

快速凝固 CuNiSiCrZn 合金的组织与性能

戴安伦 刘景帅 朱治愿 严高闯

江苏科技大学 材料与工程学院 江苏 镇江 212003

摘要: 采用喷铸法得到快凝态 Cu-2.4Ni-0.46Si-0.22Cr-0.33Zn 薄片, 研究快凝态合金的显微组织、显微硬度和导电率。与常规固溶制备方法相比, 快速凝固合金的晶粒变得细小均匀, 溶质过饱和。由于细晶强化和固溶强化作用, 合金的显微硬度得到明显提高, 最高可达 119 HV。经时效处理后, 因为强化相的析出, 合金显微硬度进一步提高, 同时减小基体的晶格畸变, 导电率也得到一定程度的恢复。厚度为 2 mm 的快凝合金经 500 °C, 2.0 h 时效处理后综合性能良好, 显微硬度为 255 HV, 导电率为 34% IACS。

关键词: 铜合金; 快速凝固; 细晶强化; 固溶强化; 时效处理

中图分类号: TG146.1 文献标志码: A 文章编号: 2095-1744(2013)06-0019-03

Cu-Ni-Si 合金属典型时效强化合金^[1], 时效处理后基体中析出细小弥散的 δ -Ni₃Si 相颗粒, 使铜合金强度大幅度提高并仍具备高导电的特性^[2-3]。与目前已开发出的铜基引线框架材料 Cu-Fe 系、Cu-Fe-P 系、Cu-Zr 系、Cu-Ag 系等相比, 由于没有磁性, 因而广泛用于超大规模集成电路^[4-7]。Cu-Ni-Si 合金被认为是具有广泛应用前景的引线框架材料。提高强度的传统方法是通过合金化及“固溶+时效”热处理, 不足以满足超高强度、较高导电率兼顾的要求。

快速凝固技术的发展为高强高导铜合金的研究与生产开辟了新的前景。采用快速凝固法制备铜基材料, 在晶粒细化的同时, 可使合金元素在铜基体中固溶度增大, 经时效处理后, 过饱和合金元素从基体中大量弥散析出, 产生极强弥散强化效果^[8-12]。研究快速凝固 Cu-2.4Ni-0.46Si-0.22Cr-0.33Zn 合金时效后的组织与性能, 并分析和探讨合金的强化机理。

1 实验方法

试验用合金成分为: Ni 2%~4%, Si 0.1%~0.6%, Cr 0.1%

~0.4%, Zn 0.1%~0.5%, 余量为 Cu。经 WK-II 型非自耗真空炉熔炼后铸锭, 然后将合金放入喷嘴直径 0.8 mm 的石英管中, 经高频感应加热融化, 在一定压力的氩气作用下喷射到不同的铜模中, 得到厚度分别为 2, 3, 4 mm 的薄片, 整个过程在氩气保护下进行。普通熔炼工艺得到的铸态样进行 900 °C 保温 2 h 油冷固溶处理。快速凝固得到的试样放在 WZS-20 双室真空烧结炉进行 500 °C 保温 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0 h, 测试其导电率和显微硬度, 得出最佳时效时间。

采用 MH-5 显微硬度计测量合金的显微硬度, 采用 FQR7501 涡流导电仪测试合金的电导率。试样用盐酸三氯化铁溶液腐蚀显示金相组织, 显微组织观察及拍摄使用 ZEISS 大型光学显微镜。

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目
(苏学科办[2012]1 号)

收稿日期: 2013-03-28

作者简介: 戴安伦(1963-), 男, 江苏宜兴市人, 副教授, 主要从事特种功能材料等方面的研究。

2 试验结果与讨论

2.1 力学性能及电学性能

图1为不同制备方法得到的Cu-24Ni-046Si-022Cr-033Zn合金显微硬度。由图1可以看出,由常规固溶方法得到合金的显微硬度仅为84.6 HV,而快速凝固技术得到的厚度为2,3,4 mm合金的显微硬度分别达到111.03, 104.98, 98.53 HV,冷却速度最快的厚度为2 mm的试样的显微硬度提高31.24%。与常规固溶制备方法相比,快速凝固法显著提高合金的显微硬度。随着冷却速度的增加,Cu-24Ni-0.46Si-0.22Cr-0.33Zn合金的显微硬度增大,合金强化效果增强。

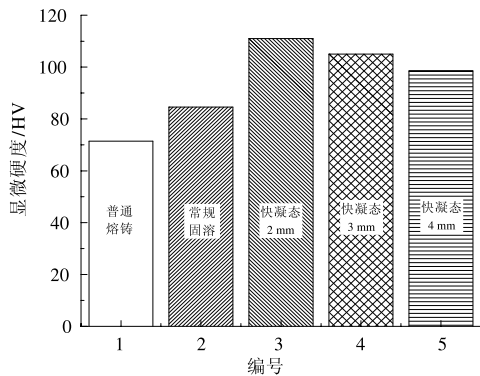


图1 制备方法与显微硬度

图2为不同制备方法得到的Cu-2.4Ni-0.46Si-0.22Cr-0.33Zn合金导电率。由图2可见,常规固溶工艺制备的合金电导率为27% IACS,快凝态2 mm厚合金的相对电导率仅为20% IACS,下降25.93%,快凝态合金的电导率,明显低于常规固溶处理合金的电导率。根据金属导电理论^[13],快速凝固条件下,固溶原子被过饱和地固溶于基体中,由此引起的点阵畸变对电子的运动起着强烈的散射作用,导致导电率的下降。因此,随着冷却速度的增加,合金中溶质原子镍、硅、铬、锌过饱和和固溶于铜中,使得基体

