

玻璃包覆纯铜微丝的力学性能

胡志勇 黄霞 张志豪 刘雪峰 谢建新

北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

摘要 以实验室制备的玻璃包覆纯铜微丝为研究对象,对玻璃包覆纯铜微丝及去除包覆层的纯铜芯丝进行了力学性能评价和断口形貌分析.结果表明:外径 $45\mu\text{m}$ 、包覆层厚度 $7.5\mu\text{m}$ 和外径 $27\mu\text{m}$ 、包覆层厚度 $6.0\mu\text{m}$ 的玻璃包覆纯铜微丝极限拉伸载荷分别为 0.268N 和 0.237N ;纯铜芯丝的拉伸应力应变曲线表现出较低的加工硬化率,屈服强度与抗拉强度比值在 0.75 以上;纯铜芯丝抗拉强度随直径的减小而增大;直径 $10\mu\text{m}$ 芯丝的平均抗拉强度可达 547.9MPa ,延伸率约为 2.5% ;芯丝断裂模式为滑移延伸断裂.

关键词 玻璃包覆纯铜微丝;力学性能;微观组织;断口形貌

分类号 TG 113.2

Mechanical properties of glass-coated pure copper micro-wires

HU Zhiyong, HUANG Xia, ZHANG Zhihao, LIU Xuefeng, XIE Jianxin

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT Glass-coated pure copper micro-wires were fabricated by the melting spinning method. The mechanical properties of both glass-coated pure copper micro-wires and pure copper fibers were evaluated and the fracture morphology was observed. The results show that the ultimate tensile load of the glass-coated pure copper micro-wire with $45\mu\text{m}$ in diameter and $7.5\mu\text{m}$ in thickness of glass layer is 0.268N , and the load of the micro-wire with $27\mu\text{m}$ in diameter and $6.0\mu\text{m}$ in thickness of glass layer is 0.237N . The tensile stress-strain curves of pure copper fibers exhibit low work hardening rate. The ratio of yield strength to tensile strength is above 0.75 . The tensile strength of pure copper fibers increases with the diameter of copper fibers decreasing. The average tensile strength of the copper fiber with $10\mu\text{m}$ in diameter is 547.9MPa and the elongation is about 2.5% . The tensile fracture mode of pure copper fibers is slip-elongation rupture.

KEY WORDS glass-coated pure copper micro-wires; mechanical properties; microstructure; fracture morphology

随着电子信息技术的发展,对金属微丝的使用性能提出了较高的要求,如更高的耐腐蚀性能、抗辐射性能及耐高温性能等^[1-3].实际生产中广泛采用拉拔法制备金属微丝,但是随着微丝直径减小,生产难度加大,成品率降低,生产成本急剧增加.因此,开发高效的微丝制备技术具有重要的实用意义.玻璃包覆金属微丝以其优良的耐蚀、耐高温等性能,具有广泛的应用前景^[4-7].

熔融纺丝法是目前制备玻璃包覆金属微丝的经济且可行方法.该法主要利用在高温时玻璃黏度大、表面张力小、具有拉细成形的特点,将玻璃纺成

毛细玻璃管,金属液进入毛细玻璃管,冷却凝固后形成玻璃包覆金属微丝.由于直接从液态一步成形,且金属芯丝的制备与玻璃的包覆在同一工序中完成,因此具有生产周期短、成本低等优势^[8-11].

玻璃包覆金属微丝应用于绕制精密元器件的绕组和用作复合材料增强相等,要求微丝达到一定的力学性能要求.本文在自主研发的实验设备上采用熔融纺丝法制备玻璃包覆纯铜微丝,利用拉伸实验对玻璃包覆纯铜微丝以及去除包覆层后纯铜芯丝的力学性能进行评价,并观察断口形貌,初步分析断裂机理.

