

Ti₃SiC₂ 弥散强化 Cu: 一种新的弥散强化铜合金*

23 662-66

张毅 周廷春

(中国科学院金属研究所陶瓷及复合材料研究室, 沈阳 110015)

摘要 选用具有高导电、高导热性能的新型陶瓷 Ti₃SiC₂ 做为弥散强化相, 通过与 Cu 粉末高能球磨混合后, 热压成一种新型弥散强化 Cu 材料。机械性能测试表明, 随着 Ti₃SiC₂ 体积分数的提高, 弥散强化 Cu 的屈服强度和维氏硬度线性上升。分析表明 Ti₃SiC₂ 相的晶粒细化和位错塞积是主要强化机制。当颗粒粗化和团聚后 Ti₃SiC₂ 的强化效果将明显减弱。

关键词 弥散强化, Cu, 机械性能, Ti₃SiC₂
中图分类号 TG146.1 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2000)06-0662-05

铜合金

Ti₃SiC₂ DISPERSION-STRENGTHENED COPPER: A NEW DISPERSION-STRENGTHENED COPPER ALLOY

TG146.11

ZHANG Yi, ZHOU Yanchun

Ceramic and Composite Department, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: ZHOU Yanchun, Tel: (024)23843531-55180, E-mail: yczhou@imr.ac.cn

Manuscript received 1999-11-30, in revised form 2000-02-22

ABSTRACT Ti₃SiC₂, a new ceramic with high electrical and thermal conductivity, was successfully incorporated into copper as dispersion-strengthened (DS) phase by mechanical mixing method and hot pressure technology, and a new high strength and high conductive DS copper was developed. The results of mechanical properties test show that Ti₃SiC₂ strengthening effect on copper is significant. With the incorporation of Ti₃SiC₂, the yield strength and Vickers hardness of copper increase lineally. The strengthening mechanisms of Ti₃SiC₂ consist of dislocation pile-up and grain refining. The strengthening effect of Ti₃SiC₂ on copper was reduced due to particle clustering and coarsening.

KEY WORDS dispersion strengthening, copper, mechanical property, Ti₃SiC₂

弥散强化 Cu 因为同时具有优良的高温性能和高的热导率、电导率, 所以在电阻焊电极、主动冷却构件、燃烧室内衬和引线框架等应用领域有着其它材料不可替代的优势。表 1 列出了目前弥散强化 Cu 所用的主要陶瓷增强相。随着现代电子、航空航天工业的迅速发展, 不仅对弥散强化 Cu 的高温性能提出愈来愈高的要求, 而且对其导电和导热性能的要求也更高了^[1-3]。但是表 1 中大部分陶瓷增强相的较低传导性能限制了弥散强化 Cu 传导性能的进一步提高, 其中氧化物是绝缘体, 碳化物和硼化物虽然热导率较高, 但电导率却明显不能满足要求; 同时增强相的低热导率也降低了弥散强化 Cu 的高温性能, 主要包括热疲劳等性能。因此寻找具有高热导率和电导率的

增强相成为目前弥散强化 Cu 研究的一个主要方向^[3]。

最近, 一种新型陶瓷, Ti₃SiC₂ 由于具有很高的传导性能和优异的力学性能而引起广泛的注意和研究^[4-6]。引自文献 [3-8] 的表 1 对比了 Ti₃SiC₂ 与弥散强化 Cu 中主要增强相间的性能, 可以看到 Ti₃SiC₂ 不仅具有相对较高的弹性模量、熔点和较低的密度, 而且其导电和导热性能均高于除 TiB₂ 以外的陶瓷增强相。此外, Ti₃SiC₂ 具有很高的抗氧化性能, 它在氧化环境中可以稳定存在于 1000℃ 以上, 远优于其它碳化物。因此 Ti₃SiC₂ 对于 Cu 来说, 是一种良好的弥散强化相。本文用高能球磨和热压方法制备了 Ti₃SiC₂ 弥散强化 Cu, 并对其室温机械性能进行了初步的研究。

1 实验方法

所用的 Ti₃SiC₂ 粉末是用涨落法制备的^[9], 粒度分析测定粉末平均粒度为 10 μm。Cu 粉末 (北京有色总院产品) 平均尺寸为 40 μm。预定体积分数的 Ti₃SiC₂ 粉

