



超高强导电 Cu-Ni-Si-Al 合金的 TTP 曲线

王 晶¹, 李 周^{1,2}, 李 思¹, 邢 岩¹, 申镭诺¹, 雷 前³

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 有色金属材料科学与工程湖南省重点实验室, 长沙 410083;

3. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 设计并制备一种超高强导电 Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al-0.15Mg-0.1Cr(质量分数, %)合金。通过测量合金的硬度, 分析经固溶处理并分别经 600~850 °C 等温处理后再在 450 °C 时效处理 1 h 的合金力学性能的变化规律, 建立合金的时间-温度-性能(TTP)曲线。通过透射电镜观察, 研究合金在等温处理过程中的第二相的析出规律。结果表明: 合金的鼻尖温度约为 725 °C, 淬火敏感区域为 675~775 °C。合金在淬火敏感区进行等温处理时, 晶内析出的 δ -Ni₂Si 和 Ni₃Al 迅速形核和长大; 延长等温时间, 析出相粗化, 合金的硬度随之降低。合金在鼻尖温度附近表现出高的淬火敏感性。

关键词: CuNiSiAl 合金; 等温处理; 淬火敏感性; 力学性能

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

铍青铜因具有高强度、高弹性、高硬度、高耐磨性和良好的导电性能而成为应用广泛、综合性能优异的弹性铜基合金之一^[1-3]。但该合金在生产过程中, 由于铍的氧化物和粉尘严重危害人体健康^[4-5], 而且, 当合金在高于 200 °C 环境下服役时, 合金弹性急剧降低, 应力松弛率高达 30% 以上, 难以满足现代电子工业的需求^[6]。目前, 开发的用于替代铍青铜的 Cu-Ni-Sn^[7]、Cu-Ni-Al 和 Cu-Ti^[8-9] 等合金的强度虽然已经超过 1000 MPa, 但是其电导率则小于 15%(IACS), 远低于 Cu-Be 合金的($\geq 22\%$ (IACS))^[10-11], 使用范围受到制约。

Cu-Ni-Si 合金作为一种典型的时效硬化合金, 利用时效处理可以在合金中产生高密度纳米强化粒子, 获得时效强化效果的同时能够大幅度提高合金的电导率, 是铍青铜合金的潜在替代材料^[12-13]。国内一些学者对其热变形行为及动态再结晶、热压缩流变行为以及较低温度下时效相变行为进行了研究^[14-16]。合金淬火敏感性对合金产业化生产具有十分重要的实用价值, 但目前该方面研究工作鲜见报道。本课题组通过调整 Ni 与 Si 元素的含量和比例, 设计了一种 Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al-0.15Mg-0.1Cr 合金, 通过形变热处理, 其硬度可达 341HV, 电导率 26.5%(IACS), 抗拉强度 1090 MPa, 屈服强度 940MPa^[17]。因温度和淬

火速率对该合金随后时效过程中析出相的体积分数、尺寸及种类有很大影响, 使合金表现出淬火敏感性, 并影响合金的最终性能^[18-19]。为了避免合金在热处理过程中析出粗大的第二相粒子, 保证合金获得优良的综合性能, 本文作者对该合金的淬火敏感性进行了研究, 建立了该合金的 TTP 曲线, 并对其结构演变过程进行了表征, 旨在为建立该合金合适的淬火工艺提供参考。

1 实验

Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al-0.15Mg-0.1Cr 合金经中频感应炉中熔炼扣铸锭, 利用铣床铣去铸锭表面缺陷, 在 940 °C 下均匀化处理 4 h, 再在 900 °C 下热轧, 将所得合金板材线切割成 15 mm×15 mm×2 mm 片状样品, 于 980 °C 固溶 4 h 后迅速转移入不同温度的等温炉内等温设定的时间后水淬, 然后在 450 °C 温度下时效 1 h 并测量其硬度和电导率。等温处理温度分别设为 600、650、700、750、800 和 850 °C, 等温时间分别为 0、1、5、10、15 和 30 min。

