

液相原位反应法制备 Cu-Y₂O₃ 复合材料*

卓海鸥 唐建成 叶楠

(南昌大学材料科学与工程学院, 南昌 330031)

摘要 采用液相原位反应法制备了 Cu-0.9Y₂O₃ (体积分数, %) 复合材料. TEM 观察与 SAD 分析表明: Cu 基体上均匀分布着纳米 Y₂O₃ 颗粒, 其平均尺寸和颗粒间距分别为 5.0 和 20 nm, Y₂O₃ 颗粒与基体共格, 晶面 (422)_{Y₂O₃}//($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_{Cu}, 晶带轴 [01 $\bar{1}$]_{Y₂O₃}// $\bar{1}$ [12]_{Cu}. 实验结果表明, Cu-0.9Y₂O₃ 复合材料的抗拉强度为 568 MPa, 其强化机制为 Orowan 机制和切割机制共同作用, 其中 Orowan 机制产生的强度增值为 185 MPa, 切割机制引起强度增加 195 MPa.

关键词 液相原位反应, Cu-Y₂O₃ 复合材料, 共格, 强化机制

中图分类号 TB331, TG146 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2012)12-1474-05

Cu-Y₂O₃ COMPOSITES PREPARED BY LIQUID PHASE IN SITU REACTION

ZHUO Haiou, TANG Jiancheng, YE Nan

Institute of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031

Correspondent: TANG Jiancheng, professor, Tel: (0791)83969559, E-mail: tangjiancheng@ncu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50801037, 51071082 and 51271090),

Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University

(No.IRT0730), New Century Excellent Talents in University (No.NCET-10-0184)

and Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education

(No.20103601110001)

Manuscript received 2012-06-19, in revised form 2012-09-18

ABSTRACT A growing trend to use new oxide dispersion strengthened (ODS) copper-based composites is observed recently world-wide. Yttria (Y₂O₃) and most rare earth oxides are potentially attractive as dispersoids for copper-based composites owing to their thermodynamic stability. Cu-0.9Y₂O₃ (volume fraction, %) composites were prepared with Cu-0.4Y (mass fraction, %) alloy by in situ reaction at liquidus temperature. The objective of the work was to investigate changes in structure and strengthening mechanism of Cu-Y₂O₃ composites. TEM observation and SAD analysis of the composites indicate that the obtained Y₂O₃ nano-particles are uniformly distributed in copper matrix, their mean size and space between particles are 5.0 nm and 20 nm, respectively, and the cubic Y₂O₃ phase is coherent with copper matrix, which indicated (422)_{Y₂O₃}//($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_{Cu} and [01 $\bar{1}$]_{Y₂O₃}// $\bar{1}$ [12]_{Cu} orientation relationship. The strengthening mechanism of the composites is analyzed and explained in three aspects: matrix strengthening, fine particles strengthening according to the Orowan model and shear model. The tensile strength of Cu-0.9Y₂O₃ composites is 568 MPa, which is strengthened by both Orowan mechanism and shear mechanism,

* 国家自然科学基金项目 50801037, 51071082 和 51271090, 教育部长江学者和创新团队发展计划项目 IRT0730, 教育部新世纪优秀人才支持计划项目 CET-10-0184, 以及高等学校博士学科点专项基金项目 20103601110001 资助

收到初稿日期: 2012-06-19, 收到修改稿日期: 2012-09-18

作者简介: 卓海鸥, 男, 1988 年生, 博士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2012.00362

the strength value added by Orowan mechanism and shear mechanism can be calculated to be 185 and 195 MPa, respectively.

KEY WORDS liquid phase in situ reaction, Cu-Y₂O₃ composite, coherent relationship, strengthening mechanism

高强高导铜合金(复合材料)主要包括沉淀强化铜合金和弥散强化铜基复合材料^[1]。以 Cu-Cr 合金为代表的沉淀强化铜合金,因位错切割与 Cu 基体有共格关系的强化粒子(Cr 颗粒)而具有高的强度,但其抗高温软化能力差^[2-4]。以 Cu-Al₂O₃ 合金为代表的弥散强化铜基复合材料,因 Al₂O₃ 粒子热力学稳定性高而具有优良的抗高温软化能力,但 Al₂O₃ 粒子的 Orowan 强化机制(位错绕过强化粒子)的强化效果不如位错切割粒子带来的强化效果好^[5-7]。因此,兼有沉淀强化铜合金的高强度和弥散强化铜合金的优良抗高温软化能力是高强高导铜合金(复合材料)的发展方向。

