

非晶态合金包覆层对铜线强度和抗腐蚀性能的提高*

向优生, 何孟珂, 陈燕, 张倪侦, 余鹏

(重庆师范大学 物理与电子工程学院 光电功能材料重庆市重点实验室, 重庆 401331)

摘要:【目的】非晶态合金是一种新型的金属材料,其长程无序的原子结构导致其具有优异的力学性能,因此,有必要研究利用非晶态合金来提高普通材料性能的具体方案。【方法】通过快速熔体浸润抽拉包覆的方式,把Zr基非晶态合金材料快速包覆于铜线表面。【结果】非晶态合金包覆层可以有效地提高铜线的抗压强度,同时由于包覆层优异的抗腐蚀性,所制备的非晶态合金包覆铜线材料也具有优异的抗腐蚀性能。同时还发现铜线的包覆层厚度随着抽拉速度的增加而减小。随着包覆层厚度的增加,样品的屈服强度也逐步提高,但是不能无限度增加包覆层厚度:由于冷却散热问题,当包覆层厚度超过120 μm时,包覆层合金会形成明显的晶化相,晶化后的包覆层不具备非晶态合金的高强度,从而不能提高铜线的力学性能。【结论】非晶态合金包覆层超高的强度和抗腐蚀性可以有效地改善铜线的力学和抗腐蚀性能,从而增强铜线环境耐受力,使之具有更广泛的应用价值。

关键词:非晶态合金;包覆层;抗腐蚀性;强度

中图分类号:TG132

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2017)01-0085-05

非晶态合金是一种亚稳态材料,由于存在特殊的无序原子结构,使它具有超高的弹性和强度、优异的耐腐蚀及抗磨损性能,是一种具有广泛应用前景的新型结构和功能材料^[1-3]。随着非晶态合金制备技术的发展和科学家们的不懈努力,已先后开发出几十个具有优良玻璃形成能力的块体非晶态合金体系,其中Zr基的Vit1合金($Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$)以它优异的力学性能和超强的形成能力成为被广泛关注的体系之一。该合金甚至有低于 $1 K \cdot s^{-1}$ 的玻璃形成临界冷却速率^[4-11],同时该合金还具有优异的耐腐蚀性和抗磨损性能^[12],已被广泛用于微型元器件加工、体育器材等工业领域。

铜线的导电性能优越,在电网输运中被广泛的应用。但是在长期使用和暴露在腐蚀性环境(如在沿海地区、海洋环境、酸雨地区等)中时,考虑到铜线的使用范围,它的抗腐蚀性能显得十分重要。此外,铜线的强度有限,目前常用的镀膜材料虽然能增加它的抗腐蚀性能,却不能改善力学强度,因而在远距离电缆架设、机械电路设计等应用上受到很大的限制。

为了铜线与非晶态合金能够很好地结合,本研究选用Zr基非晶态合金Vit1作为包覆材料。该合金具有很好的玻璃形成能力,且形成非晶态的临界冷却速度很低,这些性能为铜线包覆非晶态合金提供了有利的条件^[10]。在工业上,包覆层对提高导线在复杂环境中的耐用性和工作效率具有非常重要的作用。目前,对于铜线表面包覆和镀膜有几种技术:物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、电化学沉积、等离子喷涂、溶胶-凝胶法等。尽管这些技术和涂层材料已有良好的应用,但是很难同时兼顾力学性能和抗腐蚀性能的提高,因此很有必要探索一种新型包覆材料和技术以提高铜线的综合性能。本研究采用真空电弧炉熔炼结合快速抽拉的方法把非晶态合金包覆在铜线上,从而制备出非晶态合金镀层包覆的铜线。通过实验探究了抽拉速度对镀层厚度的影响,并研究了非晶态合金包覆铜线样品的强度与镀层厚度的关系,最后对铜线的力学性能和抗腐蚀性能进行检测。