合金的固溶和等温处理都在 RJX-2.5-10 型箱

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51271203); 中南大学创新驱动计划资助项目

收稿日期: 2015-08-11; **修订日期:** 2016-01-16

通信作者: 李 周, 教授, 博士; 电话: 0731-88830264; E-mail: lizhou6931@163.com

式电阻炉中进行, 为防止氧化, 用铜箔包裹样品, 并在电阻炉中加入木炭进行保护。等温处理过程中, 使用质量比为 1:1 的 KNO_3 和 NaNO_3 混合盐作为盐浴介质。样品的显微硬度在 HV-5 型硬度计上进行测量, 载荷为 30 N, 加载时间为 10s, 测量 5 个点的硬度值并取其平均值。合金经等温和时效处理后, 采用硬度峰值 10%、15%、20%、23% 和 25% 所对应的等温温度和等温时间绘制合金的 TTP 曲线。透射电镜样品经过机械减薄至 80 μm 后, 利用离子减薄仪减薄, 氩离子能量为 3 eV, 束电流为 1~1.5 mA。透射电镜观察在 JEM-2100F 型透射电镜上进行, 操作电压为 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 铸态、均匀化、热轧和固溶态组织结构

图 1 所示为合金铸态、均匀化、热轧和固溶态的典型金相组织。合金的铸态组织为均匀、细小的枝晶组织(见图 1(a))。合金铸锭在 940 $^{\circ}\text{C}$ 均匀化处理 4 h 后的组织如图 1(b)所示, 经过均匀化处理后, 合金的枝晶组织已经基本消除, 但仍存在第二相。图 1(c)所示为合金在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下热轧 80% 后板材的轧面金相显微组织, 合金晶粒沿热轧方向拉长, 完全再结晶, 尺寸非常细小。合金经过 980 $^{\circ}\text{C}$ 固溶处理 4 h 并淬火的金相

组织如图 1(d)所示, 析出相已经全部固溶入铜基体中, 形成过饱和固溶体, 晶粒有所长大, 平均尺寸约为 40 μm 。

2.2 等温处理对合金性能的影响

将合金于 980 $^{\circ}\text{C}$ 固溶处理 4 h, 然后迅速转移入不同温度的等温炉内等温处理不同时间后水淬, 然后在 450 $^{\circ}\text{C}$ 下时效 1 h, 淬火后测量其硬度。合金硬度随等温时间的变化规律如图 2 所示。由图 2(a)可知, 在等温温度保持不变的条件下, 合金的硬度均随等温时间的延长急剧下降, 其中, 合金在 700~800 $^{\circ}\text{C}$ 等温时, 硬度下降较快, 而在高于 800 $^{\circ}\text{C}$ 和低于 700 $^{\circ}\text{C}$ 时合金硬度下降较缓慢。

2.3 合金的 TTP 曲线和淬火敏感性

图 3 所示为根据图 2(a)硬度曲线绘出的合金的 TTP 曲线, 为典型的“C 型”曲线, TTP 曲线可按孕育期所需时间的不同分为 3 个区间: 高温区(>775 $^{\circ}\text{C}$)、鼻尖区(675~775 $^{\circ}\text{C}$)和低温区(<675 $^{\circ}\text{C}$)。采用不同硬度值拟合后所得的鼻尖温度基本一致, 约为 725 $^{\circ}\text{C}$ 。合金在 750 $^{\circ}\text{C}$ 等温 5 min 后硬度急剧下降至 184.79 HV, 表明 TTP 曲线鼻尖温度附近第二相孕育期很短, 合金在鼻尖区的淬火敏感性较大。而合金在 7

