复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第30卷 第5期 10月 2013年
Vol. 30 No. 5 October 2013

文章编号：1000-3851(2013)05-0119-06

ZrO_2/Cu 复合材料内氧化制备工艺

徐玉松*，胡 陈，刘 颖
（江苏科技大学 材料科学与工程学院，镇江 212003）

摘 要： 采用非真空熔炼和高压水雾化法制得 Cu－0.6%Zr(质量分数)合金粉末，经粒径分选后进行低温氧化、N_2＋5%H_2(体积分数)混合气体还原和真空等离子放电烧结(SPS)成型，制备得到 ZrO_2/Cu 原位增强复合材料。结果表明：对合金粉末低温氧化处理时，温度过低，氧化速度慢，温度过高，易发生过氧化和粉末结块现象，最佳氧化参数为 230 ℃×1 h；N_2＋5%H_2 气体流量控制在 200 mL/min 条件下，通过烧氢实验确定最佳还原参数为 250 ℃×1 h；在 30 MPa 压力条件下，经 850 ℃×2 h 真空放电等离子烧结(SPS)，ZrO_2/Cu 试样的导电率＞83% IACS(international annealed copper standard)，硬度＞HB 75，软化温度为 900 ℃。

关键词： 复合材料；铜基；ZrO_2 增强；内氧化；真空 SPS 成型

中图分类号： TB331 **文献标志码：** A

Preparation of ZrO_2/Cu composite by internal-oxidation

XU Yusong*, HU Chen, LIU Ying
(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: Cu－0.6%Zr (mass fraction) alloy powders were prepared by using high-pressure water atomization with non-vacuum melting, and ZrO_2/Cu in-situ reinforced composite was prepared after particle size separation, following by low-temperature oxidation, N_2＋5%H_2 (volume fraction) mixture reduction and vacuum spark plasma sintering(SPS) forming. The results show that lower temperature leads to lower oxidation rate, while higher temperature leads to over oxidation and agglomeration, and the ideal oxidation parameter is 230 ℃×1 h; In N_2＋5% H_2 gas flow of 200 mL/min, the best reduction parameter is 250 ℃×1 h which is measured by hydrogen-annealed experiment; Under the condition of 30 MPa, 850 ℃×2 h vacuum SPS, the typical performance of the ZrO_2/Cu sample has been obtained that the conductivity is higher than 83% IACS(international annealed copper standard), the hardness is higher than HB 75 and the softening temperature is 900 ℃.

Keywords: composites; copper matrix; ZrO_2 reinforced; internal oxidation; vacuum SPS forming

目前铜基复合材料的研究和应用主要集中在氧化物弥散强化铜(oxide dispersion strengthened copper，简称 ODSC)，其中以 Al_2O_3/Cu 复合材料为主要代表。该类材料的制备方法主要有内氧化法、机械合金化法等，其中内氧化法制备的复合材料综合性能十分优越[1]。早在 1973 年，美国的 SCM 公司就已经推出了 Glidcop 系列的 Al_2O_3 弥散强化铜基复合材料产品，而国内对该类材料的研究较晚[2-4]。Al_2O_3/Cu 复合材料是目前应用最为成熟及广泛的一类产品，因 Al_2O_3 化学性质取向的不确定性，导致复合材料在制备过程中残留 $CuAlO_2$ 或 $CuAl_2O_4$ 等盐类物质，一方面影响了 Al_2O_3 与基体的结合强度[5]，另一方面，偏铝酸盐在高温下易分解[6]，从而影响该材料在电真空管等器件中的安全使用。

为弥补 Al_2O_3/Cu 复合材料存在的不足，本文作者尝试用金属活性极高的 Zr 替代 Al 制备弥散强化铜基复合材料。Zr 氧化后生成 ZrO_2，属碱性氧化物，不易与铜生成盐类化合物，且各项性能优异[7]。但金属 Zr 在液态铜中的溶解度较低，且高温下极易氧化，所以 Cu－Zr 合金粉末的制备难度要远高于 Cu－Al 合金粉末。本文中采用非真空熔

收到初稿日期： 2012-10-31；**收到修改稿日期：** 2013-02-27；**网络出版时间：** 2013-03-28 15：35：21
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130328.1535.004.html
通讯作者： 徐玉松，教授，硕导，主要从事有色金属及特种铸造工艺研究 E-mail：xys7251@163.com

