

文章编号: 1004-0609(2004)07-1241-05

Cu-Ni-Si 合金二次时效时的再结晶行为^①

张旦闻^{1, 2}, 赵冬梅², 董企铭², 刘平², 刘宏昭¹

(1. 西安理工大学 机械工程系, 西安 710049; 2. 河南科技大学 材料学院, 洛阳 471039)

摘 要: 利用透射电镜、显微硬度法和电导率法, 研究了 Cu-Ni-Si 二次时效过程中显微组织、硬度及导电率变化情况。结果表明: 二次时效可使合金在较短的时效时间内获得更高的导电率, 经预时效后冷变形的合金, 溶质原子可借助密集且分布均匀的位错网络由铜基体快速传输至析出物处或析出物的形核部位完成析出过程, 使铜基体得到快速的净化, 从而获得较高的导电性。Cu-3.2Ni-0.75Si 合金经预时效+变形后的时效过程中, 可发生原位再结晶和不连续再结晶两种形式的再结晶。再结晶的形式主要决定于预时效时析出相的大小和冷变形的程度, 稳定细小的析出相促使原位再结晶的发生, 原位再结晶使合金微观组织中析出相比较细小, 因而保持较高的硬度; 亚稳的析出相在再结晶过程中将向稳定相转变, 相变动力与形变储存能共同作用促使合金发生不连续再结晶, 使合金硬度迅速下降, 析出相快速粗化。

关键词: 铜合金; 时效; 再结晶; 预时效; 析出相

中图分类号: TG 146.1; TG 144; TG 113.2

文献标识码: A

Recrystallization behaviour of Cu-Ni-Si alloy during two-step aging

ZHANG Dan-wen^{1, 2}, ZHAO Dong-mei², DONG Qi-ming², LIU Ping², LIU Hong-zhao¹

(1. Department of Mechanical Engineering,

Xi'an University of Technology, Xi'an 710049, China;

2. School of Materials Engineering,

Henan University of Science and Technology, Luoyang 471039, China)

Abstract: In the case of two-step aging of Cu-Ni-Si alloy, the variation in microstructure, micro-hardness and electrical conductivity were investigated by TEM analyses, electrical resistivity and micro-hardness measurements. It is concluded that a higher electrical conductivity can be obtained by two-step aging treatment directly. The reason for this can be explained that the solute atoms of the alloy, which was cold rolled after pre-aging, could transmit from matrix to the precipitates or their nucleus easily through the path formed by the displacement networks which are distributed in the alloy homogeneously and intensively. The situ recrystallization and discontinuous recrystallization can take place in Cu-3.2Ni-0.75Si for the effects of pre-aging combined with after-deformation-aging treatment. The result of the recrystallization in the aging process was dominated by both the size of pre-aging precipitation phase and the extend of cold deformation. It can be seen that a higher micro-hardness in the alloy corresponds to a microstructure with a fine and stable phase, which further promote the situ recrystallization taking place. However metastable precipitation phase formed during recrystallization will transform to stable phase and, in the case of discontinuous recrystallization affected by the combination of phase transformation kinetics and strain-energy, a rapid decreasing in micro-hardness corresponding to the coarse precipitation phase formed in the process will take place subsequently.

Key words: copper alloy; ageing; recrystallization; pre-ageing; precipitation

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(50071026)

收稿日期: 2003-09-16; 修订日期: 2003-12-15

作者简介: 张旦闻(1962-), 男, 副教授.

