

高强度 Cu-Ni-(Al)-Si 合金的组织与性能

黎三华^{1,2}, 李周^{1,2}, 雷前¹, 汪明朴¹, 申镭诺¹, 潘志勇¹, 刘会群²

(1. 中南大学, 湖南长沙 410083)

(2. 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 湖南长沙 410083)

摘要: 通过光学显微镜、维氏硬度计、双臂电桥、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等测试手段对 Cu-5.2Ni-1.2Si 和 Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金的组织结构和性能进行了表征与测试。结果表明: 2种合金的铸态组织均为发达的树枝晶组织, 包括白亮的枝晶区、非平衡凝固相粒子及中间过渡区。其中枝晶为富 Cu 区, 凝固相为富 Ni 和 Si 区, Al 元素则比较均匀地分布在铸态组织中。峰值时效后, Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金具有比 Cu-5.2Ni-1.2Si 合金更高的硬度。Al 元素不但促进了 Ni₂Si 的沉淀析出, 还形成了 Ni₃Al 沉淀相, 从而大大提高合金强度。2种合金的时效早期均出现了有序化, 峰时效时主要为沉淀析出强化, 合金具有较好的抗时效能力。

关键词: Cu-Ni-Si 合金; 固溶处理; 沉淀析出

中图分类号: TG146.1^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)06-1427-05

弹性材料在电子工业、航空航天、仪器仪表及家用电器等方面应用广泛。目前使用的高端弹性铜合金材料主要是铍青铜, 但因铍有毒, 会对环境产生不利影响, 并严重影响人的健康。另外, 合金本身存在加工工艺不稳定的问题, 促使人们探索铍铜的替代材料^[1,2]。Cu-Ni-Si 合金经固溶+时效热处理可从基体中析出弥散细小的纳米级 δ -Ni₂Si 粒子^[3-5], 使材料的强度大幅度提高, 并保持了较好的导电性能。低 Ni、Si 含量的 Cu-Ni-Si 合金已作为引线框架材料广泛应用于电子工业领域, 主要用在高速列车接触线、集成电路、继电器、连接器等领域^[6,7]。本课题研究的高 Ni、Si 含量的 Cu-Ni-Si 合金已经显示出具有高强度、良好的导电性和抗应力松弛等优异性能^[8], 已成为替代铍青铜的潜在新一代弹性材料。

要在提高材料的强度同时又要保持其较好的导电性能, 铜合金中采用的方法主要是沉淀析出强化^[9,10]。国内外的研究人员分别尝试过在 Cu-Ni-Si 合金中添加不同的微量元素, 如 P, Cr 等^[11-14], 取得了一定的效果, 但对于合金的强度提高不够。因此, 本实验设计了 Cu-5.2Ni-1.2Si 和 Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 2种合金, 并对2种合金的组织结构和性能进行对比研究, 旨在优化设计出一种具有高强度的 Cu-Ni-Si 系合金。

1 实验

收稿日期: 2014-06-14

基金项目: 国家自然科学基金(51271203); 国家科技支撑计划(2014BAC03B05); 湖南有色基金(YSZN2013CL06)

作者简介: 黎三华, 男, 1975年生, 讲师, 中南大学物理与电子学院, 湖南长沙 410083, 电话: 0731-88830264, E-mail: lisanhua@csu.edu.cn

实验用的 Cu-5.2Ni-1.2Si 合金和 Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金均在中频感应炉中大气环境下熔炼, 浇铸成扁坯(长 150 mm×宽 65 mm×厚 35 mm)。经铣面后的铸锭分别采用 940 °C/4 h 进行均匀化退火处理。然后在二辊轧机上进行热轧变形, 轧制前先在 900 °C 保温 1 h, 经过多道次将板材轧至约 3.2 mm 厚(总变形量 90%)。热轧板材经过 980 °C/2 h 固溶热处理, 固溶处理后在 450 °C 的盐浴炉中进行恒温时效热处理。利用 HV-5 型小负荷维氏硬度计、QJ19 型单双臂两用电桥对 2 种合金的硬度和导电率进行测试, 并借助 Neophot-21 金相显微镜、西门子 D5000 型 X 射线衍射仪、Sirion200 场发射扫描电子显微镜、H-800 透射电子显微镜对合金的微观组织结构特征进行表征。

