

Si₃N₄ 原位增强 Cu 基复合材料的制备

徐玉松*, 李鹏, 靳翠平

(江苏科技大学 材料科学与工程学院, 镇江 212003)

摘 要: 采用感应炉熔炼及水雾化工艺制得了 Cu-Si 合金粉末, 经 N₂、H₂ 混合气体选择氮化和真空放电等离子烧结 (SPS) 成型, 制备得到了 Si₃N₄ 原位增强 Cu 基复合材料 (Si₃N₄/Cu), 利用萃取法研究了选择性氮化产物及其晶体结构。结果表明: 复合粉末中 N 含量随氮化温度的升高和氮化时间的延长而增大。在 1 000 °C 下氮化, 持续时间大于 60 h 时, 粉末中的 N 含量明显提高; Cu 的衍射峰出现整体向大角度方向的明显偏移, 同时晶格常数变小, 表明 Si 从 Cu 基体中脱溶, 与 N 反应生成 Si₃N₄; Si₃N₄/Cu 复合材料的增强体以 β-Si₃N₄ 为主; 随着氮化温度的升高和氮化时间的延长, Si₃N₄/Cu 复合材料的电导率和硬度逐步提高。

关键词: 复合材料; Cu 基; 原位增强; Si₃N₄; 制备

中图分类号: TB331

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2015)02-0458-07

Cu 基复合材料强度高、导电性和导热性与纯铜相近, 具有良好的抗电弧浸蚀和抗磨损能力, 是一种具有广阔应用前景的新材料, 由于其在力学性能、摩擦磨损性能等方面都有不同程度的改善, 从而成为金属基功能复合材料研究的热点之一。随着航空航天、机械及电子工业的发展, 对这类具有高导电、高导热和高强度特性的复合材料的需求越来越迫切^[1-3]。

目前 Cu 基复合材料所采用的增强体主要为氧化物、碳化物及硼化物等陶瓷颗粒, 如 Al₂O₃、SiC^[4]、Cr₂O₃^[5]、TiB₂^[6]、SiO₂、AlN^[7]、TiN^[8]等, 而对其他种类陶瓷颗粒增强体的研究和应用较少。氮化物陶瓷颗粒 Si₃N₄ 作为新型陶瓷材料, 其特点是机械强度高, 硬度接近于刚玉, 有自润滑性, 耐磨。采用氮化硅颗粒对 Cu 进行增强, 可以有效改善 Cu 的机械强度尤其是高温强度, 从而提高复合材料的使用温度, 同时不会显著降低其导热性和导电性能。而且, Si₃N₄ 的加入显著降低了复合材料的密度, 因而可以减少在实际应用过程中的元器件质量, 有利于节约资源, 近年来引起了人们的广泛关注。

在复合材料的制备方法中, 原位生成法可以有效地改善复相材料中显微结构的不均匀性, 改善第

2 相与基体的物理化学相容性, 提高材料的热稳定性, 是目前最活跃的研究领域^[9]。本文借鉴原位渗氮方法制备 TiN/Cu 复合材料的工艺原理^[10], 采用 Cu-Si 合金选择性氮化的工艺制备 Si₃N₄/Cu 复合材料, 并对其性能进行研究, 以期发现 Cu-Si 选择性氮化过程的规律, 旨在拓展氮化硅类陶瓷颗粒增强体在 Cu 基复合材料中的应用。

1 实验材料及方法

1.1 原料制备

采用的原料为电解纯铜片 (纯度 > 99.95%) 和金属硅, 称取一定质量的纯铜片和金属硅使得 Si₃N₄ 的含量为 5 vol%。使用专业水雾化制粉设备, 首先将纯铜片、金属硅和覆盖剂在中频感应炉中加热到 1 150~1 200 °C 进行熔炼 (Ar 作为保护气), 采用含 5 vol% Na₂B₄O₇ 的石墨粉作熔炼覆盖剂, 然后迅速将 Cu 液倾入预热过的漏包中, 让金属液流通过环孔式喷嘴进行水雾化。雾化所得粉末直接收集到盛有水的雾化筒中, 经过脱水器脱水后再进行真空干燥, 筛分后加入干燥剂封装保存。最后选择粒度为 100 目的合金粉末进行研究。Cu-Si 合金粉末化学成分如表 1 所示, Cu-Si 合金粉末 SEM 照片如图 1 所示^[11]。

收稿日期: 2014-01-02; **录用日期:** 2014-04-03; **网络出版时间:** 2014-04-18 09:33

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140418.001.html

通讯作者: 徐玉松, 教授, 硕士生导师, 研究方向为金属基复合材料及特种铸造工艺。 E-mail: xys7251@163.com

引用格式: 徐玉松, 李鹏, 靳翠平. Si₃N₄ 原位增强 Cu 基复合材料的制备[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 458-464. Xu Y S, Li P, Jin C P. Preparation of Si₃N₄ in-situ reinforced Cu matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 32(2): 458-464.