* 收到初稿日期: 1999-11-30, 收到修改稿日期: 2000-02-22

作者简介: 张毅, 男, 1973 年生, 博士生

末 (0.5%—5%) 和 Cu 粉末的机械混合过程是在振动式高能球磨机上进行的. 具体工艺是: 氩气保护; 球料比为 10: 1; 球磨时间为 12 h. 将所获得的粉末放入石墨模具通过热压的方法制成直径 50 mm 的块状样品, 具体热压制度为: 氩气保护; 升温速率为 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 热压温度 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间 30 min; 热压压强为 40 MPa. 为了对比, 用同样工艺制备了纯 Cu 样品. 热压样品的密度用 Archimedes 法测量. 将所得块状样品加工成板状拉伸试样, 标距长度为 10 mm. 拉伸实验是在 Shimadzu AG-5000A 试验机上进行的, 夹头移动速度为 $1\text{ mm}/\text{min}$. 拉伸断口在 Cambridge S-360 扫描电镜下进行分析. 透射电子显微镜所用样品的制备方法如下: 用线切割方法切下 0.5 mm 的薄片, 机械磨至 $50\text{ }\mu\text{m}$, 然后通过离子减薄的方法制成薄膜样品. 样品观察是在 Philips EM-420 透射电子显微镜上进行的, 工作电压为 100 kV.

显微硬度测试在 Zwick 硬度计 (Model Z323) 上进行, 载荷为 500 g.

2 实验结果与讨论

Archimedes 法测量结果表明热压样品的相对密度都

在 98% 以上, 同时金相观察显示所制样品的晶粒细小, 在其上均匀分布着灰黑色的细颗粒, 如图 1 所示. 结合扫描电镜背散射和能谱分析表明这些颗粒为 Ti_3SiC_2 相. 大多数 Ti_3SiC_2 颗粒的尺寸小于 $1\text{ }\mu\text{m}$, 但随着 Ti_3SiC_2 相的体积分数的上升, 在晶粒细化的同时, 粉末的团聚倾向加剧, 粗颗粒的 Ti_3SiC_2 数量增多. 这主要与在相同的机械混合条件下, 第二相的弥散程度随着其体积分数的增加而逐渐下降有关. 密度测量和显微组织观察表明通过本文工艺可以制得组织较为均匀、致密和第二相颗粒弥散较好的 Cu/ Ti_3SiC_2 弥散材料.

图 2 是 Cu/ Ti_3SiC_2 弥散合金的机械性能随 Ti_3SiC_2 体积分数增加的变化曲线. 随着 Ti_3SiC_2 体积分数的上升, 材料的屈服强度和显微硬度呈线性增加. Cu/5% Ti_3SiC_2 弥散合金的屈服强度和维氏硬度分别是 291 MPa 和 HV122, 远高于同样工艺制备的样品性能. 后者的屈服强度和维氏硬度分别为 142 MPa 和 HV56. 这说明 Ti_3SiC_2 对 Cu 有较强的弥散增强作用. 但同时材料的塑性降低较快, 如图 2b 所示. 而 Ti_3SiC_2 弥散强化 Cu 的拉伸强度随着 Ti_3SiC_2 体积分数的增加, 起初是很快的上升, 然后上升速度变缓,

表 1 弥散强化 Cu 常用陶瓷增强相与 Ti_3SiC_2 的性能对比^[3-6]

Table 1 Comparison between physical properties of Ti_3SiC_2 and ceramic reinforcements for DS copper

Ceramic	Density, g/cm^3	Elastic modulus, GPa	Melting temperature, K	CTE 10^{-6} K^{-1}	Specific resistance, $10^{-6}\Omega\cdot\text{m}$	Thermal conductivity, $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Ti_3SiC_2	4.51-4.53	326	>3273	10	0.104	0.43
Al_2O_3	3.97	380	2323	7.92	>1020	0.159
TiC	4.93	269	3420	7.6	0.60	0.171
VC	5.77	434	3089	7.16	0.15-0.16	0.25
WC	15.63	669	2993	5.09	0.19	0.32
TaC	14.3	366	4150	6.46	0.30-0.41	0.21
TiB_2	4.5	514	3498	8.28	0.9	0.66

