

Ti₂SnC 质量分数对铜基复合材料 显微组织及性能的影响

李小红¹, 阎峰云^{1,2}, 张芳芳¹, 王 振¹

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃兰州 730050;

2. 甘肃省有色金属及复合材料工程技术研究中心, 甘肃兰州 730050)

摘要: 为了制备强度高导电性能优异的铜基复合材料, 以三元层状导电陶瓷 Ti₂SnC 作为增强相, 通过直热法粉末烧结技术制备 Ti₂SnC/Cu 复合材料。研究了在烧结温度 800℃、成型压力 45MPa、保温时间 30min、真空度 50Pa 的成型条件下, 质量分数分别为 0%、5%、8%、10% 的 Ti₂SnC 增强相对复合材料的显微结构、硬度、抗拉强度、抗冲击韧性和导电率等性能的影响。结果表明 Ti₂SnC 的质量分数为 5% 时, 综合性能最优, 致密度和导电率分别达到 94%、39% IACS, 抗拉强度 248MPa, 硬度为 88.7HBS, 可适用于受电弓滑板。

关键词: 铜基复合材料; Ti₂SnC 导电陶瓷; 直热法粉末烧结; 力学性能

中图分类号: TB333 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9658.2020.01.002 文章编号: 1006-9658(2020)01-0012-07

铜基复合材料具有优异的导电、导热和高强度性能, 因此被广泛应用于受电弓滑板、集成电路

的引线框架、点焊机的电极、触头材料等领域^[1,2]。根据受电弓滑板的工作要求, 需要设计出具有以下性能的受电弓滑板材料: (1) 优良的耐冲击性能; (2) 较高的强度; (3) 较好的导电性能^[3]。通常情况下, 增强相的引入在增强铜基复合材料某些机

收稿日期: 2019-11-06; 修订日期: 2019-12-11

作者简介: 李小红(1992-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 铜基复合材料制备与性能研究。E-mail: 1593144432@qq.com

Overview of corrosion resistance of steel microstructure in china

JIAO Haidong^{1,2}, LIU Lixia^{1,2}, PENG Jun^{1,2}, ZHENG Lili^{1,2}, WU Shijie^{1,2}

(1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia China;

2. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Baotou 014010, Inner Mongolia China)

Abstract: By consulting a large number of literatures, the effects of the analysis methods, processing techniques, alloying elements and different structures of various steel types on yield strength, tensile strength, yield ratio, plasticity, toughness and corrosion resistance have been summarized and studied, especially the corrosion resistance of steel. It is concluded that the two main research routes of steel are heat treatment and alloying, such as reducing grain size, changing pearlite lamellar structure, refining lamellar spacing, changing metallographic structure, and improving yield strength, plasticity, toughness & corrosion resistance of steel by rolling, increasing cooling wind speed and adding trace rare earth elements or adding multi-element alloying elements. In view of this, it is hope to help more scholars to study more mature industrialized steel types, which has epoch-making significance for the development of world industrialization, the development of science and technology, and the progress of human society.

Key words: Steel; Alloying element; Microstructure; Corrosion resistance

械性能的同时,使其电导率有所损失,因此需要选择一类导电性能优异的增强相。

$M_{n+1}AX_n$ 是一种三元层状陶瓷材料,兼具金属和陶瓷的优异性能^[4]。目前,三元层状化合物 $M_{n+1}AX_n$ 的研究主要集中在 Ti_3SiC_2 、 Ti_3AlC_2 和 Ti_2SnC 三种代表性材料上^[5,6]。这三种材料均可用作金属复合材料中的增强相,其物理性能如表 1 所示。

表 1 增强相性能比较^[7,8]

增强相	密度 / (g·cm ⁻³)	弹性模 量 /GPa	线胀系数 / (10 ⁻⁶ ·°C ⁻¹)	电阻率 / (10 ⁻⁶ Ω·m)	热导率 (W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹)
Ti ₃ SiC ₂	4.52	322	9.2	0.22	0.37
Ti ₃ AlC ₂	4.25	297	9.0	0.34	0.40
Ti ₂ SnC	4.62	316	9.3	0.07	0.60

