

高硬导电 Cu-Ni-Si 系铜合金强化相成分设计*

李冬梅¹⁾²⁾ 韩敬宇¹⁾²⁾ 董闯^{1)†}

1) (大连理工大学材料科学与工程学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

2) (内蒙古民族大学机械工程学院, 通辽 028000)

(2019年4月23日收到; 2019年7月15日收到修改稿)

Cu-Ni-Si 系铜合金有良好的导电、导热和机械性能, 被广泛用于电子元器件等领域. 设计 Cu-Ni-Si 系铜合金成分时, 析出相成分的确是关键. 本文利用团簇加连接原子模型方法按“析出相”设计 Cu-Ni-Si 系铜合金的成分. 依据团簇选取准则, 选定 δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂ 和 β -Ni₃Si 相团簇式分别为 [Ni-Ni₈Si₅]Ni, [Si-Ni₁₀]Si₃ 和 [Si-Ni₁₂]Si₃; 在基体 Cu 含量原子分数为 93.75%, 95%, 95.83%, 96.7% 和 97.5% 的每一成分点处, 分别按析出相 δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂ 和 β -Ni₃Si 设计了系列 Cu-Ni-Si 合金的成分. 合金原料在充满氩气的真空电弧炉中熔炼成合金锭, 经 950 °C/1 h 固溶水淬和 450 °C/4 h 时效水淬处理. 当合金的导电性成为成分设计的主因时, 基体 Cu 含量分别在 90%—95.63% 和 95.63%—97.5% 成分区间时, 析出相分别按 δ -Ni₂Si 和 γ -Ni₅Si₂ 设计; 基体 Cu 含量大于 97.5%, 按 δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂ 或 β -Ni₃Si 中任一相设计均可, 导电性基本没有差别. 如果合金的强度是成分设计的主因, 基体 Cu 含量分别在 90%—93.93%, 93.93%—94.34%, 94.34%—95.63% 和 95.63%—96.12% 成分区间时, 析出相对应于上述成分区间分别按 δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂, β -Ni₃Si 和 γ -Ni₅Si₂ 设计; 基体 Cu 含量一旦大于 96.12%, 析出相按 δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂ 或 β -Ni₃Si 中任一相设计均可.

关键词: Cu-Ni-Si 合金, 团簇加连接原子, 相成分设计, 高硬度, 导电性

PACS: 61.66.Dk, 61.72.Bb, 81.30.-t, 62.20.-x

DOI: 10.7498/aps.68.20190593

1 引言

高强导电 Cu-Ni-Si 系铜合金, 广泛应用于微电子、交通、航空、航天、冶金和机电制造等行业领域. Cu-Ni-Si 系铜合金是时效硬化型合金, 纯铜具有优良的导电性, 但强度不高制约其广泛应用, 通过添加合金化元素或优化合金的处理、加工工艺, 可提高铜合金的强度, 但会导致导电性的下降. Cu-Ni-Si 系铜合金微合金化时选择既利于提高强度, 又不会造成太多导电率损失的元素, 如 Zr, Zn, Sn, Ti, Cr, Fe, Co, Mg, Al 和 P 等^[1]. 工业上应用的导电率不低于 30 %IACS、维氏硬度在 150 kgf/mm² 以上的 Cu-Ni-Si 合金, 溶质总量在 10%(原子百分

数, 下同) 以内, 这类合金的成分规律是在浓 (基体 Cu 含量 $C_{Cu} < 95\%$)、稀 ($C_{Cu} > 95.8\%$) 溶质区内, 随着 C_{Cu} 的增加, 合金的导电率提升而维氏硬度会降低, 但当 C_{Cu} 在 95%—95.8% 的成分敏感区时, 维氏硬度会突然提高, 而导电率下降, 与成分无稳定规律的对应关系^[2]. 初熔而成的 Cu-Ni-Si 合金, 经过固溶、时效等工艺处理, 会有强化相从合金中析出. Cu-Ni-Si 系铜合金中析出的是何种强化相, 一直以来都是研究者热衷于研究和探讨的: Corson^[3,4] 最早研究并提出强化析出相是 δ -Ni₂Si; Okamoto^[5,6] 则认为时效析出强化相是 γ -Ni₅Si₂; Robertson 等^[7] 的研究结果显示强化析出相是 β -Ni₃Si; 近期的研究得知, 当合金的强度和导电性最优匹配时, 合金中的强化析出相为 β -Ni₃Si

* 国家自然科学基金 (批准号: 11674045) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dong@dlut.edu.cn

(AuCu_3 结构) 和 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ (Si_2Co 结构) 共存^[8,9], 在相转变过程中, Cu-Ni-Si 系铜合金的相转变过程是首先进行调幅分解, 在调幅分解基础上出现有序的亚稳相 Ni_3Si , $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 在此基础上形核, 如果合金热处理时间足够长, 相转变的最终结果是亚稳相将全部转变为稳定相 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ^[10-12].

上述对 Cu-Ni-Si 系铜合金中的析出相的研究, 都是从获得合金性能最优时的结果推断得出. 如果从合金成分设计, 先入为主的思想出发, 合金的成分与析出相成分的确是息息相关的, 即对于 Cu-Ni-Si 系铜合金, 析出相成分的设计决定了合金的成分, 成分和处理工艺决定了合金的组织结构和性能. 在 Cu-Ni-Si 系铜合金的成分范围内, 基于团簇加连接原子模型和团簇选取准则确定析出相团簇式, 进而确定合金的成分及对应不同的成分区间按何种析出相设计合金成分是本文研究的内容.

2 成分设计

之前对于 Cu-Ni-Si 系铜合金成分的研究, 集中于 Ni/Si 比值的变化对合金性能的影响, 得出 Ni/Si 的质量分数在 4.0%—5.5% 之间时合金的性能较好, 这个比值在 4.0%—4.5% 时时合金的强度和导电性达到最佳匹配^[13-16].

Cu-Ni-Si 这类固溶体合金, 其成分结构特征是化学近程序. 化学近程序是指在某种基体相基础上, 引入合金化元素, 由于原子间相互作用, 形成偏离平均结构的近程局域有序而仍然保持原有基体相结构. 团簇加连接原子模型用来描述化学近程序, 根据溶质与溶剂之间的作用模式, 团簇加连接原子模型将化学近程序结构简化为两个部分: 第一近邻团簇和若干位于次近邻的连接原子, 团簇相互孤立, 其间隙由连接原子填充, 可表述为: [团簇](连接原子)_x, 其中 x 是连接原子的个数, 这种团簇式形式的结构单元被称作化学结构单元. 这种化学结构单元的团簇加连接原子模型, 适用于描述各种合金中的近程有序结构, 包括准晶、非晶和固溶体^[17-23]. 如 Cu-Zn 黄铜合金, 成分通式为 $[\text{Zn-Cu}_{12}](\text{Zn,Cu})_{1-6}$, 工业中广泛使用的性能最优的 Cu-30Zn 合金, 团簇成分式为 $[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_4$ ^[24], 溶质 Zn 的添加提升合金的强度. 类似地, Cu-Ni-Si 合金在基体纯 Cu 中添加溶质元素 Ni, Si 等, 在经过时效处理后, 形成 Ni-Si 强化析出相, 保持合金

导电性和强度的综合性能最优. 因 Ni-Si 的混合焓 ΔH (-40kJ/mol) 远大于 Cu-Si (-19kJ/mol) 及 Cu-Ni (4kJ/mol) 的混合焓^[25], 故 Ni 与 Si 优先形成近邻, 发展出以 Ni-Si 近邻为特征的近程序结构, 最终演化成 Ni-Si 相^[2].

利用“团簇加连接原子”模型, 设计 Cu-Ni-Si 系铜合金成分, 基体纯 Cu 是面心立方结构 (fcc) 的立方八面体, 其团簇 (心部和第一近邻配位多面体) 有 13 个原子, 见图 1, 表达式为 $[\text{Cu-Cu}_{12}]$, 连接原子 Cu 散布在团簇间隙; 在添加合金化元素时, 分别以 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, $\gamma\text{-Ni}_5\text{Si}_2$, $\beta\text{-Ni}_3\text{Si}$ 三种相团簇替代基体 Cu 团簇心部的 Cu 原子, 从而形成 $[(\text{Ni}_2\text{Si})\text{-Cu}_{12}]$, $[(\text{Ni}_5\text{Si}_2)\text{-Cu}_{12}]$ 和 $[(\text{Ni}_3\text{Si})\text{-Cu}_{12}]$ 三种合金化团簇式.

