

[文章编号] 1004- 0609(2000) 04- 0497- 05

机械合金化程度对 Cu-15Ni-8Sn 合金性能的影响^①

曾跃武

(浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027)

[摘 要] 通过机械合金化(MA)制备出未合金化(均匀混合)、部分合金化和完全合金化 3 种 Cu-15Ni-8Sn(质量分数, %) 粉末, 经粉末冶金工艺成型。利用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)分析了 3 种粉末的晶粒尺寸、畸变能、晶格参数和颗粒大小, 测试了合金时效前后的硬度, 研究了机械合金化程度对该材料成型性能及其 Spinodal 调幅分解的影响。结果表明, 在压制和烧结性能方面, 未合金化粉末最好, 完全合金化粉末稍好于部分合金化粉末; 通过轧制能有效地提高部分和完全合金化粉末制成合金的密度; 冷形变时效后完全合金化粉末制成的合金具有最大峰值硬度, 且过时效时间延长。

[关键词] 机械合金化; Cu-Ni-Sn 合金; 成型

[中图分类号] TG146.2

[文献标识码] A

Cu-15Ni-8Sn 合金是 Spinodal 调幅分解型高强度导电弹性合金, 具有高温抗松弛特性, 且无污染, 是替代经典 Cu-Be 弹性合金的理想材料^[1]。目前主要采用熔炼和快速凝固雾化法制备该合金。熔炼法由于冷凝速度慢、不均匀, Sn 易发生严重偏析, 出现化学成分梯度, 所以合金铸锭需要长时间均匀化处理, 但效果不佳, 难以商业化^[2]; 而快速凝固雾化法因冷凝速度快, 很好地解决了 Sn 偏析问题, 制备的合金性能优良, 已开始商业化^[3], 但该方法设备昂贵, 工艺复杂。

MA(Mechanical alloying)是继快速凝固雾化法之后兴起的制备材料新技术, 具有成倍提高合金固溶度的能力, 而且可获得纳米级合金粉末^[4]。利用该技术制备的高强高导铜合金的硬度比常规方法的高, 导电性也优于常规法的^[5]。用此技术制备的 Cu-15%Nb(体积分数)复合材料, 在保持材料高导电率的同时, 具有良好的高温力学性能和热稳定性。此外, 利用 MA 制备 Cu-15Ni-8Sn 合金有望提高合金固溶度, 消除元素偏析, 进一步改善合金性能。然而, 该技术制备的合金化粉末缺陷密度高、脆性大和表面氧化, 使粉末压制成型困难。因此, 研究 MA 合金粉末成型工艺对 MA 技术的发展和应用的相当重要的, 已有一些学者研究了这一问题^[6~9]。本文利用常规粉末冶金工艺成型合金粉末, 研究 MA 制得不同合金化程度的 Cu-15Ni-8Sn 预合金粉末对合金成型性能和时效过程的影响, 以

考察 MA 应用于制备 Cu-Ni-Sn 合金的优势。

1 实验

原始材料选用平均晶粒度 74 μm 的元素粉末 Cu(纯度 99.7%)、Ni(纯度 99.5%)和 Sn(纯度 99.5%), 按所需配比混合, 装入行星球磨机中球磨, 球和粉末质量比为 15:1, 整个球磨过程在氩气保护下进行, 混合粉末合金化进程由 XRD 监测。

不同球磨阶段粉末均在相同条件下进行压制、烧结和轧制处理。工艺路线为: 600 $^{\circ}\text{C}$ 真空退火 2 h $\rightarrow$ 500 MPa 冷压 $\rightarrow$ 930 $^{\circ}\text{C}$, 1 h 氨分解气保护烧结 $\rightarrow$ 500 MPa 复压 $\rightarrow$ 850 $^{\circ}\text{C}$ 复烧 $\rightarrow$ 多道次轧制+ 850 $^{\circ}\text{C}$ 退火。

