

高性能Cu-Ta复合材料研究进展与展望

邢博^{1,2}, 郝梓焱², 王鹏飞², 张胜楠², 梁明^{1,2}, 李成山^{1,2}, 李建峰², 张平祥²

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: Cu-Ta复合材料因其高强度、高导电导热性和优异热稳定性等特性, 在电子器件、国防、轨道交通、高场脉冲磁体和生物医学领域展现出巨大应用潜力。国内外学者围绕其服役性能需求进行了广泛而深入的研究, 并取得了显著成果。本文系统综述了Cu-Ta复合材料在制备工艺、组织性能及应用方面的最新进展, 并对现有研究中的不足和未来发展方向进行了展望。

关键词: Cu-Ta复合材料; 制备; 性能; 应用

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)11-2949-15

1 引言

现代加工技术的进步使得在热力学平衡条件下, 难以固溶和成相的金属体系之间能够实现良好复合, 这为金属功能材料的设计提供了更多可能^[1]。一种典型的范例是混合焓为+3 kJ/mol的铜钽(Cu-Ta)“假合金”, 即使在高温1200 °C下Ta在Cu中的平衡溶解度仅为0.0088% (原子分数, 下同)^[2]。由于Cu和Ta之间不会形成中间相, 该合金同时属于复合材料的范畴, 内部结构形成导电Cu相和难熔Ta相交替混合的复杂结构。Cu-Ta复合材料同时结合了Cu和Ta的各自优异特性, 并可通过调控成分比例和微观结构实现性能方面的独特设计。如表1^[3-4]所示, Cu本身具有优异的导电导热性能, 而Ta则呈现高模量、耐蚀性和低热膨胀系数等特点, 复合设计赋予了Cu-Ta复合材料高强度/低应变敏感性、高导电/导热以及优异的高温抗软化能力。图1给出了Cu-Ta合金与几种代表性结构材料的机械性能、导电导热性与高温软化性能对比^[5-11]。Cu-Ta合金在 $0.8T_m$ (熔点) 以下具有低于常规纳米晶的应变敏感系数(0.3)和较低强度损失^[5]; 电子散射特性使其保留大部分粗晶Cu的导电和导热性能, 且变化趋势相似; 同时在 $0.97T_m$ 下达约2.6 GPa的维氏硬度^[6]。图2为美国陆军研究实验室Darling教授团队近年采用过饱和固溶析出纳米团簇策略设计Cu-10Ta合金的综合性能雷达图, 在相同成分和工艺条件下, 该合金的机械强度、电导率、热稳定性、抗蠕变和抗辐照性能皆较为优异。因此在电子器件、国防、轨道交通和高场脉冲磁体等先进结构领域应用潜力巨大, 引起了各

国研究人员的高度关注^[5,12-14]。

法国国家脉冲强磁场中心(LNCMP)的学者研究了Cu-Ta线材的组织性能和界面演变, 并认为Cu-Ta纳米复合线材是新一代磁体线圈绕组导体中最具潜力的材料之一^[15-16]。美国陆军研究实验室和橡树岭国家实验室的研究人员也对Cu-Ta复合材料进行了较为系统的研究, 涵盖了块体的制备、性能和应用等方面^[17]。此外, 国际热核聚变反应堆装置(ITER)将高强度和优异热稳定性的Cu合金作为高热通量部件的候选材料之一。研究表明Cu-3%Ta合金暴露于600 °C ($0.65T_m$) 1000 h后的峰值强度(约0.8 GPa)仅降低2%^[12], 符合国际航空航天领域耐热合金的设计标准。Cu-10%Ta合金在573 K下经过100 dpa辐照后硬化量仅为5.5%, 契合第4代核反应堆(Gen-IV)的服役要求^[13]。

目前国内关于Cu-Ta复合材料的研究依然较少, 仅有中国科学技术大学和其他机构的研究集中于纳米多层结构材料的制备和组织性能方面^[18-20]。国内外关于Cu-Ta复合材料应用的报道较为有限, 该材料作为未来高新技术中具有战略意义的候选者尚待深入挖掘。本工作围绕先进工业领域对高性能铜合金的迫切需求, 针对以下问题从制备加工、性能及应用3个方面对Cu-Ta复合材料进行系统综述: (1)在熔铸过程中Ta在Cu中低互溶导致Ta严重富集, 详细介绍粉末冶金和大塑性变形等制备技术在改善微观结构均匀性方面的有效策略; (2)模量差异带来协调变形差制约其综合性能提升, 重点分析Cu-Ta复合材料在力学、导电导热和热稳定性能方面的最新进展,

收稿日期: 2024-11-15

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFA1607604); 西北有色金属研究院自开科技项目(1101YK2404)

作者简介: 邢博, 男, 1996年生, 博士生, 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: xingbo_edu@foxmail.com

表 1 室温下 Cu 和 Ta 的物性参数

Table 1 Physical properties of Cu and Ta at room temperature^[3-4]

Physical property	Cu	Ta
Atomic number	29	73
Atomic volume/ $\times 10^{-3} \text{ nm}^3$	11.81	18.01
Atomic radius/nm	0.1413	0.1626
Crystal structure	fcc	bcc
Lattice parameter/nm	0.3615	0.3303
Elastic modulus/GPa	129.0	185.1
Shear modulus/GPa	48.0	69.2
Poisson's ratio	0.344	0.337
Coefficient of thermal expansion/ $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	16.5	6.3
Thermal conductivity/ $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	398	54.4
Melting temperature/K	1356	3290
Boiling point/K	2833	5731
Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	8.96	16.654
Yield strength/MPa	69–310	165–330
Tensile strength/MPa	220–345	205–410
Elongation/%	12–45	40
Diffusivity in Cu at 973 K/ $\times 10^{-14} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	-	69.6
Diffusion distance over 600 s/ μm	-	20.4

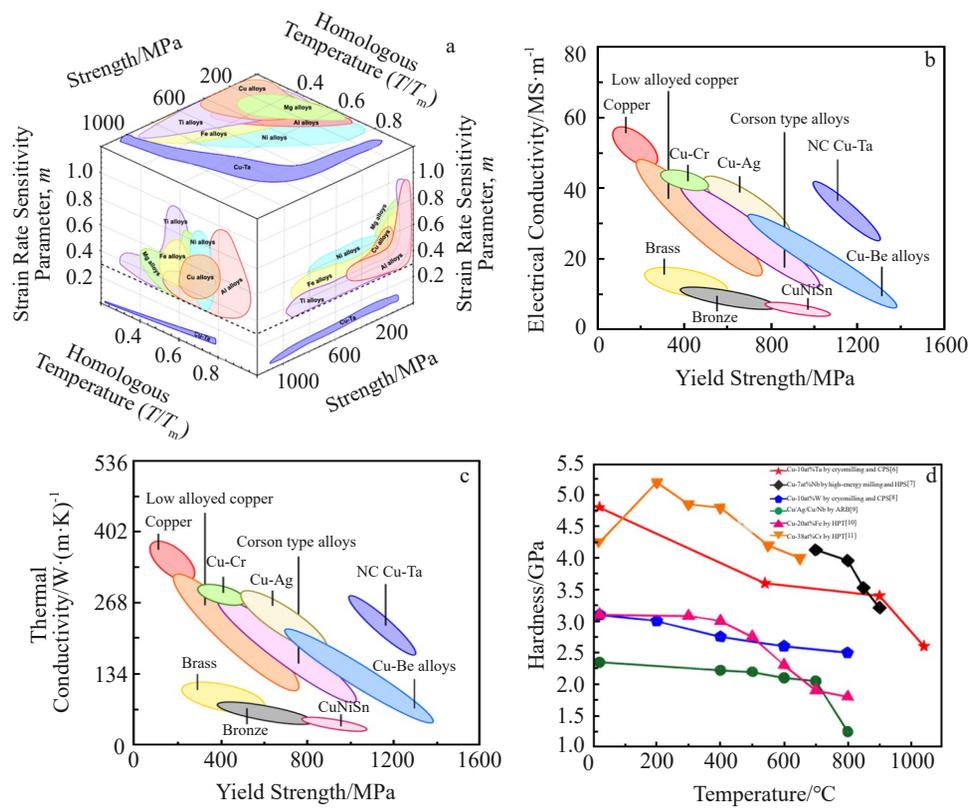


图 1 Cu-Ta 合金与代表性结构材料性能对比

Fig.1 Comparisons of the performance for Cu-Ta alloys with representative structural materials^[5-11]: (a) mechanical property; (b) electrical conductivity vs. yield strength; (c) thermal conductivity vs. yield strength; (d) hardness vs. temperature

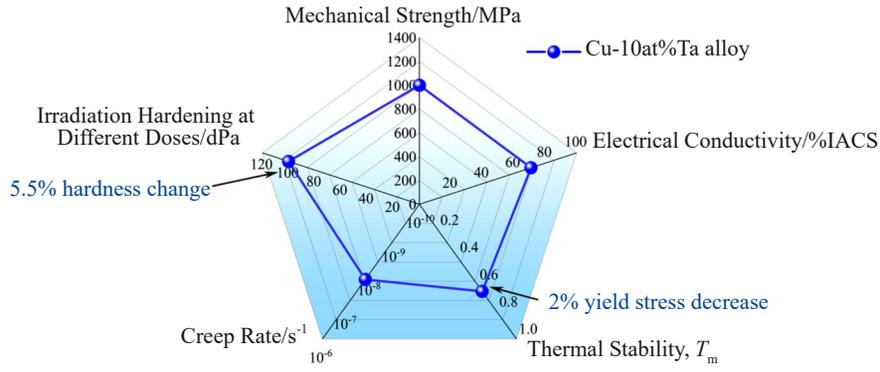


图2 等径角挤压 Cu-10Ta 合金综合性能雷达图

Fig.2 Comprehensive performance radar diagram of Cu-10Ta alloy prepared by ECAE^[5,12-14]