表 1 Cu-Si 合金粉末化学成分

Table 1 Chemical composition of Cu-Si alloy powder

Element	Cu	Si	Zn	Fe	Else
Content	98.48	1.35	0.078	0.016	0.076

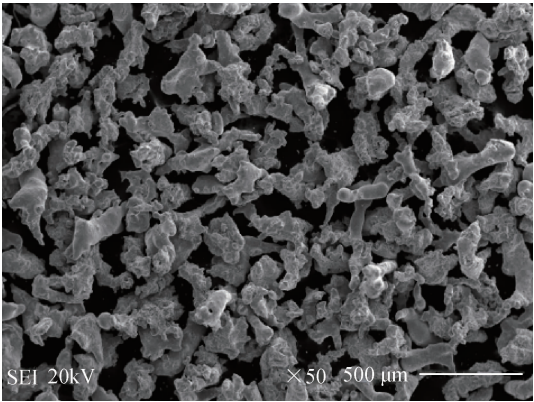


图 1 Cu-Si 合金粉末 SEM 照片^[11]

Fig. 1 SEM photograph of Cu-Si alloy powder^[11]

1.2 实验方法

首先测定 Cu-Si 合金粉末的化学成分, 再对合金粉末进行 TG 热重分析, 参数为: N₂ 气体流速 200 mL · min⁻¹, 从室温升至 1 100 °C, 升温速率 20 °C · min⁻¹. Cu-Si 合金粉末的选择性氮化采用自制管式炉, 如图 2 所示. 氮化采用 95vol% N₂ + 5vol% H₂ 混合气体. 氮化过程如下: 称取一定量的粉末, 平铺在陶瓷方舟内, 放置于反应炉膛中, 炉膛两端用橡胶塞塞紧, 然后打开气体开关, 流量保持为 200 mL · min⁻¹, 吹扫 1 h 以将空气排尽; 吹扫完毕之后以 15 °C · min⁻¹ 的升温速率从室温加热到 500 °C, 还原 1 h 以去除多余的氧; 还原之后再以 7 °C · min⁻¹ 的升温速率继续升温到氮化温度为 800 ~ 1 000 °C, 气体流量保持在 200 mL · min⁻¹, 按实验设定好的氮化时间进行氮化; 氮化完成后试样随炉冷却至室温, 在降温过程中, 气体流量保持不变; 冷却到室温之后, 取出试样. 所得粉末在 800 °C、烧结时间 1 h、45 MPa 压力条件下经真空放电等离子烧结 (SPS) 成型, 烧结后得到尺寸为 ∅15 mm × 10 mm 的圆柱状烧结试样^[11].

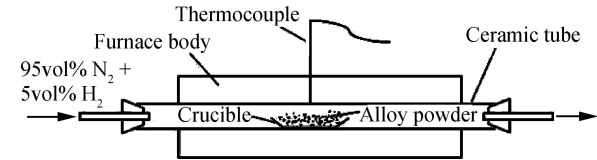


图 2 自制管式炉

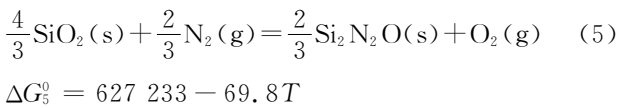
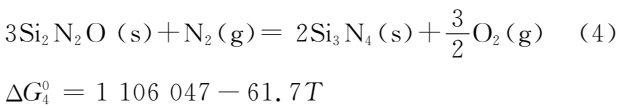
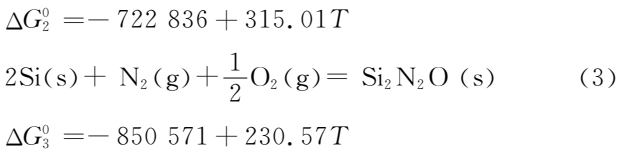
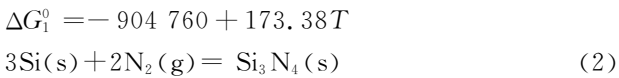
Fig. 2 Home-made tube furnace

采用德国斯派克分析仪器公司的 SPECTRO-MAXx 型直读光谱仪进行成分分析; 采用瑞士 METTLER TOLEDO 的 TG/DSC1 热重分析仪进行热重分析; 采用日本岛津公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪测定物相组成; 采用日本 JEOL 公司的 JSM-6510LA 型扫描电子显微镜观察表面形貌; 采用美国 LECO 公司的 TCH600 型 ONH 联合分析仪测定氮化后粉末的 N 含量; 采用厦门市第二电子仪器厂的 FQR-7501 型涡流导电仪测试成型试样电导率; 采用上海精密仪器仪表有限公司的 HV-30Z/LCD 型维氏硬度计测试硬度, 负荷 53.9 N, 保压 15 s, 多次测量求平均值.

