

# Cu-Al 合金薄板内氧化析出相 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶型及分布

李 新<sup>1</sup>, 任凤章<sup>1,2</sup>, 田保红<sup>1,3</sup>, 熊 毅<sup>1</sup>, 魏世忠<sup>1</sup>, 马景灵<sup>1</sup>

(1. 河南科技大学, 河南 洛阳 471023)

(2. 有色金属共性技术河南省协同创新中心, 河南 洛阳 471023)

(3. 河南省有色金属材料科学与加工技术重点实验室, 河南 洛阳 471023)

**摘 要:** Al 含量为 0.50% (质量分数) 的 Cu-Al 合金薄板在 900 °C 下内氧化 25 h 制备 Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄板复合材料, 并用富集萃取法提取 Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相。利用 TEM 分析了 Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄板中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相的种类、分布、与 Cu 基体的界面关系, 用 X 射线衍射和 TEM 研究了萃取粉末的组成。结果表明, Cu-Al 薄板内氧化法所得的 Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料的析出相主要为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 有少量的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相存在。析出相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒弥散分布在 Cu 基体上, 且析出相  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 Cu 基体完全共格; Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄板复合材料从表层至深约 0.5 mm 处,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒粒径逐渐减小, 从 14 nm 减小到 5 nm, 颗粒间距逐渐增大, 从 10 nm 增加到 15 nm。

**关键词:** Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料; 富集萃取法;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 颗粒粒径; 颗粒间距

中图分类号: TG146.1<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1251-04

弥散强化 Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料是在 Cu 基体中引入纳米级的细小的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒作为强化相的铜基复合材料<sup>[1]</sup>。它具有优良的力学性能、导电性能、导热性能、抗高温软化能力、抗腐蚀能力以及抗磨损性能等<sup>[2]</sup>, 可用做电气工程开关触桥、连铸机结晶器内衬、集成电路引线框架、大功率异步牵引电动机转子、电气化铁路接触导线、热核实验反应堆(ITER)偏滤器垂直靶散热片、高脉冲磁场导体材料等<sup>[3]</sup>。

Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料常用制备方法是内氧化法<sup>[4]</sup>, 内氧化法又分为粉末内氧化法和薄板内氧化法<sup>[5]</sup>。粉末内氧化法已实现规模化生产<sup>[6,7]</sup>, 而薄板内氧化法因其工艺简单, 也引起了人们的广泛关注。目前, 人们对内氧化组织分析着重分析  $\text{Al}_2\text{O}_3$  析出相的形貌、尺寸及晶型。G. B. Li 等人<sup>[8]</sup>、申玉田等人<sup>[9,10]</sup>对粉末内氧化法制备的 Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  析出相的晶型有  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。李玉娟等人<sup>[11]</sup>、F. Z. Ren 等人<sup>[12]</sup>、杨争等人<sup>[13]</sup>对薄板内氧化法制备的 Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  析出相的形貌、晶型、大小和分布进行了研究, 他们得出其析出相只有  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。因此, 薄板内氧化制得复合材料中的析出相是否跟粉末内氧化法制得的复合材料中的析出相一样还含有  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  有待进一步研究。且人们对

内氧化法制备的 Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄板复合材料不同深度处  $\text{Al}_2\text{O}_3$  析出相的颗粒大小、分布鲜有研究。因此, 需要对 Cu-Al 合金薄板内氧化析出相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶体类型以及内氧化层中不同深度处的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒尺寸和分布进一步研究。由于合金内氧化后所得 Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量太少, X 射线衍射方法的直接应用受到了限制, 故本实验采用薄板内氧化法和富集萃取法研究 Cu-Al 合金的内氧化产物及其晶体类型, 并对比分析薄板不同内氧化层深对析出相的颗粒尺寸和颗粒间距的影响。

## 1 实 验

实验所用原料为纯铜 T1 ( $\geq 99.95\%$ ) 和电解铝 ( $\geq 99.90\%$ ), 在中频感应熔炼炉中大气熔炼 Al 含量 ( $w_{\text{Al}}$ , 质量分数) 为 0.50% 的 Cu-Al 合金; 将熔炼的合金倒入石英砂砂型中, 浇铸的铸锭尺寸为  $\Phi 55 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 。铸锭的成分分析 Al 的质量分数为 0.49% (Al 若烧损氧化将上浮), 表明熔炼过程中 Al 无明显烧损, 与设计的基本相同。将铸锭车去外皮, 锻造成厚度为 12 mm 的矩形坯料 (锻造温度为 750~850 °C); 随后在轧机上进行轧制 (冷轧), 经多次轧制及中间再结晶退火 (退火温度为 450 °C, 保温时间为 1.5 h), 最终轧