密度测试采用阿基米德法, 质量测试在精度为 0.1 mg 的分析天平上进行。SEM 观察试样经机械抛光后, 用三氯化铁水溶液侵蚀, SEM 型号为日立 S-570。合金硬度测试选用维氏硬度计(50 N)。粉末微观结构分析使用 Rigaku D/max-3B X 射线衍射仪进行, 采用 Cu 靶, 加速电压为 40 kV。

2 实验结果与分析

2.1 微观结构分析

图 1 是 Cu-15Ni-8Sn 原始混合粉末随球磨时间变化的 XRD 图, 其微观结构演变的详细过程分 3

① [收稿日期] 1999- 07- 08; [修订日期] 2000- 03- 10

[作者简介] 曾跃武(1965-), 男, 博士研究生, 讲师。

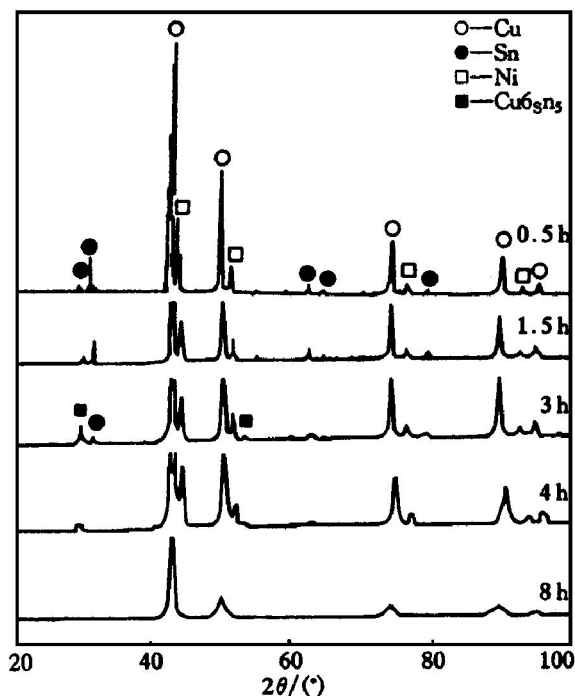


图 1 不同球磨时间粉末的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of powders milled for different time

个阶段^[10]:

1) 未合金化。球磨 0~1.5 h, 粉末被砸成片状, 然后叠合成复合粉末, Ni 和 Sn 均未固溶到 Cu 中, 属于机械混合。

2) 部分合金化。球磨 1.5~4 h, 复合粉末断裂, 层片间距减少, Ni 开始固溶于 Cu 中, Sn 与 Cu 形成 η -Cu₆Sn₅ 亚稳相; 4 h 以后, Sn 通过亚稳相的无序化固溶于 Cu 中。

3) 完全合金化。8 h 之后, Ni 和 Sn 完全固溶于 Cu 中, 形成纳米级过饱和固溶体。

采用 Voigt 函数单峰分析法^[11]剥离几何宽化和分离晶粒尺寸增宽及畸变效应增宽可获得混合粉末晶粒尺寸和畸变与球磨时间的关系, 见图 2。球磨 2~4 h, 晶粒尺寸迅速变小, 同时畸变也相应显著变大; 4 h 后, 晶粒尺寸略有回升, 最终达到 30 nm 左右, 畸变也相应回降。通过 XRD 分析 Cu 点阵参数在球磨过程中的变化, 结果见图 3, 可见球磨 2 h 后粉末确已开始合金化, 但 4 h 后合金化速度才明显加快, 8 h 后, 其点阵参数趋于稳定。

利用 SEM 观察不同球磨时间粉末的颗粒形貌和尺寸大小, 并作统计处理, 获得粉末颗粒尺寸变化与球磨时间的关系, 结果见图 4。球磨初期, 随球磨时间的增加, 粉末颗粒尺寸迅速减小, 4 h 后粉末颗粒尺寸变化不大。