通讯作者: 刘平, 教授; 电话: 0379-5620266; 传真: 0379-5620200; E-mail: lyzdw@371.net

合金经预时效处理冷变形后的加热过程,不能只考虑预时效时所产生的弥散析出相的溶解及再析出。根据预时效析出相尺寸大小、种类和时效时剩余固溶体的过饱和度,变形合金还将发生再结晶过程。当析出相很粗大时,塑性变形造成的点阵扭曲会在析出相颗粒附近产生集中,从而提高紧靠析出相处再结晶晶核的形核速率^[1~4]。如果析出相颗粒很小,特别是质点小而多时,由于弥散质点对晶界的钉扎作用,再结晶晶核就将受到阻碍或完全被抑制。Leslie 等^[5]研究了一系列含有不同弥散程度的氧化物的稀铁-氧合金,在氧化物夹杂附近有成群的新形核的晶粒,表明增加氧含量可促进再结晶形核,加速整个再结晶过程。Blade^[6]在对铝-铁合金的研究中也得到相似地结果,直径约 1 μm 的 FeAl_3 析出相质点加速再结晶形核,其作用大于对晶粒长大的阻碍,因而总的效果是加速再结晶过程。Doherty 和 Martin^[6]对两相铝-铜合金再结晶的研究中也得到相同的结果。 Cu-Ni-Si 合金是本研究新设计的超大规模集成电路用铜合金,组合时效处理是获得高强度和高导电的有效手段;由于采用不同的预时效工艺,析出相的种类和稳定性有明显的差别^[7~10],在二次时效时析出相与再结晶过程的交互作用将对合金的性能起到决定性作用,为使合金达到预期的性能指标,研究二次时效过程中的再结晶行为,在理论和应用方面都将具有重要的意义。

1 实验

实验用 Cu-Ni-Si 合金成分为(质量分数, %): $\text{Cu-3.2Ni-0.75Si-0.3Zn}$ 。熔炼用设备系 10 kg 中频感应熔炼炉,浇铸温度 1 300~1 350 $^{\circ}\text{C}$,浇铸后的合金铸锭热轧成厚度为 2 mm 的板材。将合金板材进行 900 $^{\circ}\text{C}$ 固溶处理,固溶处理后的试样分别经 450 $^{\circ}\text{C}$, 4 h (P_1), 450 $^{\circ}\text{C}$, 8 h (P_2), 500 $^{\circ}\text{C}$, 8 h (P_3) 和 550 $^{\circ}\text{C}$, 8 h (P_4) 预时效处理后,分别对其进行 20% (C_1), 40% (C_2), 60% (C_3) 和 80% (C_4) 的冷变形,再将其重新加热至 350~650 $^{\circ}\text{C}$,保温 1 h,测量其显微硬度和导电率的变化情况。冷变形在自制小型薄带轧机上进行。时效处理在氮气保护的管式炉中进行,炉温波动 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

电阻测量在数字式微欧计上进行,测量时试样长度大于 100 mm,测量误差小于 1 $\mu\Omega$ 。显微硬度测量在国产数显显微硬度计上进行,载荷质量为 50 g,每个试样测量次数不少于 5 次,测量误差 $\pm 5\%$ 。透射电镜分析在 COM-2000 型透射电镜上进行,加

速电压 200 kV;观察用透射电镜试样经电解穿孔后,再用 LGB-2 型离子减薄机清洁试样并进一步减薄,电解穿孔用电解液为:25% 硝酸+75% 甲醇,电解液工作温度-40 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 Cu-Ni-Si 合金二次时效时的再结晶行为