并总结材料强韧化的潜在途径。本研究旨在为 Cu-Ta 复合材料在先进工业领域的深入研究及实际应用提供理论支持和技术参考。

2 Cu-Ta 复合材料的制备工艺

复合材料通过工艺优化、调控成分及增强相的形态设计可以获得不同的材料性能,其中稳定的冶金界面结合和均匀的增强相分布对于性能强化十分关键。然而,由于铜钽之间的固有特性(如有限的互溶性、熔点和密度)存在显著差异,使用传统熔铸法成型容易出现合金元素偏聚等缺陷。如 Cu-24.7wt%Ta 铸锭偏析达 5wt%,形成偏聚大 Ta 颗粒诱发应力集中恶化材料性能^[21]。通过外加磁场熔炼等方法可改善结构分散问题^[22],不作为讨论重点。此外,铜钽剪切模量的差异 ($G_{Ta}=69.2 \text{ GPa}$

$G_{Cu}=48 \text{ GPa}$)导致协调变形能力差,在变形过程中易于发生局部界面扰动引起材料塑性失稳断裂^[23-24]。针对上述传统熔铸分散性差和常规变形可加工性差的问题,国内外学者主要通过粉末冶金和大塑性变形等技术来制备无宏观偏析且性能良好的 Cu-Ta 复合材料。

2.1 粉末冶金

相较传统熔铸法,粉末冶金 (powder metallurgy, PM) 具有便于调节材料成分(掺杂元素)和制造复杂部件的能力,可有效降低材料加工温度并实现微观组织的均匀分布。该工艺易于实现汽车支架和航空发动机等复杂结构的近净成型^[25-27],在工程领域应用前景广阔。其制备过程包括混合粉末压坯和高温烧结成型,如图 3 所示。国内外已开发多种适用于 Cu-Ta 复合材料的粉末冶金技术,主要差异集中在烧结条件和通用性方面。

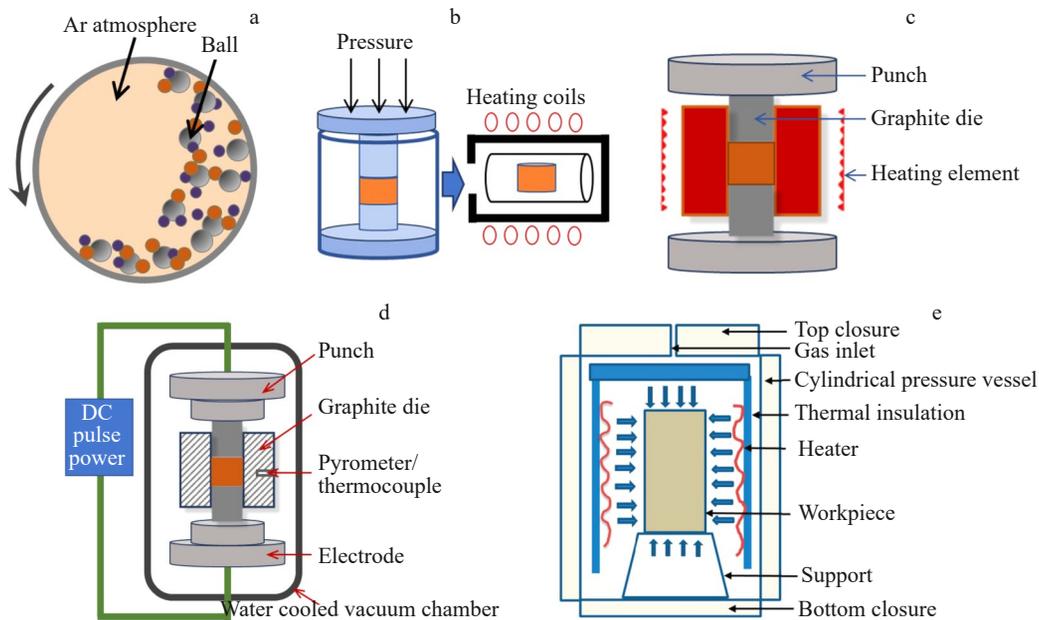


图3 粉末冶金中粉末制备与固相烧结过程示意图

Fig.3 Schematic diagrams of powder fabrication and solid-phase sintering process in PM: (a) ball milling, (b) cold pressing sintering, (c) hot pressing sintering, (d) spark plasma sintering, and (e) hot isostatic pressing^[28]

2.1.1 粉末制备工艺

在粉末冶金过程中,最终复合材料的均匀性和微观结构高度依赖于原始粉末的混合过程。Cu-Ta 复合材料最常见的机械分散方法是行星球磨(PBM)和高能球磨(HEBM),混合粉末在球磨过程中经历反复的变形、冷焊、断裂、焊接过程。外界机械强制驱动力的引入,一方面迫使软质的Cu相通过冷焊形成平坦的片层结构,而脆硬的Ta相则发生破裂,使得铜钽原子之间的扩散层间距减小;另一方面,粉末颗粒内部形成大量缺陷(如空位、位错和新晶界、相界等),从而显著增加原子扩散路径促进粉末互扩散过程。

Venugopal 等^[29]通过PBM制备了Cu-(5~30)%Ta(质量分数)复合材料的纳米粉末,发现硬质Ta比软质Cu更易转变为更小晶粒尺寸,并且Ta含量越高细化效果更明显。低温环境有助于保留由机械应力引起的非平衡空位来提高铜钽溶解度^[30],Darling 等^[6,31]通过在77 K下进行8 h HEBM制备Cu-10%Ta(原子分数,下同)纳米晶材料,出现了Cu-2%Ta的过饱和固溶和微量非晶CuTa粉末的伴生。Ostlind^[32]和Hoelzer^[17]分别进行235 K下25和10 h的变速超高能球磨(450~1500 r/min)实验,以单批次循环生产公斤级过饱和固溶的铜钽粉末。然而这些方法对于常见的实验环境过于严苛。北京科技大学Li等^[33]证明需要长达40 h的普通行星球磨(350 r/min)才能实现Cu-Ta粉末的纳米结构化和均匀分散,但生产纳米级粉末对于普通球磨环境和研磨时间要求较高^[34]。此外,铜钽粉末机械合金化时非晶相的形成与成分比例密切相关,Vetl 等^[35]报道当Ta含量在30%~70%(原子分数)范围内形成CuTa非晶相,并通过降低Cu含量可以在富Ta区域实现完全非晶化。类似区域已被多次报道^[36-38],非晶化过程中原子半径较小的Cu优先进入Ta中,并且在平均晶粒尺寸减小到10 nm时才形成非晶相。

长时球磨有助于铜钽粉末颗粒趋向纳米化,但添加过程控制剂和延长时间可能引入C、Fe、O等杂质,导致

TaFe_x^[6]、Ta₂O₅^[3,39]金属间化合物及Fe、C偏聚颗粒的形成^[40],损害材料性能。Rahmanifard 等^[41]报道,硬脂酸在细化Cu-1%Ta粉末颗粒时其电导率降低至33%IACS。三维原子探针(APT)分析结果也证实了低温球磨后的Cu-10%Ta粉末含质Fe(0.05%~1%^[42])和O(1%^[5,14])。Fe、C杂质主要来源于金属研磨球^[6],而O则源于粉体氧化。但另一方面,纳米Ta颗粒与O结合形成3 nm厚度的非晶核壳结构(见图4),可提高晶粒热稳定性^[39]。这种核壳结构在Cu-Nb体系中也表现出类似效果^[43]。

2.1.2 固相烧结工艺

Cu-Ta复合材料的固相烧结工艺主要包括冷压烧结、热压烧结、放电等离子烧结和热等静压。由于烧结温度在Cu熔点以下,样品密度往往低于理论密度,界面结合强度相对较弱。因此通常也结合锻造及其他变形手段提高材料性能。

冷压烧结(cold press sintering, CPS)包括初坯压制和高温烧结过程。冷压Cu-Ta复合材料的致密度随Ta含量的降低和烧结温度升高而逐渐增大,Cu-5%Ta(质量分数,下同)在900 °C以上CPS后致密度可达95%^[29]。Marvel 等^[39]通过CPS在3 GPa下制备了具有“核壳结构”的Cu-24%Ta复合材料,室温下维氏硬度可达4.8 GPa^[6]。

热压烧结(hot press sintering, HPS)工艺通过施加高脉冲电流和压力,实现温度和压力的协同强化。Jiang 等^[34]采用HPS制备了不同Ta含量的Cu-Ta和CuCrNb-Ta复合材料,表现出随Ta含量增加相应的机械性能增强。结合HPS引入合金元素可改善材料力学性能,Nazeer 等^[44-45]利用球磨/分子级混合和HPS在Cu-1%Ta复合材料中掺杂GF和rGO,实现了rGO在Cu-Ta界面的良好分散。与纯Cu相比,添加0.5%GF后复合材料的压缩、拉伸、弯曲和硬度分别提高了20.7%、138%、69%和93%^[44]。

放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)能够显著减少烧结时间避免晶粒长大。Li 等^[33,46]利用SPS制备出具有双峰结构的Cu-1.4%Ta复合材料,晶粒平均尺

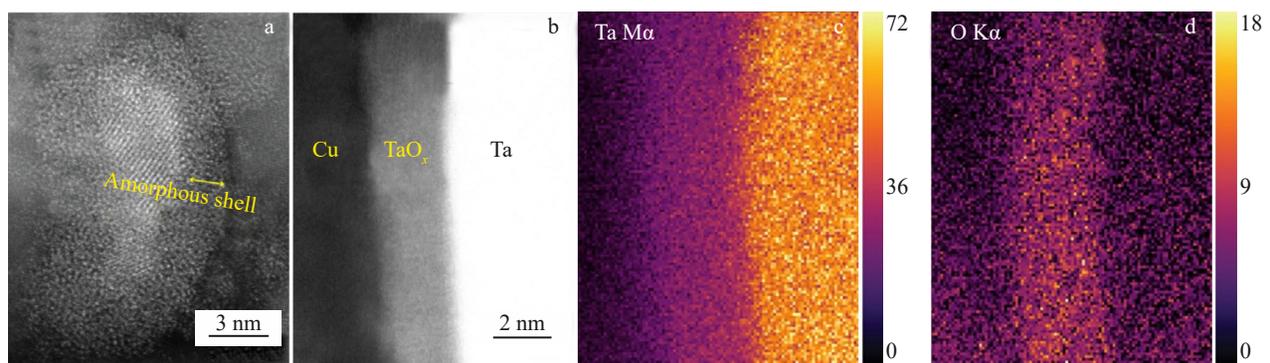


图4 Cu-Ta复合材料的核(Ta)-壳(非晶TaO_x)结构

Fig.4 Core-shell structure particle of the Cu-Ta alloy annealed at 400 °C for 1 h (a); HAADF image (b); intensity maps of Ta Ma (c) and O Ka (d) signals^[39]