收稿日期: 2016-05-21

基金项目: 河南省国际科技合作计划项目(152102410035); 河南省科技创新人才计划(144200510001); 国家自然科学基金项目(51201061); 长江学者和创新团队发展计划基金(IRT1234); 河南科技大学科技创新团队(2015XTD006)

作者简介: 李 新, 女, 1989 年生, 硕士, 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023, 电话: 0379-64231269, E-mail: lylglixin@163.com

制成厚度分别为 0.5 和 1.5 mm 的薄板，用金相砂纸对薄板表面进行打磨并用热碱和丙酮清洗其表面油污；将厚度为 1.5 mm 薄板切成 12 mm×12 mm 片状微观分析试样。

把质量分数分别为 30%、20% 和 50% 的 Cu<sub>2</sub>O、Cu 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末干燥、混合均匀后装在自制的紫铜罐内。其中 45 μm 的 Cu<sub>2</sub>O 和 48 μm 的 Cu 混合粉末作为氧化介质，用以控制氧分压；45 μm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末防止试样在内氧化过程中粘结 Cu<sub>2</sub>O 和 Cu 粉末。将表面清理干净 Cu-Al 合金薄板试样包埋在混合粉末内并放入焊接好的紫铜罐内（确保任何两块薄板之间都填充有粉末而不会相互接触），用紫铜盖嵌入罐内并用耐火泥（耐火黏土和水玻璃 1:9 混合）将铜罐和盖的缝隙封好，200 °C 干燥后，在高温电阻炉中进行内氧化实验。内氧化温度为 900 °C，内氧化时间为 25 h。内氧化结束后出炉空冷，将内氧化后的薄板试样用砂纸磨光。

将内氧化 900 °C，25 h 后所得的 0.5 mm 厚的 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄板复合材料表面用金相砂纸打磨干净，用 30% 的稀硝酸溶液清洗 1 h 后放入 20% 硝酸水溶液中，并用玻璃棒轻轻搅拌，直至薄板完全溶解。薄板复合材料中的 Cu 生成 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 进入溶液中，而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 则在 20% 硝酸溶液中不溶解而沉淀出来，随后用蒸馏水将沉淀物反复漂洗，并将漂洗干净的沉淀物晾干，最终得到一些细小的灰色粉末。

将内氧化后的厚度为 1.5 mm 的 Cu-Al 合金薄板表面打磨干净，分别制成薄板表层、距离表层约 0.3 和 0.5 mm 的透射试样，用 JEM-2100 型透射电子显微镜观察其析出相形貌、尺寸及间距以及其与 Cu 基体的位向关系。

萃取富集法所得的灰色粉末在 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪上做物相分析，并利用 JEM-2100 型透射电子显微镜观察其粉末形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄板复合材料内氧化层深的区别

图 1 是 Cu-Al 合金薄板在 900 °C 下内氧化 25 h 所得的复合材料薄板表层的高分辨像及其颗粒所在区域的傅里叶变换像和衍射花样。

从图 1a 可以看出，Cu 基体上弥散分布着大量细小的小颗粒，图 1b 是图 1a 颗粒所在区域析出相的晶格条纹像，经过对图 1b 进行傅里叶变换后，可以得到析出相的衍射斑点，如图 1c 所示，经过对衍射斑点进行标定，所用 PDF 卡片为 10-0425，最终确定质点为 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，晶带轴是 [1̄12] [12]。从图 1a 和 1b 中第二相与基体的晶格条纹可以看出，析出相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Cu 基体完全共格。由此可以得出内氧化工艺成功制备出 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄板复合材料，内氧化法得到的 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的析出物为 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Cu 基体完全共格，起到弥散强化的作用。