Y₂O₃ 等稀土氧化物一直被认为是铜基复合材料最为合适的弥散强化相^[1,8]。这是因为稀土氧化物不仅与 Al₂O₃ 粒子一样具有高的热力学稳定性,而且其具有的类萤石结构与 Cu 基体有位相匹配关系,在合适的情况下能和 Cu-Cr 合金中 Cr 颗粒一样形成与 Cu 基体有共格关系的相界面,从而具有尖晶石结构的 Al₂O₃ 粒子所不能带来的切割粒子强化。除此之外,稀土元素在 Cu 晶格中极低的固溶度和很小的扩散速率也会抑制稀土氧化物粒子的团聚和长大,从而有利于提高铜基复合材料的强度和改善其抗高温软化能力。

然而,也正是由于稀土在 Cu 中极小的固溶度导致了制备工艺上的困难。因为在固溶度范围内生成的 Y₂O₃ 等稀土氧化物含量太少,达不到强化效果;一旦超过固溶度, Y 等稀土元素会以金属间化合物的形式偏聚于晶界处^[8],由这些金属间化合物氧化得到的 Y₂O₃ 等稀土氧化物弥散度差,且粒子过于粗大,强化效果也很难达到。本工作采用液相原位反应法制备 Y₂O₃ 弥散强化铜基复合材料,并研究了 Y₂O₃ 粒子的形成机理和材料的强化机制。

1 实验方法

实验以电解 Cu (> 99.9%, 质量分数) 和稀土 Y (>99.95%, 质量分数) 为原料,由真空中频感应熔炼制得 Cu-0.4Y(质量分数, %) 合金。将合金浇铸成直径 40 mm×50 mm 的铸锭,去除表面铸造缺陷后切割成厚 2.5 mm 的合金板坯,再将板坯轧制成厚 1 mm 的薄板,然后线切割截取一定尺寸的薄板试样,将试样放在 SK-2-12 型气氛保护管式炉中进行液相原位反应。液相原位反应法是将合金加热到液相线温度,使溶质原子在熔融态下被氧化。根据 Cu-Y 二元相图^[9]可知, Cu-0.4Y 合金的液相线温度为 1070 °C,因此,本实验的工艺参数设为

1070 °C, 2 h, 用工业 N₂ 作为氧化介质, N₂ 中的 O₂ 分压为 10⁻³ Pa。最后将制得的试样在 H₂ 气氛下 600 °C 退火还原 1 h。

金相组织在 MeF3 型金相显微镜(OM)上进行,腐蚀液为: 5 g FeCl₃+25 mL HCl+100 mL H₂O。利用 FEI Tecnai G20 型透射电镜(TEM)观察复合材料微观结构,操作电压为 200 kV。TEM 试样制样的方法为:用线切割方法切下厚 0.5 mm 的薄片,机械减薄至 100 μm 以下,冲压成直径 3 mm 的圆片,然后经 Gatan 691 型离子减薄仪减薄。采用截割线法和数点法等半定量的方法确定晶粒和弥散相的尺寸,并绘制出粒径分布图。室温拉伸实验在 CSS-44200 型电子万能试验机上进行,拉伸试样为板状,其平行段的长度为 50 mm,夹头的移动速率为 1 mm/min。

2 实验结果与讨论

2.1 显微组织分析

Cu-0.4Y 合金经液相原位反应后得到体积分数为 0.9% 的 Y₂O₃ 弥散强化铜基复合材料,其显微组织如图 1 所示。如图 1a 所示,铸态 Cu-0.4Y 合金组织由枝状晶

