

[文章编号] 1004-0609(2001)06-1059-05

机械合金化和熔炼法制备的 Cu-15Ni-8Sn 合金的 Spinodal 分解^①

曾跃武^{1, 2}, 李志章²

(1. 浙江大学 测试分析中心西溪分中心, 杭州 310028; 2. 浙江大学 材料系, 杭州 310027)

[摘 要] 利用透射电子显微镜(TEM)和 X 射线多晶衍射仪(XRD)观察分析了机械合金化(MA)和熔炼两种方法制备的 Cu-15Ni-8Sn(质量分数, %)合金在 400 ℃不同时效时间 Spinodal 分解产生的调幅组织结构和边带卫星峰, 及合金固溶体的晶格参数变化。同时用维氏硬度计测量了合金的时效硬度变化。结果表明, 与熔炼法相比, MA 制备的该合金时效过程中, Spinodal 分解初期的调幅组织结构波长较大, 调幅分解速度也慢慢, 延缓了 γ' 相的析出, 但时效过程中二者硬度达到峰值的时间几乎是一致的。

[关键词] Cu-15Ni-8Sn 合金; Spinodal 分解; 机械合金化

[中图分类号] TG 146.2

[文献标识码] A

Cu-Ni-Sn 是典型的 Spinodal 调幅分解强化高弹性导电合金, 在电子工业领域有广泛的应用市场, 可作为继电器接触件、集成块插脚、开关触片等, 该合金的主要制备方法是熔炼法和快速凝固法。但该合金由于 Ni 的存在降低了 Sn 在 Cu 中的固溶度, 采用熔炼法制备时, Sn 易发生偏析, 从而影响合金铸锭成分和性能的均匀性及后续的压力加工成材工艺性能。为了消除 Sn 的偏析, 通常采用长时间均匀化处理, 但耗能耗时且效果不佳^[1]。近年来国外研究采用快速凝固雾化法制得 Cu-Ni-Sn 合金粉, 而后利用粉末冶金法压制烧结成材, 此方法制得的合金材料成分均匀, 性能优良, 但生产设备投资大, 工艺复杂^[2~4]。

Lefevre 等研究了由熔炼法制备的该合金过饱和固溶体的脱溶分解过程^[5], 指出在 300~450 ℃温度范围时效, 其初期是产生 Spinodal 分解, 形成溶质原子富 Sn 区和贫 Sn 区交替排列的调幅结构。当富 Sn 区的 Sn 原子浓度达到一定值时, 在富 Sn 区析出与母相共格的具有 DO₂₂ 结构的 γ' -(Cu_xNi_{1-x})₃Sn 相, 随 γ' 相的形成和生长, 其调幅结构开始粗化, 合金强度明显增大。到 Spinodal 分解后期, γ' 相转变为与母相非共格的 DO₃ 结构的 γ -(Cu, Ni)₃Sn 相, 先是在原固溶体的晶粒边界上形成片层状的 $\alpha+\gamma$ 不连续沉淀物。随时效时间的延长, 不连续沉淀物自晶界向晶内生长, 其数量不

断增多, 合金强度开始降低。

最近, 我们利用机械合金化方法预先制备出 Cu-15Ni-8Sn 纳米级超饱和固溶体合金粉^[6], 再根据粉末冶金成型工艺烧结压制成该合金, 检测结果表明此合金的性能优良^[7, 8]。本文作者利用 TEM 和 XRD 观察分析了这两种方法制备的 Cu-15Ni-8Sn 合金调幅分解的差异, 以期进一步了解制备方法对合金性能的影响。

