

高熔点差三元合金累积叠轧-扩散合金化制备工艺

王文静^{1,2,3}, 冯启航⁴, 刘雪峰^{1,2,3}, 涂英明¹

(1. 北京科技大学 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

(2. 北京科技大学 现代交通金属材料与加工技术北京实验室, 北京 100083)

(3. 北京科技大学 材料先进制备技术教育部重点实验室, 北京 100083)

(4. 宝山钢铁股份有限公司, 上海 201900)

摘要: 为解决高熔点差多元合金制备方法存在的元素偏析、合金性能受限、制备成本高等问题, 提出了高熔点差组元合金的累积叠轧-扩散合金化(ARB-DA)制备新工艺。采用 SEM、EDS、TEM、XRD 和万能试验机表征了累积叠轧-扩散合金化 Cu-21Ni-5Sn 合金的组织 and 性能, 研究了累积叠轧和阶梯式扩散热处理工艺对 Cu-21Ni-5Sn 合金成分均匀性的影响和机理, 并揭示了后续时效制度对 Cu-21Ni-5Sn 合金性能的影响和机理。结果表明: 通过累积叠轧 7 道次+650 °C/5 h+1000 °C/8 h 阶梯真空扩散热处理工艺, 制备出了元素误差小于 5%、成分均匀的 Cu-21Ni-5Sn 合金。采用累积叠轧实现减薄中间层、缩短扩散距离, 增加晶界、位错等原子扩散通道, 低熔点 Sn 元素与 Cu、Ni 元素在 650 °C 形成高熔点(Cu,Ni)₃Sn 金属间化合物临界层, 在 1000 °C 高温加速 Cu、Ni 元素扩散。Cu-21Ni-5Sn 合金在 40%预冷变形下于 470 °C 时效 60 min 充分调幅分解, 基体中析出致密的与基体共格的 DO₂₂ 及 L₁₂ 有序固溶体, 与 α 铜基体之间的取向关系为 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Cu}}//(\bar{2}\bar{2}0)_{\text{DO}_{22}}, (\bar{2}00)_{\text{Cu}}//(\bar{3}10)_{\text{L}_{12}}$ 。合金抗拉强度达到峰值 925 MPa, 弹性模量为 135.4 GPa, 合金导电率达到 6.23% IACS。

关键词: 高熔点差合金; 累积叠轧-扩散合金化; 成分均匀化; 时效

中图分类号: TG33

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2765-10

高熔点差合金由高熔点和低熔点金属组元构成, 结合了高熔点金属的耐高温、低的热膨胀系数和低熔点金属的高导热、高塑性等, 具有优异的物理性能和力学性能, 在航空航天和电子信息等领域有广泛的应用^[1-2]。目前, 一般采用铸造方法制备, 但是合金易产生成分偏析^[3], 且熔点差大的物相物理性能存在较大差异, 凝固过程易出现微裂纹或多孔等缺陷^[4]。近年来, 采用喷雾沉积^[5]、粉末冶金^[6]和增材制造^[7]等先进的成形技术, 通过提高熔体冷却速率, 在较小范围内抑制合金元素的扩散, 以减少合金中低熔点金属元素的宏观偏析^[8]。上述非平衡凝固方法在解决偏析问题方面取得了较大的进展, 但是仍然需要复杂的轧制、长期均质化和分级烧结等后处理工艺才能达到预期的性能^[9]。同时, 上述方法对设备要求较高、制备产品尺寸受限、生产周期较长、成本较高。因此, 高熔点差合金的制备选择低成本、高效率和高性能的固相合金化方法具有重要意义。

累积叠轧-扩散合金化(ARB-DA)工艺是通过累积大变形和元素扩散的方式制备多元超细晶合金的固相

合金化方法^[10]。在累积叠轧过程中, 随着轧制循环道次增加, 材料形变程度加剧, 基体中形成与轧向夹角为 45°的剪切带^[11-12], 金属逐步发生颈缩、断裂, 破碎成颗粒并均匀分散在基体中^[13]。后续的热处理中元素扩散的均匀性直接影响累积叠轧-扩散合金化合金的质量^[14]。提高温度产生的热效应可以增大元素扩散系数, 降低元素迁移扩散的难度^[15]。但是, 对于高熔点差的多元合金组元, 采用单一高温进行热处理时, 低熔点合金元素仍会发生熔化, 使熔融层界面产生裂纹、表面产生鼓包, 影响合金的组织 and 性能^[16]。因此, 避免低熔点金属元素熔化, 提高低熔点金属元素的扩散阈值, 是解决高熔点差合金制备的关键。金属间化合物熔点高于低熔点金属纯组元, 金属间化合物的形成通过降低吉布斯自由能来驱动, 所需的激活能垒包括层间体扩散的活化能和层间界面不完全结合的活化能^[17]。金属间化合物生长过程中, 多元纳米晶组元能够通过晶界迁移发生扩散诱导固相反应^[18], 能够促进组元的完全均匀混合^[19]。因此, 在累积叠轧-扩散合金化过程中引入低熔点金属的金属间化合物或固溶体, 有利于提高扩散

收稿日期: 2023-03-16

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFA0707300); 国家自然科学基金(51904029, 52127802)

作者简介: 王文静, 女, 1989 年生, 博士, 北京科技大学, 北京 100083, E-mail: wendy_wang_7@ustb.edu.cn

热处理温度, 促进均匀高熔点差合金高效制备。

Cu-Ni-Sn 合金具有优异的性能, 是航空航天、石油天然气和电子工业中不可或缺的材料之一。Sn 元素熔点 (505 K) 与 Cu (1358 K)、Ni (1726 K) 元素的熔点差异较大, 是典型的高熔点差三元合金体系, 累积叠轧工艺制备的 Cu/Ni/Sn 层状复合材料, 直接进行高温扩散热处理易导致 Sn 组元熔化, 而低温扩散热处理则导致 Cu 和 Ni 组元扩散缓慢难以充分合金化。因此, 本实验以 Cu-21Ni-5Sn 合金带材为研究对象, 采用累积叠轧工艺制备 Cu/21Ni/5Sn 超细晶层状复合材料, 创新性的提出了阶梯扩散热处理工艺, 调控 Sn 组元金属间化合物的生成以及 Cu 和 Ni 组元的充分扩散, 揭示累积叠轧-扩散合金化对 Cu-21Ni-5Sn 合金成分均匀性的影响和机理, 明确时效制度对累积叠轧-扩散合金化 Cu-21Ni-5Sn 合金性能的影响和机理, 为高性能高熔点差多元合金的制备奠定基础。