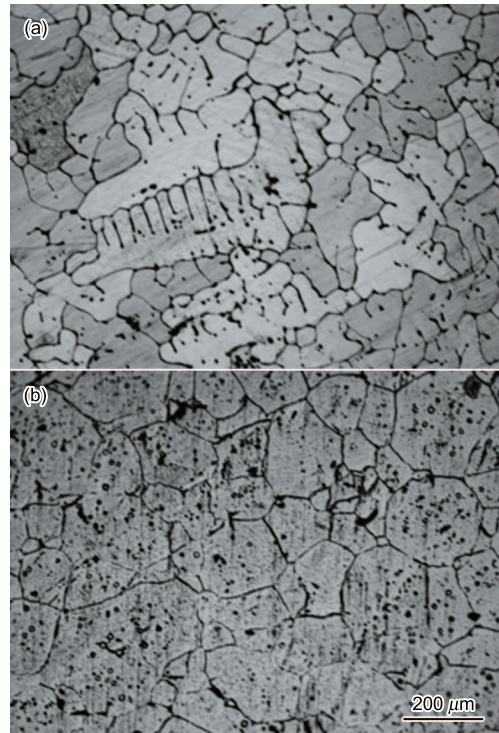


图 1 液相原位反应前后 Cu-0.4Y 合金的金相显微组织

Fig.1 OM images of Cu-0.4Y alloy

(a) as-cast

(b) after liquid phase in situ reaction

α -Cu 和分散在枝晶间很少量的共晶体 (α -Cu+Cu-Y 中间相) 组成, Nagorka 等 [8] 和 Engels 等 [10] 的研究表明, 该中间相应为 Cu_7Y . 当 Cu-0.4Y 合金在液相线温度 (1070 °C) 发生原位反应后, 树枝状晶和共晶团消失, 合金组织变为等轴晶, 其平均粒径约为 150 μm , 如图 1b 所示.

经液相原位反应后, Cu-0.4Y 合金的晶粒形貌由树枝晶变成了等轴晶, 这一变化发生在熔融态的 Cu-Y 合金凝固过程中. 尽管在共晶温度 (880 °C) 以上进行原位反应时, 都可以在 Cu 基体上生成 Y_2O_3 粒子, 但当温度超过液相线时, Y_2O_3 粒子由于密度差异将偏聚于熔液上部分; 而当温度在两相区时, 由于存在过冷度, 在 Y 发生原位反应前就会有一部分 Cu 液发生匀晶转变 [11], 生成的 Cu 颗粒中 Y_2O_3 粒子的含量较少, 导致 Y_2O_3 粒子分布不均匀.

在液相线温度, 当没有 O 存在时, Cu-Y 熔液中存在凝固与熔化的动态平衡过程, Cu-Y 熔液不会凝固. 当有 O 进入熔液中时, Y 会原位氧化生成 Y_2O_3 粒子, 在 Y_2O_3 粒子附近的局部区域将会由于贫 Y 而成为纯 Cu 熔液. 由于纯 Cu 的熔点高于此时的液相线温度, 从而会在 Y_2O_3 粒子附近的局部区域形成凝固所需的过冷度, 而且 Y_2O_3 粒子会以形核剂的形式促进熔液形核 [11]. 在过冷度和形核剂的共同作用下, 熔液发生等温凝固, 最终形成等轴晶形貌.

在等温凝固条件下, Y_2O_3 粒子周围的熔液一旦凝固, Y_2O_3 粒子的长大过程就由液相扩散变为固相扩散, 其长大速度会大幅降低, 抑制了 Y_2O_3 粒子的长大和偏聚, 最终形成纳米 Y_2O_3 颗粒弥散强化复合材料.

图 2 为所制备的 Cu- Y_2O_3 复合材料的 TEM 像. 可见, 析出的颗粒均匀地弥散分布于 Cu 基体上, 粒子形貌多为球状、椭球状, 对 SAD 花样 (插入图) 的标定结果表明, 该析出颗粒为 bcc 结构的 Y_2O_3 . Y_2O_3 颗粒的粒径分布如图 3 所示. 为了得到粒径的统计结果, 对至少 500 个弥散颗粒进行分析, 结果表明, Y_2O_3 颗粒尺寸范围在 0.7—9.5 nm 内, 平均尺寸约为 5.0 nm, 粒子平均间距为 20 nm.

此外, 由衍射标定结果还可以看出, Y_2O_3 与基体有明显的取向关系, 且晶面 $(422)_{\text{Y}_2\text{O}_3} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Cu}}$, 晶带轴 $[01\bar{1}]_{\text{Y}_2\text{O}_3} // [\bar{1}12]_{\text{Cu}}$, 这表明 Y_2O_3 沿着特定的晶面晶向析出.

