

# Cu-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料界面与性能研究

战再吉, 许贵香

(燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

**摘要:** 采用放电等离子烧结工艺制备 Cu-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料, 主要研究该复合材料内部 Cu/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面结合情况及物理性能。增强相 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在复合材料中弥散分布, 随含量增多在基体中呈现出立体网格状分布结构。X 射线衍射分析有少量新相 Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 形成, 透射电镜分析发现 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和铜基体发生部分界面反应形成 Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, 且过渡区反应层的厚度随温度的增加而加厚, 通过有效控制界面反应层的厚度可以提高材料的力学性能。

**关键词:** Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 复合材料; 界面反应; 力学性能; 烧结温度; 粉末冶金

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2016-04

铜基复合材料因为高的强度和导电导热性能, 而广泛应用于航空航天材料、电动机电刷、电触头材料、接地材料, 散热材料等<sup>[1]</sup>。

稀土金属的金属性能略低于碱金属和碱土金属, 一般具有除氢脱氧、净化金属、细化晶粒等作用<sup>[2-5]</sup>, 能提高金属材料的强度及耐热性能, 使金属复合材料具有良好的塑性和耐蚀性。稀土氧化物的熔点较高, 加入金属材料进行掺杂改性后, 一方面可以形成高温下稳定的氧化物颗粒缺陷, 使金属复合材料的高温力学性能稳定; 另一方面有效降低热导率, 提高复合材料服役温度。稀土元素增强材料的试验表明要想获得所需好的应用可以控制加入元素及其含量<sup>[6,7]</sup>; 也有研究显示 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量小于 13.2% (质量分数) 时, 不管加入含量多少, 烧结后复合材料都有高密度<sup>[8]</sup>。

目前, 稀土氧化物用到铜基复合材料中的主要是 Cu-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料<sup>[9]</sup>, 稀土氧化物颗粒不仅可以提高材料的强度、摩擦磨损性能, 还能提高耐烧蚀性<sup>[10,11]</sup>。对 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增韧铜基复合材料的研究很少。本实验采用放电等离子烧结法制备 Cu-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料, 主要研究该复合材料内部 Cu/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面结合情况及物理性能。

## 1 实验

试验原料是平均粒径分别为 74, 5 μm 的电解 Cu 粉, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉, 采用行星式球磨机对原料混合 600 min。样品的制备采用真空等离子放电烧结仪, 试验前预压 10 MPa, 烧结压力 30 MPa, 保温 10 min, 采用充气快速冷却。烧结温度为 850~950 °C, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量

为 1.3%~7.3% (质量分数, 下同)。

利用直流四探针法检测材料电阻率, 采用 TH5000 万能试验机测量抗拉强度, 烧结完成后增强相的分布用金相显微镜观察, 利用 X 射线衍射仪复合材料进行物相分析, 使用 KYKY-3200 型扫描电子显微镜观察烧结前颗粒的形貌, 用 Tecnai G2 F30 S-TWIN 场发射透射电子显微镜观察增强相与基体的界面结合情况。

## 2 结果与分析

### 2.1 粉体原料状态分析

试验所用的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉和 Cu 粉形状不规则, 经过长时间的球磨后原先不规则形状粉末被磨去棱角, 呈现出棱角圆滑状, 如图 1 所示, 这样的形状有利于烧结的过程中烧结颈的出现, 使得烧结后的复合材料更致密<sup>[12]</sup>。

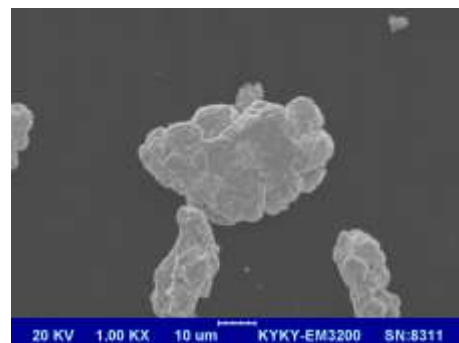


图 1 烧结前 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cu 粉末 SEM 照片

Fig.1 SEM micrograph of Cu and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders before sintering