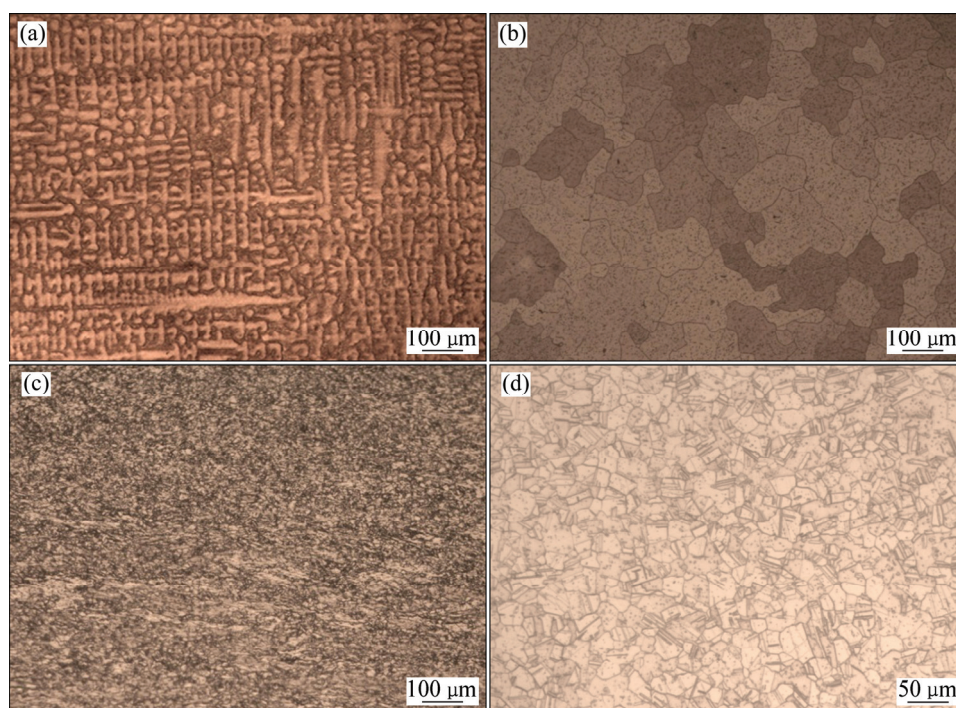


图 1 Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al-0.15Mg-0.1Cr 合金典型金相组织

Fig. 1 Typical metallurgical microstructures of Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al-0.15Mg-0.1Cr alloy: (a) As-cast; (b) Homogenizing state; (c)

Hot rolled state; (d) Solid solution treatment state

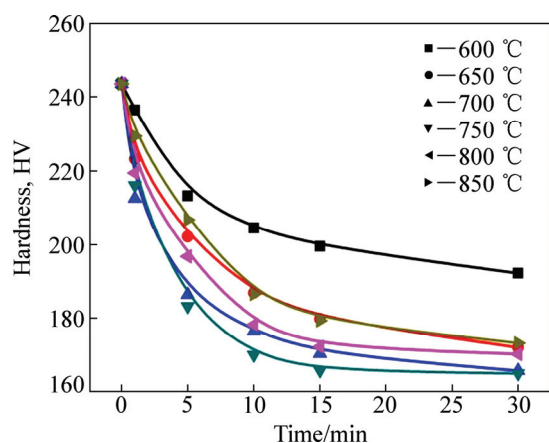


图 2 等温处理对合金硬度的影响

Fig. 2 Influence of isothermal treatment on hardness of alloy

上和低于 675 °C 时, 硬度降低的幅度不大, 说明合金在高温区和低温区第二相的孕育期相对较长, 淬火敏感性有所降低。

2.4 合金显微组织的 TEM 观察

合金力学性能的差异必然与其显微组织的变化相对应, 本实验中分别对 650 °C 以及 700 °C 等温处理的样品进行透射电镜观察。图 4 所示为合金在 980 °C 固