对比发现,它们力学性能基本相当,其中 Ti₂SnC 导电性能远远优于 Ti₃SiC₂、Ti₃AlC₂,它具有高强度、低摩擦系数和良好的自润滑性能,是较为理想的金属导电材料的增强相。通过查阅文献对比发现,大多数学者研究 Ti₃SiC₂、Ti₃AlC₂ 作金属基增强相的较多,而研究 Ti₂SnC 并将其应用于受电弓滑板的较少。

Dina 等人^[9]将自蔓延高温合成的 Ti₃SiC₂ 作为增强相,采用放电等离子烧结技术制备 Ti₃SiC₂/Cu (Ti₃SiC₂ 含量分别为 3vol%,5vol%,18vol%) 复合材料。结果发现,当 Ti₃SiC₂ 含量 3vol%时,致密度 92%,电导率为 36%IACS,硬度为 227HV,如果应用于受电弓滑板则硬度太高对导线磨损严重。李响等人^[10]采用火花等离子烧结法制备了 Ti₂SnC/Cu。研究发现,随着 Ti₂SnC 含量的增加,硬度也随之增大,当 10vol%Ti₂SnC 含量时,硬度为 184HV,为纯铜显微硬度的 1.53 倍,而电导率随着 Ti₂SnC 含量的增加下降较快,电导率为 40%IACS,但是延伸率较低,只有 12.1%。因此,为获得综合性能优异的铜基复合材料,使其综合性能满足 TB/T1842.1-2002 电力机车粉末冶金滑板铁道行业标准^[11]要求(如表 2),本试验通过改变 Ti₂SnC 和 Cu 不同配比,采用直热法粉末烧结技术制备 Ti₂SnC/Cu 复合

表 2 铜基受电弓滑板的机电性能

检测项目	体积密度 / (g/cm ³)	布氏硬 度 /HBS	电导率 / (%IACS)	冲击韧性 (J/cm ²)	抗拉强 度 /MPa
性能要求	7.8~8.2	60~90	≥ 4.92	≥ 7	≥ 120

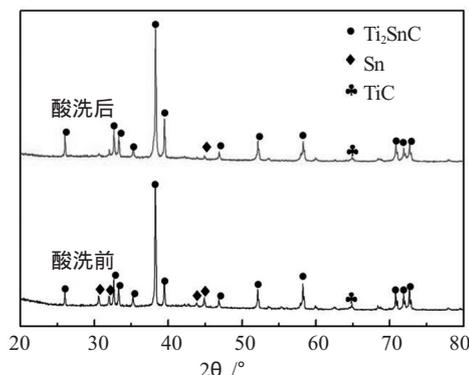
材料,并对其组织形貌、导电性能和力学性能进行研究与分析。

1 试验

1.1 固液反应法制备增强相

本试验采用固液反应法^[12]制备了增强相 Ti₂SnC。首先将纯度为 99.5%的钛粉(粒径为 150~200 目)、锡球(φ2mm)和石墨粉按 Ti:Sn:C=2:0.9:0.85 的摩尔比例称重并混合均匀,装于氧化铝反应瓷舟中,然后放置在通有氩气保护的 TL1700 管式炉中并加热至 500°C,保温 1h,以 5°C/min 的速率升温至 1260°C 进行固液相反应。该过程与固相反应的主要区别在于加热过程中由于金属 Sn 首先熔化与其他原料进行液固反应。待反应完全管式炉冷却至室温后,取出试样,通过研磨、除杂、烘干、测试粒径,最终得到粒度均匀的 Ti₂SnC 粉末。经 X 射线衍射(D/max-2400)分析,发现含有少量杂质 Sn,配置浓度为 10%的 HCl 溶液将其除去,除杂前后对比图如图 1 所示,除杂后 Sn 的含量有所减少。然后用扫描电镜(Quanta450 FEG)分析观察制备的 Ti₂SnC,其颗粒形貌如图 2a 所示,平均粒径 10μm。