收稿日期: 2015-08-06

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2010CB71600)

作者简介: 战再吉, 男, 1968 年生, 博士, 教授, 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004, 电话: 0335-8074728, E-mail: zjzhan@ysu.edu.cn

### 2.2 增强相在基体中的分布状态与性能

烧结后复合材料立体形貌如图 2 所示。弥散分布的增强相 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 随着含量的增加在基体中逐渐相互连接成网状，形成的网格像立体的骨架将铜基体分隔开又能紧密连接在一起，增强相在基体中的均匀网状分布加大了铜基体中位错的运动阻力，进而提高了材料的力学性能。

图 3 为制备复合材料的 XRD 图谱。从图中可以看出，复合材料在 2θ 为 43.3° 和 50.36° 时有明显尖锐铜衍射峰，在 2θ 为 28.52°; 33.1°; 47.48°; 56.4° 还有典型 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰的存在，Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较少的情况下，未发现新相的形成。作为对比，添加 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 20% 时，可发现 2θ 为 57.72°，59.08° 有新相 Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 衍射峰的存在，但峰的强度较弱。原因可能是在 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和铜基体交界处发生界面反应形成了一定数量过渡相，但过渡相的含量较少。在 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较少的复合材料中，这种过渡相的数量更少，难以检测出来。

图 4 为材料的电导率、抗拉强度随着增强相的含量变化曲线。由图可见，随着 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数的增加复合材料的导电率逐渐降低，复合材料的抗拉强度随

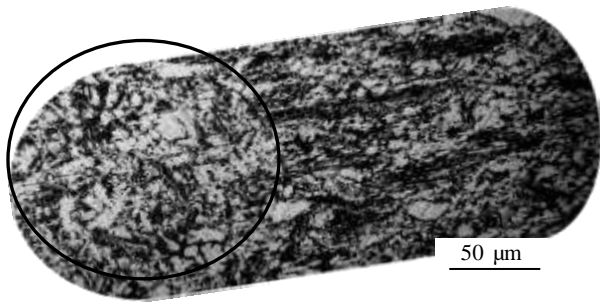


图 2 900 °C 烧结后 6% 增强相在基体中的立体分布金相照片  
Fig.2 3D distribution micrograph of enhanced phase in Cu matrix after 900 °C sintering (200×)

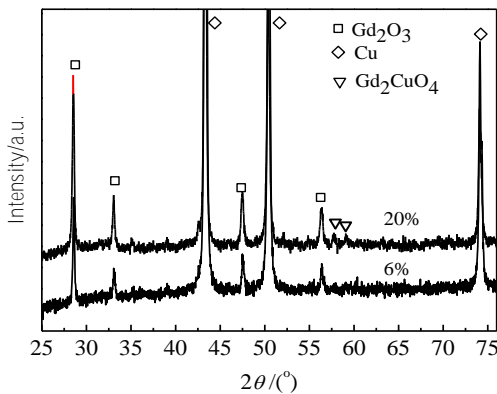


图 3 复合材料的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of the composite material after 900 °C sintering

着增强相的增加逐渐增加。因为铜基体较软，当加入增强相后，Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在基体中均匀网状立体分布，对材料有一定的钉扎作用，位错迁移阻力加大进而提高了材料的抗拉强度，当 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量超 6% 之后随着加入量的增多，复合材料的抗拉强度稍有减弱，但是电导率降低幅度很大，由原来的大于 80% IACS 降到 75.68% IACS。所以增强相含量在 5%~6% 的复合材料同时具有抗拉强度大于 302 MPa，电导率大于 80% IACS 的优良性能。