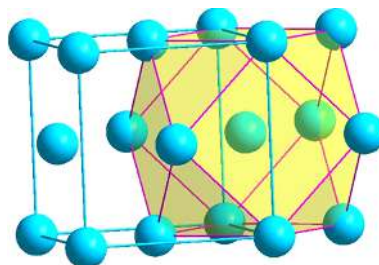


图 1 基体 Cu 中立方八面体团簇

Fig. 1. Cubooctahedral cluster in Cu matrix.

高硬导电 Cu-Ni-Si 合金的溶质含量在 10% 以内, 基体 Cu 含量 C_{Cu} 大于 90%. 浓溶质和稀溶质的固溶体 Cu-Ni-Si 系铜合金分别采用不同的团簇加连接原子模型设计合金成分. 溶质含量大于 5% 的浓溶质 Cu-Ni-Si 系铜合金, 采用单团簇模型 $[\text{M-Cu}_{12}]\text{Cu}_{1-6}$ (M 代表合金化元素) 设计成分^[24]; 溶质含量小于 5% 的稀溶质合金, 采用双团簇模型设计成分^[26], 此时, 团簇式由两种稳定局域结构单元构成, 分别为含溶质的结构单元 $[\text{M-Cu}_{12}]\text{Cu}_3$ 和不含溶质的纯 Cu 基体的结构单元 $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_3$, 成分通式为 $\{[\text{M-Cu}_{12}]\text{Cu}_3\}_A + \{[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_3\}_B$ (A, B 分别是稳定结构单元的原子个数), A/B 分别以 4/1, 2/1, 1/1, 2/3 等几个简单比例均匀混合^[2]. 本文选取五个成分点, 对应基体 Cu 含量分别为 93.75%, 95%, 95.83%, 96.7% 和 97.5%, 对每一成分点, Ni/Si 原子比分别按 2(对应相为 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$)、2.5($\gamma\text{-Ni}_5\text{Si}_2$) 和 3($\beta\text{-Ni}_3\text{Si}$) 的析出相设计合金成分, 当加入第四组元合金化元素 Fe 时, Fe 与 Si 呈较大的负混合焓, 是形成硅化物的类 Ni 元素^[2], 替

代 Ni-Si 团簇中的 Ni 原子. 对应上述五个成分点的 Cu-Ni-Si 合金的团簇加连接原子模型分别为: 单团簇模型 $[(\text{NiFe})_{2/2.5/3}\text{Si})\text{-Cu}_{12}]\text{Cu}_3$ 、双团簇模型 $\{[(\text{Ni}_{2/2.5/3}\text{Si})\text{-Cu}_{12}]\text{Cu}_3\}_4 + \{[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_3\}$, $\{[(\text{Ni}_{2/2.5/3}\text{Si})\text{-Cu}_{12}]\text{Cu}_3\}_2 + \{[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_3\}$, $\{[(\text{Ni}_{2/2.5/3}\text{Si})\text{-Cu}_{12}]\text{Cu}_3\} + \{[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_3\}$ 和 $\{[(\text{Ni}_{2/2.5/3}\text{Si})\text{Cu}_{12}]\text{Cu}_3\}_2 + \{[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_3\}_3$. 合金成分的团簇加连接原子模型确定后, 接下来确定 Ni-Si 相团簇式. 因为每种相团簇的构型不止一种, 构成团簇的总原子数也不尽相同, 团簇的总原子数直接决定合金成分, 所以要进行选择确定. 合金中 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, $\gamma\text{-Ni}_5\text{Si}_2$ 和 $\beta\text{-Ni}_3\text{Si}$ 相团簇的选取详见下面的内容.

2.1 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 相团簇的选取

Ni_2Si 相结构有三种结构类型 [27], 即正交 (orthorhombic primitive) 结构和两种六方 (hexagonal primitive) 结构. 研究已经证明 Cu-Ni-Si 系合金最终的强化相是正交结构的 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ [10,12]. 在确定团簇时, 本质上要体现结构密堆性, 选取单位体积内原子数最多的团簇, 即团簇截断壳层处的径向原子密度最大, 对应选取的团簇最密堆 [28]. 从能量角度而言, 原子密排堆垛降低了系统的热力学自由体积, 从而也降低了系统能量, 这样就使得系统具有稳定的结构. 从动力学角度而言, 有效密排堆垛的原子结构能够使合金熔体具有较高的黏度, 增加了原子

表 1 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 相中以 3 种占位原子为心的径向原子分布
Table 1. Radial atomic distributions around 3 different sites in the $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ phase.

心部原子	壳层原子数目	壳层原子种类	壳层原子与心部原子的距离 r/nm	径向原子密度 ρ/nm^{-3}	团簇	团簇构型
Ni ¹	1	Si ¹	0.20823	52.909	Ni ₉ Si ₄	图2(a)
	2	Si ¹	0.22614	82.615		
	1	Si ¹	0.23232	95.245		
	2	Ni ²	0.25359	102.526		
	1	Ni ²	0.26231	105.871		
	1	Ni ²	0.26268	118.602		
	2	Ni ¹	0.27021	133.174		
	2	Ni ²	0.27132	155.464		
	1	Si ¹	0.29611	128.795		
	2	Si ¹	0.24629	47.964		
Ni ²	2	Si ¹	0.24872	77.619	Ni ₉ Si ₅	图2(b)
	1	Si ¹	0.24972	92.092		
	2	Ni ¹	0.25359	117.172		
	2	Ni ²	0.25818	138.792		
	1	Ni ¹	0.26231	145.573		
	1	Ni ¹	0.26268	158.136		
	2	Ni ¹	0.27132	167.423		
	1	Si ¹	0.32162	107.695		
	2	Ni ²	0.34426	93.668		
	1	Ni ¹	0.20823	52.909		
Si ¹	2	Ni ¹	0.22614	82.615	SiNi ₉	图2(c)
	1	Ni ¹	0.23232	95.245		
	2	Ni ²	0.24629	111.915		
	2	Ni ²	0.24872	139.715		
	1	Ni ²	0.24972	153.381		
	1	Ni ¹	0.29611	101.196		
	2	Si ¹	0.31484	99.496		
	1	Ni ²	0.32162	100.515		
	2	Si ¹	0.34056	96.754		

重排的难度,从而降低了与之相竞争的晶体相的形核与长大. 在本课题组前期工作中,曾经提出利用 Miracle 的密堆性^[29]和课题组提出的密堆率^[30]来解决这个问题,即计算每一壳层所包含的团簇内,原子半径相切条件下的密堆度. 该方法比较精确,可以从密堆率角度精确给出团簇的定义方式,但是由于原子半径不是固定值,且其使用比较麻烦,需要提出更加易行的定义团簇方式,便于分析各种合金的团簇. 针对这个难题,课题组提出利用原子密度径向分布函数,即不同壳层所包含原子数密度,来方便而精确地定义密堆团簇. 径向原子密度的分布呈振荡趋势,选取具有高径向原子密度壳层以前的原子所组成的多面体为第一近邻密堆团簇,说明团簇是具有最高结构密度的局域结构. 这种方法所

选取的团簇在各自的局域范围内均呈现最高的相对原子密度,即团簇的原子密度都大于合金相的平均原子密度. 所以在团簇特征明显的团簇合金相中,团簇部分相对于平均结构呈现出了明显的结构差异,尤其是密度涨落,团簇应显示最高的密度,从而使团簇特征得以最大程度地显现^[28].

表 1 列出了 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 相中,以 3 种不同的占位原子为心的壳层原子数目、壳层原子种类、壳层原子与心部原子距离、径向原子密度及对应团簇,图 2 为三种 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 团簇的构型. 径向原子密度分布如图 3,团簇选在径向原子密度最大处. 最终选定 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 团簇为以 Ni^2 为心部原子的 Ni_9Si_5 , 对应团簇加连接原子模型为 $[\text{Ni-Ni}_8\text{Si}_5]\text{Ni}$.

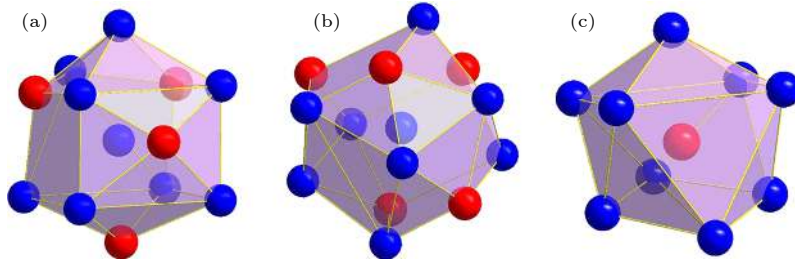


图 2 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 团簇的三种构型

Fig. 2. Three configurations of $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ cluster.