试验所选用的基体材料为雾化铜粉(平均粒

图 1 Ti₂SnC 粉末除杂前后对比

径 $11\mu\text{m}$ (纯度 99.8%) ,其颗粒形貌如图 2b 所示。

1.2 直热法粉末烧结技术制备 $\text{Ti}_2\text{SnC}/\text{Cu}$

采用直热法粉末烧结技术制备 $\text{Ti}_2\text{SnC}/\text{Cu}$ 复合材料,具体制备过程如下:在金属铜粉中分别加入 5%、8%、10% (质量分数) Ti_2SnC 颗粒,经机械混合后得到均匀的 $\text{Ti}_2\text{SnC}/\text{Cu}$ 复合粉末。将预定配比的 $\text{Ti}_2\text{SnC}/\text{Cu}$ 复合粉末装入组合好的高强导电石墨模具中捣实,合模后放入四柱液压机 (THP32-315F) 进行试验。试验过程中,将红外测温仪探头对准凸模中上部,进行实时测量烧结温度。当烧结温度达到目标温度 800°C 时,保温 30min,然后加压 45MPa,保压 3min,获得试样尺寸为 $\phi 100\text{mm} \times 10\text{mm}$ 。

用金相显微镜 (Bxs1) 观察增强体 Ti_2SnC 在铜基体中的分布情况;根据阿基米德法测定所制备复合材料的密度并计算其致密度;用扫描电镜 (Quanta450 FEG) 对复合材料的组织、拉伸断口形貌进行分析;在电子万能材料试验机 (WDW-100D) 上进行拉伸力学性能试验,夹头移动速度为 $1\text{mm}/\text{min}$;用布氏硬度试验机 (HBE-3000),使用直径 5mm 的钢球压头,在 100N 的载荷下测定了布氏硬度,加载时间为 30 秒,在每个样品的不同区域等间距取 9 个点进行测试并获得平均值。用冲击韧性试验机 (NI150) 测定了冲击韧性,试样尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 55\text{mm}$;采用电阻仪 (TEMET-TM2511) 测出电阻并

换算出导电率。

2 试验结果分析

2.1 显微组织分析

图 3 是通过添加不同含量的 Ti_2SnC 制备的 $\text{Ti}_2\text{SnC}/\text{Cu}$ 复合材料的金相结构组织,图 4 为复合材料在扫描电镜下放大到 1200 倍的微观组织照片。从图 3b、c 中可以明显看出,当 Ti_2SnC 含量较少时,增强相在铜基体中的分布比较均匀,孔隙较少,并且材料的组织相对致密。图 3d 与图 4d 中, Ti_2SnC 颗粒的含量最多,增强相颗粒之间的团聚现象明显,孔洞也开始增多并逐渐变大。主要原因是 Ti_2SnC 含量的增加阻碍了铜的流动;另一方面,烧结材料在高温烧结阶段的能量不足,因此在烧结的高温保温阶段的扩散和流动不够充分,从而导致材料不够致密^[13]。

2.2 性能分析

图 5a 显示了 $\text{Ti}_2\text{SnC}/\text{Cu}$ 复合材料的致密度、导电率与 Ti_2SnC 含量之间的关系。结果表明,随着 Cu 中 Ti_2SnC 加入的含量增多, $\text{Ti}_2\text{SnC}/\text{Cu}$ 复合材料的致密度明显降低。其原因是铜的熔点为 1083°C ,根据烧结理论, 800°C 下的烧结属于固相烧结^[14]。此时,致密化烧结的主要机制是固体扩散和粘性流动,而 Ti_2SnC 颗粒的加入阻碍了铜原子的扩散,在同一压力下,增强相含量越高,其阻隔效果越明显,铜粉的滑动、扩散和烧结越困难,形