1 实验

由机械合金化和真空熔炼两种方法制备的 Cu-15Ni-8Sn 合金试样在 820 ℃氮气保护下同时进行固溶处理, 时间为 1 h。随后在 400 ℃不同时间条件下时效处理, 然后进行金相抛光。透射电镜试样的电解抛光液是硝酸: 甲醇 = 1: 3, 使用温度为 -30 ℃。本实验所用分析仪器是透射电镜(型号 JEOL200FX, 加速电压 160 kV; X 射线多晶衍射仪(XRD), 型号 Rigaku/max-3B(Cu 靶, 加速电压 40 kV), 阶梯扫描速度为 1°/10 min; 合金硬度测试选用维氏硬度计(50 N)。

2 结果与讨论

2.1 时效过程中硬度变化

图 1 所示的曲线分别表示 MA 和熔炼两种方法

① [收稿日期] 2001-01-02; [修订日期] 2001-03-27

[作者简介] 曾跃武(1965-), 男, 博士。

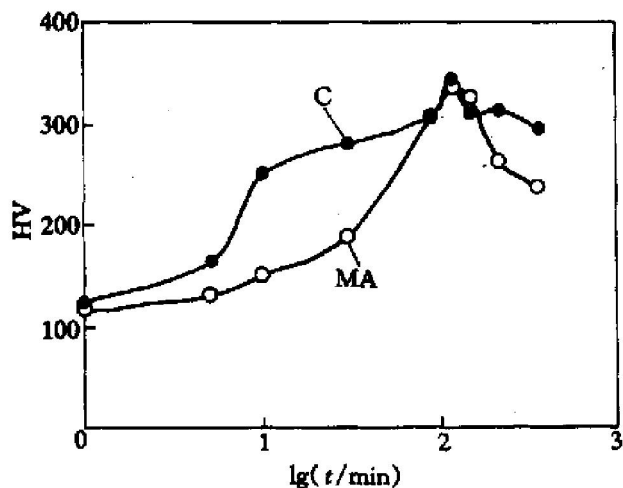


图 1 Cu-15Ni-8Sn 合金在 400 °C 时效过程中
硬度与时效时间的对应关系

Fig. 1 Hardness variations of Cu-15Ni-8Sn alloy
as a function of ageing time at 400 °C

制备的 Cu-15Ni-8Sn 合金在 400 °C 时效过程中硬度与时效时间的对应关系。可以看出,二者变化趋势相似,即随时效时间的增加,合金的硬度逐渐增大,并达到一峰值,随后因不连续析出物的增多,硬度开始下降。但二者硬度变化趋势还是有较大的区别。在时效初期(0~10 min),MA 的硬度增幅较小,显然不如熔炼的大。但 30 min 后,其硬度增幅很快。时效到 120 min,二者的硬度都达到峰值。之后,硬度值均开始下降。以上实验结果表明,时效初期,Spinodal 分解对合金强度的贡献,MA 的不如熔炼的大,而后来由于 γ' 相析出引起合金强化贡献显然超出熔炼。