2.1 Cu-Ni-Si 合金二次时效时显微硬度的变化

Cu-Ni-Si 合金经预时效处理冷变形后的加热过程,不能只考虑预时效时所产生的弥散析出相的溶解及再析出。根据预时效析出相尺寸大小、种类和时效时剩余固溶体的过饱和度,变形合金还将发生再结晶过程。 Cu-Ni-Si 经 P_1 , P_2 , P_3 和 P_4 预时效的析出相均为尺寸小于 100 nm 的细小颗粒;450 $^{\circ}\text{C}$, 8 h; 500 $^{\circ}\text{C}$, 8 h; 550 $^{\circ}\text{C}$, 8 h 预时效的析出物为 Ni_2Si 相,450 $^{\circ}\text{C}$, 8 h 预时效析出的 Ni_2Si 相最细小(10 nm 左右)^[7~10],450 $^{\circ}\text{C}$, 4 h 预时效的析出物比 450 $^{\circ}\text{C}$, 8 h 预时效更细小(2 nm 左右),并且存在有亚稳的有序相^[11, 12]。这些析出物与再结晶过程的交互作用将对合金的性能起到决定的作用。图 1 所示为 Cu-3.2Ni-0.75Si 合金经不同预时效处理后,再分别进行 20%, 60% 的塑性变形,接着于 250~650 $^{\circ}\text{C}$ 温度分别时效 1 h 后显微硬度的变化情况。图中斜率变化最快的位置所对应的温度范围即为发生明显再结晶的温度。从图 1(a) 中可看出,450 $^{\circ}\text{C}$, 4 h 及 450 $^{\circ}\text{C}$, 8 h 在 20% 变形下再结晶的温度是 450~500 $^{\circ}\text{C}$,而 500 $^{\circ}\text{C}$, 8 h; 550 $^{\circ}\text{C}$, 8 h 预时效的合金在 650 $^{\circ}\text{C}$ 以下均呈缓慢下降趋势。60% 变形度下 450 $^{\circ}\text{C}$, 4 h; 450 $^{\circ}\text{C}$, 8 h; 500 $^{\circ}\text{C}$, 8 h 这 3 种预时效工艺下,其再结晶温度均在 450~500 $^{\circ}\text{C}$ 之间,550 $^{\circ}\text{C}$, 8 h 预时效处理后再结晶温度推迟至 550 $^{\circ}\text{C}$ 以上(图 1(b))。

2.2 Cu-Ni-Si 合金二次时效时的再结晶行为

Cu-3.2Ni-0.75Si 合金经预时效+变形后的时效过程中,再结晶可通过原位再结晶和不连续再结晶两种方式进行。对于 450 $^{\circ}\text{C}$, 4 h; 450 $^{\circ}\text{C}$, 8 h; 500 $^{\circ}\text{C}$, 8 h 预时效组织,组织中的 Ni_2Si 相非常细小,与基体保持着共格关系,但由于其晶体结构与基体差别较大,在塑变中不易与基体一起发生变形,位错在基体中移动遇到 Ni_2Si 相又不能以切过机制通过,而位错扫过以后会在 Ni_2Si 相周围留下位错环,随着变形量的增加, Ni_2Si 相附近位错环

