

Al₂O₃/Cu-WC 复合材料热变形行为及热加工图

冯江^{1,2}, 田保红^{1,2}, 孙永伟^{1,2}, 刘勇^{1,2}, 张毅^{1,2}, 任凤章^{1,2}

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003;

2. 河南科技大学 河南省有色金属材料科学与工程重点实验室, 洛阳 471003)

摘要: 在 Gleeble-1500D 热模拟机上对 Al₂O₃/Cu-WC 复合材料进行热压缩实验, 研究变形温度为 350~750 °C、应变速率为 0.01~5 s⁻¹ 条件下的热变形行为。结果表明: Al₂O₃/Cu-WC 复合材料高温流变应力—应变曲线主要以动态再结晶软化机制为特征, 峰值应力随变形温度的降低或应变速率的升高而增加; 热变形过程中的稳态流变应力可用双曲正弦本构关系式来描述, 其激活能为 229.17 kJ/mol。根据材料动态模型, 计算并建立 Al₂O₃/Cu-WC 复合材料的热加工图, 据此确定热变形流变失稳区及热变形过程的最佳工艺参数, 其热加工温度为 650~750 °C, 应变速率为 0.1~1 s⁻¹。

关键词: Al₂O₃/Cu-WC 复合材料; 热变形; 流变应力方程; 热加工图

中图分类号: TG146

文献标志码: A

Hot deformation behavior and processing maps of Al₂O₃/Cu-WC composites

FENG Jiang^{1,2}, TIAN Bao-hong^{1,2}, SUN Yong-wei^{1,2}, LIU Yong^{1,2}, ZHANG Yi^{1,2}, REN Feng-zhang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. Henan Key Laboratory of Advanced Non-ferrous Metals, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: The hot deformation behavior of Al₂O₃/Cu-WC composites was investigated by compression tests on Gleeble-1500D thermal simulator. The tests were performed in the temperature range of 350–750 °C and strain rates of 0.01–5 s⁻¹. The results show that Al₂O₃/Cu-WC composite has the typical feature of the softening mechanism of dynamic recovery and dynamic recrystallization. The peak stress increases with decreasing the deformation temperature or increasing the strain rate. The flow behavior is described by the hyperbolic sine constitutive equation, and the activation energy of the composite is about 229.17 kJ/mol. The processing map was calculated and analyzed according to the dynamic materials model. The process of hot deformation in the temperature range and different strain rate can be attained by the map, of which the optimum hot deformation temperature ranges in 650–750 °C and strain rate ranges in 0.1–1 s⁻¹, and the instability zones of flow behavior can also be recognized by the processing map.

Key words: Al₂O₃/Cu-WC composite; hot deformation; flow stress equation; processing map

Cu/WC 复合材料兼具碳化钨和铜的优良性能, 具有高强度、高硬度、高导电性能和优异的热稳定性, 在电接触材料、电阻焊电极、IC 引线框架等方面有广阔的应用前景^[1-3]。目前, 关于 Cu/WC 复合材料的成

分配比、制备工艺及性能方面报道较多^[3-5], 而关于 Al₂O₃/Cu-WC 复合材料的研究鲜见报道。Al₂O₃/Cu-WC 复合材料是通过内氧化法在铜基体中原位生成 Al₂O₃ 颗粒, 由于 Al₂O₃ 颗粒是一种硬且热稳定性和化学稳定

性极好的陶瓷颗粒,其基体的导电率与纯铜基体的相当,同时也提高了基体的强度、硬度和高温稳定性^[6-8]。对于这种类型材料的后续热加工成型的研究报道较少,有必要进行热变形行为及其影响因素的研究,以便为热成型工艺的制订提供理论和试验依据。

本文作者拟在 Gleeble-1500D 热模拟机上对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料进行等温压缩实验,系统研究该合金的热变形行为,并对热变形过程中的组织演变规律进行分析,并建立其流变应力本构方程,同时采用基于动态材料模型的 DMM 加工图,根据加工图判定材料变形过程中的流变失稳区,建立材料变形温度与应变速率之间关系规律并在此基础上确定最佳工艺参数。