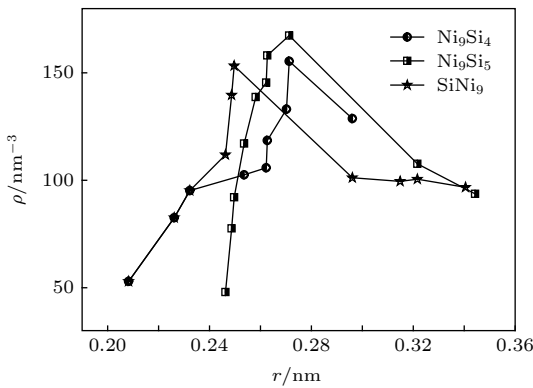


图 3 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 相中分别以 Ni^1 , Ni^2 , Si^1 为心部原子的团簇径向原子密度

Fig. 3. Radial atomic density around 3 different sites Ni^1 , Ni^2 and Si^1 in the $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ phase.

2.2 $\gamma\text{-Ni}_5\text{Si}_2$ 相团簇的选取

表 2 列出了 $\gamma\text{-Ni}_5\text{Si}_2$ 相以 13 种不同的原子占位为心^[27]的径向原子分布值及其对应团簇,图 4 为 $\gamma\text{-Ni}_5\text{Si}_2$ 相团簇的十三种构型,每种构型的径向原子密度分布显示在图 5,团簇选在径向原子密度最大处,即最密堆的 $\gamma\text{-Ni}_5\text{Si}_2$ 团簇为以 Si^4 为心

的 SiNi_{10} , 团簇式为 $[\text{Si-Ni}_{10}]\text{Si}_3$.

2.3 $\beta\text{-Ni}_3\text{Si}$ 相团簇的选取

$\beta\text{-Ni}_3\text{Si}$ 相分别以 2 种不同的原子占位^[27]为心的径向原子分布值及其对应团簇列于表 3 中,图 6 为 $\beta\text{-Ni}_3\text{Si}$ 团簇的两种构型. 通过表 3 可以看出,两种构型的径向原子密度相同,不能据此选出团簇. 此时,需依据混合焓 ΔH 的影响确定团簇,因 $\Delta H_{\text{Si-Si}} = 0 \text{ KJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Si-Ni}} = -40 \text{ KJ/mol}$ ^[25], Ni 和 Si 更易结合,选表 3 中以 Si^1 为心的团簇 SiNi_{12} , 这种构型的团簇最稳定. 所以 $\beta\text{-Ni}_3\text{Si}$ 相最终的团簇式为 $[\text{Si-Ni}_{12}]\text{Si}_3$.

3 实验方法

熔炼合金所用原料 Cu, Ni, Si 和 Fe 的纯度均在 99.99%(质量分数)以上,在真空度达 $6 \times 10^{-3} \text{ MPa}$ 的真空电弧炉中氩气保护氛围下,熔炼四遍,重量损失不超过 0.1%,每个样品熔炼成 12 g 左右的组

表 2 γ -Ni₅Si₂ 相中以 13 种占位原子为心的径向原子分布
Table 2. Radial atomic distributions around 13 different sites in the γ -Ni₅Si₂ phase.

心部原子	壳层原子数目	壳层原子种类	壳层原子与心部原子的距离 r/nm	径向原子密度 ρ/nm^{-3}	团簇	团簇构型			
Ni ¹	3	Si ⁵	0.23282	113.557	Ni ₇ Si ₅	图4(a)			
	6	Ni ⁸	0.25853	138.229					
	2	Si ¹	0.26156	160.177					
	6	Ni ⁷	0.32954	120.138					
	6	Ni ⁴	0.39376	93.896					
	6	Ni ⁶	0.42716	91.935					
	3	Si ⁵	0.43428	96.236					
	6	Ni ⁸	0.45646	97.946					
	6	Si ²	0.47401	100.921					
	2	Ni ²	0.49734	91.258					
	1	Ni ²	0.23332	37.61					
	1	Si ¹	0.23578	54.668					
	3	Si ⁴	0.2421	100.995					
Ni ²	3	Ni ⁶	0.24757	141.671	Ni ₈ Si ₄	图4(b)			
	3	Ni ⁵	0.25331	176.342					
	3	Ni ⁵	0.34555	86.834					
	3	Ni ⁷	0.34582	103.957					
	3	Ni ³	0.38621	87.072					
	3	Si ³	0.4174	78.829					
	3	Ni ⁶	0.41824	88.149					
	3	Ni ⁵	0.42043	96.421					
	3	Ni ³	0.43617	94.99					
	3	Si ⁴	0.24409	65.696					
	1	Si ²	0.24965	76.755					
	3	Ni ⁵	0.25453	115.879					
	3	Ni ⁶	0.26112	147.572					
Ni ³	3	Ni ⁵	0.26706	175.563	Ni ₁₀ Si ₄	图4(c)			
	1	Si ³	0.36558	73.329					
	3	Ni ⁷	0.37339	82.588					
	3	Ni ²	0.38621	87.072					
	3	Ni ⁶	0.41335	81.169					
	3	Ni ⁵	0.42222	85.68					
	3	Si ⁵	0.23225	76.265					
	1	Si ³	0.25456	72.399					
	3	Ni ⁸	0.25532	114.807					
	3	Ni ⁷	0.25574	157.083					
	Ni ⁴	3	Ni ⁸	0.27402			162.522	Ni ₁₀ Si ₄	图4(d)
		1	Si ²	0.35821			77.949		
		3	Ni ⁶	0.37974			78.514		
3		Ni ¹	0.39376	82.159					
3		Ni ⁷	0.39797	90.948					
3		Ni ⁸	0.41739	88.689					

表 2 (续) γ -Ni₃Si₂ 相中以 13 种占位原子为心的径向原子分布
Table 2 (continued). Radial atomic distributions around 13 different sites in the γ -Ni₃Si₂ phase.

心部原子	壳层原子数目	壳层原子种类	壳层原子与心部原子的距离 r/nm	径向原子密度 ρ/nm^{-3}	团簇	团簇构型
Ni ⁵	1	Si ⁴	0.23142	38.544	Ni ₈ Si ₃	图4(e)
	1	Si ³	0.23246	57.044		
	1	Si ⁴	0.24177	67.606		
	1	Ni ⁶	0.25071	75.786		
	1	Ni ⁶	0.25316	88.328		
	1	Ni ²	0.25331	102.866		
	1	Ni ⁵	0.25375	116.951		
	1	Ni ³	0.26706	137.942		
	1	Ni ⁶	0.28031	130.136		
	2	Ni ⁵	0.29349	132.276		
	1	Si ²	0.22997	39.278		
	1	Si ¹	0.23889	52.56		
	1	Si ⁴	0.2445	65.366		
Ni ⁶	1	Ni ²	0.24757	78.706	Ni ₉ Si ₄	图4(f)
	1	Si ³	0.24916	92.651		
	1	Ni ⁵	0.25071	103.499		
	1	Ni ⁵	0.25316	117.77		
	1	Ni ⁸	0.25429	130.733		
	1	Ni ⁷	0.25495	144.134		
	1	Ni ⁷	0.26059	148.474		
	1	Ni ³	0.26112	160.988		
	1	Ni ⁷	0.26728	162.621		
	1	Si ³	0.22567	41.566		
	1	Si ¹	0.22958	59.218		
	1	Si ⁵	0.23849	70.434		
	1	Si ²	0.24038	85.982		
Ni ⁷	1	Ni ⁸	0.24588	96.408	Ni ₉ Si ₄	图4(g)
	1	Ni ⁸	0.25044	106.443		
	1	Ni ⁶	0.25495	115.307		
	1	Ni ⁴	0.25574	128.522		
	1	Ni ⁵	0.26021	135.569		
	1	Ni ⁶	0.26059	148.474		
	1	Ni ⁶	0.26728	150.111		
	1	Ni ⁸	0.27224	153.893		
	1	Si ⁵	0.23059	38.962		
	1	Si ⁵	0.24054	51.486		
	1	Ni ⁸	0.2457	64.413		
	1	Ni ⁷	0.24588	80.34		
	Ni ⁸	1	Si ²	0.24656		
1		Ni ⁷	0.25044	106.443		
1		Ni ⁶	0.25429	116.207		
1		Ni ⁴	0.25531	129.173		
1		Ni ¹	0.25853	138.229		

表 2 (续) γ -Ni₃Si₂ 相中以 13 种占位原子为心的径向原子分布
 Table 2 (continued). Radial atomic distributions around 13 different sites in the γ -Ni₃Si₂ phase.