寸 250 nm。通过结合 PBM 和 SPS, 掺杂 Cr 和 Zr 元素可以实现 Cu-Ta 复合材料的纳米化制备和力学性能的提升。Rahmanifard 等^[47]比较了 SPS 和 CPS 技术, 发现 SPS 对于结构优化效果更加明显, 可以同时提高 Cu-5%Ta 复合材料的硬度、电导率和致密度。

热等静压 (hot isostatic pressing, HIP) 通过高温高压下粉末颗粒的热力耦合重排和扩散蠕变可实现大尺寸复杂高性能零件的近净成形^[28]。Ostlind 等^[32]结合 HEBM 和 HIP 制备了平均晶粒尺寸为 87 nm 的 Cu-8.1%Ta 复合材料, 室温压缩强度达到 859 MPa。Song 等^[48]采用 HIP 制备了微米晶 Cu-10%Ta 复合材料, 其高温抗软化能力优异, 在 $0.5T_m$ 时应力软化小于初始强度的 15%。

2.2 大塑性变形

大塑性变形 (severe plastic deformation, SPD) 技术是制备纳米材料最直接有效的方法之一, 通过施加高机械应变 (等效应变 >6) 诱发强烈的剪切变形以形成大量位错缺陷来细化晶粒^[49]。SPD 通过促使晶界远离平衡态及原子互混的特性, 特别适用于不互溶 Cu-Ta 体系的合金化和完全致密化。如图 5 所示^[50-52], 当前适用于 Cu-Ta 复合材料制备的 SPD 技术主要包括等径角挤压、高压扭转、集束拉拔和累积叠轧。

等径角挤压 (equal channel angular extrusion, ECAE) 被广泛用于金属的晶粒细化和组织改性, 通过设计加工路线来改变坯料的旋转次序和角度实现材料层状、丝状或等轴状微观结构的定制。Cu-Ta 复合材料常用的

ECAE 加工路线为 $4B_c$ (连续挤压 4 次, 每次旋转 90° , 总应变 >2.5), 能够形成无明显结构取向的等轴晶结构。众多研究人员^[5,14,53]结合 HEBM 和 ECAE- $4B_c$ 成功制备了典型成分 Cu-10%Ta (原子分数, 下同) 复合材料, Cu 的平均晶粒尺寸为 50 nm, 表现出超过 1 GPa 的压缩强度和 71%IACS 的电导率。其中, 挤压参数 (温度和保温时间) 对材料性能影响显著。Levin 等^[54]发现 $4B_c$ 路线为正交平面剪切变形比 4E 路线的可实现更高的 Cu-Ta 复合材料抗拉强度。Srinivasan 等^[53]研究表明 ECAE 时将挤压温度从 700°C 提高至 1000°C 会导致 Cu-10%Ta 复合材料的晶粒尺寸增加 1000%, 力学性能下降 52%。

高压扭转 (high pressure torsion, HPT) 给材料施加足够高的静水压, 通过砧座旋转可产约几千的等效应变, 从而实现金属成分上的极大过饱和固溶。Ibrahim 等^[55]对 Cu-50%Ta 体系引入接近 6000 的应变, 实现约 5~40 nm 的 Ta 颗粒在 Cu 基体内的随机分布。Mousavi 等^[56]发现 Cu-Ta/Cu 箔材经过 150 转 HPT 处理后通过固态扩散形成两相复合互溶结构 (Cu-19%Ta 和 Ta-22%Cu 合金) 通过弥散强化实现了抗拉强度 (1.3 GPa) 和延伸率 (40%) 的良好适配。

集束拉拔 (accumulative drawing and bundling, ADB) 通过将 Ta 棒插入无氧铜 (OFHC) 管中, 经过重复的热挤压/冷拉拔/切割 85 段/集束组装 n 次, 获得包含的 Ta 芯丝数目 $N=85^n$ 的 Cu-Ta 复合线材。Vidal 等^[57]采用 ADB 制备了 $N=85^3$ 芯的 Cu-13%Ta (体积分数, 下同) 复合线材,

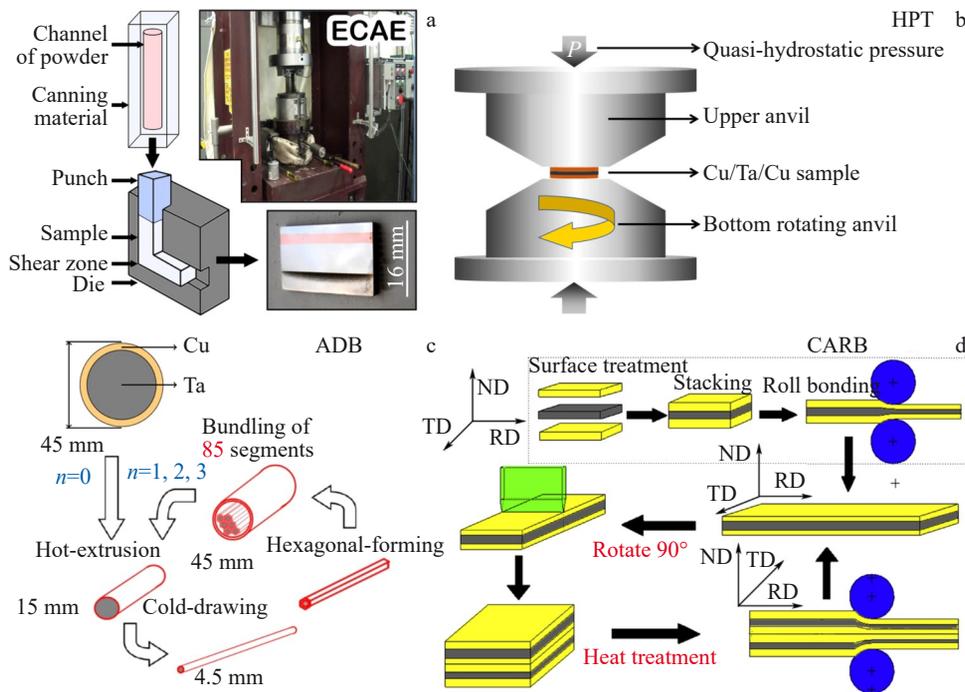


图 5 大塑性变形过程示意图

Fig.5 Schematic diagrams of severe plastic deformation processes: (a) ECAE^[50]; (b) high pressure torsion; (c) accumulative drawing and bundling^[51]; (d) cross accumulative roll bonding^[52]

施加 $\eta=21.3$ ($d=1.83$ mm) 的应变后 Ta 芯丝的平均尺寸为 810 nm 且横截面强烈扭曲为二维带状特征。然而在 85⁴ 芯线材加工过程中容易出现中心断裂, 无法实现进一步变形。Spitzig 等^[58] 结合了熔炼和拉拔工艺实现 Cu-20%Ta 线材的制备 ($\eta=8.9$), 发现影响线材强度的主要因素是应变, 其次为铸锭枝晶间距及 Ta 的剪切模量。结合 ADB 掺杂元素可调控材料性能, Balachandran 等^[59] 报道了采用 TaW 合金组装 19×7 芯 Cu-25%TaW 复合线材的抗拉强度为 665 MPa, 电导率为 79.5%IACS。

累积叠轧 (accumulative roll bonding, ARB) 通过反复的表面处理、叠合、轧制复合和裁剪在金属层界面处实现原子级冶金结合。Cu/Ta/Cu 三明治结构经循环 n 次叠轧后, 层数目增加至 3×2^n , 层厚一般可达到微米甚至纳米级。但 Cu/Ta 模量差异带来的界面局部扰动会导致 Ta 层发生剧烈的不均匀颈缩, 造成层间出现不连续断裂。高温有助于缓解层间失稳, Mungole 等^[23] 在 400 °C 下利用 ARB 制备出层厚为 1.56 μm 的 Cu-Ta 层状复合材料, 延缓了层间加工硬化。针对叠轧时的 Cu/Ta 界面扰动诱发失稳问题, Zeng 等^[52] 提出了在相邻叠轧道次之间旋转 90° 的 CARB 工艺, 可显著缓解层状结构失稳现象, 实现了纳米化 (49 nm) 制备, 抗拉强度达到 950 MPa。

2.3 其他方法

除 PM 和 SPD 工艺外, Cu-Ta 复合材料的先进制造方法还包括磁控溅射、爆炸焊和脱合金等。磁控溅射 (magnetron sputtering, MS) 通过溅射靶材沉积亚稳态多层薄膜。Cao 等^[60] 通过设计不同层厚 Cu/Ta 多层膜结构, 发现异质界面共变形约束作用实现 1 GPa 屈服强度和 70% 均匀塑性应变。爆炸焊 (explosive welding, EW) 利用爆炸产生的高压冲击力实现金属原子间冶金连接。Cu 和 Ta 焊接时颗粒破碎并喷射形成 20~40 μm 的互溶区, 形成平坦、波状和熔化 3 种界面形态^[61-64]。脱合金 (liquid metal dealloying, LMD) 可将合金中活泼组元选择性脱去形成多孔结构。McCue 等^[65] 将 TaTi 合金浸入液态 Cu 中结合 LMD 过程制备了优良机械性能的多孔 Ta-Cu 复合材料。

