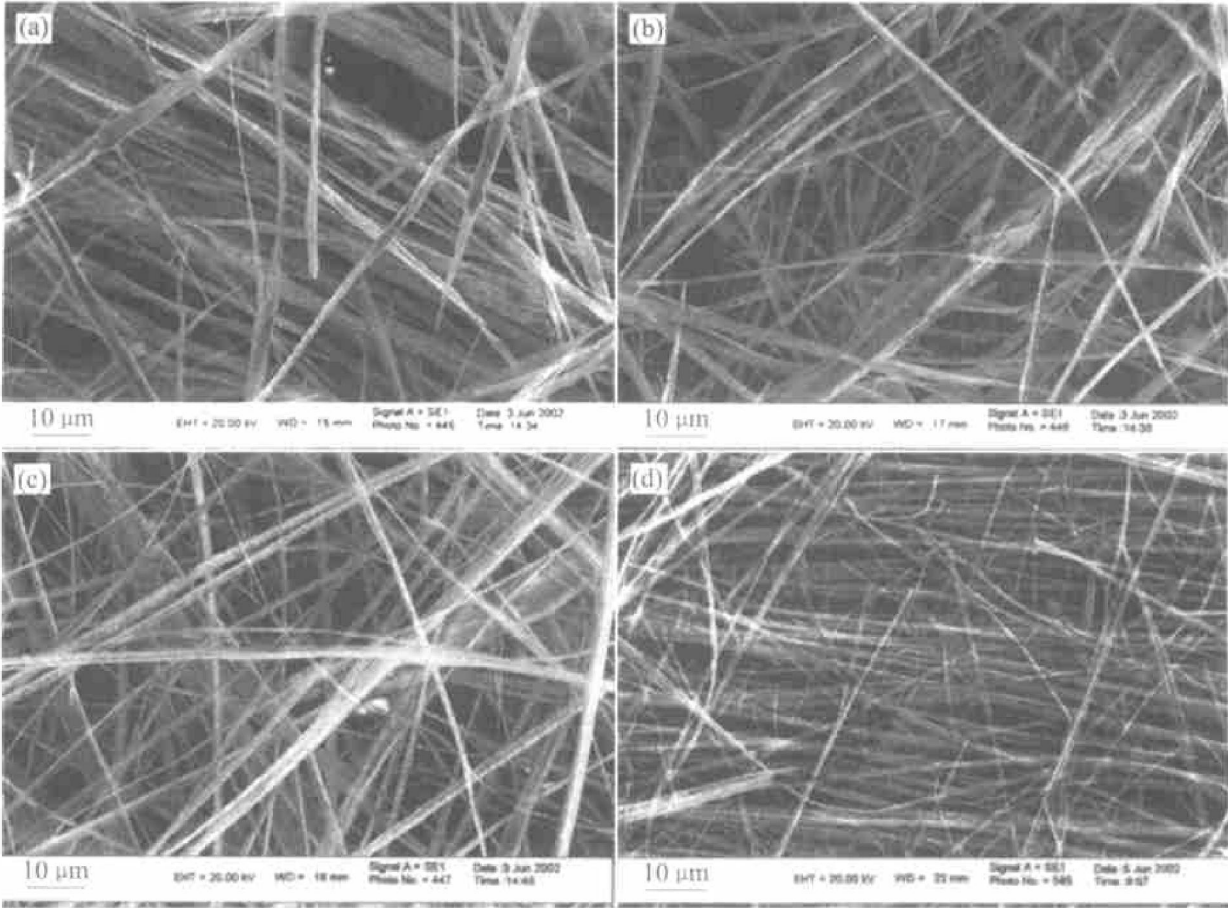


图 1 不同变形量时纤维的 SEM 显微组织

Fig. 1 SEM micrographs of Fe-Cr filaments extracted from Cu-Fe-Cr in situ composites at different drawing strains
(a) $\eta=1.67$; (b) $\eta=2.52$; (c) $\eta=3.58$; (d) $\eta=5.42$