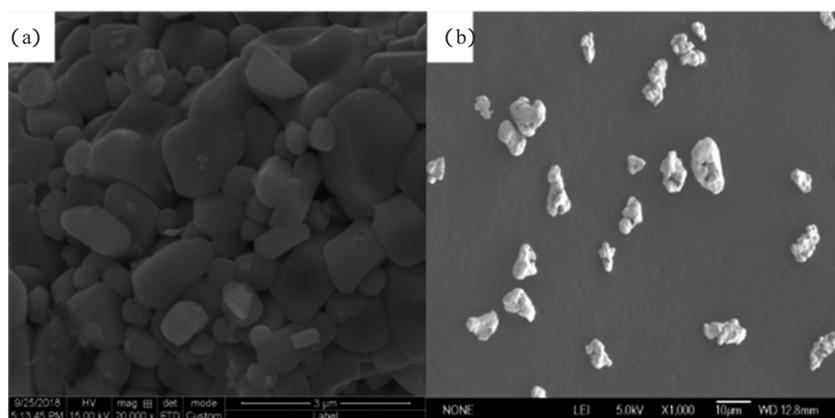
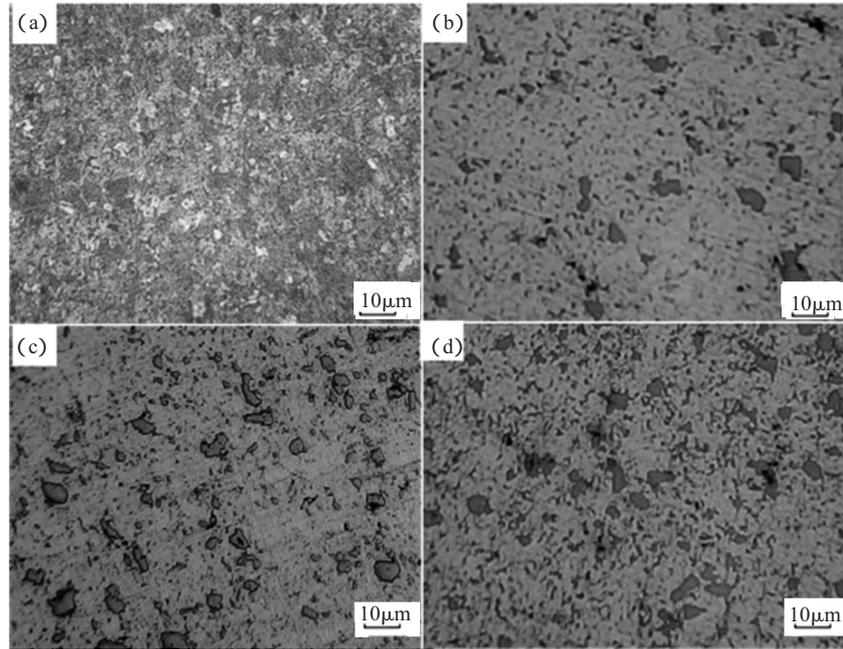
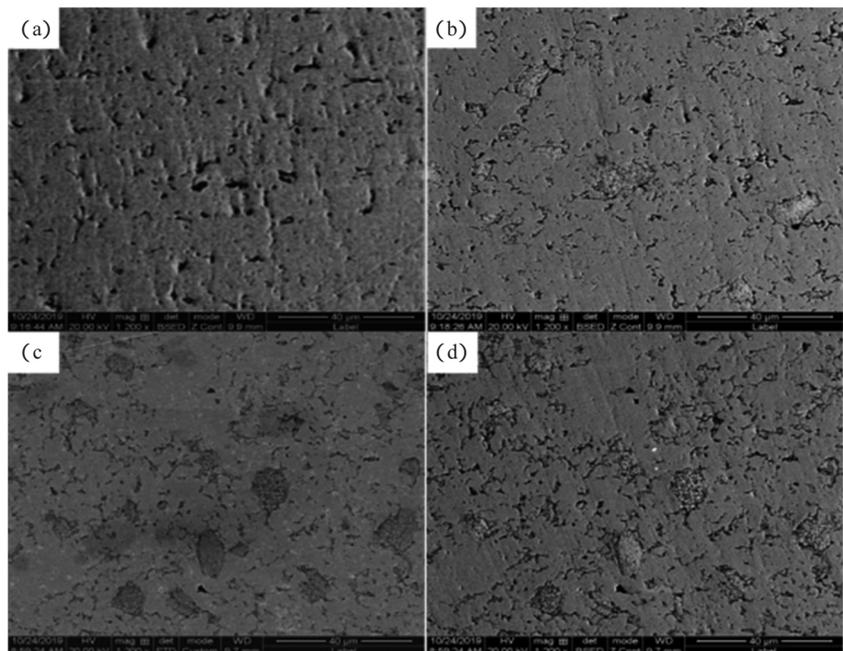