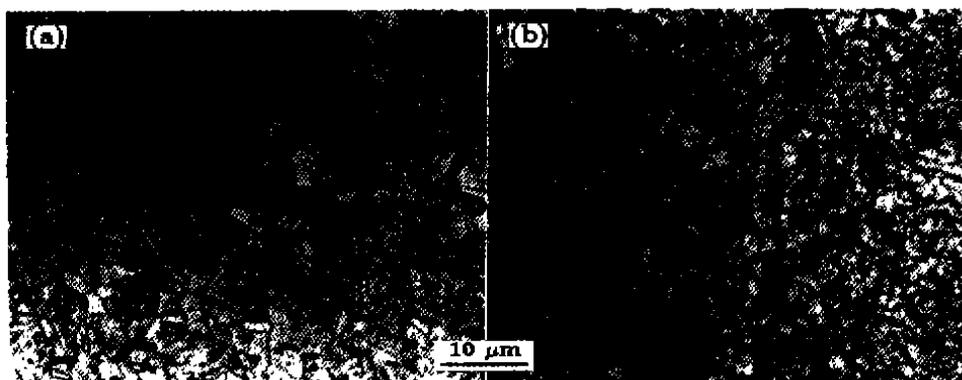


图 1 Ti_3SiC_2 弥散强化 Cu 的典型金相组织照片

Fig.1 Optical micrographs of different volume fraction of Ti_3SiC_2 DS copper
(a) 2% (b) 4%

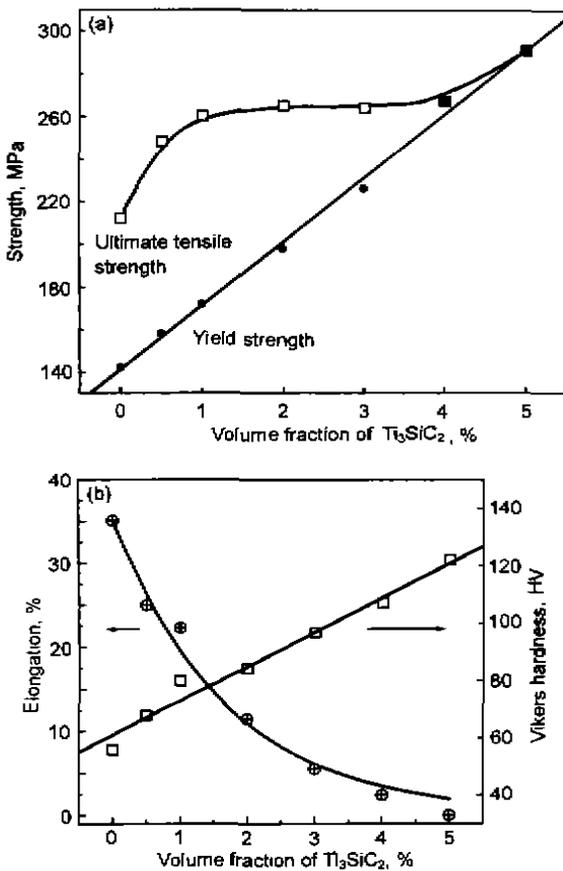


图 2 Ti₃SiC₂ 弥散强化 Cu 的机械性能

Fig.2 Yield strength and ultimate tensile strength (a), and Vickers hardness and elongation to fracture (b) as a function of Ti₃SiC₂ content

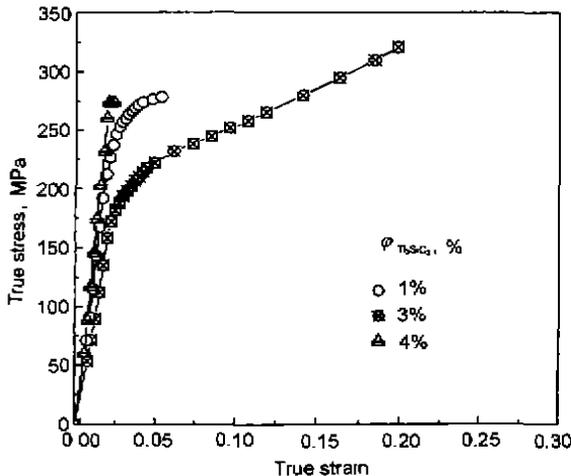


图 3 Ti₃SiC₂ 弥散强化 Cu 的拉伸真应力-真应变曲线

Fig.3 True stress-true strain curves for Ti₃SiC₂ DS cop-pers with different volume fractions of Ti₃SiC₂ ($\varphi_{Ti_3SiC_2}$ %)