(a)。随着变形量的增大, 纤维变细且均匀, 可以观察到片状特征已经形成, 还可以观察到纤维的分叉特征(图 1(b))。

分析表明, 纤维的开裂分叉可能有以下原因。
1) 内应力: 在变形过程中, 纤维发展为卷曲的片状, 纤维和基体之间存在内应力, 但保持着平衡状态, 纤维一旦从基体中分离出来, 这种力的平衡遭到破坏, 片状纤维在残余应力的作用下弯曲, 从而导致其沿纵向发生开裂。Biselli 等^[10]分析 Cu-Fe 原位复合材料中纤维与基体之间的内应力高达 115 MPa。Sun^[11]对 Cu-15Cr 的研究结果表明, Cr 纤维中的残余应力在真应变小于 4 时增长迅速, 在真应变变为 7.52 时达到 160 MPa。
2) 晶界腐蚀: 纤维与提取侵蚀液(硝酸)发生作用, 纤维在晶界或亚晶界处因腐蚀而开裂。SEM 观察表明, 在 $\eta=5.42$ 时, 纤维的长度在 70~700 μm 之间, 大部分纤维宽度小于 1.2 μm , 厚度小于 350 nm。

由表 1 可见, 从 Cu-16Fe-2Cr 中提取的纤维主要成分为铁、铬、铜, 称其为 Fe-Cr-Cu 或 Fe-Cr 纤

维。从 Fe-Cr 纤维成分来看, 与 0Cr13 铁素体不锈钢接近, 因而可以在大气环境下长期保存, 耐腐蚀, 是一种原料来源广泛且价格低廉的新材料。

表 1 纤维相的 X 射线能谱分析结果

Table 1 Analysis results of filament by EDX(%)			
Cu	Fe	Cr	Si
6.35	81.99	11.24	0.42

2.2 纤维的结构

图 2 所示为 $\eta=5.42$ 时 1 根 Fe-Cr 纤维的 TEM 像, 可以观察到纤维具有亚单元特征, 亚单元的宽度约为 100 nm。对纤维进行选区电子衍射分析(图 2(b)), 可以发现衍射斑的拉长现象, 显示强烈的 $\langle 110 \rangle$ 织构特征。

对图 2(b) 的衍射谱进行标定, 结果见图 3。共有衍射斑点 12 套, 产生这些衍射斑可能的亚单元晶体取向共有 12 种, 在图 3 中标记为 a~l, 其中 b 与 h, j 与 k 衍射斑分别重合。这些亚单元的共同特点是晶体的 $[110]$ 晶向与纤维长度方向一致。

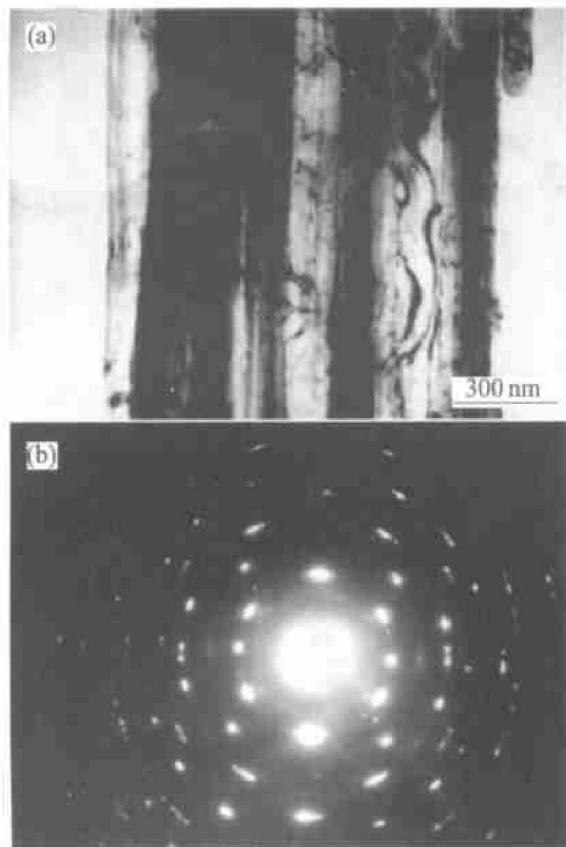


图 2 $\eta=5.42$ 时 Fe-Cr 纤维的 TEM 显微组织(a) 及电子衍射谱(b)