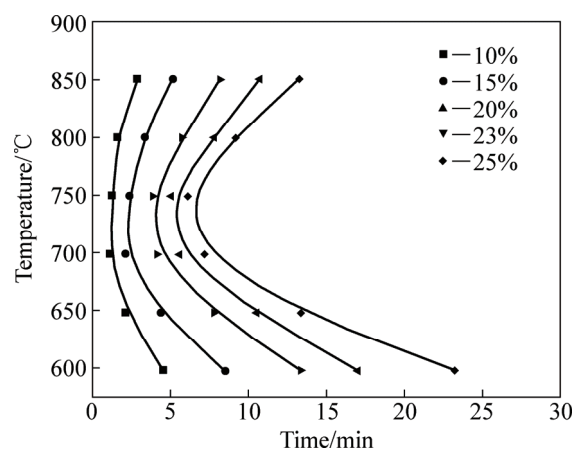


图 3 合金的 TTP 曲线

Fig. 3 TTP curves of alloy

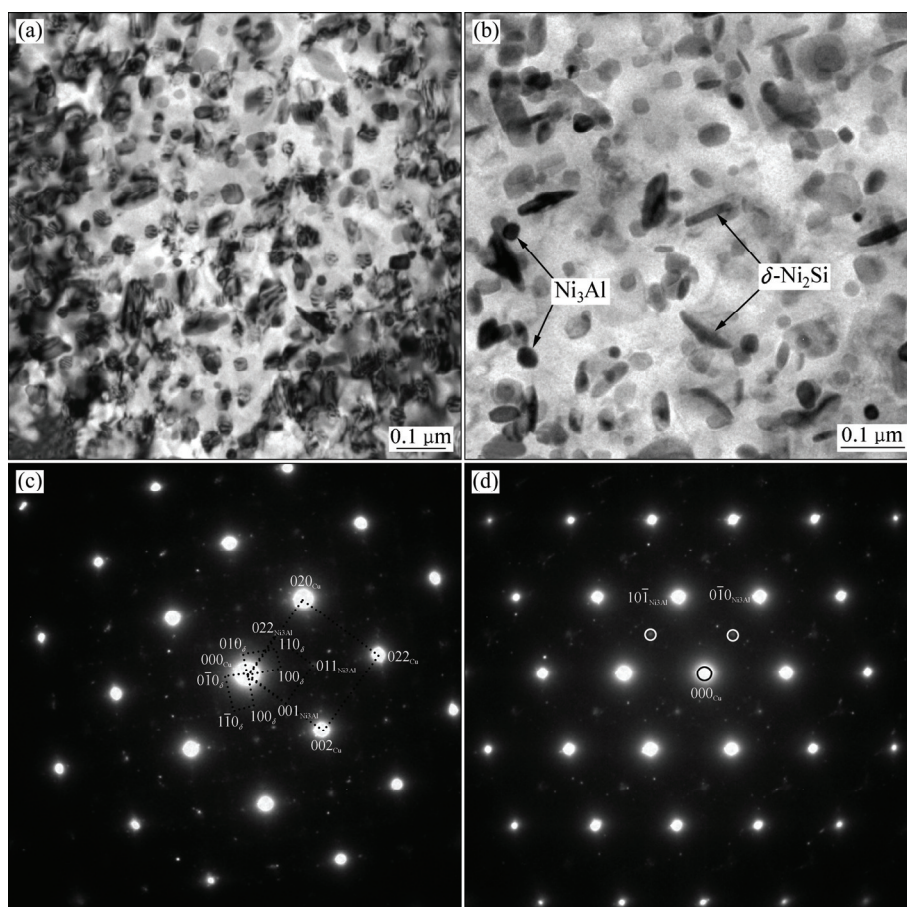


图 4 合金经 650 °C 等温处理 1 min 后的 TEM 像及相应选区电子衍射花样

Fig. 4 TEM images of alloys after isothermally treated at 650 °C for 1 min and selected-area diffraction pattern: (a), (b) Bright field micrograph; (c) Selected-area diffraction pattern beam direction along $[100]_{\text{Cu}}$; (d) Selected-area diffraction pattern beam direction along $[110]_{\text{Cu}}$

溶处理 4 h 后、在 650 °C 等温处理 1 min 的 TEM 明场像和相应的电子衍射花样。由图 4(a)和 4(b)可知,经 650 °C 等温 1 min 后,合金基体中析出了大量的第二相,第二相的形貌差异较大,部分析出相呈球形,另一部分析出相呈棒状。这些棒状的析出相粒子呈现两种取向,两种取向之间的夹角约 90 °。图 4(c)和 4(d)所示为选区电子衍射花样。由选区电子衍射花样可知,合金的析出相主要是 Ni_2Si , Ni_3Al 粒子,棒状的第二相为 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ^[20]。呈球状的第二相为 Ni_3Al ^[21]。