1 实 验

实验原材料为厚度 0.3 mm 的工业纯铜带材 (99.99%)、0.08 mm 的工业纯镍带材 (99.99%) 及 0.05 mm 的工业纯锡带材 (99.95%)。累积叠轧前对铜、镍、锡 3 种纯金属带材待复合表面进行表面预处理。纯铜和纯镍带材的待复合表面采用粒度为 80# 的百叶片打磨, 纯锡带材的待复合表面采用工业乙醇清洗。将表面处理后的金属带材以 Cu/Ni/Sn/Ni/Cu 方式进行对称组坯, 进行 1 道次室温 55% 压下量累积叠轧, 获得 1 道次中间坯料; 将中间坯料沿横向均分为两块子带材, 并用粒度为 80# 的百叶片打磨两块子带材的待复合表面, 将两块带材组坯进行 2 道次室温 55% 压下量累积叠轧; 重复 6 次上述过程, 完成 7 道次室温 55% 压下量累积叠轧, 获得累积叠轧 Cu-21Ni-5Sn 复合带材, 中间无退火过程, 累积叠轧过程如图 1 所示。

随后进行 650 °C/5 h+1000 °C/8 h 阶梯扩散真空扩散热处理, 然后水冷至室温, 获得累积叠轧-形变扩散 Cu-21Ni-5Sn 合金带材。将累积叠轧-形变扩散 Cu-21Ni-5Sn 合金进行 40% 冷变形+470 °C/30~120 min 形变时效处理, 获得形变时效 Cu-21Ni-5Sn 合金。Cu-21Ni-5Sn 合金扩散合金化制备工艺流程如图 2 所示。

采用 FeCl₃ (5 g) +HCl (25 mL) +H₂O (100 mL) 混合溶液处理样品表面, 通过光学显微镜 (OLYMPUS-BX53) 观察显微组织。利用扫描电子显微镜 (Zeiss GeminiSEM 500) 观察合金显微组织形貌, 并利用配备的 EDS 能谱分析仪表征元素分布情况。通过 X 射线衍射仪 (Rigaku Ultima-IV, 日本) 进行物相分析, 扫描范围为 20°~100°, 扫描时间为 30 min。通过离子

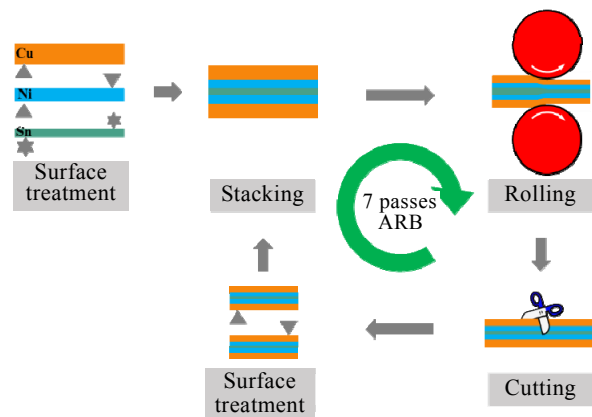


图 1 Cu/Ni/Sn 累积叠轧工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of the manufacture process of Cu/Ni/Sn by ARB process

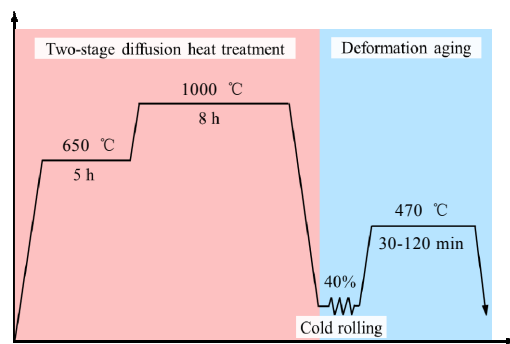


图 2 Cu-21Ni-5Sn 合金扩散合金化和形变时效工艺流程

Fig.2 Manufacturing process of the Cu/Ni/Sn alloys treated by the two-stage diffusion heat treatment and deformation aging

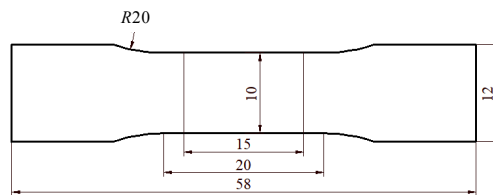


图 3 Cu-21Ni-5Sn 合金拉伸试样尺寸

Fig.3 Dimensions of the tensile specimen of Cu-21Ni-5Sn alloy

减薄制备透射样品, 采用透射电子显微镜 (FEI Tecnai G2 F30 S-TWIN) 表征析出相结构。采用万能试验机 (WDW-200D) 测试样品力学性能, 拉伸速率为 0.5 mm/min, 样品尺寸如图 3 所示。

参照国际退火铜标准 (IACS), 采用 AT515 直流电阻测试仪器在室温下测量样品电阻值 R , 通过式 (1) 计算导电率:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S \times 5.8 \times 10^7} \times 100\% \quad (1)$$

其中, σ 为导电率, %IACS; L 为样品长度, m; R 为电阻值, Ω ; S 为样品横截面积, m^2 。

2 实验结果

2.1 累积叠轧铜镍锡合金

图4为不同累积叠轧道次层状复合材料的微观结构及元素分布。从图4a~图4h中可以看出, 累积叠轧1和3道次时, Ni、Sn中间层界面基本保持平直状, 无明显颈缩断裂, Sn金属层平均尺寸由1道次的20.05 μm 减薄至3道次的8.25 μm , Ni金属层平均尺寸由1道次的39.40 μm 减薄至3道次的25.52 μm ; 从图4i~图4p中可以看出, 累积叠轧3道次以上时, 基体中产生剪切带, Ni金属层逐渐颈缩断裂, 导致Ni层的不连续, 并呈尺寸不一的纺锤状形貌分布于Cu基体, Ni金属层平均尺寸变为5道次的14.11 μm 以及7道次的12.52 μm 。由于Sn元素质软, 延展性较好, 故随着累积叠轧的进行厚度逐渐减薄, 并沿着剪切带方向变形弯曲而不发生断裂, Sn金属层平均尺寸变为5道次的6.42 μm 及7道次的5.94 μm 。经过7次累积叠轧后, 复合材料的总层数为640层, 3种金属层厚减薄至初始厚度的1/128, 轧后总厚度约0.4

mm。由于Ni层和Cu层、Sn层的流动性差异, 层状复合材料中形成与轧制方向呈45°的剪切带, 剪切带应变程度高, 促进中间层的剪切断裂^[20], 促进了Ni层和Sn层在铜基体中的不连续分散。

从不同累积叠轧道次的Ni元素面分布图(图4c、4g、4k和4o)中可以看出, 随着累积叠轧道次的增加, Ni元素无明显扩散现象。从不同累积叠轧道次的Sn元素面分布图(图4d、4h、4l和4p)中可以看出, 随着累积叠轧道次的增加, Sn元素的扩散程度增加; 累积叠轧7道次后, Sn元素已较明显的分布在整个RD-ND面内。