2 结果与讨论

2.1 铸态组织结构分析

Cu-5.2Ni-1.2Si 合金和 Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金的铸态组织如图 1 所示。合金铸态组织均为发达的树枝晶状, 晶粒内部可见白亮的枝晶区、非平衡凝固相粒子及过渡区。

为了确定合金铸态组织中各元素的分布, 对样品进行了元素面分布分析, 如图 2 和图 3 所示。图 2 为 Cu-5.2Ni-1.2Si 合金的元素面分布图。从图 2a、2b、2c 的元素分布图中看出, 灰色沉淀相主要为富 Ni 和

Si 相, Cu 含量较少。粒子周围的枝晶区则主要为 Cu 元素, Ni 和 Si 含量较低, 这说明在熔体的凝固过程中, Ni 和 Si 原子具有较强的结合力, 易形成金属间化合物合金中。

图 3 所示为 Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金的元素面分布图。由图可以看出, 析出相主要为富 Ni、Si, Cu 含量很少。Al 元素在整个样品中分布比较均匀。

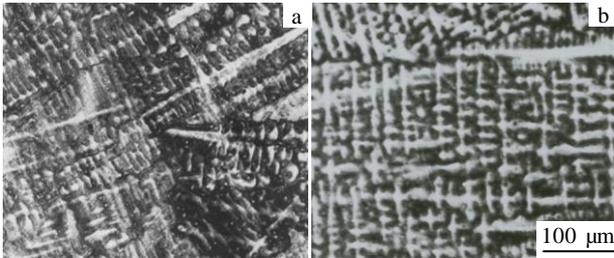


图 1 合金铸态显微组织

Fig.1 Metallography of cast structure of alloys: (a) Cu-5.2Ni-1.2Si and (b) Cu-5.2Ni-1.2Si-1.5Al

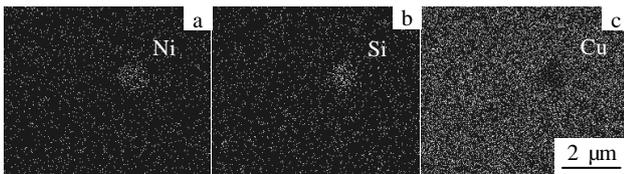


图 2 Cu-5.2Ni-1.2Si 合金铸态组织元素分布图

Fig.2 Element distribution of cast structure of Cu-5.2Ni-1.2Si alloy: (a) Ni, (b) Si, and (c) Cu

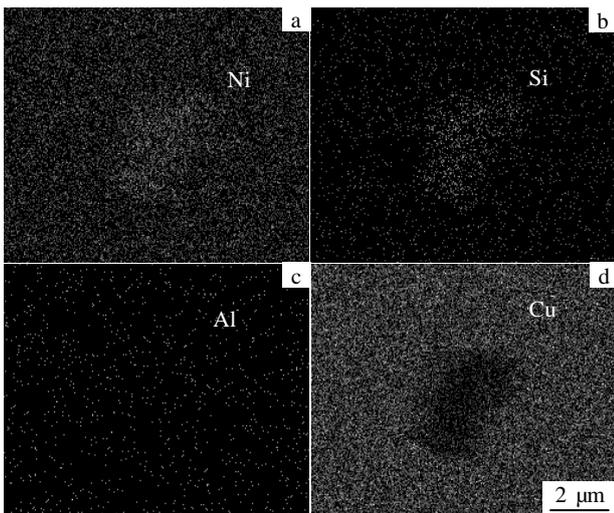


图 3 Cu-5.2Ni-1.2Si-1.5Al 合金铸态组织元素分布图

Fig.3 Element distribution maps of cast structure of Cu-5.2Ni-1.2Si-1.5Al alloy: (a) Ni, (b) Si, (c) Al, and (d) Cu