炼和水雾化法制备 Cu－Zr 合金粉末(Zr 含量设计在标准代号 C15715～C15760 之间)，对合金粉末的内氧化处理、放电等离子烧结(SPS)成型等工艺进行了系列试验研究，通过分析制备试样的组织与性能，确定了 ZrO_2/Cu 复合材料内氧化制备工艺参数。

1　实验方法

1.1　ZrO_2/Cu 的制备

以高纯电解铜、铜锆中间合金(锆含量为 8%)为原料，为防止合金污染影响其导电性能，熔炼过程中禁用 Cu－P、Cu－Mg 等中间合金脱氧，在以石墨为炉衬的中频感应炉内熔化电解铜，采用含 5% $Na_2B_4O_7$(体积分数)的石墨粉作熔炼覆盖剂，保持铜液与大气隔离，在电解铜充分熔化后将炉温提升至 1350 ℃，扒去炉渣及覆盖剂迅速将铜液倒入含有铜锆中间合金的浇包中，用氩气保护铜液表面、少许搅拌，静置 3 min 后在 1250 ℃温度条件下进行水雾化制粉，然后收集粉末、真空干燥、筛分、装袋密封，粉末形貌如图 1 所示。

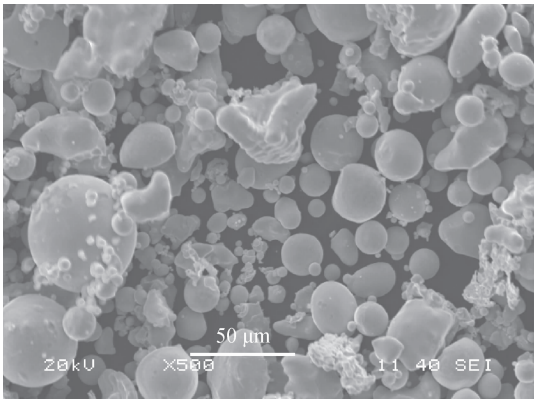

图 1　Cu－Zr 合金粉末 SEM 照片

Fig. 1　SEM image of Cu－Zr alloy powder

称取一定量合金粉末置于陶瓷方舟中，在普通电阻炉中进行低温氧化处理，使合金中的 Zr 元素氧化，然后将氧化后的粉末在自制 H_2 管式还原炉中进行还原处理，其原理见图 2，由于 ZrO_2 在 H_2 中能够稳定存在[8]，此过程主要是还原被氧化的 Cu。烧结过程采用石墨模具，真空 SPS 成型，制得试样尺寸为 Φ1.5 cm×0.5 cm 的 ZrO_2/Cu 圆柱状块体；在自制真空管式炉中进行热处理。

1.2　测试与分析

使用 Icap6300 型等离子体光谱仪测定合金粉末的化学成分。对合金粉末的热重分析使用 METTLER 的 TG/DSC，具体参数：N_2+O_2 混合气体，从室温升至 600 ℃，升温速率为 10 ℃/min。称取 12 组 10 g 合金粉末分别在 180 ℃、230 ℃、280 ℃、400 ℃条件下进行氧化增重测试(每 3 个 1 组求平均值)。取 3 组氧化粉末在自制管式还原炉中于 200 ℃、250 ℃、300 ℃条件下还原 1 h，还原气体为 $N_2+5\%H_2$ 混合气体，流量控制在 200 mL/min 保持不变。在 250 ℃条件下，分别以 15 min、30 min、45 min、1 h 时间对氧化后的粉末进行还原，将还原所得的粉末统一采用 900 ℃×4 h、30 MPa 的真空 SPS 成型，对成型后的试样在 920 ℃下进行烧氢试验。

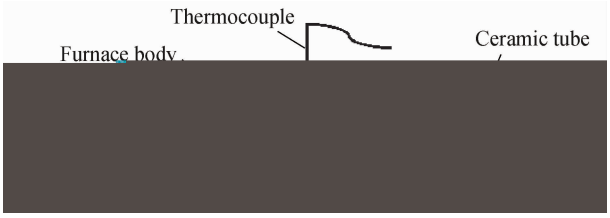

图 2　自制管式还原炉

Fig. 2　Home-made reduction tube furnace

物相分析使用岛津 XRD－6000 型 X 射线衍射仪，并用 Jade 5.0 进行拟合分析。形貌分析使用 JSM－7001F 型热场发射扫描电子显微镜。

成型后试样抛光，使用长方 CMM－30 型光学显微镜进行金相分析；使用 FQR7501 型涡流导电仪进行导电率测试；使用 XHB－3000 型布氏硬度计测试硬度，压头选用 Φ5，负荷为 750 kg，保压 30 s，每次 3 组求平均值；采用静水称重法测量相对密度。

