

形变 Cu-Cr 原位复合材料中纤维相的热稳定性

陈小红^{1,2}, 刘平², 田保红³, 张毅^{1,2}, 贾淑果³, 任凤章³, 井晓天¹

- (1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048;
2. 上海理工大学 电功能材料研究所, 上海 200093;
3. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003)

摘要: 研究不同温度时大变形Cu-15Cr-0.1Zr原位复合材料中Cr纤维的热稳定性, 采用扫描电镜和透射电镜观察Cr纤维形态变化, 测定Cr纤维的断开直径, 并进行数值模拟。并根据模界面分裂模型计算了550~900 °C时Cr在Cu/Cr界面的界面扩散系数。结果表明: 高温条件下纤维的形态由片状到球体化断裂, 其过程为, Cr纤维逐步形成空洞、纵向开裂、断开和球化; 高温条件下纤维断裂受界面扩散控制。

关键词: Cu-Cr 材料; 原位复合材料; 纤维; 界面扩散; 热稳定性

中图分类号: TG 166.2; TG 113 **文献标识码:** A

Thermal stability of Cr filaments in Cu-Cr in-situ composites

CHEN Xiao-hong^{1,2}, LIU Ping², TIAN Bao-hong³, ZHANG Yi^{1,2}, JIA Shu-guo³, REN Feng-zhang³, JING Xiao-tian¹

- (1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;
2. Institute of Electric Functional Materials, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: The thermal stability of Cr filaments in heavily drawn Cu-15Cr-0.1Zr in-situ composite wires was investigated at different temperatures. The shape changes of Cr filaments during annealing were observed by SEM and TEM, the break-up diameters of Cr filaments were determined and simulated. The interface diffusion coefficient of Cr on the Cu/Cr interface at 550–900 °C was calculated in terms of the boundary splitting models. The results of SEM and TEM show that the transition of Cr filaments from a platelike to a spherical microstructure of Cr filaments at elevated-temperature is as follows: cavitation, longitudinal splitting plus, cylinderization plus, breakup to complete spheroidization failure. The simulating result shows that the fracture behavior of the Cr filaments are controlled by a type of interfacial diffusion at elevated-temperature.

Key words: Cu-Cr materials; in-situ composite; filament; interfacial diffusion; thermal stability

长脉冲强磁场技术和高速电气化铁路的发展对磁场导体和电力接触线材料的性能提出新的要求, 需要有高强度、高导电性和高导热性, 从而能承受更高的架线张力、洛仑兹力和焦耳热。形变铜基原位复合材料是 20 世纪 70 年代末发展起来的一种新型导电材料,

它具有纯铜及其他合金无法比拟的强度和导电性能, 是高强高导材料中最有前途的合金之一^[1-6]。

在实际应用中要求复合材料具有一定的热稳定性, 因此, 为了延长材料的服役期限, 需要对材料的微观热稳定性及其导致的宏观性能变化进行进一步研

究。已有的研究^[7-11]表明, 高温条件下复合材料中的基体会发生回复和再结晶, 纤维相将发生空洞、纵向分裂、断开及球化和粗化。VERHOEVEN 等^[12]和 HONG 等^[13]研究了 Cu-Nb 和 Cu-Fe 等复合材料的热稳定性, 并提出了纤维不稳定性的 3 个模型: 柱状化、热蚀沟和界面分裂。葛继平等^[14]和 RAABE 等^[15]采用这 3 个模型对 Cu-Ag-Cr 复合材料($\eta=3.95$)的纤维热稳定性进行分析, 并指出界面分裂是纤维断裂的主要机制。随应变量的增加, 原位复合材料中纤维相的微观结构和形态均发生很大变化, 本文作者通过分析大应变条件下($\eta=8.6$) Cu-Cr-Zr 原位复合材料中纤维相的热稳定性, 以确定其在高温条件下的断裂机理。

