

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1167-05

Cu-3.2Ni-0.75Si 合金时效早期相变规律及强化机理^①

赵冬梅^{1, 2}, 董企铭², 刘平², 康布熙², 黄金亮², 田保红², 金志浩¹

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049; 2. 洛阳工学院 材料工程系, 洛阳 471039)

[摘 要] 利用透射电镜及 X 射线衍射研究了 Cu-Ni-Si 合金时效早期的组织转变规律。结果表明: 该合金在时效早期, 过饱和固溶体首先发生成分调幅, 形成贫、富溶质区, 随后, 溶质富集区发生有序化, 在 450 ℃时效 4 h 左右富溶质区内形成 Ni₂Si 相, 形成的 Ni₂Si 相与基体呈共格关系, 但由于晶体结构同基体差别较大, 仍以 Orowan 机制提高合金强度。利用位错理论计算出 450 ℃时效 2 h 的调幅组织的强化效应为 342 MPa, 450 ℃时效 4 h 形成的 Ni₂Si 相的强化效应为 405 MPa, 该数值与实验结果非常吻合。

[关键词] Cu-Ni-Si 合金; 相变; 时效; 调幅分解; 应变强化指数

[中图分类号] TG 146.1; TG 144; TG 113.2

[文献标识码] A

时效强化型铜合金在时效过程中会发生一系列复杂变化, 主要有短程有序化、调幅分解、长程有序化以及形成溶质富集束等^[1~4]。Laughlin 和 Cahn 通过对淬火态的 Cu-5Ti(质量分数, %)合金的 TEM 分析, 基于卫星斑点的衍射强度大大高于长程有序斑点的强度, 得出调幅分解早于长程有序, 且在 Cu-3Ti 合金时效过程中没有长程有序化过程。Jin 等人^[5]研究了原位复合强化 Cu-Cr 合金的相分解过程, 认为在 Cr 析出相产生之前还存在 Cr 富集束和铬 GP 区的形成过程。Cu-Ni-Si 合金是一种优秀的时效强化型铜合金, 目前已开发出的 Cu-Ni-Si 系合金最高强度已达到 800 MPa 以上^[6]。国内外均有关于该合金时效处理后析出相主要是 Ni₂S 的报道^[7~10], 但对于 Cu-Ni-Si 合金在时效早期组织转变规律的研究报道甚少。本文作者研究了 Cu-3.2Ni-0.75Si 合金时效早期的相变规律, 并利用位错理论分析了早期时效产物的强化机制。

1 实验方法

实验用 Cu-Ni-Si 合金系在 10 kg 中频感应熔炼炉中熔炼而成, 成分(质量分数, %)为: Cu-3.2Ni-0.75Si-0.3Zn, 浇铸温度为 1 300 ℃~1 350 ℃, 浇铸后的合金铸锭经热轧成厚度为 2 mm 的板材。合金板材经 900 ℃固溶处理后, 于 450 ℃进行时效处理。时效处理在氮气保护的管式炉中进行, PID 控

温, 正常工作时炉温波动 ± 2 ℃。电阻测量使用 ZY9987 型数字式微欧计, 测量时试样长度 ≥ 100 mm, 测量误差 $\leq 1\mu\Omega$ 。显微硬度测量在国产 HV-1000 型数显显微硬度计上进行, 载荷为 0.025 kg, 每个试样测量次数不少于 5 次, 测量误差 $\pm 5\%$ 。强度、延伸率等性能测试采用日产电子拉伸实验机 AGA-25T。透射电镜试样经 LGB-2 型离子减薄机减出薄区, 透射电镜分析在飞利浦产 COM-2000 型透射电镜上进行, 加速电压 200 kV。采用日本理学衍射仪进行 X 射线衍射分析, 钴靶镍滤波片, 扫描速度 0.125/min。

