

弥散强化型导电铜基复合材料的研究进展*

郭铁明¹, 季根顺¹, 马勤^{1,2}, 周琦², 贾建刚², 陈辉²

(1 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;

2 兰州理工大学有色金属合金省部共建教育部重点实验室, 兰州 730050)

摘要 弥散强化铜基材料是一类具有优良综合性能的新型结构功能一体化材料, 综述了弥散强化型导电铜基复合材料的理论研究进展、国内外的应用, 以及近年来该材料制备方法的研究新进展, 总结了该类材料的主要复合体系, 指出解决增强相粉体的细化及增强相与基体铜之间的界面适配性问题是该类材料发展的关键性技术。

关键词 弥散强化 导电率 铜基复合材料

New Progress in Researches on Dispersion Hardening Copper Matrix Composite Materials

GUO Tieming¹, JI Genshun¹, MA Qin^{1,2}, ZHOU Qi², JIA Jiangang², CHEN Hui²

(1 State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050;

2 Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys of Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Dispersion hardening copper matrix composite materials (DSC) are a series of high strength and high conductivity copper based alloys. In this paper, the theory study and application of DSC materials are reviewed. The new developments of the fabrication processes of the materials are reviewed in detail. The main composite systems of the DSC materials are summarized. The size of dispersion phase and the matching of interface of the dispersion phase and copper matrix are pointed out as the key technologies of the DSC materials. It is point out that the key technologies of the DSC materials are the size of dispersion phase and the matching of interface of the dispersion phase and copper matrix.

Key words dispersion hardening, conductivity, copper matrix composites

0 前言

高强度导电铜基复合材料是一类具有优良综合性能的新型结构功能一体化材料, 它既具有优良的导电、导热性, 又具有高的强度和优越的高温性能。工业发达国家早在 20 世纪 60 年代就开始了此类材料的研究^[1~3]。近年来随着航空航天微电子等高新技术的迅速发展, 高强度导电铜基复合材料日益成为人们研究的热点。

铜合金的电导率和强度往往成反比关系, 而高强度铜基复合材料则要求在强度提高的同时导电率下降得很少。目前国内外对铜的强化方式有两种思路: 一是引入合金元素强化铜基体而形成合金; 二是引入第二相强化形成复合材料^[4,5]。合金化强化主要有固溶强化和沉淀强化, 此类方法虽可不同程度地提高材料的室温强度, 但在高温条件下, 由于金属的再结晶及第二相粗化等原因致使强化效果大大下降, 且合金元素的加入都会不同程度地降低铜的电导率。复合强化是研制高强高导铜的发展方向, 主要有纤维强化和弥散强化, 其中弥散强化是在基体金属中加入热稳定性极高、呈弥散分布的第二相微粒, 能钉扎位错、晶界、亚晶界, 使材料可在接近铜熔点的温度下工作^[6]。同时, 弥散相的加入量只占基体极小的体积分, 因而不影响基体铜固有的物理化学性质, 受到人们的广泛关注。

1 弥散强化铜的理论研究

铜中引入增强相的目的是提高铜合金材料在高温工作环境下的力学性能, 同时尽可能地保留铜材料本身优异的导电性和导热性。其强化理论主要有以下几个方面。

1.1 钉扎位错强化机制

其强化模型有两种: 一种是 Orowan 机理, 其主要思想是第二相颗粒的存在增加了位错运动的阻力, 使滑移抗力增大; 另一种是安塞尔-勒尼尔机理。安塞尔等对弥散强化合金的屈服提出了另一个位错模型, 把由于位错塞积引起的弥散第二相粒子断裂作为屈服的判据, 即当粒子上的切应力等于弥散粒子的断裂应力时, 弥散强化合金便屈服。

$$\tau_c = \frac{\mu b \mu^*}{\sqrt{2\lambda c}} \quad (1)$$

式中: μ 、 μ^* 为基体及第二相粒子的切变模量, b 为柏氏矢量, λ 为位错线上粒子的间距, c 为比例常数, 约为 30。由式(1)可以得出, 屈服应力与基体和弥散相的切变模量的平方根的积成正比, 与粒子间距的平方根成反比, 且屈服应力的大小与位错有关。

1.2 钉扎晶界(Hall-Petch)强化机制

弥散强化铜材料中第二相粒子除了能钉扎位错, 还能钉扎

* 甘肃省自然科学基金资助项目(3ZS061-A25-038); 兰州理工大学特色研究方向梯队资助项目

郭铁明, 女, 1969 年生, 硕士, 讲师。

晶界、亚晶界,所以材料可以在接近铜熔点的温度下工作,其中钉扎晶界(Hall-Petch)是比钉扎位错(Orowan)更为重要的强化机制^[7,8]。人们于20世纪70年代开始对其进行研究^[9,10]。文献[11]认为弥散强化铜室温强度的提高,1/3归功于Orowan机理,2/3归功于Hall-Petch机理。