乃至出现一个平台区, 当 Ti₃SiC₂ 的体积分数进一步增加时, 又很快地上升, 但这时屈强比已经是 1, 说明断裂发

生在屈服之前, Ti₃SiC₂ 弥散强化 Cu 变为脆性材料. 同时发现 Ti₃SiC₂ 弥散强化 Cu 在拉伸形变过程中加工硬化率存在着随 Ti₃SiC₂ 体积分数的上升而下降的趋势. 如图 3 所示. 特别当 Ti₃SiC₂ 体积分数为 4% 时, 虽然弥散强化 Cu 在拉伸过程中已几乎没有塑性, 但在断裂前会发生明显的物理屈服.

通过扫描电镜对拉伸断口分析得知, 所有不同含量的 Ti₃SiC₂ 弥散强化 Cu 的拉伸断裂主要是显微空穴聚集造成的. 但随着 Ti₃SiC₂ 体积分数的增加, 断口特征有着明显变化: 在 Ti₃SiC₂ 体积分数较低时, 断口上主要分布着尺寸、形状较均匀的等轴韧窝, 如图 4a 所示; 当 Ti₃SiC₂ 体积分数增加时, 断口上仍主要是等轴韧窝, 但其尺寸和形状分布变得越来越不均匀, 同时第二相颗粒团聚倾向加剧, 粗颗粒的数量增加, 如图 4b 所示. 在图 4b 的断口照片中, 还观察到由于裂纹沿着第二相颗粒团聚处和粗颗粒处优先扩展乃至于形成有不同取向的小区域, 这个现象随着 Ti₃SiC₂ 体积分数的增加而加剧, 同时发生断裂的 Ti₃SiC₂ 颗粒数量和尺寸也增加. Ti₃SiC₂ 颗粒的断裂呈典型的解理特征, 如图 4c 所示. 从以上 Ti₃SiC₂ 弥散强化 Cu 的断裂模式来看, 其塑性的下降不仅与 Ti₃SiC₂ 的体积分数增加有关, 还与 Ti₃SiC₂ 颗粒分布的不均匀性、包括团聚和粗颗粒的增多有关.

与由同样工艺制备的纯 Cu 样品的机械性能对比, Ti₃SiC₂ 颗粒表现出对 Cu 有显著的弥散增强效果. 通过金相和 SEM 观察, 除少数的粗颗粒外, 大多数 Ti₃SiC₂ 颗粒的尺寸小于 1 μm. 一般认为当增强相颗粒尺寸在 1 μm 范围以内时, 并且体积分数较小时, 其对基体的增强主要是由于显微结构细化和位错塞积, 而不是 Orowan 强化^[10]. 由于晶粒细化^[11] 和位错塞积^[12,13] 而引起屈服应力的上升可分别由下面的式子表示

$$\Delta\sigma_{YS} = \beta d^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{1-f} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$\Delta\sigma'_{YS} = kd^{\frac{1}{2}} (0.82f^{\frac{1}{2}} - 1)^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

其中 d 和 f 分别是增强相颗粒的直径和体积分数. 式 (1) 中的 β 是和一系列因素有关的因子, 它的典型值约在 0.1 MPa·m^{1/2} 左右. 当增强相颗粒尺寸约为 1 μm 时, 根据式 (1), 晶粒细化会有很大的强化效果 (约为 100 MPa). 实际上, 典型的增加值是几十个 MPa^[11]. 式 (2) 中 $k = [M\sigma_{fu}G_m b / \pi(1-\mu)]$, G_m 是 Cu 的剪切模量, 为 45.5 GPa; b 是 Cu 的 Burgers 矢量模, 为 0.255 nm; M 是 Taylor 因子, 对于 Cu 约为 3.1; μ 是 Cu 的 Poisson 比, 为 0.34; σ_{fu} 是增强相即 Ti₃SiC₂ 的断裂应力, 可由抗弯强度 (500 MPa) 代替. 如果取 Ti₃SiC₂ 颗粒平均尺寸为 1 μm, 则 $kd^{-1/2}$ 值为 93 MPa. 两种强化效应简