2　结果与讨论

2.1　Cu－Zr 粉末成分

表 1 为采用等离子体光谱仪测定的 Cu－Zr 合金粉末化学成分。图 3 为 Cu－0.6%Zr 合金粉末试样的 XRD 分析结果，可见，Cu－0.6%Zr 合金粉末组织为 α-Cu 相，其中没有显现铜锆化合物相，这是由于 Zr 元素在该合金中的体积分数较低，局限于 X 射线衍射仪的精度，不能准确显示其衍射峰；但通过对图中衍射峰分析，Cu－0.6%Zr 合金晶格常数为 0.36167 nm，比纯 Cu(0.36150 nm)的晶格常数略大，说明存在 Cu－Zr 合金的固溶相。

表 1　Cu－Zr 合金粉末化学成分

Table 1　Chemical component of Cu－Zr alloy power

Element	Cu	Zr	Pb	Else
Mass fraction/%	99.35	0.60	0.0002	0.01

图 3　Cu－0.6%Zr 合金粉末试样的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD pattern of Cu－0.6%Zr alloy powder

2.2　氧化温度及时间对 Cu－Zr 粉末的影响

图 4 为 Cu－0.6%Zr 合金粉末的热重分析结果。可知，合金粉末在 200 ℃以下温度范围内表现出稍许的抗氧化性，当加热温度高于 200 ℃后开始明显增重，随着温度的升高，氧化速率同步增加。

图 4　Cu－0.6%Zr 合金粉末热重曲线

Fig. 4　Thermal gravimetric curve of Cu－0.6%Zr alloy powder

图 5 为不同氧化温度下 Cu－0.6%Zr 合金粉末随时间的增重关系。由计算求得 10 g Cu－0.6%Zr 合金粉末中的 Zr 全部氧化至少需 0.0210 g 氧，在 180 ℃条件下，氧化反应进行较慢，增重不明显，氧化过程所需时间较长；在 230 ℃条件下，氧化增

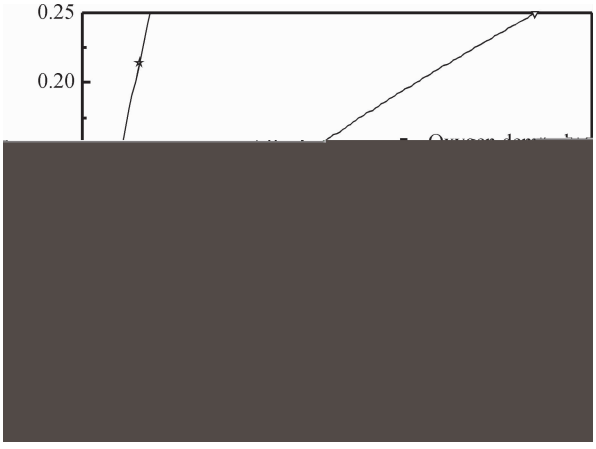

图 5　不同氧化温度下 Cu－0.6%Zr 合金粉末增重与时间的关系

Fig. 5　Relationship between mass increment and oxidation time of Cu－0.6% Zr alloy powder at different oxidation temperature

重至 0.0210 g 需 1 h 左右；280 ℃条件下氧化比较迅速，在实际操作中较难控制反应时间，且合金粉末有少量烧结现象存在；故本文中将氧化参数设为 230 ℃×1 h。