2 结果与讨论

2.1 N-Si-O 体系的热力学分析

在氮化过程中, 在微量 O 存在的情况下, N-Si-O 体系^[12-13]中有实际意义的凝聚相是 Si、Si₃N₄、Si₂N₂O 与 SiO₂. 在高温, 有 N₂ 存在的条件下, 体系中可能发生的反应及 ΔG⁰ (温度为 T 时标准压强下的吉布斯自由能) 与 T 的关系为



根据吉布斯自由焓的变化:

ΔG = ΔG⁰ + 2.303RTlg Q_P (6)

式中: R 为气体常数; Q_P 为分压熵. 令 ΔG = 0, 则有
lg Q_P = -ΔG⁰ / (2.303RT) (7)

反应 (1) 的分压熵为

Q_P = (P_{O₂} / P⁰)⁻¹ (8)

式中: P_{O₂} 为 O₂ 气体压力; P⁰ 为标态压力, 若 P⁰ = 101.325 kPa, 则有

lg(P_{O₂} / P⁰) = -47 253T + 9.05 (9)

同理, 推导出 lg(P/P⁰)-T 的关系, 计算出

950 ℃ (1 223 K) 下 $\lg(P/P^0)$ 的值, 如表 2 所示。表中: P_{N_2} 为 N_2 气体压力。

表 2 Si-N-O 系气体分压公式和 950 ℃ 下 $\lg(P/P^0)$ 的值
Table 2 Gas partial pressure equation in Si-N-O system and value of $\lg(P/P^0)$ at 950 ℃

$\lg(P/P^0)-T$	$\lg(P/P^0)$
$\lg(P_{O_2}/P^0) =$ $-47\,253/T + 9.05$	-29.59
$\lg(P_{N_2}/P^0) =$ $-18\,876/T + 8.23$	-7.20
$\lg(P_{N_2}/P^0) + \frac{1}{2}\lg(P_{O_2}/P^0) =$ $-44\,423/T + 12.04$	-24.28
$\lg(P_{N_2}/P^0) - \frac{3}{2}\lg(P_{O_2}/P^0) =$ $57\,765/T - 3.22$	44.01
$\frac{2}{3}\lg(P_{N_2}/P^0) - \lg(P_{O_2}/P^0) =$ $32\,758/T - 3.65$	23.13

由表 2 中的关系式及数据绘制 Si-N-O 系在 950 ℃ 下的气压二元平衡相图, 如图 3 所示。由此确定合成时体系中物质的存在条件。在 950 ℃ 下, $P_{N_2} = 101.325\text{ kPa}$, 即 $\lg(P_{N_2}/P^0) = 0$ 时, 若要得到 Si_3N_4 , 需满足 N_2 中的 O_2 分压 $\lg(P_{O_2}/P^0) \leq -29$, 即 $P_{O_2}/P^0 \leq 10^{-29}$, $P_{O_2} \leq 10^{-30}\text{ MPa}$ 。为有效控制 O 分压, 采用 95vol% $N_2 + 5\text{vol}\% H_2$ 混合气体作为氮源, 一方面保证 N_2 的纯度, 同时 H_2 能起到还原多余 O 的作用。

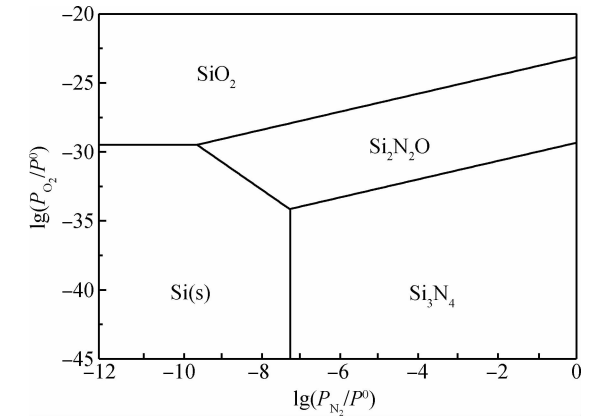


图 3 Si-N-O 系在 950 ℃ 下的气压二元平衡相图
Fig. 3 Pressure binary equilibrium phase diagram of Si-N-O system at 950 ℃

2.2 Cu-Si 选择性氮化的理论分析

选择性氮化是 N 原子通过热扩散由合金表面进入内部与基体中的溶质 Si 发生反应, 而不与 Cu 反应的过程。对 Cu-Si 合金选择性氮化进行分析:

(1) 对于 Cu-Si 合金, N 在室温与高温条件下均不与 Cu 发生反应, 而与 Si 在高温条件下就能够反应生成 Si_3N_4 , 即为选择性氮化。这一点对于原位生成弥散相 Si_3N_4 非常有利, 避免了 N 分压控制的问题, 简化了复合材料的制备。

(2) N 在 Cu 中的扩散系数 D_N 远大于 Si 在 Cu 中的扩散系数 D_{Si} 。氮原子的原子半径为 0.07 nm, 而 Si 的原子半径较大, 为 0.117 nm, N 原子在 Cu 中比在 Si 中更容易扩散。

