

TiB₂ 颗粒增强铜基复合材料的研究

熊拥军, 邓至谦, 凌兴珠, 江玲, 敖晖

(中南大学 教务处, 湖南 长沙 410083)

摘要: 用机械合金化方法和常规粉末冶金工艺制备了 TiB₂/Cu 复合材料, 研究了制备工艺 TiB₂ 加入量等因素对 Cu 基复合材料的电学性能、力学性能和显微组织的影响. 研究表明: 使用机械合金化方法制备的 3% TiB₂/Cu 复合材料的硬度、强度分别为 HV= 1 540 N/mm², σ_b = 429.6 MPa, 软化温度达到 980 °C; 使用常规粉末冶金工艺制备的 3% TiB₂/Cu 复合材料的硬度、强度分别为 HV= 905 N/mm², σ_b = 245.4 MPa, 软化温度为 387 °C; 而采用机械合金化方法制备的 3% TiB₂/Cu 复合材料的电导率低于用常规粉末冶金法制备的电导率, 前者为 58% (IACS), 后者为 96% (IACS). 可见, 用机械合金化方法制备的 3% TiB₂/Cu 复合材料的力学性能和软化温度与用常规粉末冶金法制备的相比大大提高.

关键词: 铜基复合材料; 机械合金化; TiB₂

中图分类号: TB31

文献标识码: A

文章编号: 1005- 9792(2001)03-0294-04

迅猛发展的航天、电子等工业需要导电性能优良、强度高以及高温性能稳定的铜材. 铜基复合材料克服了传统铜合金的某些缺点, 大大提高了使用温度范围, 较好地满足了这种需求^[1-3], 铜基复合材料近年来得到了较大的发展. 金属基复合材料通常指以金属为基体, 在其内加入不溶性(非合金化)增强体的复合增强材料^[4], 根据引入强化相方式的不同, 金属基复合材料可以分为人工复合材料和自生复合材料^[5], 按其微观组织结构不同又可分为颗粒增强、晶须增强和纤维增强 3 种类型. 机械合金化(MA)是 20 世纪 70 年代初期发展起来的一种新型的材料制备技术, 已在许多材料(如金属间化合物、非晶、准晶材料、纳米材料等)的制备中得到应用^[6], 因此, 也是近年来备受重视的一种新工艺^[7]. 由于 TiB₂ 颗粒具有刚度、硬度较高, 耐磨性好, 热膨胀系数较低, 是导电导热的等特性, 因而其强化效果显著, 同其它陶瓷增强材料相比, 它使金属的电导率、热导率下降量较小^[8-10]. 为此, 作者以 TiB₂ 为强化相, 并通过常规 P/M 和机械合金化(MA) 2 种工艺制备 TiB₂/Cu 复合材料, 以期为批量生产高强、高导铜材提供新的途径.

1 实验方法

1.1 原料

电解 Cu 粉($w(\text{Cu}) > 99.5\%$); TiB₂ 粉末由碳热还原法制备($w(\text{Ti}) = 67.49\%$, $w(\text{B}) = 28.76\%$; $w(\text{C}) = 0.45\%$, $w(\text{O}) = 0.39\%$, 费氏粒度为 3.3 μm); 硬脂酸.

1.2 制备工艺

将铜粉与 TiB₂ 粉末分别配成体积分数为 3% 的 TiB₂ 和 5% 的 TiB₂ 2 种粉末试验料, 采用常规 P/M 法和 MA 法 2 种工艺制备铜基复合材料, 其工艺流程如图 1 所示.