1.3 加工硬化

弥散强化合金的另一个特征是加工硬化显著。Fisher等认为,通过绕过方式堆积在弥散粒子周围的大量位错环群,对弗兰克-瑞德(Frank-Read)位错源作用反向应力,使变形应力增加。

1.4 抗蠕变能力

弥散相是位错滑移运动的障碍,位错必须通过攀移才能越过障碍,因此在弥散强化型材料中,在恒应力作用下,位错扫过一定面积所需的时间要比纯金属长,因而蠕变速率降低。研究还发现,在低应力下,弥散强化铜的蠕变速率与弥散粒子直径的平方成正比;在高应力下,蠕变速率与弥散粒子直径成反比。粒子越大,位错攀移的高度越大,则金属形变的速率就越慢。但当弥散相含量一定时,粒子直径增大,粒子间距变大,则粒子失去阻止位错运动能力,蠕变速率反增加快。

1.5 抗回复能力

Preston等研究内氧化法弥散强化铜时发现,形变烧结铜合金的回复温度几乎接近熔点,而形变纯铜的软化在低于500℃时即已完成。研究发现,铜的滑移可以在几个面和几个方向上进行,从而形成了位错网和位错交结,弥散粒子被这些位错乱网所连接,由于乱网中位错密度很高造成强烈的应变硬化,同时,粒子又阻碍这些位错的滑移和攀移,因而保持这种硬化状态是提高弥散强化铜耐热强度的关键。

1.6 时效硬化能力

一直以来认为弥散强化铜合金的时效硬化能力高于纯铜。增强相粒子的存在加速了时效动力学,其原因是由于基体与增强相热膨胀系数的差异导致在第二相粒子周围产生很高的位错密度,加速了溶质原子的扩散,促进了沉淀相粒子的形核和长大,从而使复合材料在短时间内获得了硬化。最近Arakawa等^[12]在研究机械合金化法制备的Al-4wt%Cu/Al₂O₃复合材料时效硬化效果显著降低,这是由于在机械合金化的材料中不仅有高密度的位错还有极细小的晶粒及亚结构,随着晶粒尺寸的减小,晶界逐渐成为沉淀相优先析出的位置,随着沉淀相中稳定相在晶界的数量增多,使其对基体沉淀硬化的贡献减小,降低了溶质原子在基体中的沉淀,从而使材料的沉淀硬化能力降低。

2 弥散强化铜基复合材料的应用

弥散强化铜材料具有良好的抗高温软化、抗电弧侵蚀和抗磨损能力,在较高的工作温度下能保持高强度和硬度,并具有高导电、高导热能力和抗中子辐射的特点,因此具有广阔的应用市场和前景。近年来该材料在国内外的应用主要有以下几个方面。

(1) 电阻焊电极

电阻焊接过程中,电极对被焊接件同时提供电流和压力,同时还要承受高温及电弧烧蚀,工作条件十分严酷,因此电极材料必须具有良好的导电性、导热性,高的高温强度及抗熔粘性。目前广泛使用的电阻焊电极材料是进口的含铜、含铍的铜合金,

价格昂贵,经常发生热塑变嫩粗、电磨损、与被焊钢板粘接等形式的失效^[13]。20世纪70年代,美国SCM公司应用内氧化法成功生产出C15715、C15760两种合金牌号的弥散铜并用作电焊电极,不仅硬度高、电导率高,其软化点也高达900℃以上。我国弥散铜电极的研究起步较晚,洛阳铜加工厂技术研究中心、沈阳有色金属加工厂及中南大学等都研制过此类电极,但一直未正式投入批量生产,主要原因是弥散铜的室温塑性差,加工困难造成成品率低^[14]。

(2) 导电弹性材料和电子元器件引线框架材料

弥散强化铜随温度的升高,强度和硬度下降很少,当温度高于250℃时,其强度超过Cu-Be合金。可用作导电弹性材料及半导体集成电路中的引线框架材料。

(3) 电接触元件触头材料

电接触元件是现代工业中广泛应用的电器元件,目前国内外用银及其合金作为触头的基体材料,近年来开关用银基触头材料需求猛增,造成了对银的大量需求,由于银的价格昂贵,寻求无银电触头材料具有明显的经济效益。郑翼等^[15]研制的四组元铜基复合材料与银触头的性能相近。Al₂O₃/Cu复合材料也用于电触头材料,寿命比银触头提高了2~3倍。

(4) 高强度电力线

大型电气机车的架空导线、大型高速涡轮发电机的转子都需要高强度高导电性能的电力线;适用于高速电气化铁路的铜合金接触线是铁路接触网中最重要的组成部分,要求接触线具有高强度的同时具有高的导电性和耐高温软化强度^[16],弥散强化铜的优良综合性能能很好地满足这些需要。

(5) 连续铸钢结晶器

当前广泛使用的结晶器用紫铜或Cu-Ag、Cu-Cr-Zr合金制造,紫铜导热性好,但其他性能差,加入合金元素时强度提高,但软化温度不高,因而寿命较短。弥散强化铜具有高的导电导热性,且高温强度高,是理想的结晶器替换材料。