2.2 调幅组织结构

分别由 MA 和熔炼法制备的 Cu-15Ni-8Sn 合金在 400 °C 经不同时间时效的 TEM 形貌如图 2(a)~

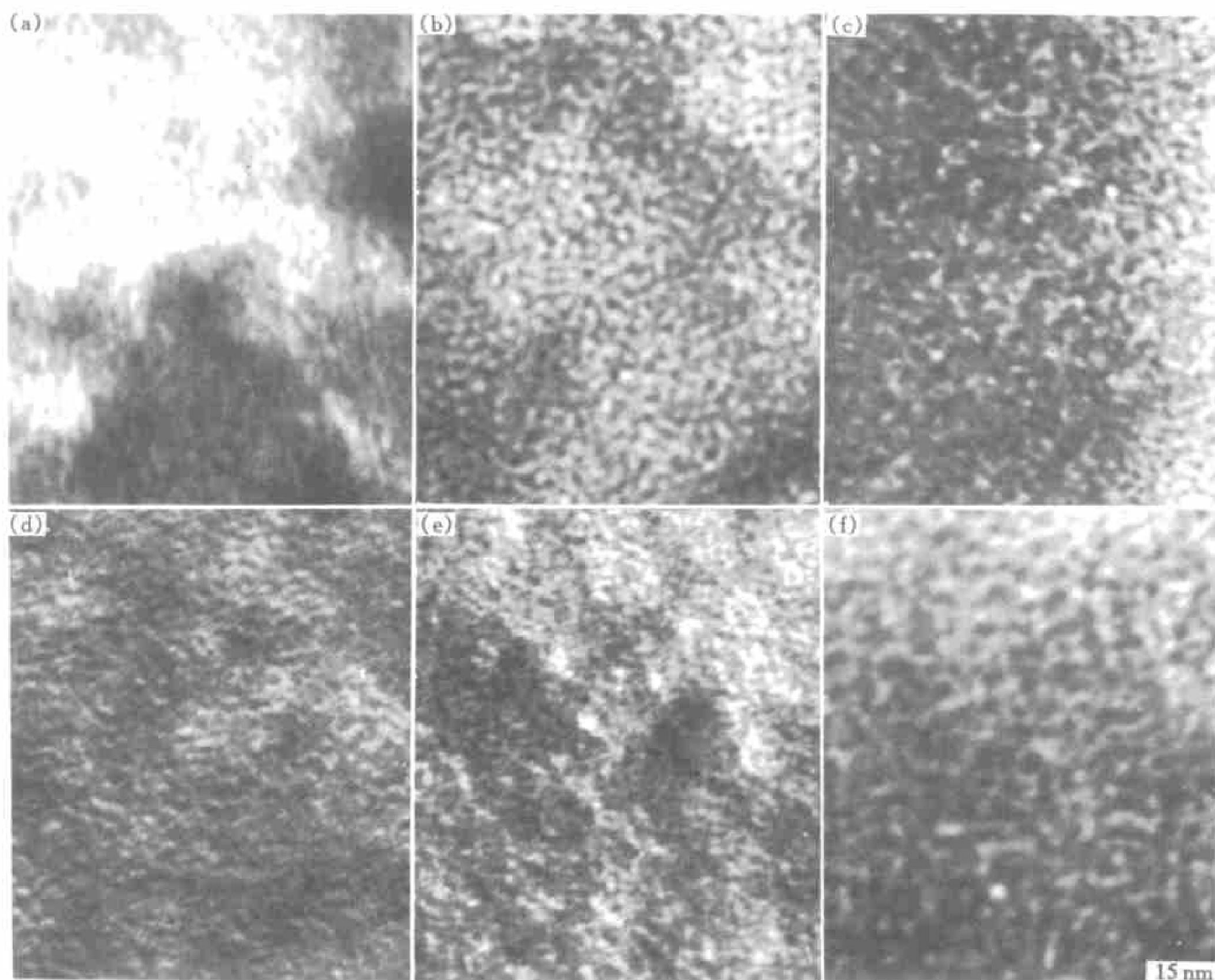


图 2 Cu-15Ni-8Sn 合金在 400 °C 经不同时间时效的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of Cu-15Ni-8Sn alloy for various ageing time at 400 °C

(a) —MA, 10 min; (b) —MA, 30 min; (c) —MA, 90 min; (d) —Casting, 10 min;
(e) —Casting, 30 min; (f) —Casting, 90 min

(f) 所示。时效到 10 min 时, 二者均有调幅组织出现, 但 MA 的调幅组织结构对比度相对较弱, 其尺寸稍微粗大些。随时效时间的延长, 贫 Sn 区与富 Sn 区对比度增加, 时效到 90 min 时, 熔炼法的调幅结构显著粗化, 而 MA 的调幅结构没有明显粗化的迹象, 只是对比度明显增强。此外, 调幅结构中的富 Sn 区(灰度亮的质点)尺寸在 MA 中显得比熔炼法的均匀, 这可能与 MA 试样 Sn 的微区成分分布较熔炼法均匀有关。可见, 这二种制备方法对 Cu-15Ni-8Sn 合金的 Spinodal 调幅组织结构的影响不同。