1 实验过程

选择Vit1非晶态合金为包覆原材料,该合金在熔体状态具有良好的流动性,它极低的临界冷却速率可以确

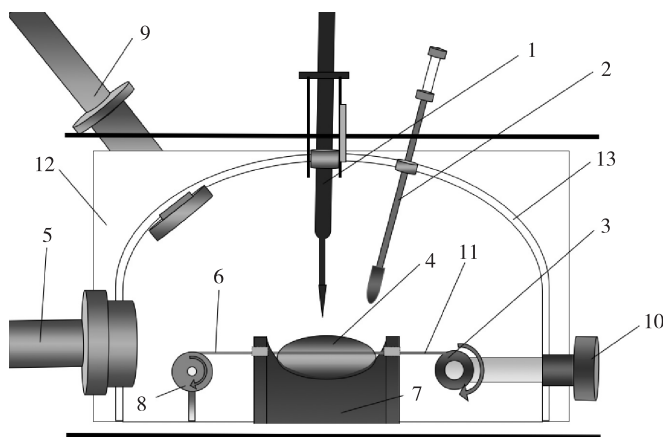
* 收稿日期:2016-05-06 修回日期:2016-11-16 网络出版时间:2017-01-12 11:34

资助项目:国家自然科学基金资助项目(No. 51274151);重庆市自然科学基金重点基金(No. cstc2015jcyjBX0039)

第一作者简介:向优生,男,研究方向为非晶态合金,E-mail: 1209312837@qq.com;通信作者:余鹏,教授,E-mail: pengyu@cqnu.edu.cn

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.n.20170112.1134.036.html>

保形成的包覆层具有完全的非晶态。在样品的制备过程中,首先把非晶态合金原材料放入充满氩气的电弧炉里反复熔炼使之保持均匀的熔体状态。然后将直径 1 mm 的铜线分别以不同的速度快速穿过 Vit1 合金熔体,穿过的速度从 $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 到 $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,从而实现铜线包覆上非晶态合金层,图 1 是制备非晶态合金包覆铜线的实验装置示意图,整个操作过程是在 0.8 倍大气压的氩气环境中完成。制备出样品后,利用 X 射线衍射、差示扫描量热仪对包覆层的结构进行了表征,利用扫描电子显微镜对样品表面进行了形貌分析。对长径比为 2:1 的包覆铜线样品进行了单轴压缩测试,压缩速率为 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,测量出样品的屈服强度,并对相应的裸铜线进行了屈服强度对比测试。在质量分数为 3% 的 NaCl 溶液中对包覆有非晶态合金层的铜线进行腐蚀性测试,参照电压为 240 mV,扫描速度设定为 $50 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$,等到连接 30 min 后确保形成稳定的腐蚀电流后再进行腐蚀曲线的测量,并且对裸铜线进行了腐蚀性对比测试。



注:1. 电极及其升降装置;2. 转料铲;3. 镀膜金属线圈;4. 金属熔体;5. 真空系统;6. 金属裸线;7. 坩埚;8. 滑轮;9. 氩气注入系统;10. 滑轮转动动力装置;11. 镀膜金属线;12. 炉体;13. 水冷系统。

图 1 非晶态合金包覆铜线制备示意图

Fig. 1 The sketch map of the preparation of coating amorphous alloys on copper wires