Fig. 2 TEM images of Fe-Cr filament at $\eta=5.42$ (a) and corresponding SAD pattern(b)

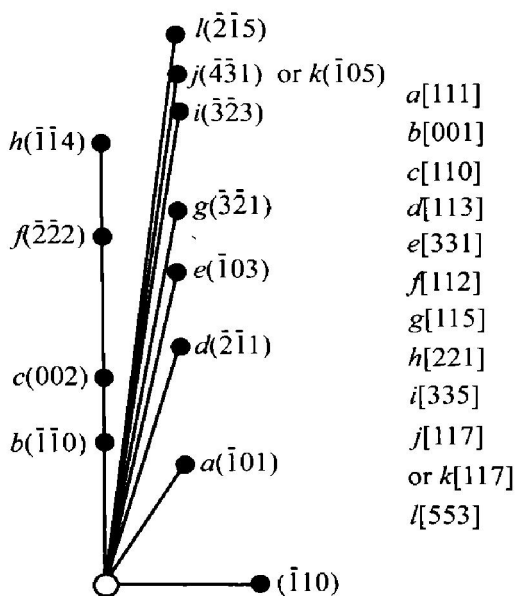


图 3 纤维的选区电子衍射图谱(图 2(b))的标定结果
Fig. 3 Indexing results of SAD pattern (Fig. 2(b))

分析图 3 中与 $(\bar{1}10)$ 晶面平行的 12 个晶带轴, 它们代表了电子衍射时相对于每个亚单元电子束的入射方向, 相邻晶向之间的夹角也反应了亚单元之间的取向角大小, 可以得出相邻亚单元的取向角在

$3^\circ \sim 15^\circ$ 之间。Pelton^[12] 采用微衍射技术, 对铌纤维中的 8 个平行条形区域的微衍射谱进行了分析, 得出相对取向角为 $2^\circ \sim 35^\circ$, 条形区域之间的界面由韧性位错组成。

根据图 3 中 $(\bar{1}10)$ 晶面上的 12 种晶带轴(均平行于纤维横截面)对应的 12 个取向的亚单元, 按照 $b, j, g, d, f, i, a, l, h, e, k, c$ 依次排列出组成一根纤维的横截面, 见图 4。对于每个亚单元来说, $[110]$ 晶向平行于纤维宽度方向, 纤维厚度方向为 $[001]$ 。这与 SEM 观察到的纤维横截面形貌比较接近。

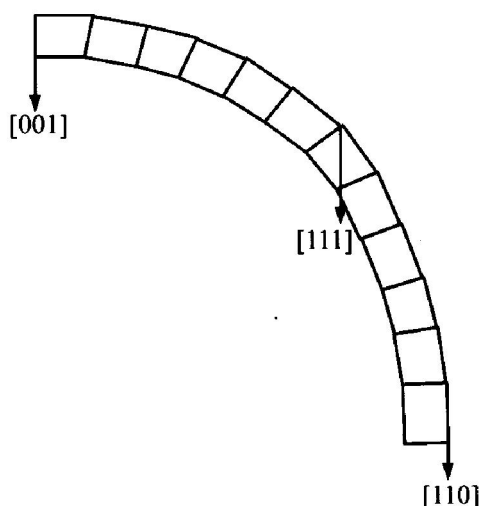


图 4 由 12 种取向的亚单元组成的纤维横截面示意图

Fig. 4 Schematic of cross-section of filament composed of 12 subunits

3 结论

1) 采用原位形变-萃取法, 从 Cu-16Fe-2Cr 中提取了 Fe-Cr 纤维, 纤维的成分与 0Cr13 铁素体不锈钢接近, 是一种原料来源广泛的新材料。