2.2 MA 程度对压制和烧结性能的影响

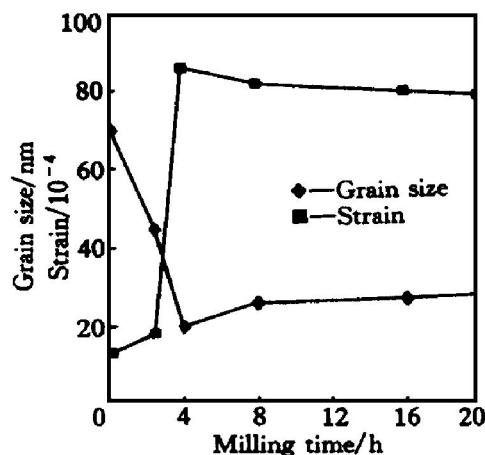


图 2 晶粒尺寸、畸变与球磨时间的关系

Fig. 2 Variations of grain size and strain with milling time

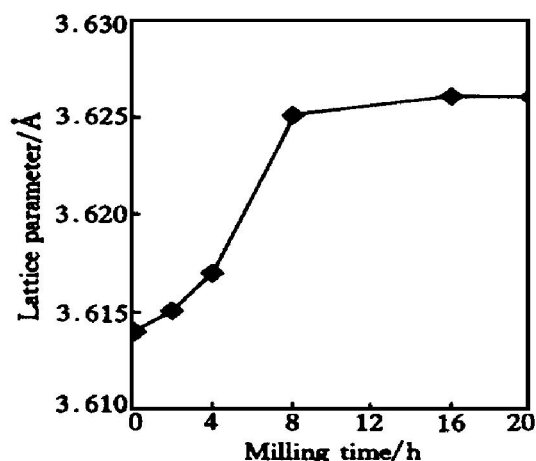


图 3 Cu 点阵参数随球磨时间的变化

Fig. 3 Change of Cu lattice parameter with milling time

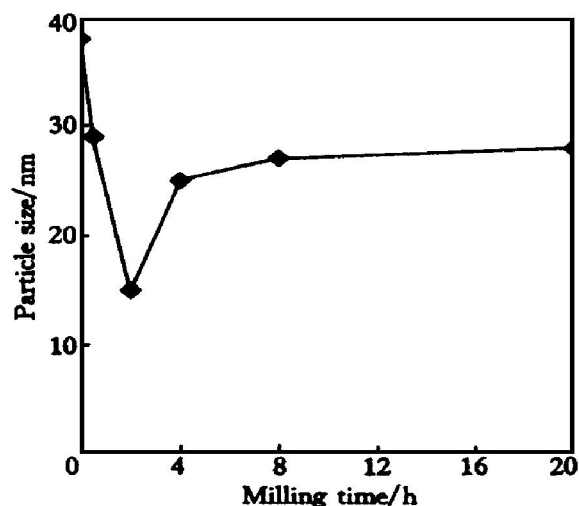


图 4 粉末颗粒尺寸随球磨时间的变化

Fig. 4 Variation of powder particle size with milling time

选取球磨 0.5, 4, 8 和 20 h 的未合金化、部分合金化和完全合金化粉末进行压制, 烧结和轧制处

理。图 5 显示样品经压制、烧结、复压复烧及轧制后的相对密度, 可见, 1) 未合金化粉末在压制、烧结和复压复烧后表现出较部分或完全合金化粉末明显较高的相对密度, 而完全合金化粉末相对密度又稍大于部分合金化粉末; 2) 尽管合金化程度不同, 但复压复烧后的烧结体经过多道次轧制后, 其致密度相当。