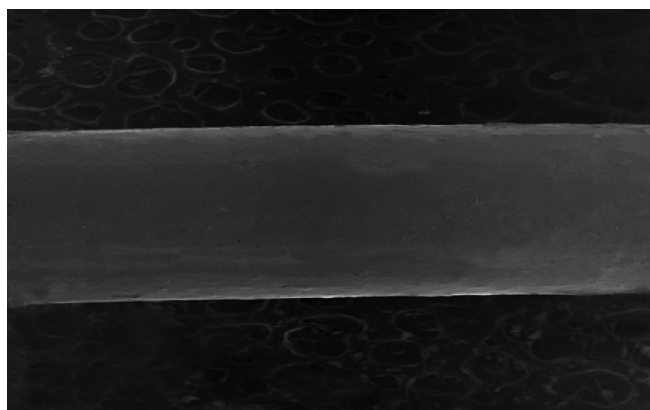
2 结果与讨论

在本研究中,包覆材料 Vit1 优异的玻璃形成能力成为了非晶态合金包覆层制备成功的关键性因素^[13]。实验前先对铜线进行清洗抛光,使之表面干净,从而使包覆层与铜线能够很好地结合。图 2a 为 Vit1 非晶态合金包覆铜线的原始照片,可见样品表面光滑且具有金属光泽。图 2b 为包覆铜线的扫描电子显微镜照片,可以观察到包覆层表面较为均匀,包覆层与基体结合紧密,无开裂缝隙存在。通过 X 射线衍射和差示扫描量热方法分析了包覆层的结构,X 射线衍射结果未发现可辨识的晶化峰,只有表征非晶态结构的弥散谷包状结构,结合差示扫描量热结果中明显的玻璃转变和晶化反应,这些结果表明包裹层结构为单一的非晶态结构,Zr 基非晶态合金已经被均匀的包覆于铜线表面。

通过真空电弧熔炼快速抽拉的方法分别以 $1 \sim 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的抽拉速度制备出不同包覆厚度的样品,分别用显微成像的方法测量包覆层的厚度^[14]。图 3 为非晶态合金包覆层厚度与抽拉速度关系的曲线图。从图中可以明显地发现铜线的包覆层厚度随着抽拉速度的增加而变薄,且厚度随着抽拉的速度增加近似的呈指数衰减。抽拉速度的快慢将会影响合金熔体冷却的速度,进而影响非晶态合金的形成,导致包覆层原子结构的变化^[15-16]。经过 DSC 和 XRD 分析,得到铜线穿过 Vit1 熔体的抽拉速度在 $2 \sim 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内,可以保证包



a 非晶态合金包覆铜线样品照片



b 样品的 SEM 照片

图 2 样品的照片

Fig. 2 Figures of sample

覆层为完全非晶态结构。

通过对包覆层厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 的样品进行单轴压缩实验,检验了非晶态合金包覆层对铜线强度和塑性的影响。图 4 为在应变速率为 $5 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ 的条件下,样品的压缩应力应变曲线。可以发现该曲线可分为两个阶段,第一阶段是弹性应变阶段,应力随着应变的增加线性增加到 $1\ 031\ \text{MPa}$;第二阶段为塑性变形阶段,在达到弹性极限后,样品发生塑性变形,呈明显的加工软化现象。结合对裸铜线的单轴压缩数据,可以看到裸铜线的弹性应变从 0.1% 经非晶态合金包覆后提高到了 1.8% ,表明非晶态合金镀层很好地提高了铜线的弹性变形能力。这主要是因为非晶态合金本来就具有的高弹性力学性能。此外样品的屈服强度从 $125\ \text{MPa}$ 提高到 $1\ 031\ \text{MPa}$,显示非晶态合金包覆的铜线的屈服应力提高到 8 倍以上。以上实验结果表明 Vit1 非晶态合金包覆层明显提升了铜线的力学性能。

包覆层和铜线结合在一起构成二元复合材料,因此样品的强度可以根据两种材料各自的体积比估算出来,二元复合材料的屈服强度理论计算公式为:

$$\sigma_y = \sigma_w V_w + \sigma_c V_c。$$

其中 σ_w 和 σ_c 分别是铜线和非晶态合金的屈服强度, V_w 和 V_c 分别是两种材料的体积百分比。经过计算得到包覆厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 样品的屈服强度值约为 $905\ \text{MPa}$,理论计算值要比实验测量值小 12.2% 。在样品的制备过程中,非晶合金熔体快速包覆于铜线表面,高温使二者紧密结合^[17]。在压缩变形过程中,由于内部铜线首先发生塑性变形,而且铜在变形过程中会产生加工硬化,从而导致强度提高,因此最终的实验屈服强度大于理论计算值。样品发生屈服之后,有 2.8% 的塑性变形平台,强度维持不变;此后,样品发生明显的加工软化,此时非晶态合金包覆层已不能完全限制内部铜线的墩粗变形,但是依然能给铜线提供一定保护。加工软化的发生是因为样品发生局部开裂,整个包裹层的断裂并非突然整体破坏,而是从局部逐步发生损坏,这样导致整个样品的强度缓慢下滑,而非突然崩塌式的降低。