此外,弥散强化铜基复合材料在核聚变系统中导热部件、焊炬喷嘴、军用微波技术、大推力火箭发动机内衬等方面具有很大的应用潜力。

3 弥散强化铜基复合材料的制备方法及其弥散均匀性研究

增强相与基体铜间的界面结合性以及增强相在铜基体中的分散均匀性始终制约着弥散强化铜的发展。增强相与铜的润湿性较差时,用传统方法烧结很难达到较高的致密度。因此,近年来许多企业及科研单位开展了此方面的研究,其中用内氧化法制备Al₂O₃/Cu复合材料的技术在美国、日本等已经成熟,并已进入实用化阶段^[17]。我国在这方面的研究也取得了很大的进展。目前解决界面结合性及分散性的方法主要为以下几种。

(1) 内氧化法

在合金氧化过程中,氧溶解到合金相中并在合金相中扩散,合金中较活泼的组元与氧反应,在合金内部生成氧化物颗粒的过程称为内氧化。用内氧化法制备Al₂O₃/Cu复合材料时,首先熔炼铜铝固溶合金,将熔体雾化成粉末,再将粉末与氧化剂(Cu₂O)混合或低温氧化粉末表面生成Cu₂O,然后将混合料加热到高温,使分解生成的氧扩散到铜铝固溶合金的颗粒中。由

于铝氧化物 Al_2O_3 的标准生成自由能比铜氧化物 Cu_2O 的更负,在控制温度和氧分压的条件下,可实现铝的内氧化。内氧化法制备的 Al_2O_3/Cu 复合材料中,氧化铝颗粒细小弥散,分布均匀,在 $850^\circ C$ 下具有优良的综合性能,但高于 $850^\circ C$ 时由于 Al_2O_3 颗粒粗化,材料高温性能变差^[18,19]。

(2) 包裹技术

该法从优化增强相工艺入手,在制粉阶段采用包覆的方法制备用铜粉包裹增强相的复合粉体。此法可以改善增强相的分散性,还可抑制增强相颗粒的聚集长大,提高增强相与铜的均匀混合程度,改善其界面结合性质^[20],包覆型粉体中的不同相可以达到颗粒间的混合(如图 1 所示)^[21]。包覆混合法制得的金属基复合材料与直接混合法制得的材料相比具有较高的硬度、抗磨损能力及抗划伤能力;热导率明显高于后者,且电阻率稍低于后者。 Cu 包覆增强相粉体的制备方法有 3 种:①非均相成核生长,即控制铜的析出以增强相为成核基体进行生长,从而实现包覆增强相颗粒的目的。如王海龙等用 Zn 粉与 $CuSO_4$ 溶液发生置换反应制备出 Cu 包裹 SiC 复合颗粒^[22,23]。张锐等用歧化反应原理制备出 Cu 包裹 SiC 复合颗粒,使两相在纳米尺度内保持理想的均匀分布状态。比较这两种方法,置换反应法工艺简单、反应速度快,但铜易团聚偏析;歧化反应工艺较为复杂,但由于铜缓慢析出包覆效果较好^[23]。②湿法化学沉积法,即将增强相颗粒活化后置于化学镀铜液中,利用自催化氧化还原反应在增强相表面沉积铜。此法工艺简单,无需昂贵设备及高温高压装置,成本低廉,适合于多种颗粒表面改性。目前利用该法已制备出金属铜沉积于纳米 TiO_2 粉体表面的复合粉体材料^[24]。③化学镀铜法。目前的研究主要在纳米 Al_2O_3 粉末表面采用低温超声波化学镀铜方法,获得了纳米 $Cu-Al_2O_3$ 复合粉末,超声波的引入可使化学镀铜在低温下保持镀液的稳定性,同时对纳米粉末进行有效的分散;在化学镀铜前,要进行粗化、活化和敏化处理,在陶瓷粉末表面获得具有催化的活性中心,使随后的镀覆反应能在表面进行。化学镀铜液的组成如表 1 所示。通过改变低温超声波化学镀铜时的镀液组成和装载量,可以一次镀覆得到铜含量为 $5\% \sim 90\%$ 的 $Cu-Al_2O_3$ 复合粉末^[25]。

表 1 化学镀铜液组成 $\rho(B)(g/L)$

Table 1 The composition of the electroless plating copper solution

五水硫酸铜	甲醛络合剂	稳定剂
5~60	4~24	12~100 适量

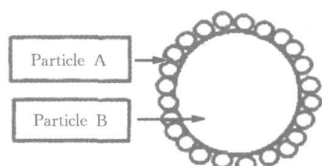


图 1 颗粒包裹示意图

Fig. 1 Schematic of particle A coating on particle B

此外笔者认为,还可采用机械包裹的方法,即机械球磨的方法,由于铜具有良好的塑性,铜粉在与增强相颗粒一起在高能球磨的过程中,可粘覆在增强相颗粒表面产生包裹效应。此法还需进一步的实验验证。