2.2 形变热处理显微组织

图 4 为 Cu-5.2Ni-1.2Si 合金和 Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金经过 940 °C 均匀化 4 h 后, 再在 900 °C 进行热轧变形后的显微组织。由图可以看出, 2 种合金经过 90% 热轧变形后, 合金发生了动态再结晶, 再结晶组织呈等轴状, 而且尺寸仅为 8~10 μm。这种再结晶晶粒组织对后续的固溶热处理提供了较好的基础。

图 5 所示为 2 种合金热轧板材经 980 °C 固溶处理 2 h 后的显微组织。由图可以看出, 合金经过固溶处理后, 合金铸锭过程中形成的析出相粒子完全固溶入基体之中, 合金形成了过饱和固溶体。固溶处理过程中, 热轧再结晶晶粒发生了晶界迁移, 再结晶晶粒之间合并长大, 因此形成的固溶处理后的晶粒有所长大, 尺寸达到 50~80 μm。

2.3 硬度和电导率

图 6a 是 2 种合金经热轧-固溶-时效热处理后硬度随时效时间的变化曲线, 2 种合金的硬度随时效时间的变化规律大致相同, 都是先迅速增加并达到峰值, 接着缓慢下降。对 2 种合金进行比较, 发现 2 种合金固溶后的初始硬度很接近, 经过 450 °C 时效处理后, Cu-5.2Ni-1.2Si 由时效前的 1140 MPa 增加到峰值(2 h)时的 2430 MPa, 最大增量为 1290 MPa; 而 Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金由时效前的 1160 MPa 增加到峰值(8 h)时的 2820 MPa, 最大增量为 1660 MPa, Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金的峰值硬度比 Cu-5.2Ni-

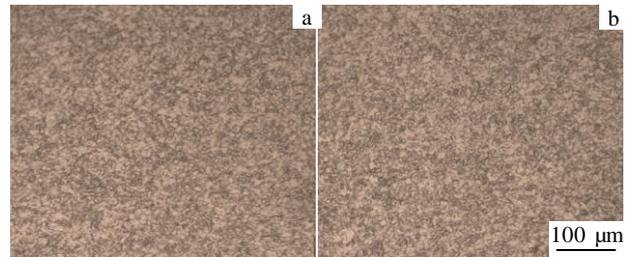


图 4 合金热轧态显微组织

Fig.4 Microstructure of hot-rolled alloy: (a) Cu-5.2Ni-1.2Si and (b) Cu-5.2Ni-1.2Si-1.5Al

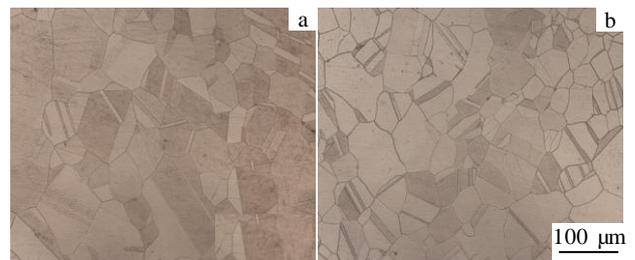


图 5 合金固溶处理态显微组织

Fig.5 Microstructures of solution treated alloys: (a) Cu-5.2Ni-1.2Si and (b) Cu-5.2Ni-1.2Si-1.5Al

-1.2Si 大约高出了 390 MPa，达到峰时效的时间延长 6 h。2 种合金具有较好的抗过时效能力，硬度曲线有平台期。图 6b 是合金的电导率随时效时间的变化曲线。从图中可以看出，时效 32 h 后，Cu-5.2Ni-1.2Si 的电导率为 45.47% IACS，而 Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 的电导率为 35.37% IACS，这说明添加了 Al 的材料经固溶处理后降低了合金电导率。与目前应用广泛的硬度为 2800~3700 MPa、电导率为 20.9%~25.2% IACS 的 QBe₂ 铍青铜相比，Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 的硬度和导电性能与铍青铜接近。