1 实验

Cu-15Cr-0.1Zr 合金采用纯度大于 99.9% 的电解阴极铜、纯度大于 99.5% 的铬及海绵锆在真空中频感应炉中进行熔炼, 坩埚为镁砂坩埚, 熔炼温度为 1 630 °C, 随后钢模浇铸, 得到直径为 83 mm 的铸锭。对铸锭表面进行车削加工后, 在 1 000 °C 热锻至直径为 20 mm, 然后, 在 1 000 °C 固溶 1 h, 在室温下冷拔和热处理, 其工艺流程为: d 20 mm → 冷拔 → d 3 mm → 中间热处理 → 冷拔 → d 1.8 mm → 中间热处理 → 冷拔 → d 0.8 mm ($\eta=8.6$)。其中, η 为拉拔的应变量, 用 $\ln(A_0/A)$ 表示(A_0 和 A 分别表示拉伸前、后合金线材的横截面积)。在本试验中试样热处理均在保护气氛中进行。用 JSM-5610LV 型扫描电镜分析试样的组织形貌, 用 H-800 型透射电镜分析微观结构。扫描电镜用试样的腐蚀剂为 40% 硝酸溶液, 透射电镜用试样是利用硝酸溶液萃取出 Cr 纤维制成。断裂直径的试验数据是 30

次测量的平均值。

2 结果与讨论

2.1 加热前后纤维的组织演变

图1(a)所示为深腐蚀后的铸态组织, 图中A和B所示分别为铜基体和树枝晶Cr, C所示为Cu和Cr共晶组织中的Cr(共晶Cu被腐蚀掉)。从图中可以看出, Cr枝晶的直径大约是50 μm 。

图1(b)和(c)所示分别为应变量 $\eta=8.6$ 时试样中Cr纤维的横截面和纵截面的组织形貌。由图可以看出, Cr纤维的厚度约为30 nm。塑性变形后, 铸态随机分布的Cr枝晶在横向上随应变量的增加由弯曲的薄片状变形为扭折的丝带状, 在纵向上逐渐转变为沿线拉方向定向排列的增强纤维; 其主要原因是在线拉过程中随应变量的增加, Cr相优先发展〈110〉结构, 导致Cr相产生平面应变变形和伴随的弯曲变形, 但为了与Cu基体的变形协调, 以适应轴对称变形, 结果产生剧烈的组织卷曲—Cr纤维被迫折断或弯曲, 形成这种不规则的形态。

图2所示为于不同温度下退火1 h后Cu-15Cr-0.1Zr合金的微观结构。图3(a)~(c)所示为与图2(a)~(c)对应的合金的纵截面SEM像。

图2所示的横截面微观形貌显示了卷边状的Cr纤维(见图1(b))在退火过程的形态演变。由图可知, 随退火温度的升高, Cr纤维的横截面上弯曲扭折的形态逐渐消失, 且厚度较薄的纤维也趋于减少, 当温度升至900 °C时(见图2(c)), 只能观察到数量很少的较厚的纤维, 且弯曲扭折的形态转变为断续的球形, 结合图3(a)~(c)所示的组织演变可以推断: Cr纤维在700 °C以

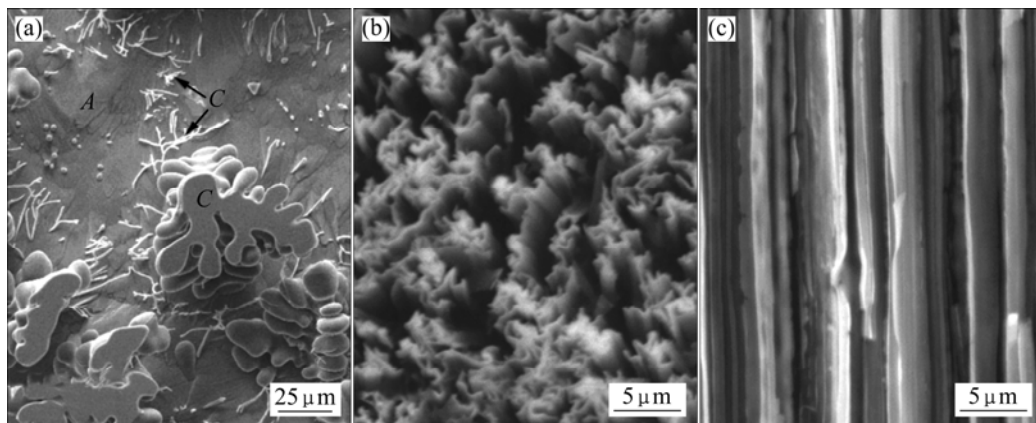


图1 Cu-15Cr-0.1Zr铸态及变形后的SEM像

Fig.1 SEM micrographs of as-cast Cu-15Cr-0.1Zr alloy and as-drawn Cu-15Cr-0.1Zr in situ composite wires ($\eta=8.6$): (a) As-cast; (b) As-drawn, transversal section; (c) As-drawn, longitudinal section