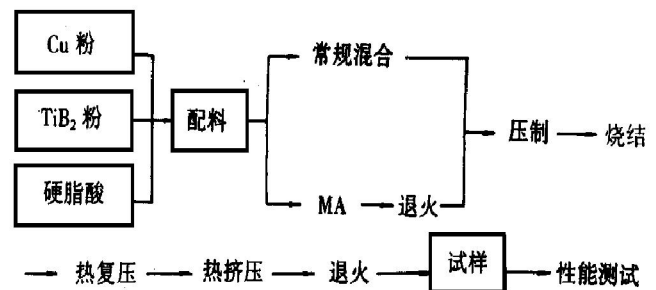


图 1 TiB₂/Cu 复合材料制备工艺流程

1.3 性能测试

测试项目有试样密度 d 、硬度 HV、拉伸强度

σ_b 、延伸率 δ 、电阻率 ρ 、电导率、软化温度等^[9,10],此外,还进行 SEM 分析。

2 实验结果与讨论

2.1 制备工艺对 TiB₂/Cu 复合材料性能的影响

用 MA 工艺和常规 P/M 工艺制备了含 3% TiB₂ (体积分数,下同)的 Cu 基复合材料及纯 Cu 基体,其性能比较结果如表 1 和图 2 所示。

由表 1 可知:

- a. TiB₂ 颗粒的加入,使 Cu 基体的拉伸强度 σ_b 和维氏硬度 HV 提高,而延伸率降低;
- b. 用 MA 工艺制备的 TiB₂/Cu 复合材料,其 σ_b 和 HV 值与用常规 P/M 工艺制备的 TiB₂/Cu 复合材料的相比较大;
- c. 当 TiB₂ 体积分数相同(3%)时,MA 工艺制备的 Cu 基复合材料的电导率与常规 P/M 工艺制备的

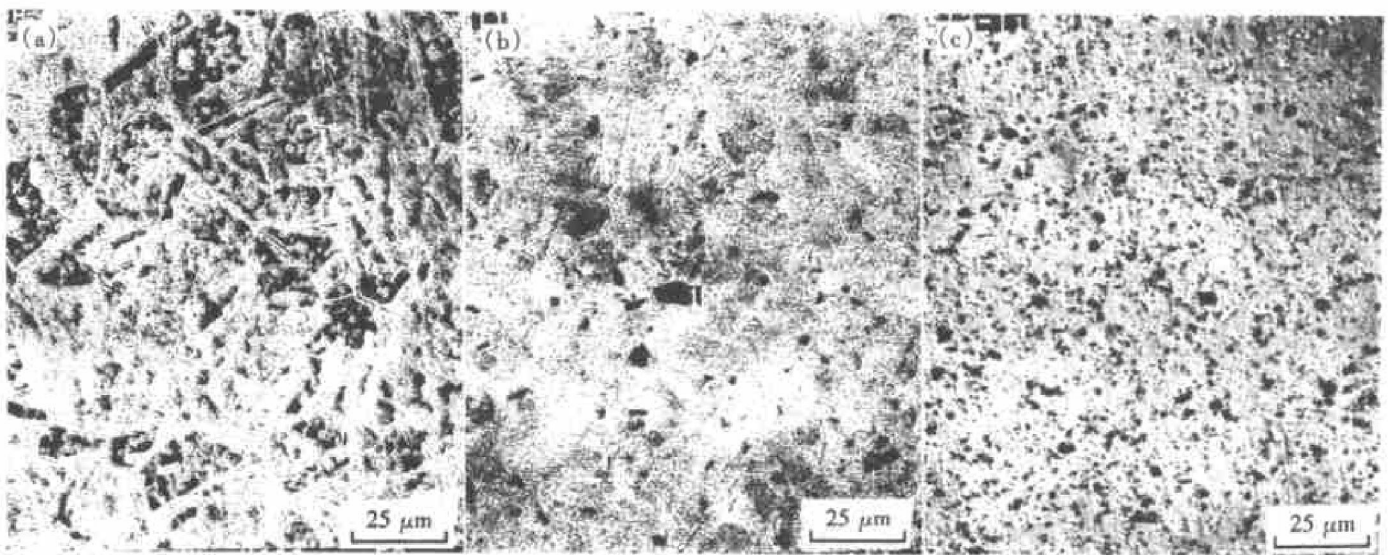
相比明显偏低;