心部原子	壳层原子数目	壳层原子种类	壳层原子与心部原子的距离 r/nm	径向原子密度 ρ/nm^{-3}	团簇	团簇构型			
Ni ⁸	1	Si ¹	0.27197	130.605	Ni ₉ Si ₄	图4(h)			
	1	Ni ⁷	0.27224	142.055					
	1	Ni ⁴	0.27402	150.913					
	3	Ni ⁷	0.22958	78.957					
	1	Ni ²	0.23578	91.113					
	3	Ni ⁶	0.23889	140.161					
	1	Ni ¹	0.26156	120.132					
Si ¹	3	Ni ⁸	0.27197	142.479	SiNi ₁₁	图4(i)			
	3	Ni ⁵	0.34489	87.334					
	3	Si ⁵	0.35017	100.131					
	3	Si ²	0.38543	87.602					
	3	Si ³	0.39237	94.898					
	3	Si ⁴	0.41136	92.647					
	3	Ni ⁶	0.22997	78.556					
	3	Ni ⁷	0.24038	120.375					
	3	Ni ⁸	0.24656	159.354					
	1	Ni ³	0.24965	168.861					
	3	Ni ⁵	0.33462	89.249					
	3	Si ⁵	0.35153	93.475					
	1	Ni ⁴	0.35821	93.539					
Si ²	3	Si ¹	0.38543	87.602	SiNi ₁₀	图4(j)			
	3	Si ³	0.38982	96.772					
	3	Si ⁴	0.40727	95.466					
	3	Ni ⁷	0.22567	83.132					
	3	Ni ⁵	0.23246	133.102					
	3	Ni ⁶	0.24916	154.418					
	1	Ni ⁴	0.25456	159.277					
	3	Ni ⁸	0.33473	89.161					
	3	Si ⁴	0.35895	87.797					
	1	Ni ³	0.36558	87.995					
	3	Si ²	0.38982	84.676					
	3	Si ¹	0.39237	94.898					
	3	Si ⁵	0.40056	100.344					
Si ³	2	Ni ⁵	0.23142	57.816	SiNi ₁₀	图4(k)			
	2	Ni ⁵	0.24177	84.507					
	2	Ni ²	0.2421	117.827					
	2	Ni ³	0.24409	147.817					
	2	Ni ⁶	0.2445	179.758					
	2	Ni ⁵	0.29512	120.803					
	2	Si ³	0.35895	77.468					
	2	Si ⁴	0.36743	81.857					
	4	Si ⁴	0.39431	81.816					
	2	Si ²	0.40727	81.323					
	Si ⁴	2	Si ¹	0.38543			87.602	SiNi ₁₀	图4(l)
		3	Si ³	0.38982			96.772		
		3	Si ⁴	0.40727			95.466		
3		Ni ⁷	0.22567	83.132					
3		Ni ⁵	0.23246	133.102					
3		Ni ⁶	0.24916	154.418					
1		Ni ⁴	0.25456	159.277					

表 2 (续) γ -Ni₅Si₂ 相中以 13 种占位原子为心的径向原子分布
Table 2 (continued). Radial atomic distributions around 13 different sites in the γ -Ni₅Si₂ phase.

心部原子	壳层原子数目	壳层原子种类	壳层原子与心部原子的距离 r/nm	径向原子密度 ρ/nm^{-3}	团簇	团簇构型
Si ⁵	2	Ni ⁸	0.23059	58.364		
	2	Ni ⁴	0.23225	95.331		
	1	Ni ¹	0.23282	113.559		
	2	Ni ⁷	0.23849	140.868		
	2	Ni ⁸	0.24054	171.621	SiNi ₉	图4(m)
	2	Ni ⁸	0.28808	119.887		
	2	Si ¹	0.35017	77.879		
	2	Si ²	0.35153	76.979		
	4	Si ⁵	0.37643	80.603		
	2	Si ³	0.40056	74.329		

扣锭. 在真空度为 2.3×10^{-3} MPa 的真空退火炉中, 温度达 950 °C 时, 合金锭固溶 1 h 后水淬, 然后在 450 °C 温度下时效 4 h 水淬. 用 D60K-type 电导率测量仪测量电导率, 每个合金测量三次取平均值作为最后的测量结果; 在 HV-1000 硬度测量仪上测维氏硬度, 测量十次取平均值为合金的硬度值; 用 Bruker D8 Forcus 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析相成分; 用 Zeiss Supra 55 扫描电镜 (SEM, 样品需经 30 % HNO₃ + 40 % CH₃COOH + 30 % H₂O 体积分数的混合液腐蚀) 和 Tecnai G2 20 型透射电子显微镜 (TEM, 样品需用 25 % HNO₃ + 75 % CH₃OH 体积分数的混合液在 -40 °C 进行双喷电解抛光) 表征样品的微观结构.

4 实验结果与讨论

设计的 Ni/Si 原子比变化的 Cu-Ni-Si 系列合金的维氏硬度和电导率见表 4.

4.1 微观结构

Cu 含量为 93.75%, 95%, 95.83%, 96.7%, 97.5% 的五个成分点, 分别按析出相 δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂ 和 β -Ni₃Si 设计的样品 XRD 结果如图 7 (a)—图 7(c) 所示. 谱图中主峰基本为单一基体相 fcc 固溶体结构, 峰位存在小角度向右偏移, 基体 Cu 中残留未完全析出的溶质. 同时, 析出相少、尺度小且弥散, 基体 Cu 主峰峰强且高, 每个 XRD 谱图均可观察到 δ -Ni₂Si 析出相, 图 7(b) 中观察到少量的 γ -Ni₅Si₂. 无论按照哪种析出相设计合金成分, 合金性能最优时均有强化相 δ -Ni₂Si 析出, 而 γ -Ni₅Si₂

和 β -Ni₃Si 则是 Cu-Ni-Si 合金相转变过程中的中间亚稳相, 如果合金热处理时间足够长, 亚稳相最终都会转变成稳定相 δ -Ni₂Si.

图 8 是 Cu 含量为 93.75% 和 96.7% 两个成分点处 Ni/Si = 2, 2.5 和 3 时的微观形貌, 图中清晰可见黑色箭头指示的析出相. 图 8(a)—图 8(c) 对应 Cu 含量为 93.75% 时析出相分别按 δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂ 和 β -Ni₃Si 设计的样品的微观形貌, 图 8(d)—图 8(f) 分别对应 Cu 含量为 96.7% 时析出相分别为 δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂ 和 β -Ni₃Si 的样品的微观形貌. 图 8(a) 中的析出相细小、弥散、均匀又多, 图 8(b) 中的析出相明显没有图 8(a) 中的多、均匀和弥散, 图 8(c) 中的析出相虽比图 8(b) 中的多, 但不如图 8(a) 中的析出相弥散、均匀, 且图 8(b) 和图 8(c) 中都明显可见大尺度析出相, 这对合金综合性能的提升是不利的. 图 8(d)—图 8(f) 的析出相形貌相比较而言, 图 8(e) 中的析出相细小、弥散、均匀且多, 而图 8(d) 和图 8(f) 中, 明显都有大尺度的析出相. 所以, 图 8(a)(Ni/Si = 2) 和图 8(e)(Ni/Si = 2.5) 对应 C_{Cu} 为 93.75% 和 96.7% 两个成分点的样品综合性能 (导电性和维氏硬度) 是最好的. 这与 Hu 等 [31,32] 的研究结果一致, 即析出相细小、弥散、均匀而又多时, 合金的综合性能匹配是最好的. Cu-Ni-Si 系合金的强化相有长条形和圆盘状 [10], 通过图 8 的形貌, 结合合金的性能对比得知, 圆盘状的析出相更利于提升合金的综合性能.