2.2 累积叠轧-扩散合金化制备铜镍锡合金

图5为阶梯扩散热处理Cu-21Ni-5Sn合金累积叠轧-扩散合金化层状复合材料。从图5a中可以看出, 经过650 $^{\circ}\text{C}/5\text{ h}$ 扩散热处理之后Cu-21Ni-5Sn合金中元素扩散程度明显增大, Cu、Ni、Sn层的界面变得模糊, 但仍存在富溶质原子区和贫溶质原子区。从图5b所示的XRD图谱可以看出, 基体中Cu和Cu-Sn固溶体信号较强, Cu-Sn体系经650 $^{\circ}\text{C}$ 扩散热处理后大部分Sn元素已固溶进入Cu基体中, 仅有少量 Cu_3Sn 残留, 另有部分Sn元素以氧化物形式存在。

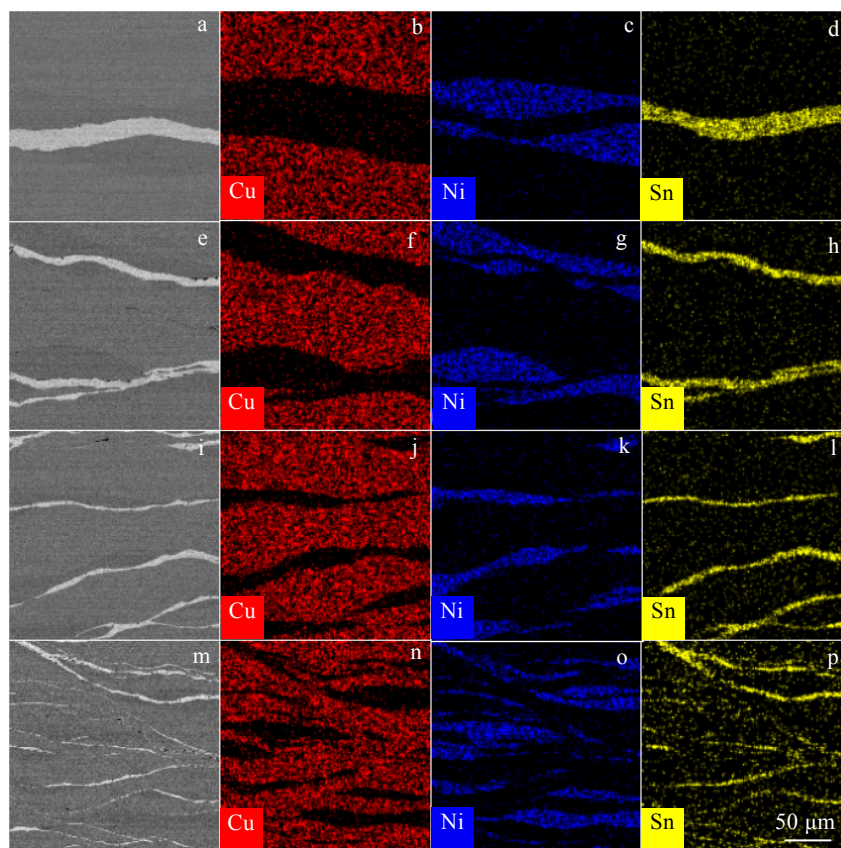


图4 累积叠轧不同道次Cu/Ni/Sn层状复合材料RD-ND面微观结构及元素分布

Fig.4 Micrographs and element distributions on RD-ND cross section of Cu/Ni/Sn layer composite treated by ARB process: (a-d) 1 pass; (e-h) 3 passes; (i-l) 5 passes; (m-p) 7 passes

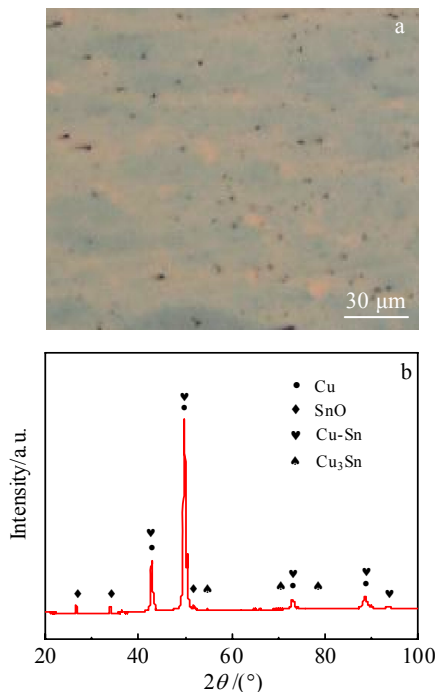


图 5 650 °C/5 h 扩散热处理 Cu-21Ni-5Sn 合金的微观形貌及 XRD 图谱

Fig.5 Micrograph (a) and XRD pattern (b) of Cu-21Ni-5Sn alloy after diffusion heat treatment at 650 °C for 5 h

图 6a 为阶梯扩散热处理 Cu-21Ni-5Sn 带材宏观形貌。带材表面光亮，无鼓包等缺陷。图 6b 为 Cu-21Ni-5Sn 合金显微组织形貌，Cu-21Ni-5Sn 合金组织由细小等轴晶构成，平均晶粒尺寸为 31.2 μm，连续铸造方法制备的铜镍锡合金平均晶粒尺寸为 80 μm^[21]。此时，合金基体中存在大量的退火孪晶，合金的堆积层错能较低，具有较好的塑性变形能力^[22]。

图 6c 为累积叠轧-扩散合金化 Cu-21Ni-5Sn 合金元素分布情况。从图中可以看出，Cu、Ni、Sn 3 种元素沿 RD-ND 面均匀分布，无元素富集。表 1 为图 6c 中对应区域的 Cu、Ni、Sn 3 种元素含量，3 种元素实测成分与设计成分的误差均控制在 5% 以内。阶梯扩散热处理工艺可实现累积叠轧-扩散合金化 Cu-21Ni-5Sn 合金成分的均匀性和可控性制备，解决传统制备方法存在的元素偏析问题。

2.3 累积叠轧-扩散合金化铜镍锡合金形变时效处理

图 7 为累积叠轧-扩散合金化 Cu-21Ni-5Sn 合金 40% 冷变形的 TEM 照片。从图中可以看出，冷变形后的 Cu-21Ni-5Sn 合金中出现了位错墙，只观察到 α-Cu 基体。根据图 7b SAED 花样，微观组织中没有其他相，说明锡原子和镍原子固溶进铜基体中。