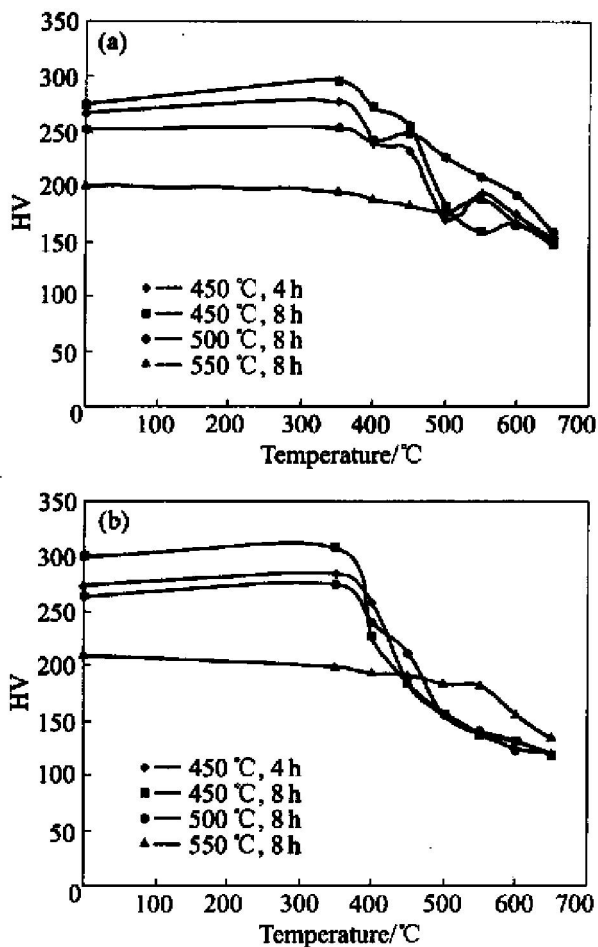


图 1 预时效对再结晶温度的影响

Fig. 1 Effects of pre ageing on recrystallization temperature

(a) -20% deformation; (b) -60% deformation

的积累机会逐渐增加, 造成变形组织中细小的 Ni_2Si 相附近形成高位错密度区, 在这些位错塞积区具有较高的储存能, 再结晶初期, 位错塞积区将择优形成再结晶核心, 这些核心基本上不存在晶格畸变, 它们只能通过大角度晶界迁移向变形的基体区长, 以使高密度位错引起的弹性应变能降低, 成为再结晶的驱动力 (F_n), 可表达为^[13]

$$F_n = \alpha G b^2 (\rho_0 - \rho_1) \quad (1)$$

式中 α 为常数; G 为切变弹性模量; b 为柏氏矢量的模; ρ_0 和 ρ_1 分别为变形和再结晶后晶粒内的位错密度。

再结晶过程中当大角度晶界迁移至析出相颗粒时, 析出相对晶界的迁移将发生阻碍作用, 按照析出相在晶界迁移过后的行为不同, 其阻力的大小和类型也不相同。

当析出相比较稳定, 再结晶晶界迁移过后依然保持不变时, 其阻力主要来自于界面能, 称为 Zener 力, 记为 F_v , 可表示为^[14]

$$F_v = \frac{3 \varphi \gamma_b}{D} \quad (2)$$

式中 φ 为析出相的体积分数; γ_b 为界面能; D 为析出相颗粒的直径。

若 $F_n = F_v$, 则 Ni_2Si 相能够钉扎晶界的临界尺寸为

$$D(\text{Ni}_2\text{Si}) = \frac{3 \varphi \gamma_b}{\alpha G b^2 (\rho_0 - \rho_1)} \quad (3)$$

因此当 φ 一定时, 若 $D < D(\text{Ni}_2\text{Si})$, 则 $F_v > F_n$, 即制动力大于驱动力, 晶界迁移受阻, 晶界迁移必须通过这些 Ni_2Si 颗粒的溶解才能实现。

对于析出相 $D < D(\text{Ni}_2\text{Si})$ 时, 再结晶需要析出相颗粒在再结晶晶界处溶解方可进行, 但析出相重溶将导致系统自由能增大, 从而阻碍晶界迁移, $D < D(\text{Ni}_2\text{Si})$ 的颗粒对晶界的制动力为化学力 F_c ^[15, 16]:

$$F_c = \frac{2\pi}{3 V_a} \Delta G r^2 - 2\pi \gamma' r \quad (4)$$

式中 V_a 为原子摩尔体积; r 为析出相尺寸; γ' 为共格界面能; ΔG 为自由能。

对 Cu-Ni-Si 合金, 设每摩尔析出相重溶使体系自由能升高 ΔG , 由于该合金溶质浓度较低, 可视作稀溶液考虑, 则有:

$$\Delta G = RT \ln(c_0 - c_a) \quad (5)$$

式中 R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度; c_0 为合金成分; c_a 为在时效温度时的平衡溶解度。

合并式(4)及式(5)得到:

$$F_{c_0} = \frac{2\pi r^2}{3 V_a} RT \ln(c_0 - c_a) - 2\pi \gamma' r \quad (6)$$