图 9 是 Cu_{96.7}Ni_{2.36}Si_{0.94} 样品在透射电镜下观测到的明场像和选区衍射图, 可以清晰的看到纳米量级的强化析出相, 通过标定进一步得知, 除了基体 Cu 和 δ -Ni₂Si 析出相, 还存在 γ -Ni₅Si₂ 相. 对应

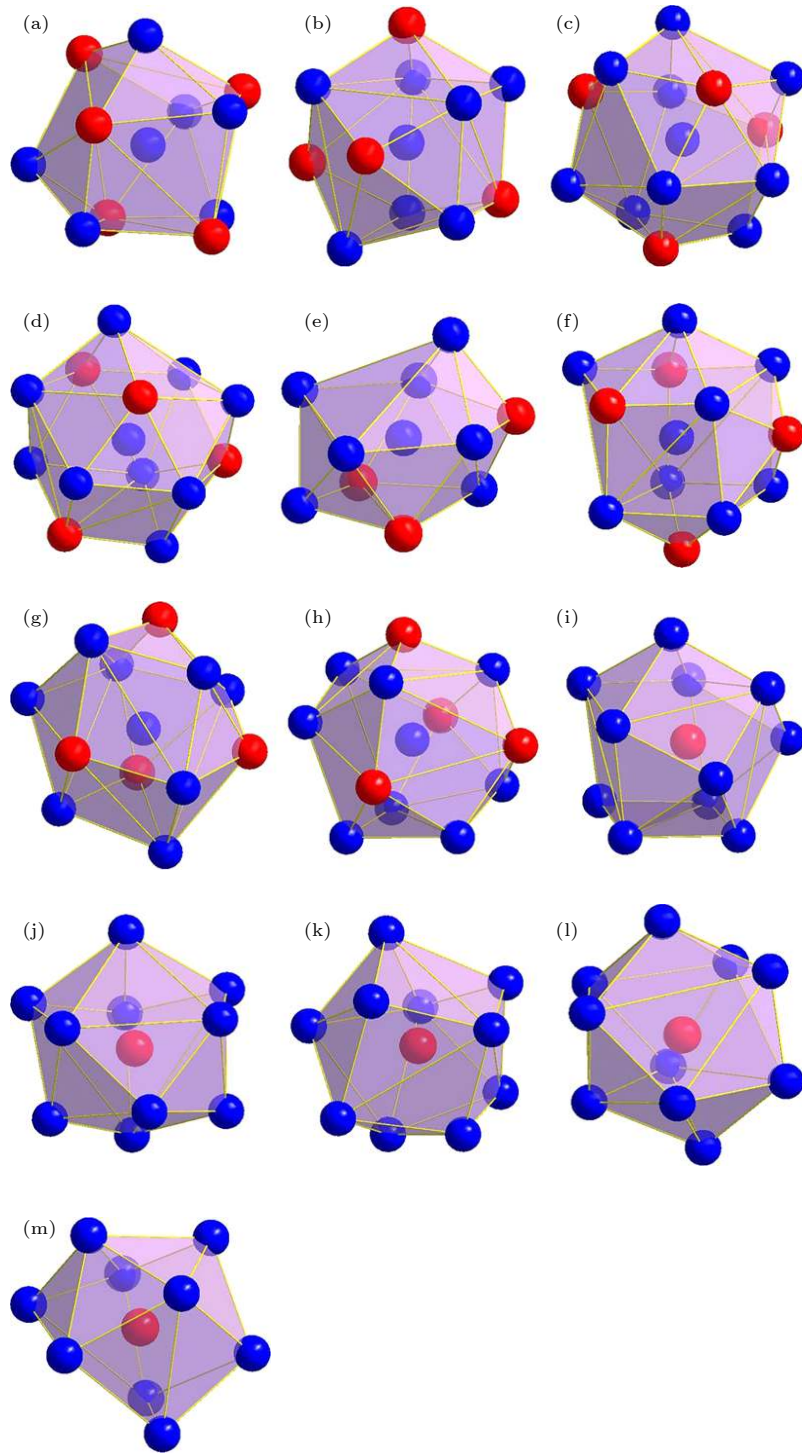


图 4 γ -Ni₅Si₂ 团簇的十三种构型

Fig. 4. Thirteen configurations of γ -Ni₅Si₂ cluster.

的位向关系为 $[332]_{\text{Cu}} // [612]_{\delta} // [7109]_{\gamma}$. 之前研究的合金 $\text{Cu}_{93.75}\text{Ni}_{3.75}\text{Si}_{2.08}\text{Fe}_{0.42}$ 在透射电镜下的微观结果^[9], 发现样品中的析出相有 δ -Ni₂Si 和 β -Ni₃Si.

4.2 导电性和维氏硬度

图 10(a) 显示导电性和维氏硬度随 C_{Cu} 的变

化情况. 在研究中发现, Cu-Ni-Si 系铜合金中, 为了获得最佳综合性能, 起主导作用的因素是导电性, 同时兼顾合金的强度 (或硬度). 从图 10(a) 明显看出, 当 $C_{\text{Cu}} \leq 95.63\%$ 时, 合金导电性能最优时 Ni/Si = 2, 在 $90\% < C_{\text{Cu}} \leq 95.63\%$ 这一成分区间, 设计 Cu-Ni-Si 系合金成分时, 析出相应按 δ -

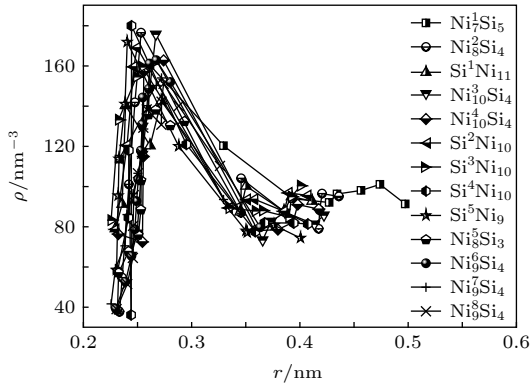


图 5 γ -Ni₅Si₂ 晶体相中分别以 Ni¹, Ni², Si¹, Ni³, Ni⁴, Si², Si³, Si⁴, Si⁵, Ni⁵, Ni⁶, Ni⁷, Ni⁸ 为心的团簇径向原子分布
Fig. 5. Radial atomic density around 13 different sites Ni¹, Ni², Si¹, Ni³, Ni⁴, Si², Si³, Si⁴, Si⁵, Ni⁵, Ni⁶, Ni⁷, Ni⁸ and Ni⁸ in the γ -Ni₅Si₂ phase.

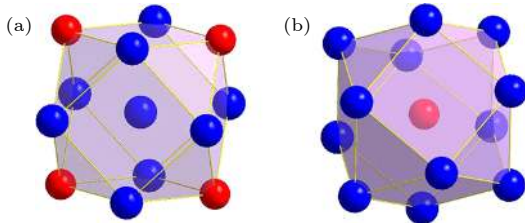


图 6 β -Ni₃Si 团簇的两种构型
Fig. 6. Two configurations of β -Ni₃Si cluster.

Ni₂Si 设计; 当 95.63% < C_{Cu} ≤ 97.5% 时, 合金导电性能最佳时 Ni/Si = 2.5, 所以在这一成分区间, 设计 Cu-Ni-Si 系合金成分时, 析出相应按 γ -Ni₅Si₂ 设计.

Ni/Si 分别等于 2, 2.5 和 3 时, 合金导电性和维氏硬度在多元相图中随 Cu, Ni 和 Si 的原子分数变化情况如图 10 (b) 和图 10 (c) 所示. 当 C_{Cu} 到达 97.5% 之后, 合金的导电性和维氏硬度不再随着 Ni/Si 值的变化而有明显的差别, 甚至趋于重合, 最终交汇于一点 (C_{Cu} 为 100%), 这一结果表明, 当 C_{Cu} > 97.5% 后, Ni/Si 值的变化对合金的导电性和维氏硬度的影响不大, 甚至可忽略, 可按 Ni/Si = 2, 2.5, 3 中任一值设计合金成分.

表 3 β -Ni₃Si 相中以不同原子为心的径向原子分布
Table 3. Radial atomic distributions around 2 different sites in the β -Ni₃Si phase.

心部原子	壳层原子数	壳层原子种类	壳层原子与心部原子的距离 r/nm	径向原子密度 ρ/nm^{-3}	团簇	团簇构型
Ni ¹	4	Si ¹	0.24791	203.795	Ni ₉ Si ₄	图6(a)
Si ¹	12	Ni ¹	0.24791	203.795	SiNi ₁₂	图6(b)

表 4 Cu-Ni-Si-M (M = Fe or null) 系列合金的 Ni/Si(原子比)、团簇成分式、成分(原子分数)、维氏硬度 (kgf/mm²) 和导电率 (%IACS)

Table 4. Ni/Si(at.%), Cluster formula, Composition(at.%), Vickers Hardness (kgf/mm²) and Electrical conductivity (%IACS) of Cu-Ni-Si-M (M = Fe or null) alloys.