2 实验结果

2.1 早期时效过程对合金性能的影响

图 1 所示是 Cu-Ni-Si 合金经过 900 ℃, 2 h 固溶处理后于 450 ℃时效处理不同时间后其抗拉强度、屈服强度、延伸率和应变强化指数的变化规律。从图 1(a)可以看出: 随时效时间延长, 合金抗拉强度、显微硬度及屈服强度均存在各自的峰值, 显微硬度在时效 1 h 时达到峰值, 该峰值一直保持至 10 h 左右, 随后缓慢下降; 抗拉强度峰值出现于时效 4 h 左右, 时效初期抗拉强度和屈服强度均以匀速增加, 在时效 2~4 h 之间抗拉强度和屈服强度增速加快, 4 h 以后抗拉强度缓慢下降, 屈服强度继续增加, 至 16 h 左右到达峰值。从图 1(b)可见,

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50071026); 河南省杰出青年基金资助项目(9917)

[收稿日期] 2002-03-03; [修订日期] 2002-04-15

[作者简介] 赵冬梅(1962-), 女, 副教授, 硕士。

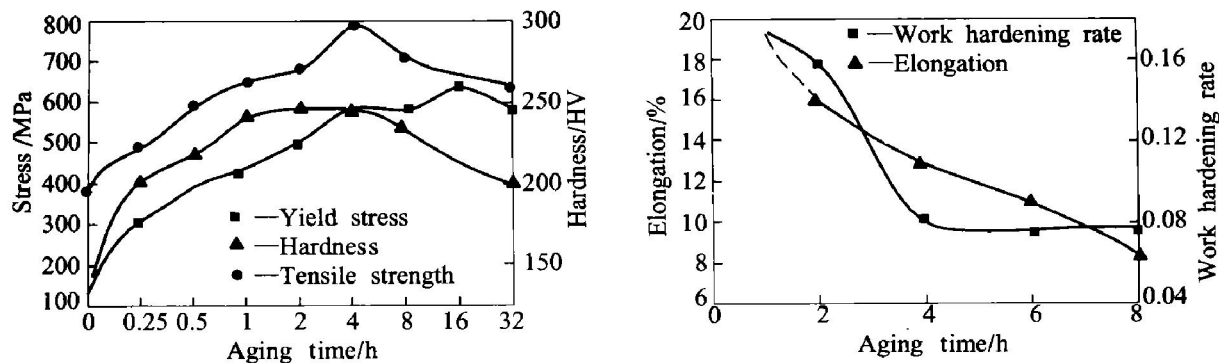


图 1 合金抗拉强度、屈服强度、显微硬度、延伸率、应变强化指数随时效时间变化规律

Fig. 1 Effect of aging time on mechanical properties

延伸率随时效时间延长呈直线下降；应变强化指数在时效初期呈缓慢下降，在时效 2~4 h 之间下降速度加快，4 h 之后基本保持恒定。

2.2 透射电镜及 X 射线衍射分析

图 2 所示是 Cu-Ni-Si 合金经过 900 °C, 2 h 固溶处理后于 450 °C 时效 0.5、2、4 及 16 h 后试样的 X 射线衍射谱。时效 0.5、2、4 h 试样的 X 射线衍射谱在主衍射峰 (200) 两侧出现边带效应，通过测量卫星峰与主衍射峰的衍射角之差，利用 Daniel-Lipson 公式近似计算调幅波长分别是 11.6、12.75 和 13 nm。时效 2 h 衍射谱中不仅存在边带效应，在 (110) 处出现较弱的超结构衍射峰，表明在溶质富集区中存在有序排列；时效 4 h 卫星峰高度略有降低，超结构衍射峰消失；时效 16 h 衍射谱中的边带效应完全消失，在 57° 衍射角附近出现一新的较弱的衍射峰，经标定该衍射峰对应 Ni₂Si 相 (020) 面的衍射峰。