单线性相加与本文弥散强化 Cu 的强度随着 Ti_3SiC_2 体积分数上升而增加的幅度 (约为 140 MPa) 是一致的。另外透射电子显微镜 (TEM) 分析发现 Ti_3SiC_2 的加入会引起基体中位错密度上升, 如图 5 所示, 位错密度的上升会使 Cu 得到进一步强化, 说明 Ti_3SiC_2 对于 Cu 是一种有效的陶瓷增强相。它对 Cu 的强化遵循一般的弥散强化规律即强化效果主要取决于颗粒尺寸和弥散分布情况, 因此如果进一步降低 Ti_3SiC_2 颗粒尺寸直至纳米级, 其对 Cu 的强化效果将由于强化机制转变为 Orowan 强化而大大增强。

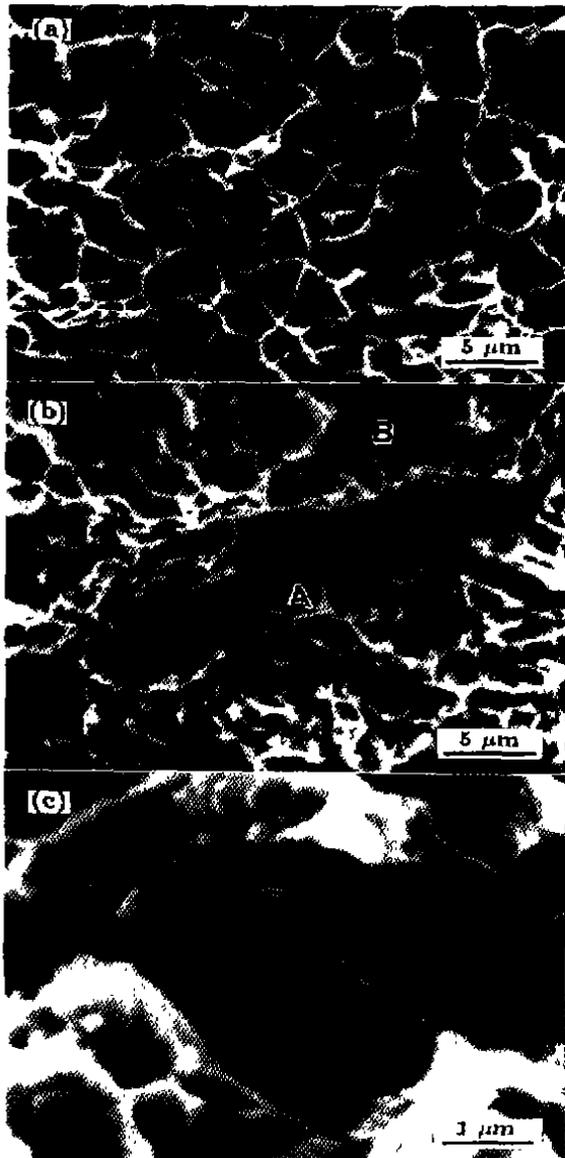


图 4 不同含量 Ti_3SiC_2 弥散强化 Cu 的拉伸断口 SEM 像

Fig.4 SEM fractographs of Ti_3SiC_2 DS coppers with different volume fractions of Ti_3SiC_2
(a) 1% (b) 4%
(c) magnified image of (b) showing a Ti_3SiC_2 particle fractured by cleavage

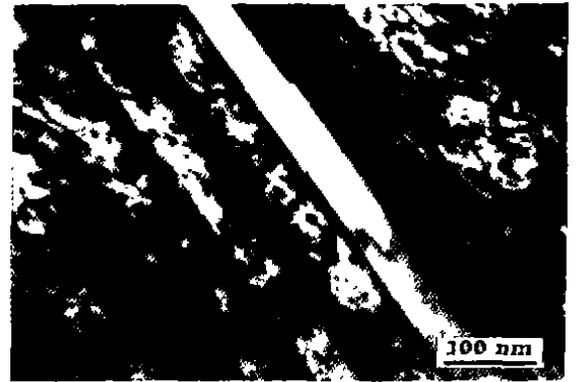


图 5 5% Ti_3SiC_2 弥散强化 Cu 中基体的 TEM 像, 图中显示存在大量位错

Fig.5 TEM micrograph of 5% Ti_3SiC_2 DS copper, which shows the presence of high density of dislocations