晶格畸变增加,合金的导电率也就明显降低。

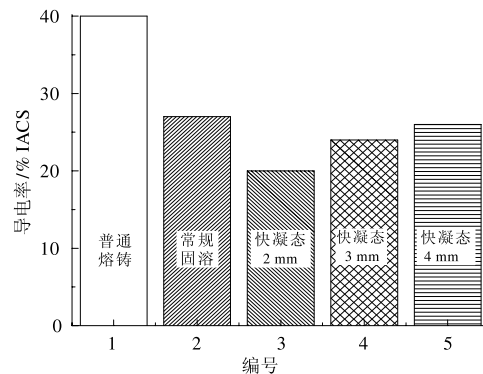


图2 制备方法与导电率

2.2 显微组织分析

普通熔铸法制备的Cu-2.4Ni-0.46Si-0.22Cr-0.33Zn合金的铸态金相组织如图3(a)所示,观察到普通熔铸所得到的晶粒粒度不均匀,其晶粒大小为100~200 μm,且形状极不规则,晶内分布着大量的未溶的第二相粒子。图3(b)和图3(c)显示快速凝固条件下的晶粒明显得到细化且变得均匀,而且冷却速度越快,晶粒就会变得更加细小。图3(c)显示厚度为2 mm的合金晶粒粒度明显小于30 μm,并且在金相尺度下,看不到第二相粒子,说明快速凝固工艺可以使第二相粒子镍、硅、铬、锌充分地溶于铜基中。因此,快速凝固技术不仅可使基体晶粒细化,得到细晶强化的作用,同时第二相粒子镍、硅、铬、锌在铜基的固溶度均可得到很大程度的提高。由于溶质原子的过饱和固溶,使基体得到强化。这些强化效果均应高于常规固溶处理的合金,因而快速凝固法制备的合金硬度值比常规固溶得到的合金高得多。同时,固溶度的增大导致基体晶格畸变增加,使得导电率存在一定程度的下降。这就从微观角度解释了快速凝固条件下的合金导电率和显微硬度的变化规律。

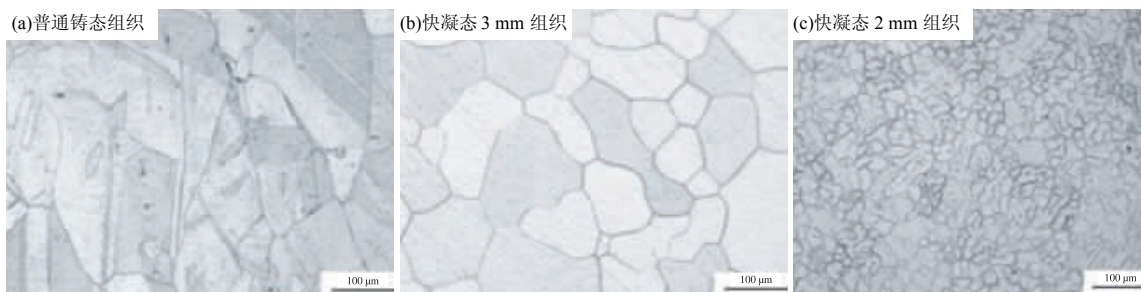


图3 显微组织

2.3 时效处理的作用

不同制备工艺下Cu-2.4Ni-0.46Si-0.22Cr-0.33Zn合金在500 °C时效后的导电率和显微硬度的变化如图4所示。观察图4(a)可知,两种制备工艺得到合金的显微硬度随时效时间增加而呈现的规律基本一致。时效初期,显微硬度随时间急剧增加,到达一个峰值后,随着时间的延长,显微硬度又有一定程度的下降。这是由于经时效处理

后,过饱和固溶体分解,合金元素以细小的弥散沉淀相均匀析出于基体中或晶界上,起到很好的强化作用。时效时间的过长,合金就会过时效,此时析出相长大,且与基体的共格关系遭到破坏,故显微硬度呈下降趋势。两者稍有不同的是,快速凝固法得到的合金经时效处理达到峰值时所用时间比常规固溶处理的要短,且快速凝固的冷却速度越大,所用时间越短。这说明快速凝固得到合金时效