(3) 渗氮温度应小于铜的熔点 1 083 ℃。Si 在 N_2 气氛中 600 ℃ 以上就可生成 Si_3N_4 , 温度越高反应越明显。为使渗氮时 Si 能够与 N_2 反应生成 Si_3N_4 , 同时考虑渗氮效率, 选择渗氮温度为 800~1 000 ℃。

(4) N 在 Cu 中要有一定的固溶度。液态与固态下 N 在 Cu 中固溶度不高, 氮化开始时仅在 Cu-Si 合金表面生成一层 Si_3N_4 膜, 制备 Si_3N_4/Cu 复合材料需要较长的氮化时间, 本文研究的氮化时间为 10~90 h。

2.3 Cu-Si 选择性氮化参数的选择

图 4 为 Cu-Si 合金粉末的热重分析。可以看出, 在温度低于 600 ℃ 时, 粉末试样的质量基本不变。当温度升至 800~1000 ℃ 后, 质量增长迅速, 因为 N 在室温和高温条件下均不与 Cu 发生反应, 而与 Si 之间就能够反应生成 Si_3N_4 , 说明 N_2 与 Si 发生了化学反应, 随温度继续升高, 反应速率明显提高。由于 Cu 的熔点为 1 083 ℃, 所以综合考虑, 渗氮温度不宜超过 Cu 的熔点。选择温度范围为 800~1 000 ℃。

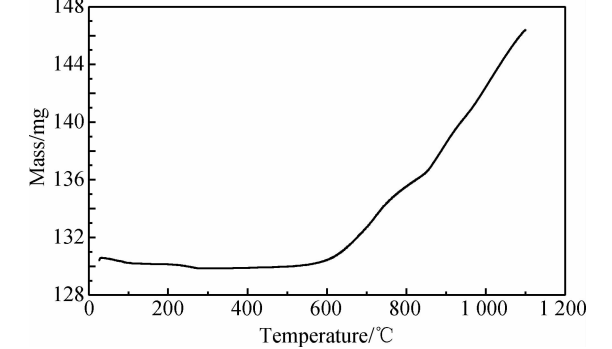


图 4 Cu-Si 合金粉末的热重分析
Fig. 4 Thermal gravimetric analysis of Cu-Si alloy powder

2.4 氮化后合金粉末 N 含量分析

图 5(a) 为固定氮化时间为 10 h, 在不同温度下氮化后粉末中的 N 含量。合金粉末中 N 含量随着

温度的上升而呈直线上升, 在 1 000 ℃ 时达到最高。选择氮化温度为 1 000 ℃, 采用不同氮化时间氮化, 氮化时间范围为 10~90 h, 得到如图 5 (b) 所示的 N 含量曲线。在温度一定的条件下, 随着氮化时间的延长, 合金粉末中 N 含量呈上升趋势, 且可以发现在氮化时间分别为 60 h 和 90 h 时, N 含量有明显提高, 说明氮化时间的延长可以提高氮化的程度。

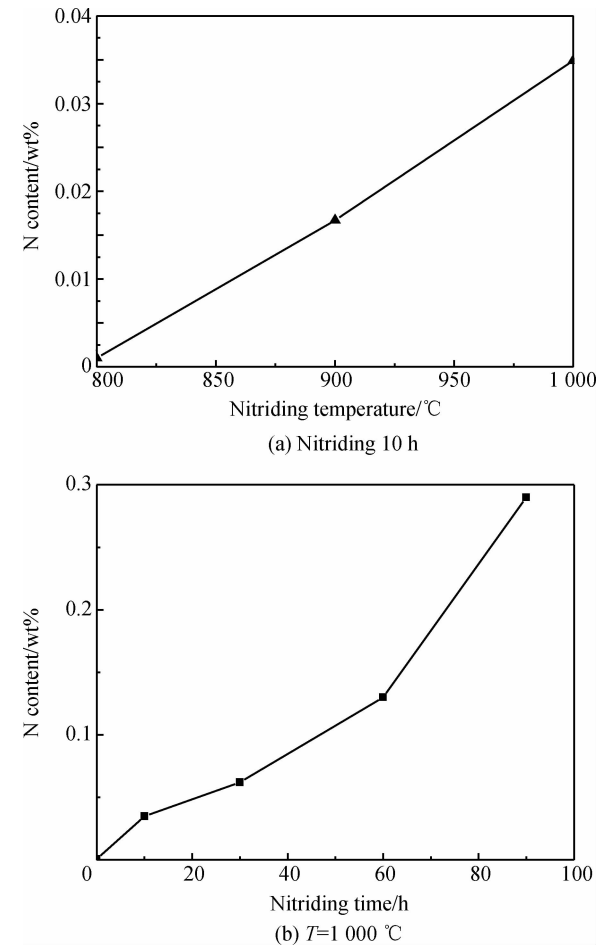


图 5 氮化后 Cu-Si 合金中 N 含量变化曲线
Fig. 5 Variation curves of N content in Cu-Si alloy after nitriding