累积叠轧-扩散合金化 Cu-21Ni-5Sn 合金在 40% 冷变形后，进行 470 °C 时效。图 8 为 Cu-21Ni-5Sn 合金

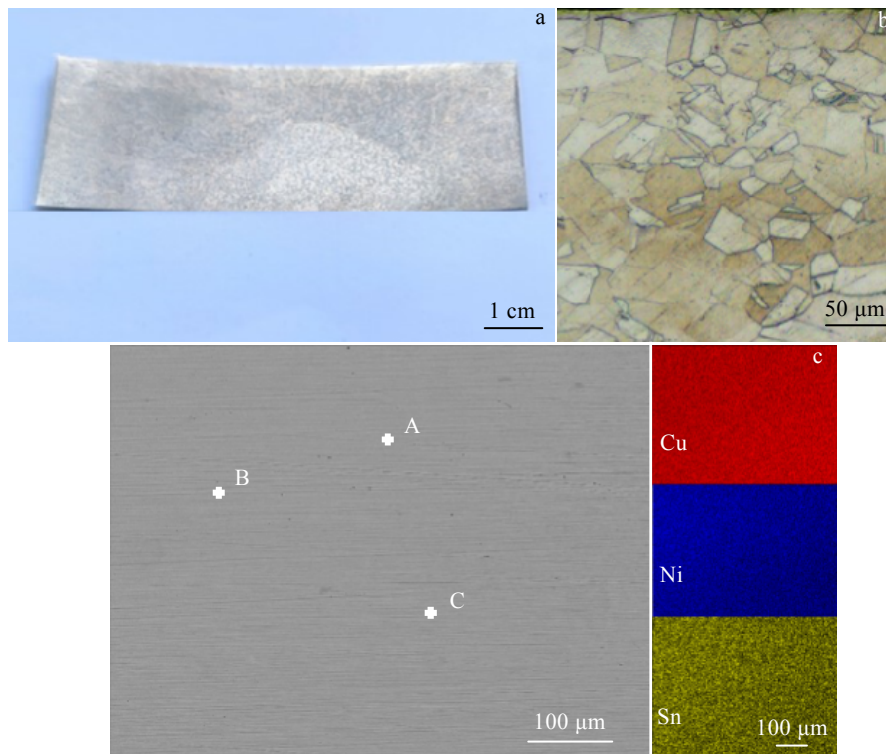


图 6 累积叠轧-扩散合金化 Cu-21Ni-5Sn 合金组织和 RD-ND 面元素分布

Fig.6 Macroscopic view (a) and microstructure (b) of ARB-DA Cu-21Ni-5Sn alloy and its EDS mapping at RD-ND plane (c)

表 1 图 6c 对应区域元素含量

Table 1 Element contents of the corresponding areas in Fig.6c (wt%)

Area	Cu	Ni	Sn	Average
A	72.85	73.84	74.02	73.57
B	22.12	21.47	21.28	21.62
C	5.03	4.68	4.7	4.81

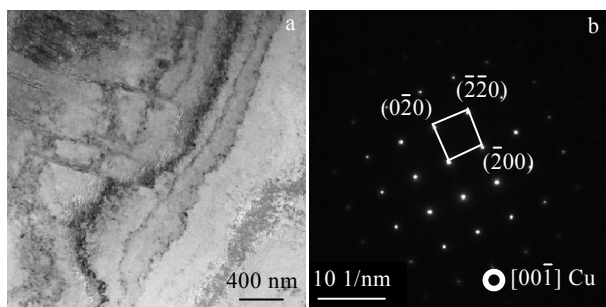


图 7 40%冷变形 Cu-21Ni-5Sn 合金的 TEM 分析

Fig.7 TEM analyses of Cu-21Ni-5Sn alloy after 40% cold deformation: (a) bright-field image and (b) SAED pattern of α -Cu

随着时效时间的延长抗拉强度和导电率的变化情况。从图中可以看出,随着时效时间由 30 min 增加至 60 min,合金的抗拉强度逐渐由 648 MPa 增加到 925 MPa,达到峰值。时效时间超过 60 min 后,合金强度开始下降。时效时间为 120 min 时,合金的抗拉强度降至 699 MPa。随着时效时间增加,导电率均超过 6.0% IACS,未有明显波动。累积叠轧-扩散合金化 Cu-21Ni-5Sn 合金进行 40%冷变形+470 °C/60 min 时效处理后的合金室温抗拉强度达到 925 MPa、导电率为 6.23% IACS、弹性模量为 135.4 GPa。

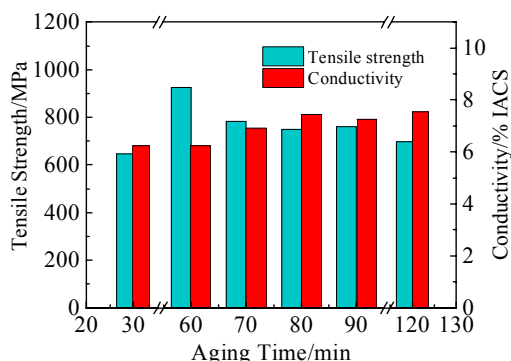


图 8 470 °C 时效 Cu-21Ni-5Sn 合金的抗拉强度和导电率

Fig.8 Tensile strength and conductivity of Cu-21Ni-5Sn alloy at 470 °C for different aging time

3 分析讨论

3.1 元素扩散机理

Cu-Sn 体系所能形成的热力学稳定的金属间化合物中, Cu_3Sn 熔点最高, 为 676 °C。Ni-Sn 体系存在 3 种稳定的高熔点金属间化合物, 分别是 Ni_3Sn_4 , 794.5 °C; Ni_3Sn , 977 °C; Ni_3Sn_2 , 1264 °C。当金属层状复合材料的热处理温度高于体系中热力学稳定的最高的金属间化合物熔点时, 体系无法通过扩散反应形成金属间化合物或固溶体来降低体系能量, 而会发生金属键断裂, 导致组分熔化。Cu-Ni-Sn 固溶体的形成主要由以下 3 个过程控制, 图 9 为累积叠轧-扩散合金化 Cu-21Ni-5Sn 合金原子扩散和金属间化合物演变示意图。

(1) 减薄中间层, 增加扩散通道

通过累积叠轧过程大幅度减薄中间各层厚度, 同时使中间各层发生颈缩断裂成块体, 均匀非连续分散在基体中, 经过累积叠轧 7 道次后, Sn 层厚度小于 6 μm , Ni 层厚度小于 13 μm 。同时, 累积叠轧过程使晶粒细化, 高密度位错和晶界等晶体缺陷大量增加, 为异种金属之间的扩散提供了更多的快速通道。根据 von Mises 屈服准则, 并假设累积叠轧过程仅涉及平面应变且忽略带材宽展, 等效应变 ε 与累积叠轧道次 n 的关系^[23]:

$$\varepsilon = \left\{ \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left(\frac{1}{2} \right) \right\} \cdot n \quad (2)$$

累积叠轧 7 道次时, 带材等效应变为 5.6。累积叠轧层间界面处的等效应变较大, 能有效促进中间层破碎并细化, 同时具有较高的形变储能, 为元素扩散提供了驱动力, 有利于加速元素的扩散过程^[24-25]。