在非晶态合金包覆铜线的过程中,抽拉速度会直接影响包覆层的厚度,而包覆层厚度又直接影响包覆层对铜线力学性能的改善作用,因此有必要探究包覆层厚度对样品屈服强度的影响。图 5 为包覆层厚度与样品屈服强度的关系图,可以看到随着包覆层厚度的增加,屈服强度也逐步提高。然而,不能无限度增加包覆层厚度:由于冷却散热问题,当包覆层厚度超过 $120\ \mu\text{m}$ 时,包覆层合金会形成明显的晶化相,晶化后的包覆层不具备非晶态合金的高强度,从而不能提高铜线的力学性能^[13-17]。

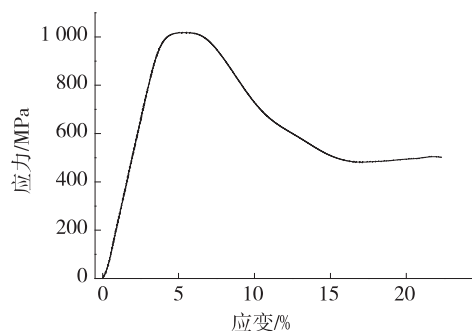


图 4 非晶态合金包覆铜线样品的压缩应力应变曲线
Fig. 4 Compressive stress-strain curve of amorphous alloy coating copper wire

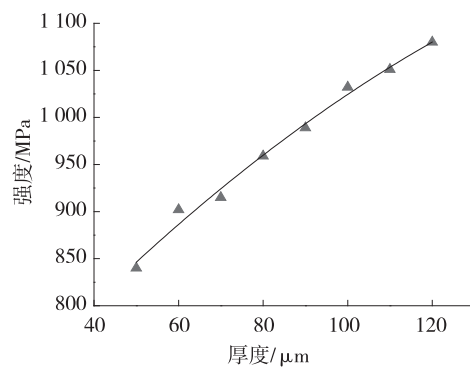


图 5 非晶态合金包覆铜线样品的强度与包覆层厚度的关系
Fig. 5 The correlation between the strength and coating thickness of amorphous alloy coating copper wire

为了测试非晶态合金包覆层对铜线抗腐蚀性能的改良效果,对包覆样品和裸铜线同时进行了腐蚀测试。图 6 为拥有 $100\ \mu\text{m}$ 非晶态合金包覆层的铜线和裸铜线的腐蚀曲线图。实验结果显示,裸铜线的钝化膜在腐蚀液中

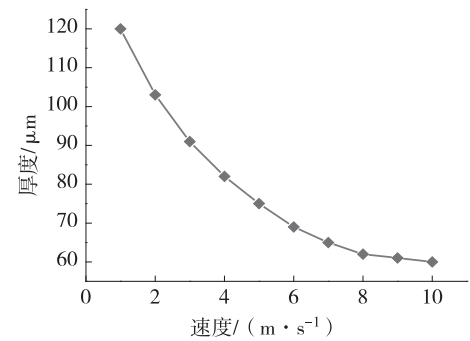


图 3 非晶态合金包覆层厚度与抽拉速度的关系
Fig. 3 The correlation between the coating thickness and the pulling speed

