

内氧化法制备 $\text{Cu-Y}_2\text{O}_3$ 材料及其性能分析

$\text{Cu-Y}_2\text{O}_3$ Alloy Prepared by Internal Oxidation Method and Properties Analysis

供稿|田径, 金思远, 蔡林生, 林音, 翁雨琦 / TIAN Jing, JIN Siyuan, CAI Linsheng, LIN Yin, WENG Yuqi

内容导读

铜基复合材料因兼具高导电性和优异力学性能, 在电子器件、航空航天等领域备受关注。然而, 传统铜合金的强度与导电性往往相互制约, 成为技术瓶颈。本研究通过内氧化工艺(即利用工业氮气中的氧气作为介质, 在铜基体中原位生成氧化钇颗粒), 成功制备出新型铜-氧化钇($\text{Cu-Y}_2\text{O}_3$)复合材料。实验表明, 微量稀土钇的添加可显著细化铜晶粒, 并形成高稳定性氧化钇弥散相。当钇质量分数为 0.05% 时, 材料的电导率达 58.99 MS/m, 较纯铜提升显著; 而钇质量分数增至 0.40% 时, 经 900 °C 内氧化处理的复合材料硬度高达 HV 91, 较未氧化前提升明显。研究进一步发现, 氧化钇颗粒不仅通过阻碍位错运动增强材料强度, 还能减少晶格畸变。该工艺兼具低成本、短周期优势, 为开发新一代高强高导铜基材料提供了重要技术支撑。

铜是一种具有优良性能的金属, 其密度为 8.96 g/cm^3 , 熔点为 $1083 \text{ }^\circ\text{C}$, 具有优良的导电性、导热性, 对大气和水的抗蚀能力高, 具备良好的塑性和可加工性。铜合金是在铜的基础上, 添加一种或几种其他元素形成的金属基复合材料, 主要用于制作电缆、焊接电极、整流器、转换开关装置、接插件、变压器、联接器等电工器件和热交换传热管、散热器、集热器、磁控管等导热器件。高强高导铜合金在铜的基础上兼具良好的强度和导电性, 广泛应用于国防、电子、电气和航空航天等领域。

纯铜的强度较低, 其屈服强度约为 50 MPa, 抗拉强度约为 200 MPa, 在提高铜的力学性能时, 往

往会导致其导电性能的下降, 这也成为限制铜合金应用的瓶颈。因此, 开发高强高导铜合金的关键之一, 是在提高铜合金力学性能的同时保持其良好的导电性能。制备高强高导铜合金的工艺主要有以下几种: 冷变形+时效处理、固溶+时效处理、快速凝固、机械合金化和复合强化^[1]。在保持铜合金高电导率的前提下对其进行强化往往具有一定的局限性, 强度提高有限。而复合强化以自生复合或人工复合的方式在铜基体中引入增强体, 能平衡铜合金的导电性能和强度, 在设计综合性能优异的铜基复合材料上具有较大的自由度。同时, 导电理论研究指出, 固溶在铜基体中的原子引起的铜原子点阵畸变

作者单位: 浙江同济科技职业学院, 浙江 杭州 311231

对电子的散射作用较第二相引起的散射作用要强得多^[2]。所以,复合强化能改善铜合金基体的高温及室温力学性能,同时保持合金的高电导率,成为开发高强高导铜合金的新方向。依照设计所需的性能,选择一种或多种增强体强化铜基体,可实现力学性能强化和电学性能保持的协同作用。

氧化物弥散强化铜基复合材料(ODSC),是在铜基体中引入热稳定性极高、呈弥散分布的氧化物第二相粒子,以阻碍位错运动和抑制再结晶^[3-4]。氧化物弥散强化铜基复合材料有着优良的综合力学性能,因其具有突出的室温和高温强度、同时又兼备良好的导电导热性而被广泛应用于大型微波管结构、导电材料、整流子、继电器、集成电路引线框架、转换开关、触头和点焊电极等方面^[4]。国内外研究的氧化物弥散强化铜基复合材料多为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 。规模化生产 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料的主要方法为内氧化法^[5]。内氧化法工艺生产 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料的工艺流程大致为金属熔化、 Cu/Al 合金雾化制取、合金粉末压制、内氧化烧结、热挤压、在不同温度下进行旋锻和拉拔等。