收稿日期: 2007-05-21 修回日期: 2007-06-03

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(No. 50125415)

作者简介: 胡志勇(1974-),男,博士研究生;谢建新(1958-),男,教授,博士生导师, jxxie@mater.ustb.edu.cn

1 试样制备及实验方法

1.1 试样制备

纯铜原料选用无氧铜杆(铜纯度 99.98%), 质量为 1.8~3.2 g, 玻璃管选用型号为 BJTY 的高硼硅酸盐玻璃, 玻璃管外径 10 mm, 壁厚 1 mm. 在自行研制的玻璃包覆金属微丝实验设备上制备了玻璃包覆纯铜微丝, 微丝的主要尺寸范围为铜丝直径 4~

30 μm , 玻璃包覆层厚度 2~8 μm . 图 1(a) 所示为玻璃包覆纯铜微丝显微照片. 由图可见, 纯铜芯丝和包覆层形状规整、尺寸均匀. 采用市售体积分数为 40% 的氢氟酸作为玻璃腐蚀剂, 将玻璃包覆纯铜微丝浸入氢氟酸中去除玻璃包覆层, 即可得到纯铜裸丝. 对于上述尺寸范围的微丝, 经 80~140 s 腐蚀, 可将玻璃包覆层完全去除, 图 1(b) 所示为去除玻璃包覆层后的纯铜芯丝试样照片.

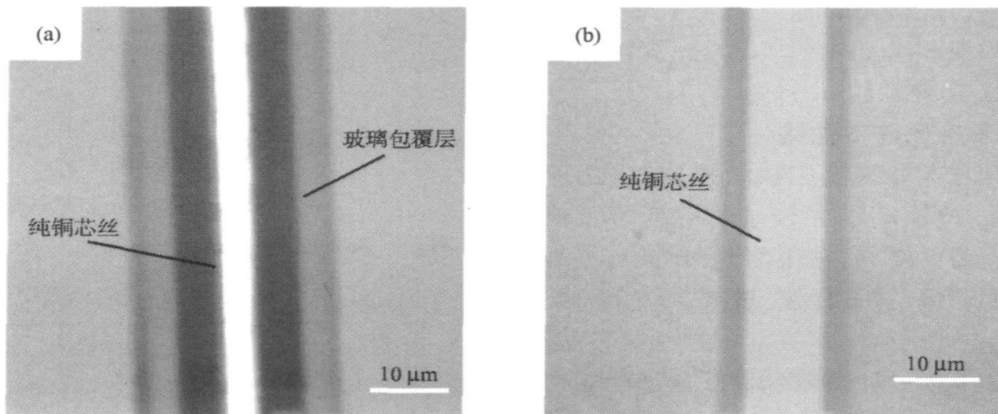


图 1 拉伸实验样品显微照片. (a) 带玻璃包覆层; (b) 不带玻璃包覆层

Fig. 1 Appearances of micro-wire samples used in tensile test: (a) with glass-coated layer; (b) without glass-coated layer

1.2 实验方法

拉伸实验参照 GB10573-89 有色金属细丝拉伸实验方法, 实验在北京服装学院材料实验中心进行. 采用 Instron1122 材料实验机, 选用牛角夹具夹持试样, 引伸仪选用量程为 10 N 的传感器. 试样标距为 70 mm, 拉伸速率为 $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. 将试样放置于夹具上时稍加一定的预紧力, 使微丝或芯丝张直.

收集拉伸断裂后的玻璃包覆纯铜微丝和纯铜芯丝, 在 CAMBRIDGE S-360 扫描电镜上观察微丝和芯丝的断口形貌.

2 实验结果与讨论

2.1 玻璃包覆纯铜微丝的拉伸变形曲线

图 2(a) 所示为玻璃包覆纯铜微丝的拉伸载荷-位移曲线. 由图可知, 外径 45 μm 、包覆层厚度 7.5 μm 和外径 27 μm 、包覆层厚度 6 μm 的玻璃包覆纯铜微丝的极限载荷分别为 0.268 N 和 0.237 N; 总位移量很小, 分别为 0.38 mm 和 0.45 mm. 由于玻璃包覆纯铜微丝为复合材料, 外层和芯丝分别由玻璃与纯铜组成, 在施加拉伸载荷时, 由于夹具仅与