利用透射电镜对合金时效早期试样观察发现 (图 3)：时效 0.25 h 的试样可观察到位错孪晶，布纹状条纹衬度不十分清晰；随着时效时间的延长，布纹状条纹衬度越来越明显。时效 0.25、0.5、2 及 4 h 的试样电子衍射花样均未发现析出相衍射斑点，时效 0.25、0.5、2 和 4 h 试样的衍射花样中在 (200) 主衍射斑周围都有卫星斑存在，卫星斑随时效时间的延长逐渐向主衍射斑靠近，进一步证实了在时效早期发生了成分调幅。时效至 4 h 合金硬度和抗拉强度达到峰值，微观组织仍为连续的应力场衬度 (图 4(a))，类似 GP 区组织。高分辨电子显微镜观察表明，在类 GP 区组织中溶质富集区内已形成厚度在 1 nm 以上，直径在 4 nm 左右的圆盘状析出物，它与基体保持完全共格关系，但晶体结构相差较大 (图 4(b))。参照文献 [11] 判断出此析出物即

为 Ni₂Si 相。能谱成分分析显示，时效 2 h 和 4 h 的组织中溶质富集区 Ni 原子平均含量为 12% 左右，Si 原子由于含量较低，能谱分析未显示。

3 讨论和分析

Cu-3.2Ni-0.75Si 合金在 450 °C 时效时，在时效初期合金强度和硬度快速增加，X 射线衍射边带分析表明，合金存在边带效应，调幅波长随时效时间延长缓慢增加，透射电镜观察显示随时效时间增加布纹状条纹衬度越来越明显。以上实验结果表明，合金在时效初期主要发生成分调幅过程，成分调幅是合金时效初期强化的主要原因。合金发生调幅分解时合金中溶质原子通过上坡扩散，连续地形成溶质富集区和溶质贫化区，贫、富溶质区的形成将对合金强度产生影响。由于溶质富集区与溶质贫化区系共格关系，可由 Mott-Nabarro 理论进行分析。该理论认为沉淀粒子与基体间错配所引起的应

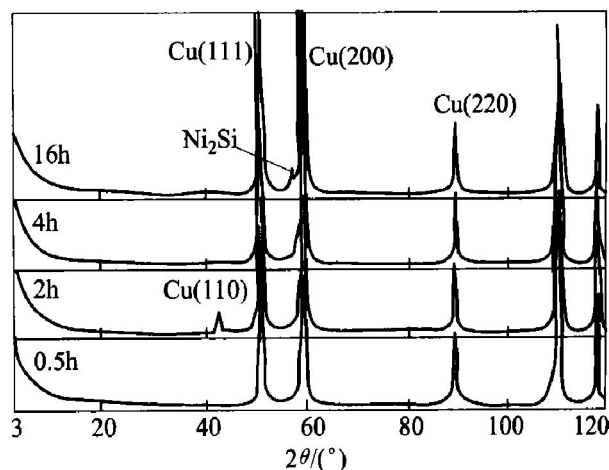


图 2 不同时效条件下 Cu-3.2Ni-0.75Si 合金的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Cu-3.2Ni-0.75Si alloy aged for various time