1 实验

实验材料为弥散铜-WC 复合材料,采用真空热压烧结方法制得。成分配比为:20%WC 和一定比例的 $\text{Cu-0.58\%Al}$ (质量分数)以及 Cu_2O 均匀混合后,在 30 MPa 压力下经 950 °C、2 h 真空热压烧结而成。

将制得锭坯加工成尺寸为 $d\ 8\ \text{mm} \times 12\ \text{mm}$ 的试样在 Gleeble-1500D 热模拟试验机上进行恒温单道次压缩实验。压缩变形前将试样两端涂上石墨粉作为润滑剂,以减少摩擦对应力的影响。压缩变形温度如下:350、450、550、650、750 °C;应变速率如下:0.01、0.1、1、5 s^{-1} ;压缩真应变量为 0.7(最大变形量约为 -50%)。升温速度为 10 °C/s,变形前保温 3 min。压缩完成后迅速水冷至室温以保留热变形时的组织。将压缩后的试样沿轴向线切割,制成金相试样。在 OLYMPUS PGM3 型光学显微镜下观察试样的显微组织。

2 结果与分析

2.1 复合材料的微观组织

真空热压烧结制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料的相对密度为 95.17%,硬度为 189 HV,导电率为 41.25% (IACS)。图 1 所示为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料烧结态下的组织形貌和 TEM 像。从图 1(a)中可以看出,WC 颗粒的分布较均匀,看不出明显的空隙,在晶粒内看不到任何析出相。在图 1(b)中可以看到,均匀分布的粒径约为 5~20 nm 的 Al_2O_3 颗粒,粒子间距约 10~30 nm,粒径和粒子间距均达到了纳米量级,在塑性变形时可作为位错源,增加位错密度、增大位错和晶界运动的

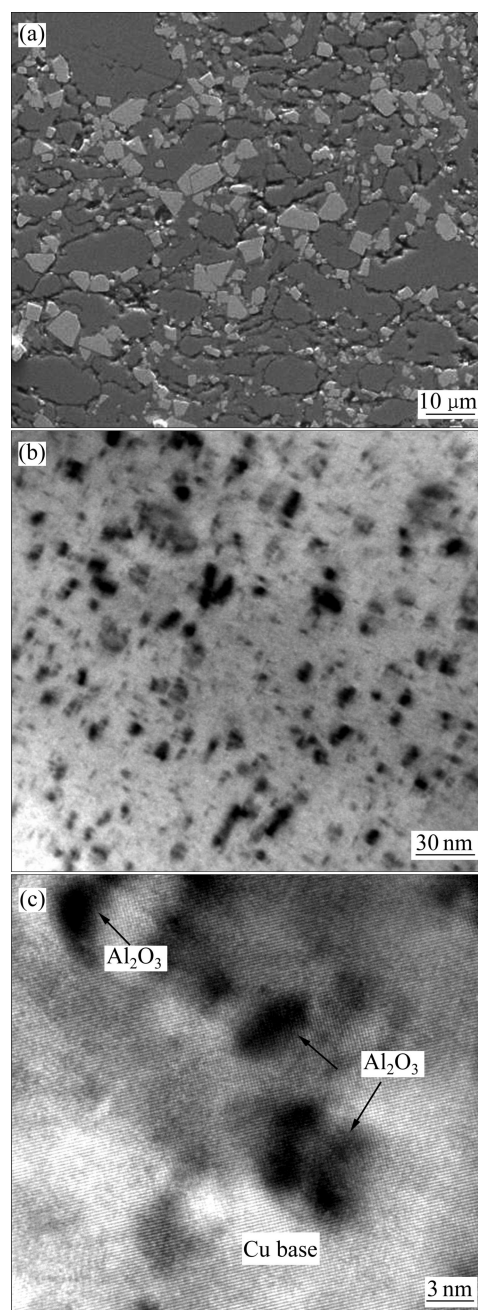


图1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料真空热压烧结态下的显微组织

Fig. 1 Microstructures of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ composites by hot-pressed sintering in vacuum: (a) SEM image; (b), (c) HRTEM images