### 2.3 增强相与基体的界面反应分析

#### 2.3.1 界面反应生成物的确定

图 5 为复合材料的透射电镜照片。由图 5a 可见：Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒和铜基体的界面清晰，且 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶粒大小约为 150 nm，对图 5a 箭头所指区域进行局部放大，其高分辨相如图 5b 所示，在 2 个晶粒交界处有约 2 nm 厚的界面反应区，据前面 XRD 图谱分析，反应层可能是新相 Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>。对图 5b 所示的高分辨图像进行晶面间距标定得出 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒晶面间距是 0.528 nm，是标准 PDF 卡片 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(200)晶面 d=0.540 45 nm 的 97.70%，Cu 晶粒晶面间距大约 0.205 nm，是标准 PDF 卡片 Cu(111)晶面 d=0.209 29 nm 的 97.95%，界面反应层是 Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 新相，晶面间距 0.271 nm，是标准 PDF 卡片 Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>(103)晶面 d=0.277 66 nm 的 97.6%，这证实了前面 XRD 衍射图谱中有 Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 新相生成的结果。对图 5b 的方框所圈的区域结构画出结构示意图如图 5c 所示，Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以和 Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 新相近似半共格结合，Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 可以和铜基体几乎全共格结合，形成的界面反应层包裹住增强相，使基体和增强相结合良好。图 5d 为三晶粒交界处，可以看出三晶粒都能够紧密结合在一起，铜基体紧紧包裹住多晶 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增强相，使得在 Cu/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面处 Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 新相形成连续界面反应层。

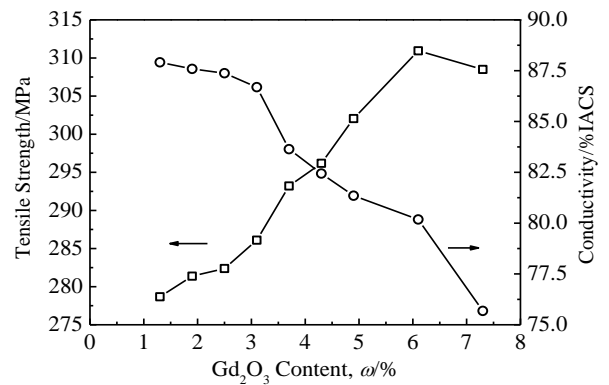


图 4 Cu-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料电导率、抗拉强度随增强相含量的变化  
Fig.4 Variation of electrical conductivity and tensile strength

with the content of  $Gd_2O_3$  after 900 °C sintering

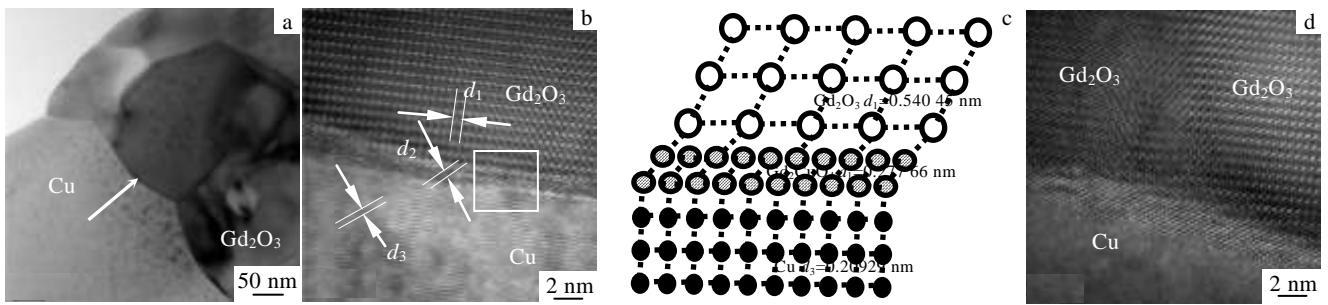


图 5 复合材料界面 TEM 图像

Fig.5 TEM micrographs of 6%Cu- $Gd_2O_3$  composites after 900 °C sintering: (a) macro-regional, (b) two grains junction, (c) structural schematic diagram, and (d) three grains boundary