2.4 Cu-5.2Ni-1.2Si 合金的透射电镜分析

经热轧-固溶-时效工艺处理的 Cu-5.2Ni-1.2Si 合金 450 °C 时效 30 min 和 2 h 的透射电子显微分析结果如图 7 中所示。从图 7b 可以看出，合金时效 30 min 后，合金的选区电子衍射花样中出现了超点阵衍射斑，说明合金发生了有序化。合金时效 2 h 后，合金中析出了共格的析出相粒子，如图 7c 所示。选区电子衍射花样指数标定结果表明析出相粒子主要为 Ni₂Si。

2.5 Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金的透射电镜分析

图 8 为 Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金经热轧-固溶-时效 (450 °C 时效 2 h) 工艺处理后峰时效的 TEM 分析。可见，Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金峰时效时在透射电镜下的微观形貌与 Cu-5.2Ni-1.2Si 合金的基本相同，都可见到明

显的析出粒子(图 8a)。图 8b 为 8a 的选区电子衍射花样，根据指数标定法，经过计算对其进行了标注，并确定了产生此衍射斑点花样的物相也为 Ni₂Si。同时，在 Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金的 TEM 中还发现了 γ-Ni₃Al 的衍射斑点，如图 8b 中的圆环标注所示，析出的 Ni₃Al 量少，可见，Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金起强化作用的析出相主要还是 Ni₂Si 相。

2.6 强化机理

Cu-Ni-Si 系合金为时效强化型合金^[15]，在时效前，由于两种合金都经过了固溶淬火处理，使基体中保留了大量的过饱和溶质原子。在 450 °C 时效的过程中，过饱和溶质原子会不断的从基体中析出，合金的主要强化机制由固溶强化逐渐向沉淀强化转变^[16]。由于纳米级的 Ni₂Si 粒子非常坚硬，位错在运动过程中遇到 Ni₂Si 粒子时只能绕过粒子。因此，析出相主要是通过奥罗万强化机制引起的屈服应力上升，奥罗万机制增加的应力 Δσ_{Orowan} 可以表示为：

$$\Delta\sigma_{Orowan} = \frac{0.81MGb}{2\pi(1-\nu)^{1/2}} \frac{\ln(d_p/b)}{(\lambda-d_p)} \tag{1}$$

$$\lambda = \frac{1}{2} d_p \sqrt{\frac{3\pi}{2f_v}}$$

式中，M 是 Taylor 影响因子，(M_{Cu} = 3.1)；G 是基体的剪切模量 (G_{Cu} = 45.5 GPa)；ν 是 Poisson 比 (ν = 0.34)；b 是 Burgers 矢量 (b = 0.255 nm)；λ 是平均晶面间距，d_p 是粒子的平均直径，f_v 是析出相的体积分数。由图 8a 可知析出相的平均直径约为 8 nm，假设 Ni、Si 和 Al 原子全部