2.3 XRD 分析

图 3 所示为在 400 °C 不同时效时间合金 α 相 (200) 面的阶梯扫描衍射图。在 Cu-Ni-Sn 合金系中, 因 Sn 的原子尺寸大, 成分调幅会产生晶格畸变调幅^[9], 从而在主衍射峰二边出现卫星峰, 但其强度相当弱, 需要阶梯扫描才能分辨。从图中可以发现, 随时效时间的增加, 卫星峰轮廓逐渐明显, 强度不断增大, 并且其峰位向 (200) 衍射峰靠近。然而, 与熔炼相比, 时效初期 (0~10 min), MA 的卫星峰轮廓不明显。10 min 后, 其卫星峰强度不如熔炼法高, 其卫星峰位置离主峰位置相对较远。在时效时间 90 min, 熔炼法的卫星峰位置已很靠近主峰位置, 表明其成分增幅已达到析出相平衡成分。以上事实说明, MA 的调幅分解速度较熔炼的慢, 以至延缓了 γ' 相的析出。

为了进一步证实二种制备方法对合金调幅分解速度的影响, 测量了 α 相晶格参数随时效时间变化

的关系曲线, 如图 4 所示。熔炼法合金的 α 相晶格参数在 10 min 已开始明显下降, 特别是在 30~90 min 区间, 其晶格参数下降速度比 MA 的快; 而 MA 的晶格参数直到 30 min 才开始明显下降。在时效初期, 晶格参数保持恒值, 预示着还未有其他相析出, 为纯 Spinodal 分解阶段。因此, MA 的晶格参数保持恒值时间长意味着它的 Spinodal 调幅分解速度比熔炼的慢。 α 相晶格参数减小是由于 γ' 相的析出引起的, 可见当时效到 10 min, 已有 γ' 相在熔炼法合金中出现, 而 γ' 相在 MA 合金中出现被推迟到 30 min 左右。

另外, 还发现 MA 固溶体的晶格参数比熔炼的大, 说明 MA 在制备 Cu-15Ni-8Sn 合金过程中抑制 Sn 的偏析能力确实好于熔炼法。

3 讨论

Spinodal 分解的速率正比于扩散通量 J ^[9,10], 设合金固溶体为均匀介质, 忽略梯度能系数, 则

$$J = -M(F'' + f) \quad (1)$$

式中 M 是原子的迁移率, $F'' < 0$ 为化学自由能二阶导数, $f > 0$ 为共格畸变能。发生 Spinodal 分解的必要条件是 $F'' + f \leq 0$ 。显然, 共格畸变能的存在使 Spinodal 分解的有效驱动力下降, 在一定程度上起了阻碍的作用。由于 MA 固溶体的晶格参数比熔炼的大, 所以时效初期它的晶格畸变能也大, 使得 Spinodal 分解速度比熔炼的慢, 延缓了 γ' 相的析出。另一方面, 可能是 MA 过程中引入杂质和氧化, 杂质原子的引入减少合金中的原子空穴, 降低