### 2.3.2 界面反应与温度及性能的关系

对同一含量，不同温度下烧结后复合材料的 Cu/ $Gd_2O_3$  界面反应层的厚度进行比较，如图 6 所示。850 °C 下 Cu/ $Gd_2O_3$  界面有微弱反应，反应层不明显，如图 6a；图 6b 为 900 °C 烧结获得的界面反应层，厚度约为 2 nm，且生成的新相  $Gd_2CuO_4$  有方向性并且排列规则，与  $Gd_2O_3$  和 Cu 呈现近似半共格和全共格的结构；图 6c 为 950 °C 下烧结获得的界面反应层，其厚度明显增加，达到 5 nm 左右。对于这种 Cu- $Gd_2O_3$  复合材料，随着烧结温度的升高，生成包裹增强相  $Gd_2O_3$  的  $Gd_2CuO_4$  反应层厚度越来越厚，可有效连接基体和增强相，这有利于提高材料强度。

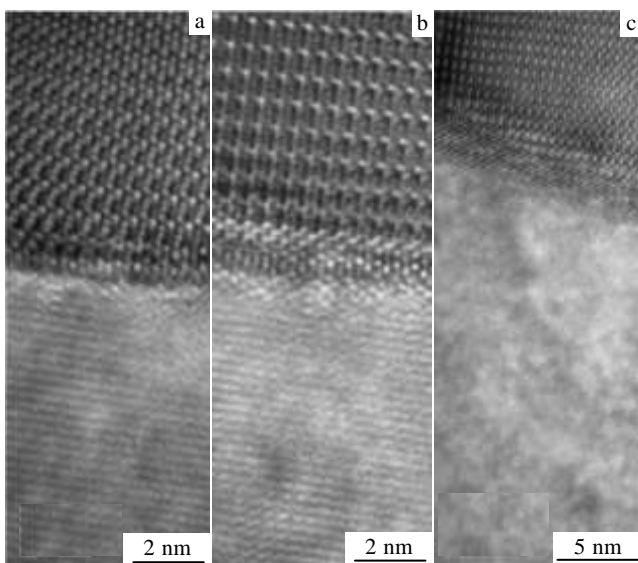


图 6 复合材料界面 TEM 图像

Fig.6 TEM micrographs of 6% Cu- $Gd_2O_3$  composites: (a) 850 °C, (b) 900 °C, and (c) 950 °C

图 7 为  $Gd_2O_3$  复合材料抗拉强度随温度变化曲线。由图可以看出，当烧结温度小于 900 °C 时，随着温度上升复合材料的抗拉强度逐渐上升，主要原因是在温度较低的情况下，两相界面反应较少，反应层能够有效连接基体和增强相，使复合材料的抗拉强度逐渐提高。所以加入 6% $Gd_2O_3$  复合材料的抗拉强度从 850 °C 时的 222 MPa 上升到 900 °C 的 311 MPa。但是随着温度持续升高，界面反应继续进行，反应层厚度增加，势必消耗增强相  $Gd_2O_3$ ，使有效增强相的含量减少，将削弱硬质增强相的颗粒强化效果，使得复合材料的抗拉强度降低。如图 7 所示，950 °C 烧结的 6%  $Gd_2O_3$  复合材料的抗拉强度下降到 299 MPa。1.3%  $Gd_2O_3$  含量的复合材料也有相似的结果，其抗拉强度从 850 °C 时的 199 MPa 上升到 900 °C 的 289 MPa，但随着温度的升高抗拉强度降到 950 °C 的 265 MPa。所以有效控制界面反应层的厚度可以提高材料的力学性能。