2.5 氮化后粉末 SEM 分析

图 6 为 950 ℃ 下氮化 30 h 前后 Cu-Si 合金粉末的 SEM 照片。可以看出, Cu-Si 合金粉末颗粒尺寸主要分布在 100 μm 以下, 水雾化得到的粉末颗粒形状各异, 类球形较少, 多数为层片状和小颗粒的聚集体, 出现颗粒团聚的现象。其中细小颗粒附着于尺寸较大的颗粒表面, 整个体系分散较均匀, 这也是水雾化制粉的明显优点。这种类球形及不规则形状的颗粒之间容易咬合, 适用于粉末冶金。图 6 (b)

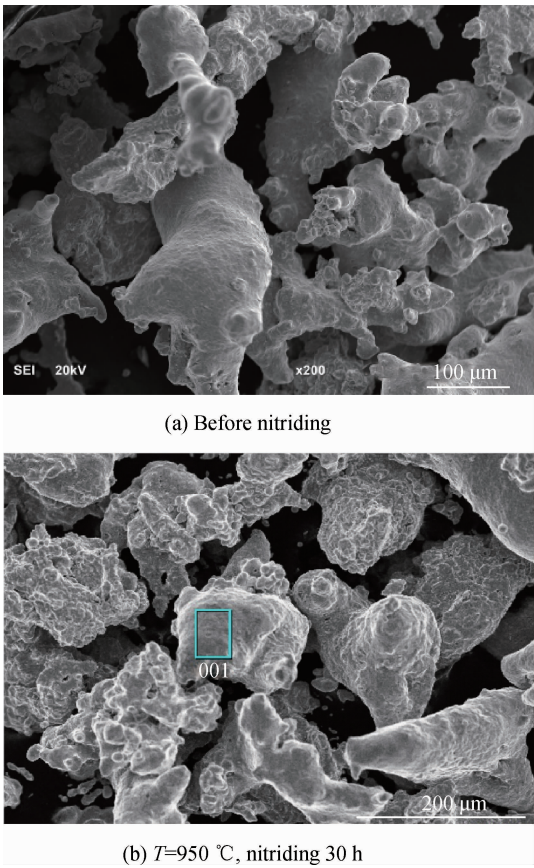


图 6 950 ℃ 下氮化 30 h 前后 Cu-Si 合金粉末的 SEM 照片
Fig. 6 SEM photographs of Cu-Si alloy powder before and after nitriding 30 h at 950 ℃

为经过 950 ℃ 下氮化 30 h 后的粉末颗粒形貌, 其中的颗粒较图 6 (a) 中颗粒的尺寸差别不大, 但团聚现象更加明显, 这是由于氮化反应的温度高, 在高温下经过较长时间的氮化处理后, 合金粉末出现大量的烧结团聚, 这样的粉末对后续压制及烧结会有影响。取图中区域 001 进行 EDS 分析, 测得其中的 N 含量为 1.29 wt%, 可见经过高温氮化, N 元素已进入合金粉末中。

2.6 氮化后粉末的物相分析

图 7 为 950 ℃ 下氮化 30 h 前后 Cu-Si 合金粉末的 XRD 谱图。Cu-Si 合金粉末组织为 α-Cu 相, 并未出现铜硅金属间化合物的衍射峰。通过对图 7 (a) 中衍射峰的分析可知, Cu 的衍射峰向小角度方向偏移, 说明 Si 已经固溶到 Cu 中形成了固溶体, 造成点阵畸变。Cu 是面心立方结构, 四面体和八面体间隙分别为 0.028 75 nm 和 0.052 91 nm, 而 Si 的原子半径为 0.117 nm, Si 只能以置换的方式固溶于 Cu 中。通过 Jade 软件分析可知, Cu-Si 粉末晶格常数 0.361 73 nm, 与纯 Cu (0.361 49 nm) 的

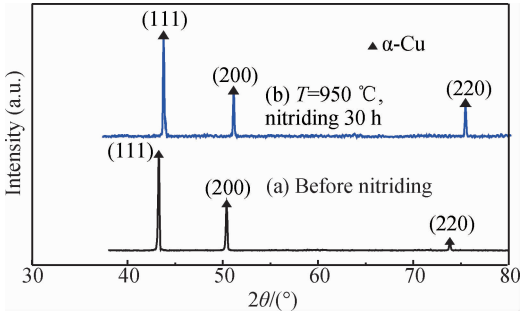


图 7 950 °C 下氮化 30 h 前后 Cu-Si 合金粉末的 XRD 谱图
Fig. 7 XRD patterns of Cu-Si alloy powder before and after nitriding 30 h at 950 °C