(3) 共沉淀法

此法目前主要用来制备 Al_2O_3 强化铜基复合材料。具体方法是用硝酸铜及硫酸铝作原料,配制含有一定体积分数的 Al_2O_3 当量值的水溶液,在 $20^\circ C$ 下搅拌,向其中添加一定体积摩尔浓度的氨溶液,经沉淀过滤后再用冷水洗涤沉积物,随后在 $110^\circ C$ 下烘干并使之引燃生成氧化物,最后进行选择还原处理。此法所得材料的性能较低。

(4) 溶胶-凝胶法

此法目前主要用来制备 Al_2O_3 弥散强化铜基复合材料^[26]。其流程为:取适量的 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 加入蒸馏水中制得 $Al(NO_3)_3$ 水溶液,逐滴滴入氨水并剧烈搅拌,使溶液的 $pH = 9$,为防止胶体颗粒的凝聚,加入适量的胶体分散剂聚乙醇,则可得到乳白色 $Al(OH)_3$ 溶胶,其反应方程式为:



再将铜粉缓慢加入溶胶中,搅拌,静置 30min,过滤得到铜与氢氧化铝湿凝胶的混合物。将该混合物放入球磨机中进行湿法球磨 4~5h,然后在室温下干燥。西安交通大学贾燕民等用此法与热压烧结相结合制得了超细 Al_2O_3 颗粒弥散强化铜基复合材料,但是此法工艺路线复杂,不适于大批量生产。

(5) 原位反应法

原位反应合成方法是指在 Cu 基体中通过化学反应原位生成增强相,并在基体中通过形核长大生成,由于增强相原位生成,污染少,与基体之间界面结合状况好。原位反应法既可在固相基体中原位生成,也可在液相基体中原位生成。目前主要用来制备 Cu/Al_2O_3 及 Cu/TiB_2 复合材料。制备 Cu/Al_2O_3 复合材料时,选用 Cu, Al 合金粉, Cu_2O 粉,按反应比例制成粉末压坯,然后将压坯在熔铜温度下($1150 \sim 1250^\circ C$)压入铜合金,由于 Al 与 O 的亲合力比 Cu 与 O 的亲合力大得多,因此 Cu_2O 能很快地将 Al 氧化而本身被还原为铜,反应所生成的 Al_2O_3 颗粒在电磁搅拌力的作用下弥散分布于 Cu 液中。浇成铸锭后再经冷加工,得到复合材料。由于该反应是放热反应,产生的热量使压坯孔隙中的气体急剧膨胀。这些气体在 Cu 液中若不能立即排出,就会引起 Cu 液飞溅,发生危险。此法难以控制粉末压坯在铜液中的均匀扩散,造成反应生成的增强颗粒弥散不均匀,影响材料的性能。

另外激光熔覆原位合成技术也是近年来发展起来的材料表面改性的重要方法之一,与传统的涂层技术相比有界面干净、组织细小、涂层致密等优点。该法采用优化的激光工艺,在激光扫描的同时,促使 Ti 与 B 粉末发生合成反应,得到颗粒均匀、组织致密、电导率与铜相比下降不大的 Cu/TiB_2 表层复合材料。该方法一般用于制备性能优良的 Cu/TiB_2 复合涂层。

(6) 反应喷射沉积法(RSD)

反应喷射沉积法是一种最近才发展起来的新型的快速凝固工艺,它综合了粉末冶金和搅拌铸造的优点,克服了含氧量大、界面反应严重等缺点。利用压缩含氧氮气氧化 $Cu-Al$ 合金雾滴中的 Al ,生成细小的 Al_2O_3 颗粒,从而制备出 $Cu-Al_2O_3$ 复合材料。由于金属液被气体分散成许多细小的液滴,因此反应迅速。生成产物中大多数是 Al_2O_3 ,还有少量的 CuO 或 Cu_2O ,尺寸在 $100 \sim 300nm$ 。其工艺流程为:浇铸 $Cu-Al$ 自生复合材料的铸锭—铸锭重熔—喷射沉积—沉积坯—挤压成型。RSD 工艺将

金属的熔化、陶瓷增强颗粒的反应合成以及快速凝固工艺结合在一起,既能使基体金属晶粒细小和增强相颗粒的分布均匀,也能保证增强颗粒与基体的牢固结合,因此生产的复合材料性能较高。但该法设备昂贵,工艺复杂,不适于推广生产。

(7) 复合电沉积法

此法是将镀液中的 Al_2O_3 微粒与基体铜共沉积到阴极表面形成复合镀层。常用的 $Cu-Al_2O_3$ 复合电沉积镀液为硫酸铜镀液和氟硼酸铜镀液。此法不需高温,制备工艺简单,成本低廉,成分可控性好,但颗粒在镀液中均匀悬浮不易控制。