综上所述, 目前已通过多种工艺制备 Cu-Ta 复合材料, 旨在提高增强相的均匀分散及界面结合能力, 优缺点如表 2 所示。PM 易于实现规模化生产, 其中 SPS 快速固结能获得纳米晶样品可用于电接触材料领域, 但其应用受限于设备尺寸 (如 LABOX-6020K 设备最大烧结 $\Phi 200$ mm 样品^[66]); HIP 工业应用潜力较高, 可单次制备 3.42 kg 完全致密的 Cu-Ta 样品^[32]。SPD 通过原子强制互混促进

表 2 Cu-Ta 复合材料常见制备工艺的优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of common fabrication processes for Cu-Ta composites

Technique	Advantage	Disadvantage	Ref.	
PM	HEBM	Easy structural nanocrystallization and alloying	Irregular particle shape; low productivity	[6,17]
	PBM	Simple equipment set-up	Easy introduction of impurities and cold welding	[33,40]
	CPS	Low energy consumption; simple process	Small size	[6,29]
	HPS	Isotropic products; high efficiency and densification	High cost; low productivity	[34,44-45]
	SPS	Short sintering time; superior properties of products	Small size; certain theories in dispute	[33,40,46-47]
	HIP	High efficiency and densification; outstanding performance	Expensive; long exposure to elevated temperatures	[32,48]
SPD	ECAE	Ultrafine-grained structure with isotropy	Complex process control	[5,31,54]
	HPT	Extremely high shear strain	Small size; easy introduction of oxide impurities	[55-56]
	ADB	High aspect ratio nanofilament structure	Process complexity; low productivity	[24,57]
	ARB	Superior properties of nanomultilayered structures	Process complexity; high costs	[23,52,67]
Other	Magnetron sputtering	Uniform and controllable film thickness	Complex equipment; highly thermodynamically metastable states	[60,68-70]
	EW	High-strength dissimilar metals metallurgical bonding; industrial scalability	Environmental hazards; unsuitability for complex structures	[4,61-62]
	Vacuum diffusion bonding	High quality interfacial bonding and joint strength	Long exposure to elevated temperatures	[71]
	LMD	Selective extraction and nanoporous structure formation	Limited alloy system applicability	[65]

Cu-Ta 合金化,但普遍工艺繁琐周期长;ADB 技术可生产百米级铜合金线材可用于电力传输及脉冲强磁场领域,但需解决界面协调变形差导致的断线缺陷。CARB 和 EW 适用于大批量生产层状复合板,其中叠轧可制造有序纳米界面,表现出较焊接结构更强的抗失效能力。磁控溅射可生产优于陶瓷的耐磨涂层,增强材料硬度和韧性^[72]。结合多种工艺(如 HEBM 和 ECAE^[5,53])可制造高性能组件,满足复杂应用需求,但需综合考虑杂质和晶粒长大对性能的影响以及成本周期等问题。

3 Cu-Ta 复合材料的性能

3.1 力学性能

3.1.1 准静态力学性能

Cu-Ta 复合材料的机械强度影响因素主要包括钽含量、晶粒尺寸以及界面结合强度。如图 6 所示, Darling 等^[73]和 Kale 等^[74]系统研究了钽含量对 Cu-Ta 复合材料屈服强度和延伸率的影响。图 6a 显示在 0.5%~10% Ta(原子分数,下同)范围内,机械强度相较混合法则(ROM)呈现正偏差。其中,屈服强度从 1% 增至 10% Ta 时提高了 180%^[73],达到最大值 1.2 GPa。当 Ta 含量大于 10%,过饱和 Cu(Ta)导致的纳米 Ta 团簇析出主导强度,大量未固溶或大尺寸 Ta 颗粒反而会降低强化效果^[31]。由图 6b 表明纳米晶 Cu-Ta 的塑性(0%~10%)介于纳米晶纯 Cu(约 2%)和超细晶 Cu(约 10%)之间。Kale 等^[74-75]研究发现,纳米 Ta 团簇通过齐纳钉扎抑制 Cu 晶界迁移和扩散来显著降低应变储能,同时 Ta 的均匀分布促使多个相邻晶粒共同激发位错形成均匀塑性变形。Srinivasan 等^[53]报道纳米晶 Cu-1%Ta 的抗拉强度约 500 MPa 延伸率为 10%,但在 5%Ta 以上出现脆性断裂。该断裂可以通过提高加工温度来诱导超细晶转变,将延展性提高至 4.5%,但同时会损害强度。大幅提高合金化程度也可显著提高界面载荷传递能力,在 Cu-19%Ta 合金中实现了 40% 的延伸率^[56]。

通过纳米化增加界面和晶界体积分数是提升 Cu-Ta 材料强度的重要方式。Cu-30%Ta(质量分数,下同)微米晶复合材料的纳米化可使其抗压强度提高 5 倍以上^[29]。相比晶粒尺寸约 10 μm 的 Cu-10%Ta 材料,HIP 前引入球磨处理可将 Cu-8.1%Ta 的晶粒尺寸降低至 156 nm,抗压强度提高 268%^[32,48]。图 7 展示了纯 Cu、纯 Ta 及 Cu-Ta 合金的屈服强度与晶粒尺寸倒数平方根的 Hall-Petch 关系。当纯 Cu 的平均晶粒尺寸降至 20~25 nm 时,出现反 Hall-Petch 现象,强度达 815 MPa。而 Cu-Ta 在平均晶粒尺寸约 35 nm 时,强度稳定在 1340 MPa^[73]。Hall-Petch 的斜率比表明 Cu-Ta 合金中晶界对强度贡献比纯 Cu 高 2.5 倍。此外,Cu-Ta 合金不遵循导致反 Hall-Petch 现象出现的主要变形机制(如晶界旋转、滑移等),而类似无序结构的准非晶剪切^[73],但该机制尚不明确。

Cu/Ta 界面结合强度和 Ta 颗粒分布特征同样影响其力学性能。在界面引入 TaC 可将 Cu-1%Ta-0.1rGO 的抗拉强度提升 1.7 倍^[45]。Frolov 等^[76]通过分子动力学(MD)模拟发现 Ta 偏聚于 Cu 晶界可以提高晶界抵抗迁移和生长的能力,提高材料强度。表 3 总结了一些已报道 Cu-Ta 复合材料的力学性能,添加 Ta 实现了材料不同程度性能的提升。

3.1.2 动态力学性能

Cu-Ta 复合材料因其在动态加载下的结构稳定性和抵抗灾难性失效的巨大潜力而备受关注。大尺寸的稳定纳米晶 Cu-Ta(三维晶粒尺寸 ≤ 100 nm,样品 > 5 mm)样品为研究其动态性能创造了条件^[81]。

Turnage 等^[82]采用分离式霍普金森拉/压杆装置研究了 Cu-10%Ta(原子分数,下同)复合材料的动态机械响应行为(如图 8 所示)。该材料在 10^{-3} ~ 10^5 s^{-1} 应变速率下表现出反常的恒定流变应力响应,未出现纯铜和纯钽的应变硬化失效现象(图 8a)。微型样品可降低异质缺陷和应力波的影响,Casem 等^[83]报道亚毫米(45~1.6 mm)尺寸范围的 Cu-10%Ta 在 1×10^{-3} ~ 7×10^5 s^{-1} 应变速率下皆未出

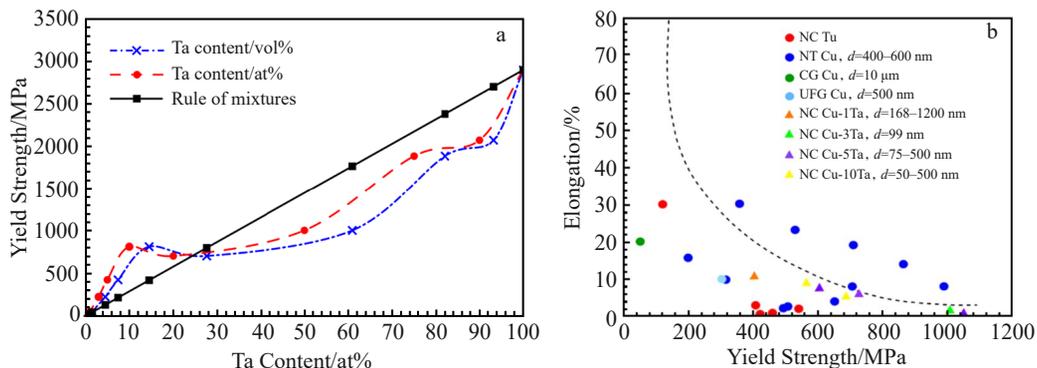


图 6 不同钽含量对 Cu-Ta 复合材料屈服强度增量和延伸率的影响

Fig.6 Effects of Ta contents on the yield strength and elongation of Cu-Ta composites: (a) yield strength enhancement by subtracting 815 MPa of nanocrystalline (NC) pure Cu^[68]; (b) elongation as a function of yield strength along with data for pure Cu^[69]

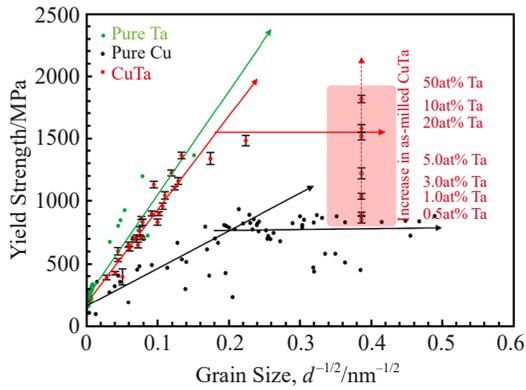


图7 Cu-Ta合金屈服强度与晶粒尺寸关系

Fig.7 Yield strength vs. grain size for Cu-Ta alloys^[68]

现结构失效,应变速率敏感指数 m 为 0.0091,抗压强度约 1.5 GPa。Darling 等^[84]对室温到 400 °C 范围 Cu-10%Ta 复合材料在 $2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 应变速率下的强度拟合 ($\sigma_{\text{UTS}} = -1.38T + 1467, R^2 = 0.9986$) 也发现类似稳定流变应力状态。这种恒定的流变应力表明 Cu-Ta 复合材料不存在显著的加工硬化^[3,40]。