图 5(a)所示为 650 °C 等温处理 1 min 后合金另一选区电子衍射花样,衍射斑点主要来自 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 相、 Ni_3Al 相和其体。对粒子进行中心暗场像观察的结果如图 5(b)~(d)所示。3 个方向的中心暗场相粒子尺寸均约为 100~200 nm。第二相粒子具有两种不同的形貌:一种为球形的析出相,另一种为棒状的析出相。且棒状析出相的生长方向上存在 3 种变体,3 种变体相互之间夹角近 120°,这些棒状析出相的粒子尺寸约为 100 nm,呈球状的 Ni_3Al 粒子尺寸较小,约为 50 nm。

图 6 所示为 Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al-0.15Mg-0.1Cr 合

金在 980 °C 固溶处理 4 h 后,在 700 °C 等温处理不同时间后透射电镜明场像。合金经等温处理 1 min 后,近球形的第二相尺寸约为 80~150 nm(见图 6(a))。合金经 5 min 后,第二相粒子约为 100~200 nm(见图 6(b))。等温处理 10 min 后(见图 6(c)),较粗大的呈棒状分布的第二相 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$,粒径约为 200 nm,球形的 Ni_3Al 粒子尺寸大约为 100 nm;合金经等温处理 30 min 后, Ni_3Al 粒子的尺寸约为 150 nm, $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 相的粒径约为 250 nm。根据奥罗万强化机制,随着析出相尺寸的长大,合金的硬度和强度将降低,故合金的时效硬化曲线呈现出下降的趋势。

3 结论

1) Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al-0.15Mg-0.1Cr 合金的硬度在等温处理的过程中随着等温时间的延长而下降。等温时间相同的条件下,合金在 600 °C 等温处理的硬度最高。