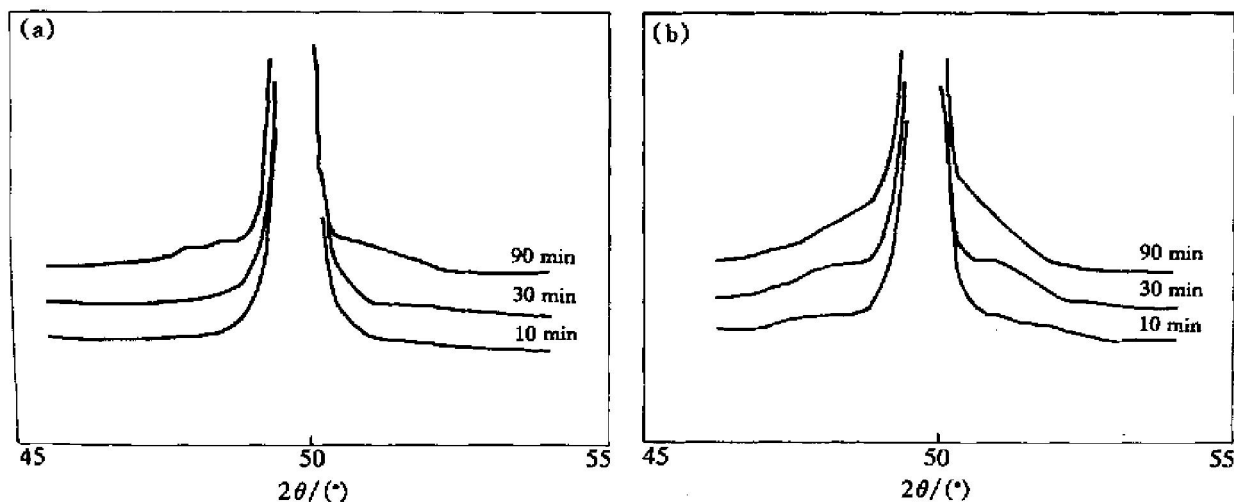


图 3 400 °C 不同时效时间 MA(a) 和熔炼法(b) 试样的合金 α 相 (200) 面的阶梯扫描衍射图

Fig. 3 XRD scan patterns about {200} $_{\alpha}$ reflection of Cu-15Ni-8Sn alloy prepared by MA and casting for various ageing time at 400 °C

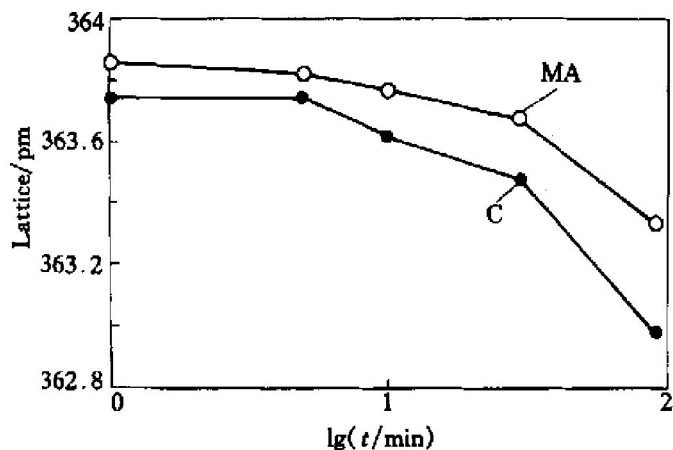


图 4 α 相晶格参数随时效时间变化的关系曲线

Fig. 4 Change of α phase lattice parameter with different ageing time at 400 °C

了 Sn 原子的迁移率 M ，从而也影响了 Spinodal 分解速度。

另外，Spinodal 分解的初始调幅波长^[9, 10]

$$\lambda = 2\pi / [2K / (F'' + f)]^{1/2} \quad (2)$$

式中 K 是梯度能系数。

所以，对于时效初期具有较大晶格畸变能的 MA 固溶体来说，其时效初期产生的 Spinodal 调幅波长也大。

Koyama^[11]，Wang^[12] 和 Mebed^[13] 等人关于 Spinodal 分解的理论计算模拟也表明，畸变能是调幅结构形貌演变的主要驱动力。因此由 MA 制得的 Cu-15Ni-8Sn 合金因具有较大的晶格畸变能，将导致时效初期调幅结构组织较大。另外，从 α 相晶格参数和时效时间对应关系知道，试样时效到 90 min 早已有 γ' 相析出，此时熔炼法 α 相晶格参数低于 MA 的，与 γ' 相产生较大的畸变能，使得其调幅结构组织明显粗化。