除高应变速率外,冲击压缩也是检验其动态力学性能的有效手段。Hornbuckle^[81]及 Chad^[85]等首次对纳米晶 Cu-3%Ta 合金进行高速冲击压缩 ($0.2 \text{ km/s} \leq$ 冲击速度 $\leq 1.9 \text{ km/s}$, 冲击应力 4.3~39.3 GPa) 试验,其 Hugoniot 弹性极限为 2 GPa(接近纯钽^[86]),剥落强度 (1.19~1.67 GPa) 为多晶铜的 2 倍,经 10.9 GPa 的冲击后在 2800 μm 厚度梯度的硬度基本不变 ($263 \pm 25 \text{ HV}$)。此外,在更高冲击载荷下 (速度 2.4 km/s, 应力 34 GPa), Cu-3%Ta 会形成微小带状结构但结构依然稳定^[87]; 在更宏观 45 mm 尺度上 15 GPa 冲击后硬度仍然不变且平均晶粒尺寸约 120 nm (增加 33 nm)^[85]。

在应变速率 10^4 s^{-1} 下, Cu-10%Ta 复合材料在高温 (1073 K) 会发生结构失效 (图 8b)。通常高应变速率 ($> 10^3 \text{ s}^{-1}$) 下的结构失效与声子阻力引起的非阿累尼乌斯变形相关, Chen 等^[88]结合 MD 指出存在 6 nm 临界界面间距会使得 Cu-Ta 系统的剥落强度降低。Turnage^[82]进一步发现对于恒定的 20 nm 长度位错线和直径 2 nm Ta 团簇,存在最小团簇间距 4 nm 促使位错在高应变速率下突破 Cu 晶界的钉扎势垒移动。由于 Cu-10%Ta 复合材料中存在高密度纳米 Ta 团簇 ($6.5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ^[89]) 且平均 Ta 团簇间距为 $5.2 \pm 1.74 \text{ nm}$ ^[5], 因此大于该间距的 Ta 团簇可以通过钉扎位错来降低声子阻力进而提高合金的流变应力^[53,89]。另外, Jannotti 等^[78]发现 Cu-1%Ta 合金在应变速率 10^5 s^{-1} 和 $0.5 T_m$ 下通过纳米 Ta 颗粒切割 Cu 晶粒的几何动态再结晶 (GDRX) 方式实现变形诱导晶粒细化来提高结构稳定性,但微米 Ta 颗粒带来的缺陷加速了结构失效。因而微米晶 Cu-3.76%Ta 在 17.25 GPa 的冲击压力下

剥落强度仅 0.4 GPa^[51]。

3.1.3 强韧化机制

纳米 Ta 颗粒在 Cu 基体中分布可分为 3 种类型^[3,14]: 共格界面 (直径 $< 3.9 \text{ nm}$)、半共格界面 ($3.9 \text{ nm} <$ 直径 $< 15.6 \text{ nm}$) 和非共格界面结构 (直径 $> 15.6 \text{ nm}$)。不同类型的 Ta 颗粒对 Cu-Ta 合金的强度贡献存在差异,其力学性能的增强可归纳为: (1) 大尺寸 Ta 颗粒与 Cu 基体形成的复合相强化 (ROM); (2) 直径大于 30 nm 的非共格 Ta 颗粒引发的 Orowan 强化^[31]; (3) 半共格与共格 Ta 颗粒通过晶格失配引起的微观应变强化 (Cu-10%Ta (原子分数, 下同) 合金在 298 K 下的失配应变为 13%^[90]); (4) 位错切割直径小于 8 nm 的共格 Ta 颗粒, 提高材料流变应力^[31]; (5) 共格 Ta 颗粒处发射的肖克利不全位错尾部难以在 Cu 晶界形核, 从而提高铜中变形孪晶的密度^[91-92]。

提高 Cu-Ta 复合材料强韧性的途径包括:

(1) 合金化强化: Cu-Ta 合金化主要通过 2 种方式提高强韧性。通过强制原子互混形成两相复合结构, 实现均匀的载荷传递和弥散增强。如 HPT 处理的 Cu-Ta 合金通过固态扩散形成富 Cu 和富 Ta 互溶结构, 大幅提高界面载荷传递能力^[56]。Cu-Ta 爆炸焊的熔融区形成纳米 Cu 和 Ta 颗粒的卷曲互混结构有效提高接头强度^[4]; 高温下过饱和 Cu(Ta) 析出纳米 Ta 团簇实现性能增强, 位错与纳米 Ta 团簇相互作用对 Cu-10%Ta 复合材料强度贡献为 65%, 远高于 Hall-Petch 和 ROM 等其他强化机制^[90]。

(2) 异质结构强化: 合理设计异质结构实现强度和延展性的协同增强。如粗/细晶共存结构诱导“背应力”强化实现 Cu-0.5%Ta 复合材料 549 MPa 抗拉强度和 15% 延伸率的协同增强^[33]。Gu 等^[93]通过改变非晶 CuTa 和 Cu 层厚度比例实现纳米多层膜变形机制和性能的调控。Srinivasan 等^[94]设计具有核壳结构的纳米 Ta 团簇捕获 He 原子有效地提高 Cu-Ta 合金的抗辐照性能。

(3) 元素掺杂强化: 通过界面改性提高材料的界面结合能力和强度。如 Manotas-Albor 等^[95]在 Cu 基体中引入纳米 Ta_4C_3 颗粒以增强材料抗软化温度。Borenstein 等^[81]在 Cu-Ta 中引入微量 Ti 元素提高 Cu/Ta 的界面协调变形能力。Heo 等^[96]研究 Ta-Cu-X ($X = \text{CeO}_2, \text{WC}$) 复合材料的性能, 发现 Ta-Cu-0.5CeO₂ (质量分数) 的导电导热性和硬度均优于商用 W-Cu 电接触材料。

(4) 低温强韧化: 通过降低温度提高位错运动的激活能, 使滑移更加困难从而在 Cu 中诱发孪晶强化。如 Hornbuckle 等^[97]发现随测试温度降低 (113~273 K), Cu-3Ta 合金变形机制逐渐向孪晶转变, 表现出与粗晶铜相当的低应变敏感性。

3.2 导电导热性

Cu 具有优异的传导性能, 但添加 Ta 会增加晶界和界面载流子散射, 降低 Cu-Ta 复合材料的导电导热性。其

表3 不同方法制备 Cu-Ta 复合材料的力学性能
Table 3 Mechanical properties of Cu-Ta composites with different processes and Ta contents

Material	Processing method	Hardness/GPa	σ_0 /MPa	σ_{UTS} /MPa	Fracture strain/%	Ref.
Cu-5wt%Ta	Ball milling and sintering	1.40	-	586	-	[29]
Cu-20wt%Ta		2.26	-	870	-	
Cu-30wt%Ta		2.38	-	930	-	
Cu-1wt%Ta	Ball milling and HPS	0.504	193.69	287.35	44.4	[34]
Cu-3wt%Ta		0.536	32.68	297.11	38.6	
Cu-5wt%Ta		0.584	24.76	302.35	30.6	
Cu-1wt%Ta	Molecular-level mixing (with mechanical stirring) and HPS	0.72	106	361	-	[45]
Cu-1wt%Ta-0.1vol%rGO		0.95	200	375	50	
Cu-1wt%Ta-0.5GF	Molecular-level mixing (with mechanical stirring) and HPS	0.83	148	276	23	[44]
Cu-0.5at%Ta	Ball milling, SPS, hot rolling	1.85	463	549	15	[33]
Cu-0.6at%Ta	Ball milling, SPS, hot rolling	1.84	312	413	11.7	[40]
Cu-0.6at%Ta-0.6at%Cr		2.23	481	491	13.5	
Cu-1.4wt%Ta	Ball milling, SPS, hot rolling	1.76	382	560	9.3	[46]
Cu-1.4wt%Ta-0.1wt%Zr		1.70	399	572	6.5	
Cu-1.4wt%Ta-0.2wt%Zr		1.92	499	600	3.8	
Cu-1.4wt%Ta-0.5wt%Zr		1.74	427	569	4.2	
Cu-10wt%Ta	Mixed and HIP	-	257.1	320	24.5	[48]
Cu-3at%Ta	Cryomilling at 235 K and HIP	-	753	859	20	[32]
Cu-3wt%Ta	High energy milling, extrusion, cold rolling	-	595.2	678.9	7.01	[17]
Cu-5wt%Ta		-	759.8	865.8	5.56	
Cu-50wt%Ta	Liquid-phase sintering	-	-	543.75	-	[77]
Cu-6.5at%Ta	Molecular dynamics simulations (uniform distribution of Ta)	-	1200	1800	-	[76]
Cu-6.5at%Ta	Molecular dynamics simulations (segregation distribution of Ta)	-	1500	2300	-	
Cu-0.5at%Ta	Cryomilling at 77 K and ECAE (route 4B _c)	-	425	-	-	[78]
Cu-1at%Ta		-	650	-	-	
Cu-3at%Ta		-	960	-	-	
Cu-10at%Ta	Cryomilling and ECAE (route 4B _c)	-	1000	1200	20	[5]
Cu-(3-10)at%Ta	Cryomilling and ECAE (route 4B _c)	1.8-5.0	600-1100	600-1300	10-25	[32]
Cu-50vol%Ta	ECAE (route 4E)	1.88	427	595	11	[54]
Cu-25vol%Ta-1.5wt%Ti	ECAE (route A)	-	170	240	7.2	[79]
Cu-33vol%Ta	HPT	3.43	-	1300	40	[56]
Cu-13vol%Ta ($\eta=20.8$)	ADB	4.55	-	634	-	[57]
Cu-13vol%Ta ($\eta=21.3$)		4.66	-	711	-	
Cu-25vol%TaW	Two steps restack and drawing	4	645	665	0.8	[59]
Cu-33vol%Ta	CARB	3.49	-	950	6	[52]
Cu-50at%Ta	Magnetron sputter	10.2	-	1251	1.3	[80]
Cu-75at%Ta		17.2	-	1483	1.5	