(2) 扩散形成金属间化合物临界层

累积叠轧制备的金属层状复合材料, 组元接触方式为面接触, 扩散时遵循能量最低原则。热处理过程中, 高扩散率通道、温度及浓度势耦合作用驱动元素扩散。在第 1 阶段热处理中, 热处理温度略低于 Cu_3Sn 熔点, Cu 基体中主要存在 Cu/Sn、Ni/Sn 和 Cu/Ni 3 种界面, 如图 9a 所示。初始铜原子和镍原子向锡层扩散, Cu/Sn 界面形成的主要金属间化合物为 Cu_3Sn , Ni/Sn 界面形成的主要金属间化合物为 Ni_3Sn_4 , 如图 9b 所示。随着 Cu 元素向 Ni 侧扩散, 初始的 Ni_3Sn_4 金属间化合物在驱动力作用下转化为 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$, 随着铜含量的进一步增加, $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 将进一步转化为 $(\text{Cu,Ni})_3\text{Sn}$ ^[26]; 同时, 随着 Ni 元素向 Cu 基体空位扩散, 初始的 Cu_3Sn 金属间化合物在驱动力作用下转化为 $(\text{Cu,Ni})_3\text{Sn}$, Cu 原子和 Ni 原子的混合促使体系吉布斯自由能降低^[27]; 此外, Ni/Cu 界面发生互扩散形成

无限固溶的 α 单相固溶体, Cu 和 Ni 之间以及 Cu_3Sn 和 Ni_3Sn 之间形成连续固溶体^[28], 如图 9c 所示。但是, Cu 元素比 Ni 元素扩散速度快得多, Cu 原子在液态 Sn 层的扩散通量约为 Ni 原子扩散通量的 25~40 倍^[29]。Cu 在锡液中的扩散速率在 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 量级^[30], 异质扩散体系元素扩散距离 d 与扩散热处理时间有式 (3) 和式 (4) 所示的关系^[31-32]。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT_{\text{dif}}}\right) \quad (3)$$

$$d = (Dt_{\text{dif}})^{1/2} \quad (4)$$

其中, D_0 为扩散常数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); Q 为扩散激活能 (kJ mol^{-1}); T_{dif} 为扩散热处理温度 (K); R 为气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; d 为元素扩散距离; t_{dif} 为扩散热处理时间 (s); D 为温度 T 下组元间的扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。

Sn 在 Cu 中的固溶度在 650°C 最大可达 26.7at%, 可在较短的时间内扩散达到累积叠轧 7 道次后 Sn 的层厚, Cu 原子在液态 Sn 中的饱和溶解度和扩散速率远远大于 Ni 原子^[33], 因此化学势诱导的 Cu ($J_{\text{chem-Cu}}$) 原子通量显著大于 Ni ($J_{\text{chem-Ni}}$) 的原子通量。在 Cu-Ni 交互作用下, 在 2 个界面处均发生 $(\text{Cu,Ni})_3\text{Sn}$ 替位扩散^[34], 充分生成了 $(\text{Cu,Ni})_3\text{Sn}$ 金属间化合物和 α 固溶体。

(3) 扩散形成单相富 Cu 固溶体

在金属间化合物形成的基础上, 随着扩散时间的延长, Cu、Ni、Sn 元素进一步发生扩散, 单相富 Cu 固溶体逐渐形成。Cu 是 $(\text{Cu,Ni})_3\text{Sn}$ 中的主导扩散元素^[35], 且不会随着温度升高而改变。该过程由扩散控制, 消耗临界层厚度为 $2h_\zeta$ 的 ζ 相所需时间为 t_c ^[36]。

$$t_c = \frac{(2h_\zeta)^2}{16K^2D_0} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

其中, K 为无量纲参数, 取决于 Sn 在 Cu 中的溶解度

和 Sn 在 ζ 中的浓度; D_0 和 Q 为 Cu 固溶体的互扩散常数; R 是气体常数; T 是绝对温度。 $2h_\zeta$ 的上限是通过假设所有 Sn 都在 ζ 的形成中被消耗而得到的。根据质量平衡^[37]:

$$2h_\zeta = \frac{2h_{\text{Sn}}}{C_\zeta} \left(\frac{\rho_{\text{Sn}}}{\rho_\zeta} \right)^2 \quad (6)$$

其中, C_ζ 为 Sn 在 ζ 中的质量分数; ρ_ζ 为 ζ 相的质量密度。

第 2 阶段热处理过程中, 扩散温度进一步升高, 扩散时间延长, Cu、Ni、Sn 元素重新发生元素分配和扩散, Cu、Ni 元素扩散加剧并最终在基体中均匀分布, 形成均匀的 Cu-21Ni-5Sn 合金, 如图 9d 所示。

因此, 扩散热处理制备 Cu-Ni-Sn 合金时低温扩散实现 Sn 元素固溶, 使得 Sn 元素与 Cu-Ni 基体形成固溶体或金属间化合物, 从而避免组分熔化, 后通过高温扩散实现 3 种元素合金化。扩散热处理过程 3 种元素发生互扩散, 低温扩散时 Cu、Ni 元素扩散较慢, 主要为 Sn 元素与 Cu、Ni 元素扩散反应生成金属间化合物并随着保温时间的延长逐渐扩散分解形成固溶体; 高温扩散时 Cu、Ni 元素扩散加剧最终在基体中均匀分布。此时, 由于 Sn 元素以固溶体或高熔点金属间化合物形式存在, 避免了组分熔化。

3.2 合金性能调控机理

累积叠轧-扩散合金化过程中, Ni 和 Sn 的溶质原子完全溶解在基体中, 由于溶质原子 Sn 与基体 Cu 之间原子半径和剪切模量差距较大, 因此, 溶质原子溶解到基体中后会发生基体晶格畸变, 出现明显的固溶强化。对合金进行 40% 的冷变形+时效, 合金性能的提升机制由位错强化和析出强化主导。时效前进行冷变形不仅增加了位错、空位和其他缺陷的密度和数量, 而且还改变了各种晶体缺陷的分布, 显著地影响了析出相的析出和分布, 最终影响合金的综合性能^[38-39]。铜镍锡合金性能取决于调幅(Spinodal)分解和不连续析出相之间的平衡, 是二者共同作用的结果。

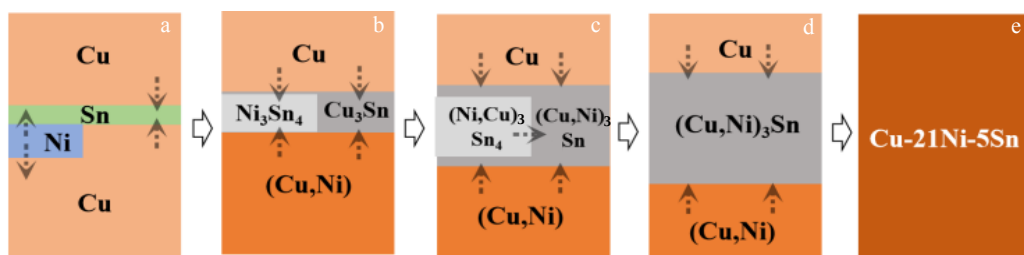


图 9 累积叠轧-扩散合金化 Cu-21Ni-5Sn 合金原子扩散和金属间化合物(IMC)演变示意图

Fig.9 Schematic diagrams of atomic diffusion and IMC evolution in the ARB-DA Cu-21Ni-5Sn alloy