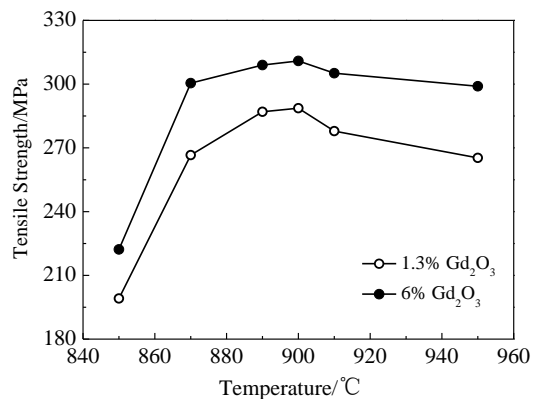


图 7 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料抗拉强度随温度变化曲线Fig.7 Curves of tensile strength of Cu-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite materials changing with temperature

### 3 结 论

采用粉末冶金法将 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和铜粉末烧结成铜基复合材料, 烧结后样品在保证材料力学性能良好的同时维持很高的导电率, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和铜晶粒界面处结合良好, 有过渡区反应层存在。

1) 随着含量的增加, 弥散分布的增强相 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在基体中逐渐相互连接成网状, 提高了材料力学性能, 6% 含量的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时样品的抗拉强度最大约 311 MPa。

2) 在 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cu 界面处形成过渡反应层, TEM 与 XRD 分析发现新相是 Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, 这种新相包裹 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 形成了一个界面反应层, 使基体和增强相结合良好。

3) 在温度较低的情况下, 两相界面反应较少, 反应层可以有效连接基体和增强相, 使复合材料的抗拉强度提高; 但是随着温度升高, 界面反应层厚度增加, 使有效增强相的含量减少, 导致复合材料的抗拉强度略有下降, 所以有效控制反应层的厚度可以提高材料的力学性能。

#### 参考文献 References

- [1] Kimmig S, Elgeti S, You Jeong-Ha. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 443: 386
- [2] Xie Suyun(谢苏云), Peng Xiaodong(彭晓东), Li Junchen(李

俊辰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(1): 52

- [3] Kaichi Saito, Hiroshi Kaneki. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 574: 283
- [4] Delsante S, Borzone G. *Intermetallics*[J], 2014, 45: 71
- [5] Zheng Yahong, Wang Zidong. *Journal of Crystal Growth*[J], 2011, 318: 1013
- [6] Guo Lei, Guo Hongbo, Gong Shengkai *et al. Ceramics International*[J], 2013, 39: 9009
- [7] Ding Jiayu, Xiao Yuan, Han Pengde *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2010, 28: 765
- [8] Jang Byung-Koog, Kim Seongwon, Oh Yoon-Suk *et al. Scripta Materialia*[J], 2013, 69: 165
- [9] Kun Qian, Liang Shuhua. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 31: 147
- [10] Zheng Runguo, Zhan Zaiji, Wang Wenkui. *Journal of Rare Earths*[J], 2011, 29: 247
- [11] Zheng Runguo(郑润国), Zhan Zaiji(战再吉), Wang Wenkui(王文魁). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S): 293
- [12] Huang Peiyun(黄培云). *The Principle of Powder Metallurgy* (粉末冶金原理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989: 264

## Interface Reaction and Properties of Cu-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite

Zhan Zaiji, Xu Guixiang

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

**Abstract:** Cu-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites were prepared by spark plasma sintering apparatus, and the present research mainly focused on physical properties and the interface reaction layer in the composites. The results show that Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders distribute dispersively in the composite, and with the increase of the Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amount a three-dimensional grid structure forms in the matrix. New phase Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> is detected by XRD analysis, which results from the interface reaction between Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu matrix during sintering process observed by TEM. The reaction layer of transition zone becomes thicker with the increase of the temperature. Therefore, controlling the thickness of reaction layer is an effective way to improve the mechanical properties of materials.

**Key words:** Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu composite materials; interface reaction; mechanical properties; sintering temperature; powder metallurgy

Corresponding author: Zhan Zaiji, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, P. R. China, Tel: 0086-335-8074728, E-mail: zjzhan@ysu.edu.cn