在纯铜中添加微量稀土元素不仅能提高材料的电导率,而且能够改善其综合力学性能^[6]。因稀土元素的原子半径要比铜的原子半径大36%~60%,铜晶粒新相中的缺陷被部分稀土元素嵌入和填充,部分稀土元素向晶界富集,均起到阻碍基体晶粒继续长大的作用,从而形成微晶,细化晶粒。稀土元素能够去杂除气和脱氧,在纯铜中添加稀土元素,既能提高纯铜的综合力学性能,还能增强合金材料的热稳定性,使其在高温和室温环境下具有优良的加工性能;同时稀土的净化作用使铜中杂质减少,晶格畸变减弱,从而部分抵消因添加第二相粒子导致晶界增多引起的电子散射,保持了原有的导电性能^[7]。此外,稀土元素还能增强复合材料的耐腐蚀能力。稀土氧化物 Y_2O_3 除可用于催化剂,特种陶瓷、特种玻璃和纤维材料的添加剂外,还用于制造压电材料、发光材料、耐火材料和磁性材料,在化工、原子能、石油、冶金、军工、航空航天等行业领域广泛应用。

本研究采用真空感应熔炼制备不同钇含量的 $\text{Cu}-\text{Y}$ 合金,采用工业氮气中的氧气作为内氧化介质,在真空中频感应炉中将 $\text{Cu}-\text{Y}$ 合金直接进行内氧化,制备出 Y_2O_3 弥散强化铜基复合材料,然后进行组织结构分析,并测试其力学性能和电学性能,

研究 Y_2O_3 对铜合金性能的影响,以期在稀土氧化物强化铜基复合材料的制备工艺、结构与性能关系上提供技术支撑。

实验材料与方法

制备 $\text{Cu}-\text{Y}$ 合金

本实验以纯度为99.99%的电解铜和稀土钇为原材料,铜中添加钇的质量分数为0.05%、0.10%、0.20%、0.40%。在ZGJL0.0-49.4型真空中频感应炉中进行熔炼,将电解铜放入坩埚后置于感应炉内,将感应炉预先加热至150℃左右并抽真空至 10^{-3} Pa,保温30 min。逐步提升加热温度熔炼电解铜,使电解铜处于熔融状态。将稀土钇颗粒加入熔融状态的铜内,并将感应炉加热至大约1260℃保温15 min使稀土钇熔融,待液面澄清后降温至浇注温度,保温带电浇注,得到 $\text{Cu}-\text{Y}$ 合金铸锭,以进行后续的内氧化实验和结构性能表征。

内氧化法制备 $\text{Cu}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 合金

本实验设计以工业氮气内的氧气作为内氧化介质,制备 $\text{Cu}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 合金,该生产工艺控制简单,可缩短合金制造周期,降低开发成本。将 $\text{Cu}-\text{Y}$ 合金板坯放入管式电阻炉中进行内氧化,感应炉持续通入工业氮气,工业氮气内的氧气作为内氧化介质,其氧分压 p_{O_2} 为 $10^{-9}\sim 10^{-16}$ Pa。根据热力学计算可实现不氧化铜基体,只氧化钇的原位反应,内氧化工艺完成后得到氧化钇弥散强化铜合金。内氧化温度会影响氧原子的扩散系数,温度过低会造成氧化不彻底,析出的 Y_2O_3 数量减少;温度过高会导致析出的 Y_2O_3 尺寸增大,弥散强化效果不好,因此结合铜的熔点综合考虑内氧化温度分别控制在800、850、900、950和1000℃,内氧化时间均为4 h,试样中钇质量分数分别为0.05%、0.10%、0.20%、0.40%。内氧化实验期间应确保工业氮气持续通入,避免空气进入提升炉内氧分压导致基体铜发生氧化。试样取出后缓慢冷却,然后将试样用砂纸磨光,以进行后续的结构观察分析。