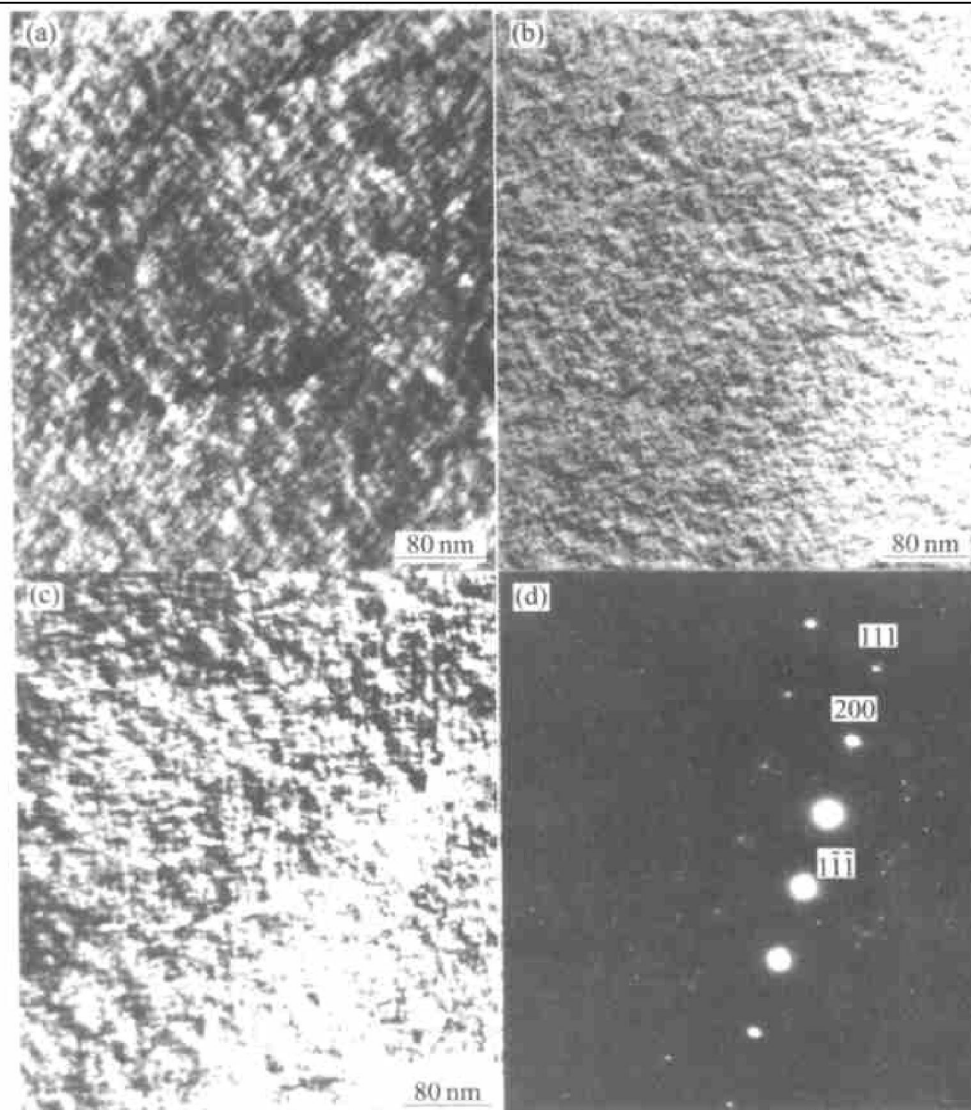


图 3 合金时效早期所形成的成分调幅组织及衍射花样

Fig. 3 Microstructures of Cu-3.2Ni-0.75Si alloy aged at 450 °C for various time (a) —0.25 h; (b) —0.5 h; (c) —2 h; (d) —Diffraction pattern of aged for 2 h