Cu-21Ni-5Sn 合金在 470 °C 进行时效处理时, 合金首先发生调幅分解, 由于 Sn 元素的上坡扩散, 调幅分解过程仅涉及基体中元素浓度的变化, 而无相变产生, 由此导致的强周期性应力场将严重阻碍合金中位错运动, 从而大幅提升合金强度。图 10 为 470 °C 时效 30 min 后 Cu-21Ni-5Sn 合金的 TEM 照片。从图中可以看出, 位错胞中已有调幅组织出现, 但是 SAED 花样中没有超点阵衍射出现, 这一阶段合金未发生 Spinodal 分解向有序相转变。

Spinodal 分解的速率正比于扩散通量 J , 假设合金固溶体为均匀介质, 忽略梯度能系数, 则^[40],

$$J = -M(F'' + f) \quad (7)$$

其中, 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。由于累积叠轧-扩散合金化铜镍锡合金固溶体的晶格参数为 $a = 0.3615$ nm, 略大于传统熔炼方法制备的铜镍锡合金固溶体的晶格参数 $a = 0.356$ nm, 所以, 时效初期累积叠轧-扩散合金化铜镍锡合金的晶格畸变能也大。因而 Spinodal 分解速度比传统熔炼方法的慢, 说明时效前的冷变形可以抑制有序转变的发生^[41]。

图 11 为 470 °C 时效 60 min 后合金的 TEM 照片。从图 11a 中可以看出, 此时合金基体中分布着较多纳米尺度的针状及颗粒状析出相, SAED 花样呈现出较为清晰的超点阵衍射花样 (图 11b)。图 11c~11d 为针状相及颗粒状相的高分辨 (HRTEM) 照片, 结合其傅里叶变化图像, 可以看出对应的超点阵衍射花样。图 11b 中衍射花样由基体 (无序铜基固溶体) 和析出相 (DO_{22} 、 $L1_2$ 种有序固溶体) 两相衍射花样叠加形成。 DO_{22} 和 $L1_2$ 有序固溶体与 α 铜基体之间的取向关系为

$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{Cu} // (\bar{2}\bar{2}0)_{DO_{22}}$, $(\bar{2}00)_{Cu} // (\bar{3}10)_{L1_2}$ 。由于超点阵斑点的结

构因子小于中心斑点, 因而超点阵斑点的强度弱于中心斑点。合金元素随着时效时间延长发生了进一步扩散, 3 种元素在局部区域原子比达到 $(Cu_xNi_{1-x})_3Sn$ 时, 发生了有序化转变, 从无序铜基固溶体转变为针状形貌的 DO_{22} 有序固溶体。 DO_{22} 有序固溶体能够降低应变能, 保持与基体共格, 显著增强了合金的强度。 $L1_2$ 的衍射斑强度弱于 DO_{22} , DO_{22} 有序相开始向颗粒状有序固溶体 $L1_2$ 转变, 在 DO_{22} 有序固溶体与基体的边界处形核长大, 合金相变序列为 Spinodal 分解- DO_{22} - $L1_2$, DO_{22} 及 $L1_2$ 2 种有序固溶体先后充分析出, 并且 DO_{22} 及 $L1_2$ 共存时 Cu-Ni-Sn 合金强度达到峰值。

图 12 为 470 °C 时效 120 min 后合金的 TEM 照片。从图 12a 中可以看出, 合金中已析出不连续沉淀 γ (DO_3) 脆性相, γ 相为层片状结构, 与 α -Cu 基体交替分布。图 12b~12d 呈现出层片状结构沿晶界并向晶粒内部生长的形貌, 此时, 合金的抗拉强度仅约 700 MPa, 相较于同温度下的时效峰值降低 24%。时效前, 合金

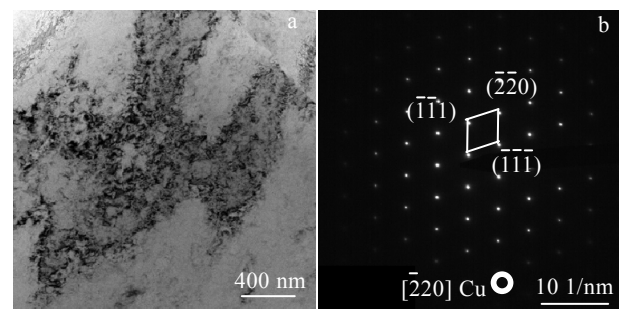


图 10 470 °C 时效 30 min 后 Cu-21Ni-5Sn 合金的 TEM 明场像及 SAED 花样

Fig.10 TEM analyses of Cu-21Ni-5Sn alloy after aging at 470 °C for 30 min: (a) bright-field image and (b) SAED pattern

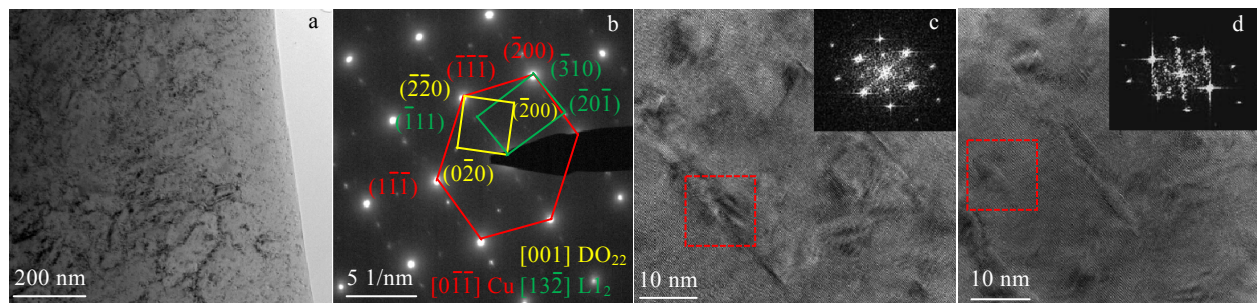


图 11 470 °C 时效 60 min 后 Cu-21Ni-5Sn 合金的 TEM 明场像, SAED 花样, DO_{22} 高分辨像及傅里叶转换, $L1_2$ 高分辨像及傅里叶转换

Fig.11 TEM images of Cu-21Ni-5Sn alloy after aging at 470 °C for 60 min: (a) bright-field image; (b) SAED pattern; (c) HRTEM image and FFT pattern of DO_{22} ; (d) HRTEM image and FFT pattern of $L1_2$