阻力。图 1(c)所示为图 1(b)的放大图,可见,弥散颗粒形貌呈花瓣状,与基体的保持着良好的共格或半共格关系^[7]。

2.2 复合材料的真应力—真应变曲线

图 2 所示为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料在不同变形温度、应变速率下的真应力—真应变曲线。从图 2 可以看

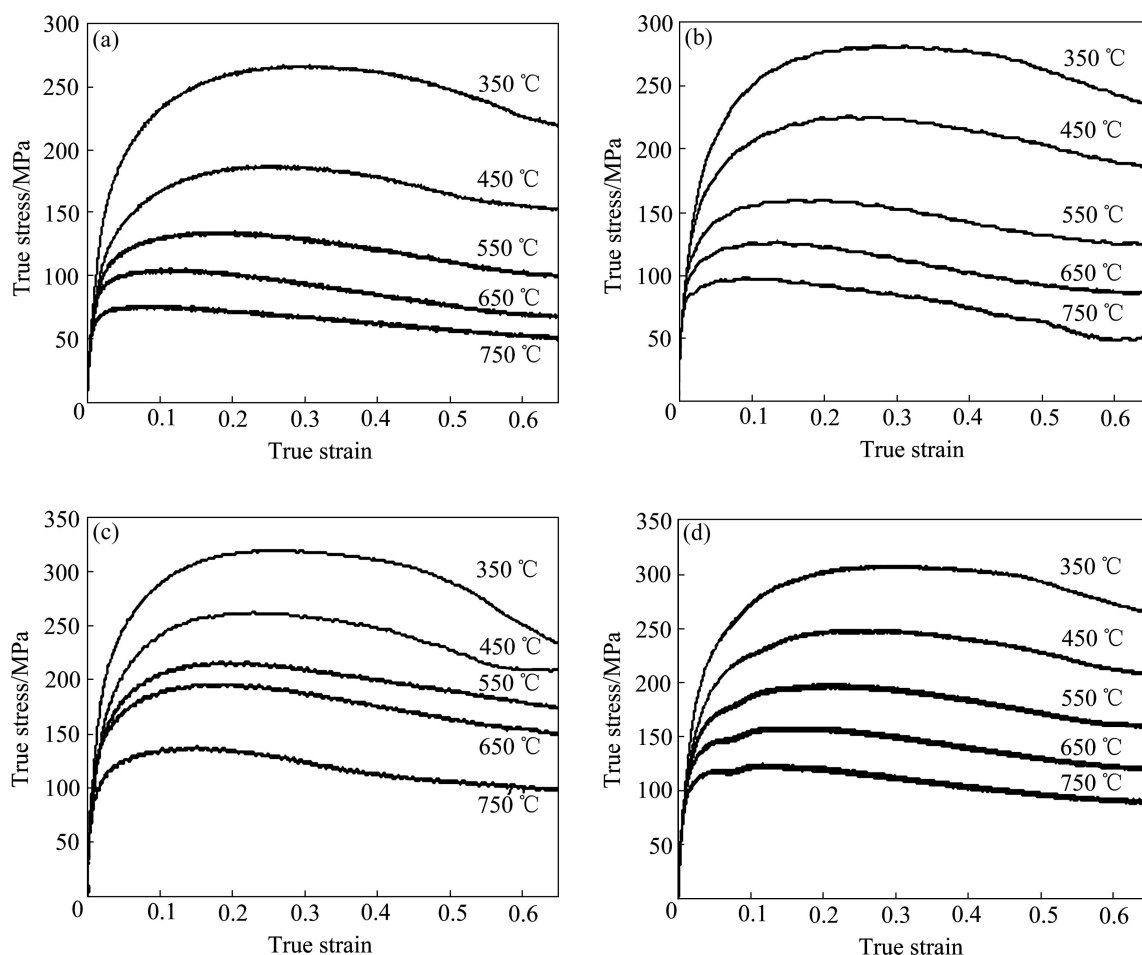


图 2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料的真应力—应变曲线

Fig. 2 True stress—true strain curves of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ composites: (a) 0.01 s^{-1} ; (b) 0.1 s^{-1} ; (c) 1 s^{-1} ; (d) 5 s^{-1}