Cu 和 Y_2O_3 两相界面的共格程度与错配度 δ 有关 [12-14]

$$\delta = \frac{2(d_1 - d_2)}{d_1 + d_2} \quad (1)$$

式中, d_1 和 d_2 分别表示 Y_2O_3 和 Cu 两相界面间距, 当 δ 小于 0.05 时两相界面可以认为完全共格, δ 在 0.05—0.25 之间时为半共格, δ 大于 0.25 时为非共格 [15].

已知 $(422)_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Cu}}$ 的晶面间距分别为

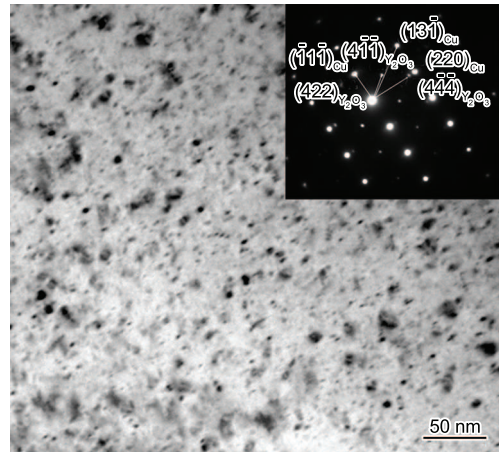


图 2 Cu- Y_2O_3 复合材料的 TEM 像
Fig.2 TEM image of Cu- Y_2O_3 composites (Inset showing selected area diffraction pattern)

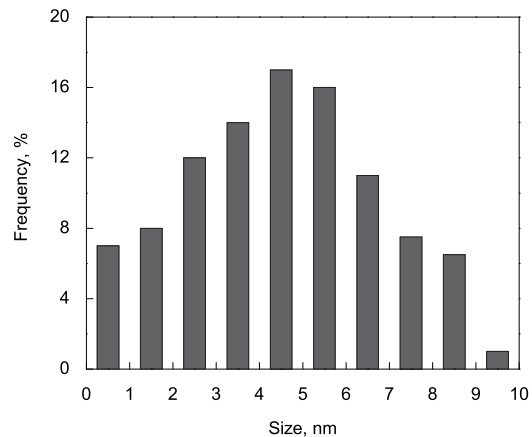


图 3 Y_2O_3 粒径分布直方图
Fig.3 Particle size distribution histograms of Y_2O_3

0.2165 和 0.2088 nm, 即 $d_1=0.2165$ nm, $d_2=0.2088$ nm, 代入式 (1) 计算得 $\delta=0.036$, 可以得出 Y_2O_3 相与 Cu 基体有共格关系.

2.2 强化机制

实验测得 Cu-0.9 Y_2O_3 (体积分数, %) 复合材料的抗拉强度为 568 MPa, 已知纯 Cu 的抗拉强度约为 200 MPa, 则材料的强度增值为 368 MPa, 据此分析其可能的强化机制有细晶强化和弥散强化. 由于基体的晶粒尺寸为 150 μm (图 1b), 根据 Hall-Petch 关系可知, 细晶强化效果非常小, 可以忽略. 因此, Cu- Y_2O_3 复合材料的强化效果主要是由弥散强化产生. 在弥散强化合金中, 第二相粒子与位错的相互作用方式包括绕过方式和切割方式 [16-18]. 一般氧化物颗粒大多是不可变形微粒, 所以第二相为氧化物时, 位错与粒子的作用方式多为绕过方式, 即 Orowan 机制.

从图 2 可以看到, Cu- Y_2O_3 复合材料中弥散分布的 Y_2O_3 颗粒的粒径和粒子间距都达到纳米级, 粒子尺寸为 1—10 nm, Y_2O_3 粒子体积分数为 0.9%. 通过 Orowan

机制的位错强化模型, 对位错发生弯曲并绕过颗粒时需要的附加应力进行定量计算^[19-21]

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = \frac{5710}{r(\sqrt{\frac{3\pi}{2f}} - \pi/4)} \ln\left(\frac{\pi r}{4b}\right) \quad (2)$$

式中, $\Delta\sigma_{\text{Orowan}}$ 是材料由 Orowan 机制产生的强度增量; r 为 Y₂O₃ 粒子半径, 其平均值为 2.5 nm; f 为 Y₂O₃ 粒子的体积分数, $f=0.009$; b 为 Burgers 矢量模, $b=0.255$ nm. 代入式 (2) 得到通过 Orowan 机制使材料强度的增加值为 $\sigma_{\text{Orowan}}=210$ MPa. 这与实际强度增值 (368 MPa) 相差较大, 因此, Cu-Y₂O₃ 复合材料的强化应该不仅是 Orowan 强化. 考虑到 Y₂O₃ 粒子与 Cu 基体的共格关系, 且颗粒尺寸细小, 因此, 粒子与位错的相互作用方式可能有切割粒子的机制^[3,22].