下基本可以保持完整的纤维形貌，在更高温度下，相邻部分被热蚀沟分离为空洞，随后被分离成线形，然后球化。

图4(a)~(c)所示为与图3(a)~(c)对应的经高温退火后纤维的TEM像。由图可以看出，随退火温度的升高，纤维的变化规律为：空洞、纵向开裂、柱状化、断开

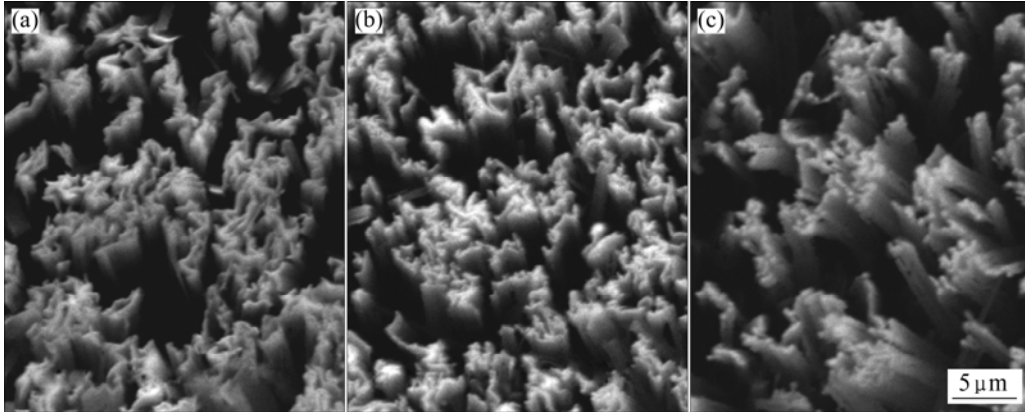


图2 变形量为8.6时不同退火温度下退火1 h的Cu-15Cr-0.1Zr复合材料后横截面的SEM像

Fig.2 SEM micrographs taken from transversal wire sections of as drawn Cu-15Cr-0.1Zr in situ composite wires at total strain of 8.6 and different annealing temperatures for 1 h: (a) 700 °C; (b) 800 °C; (c) 900 °C

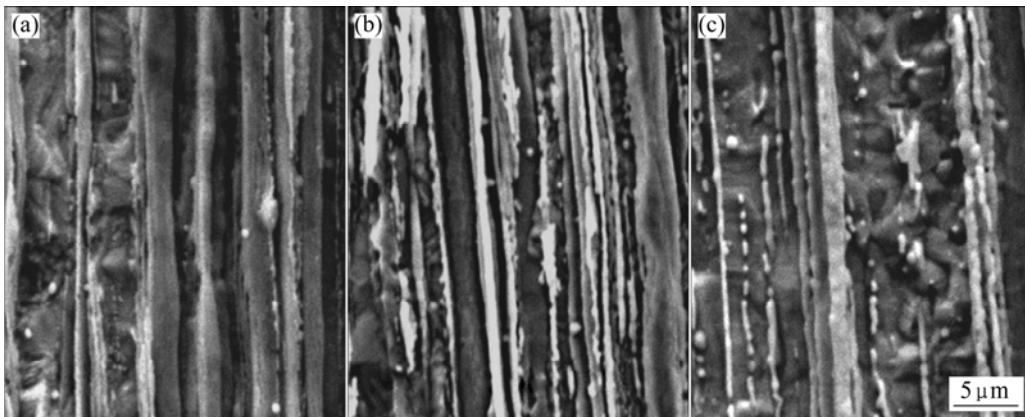


图3 变形量为 8.6 时在不同退火温度下退火 1 h 后 Cu-15Cr-0.1Zr 复合材料纵截面的 SEM 像

Fig.3 SEM micrographs taken from longitudinal wire sections of as drawn Cu-15Cr-0.1Zr in situ composite wires at total strain of 8.6 and different annealing temperatures for 1 h: 700 °C; (b) 800 °C; (c) 900 °C



图4 变形量为 8.6 时在不同退火温度下退火 1 h 后 Cu-15Cr-0.1Zr 复合材料中 Cr 纤维的 TEM 像

Fig.4 TEM micrographs of Cr filaments in as-drawn Cu-15Cr-0.1Zr in-situ composite wires at total strain of 8.6 after different annealing temperatures for 1 h: (a) 700 °C; (b) 800 °C; (c) 900 °C