因此 $D < D(\text{Ni}_2\text{Si})$ 时, 再结晶晶界前析出相能否溶解还取决于 F_c , 当 $F_c > F_{c_0}$ 时, 析出相由于晶界迁移而重溶, 再结晶后的区域存在过饱和, 合金仍要发生溶质原子的偏聚及析出相的重新析出。450 °C, 4 h 预时效合金析出相 r 较小, 重溶时 F_{c_0} 也较小, 当二次时效加热至 450 °C 时, 不仅变形基体不稳定, 预时效析出的亚稳相也不稳定, 在二次时效时将向 Ni_2Si 相转变, 转变的动力也将成为再结晶的动力, 使 F_c 进一步增大, 起到推动再结晶进程的作用。再结晶过程和析出物类型的转变过程交互发生, 在双重驱动力的作用下再结晶通过形核长大的不连续再结晶方式快速进行, 伴随大角度晶界的移动, 析出相的粗化过程也迅速完成, 图 2 (a) 所示为合金经 450 °C, 4 h + 60% 变形 + 450 °C, 1h 处理后的微观组织。其组成为粗大的与基体非共格的 Ni_2Si 相和已完全再结晶的基体。

而当预时效时间延长或时效温度提高, 析出相

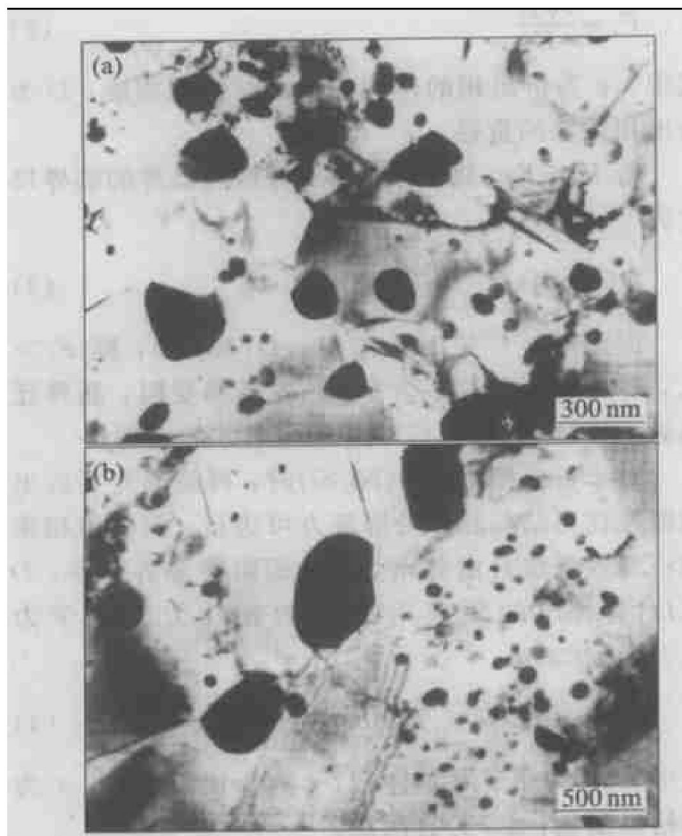


图 2 Cu-3.2Ni-0.75Si 合金在不同条件下处理的再结晶组织

Fig. 2 Recrystallization microstructures of Cu-3.2Ni-0.75Si alloy after treatment under different conditions

- (a) —Treated at 450 °C for 1 h after pre-aged at 450 °C for 4 h;
- (b) —Treated at 450 °C for 1 h after pre-aged at 450 °C for 8 h