Gerold 和 Haberkorn^[23] 用各向同性弹性理论计算出位错可以切过的共格析出相的最大半径 r_{max}

$$r_{\text{max}} = \Gamma/2Gb\varepsilon \quad (3)$$

式中, G 为基体 Cu 的剪切模量, $G=45.5$ GPa; Γ 是被析出相钉扎的位错的线张力^[24], 且 $\Gamma = \alpha Gb^2$, α 的变化范围为 0.089—0.5; ε 为 δ 的函数^[25]

$$\varepsilon = |\delta| \left[1 + \frac{2G(1 - 2\nu_{\text{P}})}{G_{\text{P}}(1 + \nu_{\text{P}})} \right] \quad (4)$$

式中, G_{P} 和 ν_{P} 分别为析出相的剪切模量和 Poisson 比, $G_{\text{P}}=90.4$ GPa, $\nu_{\text{P}}=0.220$. 代入上式得 $\varepsilon=0.052$, 然后将 $\varepsilon=0.052$ 代入式 (3) 得到可以被切过的共格析出相的最大半径 $r_{\text{max}}=1.2$ nm, 即最大尺寸为 2.4 nm.

由液相原位反应生成的 Y₂O₃ 粒子的尺寸范围是 1—10 nm, 必然会有部分 Y₂O₃ 粒子的尺寸小于 2.4 nm, 这一部分的粒子应以被切割的方式强化基体.

位错切割共格弥散相造成切应力的增量 $\Delta\tau_{\text{cs}}^{\text{[26,27]}}$ 为

$$\Delta\tau_{\text{cs}} = x(\varepsilon G)^{3/2} \left(\frac{r f b}{\Gamma} \right)^{1/2} \quad (5)$$

式中, 系数 x 通常取 $x=2.6$. 将式 (3) 及相关参数代入, 得到切割共格弥散相产生的最大强度值增量 $\Delta\sigma_{\text{cs}}$ 为

$$\Delta\sigma_{\text{cs}} = 4350 f^{1/2} \quad (6)$$

由粒径分布图 (图 3) 可知, 尺寸小于 2.4 nm 的 Y₂O₃ 粒子出现的频率约为 22%, 由此算得尺寸在 2.4 nm 以内的 Y₂O₃ 粒子的体积分数为 0.2%, 尺寸大于 2.4 nm 的粒子的体积分数则为 0.7%. 将 $f=0.002$ 代入式 (6) 得切割机制产生的强度增值为 $\Delta\sigma_{\text{cs}}=195$ MPa, 再将 $f=0.007$ 代入式 (2) 得 Orowan 机制产生的强化值为 $\Delta\sigma_{\text{Orowan}}=185$ MPa. 由此得到复合材料的计算强度

值为 580 MPa, 与实测值 (568 MPa) 相当, 因此, Cu-Y₂O₃ 复合材料是由 Orowan 机制和切割机制共同强化, 而且由切割机制引起的强化效果更好.

3 结论

(1) Cu-0.4Y(质量分数, %) 经液相原位反应生成 Cu-0.9Y₂O₃(体积分数, %) 复合材料, 经过 1070 °C, 2 h 的原位反应后, 得到纳米级 Y₂O₃ 粒子均匀弥散分布在 Cu 基体上, 粒子形貌多为球状或椭球状, 尺寸范围在 0.7—9.5 nm 内, 平均尺寸和间距分别为 5.0 和 20 nm, 且 Y₂O₃ 粒子与基体有共格关系.

(2) Cu-0.9Y₂O₃ 复合材料的抗拉强度为 568 MPa. Cu-0.9Y₂O₃ 复合材料由 Orowan 机制和切割机制共同强化, 其中 Orowan 机制产生的强度增值为 185 MPa, 切割机制产生的强度增值为 195 MPa, 且切割机制的强化效果更明显.