d. 当 TiB₂ 体积分数相同(3%)时,MA 工艺制备的 Cu 基复合材料的软化温度与常规 P/M 工艺制备的相比大大提高。

TiB₂ 颗粒增强纯 Cu 基体,是由于 TiB₂ 颗粒的存在,使 Cu 晶格畸变增加,位错移动阻力增加,从而使基体强化,强度和硬度提高。图 2(a)表明,纯 Cu 基体有清晰的晶界及粗大的晶粒;而图 2(b)和图 2(c)表明,TiB₂ 颗粒的加入,使 Cu 基体的晶粒长大趋势下降,组织细化,且用 MA 工艺制备的 TiB₂/Cu 复合材料的晶粒比用常规 P/M 工艺制备的 TiB₂/Cu 复合材料的晶粒更细,TiB₂ 颗粒分布更均匀。由位错塞积理论可知,晶粒越细,塞积的位错环数越多,促使相邻晶粒中的位错源起动所需的外加切应力越大,从而使金属强度、硬度提高。故 MA 工艺制备的 TiB₂/Cu 复合材料与常规 P/M 工艺制备的 TiB₂/Cu 复合材料相比强化效果更明显。

表 1 热挤退火态下纯 Cu 基体与 3% TiB_{2p}/Cu 复合材料性能

材料	$d_{挤}/(g \cdot cm^{-3})$ (相对密度/%)	HV/(N·mm ⁻²)	σ_b /MPa	δ /%	$\rho/(\Omega \cdot mm^2 \cdot m^{-1})$	电导率/% (IACS)	软化温度/℃
纯 Cu 基体	8.89 (99.4)	704	≥ 206 ^[10]	≥ 30 ^[10]	0.016 8	103	329
TiB ₂ /Cu(常规 P/M)	8.74 (99.4)	905	245.4	33.8	0.018 0	96	387
TiB ₂ /Cu(MA)	8.57 (97.2)	1 540	429.6	5.7	0.029 8	58	980



(a) 纯 Cu 基体显微组织; (b) 常规 P/M 工艺制备的 3% TiB₂/Cu 复合材料显微组织;
(c) MA 工艺制备的 3% TiB₂/Cu 复合材料显微组织

图 2 TiB_{2(p)}/Cu 复合材料 SEM 分析

表 2 MA 工艺制备的 $\varphi(\text{TiB}_2/\text{Cu}) = 3\%$ 复合材料低倍面

扫成分分析结果					$w/\%$
Si	Ti	Cr	Fe	Cu	
1.73	5.58	0.27	0.46	91.97	

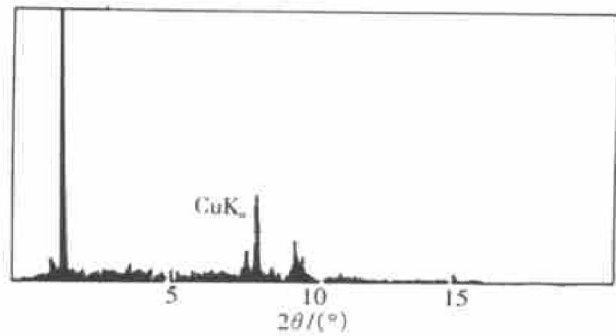
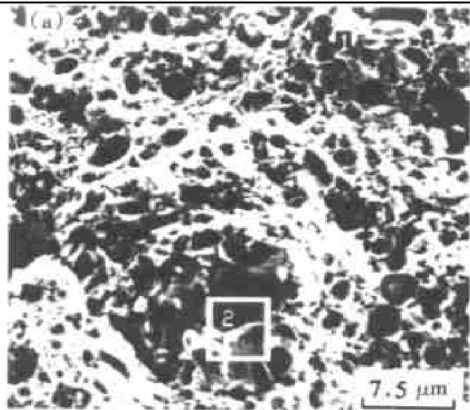
TiB_2/Cu 复合材料电导率降低, 是因为 TiB_2 的加入, 破坏了基体点阵完整性, 使得电子运动, 散射加剧而产生电阻. TiB_2 颗粒越细, 晶格畸变越大, 故用 MA 工艺制备的 TiB_2/Cu 复合材料的电导率明显低于用常规 P/M 法制备的 TiB_2/Cu 复合材料的电导率. 扫描和能谱分析结果表明(见图 3), 样品中含有 W, Si, Fe, Cr 等杂质, 这可能是原料粉末本身所含杂质和在球磨过程中引入的, 且以后者为主. MA 过程中的强化球磨, 使得 MA 过程引入的杂质比常规 P/M 过程引入的杂质要多. 从表 2 可以看出: 样品中含有 Si, Cr, Fe 等杂质; 表 3 表明 Fe, Si 等杂质对复合材料的电导率影响很大. 这些杂质的存在破坏了晶体点阵的完整性.