氧化过程中所发生的化学反应：

$$2Cu+1/2O_2=Cu_2O \quad (1)$$

$$Cu+1/2O_2=CuO \quad (2)$$

$$Zr+O_2=ZrO_2 \quad (3)$$

2.3　还原温度及时间对 Cu－Zr 粉末的影响

实验通过目测粉末颜色变化发现：200 ℃条件下 Cu－0.6% Zr 粉末基本未被还原，250 ℃开始粉末由褐黑色转变成淡红色，300 ℃条件下粉末有少量结块现象，因此，250 ℃是较理想的还原温度。图 6 为 ZrO_2/Cu 试样烧氢鼓胀试验结果，根据烧氢后试样的鼓泡情况可见，随着还原时间的增加，材料鼓泡越少，在 1 h 还原处理后，试样基本上没有鼓泡出现，说明粉末经过 1 h 的还原，内部已无多余氧存在；故本文中将还原参数确定为 250 ℃×1 h。

还原过程中发生的化学反应：

$$Cu_2O+H_2=2Cu+H_2O \quad (4)$$

$$CuO+H_2=Cu+H_2O \quad (5)$$

2.4　烧结参数对 ZrO_2/Cu 性能的影响

图 7 为烧结温度 900 ℃，保温时间 1 h 时，压力对 ZrO_2/Cu 试样致密度的影响，可以看到烧结压力为 30 MPa 可满足技术要求。

图 8 为烧结压力 30 MPa，烧结温度 900 ℃时，不同保温时间对 ZrO_2/Cu 试样导电率和硬度的影

图 6　不同还原时间下经真空等离子放电烧结(SPS)成型后的烧氢 ZrO_2/Cu 试样

Fig. 6　Hydrogen-annealed ZrO_2/Cu samples after forging by vacuum spark plasma sintering (SPS) with different reduction time

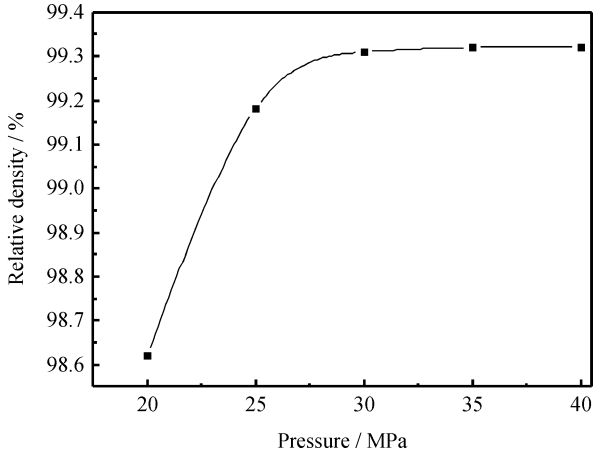

图 7　烧结压力对 ZrO_2/Cu 致密度的影响

Fig. 7　Effect of sintering pressure on the density of ZrO_2/Cu

响。可以看出，随着保温时间的增大，导电率和硬度逐渐增大，但过长的保温时间并不会明显提高材料的性能。这是因为保温时间只能在一定范围内提高材料的烧结致密度，过长的保温时间并不能明显提高材料性能，所以确定保温时间在 2 h 为最佳烧结时间。

图 9 为烧结压力 30 MPa，烧结时间为 2 h 时，不

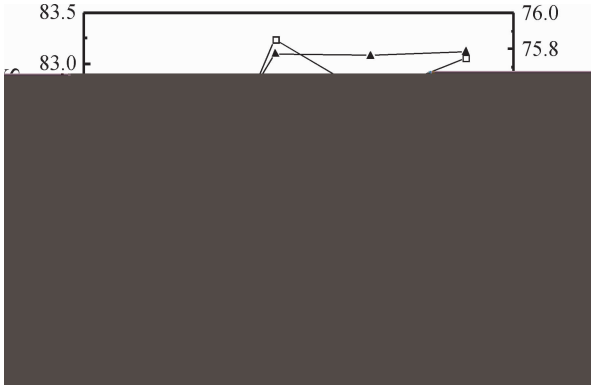

图 8　烧结时间对 ZrO_2/Cu 导电率和硬度的影响

Fig. 8　Effect of sintering time on the conductivity and hardnessof ZrO_2/Cu(IACS: International annealed copper standard)