(8) 机械合金化法

机械合金化(MA)是近年来备受重视的一种新工艺。此法适合制备多种增强相增强的铜基复合材料,但缺点是晶粒尺寸均匀性较难控制。

以制备 Cu/TiB_2 复合材料为例,按 Cu/TiB_2 合金中含 TiB_2 的质量分数进行配料,配料时 Ti 和 B 的原子比为 1:2。将混合好的单质 Ti、B 和 Cu 的粉末放入球磨机的料筒中,在高纯氮气保护下进行球磨,直接用机械合金化制备 Cu/TiB_2 复合材料。制备工艺流程为:配料—机械合金化(MA)—退火—压制—烧结—热复压—热挤压—退火。实验表明,采用 MA 制备的 Cu/TiB_2 复合材料所得基体组织比粉末冶金法(PM)所得基体组织更细,而且铜基体的软化温度比 PM 法的更高,所得复合材料的力学性能也有较大提高。

(9) 真空混合铸造法

真空混合铸造法是由日本的 Kiyoshi Ichikawa 等在传统搅拌法的基础上发展而来的一种制备金属复合材料的方法。该法着重研究往 Cu 中加入碳化物颗粒以取代电阻率较高的氧化物颗粒。真空混合铸造法是将尺寸为 $0.68 \sim 2 \mu m$ 的 WC、TaC、TiC、VC、NbC 等金属陶瓷颗粒用机械搅拌的方法,在真空下与 99.99% 的纯铜液混合,使碳化物颗粒分散均匀并打碎铜凝固时出现的树枝晶。用这种方法制备的复合材料,碳化物颗粒在整个铸锭中从上至下分散均匀,但有局部偏聚成团现象。用该法制备的碳化物颗粒弥散强化铜比氧化物弥散强化铜具有较高的电导率和延伸率,但是硬度、抗拉强度相对较低,这可能与两类复合材料的状态不同有关,前者是铸态,而氧化物弥散强化铜的状态一般是粉末冶金态,因此造成后者的硬度和抗拉强度明显高于前者^[27]。

(10) 固-液直接反应法

固-液直接反应法也是近几年发展起来的金属基复合材料制备技术之一,最先主要用于制备铝基复合材料,近来英国 Nottingham 大学和 Park 大学的研究人员已开始用此法制备 Cu 基复合材料。目前研究的主要增强颗粒的类型是 TiC、 TiB_2 和 WC。

Cu/TiC 复合材料是通过 Cu/Ti 合金与碳黑反应来制备,生成的 TiC 弥散分布于铜液中,反应发生在熔液的内部。用该技术制备的 Cu/TiC 复合材料的 TiC 含量可为 5%~55%(wt),且与铜液完全润湿并均匀分布,TiC 颗粒的尺寸范围为 $1 \sim 15 \mu m$ 。

Cu/TiB_2 复合材料由 B_2O_3 与 Cu/Ti 合金反应制成,反应生成的 TiB_2 颗粒能相对均匀地分散在铜液中,但是反应产物中的 O 及 CO 会使材料中有许多气孔,且孔隙率随 TiB_2 含量的增

加而增加,导致复合材料的电性能下降。

在 $1400^\circ C$ 下用悬浮熔炼和物理机械加入法将 W 和碳黑加入到熔融的 Cu 液中可以反应制备出含高度均匀分散的 WC 的 Cu/WC 复合材料。WC 细小弥散($10^4 m$),反应十分迅速且完全。

(11) 混合合金法

混合合金法是用 2 种或多种合金液混合以产生增强相的方法。目前此法主要用来制备 TiB_2/Cu 复合材料。即将 $Cu-Ti$ 合金和 $Cu-B$ 合金按一定比例放置在石墨坩埚中,然后加热到 $1550^\circ C$,待熔化后混合均匀,从而使合金中的 Ti 与 B 反应生成 TiB_2 颗粒;或者将两熔融合金液通过搅拌器使其充分反应(如果搅拌不充分,则会在两合金液之间形成粘稠的 TiB_2 层,从而阻挡 Ti 与 B 的进一步反应)。该法可以在铜液中产生纳米级的 TiB_2 颗粒(50nm),且含 5vol% TiB_2 颗粒的 Cu 基复合材料的电导率为 76% IACS。

4 弥散强化铜基复合材料体系

铜中引入增强相首先要保证增强相材料具备高温状态下的热力学和化学稳定性,而且要考虑材料在受力状态下的使用性能要求,还要保证增强相具备一定的力学性能,主要是抗蠕变和抗疲劳性能^[28]。Graza 等^[29]总结了弥散强化铜材料增强相选择的一些指导原则:热力学和化学的高温稳定性;不与基体互溶且扩散系数小;体积分小,加工制备必须促使第二相均匀分布。通过对各种难熔金属的研究发现,强化作用与所添加金属的硬度和熔点没有关系,与其在铜中的溶解度关系也不大。主要是金属间化合物的形成热低。形成热越低,化学反应越强,界面结合越好,基体材料中的受力就可以传递到增强相上,有效地使第二相变形、细化而均匀分布,从而优化材料的组织。