结构与性能表征

对不同内氧化温度 and 不同成分的 $\text{Cu}-\text{Y}$ 和 $\text{Cu}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 合金分别进行电学、力学性能测试和组织观察。使用7501型涡流导电仪对试样导电率进行测

量。使用 HXS-1000AK 型数字显微硬度计测试样品的硬度, Cu-Y 和 Cu-Y₂O₃ 合金样品均预先经过打磨、抛光、清洗等程序, 以 50 N 测定载荷保压 10 s 对样品进行测试, 每个试样至少测试 7 个点位, 将测得结果的平均值作为合金试样的平均硬度。将截取的 Cu-Y 和 Cu-Y₂O₃ 薄板金相试样进行镶嵌、打磨、机械抛光后在 FeCl₃ 溶液中化学浸蚀, 使用光学显微镜观察内氧化组织。

实验结果与分析

Cu-Y 合金的显微组织与性能

用真空感应炉制备的不同钇的质量分数的 Cu-Y 合金显微组织如图 1 所示。Cu-Y 合金主要由 α -Cu 或 α -Cu 和少量共晶体组成, 增强体钇对铜及铜合金显微组织的影响主要包括细化晶粒, 增大等轴晶区域, 减少消除柱状晶区域 (见图 1)。关于钇细化铜及铜合金组织的作用机理主要存在 3 种观点^[8-10]:

(1) 形成新晶核, 抑制晶粒长大。钇在铜及其合金中能与一些元素反应形成高熔点化合物, 常以极微细颗粒悬浮于熔体之中, 成为弥散的结晶核心, 使晶粒变多, 变小。从凝固原理及热力学观点看, 由于钇大量聚集在固液界面前沿的液相中, 合金在凝固时成分过冷增大, 以树枝状方式凝固生长, 同时在分枝节点处产生的细晶、熔断, 增多了结晶核

心, 从而细化了晶粒。(2) 微晶化作用。由于钇的原子半径比铜的原子半径 (0.127 nm) 要大很多, 故钇原子很容易填补正在生长中的铜或铜合金晶粒新相的表面缺陷, 生成能阻碍晶粒继续生长的膜, 从而细化晶粒为微晶;(3) 合金化作用。钇在铜中的溶解度很小, 但钇与铜能生成多种金属间化合物。这些金属间化合物弥散分布于基体中, 达到细化晶粒的作用。

图 2 所示为不同钇添加量对铜合金导电性能和硬度的影响。Cu-Y 合金的电导率随钇添加量的增大呈现先增大后减小的趋势。当钇的质量分数小于 0.10% 时, Cu-Y 合金相比纯铜有更好的导电性能, 当钇质量分数为 0.05% 时, Cu-Y 合金的电导率可达到 58.99 MS/m, 随着钇的添加量进一步增大, Cu-Y 合金的电导率也随之减小。当稀土钇的质量分数不超过 0.40% 时, Cu-Y 合金的电导率高于纯铜导电率的 90% (52.20 MS/m)。分析这一现象的原因主要是当钇的质量分数不超过 0.10% 时, 由于稀土的净化作用使铜基体中的杂质减少, 晶格畸变减弱使得晶格散射和杂质散射几率降低, 抵消因添加第二相粒子导致晶界增多引起的电子散射, 导电性能得到改善。当钇质量分数超过 0.10% 时, 钇作为合金增强物成为杂质颗粒或固溶原子, 填充嵌入缺陷或向晶界富集, 钇的添加使得铜合金晶粒细化, 晶界增多引起的电子散射增强, 从而降低铜合金的导