晶格常数相比略有变化,说明 Cu-Si 合金的固溶相已经生成。

在氮化前后,晶格常数的变化可以作为 Si 脱溶生成新物质的证据^[14]。经过高温氮化过程之后,图 7(b)中 Cu 的衍射峰出现整体向大角度方向的明显偏移,Cu 的晶格常数由 0.361 73 nm 减小到 0.359 86 nm,这表明固溶态的 Si 首先从 Cu 基体中脱溶,结合 ONH 联合测试仪和 EDS 检测到的 N 元素,[Si]_{Cu}和[N]_{Cu}生成 Si₃N₄,Cu-Si 合金粉被选择性氮化为 Si₃N₄/Cu 复合粉末。由于 Si₃N₄ 含量过低,因而谱图中未发现 Si₃N₄ 的衍射峰。

为了进一步了解增强相的相结构,需要对材料进行 XRD 分析。由于增强相的体积分数较小,需要将增强相在不改变数量和结构的前提下富集起来。Si 和 Si₃N₄ 在常温下化学稳定性好,不与硝酸发生反应,因此将在高温下充分氮化后的复合粉末用稀硝酸溶液萃取富集增强相。Si₃N₄/Cu 粉末萃取物的 XRD 谱图如图 8 所示。分析可知,萃取物中 Si₃N₄ 主要为 β-Si₃N₄,其次是 α-Si₃N₄,另外还有微量的 Si₂N₂O。这是由于在较高的反应温度下,Si 的氮化反应主要生成的是 β 相 Si₃N₄。作为增强

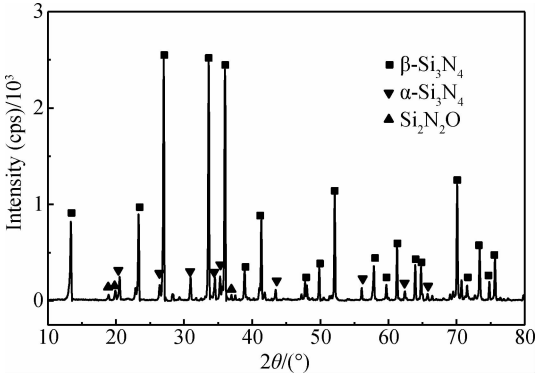


图 8 Si₃N₄/Cu 粉末萃取物的 XRD 谱图
Fig. 8 XRD pattern of extracted sample of Si₃N₄/Cu powder

相,β-Si₃N₄ 在高温下的稳定性和可靠性更好,可使材料的性能更加稳定。

2.7 选择性氮化时间和温度对电导率的影响

图 9 为 Si₃N₄/Cu 电导率随氮化温度和氮化时间的变化曲线。氮化后 Cu-Si 合金的电导率有一定的提高,这主要是由于 Cu-Si 选择性氮化处理对电阻具有双重作用^[15]: (1)析出的 Si₃N₄ 质点本身对电子的散射使电导率降低;(2)Si₃N₄ 的合成消耗了 Cu 基体中固溶的 Si 元素,大的晶格畸变得到缓解,对电子的散射作用减少使电导率提高。(2)的作用要大于(1)的作用,因而材料的电导率将随着第 2 相的数量增多而增大。

随着氮化时间的延长,即生成的第 2 相 Si₃N₄ 数量的增多,材料的电导率有所提高。在氮化时间相同时,电导率随着氮化温度的升高而增大,可以表明氮化温度越高,Si 的选择性氮化进程越明显。同时,在高温氮化过程中,随着氮化温度的升高和氮化时间的延长,个别晶粒发生再结晶软化,晶粒的再结晶和长大也会使电导率提高。1 000 °C 下氮化 90 h 后试样的致密度为 99.49%,相对于原始合金粉末烧结得到的试样,电导率提升了 2.94 倍。

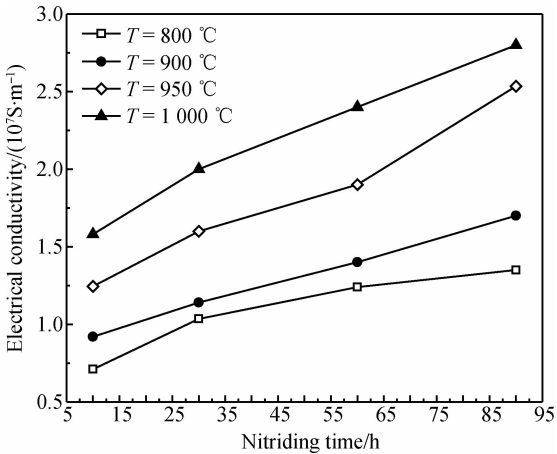


图 9 Si₃N₄/Cu 电导率随氮化温度和氮化时间的变化曲线
Fig. 9 Variation curves of electrical conductivity of Si₃N₄/Cu with nitriding temperature and nitriding time