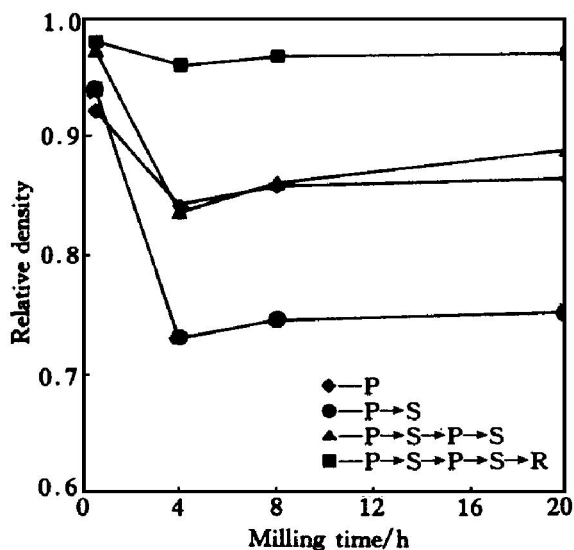


图 5 不同处理后合金相对密度与球磨时间的关系

Fig. 5 Variations of relative density after different processes with milling time
P—Pressing; S—Sintering; R—Rolling

对比图 2 和图 5 可知, 后 2 个阶段球磨过程中粉末变得容易破碎, 即塑性明显差于未合金化粉末, 而完全合金化粉末塑性又稍好于部分合金化粉末, 虽然通过真空退火处理可以减小粉末的脆性, 但难以完全消除, 所以部分和完全合金化粉末的压制密度明显低于未合金化粉末, 而完全合金化粉末的压制密度要稍高于部分合金化粉末。另外, 长时间高能球磨使细小粉末颗粒表面难以避免形成氧化层, 这也影响了部分和完全合金化粉末的压制性能。粉末压坯通过烧结后密度得到提高, 但后 2 个阶段的烧结密度反而下降, 这可能与部分和完全合金化粉末的表面形貌有关。文献[10]报道, MA 制备 Cu-15Ni-8Sn 合金过程中, 虽然 3 个阶段球磨粉的颗粒尺寸相当, 但后 2 个阶段球磨粉末颗粒是由粒度约为 $1\mu\text{m}$ 大小的二次粒子组成, 所以其颗粒表面吸附气体多, 烧结时不易逸出, 形成气孔, 反而降低烧结密度。通过复压复烧, 孔隙变形、焊合, 氧化膜破裂^[8], 同时残余气体逸出, 试样的密度得到提高, 特别对氧化程度相对严重, 吸附气体较多的部分和完全合金化试样致密度有较大的提高。通过轧制, 孔隙周围的部分晶粒滑移到孔隙内, 填充

孔隙, 减少孔隙, 随之进行 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h 的退火, 一方面消除轧制引起的加工硬化, 另一方面由于退火温度与复烧温度 ($850\text{ }^{\circ}\text{C}$) 相同, 退火过程起了烧结作用, 使填充到孔隙内的晶粒长大, 消除孔隙, 所以轧制退火后, 3 种粉末试样的密度相当。

图 6 所示为试样经压制烧结、复压复烧及轧制后的维氏硬度与球磨时间的关系。在压制烧结后, 其硬度变化趋势与对应的密度变化类似, 即未合金化试样硬度最大, 完全合金化试样硬度稍高于部分合金化试样。复压复烧后, 虽然各自硬度均得到提高, 但硬度增幅随球磨时间延长而增大, 其中完全合金化试样因固溶度高, 晶粒细小, 所以其硬度值与未合金化试样相当。通过多道次轧制后, 试样硬度均有较大幅度提高, 且随着合金化程度提高而增大。由于 Cu-Ni-Sn 合金的单相固溶态 α 相是面心立方结构^[12], 易产生多系滑移, 因此它具有很强的冷加工硬化特性, 在轧制后硬度要明显提高。由于部分和完全合金化试样虽经 2 道压制烧结程序, 但还是部分保留了高能球磨引起的高密度缺陷这一特征, 所以形变储能大, 冷加工硬化效应强, 轧制后硬度要比未合金化粉末试样高。这在图 8(a) 和 9(a) 分别对应于球磨 0.5 h 和 20 h 合金轧制试样在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时效 10 min 的 SEM 形貌照片得到证实, 0.5 h 试样因形变能小, 回复再结晶难, 保留了形变时引入的扁平晶粒, 而 20 h 试样的晶粒基本呈等轴状, 并有孪晶组织存在。