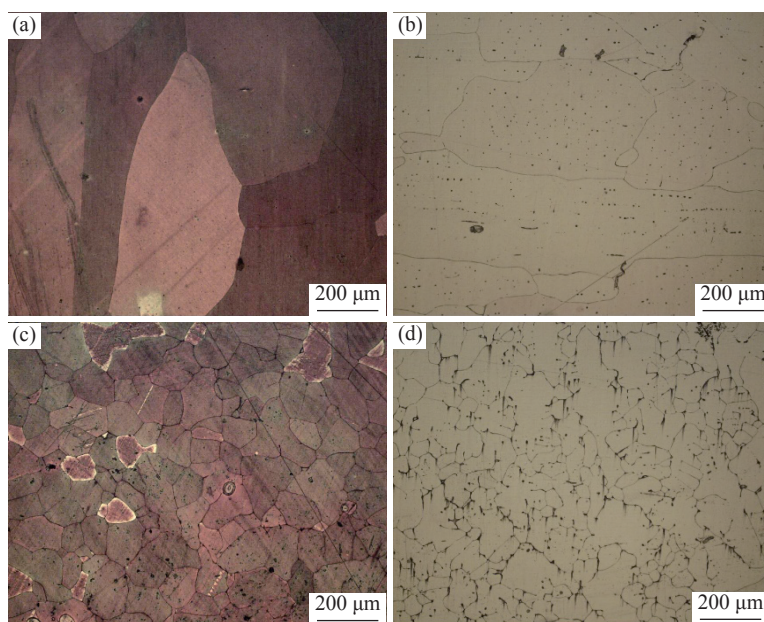


图 1 不同钇质量分数 Cu-Y 合金的显微组织: (a) 0.05%; (b) 0.10%; (c) 0.20%; (d) 0.40%

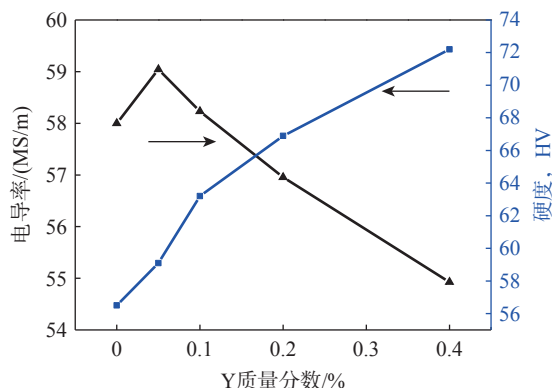


图2 不同Y质量分数Cu-Y合金的导电性能和硬度

电性能。由图2可知,铜合金的硬度随着钇添加量的增多而不断增大。由于钇在铜中的固溶度很小,一般不大于0.04%,且主要富集在晶界,所以固溶强化的影响很小。钇添加提高铜合金硬度的原理主要是细晶强化和第二相强化。钇元素向晶界富集,阻碍铜基体晶粒继续长大,铜晶粒细化,起到细晶强化的作用;同时,钇与铜会形成Cu/Y中间相,中间相较硬,对基体有强化作用。

Cu-Y₂O₃合金的显微组织与性能

对上述4种不同钇含量的Cu-Y合金在950℃下保温4h进行内氧化,内氧化处理后所得试样的金相组织如图3所示。Cu-Y₂O₃试样晶粒尺寸随Y₂O₃含量提高明显减小。与内氧化之前Cu-Y合金

的显微组织对比可以发现,内氧化后Cu-Y₂O₃合金的晶粒尺寸变小,且多为等轴晶。Cu-Y合金中的Y在内氧化过程中转变为了Y₂O₃,Y₂O₃具有较高的热力学稳定性,阻碍了合金的晶界扩散,抑制了晶粒在高温时的粗化,Y₂O₃含量越多抑制作用越明显。

对内氧化后的合金进行电导率和硬度测试。在电导率方面,由于钇质量分数为0.4%的Cu-Y合金内氧化后的电导率相较于钇质量分数为0.2%时变化更为明显,故对钇质量分数为0.4%的Cu-Y合金进行内氧化实验测试其电导率。将钇质量分数为0.40%的Cu-Y合金内氧化处理后,测试Cu-Y₂O₃复合材料的电导率为56.78 MS/m,比内氧化前相同质量分数的Cu-Y合金的电导率(54.07 MS/m)提高了5.0%。稀土钇元素的除杂和净化作用提高了铜合金的导电性,是Cu-Y₂O₃合金具有优良导电性能的一个重要因素。此外,Y₂O₃在铜基体上是弥散分布的,Cu-Y₂O₃合金的电传导仍然实现通过自由电子传输。第二相粒子导致晶界增多引起了电子散射,但Y₂O₃的析出减少了铜合金的晶格畸变所引起的电子散射,综合后Cu-Y₂O₃复合材料表现出更优异的导电性能。