出, 变形温度一定时不同应变速率下真应力随应变量的增大而迅速升高, 达到峰值后逐渐进入稳态流变阶段, 这种现象是加工硬化和动态软化共同作用的结果。在变形初期, 试样发生塑性变形, 位错密度不断增加, 并随着变形量的不断增大, 位错密度也相继增大, 位错间的交互作用增大, 相互间的阻力增大, 变形抗力也就越大。同时也由于基体中的弥散相 Al_2O_3 颗粒非常细小, 能够显著提高位错及亚晶界运动的阻力, 使位错及亚晶界在再结晶时较难迁移, 从而使峰值应力升高, 提高复合材料的抗软化性能。随着应变量的增加, 晶内的储存能逐渐增大, 动态回复和动态再结晶的驱动力就越大, 动态软化与加工硬化达到动态平衡, 从而在稳态变形阶段的流变应力基本不变。应变速率一定时, 真应力随着温度的升高而降低, 这是由于随着温度的升高, 热激活能的作用随之增强, 金属原子的动能也随之增大, 削弱了原子间的结合力, 减小了滑移阻力, 使材料的变形抗力减小, 另外动态回复、动态再结晶引起的软化程度也随着温度的升高而增

大。图 2 中稳态流变曲线出现波动, 这主要是变形加工硬化和动态再结晶产生软化的交替作用有关^[9-12]。表 1 所列为不同变形条件下复合材料的峰值流变应力。从表 1 可以看出, 复合材料的峰值应力随着变形温度的降低或应变速率的增大而升高, 这说明 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料在该实验条件下具有正应变速率敏感性。

表 1 不同变形条件下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料的峰值流变应力

Table 1 Peak flow stresses of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ composite

$\dot{\varepsilon} / \text{s}^{-1}$	Peak flow stress/MPa				
	350 °C	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C
0.01	267.03	187.84	134.61	105.65	76.124
0.1	282.25	226.28	160.24	126.87	97.877
1	307.95	248.32	197.27	157.85	123.25
5	326.44	262.66	215.39	196.15	137.34

2.3 流变应力方程

金属材料的热变形激活能,反映材料热变形过程中原子重新排列的难易程度,其大小受到金属材料本质、变形温度和应变速率等因素的影响。SELLARS 等^[13-14]以及 BRUNI 等^[15]根据 Arrhenius 关系,提出如下含应力 σ 的双曲正弦形式来描述热激活行为:

$$\dot{\epsilon} = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \exp[-Q/(RT)] \quad (1)$$

式中: A 、 n 、 α 、 R 为常数,其中 A 为结构因子, n 为应力指数, α 为应力水平参数, R 为摩尔气体常数, $\dot{\epsilon}$ 为应变速率, T 为绝对温度, Q 为热变形激活能,反映材料热变形的难易程度,也是材料在热变形过程中重要的力学性能参数。

Zener-Hollomon(Z)参数综合了材料的热变形条件, Z 参数的表达式如下:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp[Q/(RT)] \quad (2)$$

将式(2)代入式(1)得

$$Z = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \quad (3)$$

对式(1)两边取偏微分得

$$Q = R \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]} \right]_T \left[\frac{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]}{\partial (1/T)} \right]_{\dot{\epsilon}} \quad (4)$$

采用线性回归处理,分别绘制出相应的 $\ln \dot{\epsilon}$ — $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 和 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ — $1/T$ 关系曲线如图 3(a) 和(b)所示。