很快被破坏,整个导线很快被电解腐蚀。而经过了非晶态合金包覆的铜导线,在腐蚀液中形成了大面积的钝化区域,腐蚀速度被明显降低。这是因为,非晶态合金包覆层所形成的非晶态钝化膜含有多种不同种类的原子,其中的无序结构导致离子移动困难,从而导致高的耐腐蚀性。腐蚀实验结果证明非晶态合金包覆层能有效提高铜线在氯化物环境中的耐腐蚀性,对铜线在海洋气候环境中的应用具有重要现实意义^[18-20]。

3 结论

本研究采用真空电弧熔炼结合快速抽拉的方法制备出非晶态合金包覆的铜线样品。为保证包覆层的非晶态结构,选用了玻璃形成能力优异的 Zr 基 Vit1 合金作为包覆材料。该样品铜基体与包覆层结合紧密。包覆层厚度对样品的力学强度具有决定性作用,实验结果表明包覆层厚度随着抽拉速度近似地呈指数衰减。由于非晶态合金的高强度,随着包覆厚度的增加样品的强度也单调增加,但是当包覆厚度超过 120 μm 时,包覆层会形成晶化相,这会导致包覆层强度的降低。腐蚀实验结果证明非晶态合金包覆的铜线在氯化物环境中更有更好的耐腐蚀性。总之,高强度且耐腐蚀的铜线在生产实践中有更广泛的应用范围。

参考文献:

- [1] LU Z P, LIU C T. A scheme to design multi-component bulk metallic glasses in ideal glass-forming liquids[J]. *Materials Transactions*, 2007, 48(9): 2476-2482.
- [2] HU Z Q, ZHANG H F. Recent progress in the area of bulk amorphous alloys and composites[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46(11): 1391-1421.
- [3] ZHANG T, YANG Q, JI Y F, et al. Centimeter scale diameter co-based bulk metallic glasses with fracture strength exceeding 5000 MPa[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56, (36): 3972-3977.
- [4] SAIDA J, SETYAWAN A D. Primary transformation kinetics in Zr-Al-Ni-Cu-Pd bulk metallic glass correlated with relaxation state[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2013, 44(5): 1998-2003.
- [5] LI Y H, JIA X J, ZHANG W, et al. Effects of alloying elements on the thermal stability and corrosion resistance of an Fe-based metallic glass with low glass transition temperature[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, 45(5): 2393-2398.
- [6] AN W K, DING D W, CAI A H, et al. Mechanism, condition and characteristics for the formation of the network structure in Zr-Al-Ni-Cu bulk metallic glasses[J]. *Science China: Physics, Mechanics & Astronomy*, 2015, 58(6): 1-6.
- [7] HUANG Y J, SHEN J, SUN J F. Formation, thermal stability and mechanical properties of $\text{Ti}_{12.5}\text{Zr}_{7.5}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Sn}_5$ bulk metallic glass[J]. *Science China: Physics, Mechanics & Astronomy*, 2008, 51(4): 372-378.
- [8] ZHANG Y, ZHAO D Q, PAN M X, et al. Glass forming properties of Zr-based bulk metallic alloys[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 315(1/2): 206-210.
- [9] CHEN Q, LIU L, CHAN K C. Deformation behavior of Zr-based bulk metallic glass and composite in the supercooled liquid region[J]. *Science China: Physics, Mechanics & Astronomy*, 2008, 51(4): 349-355.
- [10] XING D M, ZHANG T H, LI W H, et al. Characterization of plastic flow in two Zr-based bulk metallic glasses[J]. *Science China: Technological Sciences*, 2006, 49(4): 414-424.
- [11] LI Y H, ZHANG W, DONG C, MAKINO A. Effects of Cu, Fe and Co addition on the glass-forming ability and mechanical properties of Zr-Al-Ni bulk metallic glasses[J]. *Science China: Physics, Mechanics & Astronomy*, 2012, 55(12): 2367-2371.
- [12] LIN J J, PERNG T P. Cracking of amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ induced by static charging with hydrogen[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1995, 26(1): 191-196.
- [13] GAO X Q, WANG W H, BAI H Y. A diagram for glass transition and plastic deformation in model metallic glasses[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, 30(6): 546-550.
- [14] CHEN Z P, GAO J E, WU Y, et al. Alloying effects of the elements with a positive heat of mixing on the glass forming ability of Al-La-Ni amorphous alloys[J]. *Science Chi-*