表 1 为图 1a 中颗粒所在区域成分分析结果。从表 1 可以看到，Al 与 O 的原子数比约为 1:2，不符合 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比例，可能是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒较小，能谱分析区域包括了部分基体区域，基体中固溶的 Al 参与了成分计算。

图 2 是 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料薄板不同深度的透射照片，图 2a、2b、2c 分别为表层、距离表层约 0.3 mm 和距离表层约 0.5 mm 的透射照片。

从图中可以看出，Cu 基体上弥散分布着大量细小的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 黑色小颗粒。图 2a 中黑色小颗粒的颗粒粒径为 5~20 nm，平均粒径为 14 nm，颗粒间距为 10~30 nm，平均间距为 10.43 nm；图 2b 中黑色小颗粒的颗粒粒径为 3~18 nm，平均粒径为 6.25 nm，颗粒间距为 7~20 nm，平均间距为 11.95 nm；图 2c 中黑色小颗粒的颗粒粒径为 3~10 nm，平均粒径为 5.52 nm，颗粒间距为 5~25 nm，平均间距为 14.24 nm。因此，从图 2 可以得出，内氧化后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒弥散分布在 Cu 基体上；

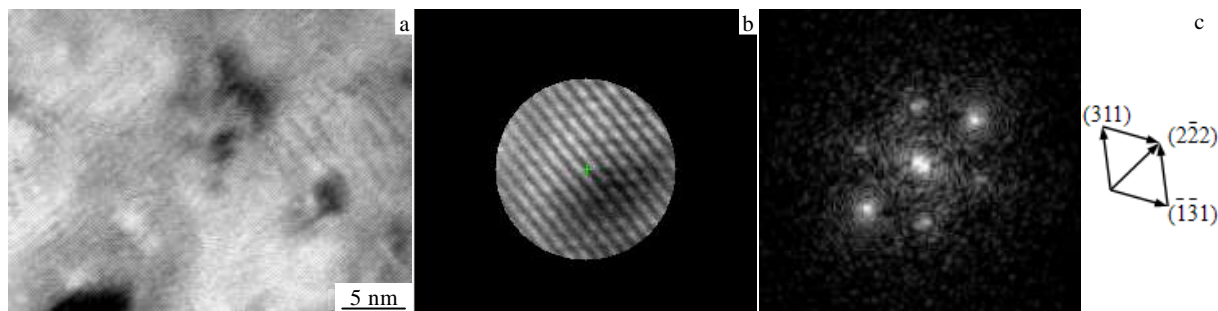


图 1 Cu-0.50%Al 合金薄板 900 °C，25 h 内氧化后表层高分辨像及颗粒所在区域的傅里叶变换像和衍射花样  
Fig.1 Surface layer images of Cu-0.50%Al alloy sheets after internal oxidation at 900 °C for 25 h: (a) HRTEM image, (b) lattice fringe of particle zone, and (c) FFT image and the diffraction pattern of particle zone

表 1 图 1a 中颗粒的能谱分析结果

| Element | $\omega/\%$ | at%    |
|---------|-------------|--------|
| O       | 20.36       | 44.04  |
| Al      | 16.55       | 21.22  |
| Cr      | 3.05        | 2.04   |
| Cu      | 60.04       | 32.70  |
| Amount  | 100.00      | 100.00 |

Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料薄板从表层到心部, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒粒径逐渐减小, 颗粒间距逐渐增大, 这也说明薄板内层的 Al 并未完全被内氧化。