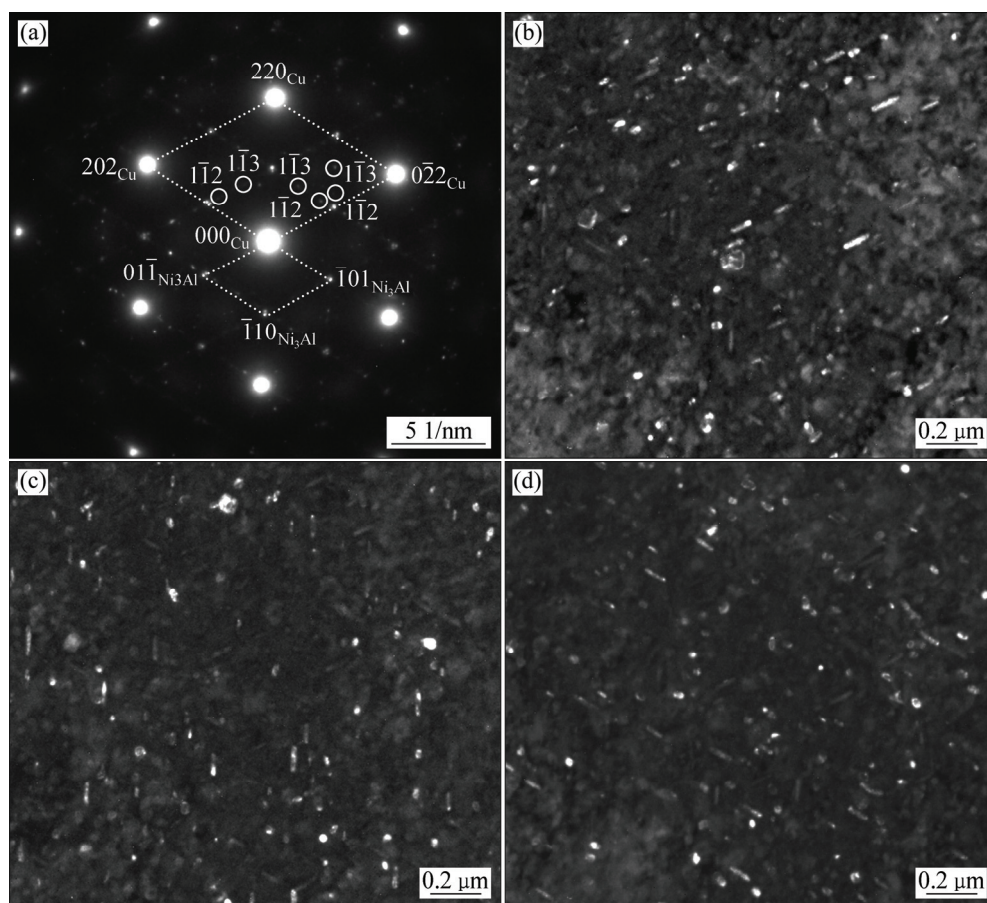


图 5 合金经 650 °C 等温处理 1 min 后的透射电镜暗场像

Fig. 5 TEM images of alloy isothermally treated at 650 °C for 1 min: (a) Selected-area diffraction pattern beam direction along $[100]_{\text{Cu}}$; (b), (c), (d) Central dark-field (DF) micrograph of precipitates

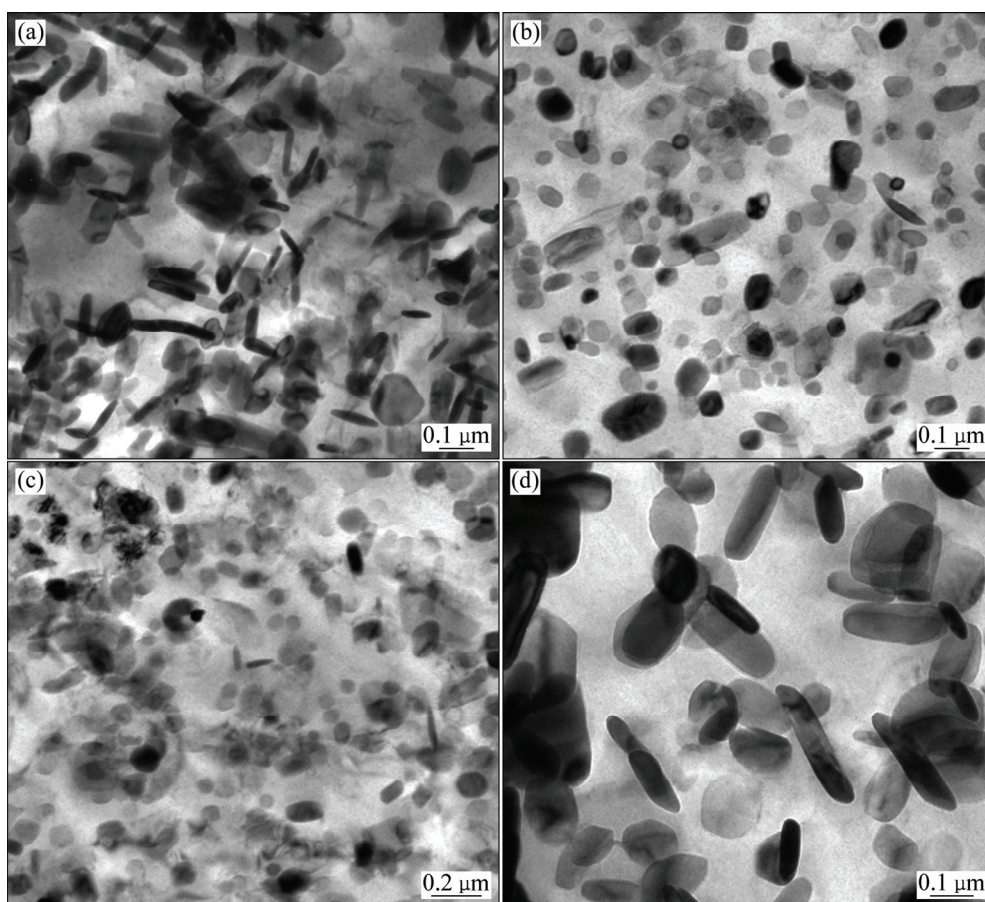


图 6 合金经 700 °C 等温处理不同时间的透射电镜明场像

Fig. 6 TEM bright field images of alloy isothermally treated at 750 °C for different time: (a) 1 min; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 300 min