r 增大(图 2(b)), 析出相由亚稳相转变为稳定的 Ni_2Si 相, F_{c_0} 相应提高, 同时析出物相变附加的再结晶动力逐渐消失, 当 $F_c < F_{c_0}$ 时, 析出相颗粒既不能溶解也不能快速粗化, 从而起到对晶界的钉扎作用, 再结晶过程被抑制, 再结晶只能通过析出相的聚集和位错密度的降低及亚晶合并来完成, 此即是原位再结晶。500 °C, 8 h 和 550 °C, 8 h 预时效组织中析出的 Ni_2Si 相尺寸增大, F_{c_0} 值也相应提高; 同时由于析出物中亚稳相的消失, 再结晶附加的相变动力不再存在, 因此 $F_c < F_{c_0}$, 颗粒既不能溶解也不能快速粗化, 从而起到对晶界的钉扎作用, 再结晶过程被抑制, 再结晶通过原位再结晶方式进行。图 3 所示为经 500 °C, 8 h + 60% 变形, 再经 500 °C, 1 h 及 550 °C, 8 h + 60% 变形, 再经 550 °C, 1 h 处理形成的原位再结晶组织和正在形成的原位再结晶组织。

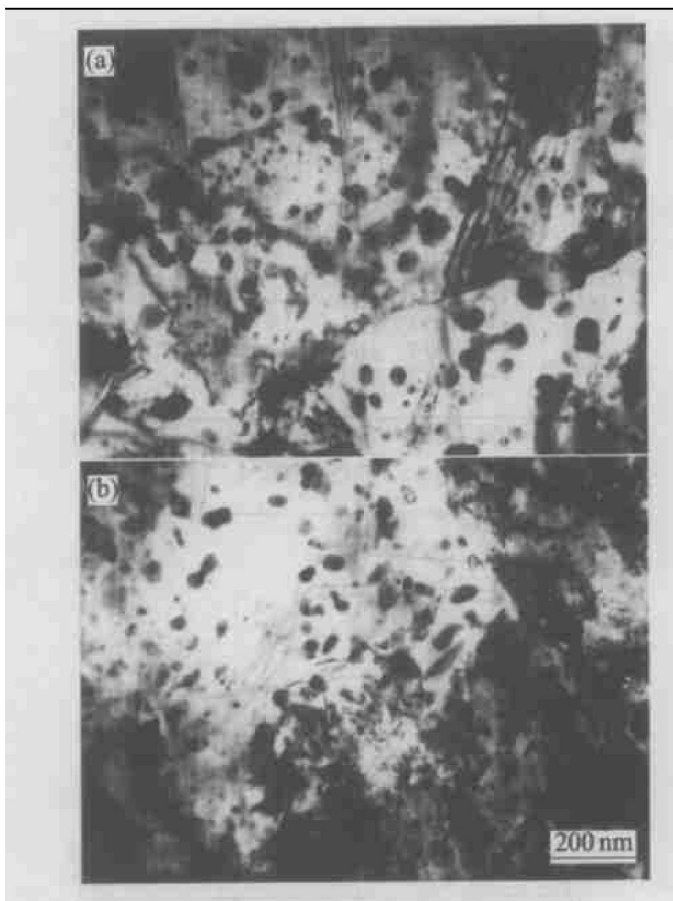


图 3 Cu-3.2Ni-0.75Si 合金在不同条件下处理的再结晶组织

Fig. 3 Recrystallization microstructures of Cu-3.2Ni-0.75Si alloy after treatment under different conditions

- (a) —Treated at 500 °C for 1 h after pre-aged at 500 °C for 8 h;
- (b) —Treated at 550 °C for 1 h after pre-aged at 550 °C for 8 h

由图 3(b) 可以看出原位再结晶的转变区与未转变区虽然不存在晶界, 但可以看到显著差别, 可见原位再结晶转变时析出相聚集、位错密度降低及亚晶合并过程并不是在整个晶粒内部均匀地同时发生的, 而是在某些高位错区析出相优先粗化, 解除对位错缠结的钉扎作用, 此后位错运动与析出物的粗化相互促进, 使原位再结晶过程类似于多米诺效应不断向四周进行。450 °C, 8 h + 60% 变形, 再经 450 °C, 1 h 处理后的微观组织中发现有不连续再结晶和原位再结晶同时存在的现象(见图 2(b))。图 2(b) 右下部为较为细小的析出相和已经基本完成再结晶过程的铜基体, 是典型的原位再结晶组织; 图 2(b) 左上部为发生不连续再结晶后形成的粗大的 Ni_2Si 相和已完全再结晶的基体。