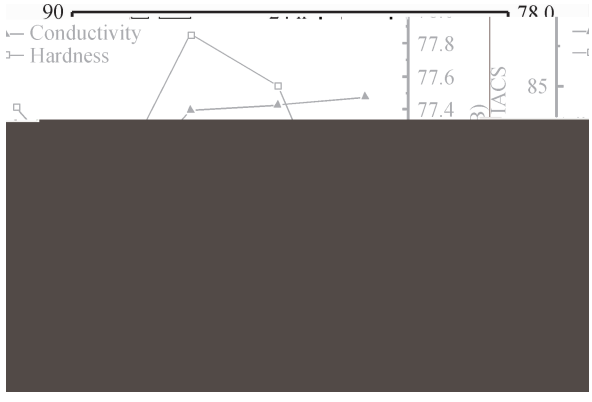

图 9　烧结温度对 ZrO_2/Cu 导电率和硬度的影响

Fig. 9　Effect of sintering temperature on the conductivity and hardness of ZrO_2/Cu

同烧结温度对 ZrO_2/Cu 试样导电率和硬度的影响。可见，随着烧结温度的增大，材料烧结越充分，材料越致密，导电率逐渐增大，但限于材料本身的物理性能，性能提高有限；材料的硬度随着烧结温度的增大呈现一定的波动，但总体呈下降趋势，这是因为过高的烧结温度会促使晶粒的进一步长大，虽然致密度提高，但硬度还是出现了下降。根据试样的综合性能要求，本文中将最佳烧结温度定为 850 ℃。综合图 8、图 9 可以得出，在压力为 30 MPa、850 ℃×2 h 的烧结条件下，ZrO_2/Cu 试样的导电率>83%、硬度>HB 75，具有较佳的综合性能匹配。

2.5　内氧化前后 ZrO_2/Cu 的性能对比

在优化的烧结参数下分别对合金粉末和氧化处理后的粉末进行真空 SPS 成型制样，并依此进行 50%冷变形，920 ℃×1 h 退火。ZrO_2/Cu 试样内氧化前后导电率和硬度如图10所示。可见，经过

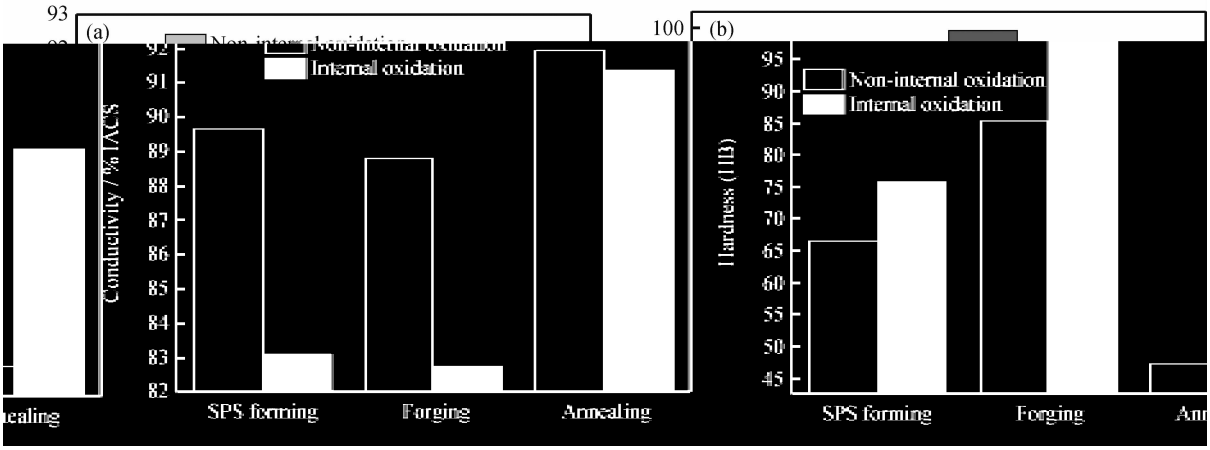

图 10　不同条件下内氧化与未内氧化处理 ZrO_2/Cu 试样的导电率和硬度对比

Fig. 10　Contrast of conductivity and hardness of the ZrO_2/Cu samples before and after internal oxidation under different conditions

内氧化处理的试样导电率较未经过内氧化处理的低，但硬度比后者的高，特别是经过退火后，其硬度比后者高出很多，说明经过内氧化处理的试样软化温度明显提高。

2.6　ZrO_2/Cu 显微组织

图 11 是合金粉末经 SPS 烧结后 ZrO_2/Cu 试样显微组织金相图片。从图 11(a)和 11(b)可明显看出，真空 SPS烧结试样基体中的颗粒轮廓，晶粒集中在颗粒