和球化。许多研究^[9-10, 16-18]发现, 上述进程并不是严格按以上顺序出现, 而是某些过程可能同时进行, 即受纤维尺寸分布、扩散区重叠及晶粒粗化的影响, 不同阶段可能在同一个试样的不同地方同时出现。

2.2 纤维断裂模型

2.2.1 扰动模型

扰动模型由 Rayleigh 提出并用于分析水柱的不稳定性^[19]。NICHOLS 和 MULLINS^[20]、CLINE^[21]和 WILKINSON 等^[22]发展了 Rayleigh 扰动假说, 并推广到柱状和片状组织上, 同时给出定量数学模型, 并计算出原始半径为 r_0 的纤维断裂所需要的时间:

$$\tau = \frac{\ln\left(\frac{r_0}{\delta_0}\right)}{\left[\frac{D_1\gamma_1v\Omega^2}{k_B T} \omega^2 \left(\frac{1}{r_0^2} - \omega^2\right)\right]} \quad (1)$$

式中 δ_0 为在纤维/基体界面的原始正弦扰动, δ_0 可取柏氏的量级; 纤维原始半径 r_0 为断裂过程的上限值; D_1 为界面扩散系数; γ_1 为界面能; Ω 为扩散原子体积; k_B 为 Boltzmann 常数; v 为单位面积扩散原子数, $v = \Omega^{-2/3}$; λ 为扰动波长; ω 为扰动频率, $\omega = 2\pi/\lambda$ 。

$$T = \frac{\tau D_1 \gamma_1 v \Omega^2 \omega^2 \left(\frac{1}{r_0^2} - \omega^2\right)}{k_B \ln\left(\frac{r_0}{\delta_0}\right)} = \frac{\tau D_1 \gamma_1 v \Omega^2 \omega^2 C(r_0, \lambda)}{k_B \ln\left(\frac{r_0}{\delta_0}\right)} \quad (2)$$

其中

$$C(r_0, \lambda) = \omega^2 (1/r_0^2 - \omega^2) \quad (3)$$

基于 Rayleigh 模型不稳定状态的基本物理描述是假设临界扰动自然发生在有塑性应变的纤维/基体界面, 并且由于毛细管驱动界面, 扩散导致扰动增大。

2.2.2 热蚀沟模型

MULLINS^[23]、HO 和 WEATHERLY 等^[24]通过描述拉长的纤维, 根据热蚀沟模型扩散分裂的初始阶段给出这类粗化过程更准确的描述。他们假设, 如果一组相邻晶界引入柱状或片状结构, 原先的局部表面张力平衡机制将在 3 点交汇处重新确立, 并形成晶界蚀沟, 这一结果导致界面弯曲并导致形成梯度化学势。原子扩散离开蚀沟, 产生的梯度化学势将驱使蚀沟长大并最终导致片状或柱状发生分裂。根据他们的研究, 相对的 2 个热蚀沟发生相接所需的退火温度 T 为

$$T = \frac{0.974 m \tau^{1/4} D_1 \gamma_1 v \Omega^2}{K_B r_0} \quad (4)$$

式中 r_0 为纤维原始半径; m 为热蚀沟底界面斜率, $m \approx \gamma_b/(2\gamma_s)$; γ_b 和 γ_s 分别为表面能和界面能。界面扩散优先进行。

2.2.3 界面分裂模型

COURTNEY 和 MALZAHN-KAMPE^[10]对热蚀沟模型进行了修正。用扩散体积、扩散面积、长度和弯曲度等近似几何边界条件来描述(蚀沟)瞬时厚度变化:

$$\frac{\tau t}{\tau_b d} = \left\{ \left[\frac{\cos \phi}{(1 - \sin \phi)^2} \right] \left[1 - \frac{1}{2} \sin \phi - \left(\frac{\pi}{2} - \phi \right) \frac{1}{2 \cos \phi} \right] \right\} \left(\frac{\pi}{2} - \phi \right) \frac{1}{64 \sin^2 \phi} \quad (5)$$