根据以上增强相的选用原则,弥散强化铜基复合材料通常分为氧化物增强铜基复合材料、碳化物、硼化物、硅化物、氮化物增强铜基复合材料及复合颗粒增强铜基复合材料等 3 种体系。

4.1 氧化物增强铜基复合材料

氧化物弥散强化铜基复合材料是在铜基体中引入热稳定性极高、呈弥散分布的氧化物粒子,以阻碍位错运动,抑制再结晶,从而使基体强度特别是高温强度得到大幅度提高。目前常用的氧化物弥散强化粒子有: Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 ThO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 GeO_2 等,其中用内氧化法制备的 Al_2O_3 弥散强化铜基复合材料不仅保持了铜基体高的导电、导热性能,而且具有优越的高温性能和抗蚀性能,在电阻焊电极、高强度电力线、计算机引线框架、连铸机结晶器、替代银基触头材料、电气开关触桥、焊炬喷嘴等方面有着广阔的应用前景,因而该种材料的研制和开发是弥散强化铜材料研究的热点^[30,31]。

4.2 碳化物、硼化物、硅化物、氮化物增强铜基复合材料

目前用于强化铜合金的碳化物有 WC、TiC、SiC、TaC 等。WC 粒子不但具有高强度、高硬度和高熔点等性能,而且不固溶于铜,也不与铜产生合金化,并具有较高电导率(其电导率为 $5.21 \times 10^5 \Omega \cdot m^{-1}$),可作为铜的增强相,常用机械合金化法制备 WC/Cu 复合材料。TiC 具有高硬度、高熔点、良好的热稳定性,但 TiC 与 Cu 的相互溶解度很小,Cu 对 TiC 的润湿性较差,即使在高温下润湿角仍较大,即真空状态下 $1200^\circ C$,润湿角为 109° ^[32],这不利于形成良好的界面结合。众多研究采用对 TiC

骨架改性来改善 TiC/Cu 的润湿性能,以促进熔渗过程的进行,如采用 TiC_x ($x = 0.16$) 骨架则可得较好的熔渗效果。近年来,采用熔渗法制备 TiC/Cu 复合材料的研究又有新发展,已成功研制出较为致密的 TiC/Cu 复合材料³³。

常见的硼化物强化相主要有 TiB_2 、 CrB_2 、 ZrB_2 、 HfB_2 、 VB_2 、 NbB_2 等,由于 TiB_2 具有高熔点 ($3225^\circ C$)、高硬度 ($3400 kg/mm^2$)、高弹性模量 ($514 GPa$) 以及良好的导电性等特点, TiB_2 弥散强化铜合金是目前硼化物增强铜基复合材料领域研究的一大热点^[34,35]。

对于硅化物弥散强化铜的研究较少,笔者认为,金属间化合物 $MoSi_2$ 是一种高温下使用的结构功能一体化材料,具有良好的导电导热性,接近于铜的热膨胀系数,可以作为铜基合金的增强相,具有很好的发展前景。

对氮化物弥散强化铜的研究主要有 BN、TiN、AlN 等,其中 TiN 有高导电性、高硬度和高的负形成能。Chi 等³⁶ 通过外氮化结合机械合金化来制备 TiN 弥散强化铜。制备工艺为:首先将其合金化形成合金粉,在氮气氛围中加热到 $800^\circ C$ 保温一定时间。由于氮不溶于铜,合金粉只在表面形成氮化钛。在第二次机械合金化时,表面 TiN 脱落并均匀分布在铜中。其工艺特点是:TiN 均匀地分布在铜中,而且 TiN 粒度可由铜粉粒度来控制,所获得的 TiN 粒度为纳米级。沈阳工业大学田素贵等³⁷ 研究了 AlN 颗粒增强 Cu 基复合材料,其耐磨抗压性能得到较大提高。

张毅等³⁸ 选用高导电 (ρ 为 $0.104 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$)、高导热性能 ($0.43 W/(cm \cdot K)$) 的新型陶瓷 Ti_3SiC_2 作为弥散强化相,通过与铜粉高能球磨混合,热压成一种新型弥散强化铜材料,具有较高的强度和硬度。

4.3 复合颗粒增强铜基复合材料

复合颗粒增强铜基复合材料的研究鲜有报道。昆明理工大学吴胜琴等³⁹ 用机械合金化法合成 $(ZrC+TiC)/Cu$ 复合材料,结果表明,复相复合比单相复合更能显著提高材料的力学性能,但致密度、电导率有待于进一步提高。另外,日本桥本雅彦及哈尔滨工业大学朱春城等⁴⁰ 研究了 $TiC-TiB_2/Cu$ 复合材料,其强化效果显著。