2.8 选择性氮化时间和温度对硬度的影响

图 10 为 Si₃N₄/Cu 硬度随氮化温度和氮化时间的变化曲线。选择性氮化后材料的硬度明显升高。当反应时间一定时,硬度随反应温度的升高而增大,这是由于第 2 相生成数量增多从而强化了材料。反应后 Si₃N₄ 从基体中析出,弥散分布的 Si₃N₄ 粒子细小、坚硬且稳定性较好,根据 Orowan 强化机制,在变形过程中,由于弥散强化相 Si₃N₄

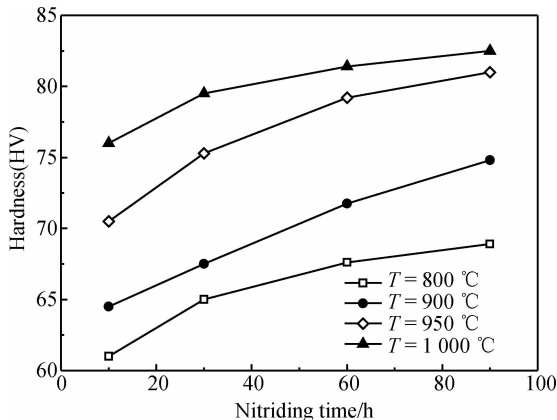


图 10 Si₃N₄/Cu 硬度随氮化温度和氮化时间的变化曲线

Fig. 10 Variation curves of hardness of Si₃N₄/Cu with nitriding temperature and nitriding time

颗粒硬度高,对基体金属表现为惰性或不溶性,移动的位错与其相遇时,受到阻挡并发生弯曲,随着外力的增大,在 Si₃N₄ 粒子周围形成了位错环。此时位错线绕过时,既要克服粒子的阻碍,又要克服粒子周围的位错环对位错源的反应应力,故需要增大外力做功,从而 Cu 基体得到了强化,硬度升高^[16]。

当反应温度在 900 °C 以下时,硬度随着氮化时间延长而增大;但在 950 °C 以上的高温下反应时,反应后期硬度增大比较缓慢。这是由于一方面随着氮化的进行, N 的扩散速度变慢,扩散变成了反应的限制环节,导致氮化反应变得比较缓慢, Si₃N₄ 的生成速率相应受到限制;另一方面,在高温时,随着氮化时间的延长,部分晶粒发生再结晶,同时部分 Si₃N₄ 粒子长大,不利于材料硬度的提高。1 000 °C 下氮化 90 h 后,硬度达到 82.5 HV。因此,氮化时间不宜过长。为进一步改善材料的性能,可以采取特殊的氮化方法(如离子氮化法)提高合金粉末的氮化反应速率。

3 结 论

(1) 对感应炉熔炼和水雾化制得的 Cu-Si 合金粉末进行选择性氮化,粉末中 N 含量随着氮化温度的升高和氮化时间的延长而增大。在 1 000 °C 下,氮化 60~90 h 时氮化效果最为明显。

(2) 经选择性氮化之后,粉末中 Cu 的衍射峰出现明显偏移,其晶格常数变小,表明 Si 从 Cu 基体中脱溶,在固溶体内与 N 反应生成 Si₃N₄, Cu-Si 合金粉被氮化为 Si₃N₄/Cu 复合粉末。

(3) 对氮化后的粉末在 800 °C, 烧结时间 1 h

和 45 MPa 压力条件下进行真空烧结成型。结果表明,随着氮化温度的升高和氮化时间的延长, Si₃N₄/Cu 复合材料的电导率和硬度逐步上升。在 1 000 °C 下,氮化 90 h 条件下的电导率较合金粉末的电导率提升了 2.94 倍,硬度达到 82.5 HV。

参考文献:

[1] Zhang H X, Hu S B, Tu J P. Development of Cu-based composites reinforced by particles [J]. Materials Science and Technology, 2005, 13(4): 357-360 (in Chinese).
张红霞, 胡树兵, 涂江平. 颗粒增强铜基复合材料的研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(4): 357-360.

[2] Han C S, Guo T M, Nan X L, et al. New research progress in Cu-based composites [J]. Materials Review, 2012, 26 (19): 90-94 (in Chinese).
韩昌松, 郭铁明, 南雪丽, 等. 铜基复合材料的研究新进展 [J]. 材料导报, 2012, 26(19): 90-94.

[3] Zhang Y Y, Li Y G, Tian Y. The latest development of copper-based composite materials with high wear resistance and electrical conductivity [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2011, 39(3): 48-53 (in Chinese).
张颖异, 李运刚, 田颖. 高导电高耐磨铜基复合材料的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2011, 39(3): 48-53.

[4] Li S S, Wang H L, Liu R Y, et al. Effect of different processes on SiC/Cu composites interface bonding [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(Suppl. 1): 689-691 (in Chinese).
黎寿山, 王海龙, 刘瑞瑜, 等. 不同工艺对 SiC/Cu 复合材料界面结合的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(增刊 1): 689-691.