2.3 MA 程度对时效的影响

球磨 0.5 h 和 20 h 粉末成型后合金的形变时效

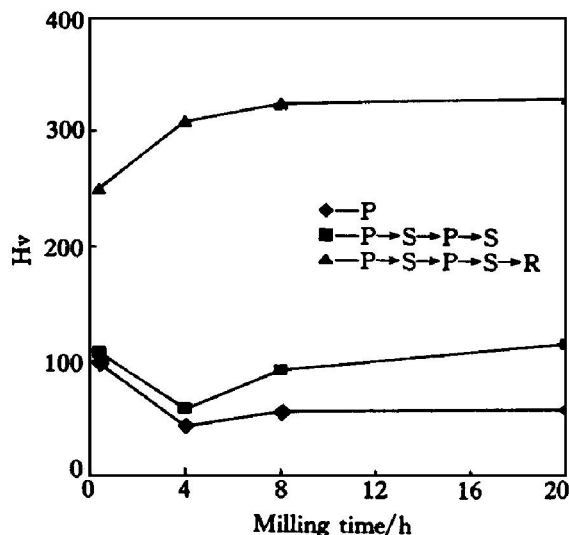


图 6 经不同处理后合金硬度与球磨时间的关系

Fig. 6 Variations of Vicker's hardness after different processes with milling time
P—Pressing; S—Sintering; R—Rolling

曲线如图 7 所示, 可见, 二者有相似的时效过程。随着时效时间增加, 硬度达到峰值, 随后快速下降, 并趋于稳定。但经过 20 h 球磨, 合金的时效硬度峰值较高、半高宽增大、达到硬度峰值所需时间相对延长 30 min 左右, 即该合金不易发生过时效, 在过时效之后, 直到 8 h 硬度值还有下降趋势, 而球磨 0.5 h 试样时效 2 h 后硬度值就基本不变。除此之外, 最初时效约 10 min 后再球磨 20 h 的试样硬度明显下降, 随后迅速回升。

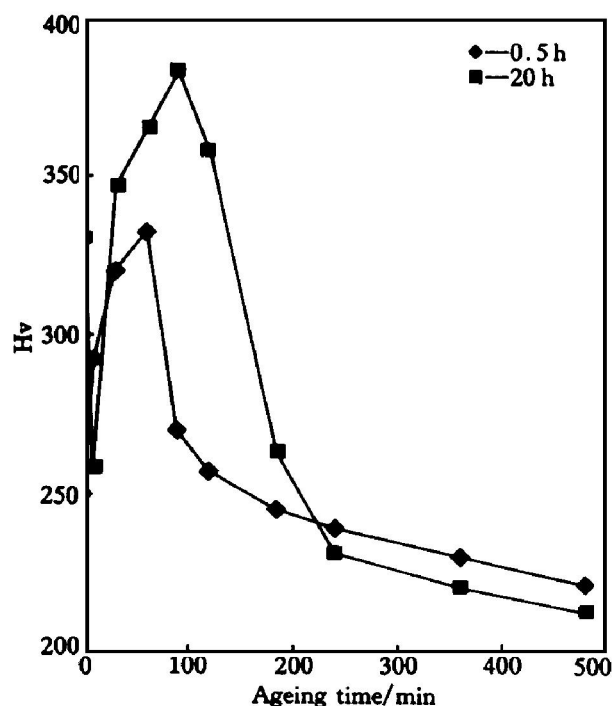


图 7 合金形变时效曲线

Fig. 7 Deformation ageing vs hardness curves of alloys for different milling time