表 3 杂质对 Cu 导电性的影响

$w(\text{杂质})/\%$	电导率(IACS)/%			
	0.1	0.2	0.3	0.4
Fe	76	53	42	-
Si	64	47	40	34

表 4 热挤退火态下纯 Cu 基体与 MA 工艺制备的 TiB_2/Cu 复合材料性能比较

材料	$d_{\text{挤}}/(g \cdot \text{cm}^{-3})$ (相对密度/%)	HV/($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$)	σ_b/MPa	$\delta/\%$	$\rho/(\Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1})$	电导率	软化温度/ $^{\circ}\text{C}$
纯 Cu 基体	8.89 (99.40)	70.4	$\geq 206^{[10]}$	$\geq 30^{[10]}$	0.016 8	103	329
3% TiB_2/Cu (MA)	8.57 (97.20)	154	429.6	5.7	0.029 8	58	980
5% TiB_2/Cu (MA)	8.55 (98.10)	161.8	401.9	5.6	0.029 6	58	940

(a)— TiB_2/Cu 复合材料 SEM 形貌; (b)—对应(a)视场“2”区面扫描能谱图 3 TiB_2/Cu 复合材料 SEM 及能谱(MA 法)

2.2 TiB_2 加入量对 TiB_2/Cu 复合材料性能的影响

用 MA 工艺制备含 TiB_2 体积分数分别为 3.0%, 5.0% 的 TiB_2/Cu 复合材料, 其实验结果如表 4 所示.

由表 4 可知:

a. 3% TiB_2/Cu 复合材料的 σ_b 比 5% TiB_2/Cu 复合材料的 σ_b 高, 而两者的延伸率相当.

b. 3% TiB_2/Cu 复合材料的电导率与 5% TiB_2/Cu 复合材料的电导率相同.

在 5% TiB_2/Cu 复合材料中, 含 TiB_2 颗粒较多, 使 TiB_2/Cu 复合材料硬脆, 因而在进行拉伸试验时, 材料的缺口敏感性更强. 图 4 表明, 本实验制备的 5% TiB_2/Cu 复合材料的拉伸断口处有裂纹, 而试验时也出现在标注划线处发生断裂的情况, 故推断表 3 中 5% TiB_2/Cu 复合材料的 σ_b 可能未反映其真实强度, 致使 5% TiB_2/Cu 复合材料的 σ_b 低于 3% TiB_2/Cu 复合材料的 σ_b .

按照 TiB_2 颗粒对 Cu 基体的影响规律, 随着 TiB_2 加入量的增加, Cu 基体的电导率应该下降, 但表 3 表明 3% TiB_2/Cu 复合材料与 5% TiB_2/Cu 复合材料的电导率相同, 究其原因, 可能是由于本实验中 MA 工艺所制备的含 3% TiB_2 和 5% TiB_2 的 2 种复合材料的杂质水平相当, 而杂质对电导率的影响大于增强剂含量对电导率的影响.