式中 t 为界面发生扩散的界面厚度, d 为片厚; $\Phi = \arccos[\gamma_b/(2\gamma_s)]$, τ_b 可以近似为

$$\tau_b = \frac{d^3 k_B T}{D c_0 \gamma_s \Omega^2} \quad (6)$$

由此可得纤维断裂的温度为

$$T = \frac{\tau_b D c_0 \gamma_s \Omega^2}{d^3 k_B} \quad (7)$$

式中 c_0 为纤维/基体界面处纤维相的平衡浓度。

对 Cu 基体中 Cr 纤维断裂的模拟计算中运用以下物理常数: D 为 Cr 在 Cu/Cr 界面的扩散系数, $D = 2.81 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$; γ_s 为 Cu/Cr 相间界面表面能; $\gamma_s = 2.3 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ ^[28]; γ_b 为 Cr 相晶界处界面能, $\gamma_b = 0.98 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ ^[15]; m 为蚀沟底界面斜率, $m = 0.213$, Cr 原子体积 $\Omega = 0.8158 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$, (纤维表面)原始正弦扰动 $\delta_0 = 0.025 r_0$ 。

由式(2)、(4)和(7)可计算得到 3 个模型的简化形式, 以及对应的 Cr 在 Cu/Cr 界面的扩散系数 D , 结果如表 1 所列。

表 1 3 种模型的简化形式

Table 1 Simplified equation of three models

Model	Equation	$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Perturbation Model	$B_{\text{Cr}} = 1.50 d_0^4 / \tau$	$0.066 \exp \frac{-155\,000}{RT}$
Thermal Groove Model	$B_{\text{Cr}} = 33.74 d_0^4 / \tau$	$1.49 \exp \frac{-155\,000}{RT}$
Boundary Splitting Model	$B_{\text{Cr}} = 17.11 d_0^4 / \tau$	$0.755 \exp \frac{-155\,000}{RT}$

图5所示为Cr纤维在不同退火温度下(550~900 °C)断裂直径的实验数据与3个模型的拟合数据曲线。将求得的3个扩散系数分别代入3个断裂模型计算不同退火温度下的纤维断裂直径,可以发现,由界面分裂模型得到的扩散系数所计算出的纤维断裂直径与实验数据较吻合。3种模型随退火温度的升高,断裂直径均增大,但断裂直径的绝对值不同。实验数据与3个模型拟合数据的趋势相同说明Cr纤维的断裂受界面扩散控制。实验观察到的断裂直径与3个模型的预测值之间的差值是界面扩散系数误差和微观结构改变的影响共同导致的。

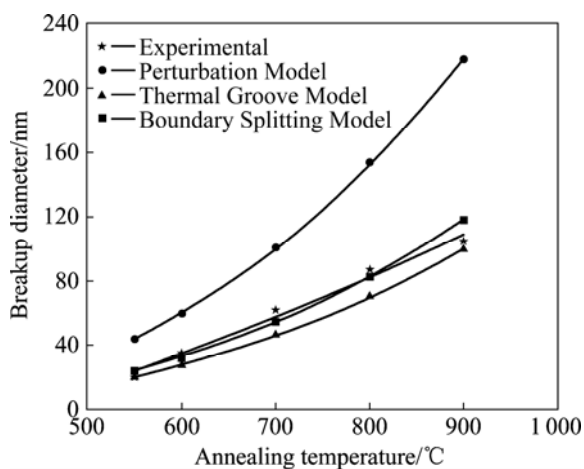


图5 形变Cu-15Cr-0.1Zr原位复合材料中Cr纤维在不同退火温度下发生断开时纤维直径的实验值与计算值的比较

Fig.5 Comparison of predicted and experimental data of break-up diameters of Cr fibers in Cu-15Cr-0.1Zr in-situ composite wires at different annealing temperatures

3 结论

1) 研究在不同温度下退火1 h的大变形Cu-15Cr-0.1Zr原位复合材料中Cr纤维的断裂过程,其变化特点是Cr纤维逐步形成空洞、纵向开裂、柱状化、断开和球化,而且某些进程可能同时进行。

2) 在大应变条件下, Cr纤维的断裂过程主要由界面扩散控制, Cr纤维在Cu/Cr界面的扩散系数为:

$$0.755 \exp\left(\frac{-155\,000}{RT}\right)$$

REFERENCES

[1] SNOECK E, LECOUTURIER F, THILLY L. Microstructural studies of in situ produced filamentary Cu-Nb wires[J]. Scripta

Materialia, 1998, 38(11): 1643-1648.