Cu-Ni-Sn 合金时效前通常进行形变处理, 其目的是叠加形变强化和时效过程中调幅分解强化的双重效果, 以进一步提高合金性能。由 MA 完全合金化粉末制成的 Cu-15Ni-8Sn 合金因形变能高, 在 400 °C 时效 10 min, 便发生回复再结晶, 而此时, 时效产生的 Spinodal 调幅分解强化效果还低于回复再结晶软化效果, 因此出现硬度明显下降现象。但随着时效时间延长, 调幅分解强化作用越来越强, 硬度随之增大。到调幅分解后期, 硬度达到峰值, 此后因不连续析出物增多, 硬度开始快速下降。时效前合金固溶度越高, Spinodal 调幅分解强化效果越强^[13, 14]。由未合金化粉末直接成型的合金因形变后不易发生回复再结晶, 使得时效时不连续析出更易于进行。从图 8(b) 和 9(b) 明显可见, 球磨 0.5 h 的合金试样在 400 °C 时效 10 min 已有白色不连续析出物出现, 而在图 9(b) 中还观察不到, 所以球磨 0.5 h 的合金试样到达硬度峰值的时间短, 同时固溶

度偏低, 调幅分解强化效果弱, 故时效硬度峰值低, 球磨 20 h 合金粉末较 0.5 h 未合金化粉末制成的合金形变时效后具有较高的峰值硬度, 到达峰值时间也相对较长。

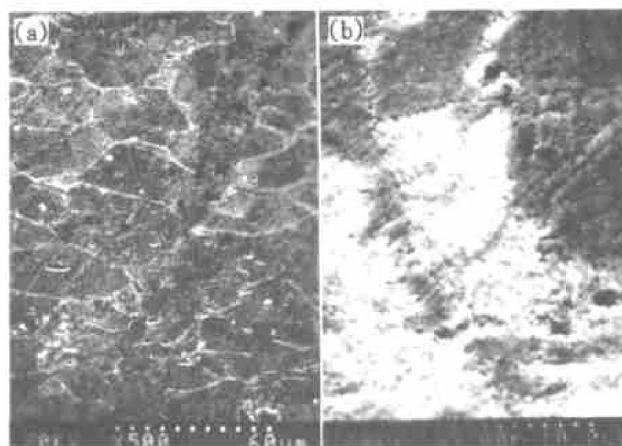


图 8 球磨 0.5 h 合金试样形变时效后的 SEM 形貌

Fig. 8 SEM microstructures of ageing alloy after MA for 0.5 h

(a) —Low magnification; (b) —High magnification

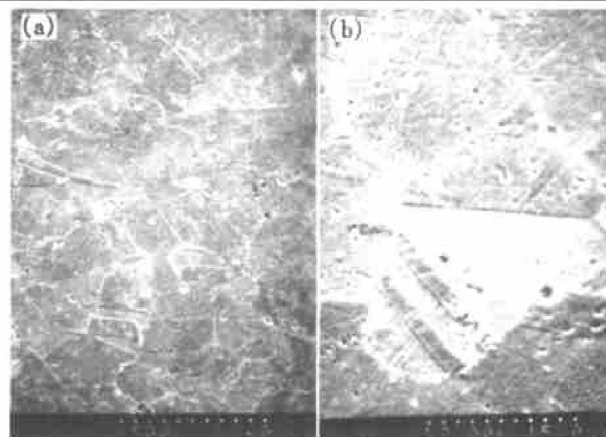


图 9 球磨 20 h 合金试样形变时效后的 SEM 形貌

Fig. 9 SEM microstructures of ageing alloy after MA for 20 h

(a) —Low magnification; (b) —High magnification

3 结论

1) MA 制备的 Cu-15Ni-8Sn 合金化粉末通过常规的粉末冶金方法可以致密成材; 获得的合金最终晶粒尺寸较未合金化粉小。

2) MA 部分和完全合金化粉末的压制、烧结性能不如未合金化粉末好; 但轧制能有效地提高合金化粉末的致密度。

3) MA 完全合金化粉制成的合金形变时效硬度峰值大, 过时效时间长, 所以利用 MA 技术能提高 Cu-Ni-Sn 合金的性能。

[REFERENCES]