图 2 Ti_2SnC 和 Cu 粉体的颗粒形貌

图 3 Ti_2SnC/Cu 复合材料的光学显微组织(a)纯铜 (b)5%wt $Ti_2SnC-Cu$ (c)8%wt $Ti_2SnC-Cu$ (d)10%wt $Ti_2SnC-Cu$ 图 4 Ti_2SnC/Cu 复合材料的扫描电镜图(a)纯铜 (b)5%wt $Ti_2SnC-Cu$ (c)8%wt $Ti_2SnC-Cu$ (d)10%wt $Ti_2SnC-Cu$

成的孔隙越多^[15]。当 Ti_2SnC 的质量分数为 5% 时，复合材料的致密度达到 94%。

纯铜试样的导电率为 99%IACS，添加 5wt% Ti_2SnC 后，导电率降至 39%IACS，10% 的复合材料导电率最低为 29%IACS，它们的导电率均可以达

到行业标准的最低要求(4.92%IACS)。随着增强相 Ti_2SnC 含量的增加， Ti_2SnC/Cu 复合材料的导电率逐渐降低。这是由于增强相的加入破坏了基体的连续性，从而使得基体导电率降低^[16]；另一方面，铜的质量分数逐渐下降，增强相颗粒相应的增

多,可在一定程度上阻止晶粒长大,从而使复合材料中的晶界增多,增加了对电子的散射作用^[17],造成电阻率增大。 Ti_2SnC 含量越高,与铜的相界面越多,对电子的散射作用越明显,导电性能越差。

Ti_2SnC/Cu 复合材料的抗拉强度和延伸率、布氏硬度和冲击韧性与 Ti_2SnC 含量的关系分别如图 5b、c 所示。总体而言, Ti_2SnC 对 Cu 的增强作用显著,硬度、强度增加但韧性降低^[18]。在 Ti_2SnC 加入量为 5% 时,布氏硬度、抗拉强度达到最大,分别为 88.5HBS、250.29 MPa,而随着 Ti_2SnC 含量的增加冲击韧性和延伸率持续降低。

与纯铜相比,添加 Ti_2SnC 后复合材料的抗拉强度显著提高。当 Ti_2SnC 的质量分数为 5% 时,抗拉强度达到 250.29 MPa,是同一制备条件下纯铜的 1.4 倍,并保持 14% 的延伸率,高于李响等人^[10] 12% 的延伸率。这是由于增强相的加入,会阻碍位错滑移变形^[19],从而使材料的强度提高。然而,随着 Ti_2SnC 增强相含量的增加,复合材料的抗拉强度略有降低,一方面是由于孔隙的存在,受力相截面减少,导致实际应力增大;另一方面,孔隙引起应力集中,导致强度下降^[20]。