热导率(κ)和电导率(δ)存在定量关系,遵循 Wiedemann-Franz 准则($\kappa/\delta=L \cdot T$,洛伦兹数 $L \approx 2.31 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$, T 为温度)。表4总结了 Cu-Ta 复合材料的导电导热性能。自由电子是导电和传热的重要载体,主要影响因素包括以下方面:

(1)材料本征属性。在室温下,纯铜电阻率为 $1.724 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,热扩散系数为 $116.5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [98];纯钽电阻率为 $13.1 \sim 15.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [99],热扩散系数为 $24.7 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [100]。另外,在 Cu-Ta 沉积薄膜中,当成分达 50%Ta(原子分数)以上出现 α -Ta(bcc 结构,电阻率 $15 \sim 70 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)向 β -Ta(四

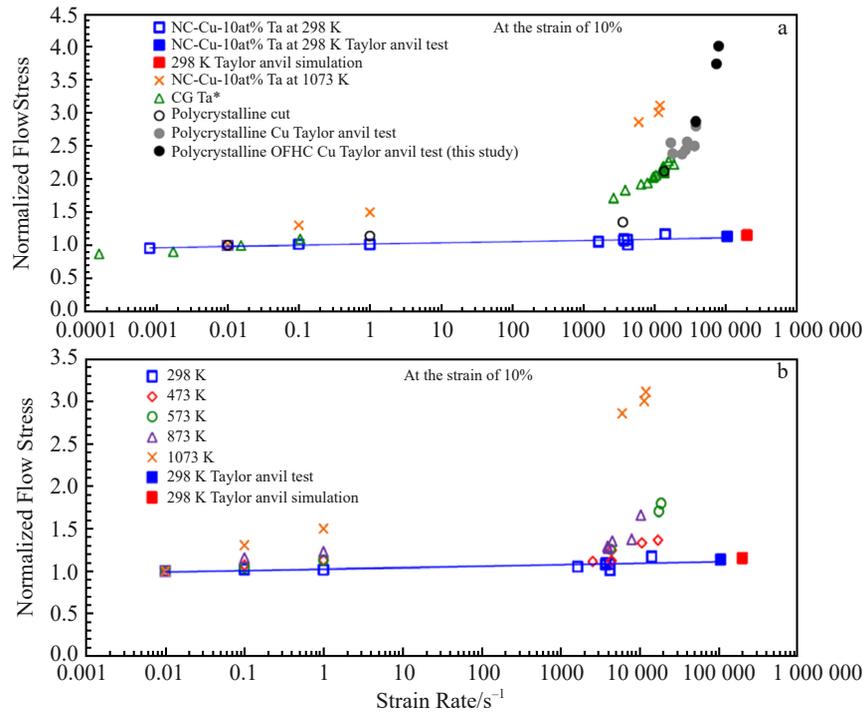


图 8 Cu-10%Ta 合金的归一化流变应力与应变速率和温度的变化关系

Fig.8 Normalized flow stress of NC Cu-10%Ta as a function of strain rate and temperature^[78]: (a) ambient temperature and (b) varying testing temperature (the flow stress at a 10% plastic strain level was taken for each strain rate and normalized by the flow stress at 10⁻² s⁻¹)

表 4 不同方法制备 Cu-Ta 复合材料的导电导热性能

Table 4 Conductivity properties of the Cu-Ta composites with different processes

Material	Processing method	Electrical conductivity/%IACS	Thermal conductivity/W·(m·K) ⁻¹	Ref.
Cu-5wt%Ta	Ball milling and sintering	38.3	-	[29]
Cu-10wt%Ta		36.6	-	
Cu-15wt%Ta		34	-	
Cu-20wt%Ta		29.7	-	
Cu-25wt%Ta		28.8	-	
Cu-30wt%Ta		28.2	-	
Cu-1wt%Ta	Ball milling and HPS	87.3	-	[34]
Cu-3wt%Ta		82.4	-	
Cu-6wt%Ta		81.6	-	
Cu-5wt%Ta	Ball milling and HPS	15	-	[50]
Cu-5wt%Ta	Ball milling and SPS	37	-	
Cu-1wt%Ta-(0-0.5)vol%rGO	Molecular level mixing and HPS	-	140-360	[48]
Cu-5wt%Ta	HEBM, extrusion and cold rolling	62.1	-	[17]
Cu-10at%Ta	Cryomilling and ECAE	71	270	[5]
Cu-13vol%Ta ($\eta=20.8$)	ADB	460 at 77 K	-	[57]
Cu-13vol%Ta ($\eta=21.3$)		451 at 77 K	-	
Cu-13vol%Ta ($\eta=22.9$)		430 at 77 K	-	
Cu-25vol%TaW	Two step restack and drawing	79.5	-	[59]
Cu-(34.8-84.8)at%Ta	Magnetron sputter	0.009-0.016	60-200	[98]
Cu-2.3at%Ta	Magnetron sputter	5.5	-	[102]

方相结构, 电阻率 $140\sim 210\ \mu\Omega\cdot\text{cm}^{[101]}$) 的结构转变^[98], 伴随电阻率的显著增加。因此铜钽本征属性成为电子传输的关键因素。

(2) 微观结构特征。层状材料中连续的铜层结构创造了高效的电子传输通道, 其电子散射概率远低于块体及薄膜, 有助于提高导电导热性。例如, Cu-13%Ta (体积分数) 线材在 77 K 下导电率高达 451%IACS^[57], 而 Cu-2.3%Ta (原子分数) 薄膜的导电率仅为 5.5%IACS^[102]。此外, 室温下 Cu 和 Ta 的平均电子自由程分别为 40 和 28 nm^[5,103], 当 Ta 颗粒平均尺寸小于 Cu 散射自由程时, 电子与 Ta 碰撞的机率减小有助于保持高导电导热性。Rajagopalan 等^[5]发现双峰纳米 Ta 颗粒尺寸为 32 和 3 nm 的 Cu-10%Ta (原子分数) 复合材料电导率达 71%IACS。另外 Cancellieri 等^[104]指出随着 Cu 和 Ta 层厚度减小, Cu-Ta 薄膜的导热率会下降至 $10\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 以下。由于高性能 Cu-Ta 复合材料的层厚度较小、界面密度极高, 晶界/界面对电子的散射作用成为影响导电导热性的主要因素。

材料的强度和传导性能存在典型的倒置关系, 增加铜晶粒尺寸或减小钽含量虽然能够提升传导性能, 但也会导致机械强度的降低。元素掺杂是优化 Cu-Ta 复合材料导电导热性的有效途径之一^[48,105]。然而, 如何在保持材料高强度的同时提升其传导性能仍面临巨大挑战。

3.3 热稳定性

尽管纳米化策略增强了 Cu-Ta 复合材料的力学性能, 但在高温服役环境下其高能状态倾向通过晶界迁移或晶粒长大转变为平衡态导致性能降低。图 9 为 Cu-Ta 复合材料经过高温退火后的典型微观形貌, 其热稳定性主要受到相界与晶界能、溶质原子等因素影响。

根据 Gibbs-Thomson 效应, 高温下界面曲率和化学能梯度的存在导致原子扩散加剧, 纳米层状复合材料包含相界、晶界和三叉点的局部能量平衡被打破, 进而发生晶粒长大现象。Zeng 等^[52]对 Cu/Ta 多层复合材料进行退

火处理, 发现由于晶粒长径比大, 远离界面/晶界交叉点处的瑞利不稳定引起的相界面局部扰动, 形成热蚀沟槽导致层状结构颈缩直至夹断 (见图 9a)。Spitzig 等^[106]对 Cu-20%Ta (体积分数) 线材在 600 °C 退火 24 h 后, Ta 芯丝发生破裂并球化为“竹节状”结构。Powders 等^[107]研究了溅射温度对 Cu-50%Ta (原子分数) 薄膜微观结构的影响, 在 400 °C 时会从纳米晶结构转变为波带状结构, 而 600 °C 以上会形成纳米尺度富 Cu 和富 Ta 团聚体。Müller 等^[68-69]发现 Cu-Ta 多层膜在高温下发生相分离的主要机制为 Cu 的上坡扩散, 同时在 400~600 °C 之间会形成 β -Ta 相, 并在 750 °C 以上转变为稳定的 α -Ta 结构。

与多层复合材料不同, 纳米晶材料中的溶质原子对晶粒长大有显著影响。大量研究表明, 合金化不互溶元素是提高机械性能和结构稳定性的有效方法^[108]。当 Ta 原子偏聚分布会在 Cu/Ta 界面处产生强烈的负表面曲率张力, 减小晶粒长大驱动力^[109]。Ta 原子通过齐纳钉扎和拖曳作用阻碍 Cu 晶界迁移, 从而提高材料热稳定性。Frolov 等^[76]发现当 Ta 原子均匀分布于 Cu 基体时, 经过 1000 K 退火后晶粒显著长大; 而当 Ta 原子偏聚于 Cu 晶界时, 晶粒直到 1200 K 才出现明显长大。Darling 等^[6]通过实验验证, Cu-10%Ta (原子分数, 下同) 复合材料在 1040 °C 保温 1 h 后平均尺寸为 167 nm, 硬度 2.5 GPa。Hornbuckle 等^[12]发现 Cu-3%Ta 合金在 800 °C 退火 1000 h 后, 平均晶粒尺寸仅增长 32 nm (见图 9b), 屈服强度仍保持约 0.8 GPa。该研究还拟合了 Cu-Ta_X (X=1, 3, 5, 10) 的屈服强度损失公式: $\sigma_0 = -18.132X - 503.14$ 。

4 应用

Cu-Ta 复合材料的综合性能优异, 但大部分研究仍处于试验阶段, 尚未实现工业化应用。随着制备工艺的成熟和性能提升, 未来其潜在应用包括:

4.1 电子器件领域

Cu 基和 Ag 基复合材料在电接触领域需具备高导电导热性和良好的抗电弧侵蚀能力^[110]。Ta 熔点高于 Ag、耐蚀且价格相对低, Cu-Ta 复合材料未来可用于大电流接触器和微电子器件等。2023 年, Hoelzer 教授^[17]制备 Cu-Ta 军用电连接器验证了其服役可靠性, 为未来应用奠定了基础。

4.2 国防领域

Cu-Ta 复合材料具备优异的高应变速率结构稳定性和抗冲击性能, 兼具良好的抗疲劳和低负载回弹特性^[69,111], 适用于装甲防护和抗爆材料, 可满足复杂多变的军事需求。2024 年, Hornbuckle 教授^[112]开发的 Cu-Ta 合金在承受 12 GPa 反复冲击波后, 不出现任何状态的微观结构损伤, 突出了其在军事领域的巨大潜力。

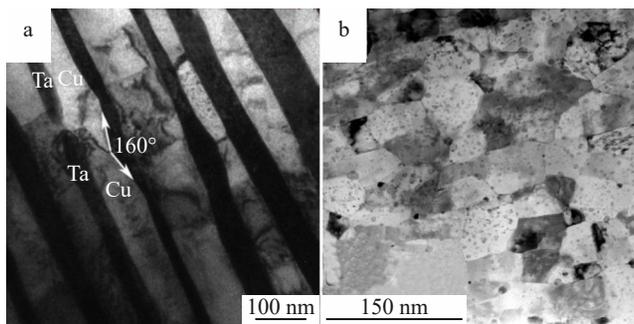


图 9 Cu-Ta 复合材料经 800 °C 分别退火 1 和 1000 h 后的典型微观形貌

Fig.9 Typical microstructures of Cu-Ta composites annealed at 800 °C for 1 h (a)^[46] and 1000 h (b)^[12]

4.3 轨道交通领域

轨道交通的受流系统长期暴露于野外环境,须具备高强度高导、耐候耐热性能。传统铜基导线在高温或腐蚀环境下性能易衰减,影响使用寿命。Ta耐蚀且不存在元素烧损问题且结构稳定,Cu-Ta材料有望作为接触弓网导线应用于轨道交通。

4.4 高场脉冲磁体领域

当脉冲强磁体强度达 100 T 以上,导体材料会承受 4 GPa 的超强洛伦兹力并承载大电流以释放焦耳热^[113]。法国国家强磁场中心指出^[15],Cu-Ta 复合材料未来有望替代 Cu-Nb 复合材料成为脉冲强磁场中的绕组导体。然而,Cu-Ta 导体中的界面扭曲更加严重,强化效率弱于 Cu/Nb 制约着性能的提升^[57],相关技术水平仍存在较大不足。在各国争相突破 110 T 脉冲磁场强度的背景下,Cu-Ta 复合材料有望在未来实现应用。

4.5 生物医学领域

由于 Cu 离子可抗菌、Ta 生物相容性较好。Cu-Ta 复合材料可作为抗菌涂层用于增强医用材料的抗磨损和耐腐蚀性能。例如,将 Ta/TaCu 双层薄膜涂覆在钛植入体上可促进成骨及抗感染能力^[114]。Cui 等^[115]也发现 Ta-5Cu 合金可抑制大肠杆菌的生物活性,从而降低植入体的感染风险。

5 结果与展望

Cu-Ta 复合材料具有良好的可加工性,分析表明通过整合多种工艺可有效避免钽元素偏析并提高界面协调变形能力,从而扩展其工业应用范围。磁控溅射 CuTa 涂层可提高结构强韧性;PM 和 ECAE 工艺适合制造块材;CARB 和 EW 适用于生产层状复合板;而 ADB 适合制备导体材料,但需解决界面变形较差的问题;LMD 可用于制造多孔 Cu-Ta-X 三元材料体系,但适用元素范围有限。未来可结合 PM 和 SPD 等优势,优化材料成分和结构,不断推进 Cu-Ta 复合材料的工艺开发。

鉴于 Cu-Ta 复合材料在力学、导电导热及高温抗软化等方面的优势,其在高端电子、国防及交通等领域展现出巨大应用潜力。目前,国外关于 Cu-Ta 复合材料的研究较为系统,涵盖制备、微结构、性能、应用方面。而国内尚未形成体系化研究,未来应重点关注以下关键方向:

1) 引入新型合金化方法:常规正生成热 Cu-Ta 体系具有低互溶、高难熔等特点,合金化有助于提高其综合性能,其主要通过在热力学上使材料处于高度非平衡态,从而驱动原子扩散实现。机械合金化、大塑性变形和物理气相沉积技术在实现 Cu-Ta 合金化方面已有一定进展。此外,还可采用离子束混合、离子注入辐照以及外加磁场熔铸等复合能量辅助优化 Cu-Ta 复合结构。

2) 界面行为与基础研究:由于 Cu 和 Ta 的固有特性差异,Cu/Ta 层状结构在多轴应力作用下容易因协调变形能力差而失稳断裂。该现象与“Grinfeld 不稳定性”引发的界面扰动有关,会导致界面处剪切应力不连续^[24,52]。目前主要通过工艺设计缓解这一现象。未来研究应结合计算模拟深入探究铜钽界面的变形机制,以促进该材料的深加工与应用。

3) 性能优化与多模态设计:现代工况要求材料同时具备高强度、高导电导热以及高温抗软化能力。随着增强体构型设计的发展,采用多元结构(如梯度结构、叠层结构、谐波结构等)有望实现 Cu-Ta 复合材料多种性能的协同优化。

4) 智能计算与应用开发:目前 Cu-Ta 复合材料的研究主要聚焦于块体材料,尚缺乏针对涂层、导体等具体应用环境的系统研究。随着机器学习和材料计算的发展^[116],未来应开发多元成分体系,结合性能预测与试验验证来加速 Cu-Ta 复合材料的工业化进程。

参考文献 References

- [1] Ma E. *Progress in Materials Science*[J], 2005, 50(4): 413
- [2] Subramanian P R, Laughlin D E. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1989, 10(6): 652
- [3] Priedeman J L, Hornbuckle B C, Fudger S J et al. *Materialia*[J], 2023, 27: 101634
- [4] Parchuri P K, Kotegawa S, Yamamoto H et al. *Materials & Design* [J], 2019, 166: 107610
- [5] Rajagopalan M, Darling K A, Kale C et al. *Materials Today*[J], 2019, 31: 10
- [6] Darling K A, Roberts A J, Mishin Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 573: 142
- [7] Lei R S, Xu S Q, Wang M P et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 586: 367
- [8] Atwater M A, Roy D, Darling K A et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 558: 226
- [9] Zeng L F, Zeng L M, Miao S et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 859: 144228
- [10] Liu M W, Zheng R X, Li H X et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 185: 207
- [11] Bachmaier A, Rathmayr G B, Bartosik M et al. *Acta Materialia*[J], 2014, 69: 301
- [12] Hornbuckle B C, Solanki K, Darling K A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 824: 141818
- [13] Srinivasan S, Kale C, Hornbuckle B C et al. *Acta Materialia*[J], 2020, 195: 621
- [14] Darling K A, Rajagopalan M, Komarasamy M et al. *Nature*[J], 2016, 537(7620): 378
- [15] Thilly L, Lecouturier F, Coffe G et al. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2002, 12(1): 1181
- [16] Thilly L, Lecouturier F, Coffe G. *Physica B*[J], 2001, 294 -