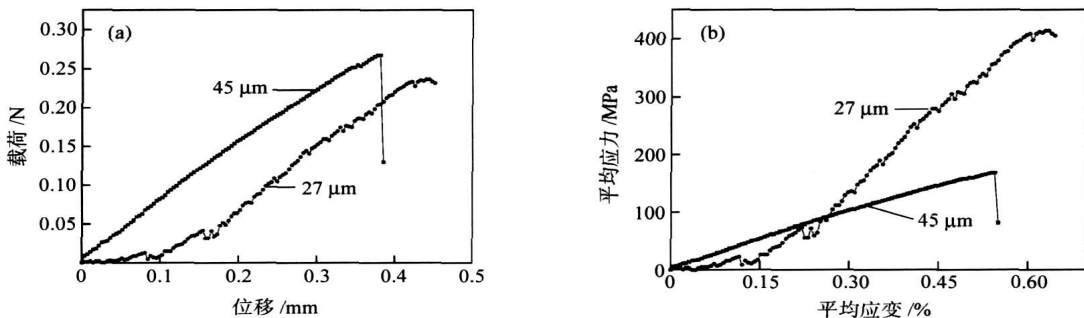


图 2 玻璃包覆纯铜微丝拉伸变形载荷-位移曲线(a)和平均应力-应变曲线(b)

Fig. 2 Tensile curves of glass-coated pure copper micro-wires: (a) load-displacement curves; (b) average stress-strain curves

玻璃包覆层接触,主要由玻璃层传递拉伸载荷,当载荷超过玻璃层可承受载荷的极限,玻璃发生脆断,载荷瞬间加载于芯丝上,芯丝也随之发生断裂.又由于玻璃为脆性材料,因此其总位移很小.

图2(b)为根据图2(a)的拉伸载荷曲线所得到的平均应力-应变曲线.由于玻璃包覆纯铜微丝由两种材料组成,图2(b)中应力为拉伸载荷除以总横截面积的平均应力.由图可知,玻璃包覆纯铜微丝延伸率较低,外径为27 μm的包覆丝抗拉强度414 MPa,延伸率约0.64%;外径为45 μm的包覆丝抗拉强度169 MPa,延伸率约0.55%.

2.2 纯铜芯丝拉伸应力应变曲线

图3所示为不同直径纯铜芯丝的拉伸应力-应变曲线.由图可见,纯铜芯丝在较小的应变下迅速达到屈服点并开始塑性变形;在塑性变形阶段,应力随变形的进行增加缓慢,直至断裂,表现出较小的加工硬化率.对于直径10, 16和30 μm的纯铜芯丝,其屈服强度与抗拉强度的比值分别为0.85, 0.80和0.75.而单晶铜线材和多晶铜线材的加工硬化率均较高,单晶铜线材和多晶铜线材屈服强度与抗拉强度的比值分别为0.315和0.62^[12],远低于本文纯铜芯丝的屈服强度与拉伸强度的比值.

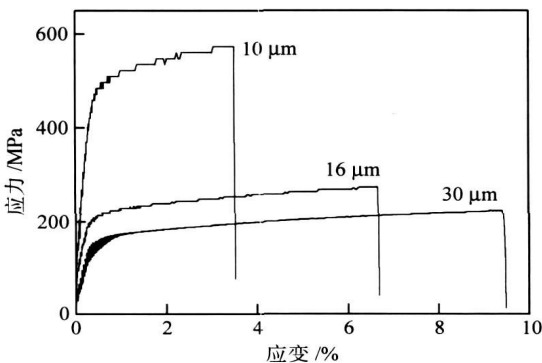


图3 纯铜芯丝拉伸应力应变曲线

Fig-3 Tensile stress-strain curves of pure copper fibers

纯铜芯丝所表现出来的加工硬化率较低的特点与其微观组织特点有关.前期的研究表明:纯铜芯丝微观组织特点为单个晶粒沿长度方向排布,晶界与轴线近似垂直,整个横截面只有一个晶粒^[5].因此,与普通纯铜线材相比,纯铜芯丝的晶界数量明显减少,晶界对位错运动的阻碍作用减小,从而表现出较低的加工硬化率.