5wt% Ti_2SnC/Cu 复合材料的布氏硬度为 88.5HBS,是在相同条件下制备的纯铜的 1.64 倍。继续增加 Ti_2SnC 含量,复合材料硬度略有降低,但是均满足铁路行业的标准值(60~90HB)。由于复合材料的致密度对布氏硬度有一定的影响,当材料的致密度低时,复合材料中的孔隙就会较多。当测量布氏硬度时,压头传递的压力容易导致孔隙塌陷,从而降低布氏硬度值。 Ti_2SnC/Cu 复合材料的冲击韧性下降的原因是随着 Ti_2SnC 含量的增加,在烧结过程中, Ti_2SnC 阻碍了铜原子之间的相互扩散,进而阻碍烧结颈的形成^[21],非塑性增强体对 Cu 的割裂作用增强,降低了材料的冲击韧性。所以,纯铜的冲击韧性值是最大的,为 $19.6J/cm^2$;其次是 Ti_2SnC 添加量为 5% 的复合材料,冲击韧性达到 $11.17J/cm^2$,高于行业标准要求的 $7J/cm^2$ 。

纯铜和 Ti_2SnC/Cu 复合材料的拉伸断口形貌如图 6 所示。从图 6a 中可以看出,纯铜的断口上布满了较深的蜂窝状韧窝,这是由于材料本身存在孔隙,在外部应力的作用下,发生应力集中与裂纹扩展、长大和相互连接最终导致材料的断裂。在 Ti_2SnC 质量分数较少(5%)的复合材料(图 6b)中,