- 295: 648
- [17] Hoelzer D T, Byun T S, Roberts A J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 948: 169749
- [18] Zeng Longfei(曾龙飞). *Fabrication and Properties of Bulk Cu/Ta and Cu/V Nanolayered Composites*(Cu/Ta 和 Cu/V 纳米多层膜块材的制备及性能研究)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018
- [19] Gu C, Wang F, Huang P *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 649: 9
- [20] Zhang Y, Fu L, Zhu J *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2021, 732: 138766
- [21] Verhoeven J D, Schmidt F A, Gibson E D *et al.* *JOM*[J], 1986, 38(9): 20
- [22] Wu Y F, Zhang X L, Xu X F *et al.* *Journal of Energy Storage*[J], 2020, 31: 101567
- [23] Mungole T, Mansoor B, Ayoub G *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2017, 136: 87
- [24] Thilly L, Colin J, Lecouturier F *et al.* *Acta Materialia*[J], 1999, 47(3): 853
- [25] Chen Yuyong(陈玉勇), Ye Yuan(叶园), Zhang Yu(张宇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(11): 4002
- [26] Baccino R, Moret F, Pellerin F *et al.* *Materials & Design*[J], 2000, 21(4): 345
- [27] Wei Yingkang(魏瑛康), Liu Yaoshan(刘瑶珊), Wang Yan(王岩) *et al.* *Materials China*(中国材料进展)[J], 2024, 43(12): 1099
- [28] Sahoo S, Jha B B, Mandal A. *Materials Science and Technology*[J], 2021, 37(14): 1153
- [29] Venugopal T, Prasad Rao K, Murty B S. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(13): 4439
- [30] Xu J, He J H, Ma E. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1997, 28(7): 1569
- [31] Darling K A, Tschopp M A, Guduru R K *et al.* *Acta Materialia*[J], 2014, 76: 168
- [32] Ostlind A, Fudger S J, Luckenbaugh T L *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2022, 33: 104390
- [33] Li N Y, Chang Y Q, Li M Y *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 172: 104
- [34] Jiang H Z, Li Y Z, Jiang L *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2024, 38: 108183
- [35] Veltl G, Scholz B, Kunze H D. *Materials Science and Engineering A*[J], 1991, 134: 1410
- [36] Mizutani U, Lee C H. *Materials Transactions, JIM*[J], 1995, 36(2): 210
- [37] Liu L, Chu Z Q, Dong Y D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1992, 186(2): 217
- [38] Costa F A, Silva A G P, Júnior J F S *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2008, 26(6): 499
- [39] Marvel C J, Hornbuckle B C, Smeltzer J A *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2020, 188: 69
- [40] Li M, Chang Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 905: 164181
- [41] Rahmanifard R, Javidan S M, Asadi A M. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2019, 28(7): 4102
- [42] Rohjhirunsakool T, Darling K A, Tschopp M A *et al.* *MRS Communications*[J], 2015, 5(2): 333
- [43] Shang Xuekun(商雪坤). *Research on Precipitates Evolution and Solubility Extension in Cu-Mo and Cu-Nb Immiscible Alloys with Large Positive Heat of Mixing*(高正混合焓 Cu-Mo 和 Cu-Nb 非互溶合金析出相演化及元素固溶行为研究)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021
- [44] Nazeer F, Ma Z, Gao L *et al.* *Vacuum*[J], 2019, 169: 108913
- [45] Nazeer F, Long J, Yang Z *et al.* *Nanotechnology*[J], 2021, 32(43): 435701
- [46] Li N, Huang Y, Yu D *et al.* *Materials Characterization*[J], 2023, 205: 113264
- [47] Rahmanifard R, Javidan S M, Asadabad M A. *Applied Physics A*[J], 2020, 126(9): 692
- [48] Song P, Liu J H, Li W B *et al.* *Defence Technology*[J], 2024, 32: 368
- [49] Edalati K, Bachmaier A, Beloshenko V A *et al.* *Materials Research Letters*[J], 2022, 10(4): 163
- [50] Tschopp M A, Murdoch H A, Kecskes L J *et al.* *JOM*[J], 2014, 66(6): 1000
- [51] Vidal V. *Optimisation des Propriétés Mécaniques des Conducteurs Nanofilamentaires Cu/X (X=Nb ou Ta) par L'étude des Mécanismes Élémentaires de Déformation*[D]. Toulouse: Institute National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006
- [52] Zeng L F, Gao R, Fang Q F *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 110: 341
- [53] Srinivasan S, Sharma S, Turnage S *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 208: 116706
- [54] Levin Z S, Demkowicz M J, Hartwig K T. *Metals*[J], 2021, 11(7): 1010
- [55] Ibrahim N, Peterlechner M, Emeis F *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 685: 19
- [56] Mousavi T, Dai J, Bazarnik P *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 832: 155007
- [57] Vidal V, Thilly L, Lecouturier F *et al.* *Acta Materialia*[J], 2006, 54(4): 1063
- [58] Spitzig W A, Krotz P D. *Acta Metallurgica*[J], 1988, 36(7): 1709
- [59] Balachandran S, Smathers D B, Walsh R P *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2019, 29(5): 1
- [60] Cao Z H, Sun W, Ma Y J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 195: 240
- [61] Paul H, Chulist R, Lityńska-Dobrzyńska L *et al.* *Materials & Design*[J], 2021, 208: 109873
- [62] Maliutina I N, Mali V I, Bataeva I A *et al.* *The Scientific World Journal*[J], 2013, 2013: 1
- [63] Greenberg B A, Ivanov M A, Inozemtsev A V *et al.* *Composite Interfaces*[J], 2020, 27(7): 705
- [64] Nguyen V T, Thu Nhu V T, Vo X T. *Computers in Biology and Medicine*[J], 2024, 174: 108471

- [65] McCue I, Ryan S, Hemker K *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2016, 18(1): 46
- [66] Han Cui Liu(韩翠柳), Shen Xuefeng(沈学峰), Wang Yan(王衍) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology(航空制造技术)*[J], 2019, 62(22): 43
- [67] Dash K, Yazar K U, Chattopadhyay K *et al. Materialia*[J], 2020, 13: 100830
- [68] Müller C M, Sologubenko A S, Gerstl S S A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 302: 284
- [69] Müller C M, Sologubenko A S, Gerstl S S A *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 89: 181
- [70] Tian W, Dai J, Zhang L *et al. Surface Engineering*[J], 2021, 37(2): 160
- [71] Zhou F M, Zhang F Q, Song F Y *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(9): 1785
- [72] Zhao Ruirui(赵瑞瑞), Yang Mingqing(杨明庆), Niu Chunhui(牛春晖) *et al. Materials China(中国材料进展)*[J], 2023, 42(4): 353
- [73] Darling K A, Hornbuckle B C, Marvel C J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2023, 875: 145125
- [74] Kale C, Srinivasan S, Sharma S *et al. Acta Materialia*[J], 2023, 255: 119049
- [75] Kale C, Srinivasan S, Hornbuckle B C *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 199: 141
- [76] Frolov T, Darling K A, Kecskes L J *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(5): 2158
- [77] Pu B, Song P, Li W B *et al. Materials Research Express*[J], 2022, 9(1): 016517
- [78] Jannotti P, Hornbuckle B C, Lloyd J T *et al. Acta Materialia*[J], 2024, 263: 119476
- [79] Borenstein C, Butler B G, Paramore J D *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2023, 876: 145000
- [80] Behboud A B, Fadaie A, Motallebzadeh A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2024, 979: 173331
- [81] Hornbuckle B C, Turnage S A, Williams C L *et al. Acta Materialia*[J], 2022, 236: 118105
- [82] Turnage S A, Rajagopalan M, Darling K A *et al. Nature Communications*[J], 2018, 9(1): 2699
- [83] Casem D, Ligda J, Walter T *et al. Journal of Dynamic Behavior of Materials*[J], 2020, 6(1): 24
- [84] Darling K A, Huskins E L, Schuster B E *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 638: 322
- [85] Chad H B, Williams C L, Dean S W *et al. Communications Materials*[J], 2020, 1(1): 22
- [86] Razorenov S V, Garkushin G, Kanel G I *et al. Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter*[C]. Chicago: American Physical Society, 2012: 991
- [87] Hornbuckle B C, Dean S W, Zhou X *et al. Applied Physics Letters*[J], 2020, 116(23): 231901
- [88] Chen J, Tschopp M A, Dongare A M. *Journal of Materials Science*[J], 2018, 53(8): 5745
- [89] Hornbuckle B C, Rujhirunsakool T, Rajagopalan M *et al. JOM*[J], 2015, 67(12): 2802
- [90] Kale C, Turnage S, Garg P *et al. Materials & Design*[J], 2019, 163: 107551
- [91] Rajagopalan M, Darling K A, Turnage S A *et al. Materials & Design*[J], 2017, 113: 178
- [92] Bhatia M A, Rajagopalan M, Darling K A *et al. Materials Research Letters*[J], 2017, 5(1): 48
- [93] Gu C, Huang P, Liu M B *et al. Scripta Materialia*[J], 2017, 130: 100
- [94] Srinivasan S, Hornbuckle B C, Chancey M *et al. Scripta Materialia*[J], 2023, 223: 115100
- [95] Manotas-Albor M, Vargas-Uscategui A, Palma R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 598: 126
- [96] Heo S G, Cho Y W, Lee Y T *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 101: 105670
- [97] Hornbuckle B C, Kale C, Srinivasan S *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 160: 33
- [98] Qin W, Fu L C, Zhu J J *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 443: 97
- [99] Cezairliyan A, McClure J L, Beckett C W. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*[J], 1971, 75A(1): 1
- [100] Savchenko IV, Stankus SV. *Thermophysics and Aeromechanics*[J], 2008, 15(4): 679
- [101] Javed A, Sun J B. *Applied Surface Science*[J], 2010, 257(4): 1211
- [102] Liu C J, Chen J S, Lin Y K. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2004, 151(1): G18
- [103] Guan D. *Electron Mean Free Path in Epitaxial Ta(001) Layers*[D]. New York: Rensselaer Polytechnic Institute, 2013
- [104] Cancellieri C, Scott E A, Braun J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2020, 128(19): 195302
- [105] Jiang Yuqian(蒋宇乾), Zhang Xiang(张翔), Zhao Naiqin(赵乃勤) *et al. Materials China(中国材料进展)*[J], 2023, 42(12): 959
- [106] Spitzig W A, Krotz P D, Chumbley L S *et al. MRS Proceedings*[J], 1988, 120: 45
- [107] Powers M, Derby B, Shaw A *et al. Journal of Materials Research*[J], 2020, 35(12): 1531
- [108] Lei Ruoshan(雷若姗), Chen Guangrun(陈广润), Xu Shiqing(徐时清) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(11): 3571
- [109] Frolov T, Mishin Y. *Physical Review Letters*[J], 2010, 104(5): 055701
- [110] Mu Chengfa(穆成法), Shen Tao(沈涛), Wang Kaixu(王开旭) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2023, 52(2): 575
- [111] Darling K A, Kale C, Turnage S *et al. Scripta Materialia*[J], 2017, 141: 36
- [112] Hornbuckle B C, Koju R K, Kennedy G *et al. Nature Communications*[J], 2024, 15(1): 9135

- [113] Zhu B J, Zhang Z, Jiang W M *et al.* *High Energy Density Physics*[J], 2020, 37: 100900
- [114] Zhu M Y, Fang J, Li Y L *et al.* *Advanced Healthcare Materials*[J], 2021, 10(9): 2002020
- [115] Cui J, Zhao L, Zhu W W *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2017, 74: 315
- [116] Zhao Fengyuan(赵凤媛), Ye Yicong(叶益聪), Zhang Zhouran(张周然) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1192

Research Progress and Prospects of High-Performance Cu-Ta Composites

Xing Bo^{1,2}, Hao Ziyang², Wang Pengfei², Zhang Shengnan², Liang Ming^{1,2}, Li Chengshan^{1,2}, Li Jianfeng², Zhang Pingxiang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Cu-Ta composites with high strength, high electrical and thermal conductivity, and excellent thermal stability show promising applications in many fields, such as electrical devices, defense, rail transport, ultra-high field pulsed magnets, and biomedical engineering. Extensive studies were conducted to meet the application requirements, and significant results were achieved. This work provides a comprehensive review of recent developments in the fabrication methods, performance, and applications of Cu-Ta composites. Besides, the problems of present researches have been pointed out and development trends in future are prospected.

Key words: Cu-Ta composites; fabrication; properties; application

Corresponding author: Hao Ziyang, Ph. D., Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: nin_haozy@163.com