进行冷变形处理,大幅提高了合金中的位错密度,为 γ 相提供了更多的形核位置,提高了成核速率,加速了非连续析出行为。在时效后期, DO_{22} 及 L1_2 有序固溶体逐渐向 DO_3 转化,在基体的界面处不连续沉淀 γ (DO_3)脆性相形核长大,并沿着晶界或向晶内生长。同时, γ 片层的生长也会受到位错的阻碍或中断,因此形成不规则的片层结构,而非完全平行的层片状结构^[21,42]。由于其与基体呈非共格关系,不连续沉淀 γ (DO_3)与基体的界面是合金中强度最低的位置,对合金性能产生不利影响。

图 13 为合金在 470 °C 分别时效 30、60 及 120 min 的拉伸断口形貌。可以看出,当时效时间为 30 及 60 min

时,合金断口呈现出明显的韧窝状形貌及部分解理形貌,说明此时合金的断裂行为由韧性断裂及脆性断裂组成。经过力学性能测试,时效处理 30 和 60 min 后,合金的屈强比分别约为 0.97 和 0.95。随着时效时间延长,韧窝的尺寸增大,合金的屈强比略有减小(图 13a 和 13b)。当时效 120 min 时,合金断口呈现解理状形貌,说明此时合金已完全由脆性断裂组成。结合析出相特征及性能测试结果可以看出,随着时效时间的延长,合金的韧性呈现出先上升后下降的趋势,可见, DO_{22} 及 L1_2 有利于提高合金韧性,而 γ (DO_3)则会降低合金的韧性,由此出现了图 13c 所示的解理状拉伸断口形貌。

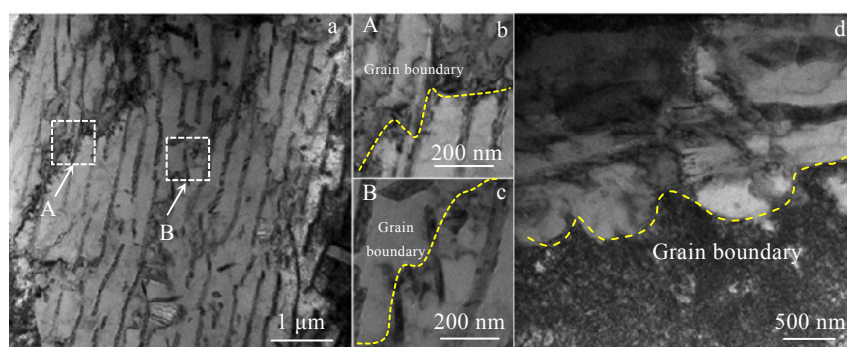


图 12 470 °C 时效 120 min 后 Cu-21Ni-5Sn 合金 γ 相 TEM 明场像及对应区域放大, γ - DO_3 晶粒内长大

Fig.12 TEM analyses of Cu-21Ni-5Sn alloy after aging at 470 °C for 120 min: (a) bright-field image; (b, c) local magnification area in Fig.12a, and (d) grain growth of γ - DO_3

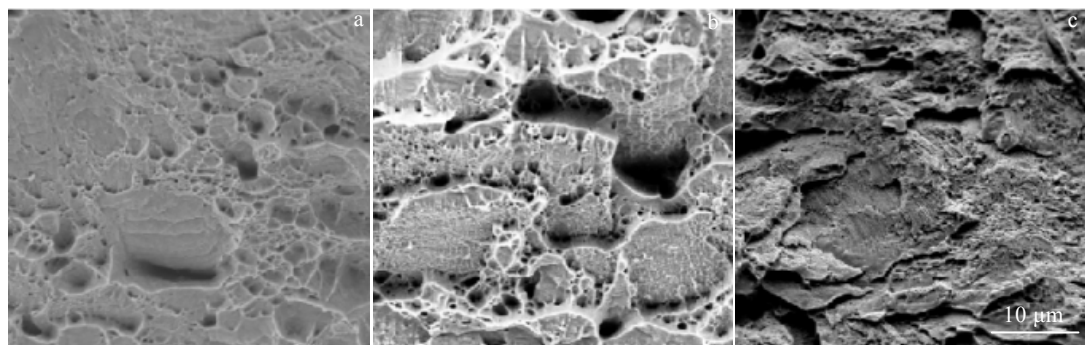


图 13 470 °C 时效不同时间 Cu-21Ni-5Sn 合金拉伸断口形貌

Fig.13 SEM morphologies of the tensile fracture for the Cu-21Ni-5Sn alloy after aging at 470 °C for different time: (a) 30 min, (b) 60 min, and (c) 120 min

4 结 论

1) 开发了高熔点差组元合金的累积叠轧-扩散合金化制备工艺,通过累积叠轧的形变效应实现了金属组元层减薄和扩散通道增加,利用阶梯式扩散使低熔点金属元素形成金属间化合物临界层,进一步实现高

熔点金属元素高效扩散,制备出了成分均匀分布的高熔点差组元合金,解决了传统制备方法存在的低熔点合金元素偏析、合金性能受限、制备成本高等问题。

2) 制备了高熔点差三元合金 Cu-21Ni-5Sn。通过累积叠轧 7 道次制备出了厚度小于 6 μm 的中间金属层,晶粒显著细化;采用阶梯真空扩散热处理工艺,

在 650 °C 扩散 5 h 使低熔点 Sn 元素与 Cu、Ni 元素形成高熔点(Cu,Ni)₃Sn 金属间化合物临界层。在 1000 °C 扩散 8 h 加速 Cu、Ni 元素扩散, 制备出了元素误差小于 5%、成分均匀的 Cu-21Ni-5Sn 合金。

3) Cu-21Ni-5Sn 合金在 40%预冷变形下于 470 °C 时效 60 min 充分调幅分解, 基体中析出致密的与基体共格的 DO₂₂ 及 L1₂ 有序固溶体, 与 α 铜基体之间的取向关系为 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Cu}}//(\bar{2}\bar{2}0)_{\text{DO}_{22}}$, $(200)_{\text{Cu}}//(\bar{3}10)_{\text{L}_{12}}$ 。合金抗拉强度达到峰值 925 MPa, 弹性模量为 135.4 GPa; 有序固溶体有效释放了调幅分解产生的周期性弹性应力场, 合金导电率达到 6.03% IACS。