2) 等温处理过程合金的析出相为 δ -Ni₂Si 和 Ni₃Al, 等温温度越高, 析出相尺寸越大。

3) 合金的 TTP 曲线为典型的“C 型”曲线, 鼻尖温度约为 725 °C, 淬火敏感区间为 675~775 °C。合金在鼻尖区形核率和长大速率均很大, 导致合金具有很高的淬火敏感性。

REFERENCES

- [1] CHEN Jian, YAN Wen, LIU Chen-xin, DING Rong-gu, FAN Xu-he. Dependence of texture evolution on initial orientation in drawn single crystal copper[J]. *Materials Characterization*, 2011, 62(2): 237–242.
- [2] XIE Hui, JIA Lei, LU Zhen-lin. Microstructure and solidification behavior of Cu-Ni-Si alloys[J]. *Materials Characterization*, 2009, 60(2): 114–118.
- [3] ZHANG Yi, LIU Ping, TIAN Bao-hong, LIU Yong, LI Rui-qin, XU Qian-qian. Hot deformation behavior and processing map of Cu-Ni-Si-P alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(8): 2341–2347.
- [4] XIE Guo-liang, WANG Qiang-song, MI Xu-jun, XIONG Bai-qing, PENG Li-jun. The precipitation behavior and strengthening of a Cu-2.0 wt% Be alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 558(15): 326–330.
- [5] YAGMUR L, DUYGULU O, AYDEMIR B. Investigation of metastable γ' precipitate using HRTEM in aged Cu-Be alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(12): 4147–4151.
- [6] YAGMUR L. Effect of microstructure on internal friction and Young's modulus of aged Cu-Be alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 523(1/2): 6569.
- [7] KRATOCHVIL P, MENCL J, PEŠIČKA J, KOMNIK S N. The structure and low temperature strength of the age hardened Cu-Ni-Sn alloys[J]. *Acta Metallurgica*, 1984, 32(9): 1493–1497.
- [8] MANGAN M A, SHIFLET G J. Three dimensional investigation of Cu-Ti discontinuous precipitation[J]. *Scripta Materialia*, 1997, 37(4): 517–522.