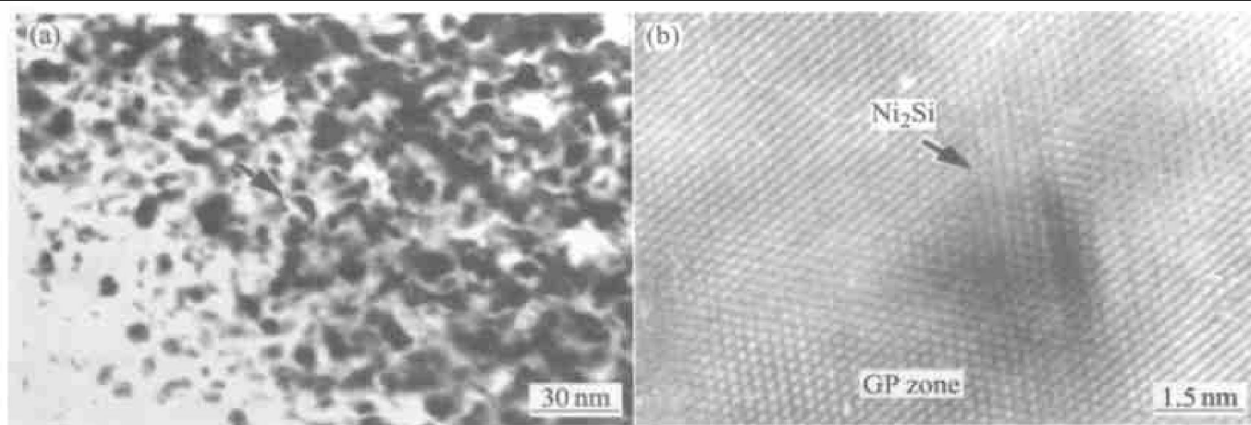


图 4 450 °C时效 4 h 合金的微观组织(a) 及其高分辨相(b)

Fig. 4 TEM BF image(a) of Cu-3.2Ni-0.75Si alloy aged at 450 °C for 4 h and HREM image(b) of GP zone

力场为主要的强化源, 它所引起的屈服强度增量可由下式估算:

$$\Delta\sigma_s = 6\mu(r \cdot f)^{1/2} \varepsilon^{3/2} / b \quad (1)$$

式中 μ 为沉淀颗粒的切变模量, 在此可用铜合金的切变模量代替, 其值为 5×10^4 MPa; r 为沉淀粒子半径, 成分调幅组织中溶质富集区的半径即为调幅波长的 $1/2$, 时效 2 h 时的 r 值为 6.3 nm; f 为沉淀粒子的体积分数, 成分调幅组织中溶质富集区的体积分数为 50%; ε 为错配函数, 根据能谱成分分析结果及文献[12]可计算出溶质富集区与溶质贫化区之间错配度约为 0.003; b 是铜基体的柏氏矢量, 在此取值为 0.255 6 nm。将上述数据代入式(1), 可得时效 2 h 由于调幅分解引起的强化效应 $\Delta\sigma_s$ 为 342 MPa。该值同实验得到的合金时效 2 h 与合金固溶态的屈服强度之差 364 MPa 非常接近。

时效 2~4 h 合金的抗拉强度、屈服强度和应变强化指数变化规律发生突变(见图 1), 说明合金在该阶段发生了相变, 相变引起强化机制的改变。据透射电镜及 X 射线衍射分析结果推测: 在前期形成的溶质富集区内生成了与基体共格的 Ni_2Si 相, 初形成的 Ni_2Si 相尺寸很小, 因此透射电镜及 X 射线衍射分析并未发现 Ni_2Si 相的存在。由于 Ni_2Si 相是复杂的正交结构, 位错只能以绕过形式越过 Ni_2Si 相, 通过 Orowan 机制产生强化效应, 强化机制的变化引起了合金抗拉强度、屈服强度和应变强化指数变化规律的突变。

Orowan 效应的精确表达式为

$$\Delta\sigma_s = \frac{0.81\mu b}{2\pi(1-\nu)^{1/2}} \frac{\ln(2r/r_0)}{\lambda_s - 2r_s} \quad (2)$$

式中 r_0 是析出相位错区核心的半径, 一般取 $r_0 = b$; ν 为铜基体的泊松比, 在此取值为 0.3; r 是析出相颗粒的半径, 在此取值为 2 nm; λ_s 是析出相颗粒间距, 在此其值为调幅波长。将有关参数代入(2)式, 可得 Orowan 强化效应所引起的屈服强度增量 $\Delta\sigma_s$ 为 405 MPa。该数值同实验测量得到的合金时效 4 h 与合金固溶态的屈服强度之差 447 MPa 也非常接近。