- [1] Scorey C R and Ward W T. Spinodal C72900 a new spinodal copper alloy for burn-in test sockets [A]. Proceedings ECSG Symposium [C]. 1984. 142– 148.
- [2] Scorey C R. Spinodal Cu-Ni-Sn alloys for electronic application [J]. J Metals, 1984, 11: 52– 55.
- [3] Stanley and B Lasday. PM Cu-Ni-Sn strip alloys particular response to aging develop favorable properties for electronic components [J]. Industry Heating, 1991, 11: 26 – 30.
- [4] LI Zong-xia(李宗霞). 机械合金化研制生产金属材料的一种新工艺 [J]. Journal of Materials Engineering(材料工程), 1995(11): 3– 7.
- [5] WANG Sheng-qiang(王深强), CHEN Zhi-qiang(陈志强), PENG De-lin(彭德林), et al. 高强高导铜合金的研究概述 [J]. Journal of Materials Engineering(材料工程), 1995(7): 3– 6.
- [6] Suryanarayana C, Korth G E and Froes F H. Compaction and characterization of mechanically alloyed nanocrystalline titanium aluminides [J]. Metal and Mater Trans A, 1997, 28A: 293– 302.
- [7] Ye L L, Liu Z G, Raviprasad K, et al. Consolidation of MA amorphous NiTi powders by spark plasma sintering [J]. Mater Sci and Eng, 1998, A241: 290– 293.
- [8] WU Jir-ming(吴进明), WU Nian-qiang(吴年强), ZENG Yue-wu(曾跃武), et al. 机械合金化 Al-8Ti 合金粉的烧结成形研究 [J]. Metal Heat Treatment(金属热处理), 1997, 12: 3– 7.
- [9] Ivanov E Y, Suryanarana C and Bryskin B D. Synthesis of a nanocrystalline W-25% Re alloy by mechanical alloying [J]. Mater Sci and Eng, 1998, A251: 255– 261.
- [10] 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.
- [11] Dekeijger th H, Langford J I and Mitterneijer E J. Use of the voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening [J]. J Appl Cryst, 1982, 15: 308– 314.
- [12] Schwartz L H, Mahajan S and Plewes J T. Spinodal decomposition in a Cu-9Ni-6Sn alloy [J]. Acta Met, 1974, 22: 601– 609.
- [13] Kratochvil P, Mencl J, Pesika J, et al. The structure and low temperature strength of the age hardened Cu-Ni-Sn alloys [J]. Acta Met, 1984, 32(9): 1493 – 1497.
- [14] Hermann P and Morris D G. Relationship between microstructure and mechanical properties of a spinodally decomposing Cu-15Ni-8Sn alloy prepared by spray deposition [J]. Metal and Mater Trans A, 1994, 25A: 1403– 1412.

Influence of mechanical alloying on properties of Cu-15Ni-8Sn alloy

ZENG Yue-wu

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

[Abstract] Blend, partially prealloyed and completely prealloyed Cu-15Ni-8Sn powders have been prepared by mechanical alloying, respectively, and then consolidated using conventional powder metallurgy method. The grain sizes, strain, crystalline parameter and particle sizes of the three kinds of powders were analyzed by XRD and SEM. The hardness was measured before and after the ageing treatment. The influence on the consolidated properties and the SPINODAL modulation decomposition were studied. The results indicate that the blend powders is the best, completely alloyed powders is slight better than that of partially prealloyed powders, for the properties of the press and sintering. The consolidated density of the partially and the completely prealloyed powders can be effectively improved by rolling. The alloy that made of completely prealloyed powders has highest hardness, and its over ageing time has been delayed, in the cold worked ageing.

[Key words] mechanical alloying; Cu-Ni-Sn alloy; consolidation

(编辑 杨 兵)