在硬度方面,由表1中数据可知,在相同温度下进行内氧化处理,所得复合材料的硬度值随着Y₂O₃含量的增大而增大。合金弥散强化的程度与引入粒子的含量、尺寸、形状、间距、硬度、分布及

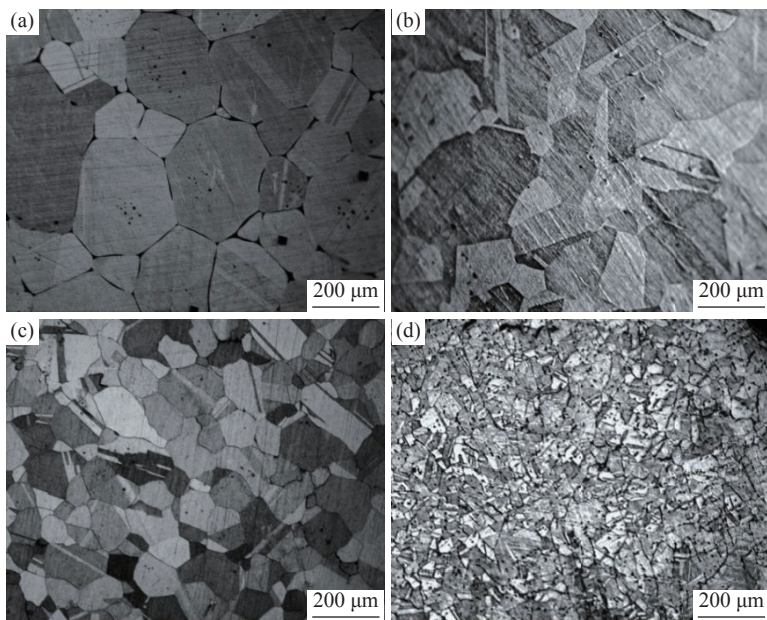


图3 不同Y质量分数Cu-Y₂O₃的显微组织:(a) 0.05%;(b) 0.10%;(c) 0.20%;(d) 0.40%

与基体的共格程度密切相关^[11-14]。其中弥散粒子的含量是最重要的一个因素。因铜基体和 Y_2O_3 颗粒的晶体结构不同,当合金发生塑性变形时, Y_2O_3 颗粒能够提高位错增殖速率,合金基体由于位错密度增加,位错运动时会在弥散分布的 Y_2O_3 颗粒周围产生位错塞积群、缠结网等阻碍,增大位错之间的作用力,阻碍位错的进一步运动,引起合金形变抗力增加,塑性变形的阻力增大,提高了 Cu- Y_2O_3 合金的硬度,且 Y_2O_3 弥散颗粒的含量越高,这种强化效果越明显。同时,对 Y 含量相同的 Cu-Y 合金在不同温度下进行内氧化,并测试所得试样硬度的变化。可以得出,内氧化温度在 800~900 °C 时,合金的硬度随内氧化温度的升高而增大;内氧化温度在 900~1000 °C 时,合金的硬度随内氧化温度的升高而减小。内氧化温度在 900 °C 以下时,Cu-Y 合金中的 Y 在 4 h 内不能完全被氧化,因此 Y_2O_3 颗粒所带来的弥散强化效果不大。随温度的升高,Y 被氧化的量增多,弥散强化效果增大,因此合金硬度有所增大。当内氧化温度在 900 °C 以上时,随温度的升高,合金的晶粒会长大,粗大的晶粒对合金的综合性能带来不利影响,特别是其力学性能,晶界数量减少导致合金的硬度降低。

表 1 Cu- Y_2O_3 合金在不同内氧化温度 and 不同质量分数下的硬度, HV

Y 质量分数/%	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C
0.05	55	58	73	68	62
0.10	59	62	84	73	67
0.20	66	68	89	77	69
0.40	69	72	91	83	80