将其斜率值代入式(4),可求得不同温度和不同应变速率条件下的变形激活能 Q ,其值为 229.17 kJ/mol。

对式(3)两边取对数得

$$\ln Z = \ln A + n \ln[\sinh(\alpha\sigma)] \quad (5)$$

采用最小二乘法线性回归绘制 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ — $\ln Z$ 的关系曲线如图 4 所示,其相关系数为 0.99。显然可以用双正弦模型来描述 Al₂O₃/Cu-WC 复合材料的高温变形行为。

通过计算将所有的参数代入式(1)求得的真应变—真应力关系方程如下:

$$\dot{\epsilon} = 9.84274 \times 10^9 [\sinh(0.009233\sigma)]^{9.318} \cdot \exp[-229.17/(RT)] \quad (5)$$

2.4 热加工图的建立分析

热加工图的建立主要基于动态材料模型,由能量耗散效率图和失稳图叠加而成,该图能够反映在各种变形温度和变形速率下,材料高温变形时内部微观组织的变化同塑性变形参数之间的关系。图 5 所示为

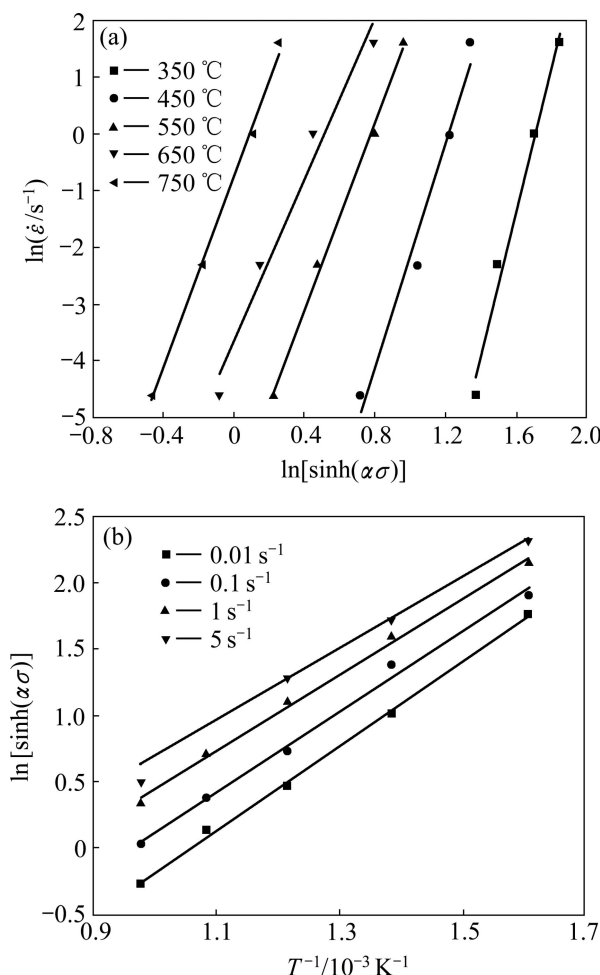


图3 不同温度下峰值应力和应变速率的关系以及不同应变速率下峰值应力和变形温度的关系

Fig. 3 Relationship between peak stress and strain rate at different temperatures (a) and relationship between deformation temperature and peak stress at different strain rates (b)

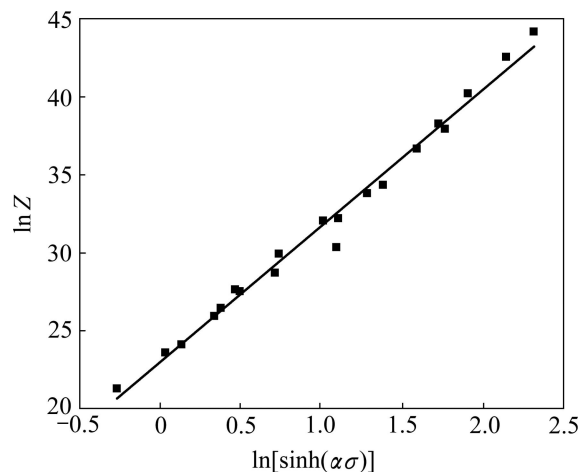


图4 $\ln Z$ 与 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 之间的关系

Fig. 4 Relationship between $\ln Z$ and $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料在真应变为 0.6 时的热加工图, 其中等高线代表变形过程中的能量耗散效率(η , %), 数值越高说明热加工性越好; 阴影部分为流变失稳区。