析出的强化相更加均匀、弥散,强化效果更加明显。

图 4(b)显示不同制备工艺下 Cu-2.4Ni-0.46Si-0.22Cr-0.33Zn合金在 500 °C时效后的导电率的变化。随着时效时间的增加,导电率不断增加,尤其是时效初期 0.5~2.0 h,导电率增加明显,随后趋缓。这是由于经时效处理后,过饱和固溶体分解,晶格畸变程度减小,导电率得到明显

恢复。虽然由于快速凝固细化了晶粒,增加了晶界的总面积,但由于晶格畸变对电子的散射更强,所以导电率比常规固溶时效后的损失不多。有图 4 可知,厚度为 2 mm 的合金薄片在 500 °C时效 2 h 后合金的综合性能达到最佳:显微硬度为 255 HV,导电率为 34% IACS。

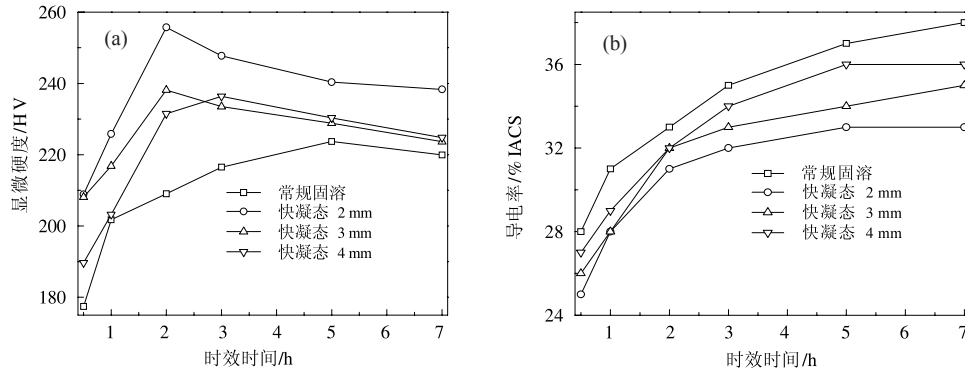


图 4 时效后显微硬度和导电率

3 结论

1)与常规固溶工艺相比,快速凝固技术不仅使合金的晶粒变得细小均匀,而且溶质过饱和。由于细晶强化和固溶强化作用,合金的显微硬度得到明显提高。

2)在快速冷却的条件下,溶质过饱和,固溶原子引起的点阵畸变对电子的运动起着强烈的散射作用,合金的导电率有一定程度降低。

3)快速凝固工艺制备的合金经时效处理后,析出的强化相更加均匀、弥散,强化效果更加明显,同时过饱和固溶体分解,晶格畸变程度减小,导电率得到明显恢复。厚度为 2 mm 的合金薄片在 500 °C时效 2.0 h 后合金的综合性能达到最佳:显微硬度为 255 HV,导电率为 34% IACS。

参考文献

[1] 铃木竹四. The characteristics and processes in Cu-Ni-Si alloy heat treatment [J]. 伸铜技术研究会誌, 1994, 33(1): 152-160.
 [2] 潘志勇, 汪明朴, 李周, 等. 超高强度 Cu-Ni-Si 合金的研究进展[J]. 金属热处理, 2007, 32(7): 55-59.
 [3] 赵冬梅, 董企铭, 刘平, 等. 超高强度 Cu-Ni-Si 合金时效过程

研究[J]. 金属热处理学报, 2002, 23(2): 20-23, 82.

[4] 贾磊, 谢辉, 王晓, 等. 高强高导 Cu-Ni-Si 合金的热处理工艺研究[J]. 铸造技术, 2011, 32(11): 1553-1556.
 [5] 阳大云, 刘平, 康布熙, 等. 高强度 Cu-Ni-Si 合金时效特性研究[J]. 热加工工艺, 2002(1): 30-31, 34.
 [6] 雷静果, 刘平, 赵冬梅, 等. Cu-Ni-Si-Cr 合金时效处理后的组织与性能[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2003, 24(3): 18-20.
 [7] 李伟, 刘平, 马仓凤, 等. 时效与冷变形对 Cu-Ni-Si 合金微观组织和性能的影响[J]. 稀有金属, 2011, 35(3): 330-335.
 [8] 张瑞丰, 沈宁福. 快速凝固高强高导铜合金的研究现状及展望[J]. 材料科学与工程, 2000, 19(1): 140-144.
 [9] 刘平, 康布熙, 曹兴国, 等. 快速凝固 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的时效析出与再结晶[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 33-38.
 [10] 罗丽. 制备方法对 Cu-2.0Cr-0.3Zr 高浓度合金组织和性能的影响[D]. 长沙: 中南大学, 2006: 32-35.
 [11] 王茜. 时效处理对快速凝固 Cu-Cr 合金组织性能的影响[D]. 洛阳: 河南理工大学, 2010: 42-44.
 [12] 苏勇, 陈翌庆, 黄笑梅. 时效处理对快速凝固 Cu-Cr 合金显微组织和显微硬度的影响[J]. 热加工工艺, 2001(6): 12-13.
 [13] 陈树川. 材料物理性能 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1999: 40-65.