### 2.2 富集萃取法所得粉末

富集萃取所得灰色粉末的 X 射线衍射如图 3 所示。对图 3 做 X 射线衍射分析, 所用 PDF 卡片为 47-1292、

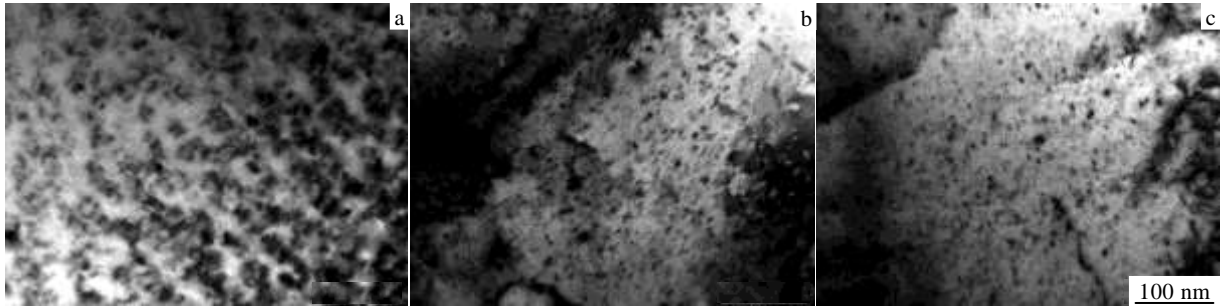


图 2 Cu-0.50%Al 合金薄板内氧化 900 °C, 25 h 后的透射电镜照片

Fig.2 TEM images of Cu-0.50%Al alloy sheets after internal oxidation at 900 °C for 25 h: (a) the surface, (b) about 0.3 mm deep from the surface, and (c) about 0.5 mm deep from the surface

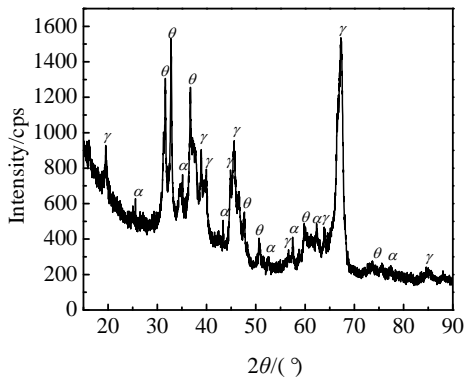


图 3 灰色粉末的 XRD 图谱

Fig.3 X-ray diffraction pattern of grey powder

23-1009 和 46-1212, 确定灰色粉末为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合物 (通常 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是白色, 而本实验为何为灰色有待研究); 并从图 3 可以看出, 粉末主要为  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。图 4 是富集萃取所得灰色粉末的高分辨像及其选定区域的傅里叶变换像和衍射花样。通过对图 4a 粉末高分辨像选区进行傅里叶变换, 可以得到析出相的衍射斑点, 如图 4c 所示, 经过对衍射斑点进行标定, 得出灰色粉末是  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 晶带轴为  $[\bar{1}11]$ 。这与图 1 中 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄板复合材料高分辨相的结果相一致, 即内氧化法制得的 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄板复合材料的析出物主要为  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。薄板 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料高分辨像和萃取粉末高分辨像中均未发现  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 这可能是  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 较少 (观察到的几率小) 的缘故, 而 X 射线衍

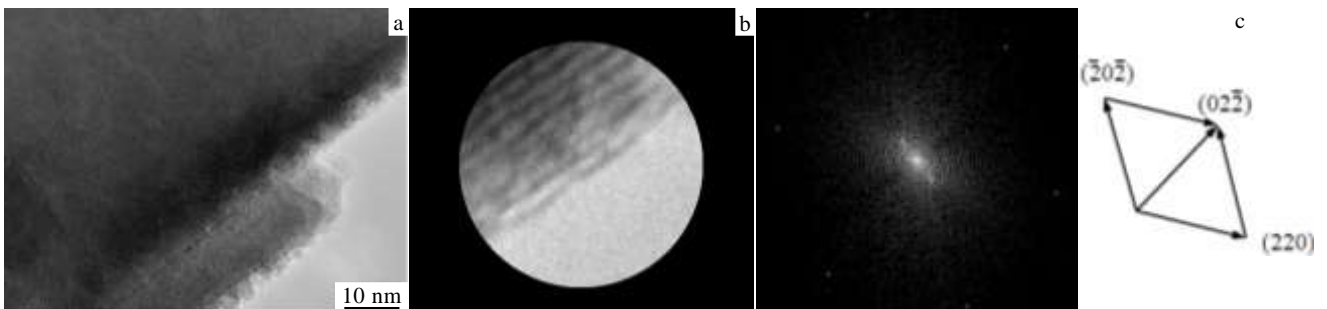


图 4 萃取法所得灰色粉末的高分辨像

Fig.4 TEM analysis of extracted grey powder: (a) HRTEM image, (b) lattice fringe of selected zone in Fig.4a, and (c) FFT image and the diffraction pattern of selected zone in Fig.4a