从图 5 可以看出, 在高应变速率($\geq 1 \text{ s}^{-1}$), 温度在 $350\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 下基本上都发生了流变失稳, 这是由于应变速率高, 碳化钨颗粒与铜基体变形程度不协调, 界面处产生严重的应力集中, 从而引起界面开裂而产生裂纹, 导致流变失稳。在变形温度 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、应变速率为 1 s^{-1} 条件下, 试样表面则产生了宏观裂纹, 如图 6 所示。由图 5 还可知, 随着温度的升高, 能量耗散效

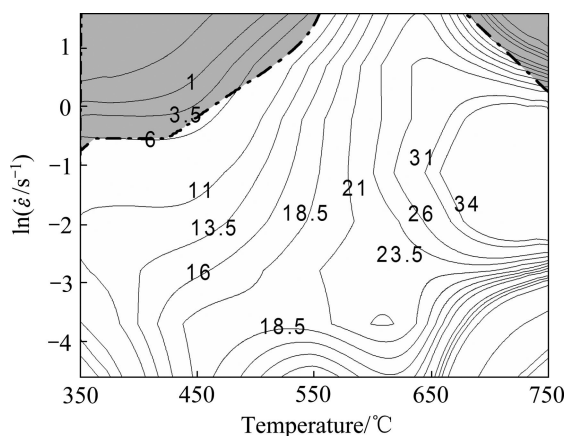


图 5 真应变为 0.6 时的热加工图

Fig. 5 Processing map for $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC}$ composite at true strain of 0.6

率逐渐升高, 这与发生了动态回复或动态再结晶有关^[16]。

图 7 所示为不同变形温度、应变速率时的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料的显微组织。由图 7 可以看出, 复合材料横截面呈典型的纤维状组织。随着应变温度升高或应变速率的减小, 基体内的纤维状组织边界处出现大量细小的动态再结晶晶粒, 这是因为晶界处能够同时具备大角度界面和高密度缺陷 2 个再结晶形核的基本条件, 具有较高的变形能, 是再结晶优先形核和长大的部位, 形成细小、等轴的再结晶组织, 随着应变温度的升高, 细小、等轴再结晶组织将替代原有的纤维组织^[9, 12]。结合图 1 所示的应力—应变曲线和



图 6 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料热变形中的宏观照片

Fig. 6 Microphotograph of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ composite during hot deformation at $t=550\text{ }^\circ\text{C}$ and $\dot{\epsilon}=1 \text{ s}^{-1}$