- [9] DATTA A, SOFFA W A. The structure and properties of age hardened Cu-Ti alloys[J]. *Acta Metallurgica*, 1976, 24(11): 987–1001.
- [10] PANG J C, DUAN Q Q, WU S D, LI S X, ZHANG Z F. Fatigue strengths of Cu-Be alloy with high tensile strengths[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63(11): 1085–1088.
- [11] DJURIĆ B, JOVANOVIĆ M, DROBNJAK D J. A study of precipitation in Cu-Be alloys[J]. *Metallography*, 1980, 13(3): 235–247.
- [12] LEI Qian, LI Zhou, DAI Chen, WANG Ji, CHEN Xi, XIE Jia-min, YANG Wan-wan, CHEN Deng-lei. Effect of aluminum on microstructure and property of Cu-Ni-Si alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 572: 65–74.
- [13] LEI Qian, LI Zhou, ZHU An-yin, QIU Wen-ting, LIANG Shu-quan. The transformation behavior of Cu-8.0Ni-1.8Si-0.6Sn-0.15Mg alloy during isothermal heat treatment[J]. *Materials Characterization*, 2011, 62(9): 904–911.
- [14] 王俊峰, 贾淑果, 陈少华, 刘平, 宋克兴, 刘红勋. 固溶态 Cu-Ni-Si 合金时效过程的相变动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(10): 2862–2867.
- WANG Jun-feng, JIA Shu-guo, CHEN Shao-hua, LIU Ping, SONG Ke-xing, LIU Hong-xun. Kinetics of phase transformation of solution-treated Cu-Ni-Si alloy during aging treatment[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(10): 2862–2867.
- [15] 张凌峰, 刘平, 康布熙, 赵冬梅, 田保红, 董企铭. Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn 合金时效过程的动力学分析[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(3): 717–721.
- ZHANG Ling-feng, LIU Ping, KANG Bu-xi, ZHAO Dong-mei, TIAN Bao-hong, DONG Qi-ming. Kinetics of aging process of Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(3): 717–721.
- [16] 张毅, 刘平, 田保红, 陈小红, 刘勇. Cu-Ni-Si-P-Cr 合金高温热变形行为及动态再结晶[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(4): 970–976.
- ZHANG Yi, LIU Ping, TIAN Bao-hong, CHEN Xiao-hong, LIU Yong. Hot deformation behaviors and dynamic recrystallization of CuNiSiPCr alloy at elevated temperatures[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(4): 970–976.
- [17] 雷前. 超高强 CuNiSi 系弹性导电铜合金制备及相关基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014: 1–5.
- LEI Qian. Fundamental research and preparation of an ultrahigh strength, elastic and conductive CuNiSi alloy[D]. Changsha: Central South University, 2014: 1–5.
- [18] 刘文军, 张新明, 刘胜胆, 周新伟. 均匀化对 7050 铝合金板材淬火敏感性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(6): 1102–1109.
- LIU Wen-jun, ZHANG Xin-ming, LIU Sheng-dan, ZHOU Xin-wei. Effect of homogenization on quenching sensitivity of 7050 aluminum alloy plates[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(6): 1102–1109.
- [19] LIU Sheng-dan, ZHONG Qi-min, ZHANG Yong, LIU Wen-jun, ZHANG Xin-ming, DENG Yun-lai. Investigation of quench sensitivity of high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys by time-temperature-properties diagrams[J]. *Materials & Design*, 2010, 31(6): 3116–3120.
- [20] LEI Qian, LI Zhou, XIAO Tao, PANG Yong, XIANG Zhou-qi, QIU Wen-ting, XIAO Zhu. A new ultrahigh strength Cu-Ni-Si alloy[J]. *Intermetallics*, 2013, 42: 77–84.
- [21] SHEN Lei-nuo, LI Zhou, DONG Qi-yi, XIAO Zhu, LI Si, LEI Qian. Microstructure evolution and quench sensitivity of Cu-10Ni-3Al-0.8 Si alloy during isothermal treatment[J]. *Journal of Materials Research*, 2015, 30(5): 736–744.

TTP diagrams of Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al-0.15Mg-0.1Cr alloy with super high strength and good conductivity

WANG Jing¹, LI Zhou^{1,2}, LI Si¹, XING Yan¹, SHEN Lei-nuo¹, LEI Qian³

(1. School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering of

Hunan Province, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A novel Cu-6.0Ni-1.0Si-0.5Al-0.15Mg-0.1Cr (mass fraction, %) alloy was designed and prepared. The changes of mechanical properties of the alloy under different isothermal conditions (600–850 °C) after solution treated with 980 °C were studied, and on the basis of micro-hardness measurement, time–temperature–property (TTP) curves of the alloy were established. The transformation behavior during isothermal heat treatment was studied by transmission electron microscopy. The results show that the nose-temperatures of the curve is about 725 °C, and quenching sensitivity region ranges from 675 °C to 775 °C. As the alloy is isothermally treated in the quenching sensitivity region, the nucleation rate and growth rate of δ -Ni₂Si and Ni₃Al particles are high. With the isothermal holding time, the precipitated phases are coarsened rapidly, and the micro-hardness decreases. The alloy shows high quench sensitivity as it is treated around the nose-temperature.

Key words: CuNiAlSi alloy; isothermal treatment; quenching sensitivity

Foundation item: Project(51271203) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2015-08-11; **Accepted date:** 2016-01-16

Corresponding author: LI Zhou; Tel: +86-731-88830264; E-mail: lizhou6931@163.com

(编辑 龙怀中)