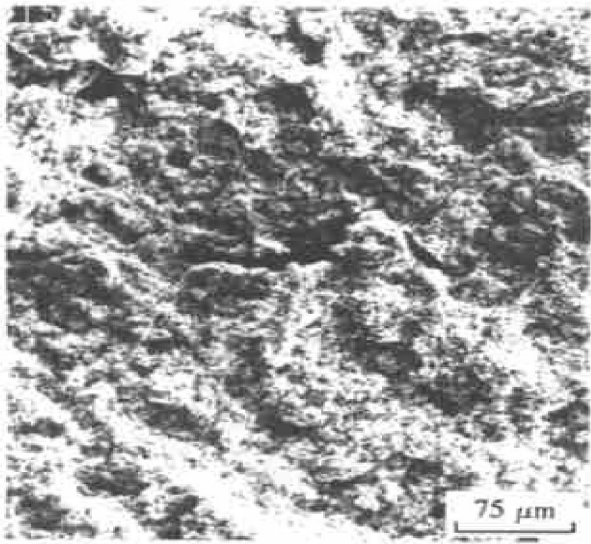


图 4 5% TiB₂/Cu 复合材料拉伸试样断口形貌

3 结 论

a. TiB₂/Cu 复合材料的拉伸强度和硬度均比 Cu 基体的高,而延伸率降低,表明 TiB₂ 颗粒具有增强作用。

b. TiB₂ 颗粒的加入,使 Cu 基体的软化温度提高,采用 MA 工艺时 Cu 基体的软化温度与采用常规 P/M 法的相比提高值更大。

c. TiB₂ 颗粒的加入,使基体组织细化,且采用

MA 工艺所得基体组织与采用常规 P/M 法所得的基体组织相比更细。

d. 当原材料及机械合金化过程中带入杂质时,均会使 TiB₂/Cu 复合材料的电导率明显降低。

参考文献:

- [1] 麻向军,王伟民. 导电铜合金强化的研究现状[J]. 机械研究与应用, 1998, (1): 48-49.
- [2] Anil V N. 金属手册[M]. 韩凤麟,译. 北京: 机械工业出版社, 1994: 994-1000.
- [3] Yuasa E, Morooka T. Microstructural change of Cu-Ti-B powders during mechanical alloying[J]. Powder Metallurgy, 1992, 35(2): 120-124.
- [4] 金凤浩. 国外铜基复合材料的开发进展[J]. 铜加工, 1994, 55(3): 16-20.
- [5] 郑雁军,姚家鑫,李国俊,等. 高强高导电铜合金的研究现状及展望[J]. 材料导报, 1999, 11(6): 52-55.
- [6] 章桥新,张东明. NbC 粉末的机械合金化合成[J]. 中国有色金属学报, 1995, 5(1): 87-89.
- [7] 黎文献,唐 嵘. 用机械合金化制备超细 WC-CO-Cr₃C₂ 复合粉末[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(增刊 1): 90-92.
- [8] YIH P. Titanium diboride copper-matrix composites[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 1703-1709.
- [9] HB5420-89, 中华人民共和国航空航天工业部工业标准[S].
- [10] 李震夏. 世界有色金属材料成分与性能手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.

Study on Cu matrix composites strengthened with TiB₂ particle

XIONG Yong-jun, DENG Zhi-qian, LING Xin-zhu, JIANG Ling, AO Hui

(Educational Administration, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The TiB₂/Cu composites which were fabricated by mechanical alloying method and conventional powder metallurgy method. The effects of fabrication processing and the volume fraction of the TiB₂ particle on the mechanical properties and electric conductivity and microstructure of the composites were studied. The results show that the strength of the 3% TiB₂/Cu composites fabricated by mechanical alloying method is 1 540 N/mm², the hardness is 429.6 MPa and the softening temperature is 980 °C. The strength of the 3% TiB₂/Cu composites fabricated by conventional powder metallurgy method is 905 N/mm², the hardness is 245.4 MPa and the softening temperature is 387 °C, but the electric conductivity of the TiB₂(P)/Cu composites fabricated by mechanical alloying is lower than that fabricated by conventional powder metallurgy method, the former is 58% (IACS) and the later is 96% (IACS). The mechanical properties and the softening temperature of the composites fabricated by mechanical alloying method were much higher than that fabricated by conventional powder metallurgy method.

Key words: copper matrix composite; mechanical alloying; TiB₂