Ni/Si (at.%)	cluster formulas	composition wt.% /at.%	Vickers Hardness kgf·mm ⁻²	Electrical Conductivity /%IACS
2	[(Fe _{1/15} Ni _{9/15} Si _{5/15} Cu ₁₂)Cu ₃	95.18Cu3.52Ni0.93Si0.37Fe (Cu _{93.75} Ni _{3.75} Si _{2.08} Fe _{0.42})	258	35
	([(Ni _{10/15} Si _{5/15})Cu ₁₂]Cu ₃) ₄ +([CuCu ₁₂]Cu ₃)	96.14Cu3.11Ni0.75Si (Cu ₉₅ Ni _{3.33} Si _{1.67})	161	51
	([(Ni _{10/15} Si _{5/15})Cu ₁₂]Cu ₃) ₂ +([CuCu ₁₂]Cu ₃)	96.79Cu2.59Ni0.62Si (Cu _{95.83} Ni _{2.78} Si _{1.39})	189	35
	{[(Ni _{10/15} Si _{5/15}) _{1.0602} Cu ₁₂]Cu ₃ } _{0.996} +{[CuCu ₁₂]Cu ₃ }	97.4Cu2.1Ni0.5Si (Cu _{96.7} Ni _{2.2} Si _{1.1})	191	40
2.5	([(Ni _{10/15} Si _{5/15})Cu ₁₂]Cu ₃) ₂ +([CuCu ₁₂]Cu ₃) ₃	98.08Cu1.55Ni0.37Si (Cu _{97.5} Ni _{1.67} Si _{0.83})	172	48
	[(Fe _{1/14} Ni _{9/14} Si _{4/14})Cu ₁₂]Cu ₃	95.04Cu3.75Ni0.8Si0.41Fe (Cu _{93.75} Ni _{4.01} Si _{1.79} Fe _{0.45})	262	32.5
	([(Ni _{10/14} Si _{4/14})Cu ₁₂]Cu ₃) ₄ +([CuCu ₁₂]Cu ₃)	96.03Cu3.33Ni0.64Si (Cu ₉₅ Ni _{3.57} Si _{1.43})	201	41
	([(Ni _{10/14} Si _{4/14})Cu ₁₂]Cu ₃) ₂ +([CuCu ₁₂]Cu ₃)	96.69Cu2.78Ni0.53Si (Cu _{95.83} Ni _{2.98} Si _{1.19})	201	38
3	{([(Ni _{10/14} Si _{4/14}) _{1.0602} Cu ₁₂]Cu ₃) _{0.996} +([CuCu ₁₂]Cu ₃)	97.39Cu2.2Ni0.41Si (Cu _{96.7} Ni _{2.36} Si _{0.94})	168	41
	[(Ni _{10/14} Si _{4/14})Cu ₁₂]Cu ₃) ₂ +([CuCu ₁₂]Cu ₃) ₃	98.02Cu1.66Ni0.32Si (Cu _{97.5} Ni _{1.79} Si _{0.71})	176	48
	([(Fe _{1/16} Ni _{11/16} Si _{4/16})Cu ₁₂]Cu ₃)	94.93Cu4.02Ni0.7Si0.35Fe (Cu _{93.75} Ni _{4.3} Si _{1.56} Fe _{0.39})	241	30
	([(Ni _{12/16} Si _{4/16})Cu ₁₂]Cu ₃) ₄ +([CuCu ₁₂]Cu ₃)	95.94Cu3.5Ni0.56Si (Cu ₉₅ Ni _{3.75} Si _{1.25})	225	33
3	([(Ni _{12/16} Si _{4/16})Cu ₁₂]Cu ₃) ₂ +([CuCu ₁₂]Cu ₃)	96.63Cu2.91Ni0.46Si (Cu _{95.83} Ni _{3.13} Si _{1.04})	191	36
	{([(Ni _{12/16} Si _{4/16}) _{1.0602} Cu ₁₂]Cu ₃) _{0.996} +([CuCu ₁₂]Cu ₃)	97.33Cu2.31Ni0.36Si (Cu _{96.7} Ni _{2.47} Si _{0.83})	160	39
	([(Ni _{12/16} Si _{4/16})Cu ₁₂]Cu ₃) ₂ +([CuCu ₁₂]Cu ₃) ₃	97.98Cu1.74Ni0.28Si (Cu _{97.5} Ni _{1.87} Si _{0.63})	171	47

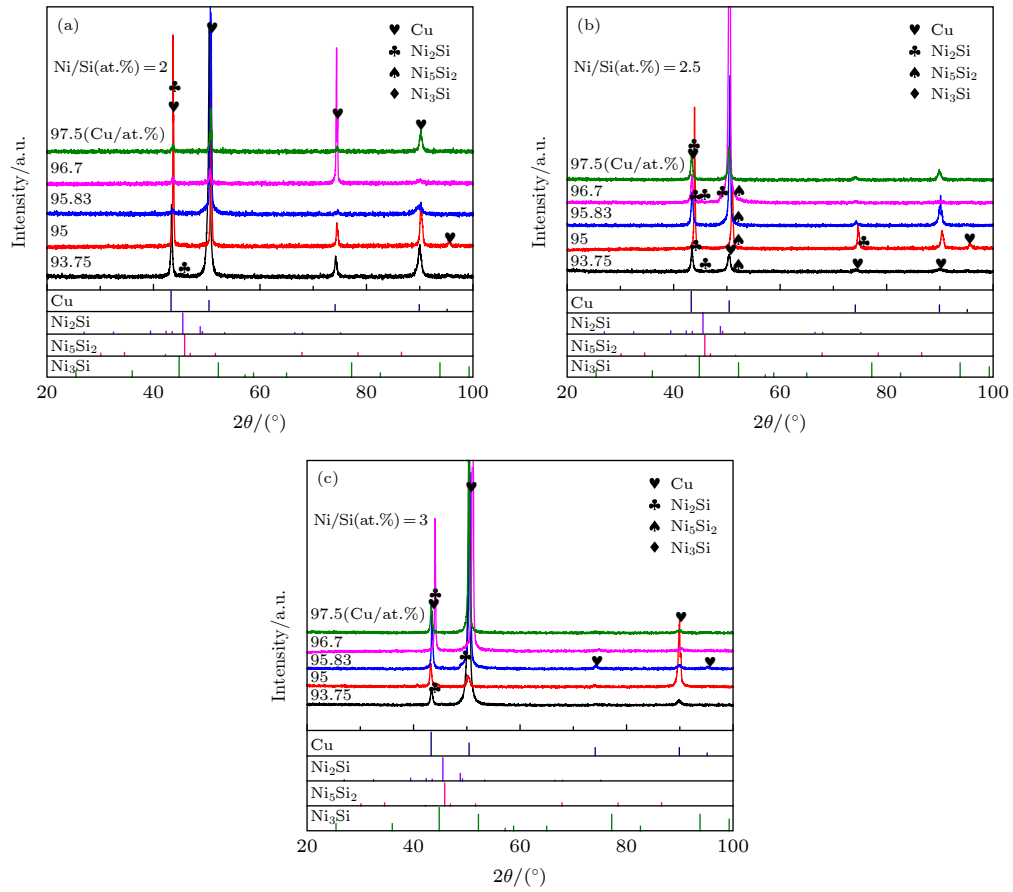


图 7 Ni/Si(at.%) 分别为 (a) 2, (b) 2.5 和 (c) 3 在 C_{Cu} 分别为 93.75%, 95%, 95.83%, 96.7% 和 97.5% 每一成分点处的合金 XRD 谱图
 Fig. 7. XRD patterns of the alloys when C_{Cu} is 93.75%, 95%, 95.83%, 96.7% and 97.5%, and the Ni/Si (at.%) is (a) 2, (b) 2.5 and (c) 3 in each composition point, respectively.