参考文献 References

- [1] Shi Yufan, Guo Chengjun, Chen Jinshui *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 826: 142 025
- [2] Ozawa A, Watanabe C, Monzen R *et al. Journal of the Japan Institute of Metals*[J], 2014, 78(9): 344
- [3] Guo Zhongkai, Jie Jinchuan, Liu Shichao *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 748: 85
- [4] Gao Minqiang, Chen Zongning, Kang Huijun *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 715: 340
- [5] Hermann P, Morris D G. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1993, 25(7): 1403
- [6] Goudeau P, Naudon A, Welter J M. *Scripta Metallurgica*[J], 1988, 22(7): 1019
- [7] Li Jiakang, Cheng Tan, Liu Yanbing *et al. Additive Manufacturing*[J], 2022, 54: 102 726
- [8] Liang Yaojian, Wang Linjing, Wen Yuren *et al. Nature Communications*[J], 2018, 9(1): 4063
- [9] Enrique J L, Srivatsan T S. *Journal of Materials Science*[J], 2010, 45(2): 287
- [10] Zhang Zhijuan(张志娟), Zhang Bing(张兵), Zhang Shilin(张诗林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 3153
- [11] Mahdavian M M, Khatami-Hamedani H, Abedi H R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 703: 605
- [12] Ye Nan, Ren Xueping, Liang Juhua. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020(9): 5524
- [13] Zhang Xiaobo, Yu Yangbo, Liu Bin *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 783: 55
- [14] Tu Yingming, Wang Wenjing, Liu Xuefeng *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 924: 166 587
- [15] Deng Yunlai, Xu Jinjun, Chen Jiaqiang *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 795: 139 975
- [16] Mahdavian M M, Khodabandeh A R, Jafarian H R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 925: 166 711
- [17] Azimi M, Toroghinejad M R, Shamanian M *et al. Metals*[J], 2017, 7: 1
- [18] Beke D L, Langer G A, Molnár G *et al. Philosophical Magazine*[J], 2013, 93(16): 1960
- [19] Matthias Sobiech, Carmen Krüger, Udo Welzel *et al. Journal of Materials Research*[J], 2011, 26: 1482
- [20] Jiang S, Lin P R, Hegedüs Z *et al. Acta Materialia*[J], 2021, 205: 116 546
- [21] Guo Zhongkai, Jie Jinchuan, Liu Jiaming *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 848: 156 275
- [22] Ouyang Yi, Gan Xueping, Li Zhou *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 704: 128
- [23] Saito Y, Utsunomiya H, Tsuji N *et al. Acta Materialia*[J], 1999, 47(2): 579
- [24] Aleksandr V D, Bastian R, Sebastian S *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 508: 145 254
- [25] Cao Furong, Zhou Bijin, Yin Bin *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(11): 2434
- [26] Li Chiaying, Duh Jenqgong. *Journal of Materials Research*[J], 2005, 20: 3118
- [27] Wang S J, Liu C Y. *Journal of Electronic Materials*[J], 2006, 35(11): 1955
- [28] Lin Chih-hao, Chen Sinn-wen, Wang Chao-hong. *Journal of Electronic Materials*[J], 2002, 31: 907
- [29] Chang Chienwei, Yang Suchun, Tu Chunte *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2007, 36: 1455
- [30] Wang S J, Liu C Y. *Journal of Electronic Materials*[J], 2003, 32: 1303
- [31] Pazy A E, Dunand D C. *Intermetallics*[J], 2018, 101: 108
- [32] Li Ruidi, Yuan Tiechui, Liu Xiaojun *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 110: 105
- [33] Yu Chi-Yang, Chen Wei-Yu, Duh Jenq-Gong. *Intermetallics*[J], 2012, 26: 11
- [34] Lai Yanqing, Chen Shi, Ren Xiaolei *et al. Acta Metallurgica Sinica, English Letters*[J], 2022, 35(11): 1912
- [35] Li J F, Mannan S H, Clode M P *et al. Acta Materialia*[J], 2006, 54(11): 2907
- [36] Zhou Y, Gale W F, North T H. *International Materials Reviews*[J], 1995, 40(5): 181
- [37] Bosco N S, Zok F W. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(10): 2965
- [38] Spooner S, Lefevre B G. *Metallurgical Transactions A*[J], 1980, 11: 1085
- [39] Ouyang Yi, Gan Xueping, Zhang Shizhong *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017,

- 27(9): 1947 *Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2001, 11(6): 1059
- [40] Rao Prasad P, Agrawal B K, Rao A M. *Journal of Materials Science* [J], 1991, 26: 1485 [42] Guo Zhongkai, Jie Jinchuan, Liu Shichao *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 813: 152 229
- [41] Zeng Yuewu(曾跃武), Li Zhizhang(李志章). *The Chinese*

High Difference Melting Point of Ternary Alloy by Accumulative Roll Bonding-Diffusion Alloying Preparation Process

Wang Wenjing^{1,2,3}, Feng Qihang⁴, Liu Xuefeng^{1,2,3}, Tu Yingming¹

(1. Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Beijing Laboratory of Metallic Materials and Processing for Modern Transportation, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(3. Key Laboratory for Advanced Materials Processing, Ministry of Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(4. Baoshan Iron & Steel Co., Ltd, Shanghai 201900, China)

Abstract: In order to solve the problems of elemental segregation, limited properties and high cost in the preparation of multi-alloys with high difference of multi-alloys melting point, a new process of accumulative roll bonding (ARB)-diffusion alloying (DA) has been developed. The properties of the ARB-DA Cu-21Ni-5Sn alloy were characterized by SEM, EDS, TEM, XRD and the universal testing machine. The effects and mechanisms of the ARB and step diffusion heat treatment processes on the compositional homogeneity of the Cu-21Ni-5Sn alloy were investigated, and the effects and mechanisms of the subsequent aging regime on the properties of the Cu-21Ni-5Sn alloy were revealed. The results show that Cu-21Ni-5Sn alloy with elemental error of less than 5% and homogeneous composition was prepared by ARB (7 passes + 650 °C/5 h + 1000 °C/8 h) and step vacuum diffusion heat treatment process. Cumulative rolling is used to reduce the intermediate layer, shorten the diffusion distance, and increase the atomic diffusion channels such as grain boundaries and dislocations. The low melting point Sn elements form a high melting point (Cu,Ni)₃Sn intermetallic compound critical layer with Cu and Ni elements at 650 °C, and the diffusion of Cu and Ni elements is accelerated at 1000 °C. The Cu-21Ni-5Sn alloy was aged at 470 °C for 60 min under 40% pre-cooling deformation for 60 min for fully spinodal decomposition. Dense DO₂₂ and L1₂ ordered solid solutions are precipitated, and the orientation relationship between these solid solutions and the matrix with α -Cu matrix is $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Cu}}//(\bar{2}\bar{2}0)_{\text{DO}_{22}}$ and $(\bar{2}00)_{\text{Cu}}//(\bar{3}10)_{\text{L}_{12}}$, respectively. The as-prepared alloy has maximum tensile strength of 925 MPa, elastic modulus of 135.4 GPa, and conductivity of 6.23% IACS.

Key words: high difference in melting points; accumulative roll bonding and heat treatment; homogenization; aging

Corresponding author: Liu Xuefeng, Professor, Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62333156, E-mail: liuxuefengbj@163.com