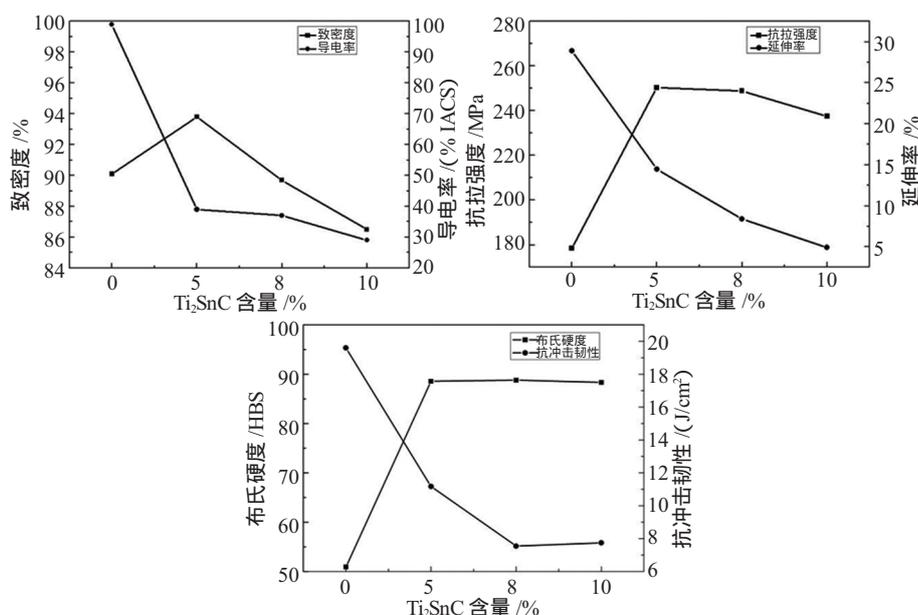


图 5 Ti_2SnC/Cu 复合材料的性能

(a) 致密度和导电率 (b) 抗拉强度和延伸率 (c) 布氏硬度和抗冲击韧性

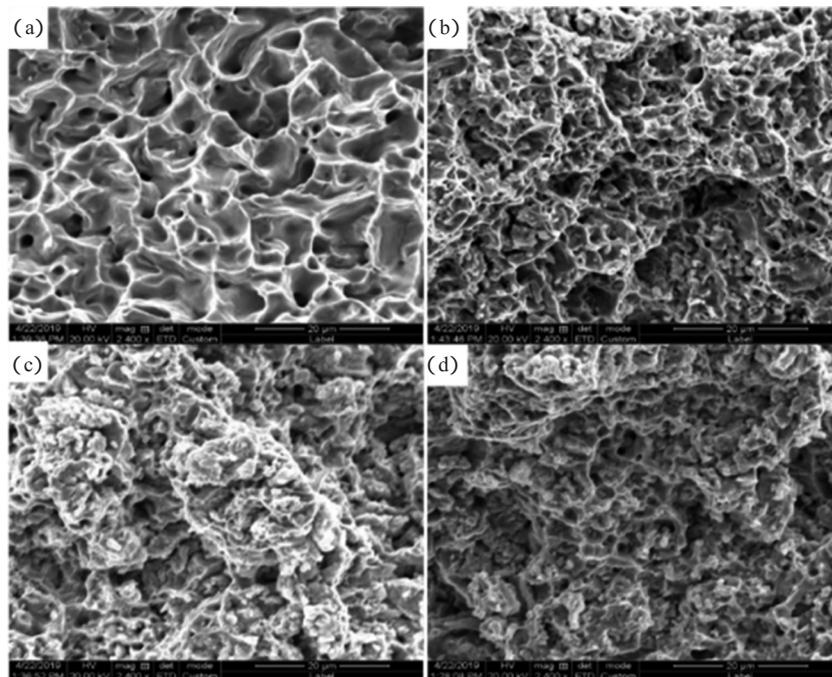


图 6 Ti_2SnC -Cu 复合材料拉伸断口形貌 SEM 图
(a)纯铜 (b)5%wt Ti_2SnC -Cu (c)8%wt Ti_2SnC -Cu (d)10%wt Ti_2SnC -Cu

也可以看到韧窝尺寸变小且数量较多,但韧窝形状不规则而且较浅。这是由于 Ti_2SnC 的存在,使得拉伸过程中材料内部应力场比较复杂,因而拉伸过程中孔洞形成后材料发生内颈缩的方向不定,导致韧窝形状是不规则的^[22]。韧窝较浅,表明添加 Ti_2SnC 显著降低了材料的塑性。随着 Ti_2SnC 质量分数的增加,韧窝数量和尺寸明显减小,材料的断裂方式逐渐从塑性断裂向脆性断裂转变。

3 结论

(1)当工艺条件一定时,随着增强相 Ti_2SnC 含量的增多, Ti_2SnC/Cu 复合材料的致密度、延伸率、抗冲击韧性、抗拉强度、导电率均呈现下降趋势;布氏硬度略有增加,但添加量为 8%、10%时,增加不明显。

(2) Ti_2SnC 的质量分数为 5%时, Ti_2SnC/Cu 复合材料的综合性能最好,致密度达 94%,导电率为 39%IACS;抗拉强度达到 250.29 MPa,是纯铜的 1.4 倍,并保持 14%的延伸率;抗冲击韧性为 11.17J/cm²,布氏硬度 89HBS,可以满足受电弓滑

板的要求。

参考文献:

- [1] 艾桃桃,王芬,陈平.金属间化合物的制备方法及应用[J].中国材料进展,2006, 25(1):5- 12.
- [2] 丁俭,赵乃勤,师春生.纳米相增强铜基复合材料制备技术的研究进展[J].兵器材料科学与工程,2005,28,(5):65- 68.
- [3] 杨连威,姚广春,陆阳.新型电力机车受电弓滑板的研制[J].有色金属,2005(04):9- 12.
- [4] Barsoum M W, El-Raghy, Tamer. Synthesis and Characterization of Remarkable Ceramic [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(7):1371- 1378.
- [5] 刘耀,张建波,李勇,等.MAX/金属基自润滑复合材料的研究现状及进展[J].材料导报,2015,29(S2):517- 523.
- [6] 彭春庆,汪长安,黄勇.无压烧结合成高纯 Ti_3AlC_2 粉末材料[J].稀有金属材料与工程,2005, 34(s1):540- 543.
- [7] Li S B, Zhai H Y. Synthesis and Reaction Mechanism of Ti_3SiC_2 by Mechanical Alloying of Elemental Ti, Si, and C Powders [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(8):2092- 2098.
- [8] Sun, M Z. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds[J]. International Materials Reviews, 2011, 56(3):143- 166.
- [9] Dina V. Dudina, Vyacheslav I. Mali, et al. Ti_3SiC_2 - Cu