同时发现 Ti_3SiC_2 颗粒的团聚和粗化明显削弱了 Ti_3SiC_2 对 Cu 的弥散强化效应, 主要表现在塑性较快下降和拉伸强度随着第二相体积分数增加的上升过程中存在一个平台区, 如图 2a 所示。这种拉伸强度的平台区现象主要是由于增强相颗粒团聚和粗化造成的。首先, 增强相颗粒团聚和粗化加快材料塑性的下降; 第二是使变形过程中加工硬化率随着 Ti_3SiC_2 体积分数提高而下降, 如图 3 所示。图 3 中的现象在其它体系的陶瓷颗粒弥散强化 Cu 中同样存在^[1], 一般认为这主要与陶瓷颗粒团聚和断裂有关^[14]。随着增强相体积分数的增加, 材料内应力随之提高, 使第二相粒子在较低的外应力作用下就会发生断裂, 这种倾向随着颗粒的团聚和粗化进一步加剧。其中增强相颗粒的团聚会造成局部体积分数提高, 使内应力上升, 促进了颗粒的断裂^[15]; 而颗粒的粗化会降低其断裂所需要的应力, 这是由于在外加应变场中, 颗粒发生损伤的速度随尺寸的上升而加快^[14]。增强相颗粒断裂会引起材料的损伤累积速度加快, 从而降低了材料的加工硬化率。SEM 对断口的分析证实了这一点, 即随着 Ti_3SiC_2 体积分数的上升, 在断口上的增强相颗粒断裂的数量明显增多, 同时发生断裂的颗粒尺寸愈来愈大。

综合上述, 可见 Ti_3SiC_2 对于 Cu 是一种有效的增强相, 由于其具有良好的导电和导热性能, Ti_3SiC_2 弥散强化 Cu 是一种具有广阔应用前景的新型材料, 但其制备工艺尚须进一步优化, 主要包括 Ti_3SiC_2 粉末的细化和弥散工艺研究。

3 结论

(1) 用高能球磨和热压的方法成功地制备了 Ti_3SiC_2 弥散强化 Cu。 Ti_3SiC_2 的加入显著提高了材料的机械性能。在同样的制备工艺下, 添加 4% Ti_3SiC_2 颗粒的 Cu 的屈服强度和维氏硬度分别约是纯 Cu 的 2 倍。

(2) Ti_3SiC_2 对于 Cu 是一种有效的陶瓷增强相, 对 Cu 的强化是由于其晶粒细化和对位错塞积引起的.

参考文献

- [1] Lee J, Kim N J, Jung J Y, Lee Eon-Sik, Ahn S. *Script Mater*, 1998; 39: 1063
- [2] Sun H, Wheat H G. *J Mater Sci*, 1993; 28: 5435
- [3] Ichikawa K, Achikita M. *Mater Trans JIM*, 1993; 34: 718
- [4] Barsoum M W, El-Raghy T. *J Am Ceram Soc*, 1996; 79: 1953
- [5] Sun Z M, Zhou Y C. *Phys Rev*, 1999; 60B: 1441
- [6] Low I M, Lee S K, Lawn B R. *J Am Ceram Soc*, 1998; 81: 225
- [7] Ibrahim I A, Mohamed F A, Lavernia E J. *J Mater Sci*, 1991; 26: 1137
- [8] SHI C X, ed.. *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, Beijing: Chinese Great Encyclopedia Press, 1995: 988
(师昌绪主编, 材料科学技术百科全书, 北京: 中国大百科全书出版社, 1995: 988)
- [9] Sun Z M, Zhou Y C. *Mat Res Innovat*, 1999; 2: 227
- [10] Clyne T W, In: Cahu R W, Haasen P, eds., *Metallic Composite Materials in Physical Metallurgy*, Netherlands: Elsevier Science B V, 1996; 2569
- [11] McElroy R J, Szkopiak Z C. *Int Met Rev*, 1972; 17: 175
- [12] Broutman L J, Krock R H. *Modern Composite Materials*, Reading, MA: Addison-Wesley, 1967: 13
- [13] Ausell G S. *Acta Met*, 1961; 9: 518
- [14] Hunt W H, Brockenbrough J R, Magnusen P E. *Script Met et Mater*, 1991; 25: 15
- [15] Argon A S, Im J, Safoglu R. *Met Trans*, 1975; 6A: 825