5 展望

弥散强化铜基复合材料是一类非常有潜力的结构功能一体化材料,与发达国家相比,我国在弥散强化铜合金的研制方面还存在较大的差距,因此提高该材料的强度、抗蠕变性能和导电性能,增强相粉体的细化与基体铜之间的界面适配性问题是关键性技术,而且第二相粒子必须是纳米粒子,两相界面的界面能要高;体积分数要小,加工制备必须促使第二相均匀分布,提高材料的致密度等关键问题的解决是获得性能优异的弥散强化铜的先决条件。此外要获得工业化的应用,还需简化工艺流程,稳定工艺参数,降低生产成本,加大新工艺研究的力度,建立具有自主知识产权的合金体系及稳定的工艺参数和流程,这些都是我国弥散强化铜合金今后的发展方向。

参考文献

1 赵冬梅,董企铭,刘平,等.探索高强强导电铜合金最佳成分的

- 尝试[J].功能材料,2001,32(6):609
- 帅歌旺,张萌.高强度、高导电铜合金及铜基复合材料研究进展[J].特种铸造及有色合金,2005,25(9):534
- 国秀花,宋克兴,郜建新,等. Al_2O_3 弥散强化铜基复合材料的研究现状与进展[J].材料开发与应用,2006,21(4):41
- 杨朝聪.高强高导电铜合金的研究及进展[J].云南冶金,2000,29(6):26
- 尹志民,张生龙.高强高导电铜合金研究热点及发展趋势[J].矿冶工程,2002,22(2):1
- Bahk S, Ashby M F. Stored energy of cold work in internally oxidized copper and some of its consequences [J]. Scr Metall, 1975, 9(2): 129
- Hazzledine P. Direct versus indirect dispersion hardening [J]. Scr Metall et Mater, 1992, 26(1): 57
- Besteri M. Structure analysis of dispersion strengthening [J]. Scr Metall et Mater, 1994, 30(9): 1145
- Fuschillon N, Gimpl M. Electrical conductivity and tensile strength of dispersion strengthened copper [J]. J Appl Phys, 1971, 42(13): 5513
- Yamada S, Komatsu N. Brittleness of internal oxidized copper alloys during the annealing in hydrogen atmosphere [J]. J Japan Institute of Metals, 1972, 36(10): 987
- Kudashov D V, Baum H, Martin U, et al. Microstructure and room temperature hardening of ultra-fine-grained oxide-dispersion strengthened copper prepared by cryomilling [J]. Mater Sci Eng, 2004, A 387-389: 768
- Arakawa S, Hatayama T, Matsugi K, et al. Effect of heterogeneous precipitation on agehardening of Al_2O_3 particle dispersion Al-4mass%Cu composite produced by mechanical alloying [J]. Scr Mater, 2000, 42: 755
- 韩胜利,田保红,刘平.点焊电极用弥散强化铜基复合材料的进展[J].河南科技大学学报(自然科学版),2003,24(4):16
- 王孟君,姜燕,张晖,等.弥散强化电阻焊电极材料的研制[J].矿业工程,2000,20(6):54
- 郑翼,朱家佩,欧阳锦林.铜基电接触复合材料的研究[J].摩擦学学报,1995,15(1):19
- 杨斌,李明茂.适用于高速电气化铁路的铜合金接触线[J].铁道机车车辆,2005,25(1):68
- 刘平,田保红,赵冬梅,等.铜合金功能材料[M].北京:科学出版社,2004.243
- 申玉田,崔春翔,徐艳姬. $Cu-Al_2O_3$ 复合材料的高温塑性变形[J].材料研究学报,2001,15(6):610
- 韩胜利,田保红,宋克兴,等. Al_2O_3 弥散强化 Cu 基复合材料高温拉伸行为研究[J].材料开发与应用,2004,19(3):4
- 张巨先,侯耀永,高陇桥,等.非均匀成核法涂覆改性纳米 SiC 粉体表面研究[J].硅酸盐学报,1998,26(6):762
- 张巨先,高陇桥,李发.包覆型陶瓷粉体的研究进展[J].硅酸盐通报,2000,19(2):53
- 张锐,高濂,郭景坤.非均相沉淀制备 Cu 包裹纳米 SiC 复合粉体颗粒[J].无机材料学报,2003,18(3):575

(下转第 35 页)