[5] Zhang D H, Zhang L F. Study on Cr₂O₃ dispersion strengthened Cu-based composite prepared by internal oxidation [J]. China Foundry Machinery & Technology, 2010(3): 16-18 (in Chinese).
张大华, 张来福. 内氧化法制备 Cr₂O₃ 弥散强化铜基复合材料的研究 [J]. 中国铸造装备与技术, 2010(3): 16-18.

[6] Li Z, Guo M X, Cheng J Y, et al. Cu-TiB₂ composites with high-strength and high-conductivity manufactured by in-situ methods [J]. Heat Treatment of Metals, 2006, 31(5): 59-63 (in Chinese).
李周, 郭明星, 程建奕, 等. 原位复合法制备高强高导 Cu-TiB₂ 复合材料 [J]. 金属热处理, 2006, 31(5): 59-63.

[7] Tian S G, Zhang L T, Wang G H, et al. Internal oxidation of AlN particles reinforced Cu-base composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2000(10): 25-28 (in Chinese).
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): 25-28.

[8] Liu D B, Cui C X. Study on the fabrication and properties of

- TiN particles reinforced copper matrix composites[J]. Rare Material, 2004, 28(5): 856-861 (in Chinese).
- 刘德宝, 崔春翔. TiN 颗粒增强铜基复合材料的制备及性能研究[J]. 稀有金属, 2004, 28(5): 856-861.
- [9] Wang N Y, Tu J P, Yang Y Z, et al. Preparation and microstructure of nanoscale TiB_2/Cu in-situ composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 151-154 (in Chinese).
- 王耐艳, 涂江平, 杨友志, 等. 原位反应纳米 TiB_2/Cu 复合材料的制备和微结构[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 151-154.
- [10] Liu D B, Chen M F, Shen R Z, et al. Study on fabrication and properties of TiNp/Cu composites by means of in situ nitridation process [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(6): 9-13 (in Chinese).
- 刘德宝, 陈民芳, 沈荣臻, 等. TiNp/Cu 复合材料原位渗氮法制备及性能研究[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(6): 9-13.
- [11] Xu Y S, Li P, Jin C P. Selective nitriding process of Cu-Si alloy powder[C]//Collection of Academic Conference Papers of Metallurgical Reaction Engineering Countrywide. 2013: 344-352 (in Chinese).
- 徐玉松, 李鹏, 靳翠平. Cu-Si 合金粉末选择性氮化工艺研究[C]//全国冶金反应工程学学术会议论文集. 2013: 344-352.
- [12] Liu S Z. The research of preparation and properties of Si_3N_4 [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007 (in Chinese).
- 刘松喆. Si_3N_4 复相粉体的制备与特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [13] Liu S Z, Ji H M, Liang H, et al. Preparation of Si_3N_4 powders by the direct nitridation of silicon[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(Suppl. 1): 378-381 (in Chinese).
- 刘松喆, 季惠明, 梁辉, 等. 直接氮化法制备 Si_3N_4 粉体过程研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(增刊 1): 378-381.
- [14] Shen Y T, Cui C X, Xu Y J, et al. Characterization of internal oxides and their volume fraction of an internally oxidized Cu-Al alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(4): 192-194 (in Chinese).
- 申玉田, 崔春翔, 徐艳姬, 等. Cu-Al 合金内氧化产物及其体积分数的测定[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 192-194.
- [15] Cheng J Y, Ao X W, Yu F X, et al. Effect of internal oxidation process parameters of Cu-Al alloy on its properties[J]. Journal of Materials Engineering, 2010(7): 29-33 (in Chinese).
- 程建奕, 敖学文, 余方新, 等. Cu-Al 合金内氧化工艺参数对性能影响的研究[J]. 材料工程, 2010(7): 29-33.
- [16] Li S L, Song K X, Guo X H, et al. Effect of preparation techniques on microstructures and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2013, 33(3): 272-275 (in Chinese).
- 李韶林, 宋克兴, 国秀花, 等. 制备方法对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2013, 33(3): 272-275.

Preparation of Si_3N_4 in-situ reinforced Cu matrix composites

XU Yusong*, LI Peng, JIN Cuiping

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: Cu-Si alloy powder was prepared by induction furnace melting and water atomization process, and the Si_3N_4 in-situ reinforced Cu matrix composites ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}$) were prepared after gas mixture of N_2 and H_2 selective nitriding and vacuum spark plasma sintering (SPS) forming. The selective nitriding product and its crystalline structure were investigated by extraction method. Results show that nitrogen content of composite powder rises with the increase of nitriding temperature and extension of nitriding time. The nitrogen content significantly increases after nitriding for more than 60 h under 1 000 °C. Overall diffraction peaks of Cu apparently move to the big angle, and the lattice constant decreases at the same time, which suggest that Si exsolves from Cu matrix to form Si_3N_4 while reacts with N. The reinforcement in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}$ composites is mainly $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. With nitriding temperature and time increasing, the electrical conductivity and hardness of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}$ composites gradually increase.

Keywords: composites; Cu matrix; in-situ reinforcement; Si_3N_4 ; preparation