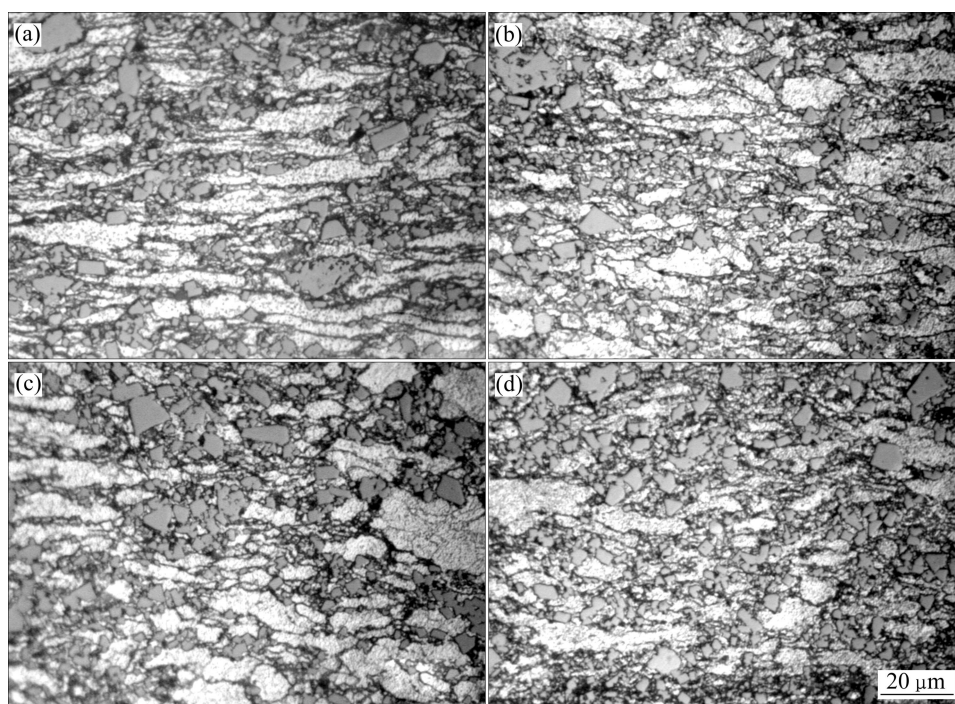


图 7 不同变形温度及应变速率时 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料的显微组织

Fig. 7 Microstructures of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ composite at various deformation temperatures and strain rates: (a) $t=350\text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}=5 \text{ s}^{-1}$; (b) $t=350\text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}=0.1 \text{ s}^{-1}$; (c) $t=550\text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}=0.1 \text{ s}^{-1}$; (d) $t=750\text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}=0.01 \text{ s}^{-1}$

能量耗散效率系数较高区域所对应的金相组织,如图7(c)和(d)所示,可以看出变形机制为动态再结晶。能量耗散效率系数较高区域完成了动态再结晶,得到细小、等轴再结晶组织,这个区域的组织易于控制,其所对应的应变温度,应变速率为最佳变形工艺参数,即变形温度为 $650\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$,应变速率为 $0.1\sim 1\text{ s}^{-1}$ 。

3 结论

1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料的应力—应变曲线存在稳态流变特征,随着变形温度的降低或应变速率的升高,峰值应力逐渐增大, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料是应变速率敏感材料。

2) 采用双曲线正弦模型来描述复合材料高温压缩变形时的流变应力行为,其热激活能 $Q=229.17\text{ kJ/mol}$ 。并建立了描述流变应力,变形温度和应变速率之间关系的方程式:

$$\dot{\epsilon} = 9.84274 \times 10^9 [\sinh(0.009233\sigma)]^{9.318} \cdot \exp[-229.17/(RT)]$$

3) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-WC}$ 复合材料在高应变速率($\geq 1\text{ s}^{-1}$)时易发生流变失稳开裂,在制定热加工参数时应避免;该复合材料的最佳热变形工艺参数:变形温度为 $650\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$,应变速率 $0.1\sim 1\text{ s}^{-1}$ 。