2) 在 $\eta=5.42$ 时, 纤维粗细比较均匀, 长度在 70~700 μm 之间, 大部分纤维宽度小于 1.2 μm , 厚度小于 350 nm。

3) Fe-Cr 纤维形成了 $\langle 110 \rangle$ 织构, 由宽度约为 100 nm 的亚单元组成, 相邻亚单元的取向角在 $3^\circ \sim 15^\circ$ 之间, 这些亚单元的 $[110]$ 晶向都平行于纤维长度方向。

REFERENCES

[1] Verhoeven J D, Chueh S C, Gibson E D. Strength and conductivity of in situ Cu-Fe alloys [J]. J Mater Sci, 1989, 24 (5): 1748-1752.

- [2] Jin Y, Adachi K, Takeuchi T, et al. Aging characteristics of Cu-Cr in situ composite[J]. J Mater Sci, 1998, 33(5): 1333 - 1341.
- [3] Verhoeven J D, Spitzig W A, Schmidt F A, et al. Processing to optimize the strength of heavily drawing Cu-Nb alloys[J]. J Mater Sci, 1989, 24(3): 1015 - 1020.
- [4] Krotz P D, Spitzig W A, Laabs F C. High temperature properties of heavily deformation Cu-20% Nb and Cu-20% Ta composites[J]. Mater Sci Eng A, 1989, A110: 37 - 47.
- [5] Benghalem A, Morris D G. Microstructure and strength of wire drawn Cu-Ag filamentary composites[J]. Acta Metall Mater, 1997, 45(1): 397 - 406.
- [6] Raabe D, Mattissen D. Microstructure and mechanical properties of a cast and wire drawn ternary Cu-Ag-Nb in situ composite[J]. Acta Metall Mater, 1998, 46(16): 5973 - 5984.
- [7] Heringhaus F, Raabe D, Gottstein G. On the correlation of microstructure and electromagnetic properties of a heavily cold worked Cu-20% Nb wires[J]. Acta Metall Mater, 1995, 43(4): 1467 - 1476.
- [8] Raabe D, Miyake K, Takahara H. Processing, microstructure, and properties of ternary high strength Cu-Cr-Ag in situ composites[J]. Mater Sci Eng A, 2000, A291: 186 - 197.
- [9] 谭松庭, 章明秋, 容敏智, 等. 金属纤维/聚合物导电复合材料的性能研究[J]. 材料工程, 1998(12): 15 - 17.
- TAN Song-ting, ZHANG Ming-qiu, RONG Ming-zhi, et al. Study on properties of metal fibre filled polymer composites [J]. J Mater Eng, 1998(12): 15 - 17.
- [10] Biselli C, Morris D G. Microstructure and strength of Cu-Fe in situ composites after very high drawing strains[J]. Acta Metall Mater, 1996, 44(2): 493 - 504.
- [11] Sun S J. Structures and residual stresses of Cr fibers in Cu-15Cr in situ composites[J]. Metall Mater Trans A, 2001, 32A: 1225 - 1232.
- [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(1-4): 251 - 266.

Microstructure of filaments extracted from Cu-Fe-Cr in situ composite

SUN Shi-qing^{1, 2}, GUO Zhi-meng², YIN Sheng²

(1. School of Materials Science and Engineering,
Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050054, China;

2. School of Materials Science and Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Cu-16Fe-2Cr in situ composites were manufactured by inductive melting and cold drawing. The filaments were extracted by use of a selective etching technique, and then the morphologies of isolated filaments were characterized by SEM and TEM. At lower drawing strains ($\eta = 1.67$), Fe-Cr filaments morphology appears inhomogeneous. After higher amounts of deformation ($\eta = 5.42$), the filaments have a more uniform shape. At $\eta = 5.42$, the striking feature of a single filament is that it is divided into narrow (approximately 100 nm) parallel subunits. These subunits are separated by distinct grain boundaries. Relative misorientations across the grain boundaries were obtained by imaging with the common $[110]$ diffraction. The misorientation angles range from 3° to 15° .

Key words: Cu-Fe-Cr in situ composite; selective etching; Fe-Cr filament; subunit; texture

(编辑 黄劲松)