射图谱证实了少量  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的存在, 这与文献 [8-10] 中粉末内氧化的析出相分析结果一致, 说明薄板内氧化同样出现了  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  复合材料薄板中存在位置以及是否与基体有共格或半共格关系有待于进一步研究。

### 3 结 论

1)  $\text{Cu-Al}$  薄板内氧化法所得的  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  复合材料的析出相主要为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 有少量的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相存在。析出相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒弥散分布在  $\text{Cu}$  基体上, 且析出相  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Cu}$  基体完全共格。

2)  $\text{Cu-0.50\%Al}$  合金薄板内氧化制得  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  薄板复合材料从表层至深约 0.5 mm 处,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒粒径逐渐减小, 从 14 nm 减小到 5 nm, 颗粒间距逐渐增大, 从 10 nm 增加到 15 nm。

#### 参考文献 References

- [1] Ying D Y, Zhang D L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 286(1): 152
- [2] Takeo Sasaki, Katsuyuki Matsunagab, Hiromichi Ohta *et al.* *Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2003, 4(6): 575
- [3] Cheng Jianyi(程建奕), Wang Mingpu(汪明朴), Li Zhou(李周) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(11): 1178
- [4] Han Shengli(韩胜利), Tian Baohong(田保红), Liu Ping(刘平). *Journal of Henan University of Science and Technology* (河南科技大学学报)[J], 2003, 24(4): 16
- [5] Gao Xiang(高翔), Luo Fenghua(罗丰华), Tan Yongju(谭永菊) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(10): 2019
- [6] Naser J, Riehemann W, Ferkel H. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, s234-236(97): 234
- [7] Li Hongxia(李红霞), Tian Baohong(田保红), Lin Yangming(林阳明) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(7): 1039
- [8] Li G B, Sun J B, Guo Q M *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2005, 170(1/2): 336
- [9] Shen Y T, Zhu Jing, Xu Y J *et al.* *Rare Metals*[J], 2005, 24(1): 45
- [10] Shen Yutian(申玉田), Sun Jianzhong(孙建忠), Cui Chunxiang(崔春翔) *et al.* *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2004, 22(3): 131
- [11] Li Yujuan(李玉娟), Wang Xiaowei(王晓伟), Ren Fengzhang(任凤章) *et al.* *Journal of Henan University of Science and Technology*(河南科技大学学报)[J], 2014, 35(1): 10
- [12] Ren F Z, Zhi A J, Zhang D W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 633: 323
- [13] Yang Zheng(杨争), Tian Baohong(田保红), Liu Yong(刘勇) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2010, 31(10): 5

## $\text{Al}_2\text{O}_3$ Crystal Type and Distribution of Internal Oxidized Cu-Al Alloy Sheet

Li Xin<sup>1</sup>, Ren Fengzhang<sup>1,2</sup>, Tian Baohong<sup>1,3</sup>, Xiong Yi<sup>1</sup>, Wei Shizhong<sup>1</sup>, Ma Jingling<sup>1</sup>

(1. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

(2. Henan Collaborative Innovation Centre of Non-Ferrous Generic Technology, Luoyang 471023, China)

(3. Henan Key Laboratory of Non-Ferrous Materials Science & Processing Technology, Luoyang 471023, China)

**Abstract:**  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  composite sheets were prepared by the internal oxidation of  $\text{Cu-0.50 wt\%Al}$  alloy sheets at 900 °C for 25 h. An enrichment extraction method was used to extract  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase in  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  composites. The type, distribution, relationship with the  $\text{Cu}$  substrate interface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase in the  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  sheets were studied by TEM. The extracted powder was studied by X-ray diffraction (XRD) and TEM. The results show that the precipitated phases of  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  composites by the internal oxidation of  $\text{Cu-Al}$  alloy sheets are mainly  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , as well as a few  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles are distributed in the  $\text{Cu}$  matrix and completely coherent with the  $\text{Cu}$  matrix. From the surface to the depth of 0.5 mm, the size of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles is reduced from 14 nm to 5 nm while the spacing of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles is increased from 10 nm to 15 nm.

**Key words:**  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  composites; enrichment extraction method;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; particles size; particles spacing

Corresponding author: Ren Fengzhang, Professor, School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, P. R. China, Tel: 0086-379-64231269, E-mail: lyrenfz@163.com