- Composites by Mechanical Milling and Spark Plasma Sintering: Possible Microstructure Formation Scenarios.[J] Met. Mater. Int., 2013, 19 (6) :1235-1241.
- [10] 李响. Ti_2SnC/Cu 系复合材料组织及其性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2011.
- [11] 茹红强, 何凤鸣, 霍地, 等. Fe-C-MoS₂/CuSn 合金基复合材料的研究 [J]. 东北大学学报 (自然科学版), 2005, 26(12): 1157-1160.
- [12] 闫程科, 周延春. Ti_2SnC 颗粒增强铜基复合材料的力学性能 [J]. 金属学报, 2003, 39(1):99-103.
- [13] 郭秀艳, 谢世坤, 夏翔, 等. 碳 / 铜复合粉末的制备及其 SPS 烧结工艺的研究 [J]. 粉末冶金工业, 2008, 18(1):24-27.
- [14] 黄培云. 粉末冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 268-280.
- [15] 胡柏新, 陈小华, 许龙山, 等. CNTs/Cu 复合超细粉末及其复合材料的制备 [J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(7):1870-1872.
- [16] 王忠勇, 高文理. 石墨烯增强铜基复合材料的制备与性能 [J]. 热加工工艺, 2019(18):76-80.
- [17] 汪峰涛, 吴玉程, 王涂根, 等. 粉末冶金法制备纳米颗粒增强 Cu 基复合材料 [J]. 材料热处理学报, 2007, 28(5):10-14.
- [18] 茅学志, 洪雨, 张玉君, 等. 粉末冶金制备 50%SiC_p/Al 复合材料的结构及性能 [J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(12): 2493-2500.
- [19] 卢晓通, 张志刚, 罗洪杰, 等. 石墨烯 / 铜复合材料的制备与摩擦性能测试 [J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(1):69-70.
- [20] 高闰丰, 梅炳初, 朱教群. Cu/Ti₃SiC₂ 新型受电弓滑板材料的研究 [J]. 稀有金属快报, 2005, 24(11):16-20.
- [21] 王德宝, 吴玉程, 王文芳, 等. SiC 颗粒表面修饰对铜基复合材料性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(11):1818.
- [22] 吴进怡. 锡碳化钛增强铜基复合材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008:51-52.

Effect of Ti_2SnC mass fraction on microstructure and properties of copper matrix composites

LI Xiaohong¹, YAN Fengyun^{1,2}, ZHANG Fangfang¹, WANG Zhen¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu China ;

2. Gansu Nonferrous Metals and Composites Engineering Research Center, Lanzhou 730050, Gansu China)

Abstract: In order to prepare copper matrix composite materials with high strength and excellent electrical conductivity, the ternary layered conductive ceramic Ti_2SnC has been used as the reinforcing phase, and the Ti_2SnC/Cu composite material has been prepared by direct thermal powder sintering technology. The microstructure, hardness, tensile strength, impact toughness and electrical conductivity of Ti_2SnC reinforced composites with a mass fraction of 0, 5%, 8%, and 10% have been studied under the molding conditions of sintering temperature of 800°C forming pressure of 45 MPa, holding time of 30 minutes, and vacuum of 50Pa. The results show that when the mass fraction of Ti_2SnC is 5%, the comprehensive performance is optimal; while the density and conductivity are 94% and 39% IACS, the tensile strength is 248MPa, and the hardness is 88.7HBS, which can be applied to pantograph slides.

Key words: Copper matrix composites; Ti_2SnC conductive ceramics; Direct thermal powder sintering; Mechanical properties