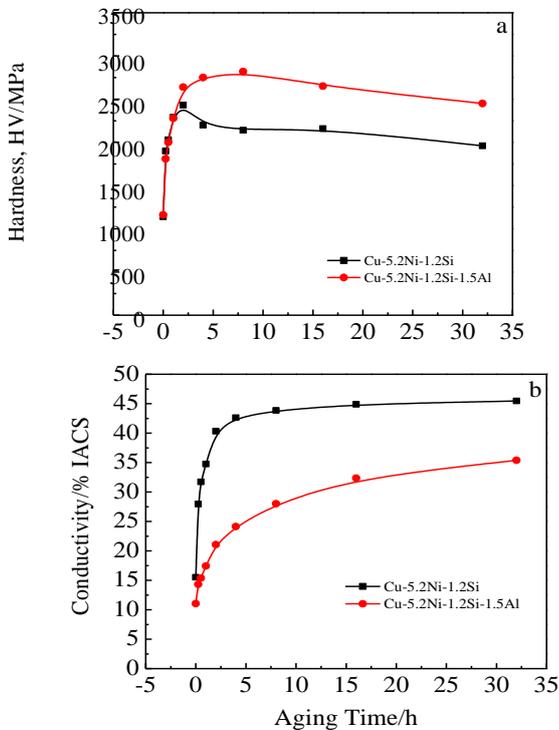


图 6 合金硬度和电导率随时效时间的变化曲线

Fig.6 Curves of hardness (a) and conductivity (b) with aging time

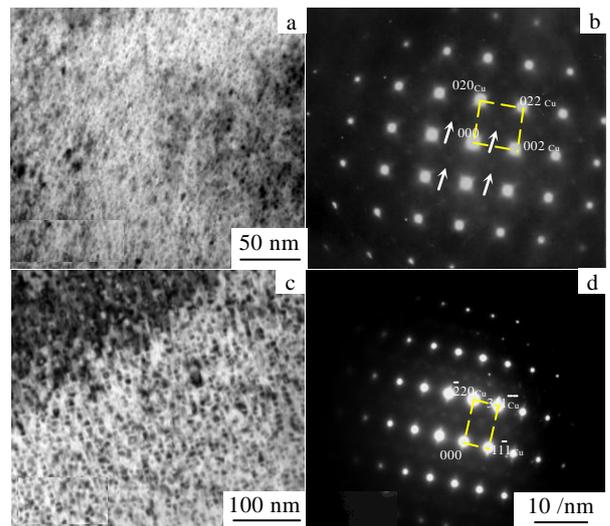


图 7 Cu-5.2Ni-1.2Si 合金时效的透射电镜照片

Fig.7 TEM image of Cu-5.2Ni-1.2Si alloy aged at 450 °C for different time: (a) bright-field micrograph of alloy aged for 30 min, (b) SADP in Fig.7a, (c) bright-field micrograph of alloy aged for 2 h, and (d) SADP in Fig.7c

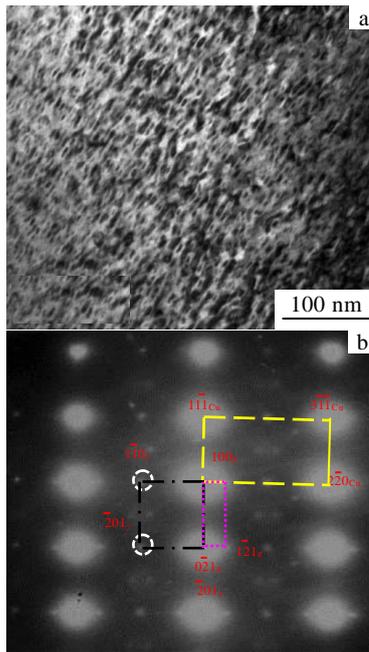


图 8 Cu-5.2Ni-1.2Si-1.5Al 合金时效 2 h 的透射电镜照片
Fig.8 TEM images of Cu-5.2Ni-1.2Si-1.5Al alloy aged at 450 °C for 2 h: (a) bright-field micrograph and (b) SADP in Fig.8a

析出, 则 f_v 约为 13.79%, 计算得 Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金中析出相粒子引起的 $\Delta\sigma_{\text{Orowan}}=495.7 \text{ MPa}$ 。

Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金硬度峰值比 Cu-5.2Ni-1.2Si 合金高。Al 对增加硬度效果明显主要是由于时效过程中有 Ni_3Al 和 Ni_2Si 种沉淀相析出, 这 2 种化合物都会对晶界起到钉扎作用, 抑制晶粒的长大, 从而可以大大提高合金的强度^[17]。Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 达到峰值的时间较 Cu-5.2Ni-1.2Si 所需的时间要长, 但析出更为充分, 因而 Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 的硬度比 Cu-5.2Ni-1.2Si 增加明显。

3 结论

1) Cu-5.2Ni-1.2Si 和 Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金的铸态组织都为发达的树枝晶状组织, 并分为白亮的枝晶区、非平衡凝固相及中间过渡区。其中枝晶为富 Cu 区, 凝固相为富 Ni 和 Si 区。Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金中的 Al 元素则比较均匀地分布在铸态组织中。