- [2] 葛继平, 姚再起. 高强度高导电的形变Cu-Fe原位复合材料[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 568-573.
- GE Ji-ping, YAO Zai-qi. High strength and high electrical conductivity deformation processed Cu-Fe in situ composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 568-573.
- [3] BEVK J, HARBISON J P, BELL J L. Anomalous increase in strength of in situ formed Cu-Nb multi-filamentary composite[J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49(12): 6031-6038.
- [4] 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(10): 2509-2515.
- [5] ZHANG D L, MIHARA K, SUZUKI H G. Effect of the amount of cold working and aging on the ductility of a Cu-15%Cr-0.2%Ti in-situ composite[J]. Mater Sci Eng A, 1999, 266(1/2): 99-108.
- [6] 高海燕, 王 俊, 疏 达, 孙宝德. Cu-Fe-Ag 原位复合材料的组织和性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(6): 121-126.
- GAO Hai-yan, WANG Jun, SHU Da, SUN Bao-de. Microstructure and properties of Cu-Fe-Ag in-situ composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(6): 121-126.
- [7] HONG S I, HILL M A. Microstructural stability and mechanical response of Cu-Ag microcomposite wires[J]. Acta Metall Mater, 1998, 46: 4111-4122.
- [8] 葛继平. 形变Cu-Ag-Nb原位复合材料的微观组织[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1): 164-167.
- GE Ji-ping. Microstructure of wire-drawing of Cu-Ag-Nb in situ composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(1): 164-167.
- [9] MALZAHN KAMPE J C, COURTNEY T H, LENG Y. Shape instabilities of plate-like structures. I. Experimental observations in heavily cold worked in situ composites[J]. Acta Metall, 1989, 37(7): 1735-1745.
- [10] COURTNEY T H, MALZAHN-KAMPE J C. Shape instabilities of plate-like structures(II). Analysis[J]. Acta Metall, 1989, 37(7): 1747-1758.
- [11] LEE J K, COURTNEY T H. Two-dimensional finite difference analysis of shape instabilities in plates[J]. Metall Trans A, 1989, 20(8): 1385-1394.
- [12] VERHOEVEN J D, DOWNING H L, CHUMBLEY L S, GIBSON E D. The resistivity and microstructure of heavily drawn Cu₂Nb alloys[J]. J Appl Phys, 1989, 65(3): 1293-1301.
- [13] 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(10): 2509-2515.
- [14] 葛继平, 姚再起. 形变 Cu-17.5%Fe 原位复合材料热稳定性研究[J]. 大连铁道学院学报, 2004, 25(2): 57-63.

- GE Ji-ping, YAO Zai-qi. Thermal stability of deformation-processed Cu-17.5%Fe in situ composite[J]. Journal of Dalian Railway Institute, 2004, 25(2): 57-63.
- [15] RAABE D, GE J. Experimental study on the thermal stability of Cr filaments in a Cu-Cr-Ag in situ composite[J]. Scripta Materialia, 2004, 51(9): 915-920.
- [16] MA Qian. A model for the breakup of rod morphologies[J]. Scripta Materialia, 1997, 36(1): 77-82.
- [17] MONCHOUX J P, VERDU C, THOLLET G, FOUGRES R, REYNAUD A. Morphological changes of graphite spheroids during heat treatment of ductile cast irons[J]. Acta Materialia, 2001, 49(20): 4355-4362.
- [18] CHOY J H, STEPHEN A, HACKNEY, LEE J K. Nonlinear stability analysis of the diffusional spheroidization of rods[J]. J Appl Phys, 1995, 77(11): 5647-5654.
- [19] SHARMA G, RAMANUJAN R V, TIWARI G P. Instability mechanisms in lamellar microstructures[J]. Acta Materialia, 2000, 48(4): 875-889.
- [20] NICHOLS F A, MULLINS W W. Surface (Interface) and volume diffusion contributions to morphological changes driven by capillarity[J]. Trans AIME, 1965, 233(1): 1840-1848.
- [21] CLINE H E. Shape instabilities of eutectic composites at elevated temperatures[J]. Acta Metallurgica, 1971, 19(6): 481-490.
- [22] WILKINSON D S, WEATHERLY G C. Contribution of grain boundary diffusion and capillarity forces to the diffusional creep of wires and fibres[J]. Met Trans A, 1975, 6(1): 265-270.
- [23] MULLINS W W, SHEWMON P G. The kinetics of grain boundary grooving in copper [J]. Acta Metallurgica, 1959, 7(3): 163-170.
- [24] HO E, WEATHERLY G C. Interface diffusion in the Al-CuAl₂ eutectic[J]. Acta Metallurgica, 1975, 23(12): 1451-1460.

(编辑 龙怀中)