2.3 芯丝直径与抗拉强度的关系

图4所示为纯铜芯丝直径与抗拉强度的关系曲线.由图4可知,直径10 μm的芯丝平均抗拉强度可达547.9 MPa,直径30 μm的芯丝平均抗拉强度

为214.6 MPa.单晶铜(纯度99.95%)抗拉强度为128 MPa,普通多晶铜线材(纯度99.95%)的抗拉强度为132 MPa^[12].本文的纯铜芯丝试样表现出比单晶铜丝和普通多晶铜丝高得多的抗拉强度.

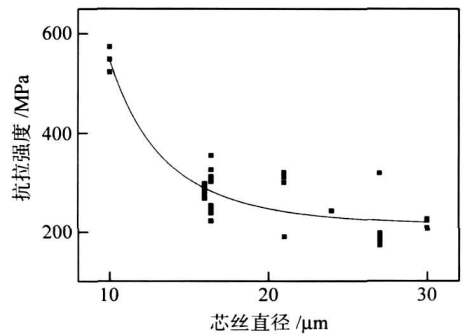


图4 芯丝直径与抗拉强度的关系

Fig-4 Relationship of tensile strength with pure copper diameter

由于纯铜芯丝非常细小,所以在拉伸实验过程中,很难保证试样制备、加载操作及加载夹持状态等条件的完全一致.因此,图4中相同直径芯丝的抗拉强度表现出较大的离散性.但从总的趋势看,芯丝的抗拉强度随芯丝直径的减小而显著增加.

芯丝抗拉强度随直径而变化的规律与微丝制备过程中纯铜芯丝组织形成有关.前期研究表明^[5],当在水冷条件下进行微丝制备时,由于芯丝为单面冷却,且微丝截面尺寸微小,热流Q可认为仅沿径向方向流动,晶粒产生径向生长,沿横截面方向只有一个晶粒,如图5所示.显然,在相同的冷却条件下,不同直径的芯丝过冷度不同,导致凝固时临界晶核半径也不一样,而且不同直径芯丝的冷却速率也

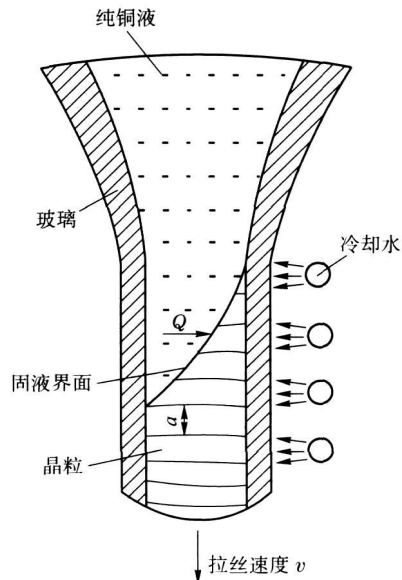


图5 纯铜芯丝凝固物理模型

Fig-5 Solidification physical model of a pure copper fiber

不同;因此,尽管沿横截面仅有一个晶粒,但沿长度方向的晶粒尺寸(晶粒间距 a)不同。

芯丝冷却速率 V_i 与微丝尺寸(芯丝直径 d 、包覆层厚度 t)以及微丝制备过程中冷却介质的热物参数有关,可表示为^[9]:

$$V_i = \alpha(T_2 - T_k)(d + t) / [\rho_m d^2 C_m + \rho_g C_g(dt + t^2)] \quad (1)$$

式中, ρ_m 和 C_m 为金属的密度和比热容, ρ_g 和 C_g 为玻璃的密度和比热容, T_k 为冷却液的温度, α 为冷却液与玻璃的换热系数, T_2 为金属液进入冷却液时的温度。其中 α 采用横掠单管时的对流换热特征数关联式。在冷却水流速 $0.25 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,分别计算了芯丝直径 $10 \mu\text{m}$ 、包覆层厚度 $5 \mu\text{m}$ 和芯丝直径 $30 \mu\text{m}$ 、包覆层厚度 $8 \mu\text{m}$ 的对流换热系数。