2) 添加 Al 可以大幅提高 Cu-Ni-Si 合金的硬度, 与 Cu-5.2Ni-1.2Si 合金相比, Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si 合金最高可达 2820 MPa。添加 Al 元素还可以形成 Ni_3Al 相强化合金, 并促进 Ni_2Si 的沉淀析出。

3) 2 种合金的时效早期主要为有序强化, 达到时效硬度峰值时均为沉淀析出强化, 合金具有较好抗过时效能力。

参考文献 References

- [1] Sun Aijun(孙爱俊), Zhou Shuijun(周水军). *Agricultural Equipment & Technology*(农业装备技术)[J], 2007, 33(6): 60
- [2] Ding Zhongye(丁宗业), Jia Shuguo(贾淑果), Guo Wangwang(郭望望) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 408
- [3] Lockyer S A, Noble F W. *Material Science*[J], 1994, 29: 218
- [4] Corson M G. *Electrical World*[J], 1927, 89: 137
- [5] Lei Q, Li Z, Dai C et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 572: 65
- [6] Li Yinhua(李银华), Liu Ping(刘平), Tian Baohong(田保红) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2008, 28(5): 405
- [7] Zhu Yongqing(朱永庆), Lu Jianguo(陆俭国). *Low Voltage Apparatus*(低压电器)[J], 2008, 11: 1
- [8] Pan Zhiyong(潘志勇), Wang Mingpu(汪明朴), Li Zhou(李周) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 21(5): 86
- [9] Watanabe C, Hiraide H. *Journal of the Society of Materials Science*[J], 2005, 54 (7): 717
- [10] Cao Yuwen(曹育文), Ma Jusheng(马莒生), Tang Xiangyun(唐祥云) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 1999, 19(4): 723
- [11] Kim Y G, Seong T Y, Han J H. *Journal of Materials Science*[J], 1986, 21(4): 1357
- [12] Wang Li(汪黎), Sun Yangshan(孙扬善), Fu Xiaoqin(付小琴) et al. *Journal of Southeast University, Natural Science Edition*(东南大学学报自然科学版)[J], 2005, 35(5): 729
- [13] Rdzawski Z, Stobrawa J. *Materials Science and Technology*[J], 1993, 2: 142
- [14] Lei Jingguo(雷静果), Liu Ping(刘平), Zhao Dongmei(赵冬梅). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2005, 3(36): 368
- [15] Lei Jingguo. *Journal of Wuhan University of Technology*[J], 2005, 20(1): 21
- [16] Srivastava V C, Schneider A, Uhlenwinkel V. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2004, 147: 174
- [17] Ma Biao(马彪), Li Qiang(李强), Li Lei(李雷) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 339

Microstructure and Properties of Superhigh Strength Cu-Ni-(Al)-Si Alloy

Li Sanhua^{1,2}, Li Zhou^{1,2}, Lei Qian¹, Wang Mingpu¹, Shen Leino¹, Pan Zhiyong¹, Liu Huiqun²

(1. Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Changsha 410083, China)

Abstract: Microstructure and properties of the Cu-5.2Ni-1.2Si and Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si alloy were studied by optical microscope, Vickers hardness tester, two-arm electricity bridge, scanning electron microscope and transmission electron microscope. Results show that the developed dendrite appears in the casting ingot, which can be divided into dendrite area, non-equilibrium precipitates and the middle transition region. The dendrite area is rich in Cu element, the precipitates are rich in Ni and Si elements, and the Al element is distributed in the ingot evenly. After the appropriate thermo-mechanical treatment, the hardness of Cu-5.2Ni-1.5Al-1.2Si alloy is higher than that of Cu-5.2Ni-1.2Si alloy, and Ni₂Si precipitates contribute to the main strength. Al element promotes the Ni₂Si precipitation process. A new phase of Ni₃Al is formed, which also improves the strength of the alloy effectively. Ordering transformation appears in the early state of ageing treatment, and the high strength is attributed to the precipitation particles. The designed alloy exhibits good anti-over aged capability.

Key word: Cu-Ni-Si alloy; solution treatment; precipitation

Corresponding author: Li Zhou, Ph. D, Professor, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88830264, E-mail: lizhou6931@163.com