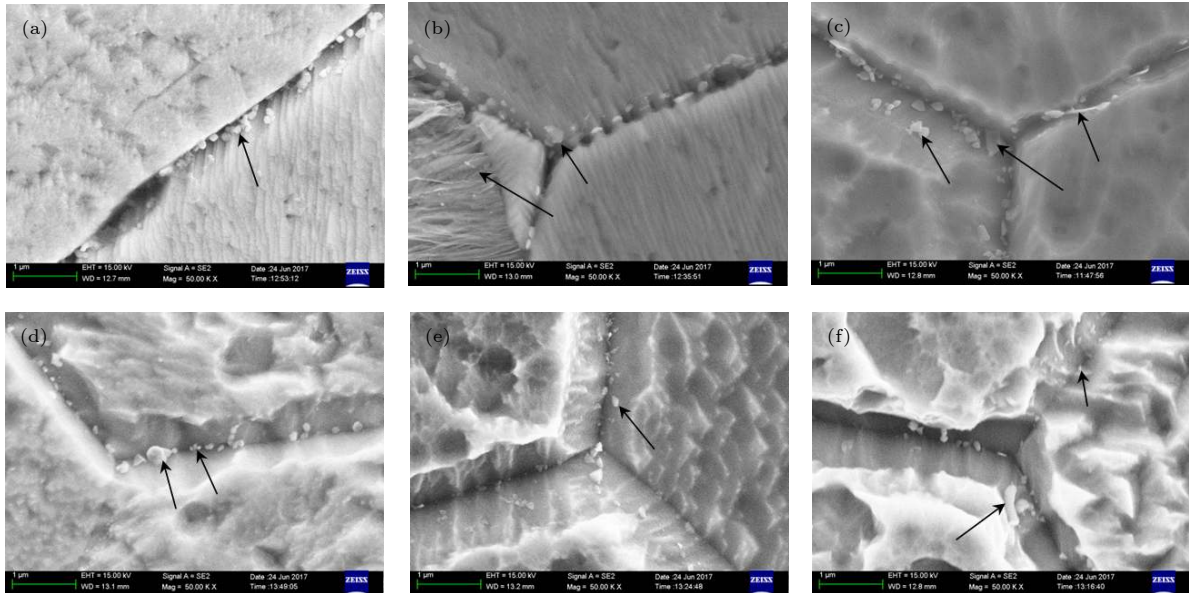


图 8 合金的微观形貌。 C_{Cu} 为 93.75% 时 Ni/Si 分别为 (a) 2, (b) 2.5 和 (c) 3 及 C_{Cu} 为 96.7% 时 Ni/Si 分别为 (d) 2, (e) 2.5 或 (f) 3
 Fig. 8. The microstructure of the alloys. The Ni/Si is (a) 2, (b) 2.5 and (c) 3 when C_{Cu} is 93.75% and Ni/Si is (a) 2, (b) 2.5 and (c) 3 when C_{Cu} is 96.7%, respectively.

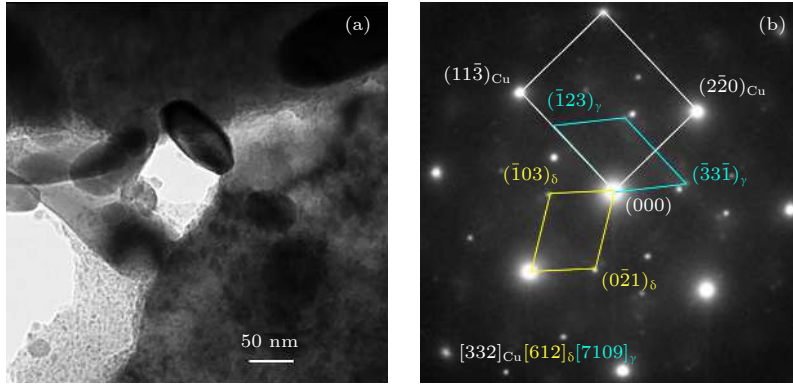


图 9 $\text{Cu}_{96.7}\text{Ni}_{2.36}\text{Si}_{0.94}$ 样品的 (a) 明场像和 (b) 选区衍射图***图 (b)(123) 中, 2 上面也有横杠***
 Fig. 9. (a) Bright-field micrographs and (b) selected area diffraction patterns of the $\text{Cu}_{96.7}\text{Ni}_{2.36}\text{Si}_{0.94}$ sample.

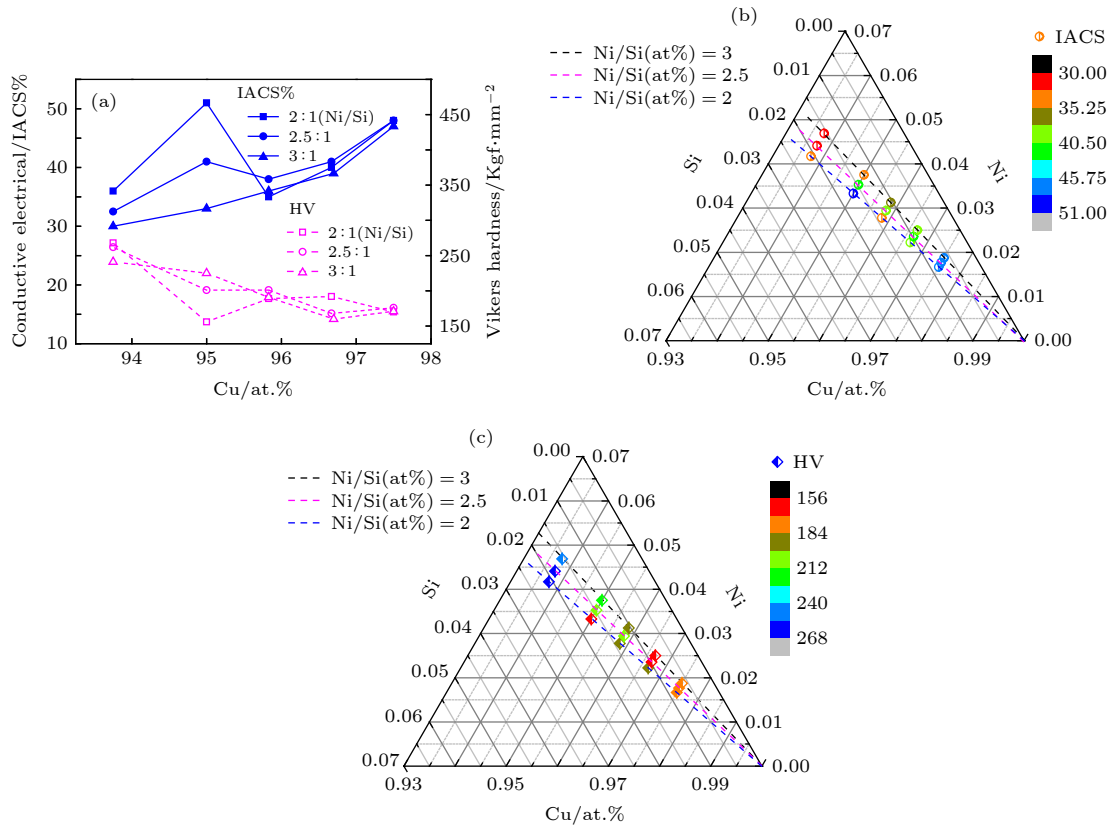


图 10 (a) Ni/Si 分别为 2, 2.5, 3 时, 维氏硬度和导电性随 C_{Cu} 的变化; 三元相图中 (b) 导电性和 (c) 维氏硬度随 Cu, Ni 和 Si 元素的原子分数的变化***图 (a) 和 (b) 中均应为 %IACS***

Fig. 10. (a) Ni/Si is 2, 2.5 and 3 respectively, the variation of vickers hardness and electrical conductivity as increase C_{Cu} ; the variation of (b) electrical conductivity and (c) vickers hardness as atomic percent of Cu, Ni and Si in ternary phase diagram.

设计 Cu-Ni-Si 合金成分时, 如果合金的强度或硬度成为主因, 那么, 由图 10(a) 可知, 当 $90\% < C_{\text{Cu}} \leq 93.93\%$ 时, 析出相按 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 设计; 当 $93.93\% < C_{\text{Cu}} \leq 94.34\%$ 时, 析出相按 $\gamma\text{-Ni}_5\text{Si}_2$ 设计; 当 $94.34\% < C_{\text{Cu}} \leq 95.63\%$ 时, 析出相按 $\beta\text{-Ni}_3\text{Si}$ 设计; $95.63\% < C_{\text{Cu}} \leq 96.12\%$ 时, 析出相按 $\gamma\text{-Ni}_5\text{Si}_2$ 设计; $C_{\text{Cu}} > 96.12\%$ 析出相可以按

$\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, $\gamma\text{-Ni}_5\text{Si}_2$ 或 $\beta\text{-Ni}_3\text{Si}$ 中任一相设计.

5 结论

1) 用团簇加连接原子模型按“析出相”设计 Cu-Ni-Si 系铜合金的成分.

2) 依据团簇选取判据, 析出相 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, $\gamma\text{-Ni}_5\text{Si}_2$

和 β -Ni₃Si 的团簇式分别选定为 [Ni-Ni₈Si₅]Ni, [Si-Ni₁₀]Si₃ 和 [Si-Ni₁₂]Si₃.