假设 T_2 为 1200°C ,代入纯铜与玻璃的热物理性能参数,由式(1)计算可得直径 $10 \mu\text{m}$ 芯丝和直径 $30 \mu\text{m}$ 芯丝的冷却速率分别为 $4.66 \times 10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $6.8 \times 10^5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$,即芯丝的冷却速率随其直径的减小而显著增大。根据文献^[13]晶粒直径与冷却速率的关系:

$$d_c = aV_i^{-b} \quad (2)$$

式中, d_c 为晶粒直径, a 约为 $1.75 \times 10^7 \mu\text{m} \cdot (\text{K} \cdot \text{s}^{-1})^b$, b 为 0.9 。

由式(2)可推算出直径为 $10 \mu\text{m}$ 和 $30 \mu\text{m}$ 芯丝的晶粒直径比值约为 0.18 。因此,纯铜芯丝直径越小,晶粒间距越小,从而抗拉强度随芯丝直径减小而增大。

2.4 断裂机制

图6所示为玻璃包覆纯铜微丝断口扫描电镜照

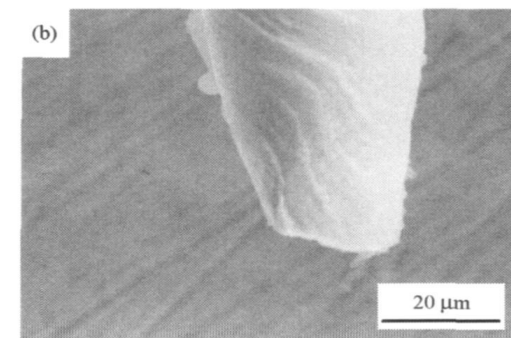
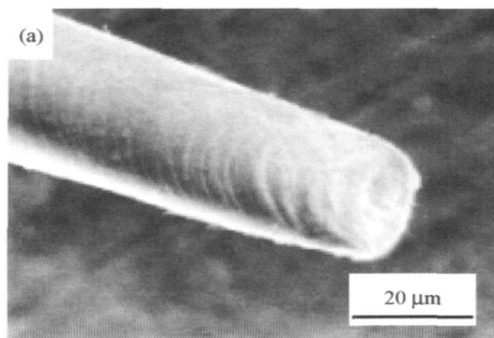


图7 纯铜芯丝断口形貌

Fig.7 Fracture morphologies of a pure copper fiber

3 结论

(1) 采用熔融纺丝法制备了玻璃包覆纯铜微丝,玻璃包覆纯铜微丝主要尺寸范围为铜丝直径 $4 \sim$

片。由图可见,玻璃包覆层断口平整;虽然可以观察到玻璃断裂后芯丝继续产生一定的变形再断裂的现象,但整个微丝的断裂模式仍基本上为脆性断裂。

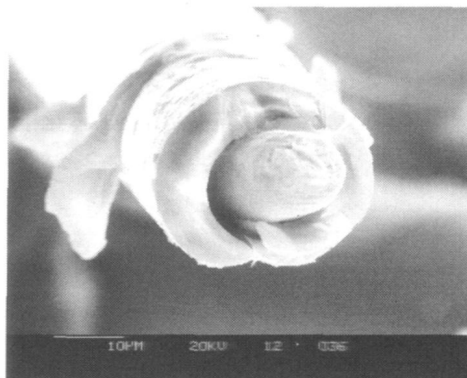


图6 玻璃包覆纯铜微丝断口扫描电镜照片

Fig.6 SEM image of a glass-coated pure copper micro-wire

图7所示为纯铜芯丝断口的扫描电镜照片。由图7可见,断口呈扁尖状或楔形。一般多晶铜线材的拉伸断口出现韧窝,为微孔聚集型断裂^[14]。而本文纯铜芯丝在断口处没有发现韧窝,试样内也不产生孔洞,如图7(a)所示,且试样表面出现连续均匀滑移台阶,如图7(b)所示,表明本文纯铜芯丝拉伸断裂模式为典型的滑移延伸断裂。这是由于纯铜芯丝微观组织具有沿径向定向凝固的特点,整个横截面仅有一个晶粒,因而拉伸变形时位错主要通过滑移从试样表面放出。纯铜芯丝在经过连续的滑移后而最终发生断裂,从而在侧表面形成一系列滑移台阶。

$30 \mu\text{m}$,玻璃包覆层厚度 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 。用体积分数为 40% 的氢氟酸经 $80 \sim 140 \text{ s}$ 腐蚀,可完全去处玻璃包覆层,得到纯铜芯丝。

(2) 外径 $45 \mu\text{m}$ 、包覆层厚度 $7.5 \mu\text{m}$ 和外径

27 μm 、包覆层厚度 6 μm 的玻璃包覆纯铜微丝的极限拉伸载荷分别为 0.268 和 0.237 N.