结束语

(1) 采用熔炼方式合成 Cu-Y 合金,以工业氮气中的余氧作为内氧化介质,将 Cu-Y 合金在感应炉中进行内氧化,成功地制备 Y_2O_3 弥散强化铜基复合材料,该工艺具有操作简单、生产周期短、成本低等优点。

(2) Cu-Y 中稀土 Y 对铜及铜合金显微组织的影响主要体现为细化晶粒和第二相强化,随着钇添加量的增多,晶粒的细化效果也越明显,且形成较硬的 Cu-Y 中间相;钇添加量的增多导致铜合金晶粒细化,其电导率呈现先增大后减小的趋势,在钇添加量为 0.05% 时达到最高值 (58.99 MS/m),而

Cu-Y 合金的硬度随钇含量增多不断升高。

(3) Cu-Y 合金内氧化后的 Cu- Y_2O_3 合金随着钇含量的增多,晶粒尺寸不断减小;钇质量分数为 0.40% 的 Cu- Y_2O_3 合金的电导率比内氧化前提高了 5.0%,其值为 56.78 MS/m;在相同的内氧化温度下,氧化钇含量的增加导致 Cu- Y_2O_3 合金的硬度不断增大;随着内氧化温度的升高,相同组成成分的 Cu- Y_2O_3 合金的硬度先增大后减小,在 900 °C 时达到峰值。当钇质量分数为 0.40% 的 Cu-Y 合金在 900 °C 内氧化时,得到 Cu- Y_2O_3 合金硬度值最大,为 HV 91。

参考文献

- [1] 包雪鹏,徐品东,杨鹏波,等. 高强高导铜合金应用及研究进展. 机械研究与应用, 2024, 37(2): 178
- [2] Fuschillo N, Gimpl M L. Electrical conductivity and tensile strength of dispersion-strengthened copper. *J Appl Phys*, 1971, 42(13): 5513
- [3] Song K X, Liu P, Tian B H, et al. Stabilization of nano- Al_2O_3 /Cu composite after high temperature annealing treatment. *Mater Sci Forum*, 2005, 475/479(II): 993
- [4] 王伟阳,肖柱,雷前,等. 氧化物弥散强化铜合金的研究现状. 粉末冶金材料科学与工程, 2021, 26(6): 492
- [5] 李美霞,冯亚鹏,谢娟. 内氧化法制备 Al_2O_3 颗粒弥散强化 Cu 合金的组织性能分析与理论校核. 粉末冶金工业, 2019, 29(2): 24
- [6] 姜佳鑫,温永清. 稀土在铜及铜合金中的作用及应用. 稀土信息, 2021(5): 12
- [7] 付大军,赵越超. 稀土元素 Ce 对纯铜导电性及力学性能的影响. 铸造技术, 2004, 25(3): 198
- [8] 谈荣生,蒋建清,孙连超. 稀土锡黄铜的耐蚀性能及腐蚀机理研究. 中国稀土学报, 1995(S1): 457
- [9] Dion J L, Couture A, Edwards J O. Deoxidation of copper for high-conductivity castings. *Int Cast Met J*, 1979, 4(2): 7
- [10] 朱锐,张峻魁,石锋,等. 稀土元素在铜中的作用机理研究进展. 材料热处理学报, 2022, 43(7): 1
- [11] 刘国明,张萌,付绍云. 微量稀土 La 和 Y 在铜中的分布及对电导性的影响. 南昌大学学报(理科版), 2005(1): 50
- [12] 毛向阳,方峰,谈荣生,等. 稀土对铜及铜合金组织和性能影响的研究进展. 稀土, 2008(3): 75
- [13] 马壮,张连勇,赵越超. 稀土元素在纯铜中的分布及对铸态组织的影响. 有色金属(冶炼部分), 2002(6): 41
- [14] 党乐,张俊双,佟敏,等. Cr、Ag 和稀土元素对铜合金性能的影响. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(11): 1523

作者简介: 田径 (1990—), 男, 浙江省金华市人, 硕士, 助理研究员。2016 年毕业于华南理工大学材料加工工程专业, 主要研究方向: 储能材料。通信地址: 杭州市萧山区耕文路 418 号浙江同济科技职业学院; E-mail: nishizhen15miao@163.com。