REFERENCES

- [1] DESHPANDE P K, LIN R Y. Wear resistance of WC particle reinforced copper matrix composites and the effect of porosity[J]. *Mat Sci Eng A*, 2006, 418(1/2): 137-145.
- [2] DESHPANDE P K, LI J H, LIN R Y. Infrared processed Cu composites reinforced with WC particles[J]. *Mate Sci Eng A*, 2006, 429(1/2): 58-65.
- [3] 田保红,宋克兴,刘平.高性能弥散强化铜基复合材料及其制备技术[M].北京:科学出版社,2011:57-59.
TIAN Bao-hong, SONG Ke-xing, LIU Ping. High performance dispersion copper matrix composite and preparation technology[M]. Beijing: Science Press, 2011: 57-59.
- [4] 王孟君,张立勇,刘新宇,甘春雷. WC/Cu 复合材料制备及其高温性能[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(4): 528-530.
WANG Meng-jun, ZHANG Li-yong, LIU Xin-yu, GAN Chun-lei. Preparation and high-temperature property of WC/Cu composite[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2003, 21(4): 528-530.
- [5] 赵乃勤,周复刚,陈民芳,王哲仁,李国俊. WC/Cu 复合材料组织及烧结过程研究[J]. 粉末冶金技术, 2000, 18(4): 265-269.
ZHAO Nai-qin, ZHOU Fu-gang, CHEN Min-fang, WANG Zhe-ren, LI Gou-jun. The microstructure and sintering process of P/M WC reinforced copper composite[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2000, 18(4): 265-269.
- [6] 刘平,田保红,赵冬梅. 铜合金功能材料[M]. 北京:科学出版社,2004:238-259.
LIU Ping, TIAN Bao-hong, ZHAO Dong-mei. Functional copper alloy materials[M]. Beijing: Science Press, 2004: 238-259.
- [7] 杨争,田保红,刘勇,贾淑果,任凤章,刘平. 内氧化制备 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3/(\text{Ce}+\text{Y})$ 复合材料薄板带的组织和性能[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(10): 5-9.
YANG Zheng, TIAN Bao-hong, LIU Yong, JIA Shu-guo, REN Feng-zhang, LIU Ping. Structure and properties of $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3/(\text{Ce}+\text{Y})$ composite thin-sheet by internal oxidation process[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2010, 31(10): 5-9.
- [8] TIAN Bao-hong, LIU Ping, SONG Ke-xing, LI Yan, LIU Yong, REN Feng-zhang, SU Juan-hua. Microstructure and properties at elevated temperature of a nano- Al_2O_3 particles dispersion-strengthened copper base composite[J]. *Mate Sci Eng A*, 2006, 435/436: 705-710.
- [9] 胡庚祥,蔡珣,戎咏华. 材料科学基础[M]. 上海:上海交通大学出版社,2010:215.
HU Geng-xiang, CAI Xun, RONG Yong-hua. Fundamentals of materials science[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2010: 215.
- [10] ZHANG Tai-quan, WANG Yu-jin, ZHOU Yu, LEI Ting-quan, SONG Gui-ming. Compressive deformation behavior of a 30vol% ZrC_p/W composite at temperatures of 1 300-1 600 $^\circ\text{C}$ [J]. *Mat Sci Eng A*, 2008, 474: 382-389.
- [11] 李慧中,张新明,陈明安,周卓平. 2519 铝合金热变形流变行[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(4): 621-625.
LI Hui-zhong, ZHANG Xin-ming, CHEN Ming-an, ZHOU Zhuo-ping. Hot deformation behavior of 2519 aluminum alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(4): 621-625.
- [12] 毛卫民,赵新兵. 金属的再结晶与晶粒长大[M]. 北京:冶金工业出版社,1994.
MAO Wei-min, ZHAO Xin-bing. The metal recrystallization and grain growth[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994.
- [13] SELLARS C M, MCLEGGART W J. On the mechanism of hot deformation[J]. *Acta Metall*, 1966, 14: 1136-1138.
- [14] SELLARS C M. Modelling microstructural development during hot rolling[J]. *Mater Sci Technol*, 1990, 16(11): 1072-1078.
- [15] BRUNI C, FORCELESE A, GABRIELLI F. Hot workability and models for flow stress of NIMONIC 115 Ni-base super alloy[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, 125/126: 242-247.
- [16] 黄树海,赵祖德,夏志新,蔡海艳,康凤,胡传凯,舒大禹. AZ80 合金高温变形行为及加工图[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(5): 848-852.
HUANG Shu-hai, ZHAO Zu-de, XIA Zhi-xin, CAI Hai-yan, KANG Feng, HU Chuan-kai, SHU Da-yu. Study on high-temperature deformation behavior and processing map of AZ80 alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(5): 848-852.

(编辑 龙怀中)