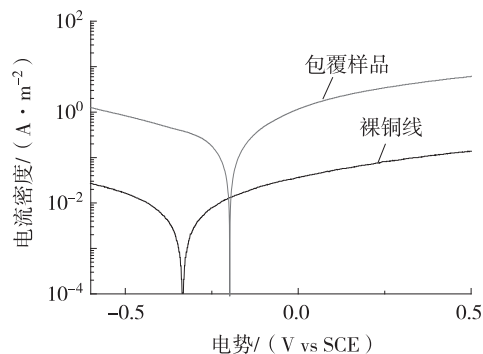


图 6 非晶态合金包覆铜线样品与裸铜线的腐蚀曲线

Fig. 6 The corrosion curve of amorphous alloy with coating copper wire and bare copper wire

- na: Physics, Mechanics & Astronomy, 2014, 57(1): 122-127.
- [15] ZHANG Y, ZHANG W G, LIN J P, et al. Glass-forming ability and competitive crystalline phases for light weight Ti-Be-based alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2010, 41(7): 1670-1676.
- [16] XIE S H, LI Y Y, LI J Y. Synthesis, microstructures, and magnetoelectric couplings of electrospun multiferroic nanofibers[J]. Frontiers of Physics, 2012, 7(4): 399-407.
- [17] QIN F X, ZHANG H F, LI H, et al. Glass-forming ability and thermal stability of bulk $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_{5-x}Pd_x$ [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(3): 305-309.
- [18] WANG Y, LUO Q, JIAO J, et al. The corrosion behavior of Fe-based amorphous alloy coating in sodium chloride solution[J]. Metallic Functional Materials, 2015, 22(1): 1-5.
- [19] HUANG R, HORTON D J, BOCHER F, et al. Localized corrosion resistance of Fe-Cr-Mo-W-B-C bulk metallic glasses containing Mn + Si or Y in neutral and acidified chloride solutions[J]. Corrosion, 2010, 66(3): 035003.
- [20] PAN Y, ZENG Y Q, JING L J, et al. Composition design and mechanical properties of ternary Cu-Zr-Ti bulk metallic glasses[J]. Materials & Design, 2014, 55: 773-777.

The Enhancement of Amorphous Alloy Coating on the Strength and Corrosion Resistance of Copper Wires

XIANG Yousheng, HE Mengke, CHEN Yan, ZHANG Nizhen, YU Peng

(Chongqing Key Laboratory of Photo-electric Functional Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: [Purposes] Amorphous alloy is a new kind of metallic material with excellent mechanical properties because of its long-range disordered atomic structure. So it is necessary, study the application of the amorphous alloy to improve the properties of ordinary materials. [Methods] Through the rapid pulling infiltration of melt, the Zr-based amorphous alloy was coated on the copper wires. [Findings] The experimental results show that amorphous alloy coating effectively improves the compressive strength of copper wires, and on the other hand, the coated copper wires also obtained excellent corrosion resistance. At the same time, it is discovered that the coating thickness of metallic glass decreases exponentially with the pulling rate. The strength of coated ample was improved by the increased thickness of coating. But the coating thickness cannot be over 120 μm for the cooling problem in the preparation process. Overheated coating with crystalline phase cannot obtain the good mechanical properties of metallic glass. [Conclusions] So the super high strength and excellent corrosion resistance of amorphous alloy coating can effectively enhance the mechanical and corrosive properties of copper wires, leading to the improvement of environmental tolerance and service life of the copper wires.

Keywords: amorphous alloys; coating layer; corrosion resistance; strength

(责任编辑 许 甲)