- cles filled thermoplastic polyamides. Part-II: Aluminum nitride (AlN) nano-powder-polyimide composite films. *Int J Adhesion and Adhesives*, 2006, 12: 365
- 23 Pezzotti G, Kamada I, Miki S. Thermal conductivity of AlN/polystyrene interpenetrating networks. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20: 1197
- 24 Teh P L, Mariatti M, et al. The properties of epoxy resin coated silica fillers composites. *Mater Lett*, 2006, 1: 3
- 25 Zhang X H, Xu W J, Xia X N, et al. Toughening of cycloaliphatic epoxy resin by nanosize silicon dioxide. *Mater Lett*, 2006, 60: 3319
- 26 张文栓, 罗运军, 赵辉. 纳米 SiO_{2-x} 改性环氧复合材料研究. 热固性树脂, 2003, 18(4): 10
- 27 景晓燕, 李晓东, 催向红. 填料在环氧树脂浇注料中的应用. 化学工程师, 2004, 11: 11
- 28 Wang J J, Yi X S. Effects of interfacial thermal barrier resistance and particle shape and size on the thermal conductivity of AlN/PI composites. *Comp Sci Techn*, 2004, 64: 1623
- 29 Xie S H, Zhu B K, Li J B, et al. Preparation and properties of polyimide/aluminum nitride composites. *Polymer Testing*, 2004, 23: 797
- 30 Goyal R K, Negi Y S, Tiwari A N. Preparation of high performance composites based on aluminum nitride/poly(ether-ether-ketone) and their properties. *Eur Polymer J*, 2005, 41: 2034
- 31 李庆华, 李亚东. 超细 AlN 填充环氧树脂热性能研究. 传感器技术, 2005, 24: 36
- 32 Hsiue G H, Wei H F, Shiao S J, et al. Chemical modification of dicyclopentadiene-based epoxy resins to improve compatibility and thermal properties. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 73: 309
- 33 Han S O, Lawrence T D. Curing characteristics of carboxyl functionalized glucose resin and epoxy resin. *Eur Polymer*, 2003, 39: 1377
- 34 Kim G G, Kang J A, Kim J H, et al. Metallization of polymer through a novel surface modification applying a photocatalytic reaction. *Surf Coat Techn*, 2006: 4862
- 35 Frohlich J, Kautz H, Thomann R, et al. Reactive core/shell type hyperbranched blockcopolyethers as new liquid rubbers for epoxy toughening. *Polymer*, 2004, 45: 2155
- 36 Xu K, Chen M C, Zhang K, et al. Syntheses and characterization of novel epoxy resin bearing naphthyl and limonene moieties, and its cured polymer. *Polymer*, 2004, 45: 1133

(责任编辑 张敏)

(上接第 31 页)

- 23 张锐, 高濂, 虞玲, 等. Cu 颗粒包覆纳米 SiC 粉体的相分散性能研究[J]. 无机材料学报, 2002, 17(5): 1059
- 24 徐莉娜, 岳增全, 沈浩瀛, 等. Cu/TiO₂ 超细复合粉末材料的制备与表征[J]. 材料导报, 2002, 16(7): 69
- 25 范启义, 凌国平, 酆剑. 化学镀铜法制备纳米 Cu-Al₂O₃ 复合粉体的研究[J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(4): 357
- 26 贾燕民, 丁秉钧. 制备弥散强化铜的新工艺[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(2): 141
- 27 胡锐, 商宝禄, 李华伦, 等. 高强度高导电 Cu 基复合材料的新型制造技术[J]. 兵器材料科学与工程, 1998, 21(6): 40
- 28 孟飞, 裴燕斌, 果世驹. 高强高导弥散强化铜材料增强相的选择. 电工材料, 2005, (2): 16
- 29 Graza J R, Gibelung J C. Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper[J]. *Mater Sci Eng*, 1993, A(171): 115
- 30 Song Kexing, Liu Ping, Tian Baohong. Stabilization of nano-Al₂O₃/Cu composite after high temperature annealing treatment[J]. *Mater Sci Forum*, 2005, 475-479: 993
- 31 Nadkarni A V. Dispersion strengthened copper: properties and applications[M]. Cleveland: SCM Metal Products, 1985
- 32 李荣久. 陶瓷金属复合材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995
- 33 Frage N, Froumin N. Infiltrated TiC/Cu Composites [A]. 15th International Plansee Seminar [C], 2001. 202
- 34 Lee J, Kim N J, Jung J Y, et al. The influence of reinforced particle fracture on strengthening of sprayformed Cu₂TiB₂ composite[J]. *Scr Metall Mater*, 1998, 39(8): 1063
- 35 Tu J P, Wang N Y, Yang Y Z, et al. Preparation and properties of TiB₂ nano particle reinforced copper matrix composites by insitu processing[J]. *Mater Lett*, 2002, 52: 448
- 36 Chi F, Schimerling M. Preparation of Cu-TiN alloy by external nitridation in combination with mechanical alloying [J]. *Mater Sci Eng*, 1995, A190(1-2): 181
- 37 田素贵, 张禄廷, 王桂华, 等. AlN 颗粒增强 Cu 基复合材料内氧化的研究[J]. 材料工程, 2000, 10: 25
- 38 张毅, 周延春. Ti₃SiC₂ 弥散强化 Cu: 一种新的弥散强化铜合金[J]. 金属学报, 2000, 36(6): 662
- 39 吴胜琴, 朱心昆, 罗毅, 等. 机械合金化合成(ZrC+TiC)/Cu 复合材料的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(2): 272
- 40 朱春城, 张幸红, 郝晓东, 等. TiC-TiB₂/Cu 复合材料的自蔓延高温合成研究[J]. 无机材料学报, 2003, 18(4): 872

(责任编辑 胡晓)