参考文献

- [1] Zhang S L, Yin Z M. *Mater Rev*, 2003; 17: 26 (张生龙, 尹志民. 材料导报, 2003; 17: 26)
- [2] Li Z Y, Shen J, Cao F Y, Li Q C. *J Mater Process Technol*, 2003; 35: 60
- [3] Liu P, Kang B X, Cao X G, Hang J L, Gu H C. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 561 (刘平, 康布熙, 曹兴国, 黄金亮, 顾海澄. 金属学报, 1999; 35: 561)
- [4] Li Q, Ma B, Li L, Hang G J, Chen C L, Xie S S. *Rare Met Mater Eng*, 2011; 40(suppl): 132 (李强, 马彪, 李雷, 黄国杰, 陈春玲, 谢水生. 稀有金属材料与工程, 2011; 40(增刊): 132)
- [5] Yan P, Lin C G, Cui S, Lu Y J, Zhou Z L, Li Z D. *J Wuhan Univ Technol*, 2011; 26: 902
- [6] Shen Y T, Cui C X, Meng F B, Wu R J. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 888 (申玉田, 崔春翔, 孟凡斌, 吴人洁. 金属学报, 1999; 35: 888)
- [7] Tian B H, Liu P, Song K X, Li Y, Liu Y, Ren F Z, Su J H. *Mater Sci Eng*, 2006; A435-436: 750
- [8] Nagorka M S, Levi C G, Lucas G E, Ridder S D. *Mater Sci Eng*, 1991; A142: 277
- [9] Chakrabarti D J, Laughlin D E. In: Massalski T B ed., *Binary Alloy Phase Diagrams*. Ohio: American Society for Metals, 1986: 977
- [10] Engels J M, Gagnier M, Blaise G. *J Alloys Compd*, 1998; 267: 294
- [11] Hu H Q. *Metal Solidification Principle*. Beijing: China Machine Press, 1981: 110 (胡汉起著. 金属凝固原理. 北京: 机械工业出版社, 1981: 110)
- [12] Ribis J, Carlan Y. *Acta Mater*, 2012; 60: 238
- [13] Ribis J, Lozano-Perez S. *Mater Lett*, 2012; 74: 143
- [14] Hirsch P, Howie A, Nicholson R B, Pashley D W. Translated by Liu A S, Li Y H. *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Beijing: Science Press, 1983: 355 (Hirsch P, Howie A, Nicholson R B, Pashley D W 著, 刘

- 安生, 李永洪 译. 薄晶体电子显微学. 北京: 科学出版社, 1983: 355)
- [15] Wang Y, Sun F, Dong X P, Zhang L T, Shan A D. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 334
(王 衣, 孙 锋, 董显平, 张澜庭, 单爱党. 金属学报, 2010; 46: 334)
- [16] Stobrawa J P, Rdzawski Z M. *Arch Mater Sci Eng*, 2008; 30: 17
- [17] Toualbi L, Ratti M, André G, Onimus F, Carlan Y. *J Nucl Mater*, 2011; 417: 225
- [18] Cheng J Y, Yu F X, Ao X W. *Adv Mater*, 2011; 189–193: 70
- [19] Nagorka M S, Lucas G E, Levi C G. *Metall Mater Trans*, 1995; 26A: 873
- [20] Lee J, Jung J Y, Lee E, Park W J, Ahn S, Kim N J. *Mater Sci Eng*, 2000; A277: 274
- [21] Zhu A W, Chen J, Starke JR E A. *Acta Mater*, 2000; 48: 2239
- [22] Guo S H, Zhang M, Peng G Y, Tang J C. *Adv Mater*, 2011; 194–196: 1301
- [23] Gerold V, Haberkorn H. *Phys Status Solidi*, 1966; 16B: 675
- [24] Holzwarth U, Stamm H. *J Nucl Mater*, 2000; 279: 31
- [25] Ardell A J. *Metall Mater Trans*, 1985; 16A: 2131
- [26] Yong M, Ardell A J. *Acta Mater*, 2007; 55: 4419
- [27] Datta A, Soffa W A. *Acta Mater*, 1976; 24: 987

(责任编辑: 肖素红)