4 结论

1) 时效初期，MA 的调幅波长稍微大于熔炼法，调幅结构组织中的贫 Sn 与富 Sn 区对比度较弱；时效到 90 min，熔炼法的调幅结构组织已明显粗化，其组织尺寸大于 MA 的。另外，MA 的调幅结构组织显得均匀。

2) 与熔炼法相比，MA 的调幅分解速度较慢，延缓了 γ' 相的析出，但它们到达时效硬度峰值时间几乎一致。

[REFERENCES]

- [1] Scorey C R. Spinodal Cu-Ni-Sn alloys for electron application [J]. J Metals, 1984, 11: 52- 55.
- [2] Lasday S B. PM Cu-Ni-Sn strip alloys particular response to aging develop favorable properties for electronic components [J]. Industry Heating, 1991, 11: 26- 30.
- [3] Scorey C R, Chin S, White M J, et al. Spinodal Cu-Ni-Sn alloys for electronic applications [J]. Metal Powder Report, 1985, 1: 347- 350.
- [4] Chatterjee S K, Warwick M E. Sintering and aging of some PM Cu/Ni/Sn alloys [J]. Metal Metal Powder Report, 1987, 2: 94- 100.
- [5] Lefevre B G, Dannessa A T, Kalish D. Age hardening in Cu-15Ni-8Sn alloy [J]. Metall Trans, 1978, A9: 577- 585.
- [6] ZENG Yue-wu (曾跃武), ZHENG Shi-lie (郑史烈), WU Jir-ming (吴进明), et al. Cu-15Ni-8Sn 合金的机械合金化 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9(Suppl. 1): 16- 19.
- [7] ZENG Yue-wu (曾跃武). 机械合金化程度对 Cu-15Ni-8Sn 合金性能的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10(4): 497- 501.
- [8] ZHENG Shi-lie, WU Jir-ming, ZENG Yue-wu, et al. Ageing behavior of Cu-15Ni-8Sn alloy prepared by mechanical alloying [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(4): 707- 711.
- [9] Hilliard J E. Spinodal Decomposition, in 'Phase Transformations' [M]. Metals Park, OH: American Society for Metals, 1970. 497- 560.
- [10] Rao P P, Agrawal B K, Rao A M. Comparative study of Spinodal decomposition in symmetric and asymmetric Cu-Ni-Cr alloys [J]. J Mater Sci, 1991, 26: 1485- 1496.
- [11] Koyama T, Miyazaki T, Mebed A M. Computer simulations of phase decomposition in real alloy systems based on the modified Khachaturyan Diffusion Equation [J]. Metall Mater Trans, 1995, A26: 2617- 2623.
- [12] Wang Y, Chen L Q, Khachaturyan A G. Kinetics of strain-induced morphological transformation in cubic alloys with a miscibility gap [J]. Acta Metall Mater, 1993, 41: 279- 296.
- [13] Mebed A M, Miyazaki T. Computer simulation and experimental investigation of the Spinodal decomposition in the β Ti-Cr binary alloy system [J]. Metall Mater Trans, 1998, A29: 739- 749.

Spinodal decompositions in Cu-15Ni-8Sn alloys prepared by mechanical alloying and casting

ZENG Yuewu^{1, 2}, LI Zhizhang²

(1. Center of Test & Analysis, Zhejiang University, Xixi Campus,
Hangzhou 310028, P. R. China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

[Abstract] Spinodal modulation structures, the satellite peaks and the change of lattice parameter of Cu-15Ni-8Sn alloys prepared by mechanical alloying and casting were investigated by means of TEM and XRD, during ageing at 400 °C. The hardness was measured before and after the ageing treatment. As the results demonstrated, the size of modulation structures of the alloy prepared by mechanical alloying was smaller at early ageing time, the speed of the Spinodal modulation decomposition was slower and the γ' phase formation was retarded, than that prepared by casting, but their maximum hardness resulted nearly at the same ageing time.

[Key words] Cu-15Ni-8Sn alloy; Spinodal decomposition; mechanical alloying

(编辑 何学锋)