通过以上分析可得出: Cu-3.2Ni-0.75Si 合金在早期时效相变过程中成分调幅与有序化交替进行, 随后在溶质富集区直接形成 Ni_2Si 相。

4 结论

1) Cu-3.2Ni-0.75Si 合金固溶体时效时先通过

调幅分解形成贫、富溶质区。

2) Cu-3.2Ni-0.75Si 合金在时效时存在调幅分解和有序化共存现象。

3) Cu-3.2Ni-0.75Si 合金时效析出的 Ni_2Si 相在形成初期与基体保持共格关系, 以 Orowan 机制提高合金强度。

[REFERENCES]

- [1] Laughlin D E, Cahn J W. Spinodal decomposition in age hardening copper titanium [J]. Acta Metall, 1975, 23 (3): 329 - 339.
- [2] Datta A, Soffa W A. The structure and properties of age hardened Cu-Ti alloys [J]. Acta Metall, 1976, 24: 987 - 1001.
- [3] Donovan P E, Thompson A W. Microstructural changes during ageing of Cu-2.5wt% Ti [J]. Journal of Materials Science, 1989, 24: 756 - 760.
- [4] Thompson A W, Williams J C. Age hardening in Cu-2.5wt% Ti [J]. Metall, 1984, 15A(5): 931 - 937.
- [5] Jin Y, Adachi K, Takeuchi T, et al. Aging characteristics of Cu-Cr in-situ composite [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(6): 1333 - 1341.
- [6] Futatsuka R. Development of copper alloy for leadframe [J]. Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 1997, 36: 25 - 32.
- [7] Lockyer S A, Noble F W. Precipitate structure in a Cu-Ni-Si alloy [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 218 - 226.
- [8] Grylls R J, Tuck C D S, Loretto M H. Identification of orthorhombic phase in a high-strength cupronickel [J]. Scripta Materialia, 1996, 43(1): 121 - 126.
- [9] Fujiwara H, Sato T, Kamio A. Effect of alloy composition on precipitation behavior in Cu-Ni-Si alloys [J]. Japan Inst Metals, 1998, 62(4): 301 - 309.
- [10] 曹育文, 马莒生, 唐祥云, 等. 引线框架 Cu-Ni-Si 合金成分设计 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(4): 723 - 727.
CAO Yu-wen, MA Ju-sheng, TANG Xiang-yun, et al. Design of Cu-Ni-Si alloy for leadframe [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(4): 723 - 727.
- [11] Lockyer S A, Noble F W. Fatigue of precipitate strengthened Cu-Ni-Si alloy [J]. Materials Science and Technology, 1999, 15(10): 1147 - 1153.
- [12] LIU P, KANG B X, CAO X G, et al. Strengthening mechanisms in a rapidly solidified and aged Cu-Cr alloy [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 1691 - 1694.

Transformation and strengthening of early stage of aging in Cu-3.2Ni-0.75Si alloy

ZHAO Dong-mei^{1, 2}, DONG Qiang², LIU Ping², KANG Buxi²,
HUANG Jinliang², TIAN Baohong², JIN Zhihao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Department of Materials Engineering, Luoyang Institute of Technology, Luoyang 471039, China)

[Abstract] The transformation of the early stage of aging in Cu-3.2Ni-0.75Si alloy was investigated by means of transmission electron microscope and X-ray diffraction. It is shown that the supersaturated solution Cu-Ni-Si alloy first decomposes into solute-rich and solute-depleted zones by spinodal mechanism, then the solute-rich zones form Ni₂Si phases which remain coherent with the matrix. Due to the significant difference in structure between the matrix and the precipitate, an Orowan type strengthening mechanism is believed to still operate. The strengthening effect of the spinodal structure aged at 450 °C for 2 h is calculated to be 342 MPa by using dislocation theory, and that of the Ni₂Si phase precipitated in aging at 450 °C for 4 h is about 405 MPa, which are quite consistent with the experimental data.

[Key words] Cu-Ni-Si alloy; transformation; aging; spinodal decomposition; work-hardening rate

(编辑 袁赛前)