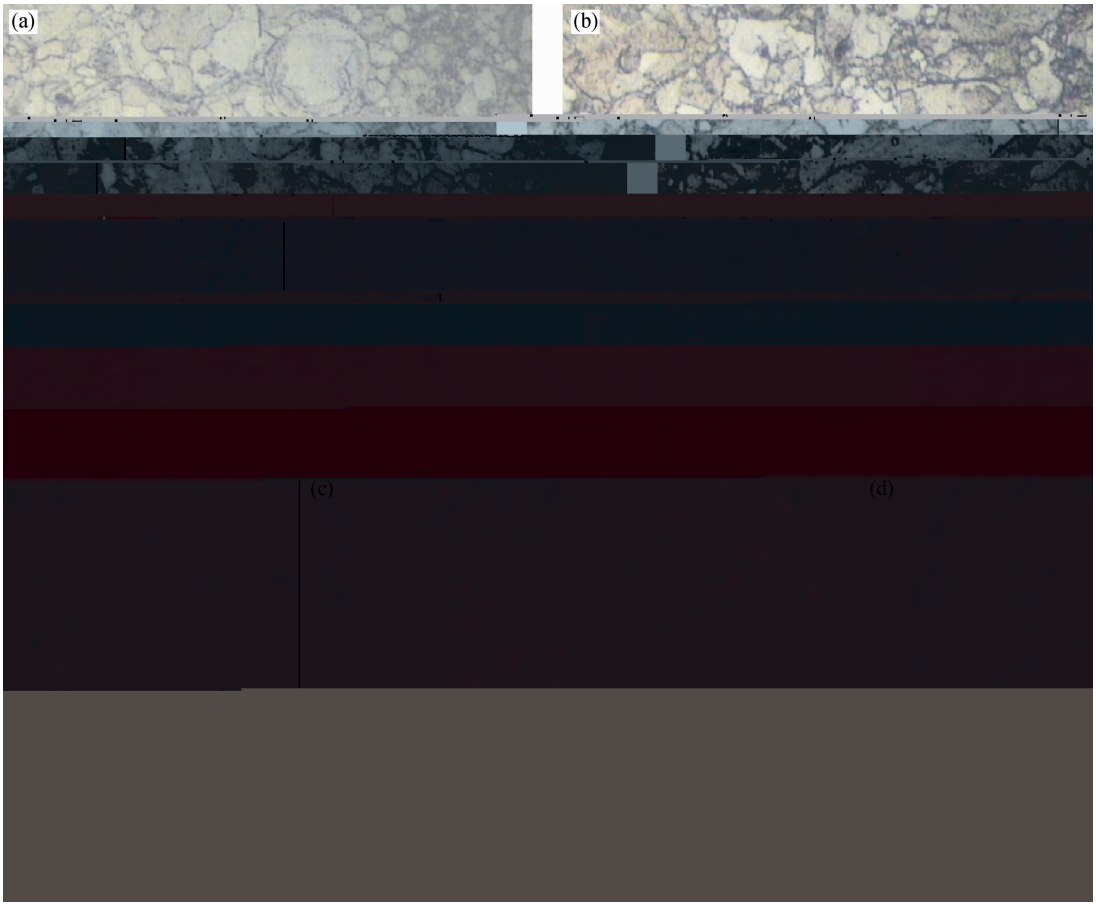

图 11　不同条件下 ZrO_2/Cu 试样的显微组织((a)、(b)内氧化前后烧结试样组织，(c)、(d)对应前两者经过 50%冷变形和 920 ℃×1 h 退火后的试样组织)

Fig. 11　Microstructure of ZrO_2/Cu samples under different conditions ((a) and (b) microstructures of sintering samples followed by non-internal oxidation and internal oxidation, (c) and (d) microstructures of corresponding to the first two after 50% cold deformation and 920 ℃×1 h annealing)

内部；由于是高压水雾化制得的合金粉末，该过程属于快速冷却过程，所得颗粒大多由细小晶粒组成，但是在真空 SPS 成型过程中会出现一部分再结晶现象，再结晶主要在颗粒内部进行，这导致其内部晶粒大小相差较大，其中图 11(a)较图 11(b)更明显。两者经过 920 ℃×1 h 退火后，未经内氧化处理的晶粒明显比经过内氧化处理的晶粒大，这可以用氧化物增强弥散强化机制来解释：铜基体内部的 Zr 经过内氧化处理后生成 ZrO_2，由于 ZrO_2 硬度高，高温稳定性好，在基体中大大提高了 Cu 的再结晶温度。另外还可看出，退火后晶粒明显增大，因此材料的导电率有明显的提高，这与图 10 中出现的结果相吻合。