3) 在 Cu-Ni-Si 合金的成分区间内 ($C_{Cu} > 90\%$), 当合金的导电性成为成分设计的主因时, 在 $90\% < C_{Cu} \leq 95.63\%$ 这一成分区间, 析出相按 δ -Ni₂Si 设计; 在 $95.63\% < C_{Cu} \leq 97.5\%$ 这一成分区间, 析出相应按 γ -Ni₅Si₂ 设计; $C_{Cu} > 97.5\%$, 析出相可按 δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂ 或 β -Ni₃Si 中任一相设计. 如果合金的强度或硬度成为成分设计的主因, $90\% < C_{Cu} \leq 93.93\%$ 时, 析出相按 δ -Ni₂Si 设计; $93.93\% < C_{Cu} \leq 94.34\%$ 时, 析出相按 γ -Ni₅Si₂ 设计; $94.34\% < C_{Cu} \leq 95.63\%$ 时, 析出相按 β -Ni₃Si 设计; $95.63\% < C_{Cu} \leq 96.12\%$ 时, 析出相按 γ -Ni₅Si₂ 设计; $C_{Cu} > 96.12\%$ 时, 析出相可按 δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂ 或 β -Ni₃Si 中任一相设计.

参考文献

- [1] Gholami M, Vesely J, Altenberger I, Kuhn H A, Janecek M, Wollmann M, Wagner L 2017 *J. Alloys Compd.* **696** 201
- [2] Li D M, Jiang B B, Li X N, Wang Qing, Dong C 2019 *Acta Metall. Sinica* DOI:10.11900/0412.1961.2019.00080
- [3] Corson M G 1927 *Aime. Trans.* **43** 5
- [4] Corson M G 1927 *Iron Age* **119** 421
- [5] Okamoto M 1939 *The II. Report. J. Jpn. Inst. Met.* **3** 336
- [6] Okamoto M 1939 *The II. Report. J. Jpn. Inst. Met.* **3** 365
- [7] Robertson W D, Grenier E G, Nole V F 1961 *Trans.: Met. Soc. Aime* **221** 503
- [8] Lei Q, Lia Z, Wang M P, Zhang L, Gong S, Xiao Z, Pan Z Y 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 3617
- [9] Li D M, Wang Q, Jiang B B, Li X N, Zhou W L, Dong C, Wang H, Chen Q X 2017 *PNSI* **27** 467 DOI:10.1016/j.pnsc.2017.06.006
- [10] Lockyer S A, Noble F W 1994 *J. Mater. Sci.* **29** 218
- [11] Futatsuka R 1997 *J. Jpn. Copper Brass Res. Assoc.* **36** 25
- [12] Zhao D M, Dong Q M, Liu P, Kang B X, Huang J L, Jin Z H 2003 *Mater. Chem. Phys.* **79** 81
- [13] Yamamoto Y, Sasaki G, Odasin M 1999 *J. Jpn Copper Brass Res. Assoc* **38** 204
- [14] Ryu H J, Baik H K, Hong S H 2000 *J. Mater. Sci.* **35** 3641
- [15] Zhao D M, Dong Q M, Liu P, Kang B X, Huang J L, Jin Z H 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **361** 93
- [16] Kim Y G, Seong T Y, Han J H 1986 *J. Mater. Sci.* **21** 1357
- [17] Dong C, Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Jiang N, Han G, Li Y H, Wu J, Xia J H 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 273
- [18] Dong C, Dong D D, Wang Q 2018 *Acta Metall. Sin.* **54** 293 (in Chinese) [董闯, 董丹丹, 王清 2018 *金属学报* **54** 293]
- [19] Pang C, Wang Q, Zhang R Q, Li Q, Dai X, Dong C, Liaw P K 2015 *Mater. Sci. Eng., A* **626** 369
- [20] Wang Q, Ji C J, Wang Y M, Qiang J B, Dong C 2013 *Metall. Mater. Trans. A* **44** 1872
- [21] Hao C P, Wang Q, Ma R T, Wang Y M, Qiang J B, Dong C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 116101 (in Chinese) [郝传璞, 王清, 马仁涛, 王英敏, 羌建兵, 董闯 2011 *物理学报* **60** 116101]
- [22] Wang Z R, Qiang J B, Wang Y M, Wang Q, Dong D D, Dong C 2016 *Acta Mater.* **111** 366
- [23] Jiang B B, Wang Q, Dong C 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 026100 (in Chinese) [姜贝贝, 王清, 董闯 2017 *物理学报* **66** 026100]
- [24] Hong H L, Wang Q, Dong C, Liaw P K 2014 *Sci. Rep.* **4** 7065 DOI:10.1038/srep07065
- [25] Takeuchi A, Inoue A 2005 *Mater. Trans.* **46** 2817
- [26] Qian S N, Dong C, Liu T Y, Qin Y, Wang Q, Wu Y J, Gu L D, Zou J X, Heng X W, Peng L M, Zeng X Q 2018 *J. Mater. Sci. Technol.* **34** 1132
- [27] Villars P 1997 *Perason's Handbook Copyright Materials* (Park, OH:ASM Interational) pp1-2886
- [28] Chen J X, Qiang J B, Wang Q, Dong C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 046102 (in Chinese) [陈季香, 羌建兵, 王清, 董闯 2012 *物理学报* **61** 046102]
- [29] Wang Q 2005 *Ph. D. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [王清 2005 博士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [30] Luo L J, Jiang W, Wang Q, Wang Y M, Han G, Dong C 2010 *Philos. Mag.* **90** 3961
- [31] Hu T, Chen J H, Liu J Z, Liu Z R, Wu C L 2013 *Acta Mater.* **61** 1210
- [32] Hu J, Shi Y N, Sauvage X, Sha G, Lu K 2017 *Science* **355** 1292

Phase-composition design of high-hardness and high-electric-conductivity Cu-Ni-Si Alloy*

Li Dong-Mei¹⁾²⁾ Han Jing-Yu¹⁾²⁾ Dong Chuang^{1)†}

1) (*Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Iron, and Electron Beams (Ministry of Education),
School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

2) (*Inner Mongolia University For Nationalities, Tongliao 028000, China*)

(Received 23 April 2019; revised manuscript received 15 July 2019)

Abstract

Cu-Ni-Si alloy has good electrical conductivity, thermal conductivity, high strength, and high hardness, and is widely used in electronic components and other fields. When the compositions of the Cu-Ni-Si alloy are designed, the determination of the phase component is critical. In this work, the composition of Cu-Ni-Si alloy is designed according to the "precipitation phase" by cluster-plus-glue-atom model. Following the cluster selection criteria, the δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂ and β -Ni₃Si phase clusters are determined, respectively, and the corresponding cluster formulas are [Ni-Ni₈Si₅]Ni,[Si-Ni₁₀]Si₃, and [Si-Ni₁₂]Si₃. the compositions of a series of Cu-Ni-Si alloys are designed according to the different precipitated phases of δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂, and β -Ni₃Si each with Cu atom content being 93.75%, 95%, 95.8%, 96.7% and 97.5%, respectively. The alloy raw material is melted into alloy ingot in an argon-filled vacuum arc furnace. The ingots undergoes solid-solution at 950 ° C for 1 hour and water quenching then aging treatment at 450 ° C for 4 hour and water quenching. The conductivity and Vickers hardness of the alloy are tested by conductivity meter and hardness meter, respectively. The microstructure of the alloy is characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). In general, the electrical conductivity of Cu-Ni-Si is the main consideration in the design of alloy composition, the content values of matrix Cu atoms are in the ranges of 90%-95.63% and 95.63%-97.5% respectively, the precipitated phases are designed according to δ -Ni₂Si and γ -Ni₅Si₂ respectively; the content of matrix Cu atoms is over 97.5%, it can be designed according to any phase of δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂ and β -Ni₃Si, with no difference in electrical conductivity among them. If the strength of the alloy is the main factor in the composition design, the content values of Cu atoms in the matrix are in the ranges of 90% — 93.93%, 93.93% — 94.34%, 94.34% — 95.63%, and 95.63% — 96.12% respectively, according to the composition intervals the precipitated phases are designed as δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂, β -Ni₃Si, and γ -Ni₅Si₂, respectively. Once the content of Cu in the matrix is greater than 96.12%, the precipitated phase can be designed according to any of the phases of δ -Ni₂Si, γ -Ni₅Si₂ and β -Ni₃Si.

Keywords: Cu-Ni-Si alloy, cluster plus glue atom, precipitation phase composition design, high hardness, electrical conductivity

PACS: 61.66.Dk, 61.72.Bb, 81.30.-t, 62.20.-x

DOI: 10.7498/aps.68.20190593

* Project supported by The National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11674045).

† Corresponding author. E-mail: dong@dlut.edu.cn