(3) 纯铜芯丝应力应变曲线表现出低加工硬化率的特点;芯丝的屈服强度与抗拉强度比值在 0.75 以上.

(4) 纯铜芯丝抗拉强度随芯丝直径减小而增大,具有明显的尺寸效应;直径 10 μm 芯丝的平均抗拉强度可达 547.9 MPa,延伸率约为 2.5%;芯丝在拉伸中产生滑移延伸断裂.

参 考 文 献

- [1] Zhang Z C. The status and development orientation of enamel wire. *Wire Cable*, 1999(2): 2
(张志昌. 漆包线的现状及其发展动向. 电线电缆, 1999 (2): 2)
- [2] Liu G T. Metal fibres and recent advances. *Rare Met Mater Eng*, 1994, 23(2): 7
(刘古田. 金属纤维综述. 稀有金属材料与工程, 1994, 23 (2): 7)
- [3] Chiriac H, Oval T A. Amorphous glass-covered magnetic wires: preparation, properties, applications. *Prog Mater Sci*, 1996, 40: 333
- [4] Donald I W. Review Production, properties and applications of micro-wire and related products. *J Mater Sci*, 1987, 22(9): 2661
- [5] Wang J, Liu X F, Xie J X. Preparation and characterization of glass-coated pure copper microwire. *Chin J Nonferrous Met*, 2005, 15(12): 1953
(王璟, 刘雪峰, 谢建新. 玻璃包覆纯铜微丝的制备与表征. 中国有色金属学报, 2005, 15(12): 1953)
- [6] Hu Z Y, Liu X F, Wang Z D, et al. Rapid solidification preparation and application of glass-coated metal microwires. *Mater Rev*, 2004, 18(9): 8
(胡志勇, 刘雪峰, 王自东, 等. 玻璃包覆金属微丝的快速凝固制备及应用. 材料导报, 2004, 18(9): 8)
- [7] Hasegawa R. Magnetic wire fabrication and applications. *J Magn Magn Mater*, 2002, 249(2): 346
- [8] Donald I W. Review production, properties and applications of microwire and related products. *J Mater Sci*, 1987, 22: 2661
- [9] Larin V S. Preparation and properties of glass-coated microwires. *J Magn Magn Mater*, 2002, 249: 39
- [10] Xie J X. *Advanced Processing Technologies of Materials*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004
(谢建新. 材料加工新技术与新工艺. 北京: 冶金工业出版社, 2004)
- [11] Hu Z Y, Liu X F, Su S, et al. Magnetic-thermo coupled finite element simulation of micro melting bath in melting spinning. *Chin J Nonferrous Met*, 2006, 16(1): 41
(胡志勇, 刘雪峰, 苏顺, 等. 熔融纺丝微熔池磁热耦合有限元数值模拟. 中国有色金属学报, 2006, 16(1): 41)
- [12] Li Bing, Wang Xin, Guo Juncang, et al. Mechanical properties of copper wires with small diameter by continuous casting of single crystal. *J Xi'an Inst Technol*, 2005, 25(6): 579
(李炳, 王鑫, 郭俊仓, 等. 单晶连铸小直径铜线材的静拉伸力学性能研究. 西安工业学院学报, 2005, 25(6): 579)
- [13] Boswell P G, Chadwick G A. The grain size of splat-quenched alloys. *Scripta Metall*, 1977, 11(6): 459
- [14] Hu R, He P, Li J S, et al. Analysis of mechanical properties and fracture characteristic of continuous casting single crystal copper. *Mech Sci Technol*, 2005, 24(6): 716
(胡锐, 和平, 李金山, 等. 连铸单晶铜的力学性能及断裂特征. 机械科学与技术, 2005, 24(6): 716)