3　结　论

(1) 采用非真空熔炼、高压水雾化法制得 Cu－0.6%Zr 合金粉末，对合金粉末进行低温氧化处理时，温度过低氧化速度慢，温度过高易发生过氧化和粉末结块现象，最佳氧化参数为 230 ℃×1 h；还原气体流量为 200 mL/min 条件下，250 ℃×1 h 为最佳还原参数。

(2) 对内氧化处理后的 Cu－0.6%Zn 粉末在优化的烧结参数 30 MPa、850 ℃×2 h 下，真空等离子放电(SPS)成型后所得 ZrO_2/Cu 试样相对导电率大于 83% IACS (international annealed copper standard)，硬度大于 HB 75，软化温度达到 900 ℃。

(3) 将原始合金粉末在同样条件下真空 SPS 成型、冷变形及 920 ℃×1 h 退火处理，对比发现：经过内氧化处理 ZrO_2/Cu 试样的相对导电率较原始的试样低，但硬度较后者增大，尤其在退火后，前者提升明显，这说明经内氧化 ZrO_2/Cu 软化温度明显高于未经内氧化的试样；通过对材料组织研究分析发现，经内氧化 ZrO_2/Cu 晶粒明显小于未经内氧化的试样；另外，通过烧氢实验可以看出，ZrO_2/Cu 复合材料在高温 H_2 还原气氛中具有优异的稳定性。

参考文献：

[1] 国秀花，宋克兴，郜建新，林阳明，李红霞. 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)：41-46.
Guo Xiuhua, Song Kexing, Hao Jianxin, Lin Yangming, Li Hongxia. Progress of Al_2O_3 dispersion strengthened copper composite [J]. Development and Application of Materials, 2006, 21(4): 41-46.

[2] 申玉田，吴人洁. 高强度高电导率 Cu－Al_2O_3 复合材料的制备 [J]. 金属学报，1999，35(8)：888-892.
Shen Yutian, Wu Renjie. Fabrication of Cu－Al_2O_3 composite with high strength and high electric conductivity [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(8): 888-892.

[3] 李玉桐，董治中，齐增生. Cu－$A1_2O_3$ 复合材料的制造工艺对组织，性能的影响 [J]. 复合材料学报，1996，13(2)：42-46.
Li Yutong, Dong Zhizhong, Qi Zengsheng. Influence of process on microstructure and properties of Cu－Al_2O_3 composite material [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1996, 13(2): 42-46.

[4] 梁淑华，范志康，时惠英，魏　兵. 超细 Al_2O_3 颗粒增强铜基复合材料 [J]. 复合材料学报，1998，15(3)：44-48.
Liang Shuhua, Fan Zhikang, Shi huiying, Wei Bing. Ultrafine Al_2O_3 particles reinforced copper matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1998, 15(3): 44-48.

[5] Seager C W, Kokini K, Trumble K, Krane M J M. The influence of $CuAlO_2$ on the strength of eutectically bonded Cu/Al_2O_3 interfaces [J]. Scripta Materialia, 2002, 46(5): 395-400.

[6] 徐玉松，孙建科. Al_2O_{3P} 弥散强化铜基复合材料研究[C]//2000 年中国材料研讨会论文集. 北京：冶金工业出版社，2000：628-633.
Xu Yusong, Sun Jianke. Research on Al_2O_{3P} dispersion strengthened copper based composite material[C]//Chinese Journal of Materials Research. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 628-633.

[7] 尹衍生，李　嘉. 氧化锆陶瓷及其复合材料[M]. 北京：化学工业出版社，2003：1.
Yin Yansheng, Li Jia. Zirconia ceramics and its composites [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 1.

[8] 尾　崎，田丸谦二，田部浩三，等. 催化剂手册[M]. 北京：化学工业出版社，1982：339.
Ozaki S, Tamaru K, Tanabe K, et al. Handbook of catalysts [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982: 339.