3 结论

1) Cu-3.2Ni-0.75Si 合金经预时效+ 变形后的时效过程中, 可发生原位再结晶和不连续再结晶两种形式的再结晶。

2) 再结晶的形式主要决定于预时效时析出相的大小和冷变形的程度, 稳定细小的析出相促使原位再结晶的发生, 原位再结晶使合金微观组织中析出相比细小, 因而保持较高的硬度; 亚稳的析出相在再结晶过程中将向稳定相转变, 相变动力与形变储存能共同作用促使合金发生不连续再结晶, 使合金硬度迅速下降, 析出相快速粗化。

REFERENCES

- [1] Hunsicker H Y, Stumot H. In the sorby centennial symposium on history of metallurgy[A]. In: Smith C S. Proceedings of Metallurgical Society Conference[C]. New York: Gordon and Breach, 1965. 271 - 330.
- [2] An Y G, Zhuang L, Vgter H, et al. Fast aging kinetics of the AA6016 Al-Mg-Si alloy and the application in forming process[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(2): 213 - 218.
- [3] Miyafuji M. Performance of KFC-SH and KLF194-SHT copper alloys in high-strength and high-conductivity for lead-frame[J]. Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 1990, 29: 224 - 233.
- [4] Liu P, Kang B X, Cao X G, et al. Aging precipitation and recrystallization of rapidly solidified Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(2): 241 - 246.
- [5] Leslie W C, Michalak J T, Aul F W, Iron and Solid Solution[M]. New York: Interscience Publishers, 1963. 119 - 134.
- [6] 赵 坚, 蔡淑卿. 金属物理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985. 328 - 343.
- [7] ZHAO Jan, CAI Shu-qing. Metal Physics[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985. 328 - 343.
- [8] Lockyer S A, Noble F W. Precipitate structure in a Cu-Ni-Si alloy[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 218 - 226.
- [9] Fujiwara H. Effect of alloy composition on precipitation behavior in Cu-Ni-Si alloys[J]. Japan Inst Metals, 1998, 62(4): 301 - 309.
- [10] Lockyer S A Noble F W. Fatigue of precipitate strengthened Cu-Ni-Si alloy[J]. Materials Science and Technology, 1999, 15(10): 1147 - 1153.
- [11] 赵冬梅, 董企铭, 刘 平, 等. Cu-3.2Ni-0.75Si 合金时效早期相变规律及强化机理[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1167 - 1171.
- [12] ZHAO Dong-mei, DONG Qi-ming, LIU Ping, et al. Transformation and strengthening of the early stage of aging Cu-3.2Ni-0.75Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1167 - 1171.
- [13] ZHAO D M, DONG Q M, LIU P, et al. Structure and strength of the age hardened Cu-Ni-Si alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003(79): 81 - 89.
- [14] ZHAO D M, DONG Q M, LIU P, et al. Aging behavior of Cu-Ni-Si alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 361: 94 - 100.
- [15] HAO S M, HAO X J, ZHAO G, et al. Recrystallization in a spinodal Cu-Ni-Fe alloy[J]. Acta Metallurgical Sinica, 1999, 12(4): 322 - 326.
- [16] Corn R W. Metal Physics[M]. Beijing: Science Press, 1986. 1246 - 1286.
- [17] LIU P, KANG B X, CAO X G, et al. Cu aging precipitation and recrystallization of rapidly solidified Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 265: 262 - 267.
- [18] Hornbogen E, Koster U. Recrystallization of Metallic Materials[M]. Stuttgart: Verlag, 1978. 159 - 181.

(编辑 陈爱华)