

分类号: TG146.1

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220220108



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 《共格析出强化Cu-Ni-Al合金的制备
及其组织与性能关联关系的研究》

论 文 作 者 薛汪洋

校 内 导 师 利助民

校 外 导 师 赵小康

专业学位类别 材料与化工

研究方向(领域) 高性能铜合金成分设计及制备

论文提交日期: 2025 年 5 月 15 日

分类号：TG146.1

学校代码：10363

密 级：公开

学 号：2220220108

共格析出强化 Cu-Ni-Al 合金的制备及其组织与性能 关联关系的研究

Study on the Fabrication of Coherent Precipitation- Strengthened Cu-Ni-Al Alloy and Investigation of the Microstructure-Property Correlation

学生姓名：____薛汪洋____

指导教师：____利助民____

校外导师：____赵小康____

专 业：____材料与化工____

研究方向：高性能铜合金成分设计及制备

论文答辩日期： 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：薛江泽

日期：2025 年 05 月 15 日

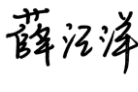
安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：

指导教师签名：

日期：2025 年 05 月 15 日

日期：2025 年 05 月 15 日

共格析出强化 Cu-Ni-Al 合金的制备及其组织与性能关联关系的研究

摘 要

本论文以 Cu-Ni-Al 合金为研究对象,系统地研究了其组织与性能之间的关系,重点探讨了 $L1_2$ - γ' 相强化机制对合金力学性能、摩擦磨损性能和耐蚀性能的影响。通过成分设计、热处理工艺优化以及多组元化方法,实现了合金性能的显著提升。

在纳米球状 $L1_2$ - γ' 相强化 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ 合金的研究中,在 Cu-Ni-Al 三元相图中锁定 Ni:Al 原子比为 3:1,画一条成分线,在线上取 5 个成分点进行研究,具体为 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)。研究发现随着 Cu 含量的增加,合金的硬度和电导率发生变化,且在不同 Cu 含量下,合金的显微组织和性能表现出显著差异。通过 $450^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ 时效处理,合金中形成了大量的退火孪晶和纳米球状 $L1_2$ - γ' 相,显著提升了合金的硬度(HV295.6)和电导率(24.4%IACS)。在多组元化 Cu-Ni-Al 合金的研究中,引入了 Si、Sn、Co 等元素,通过“团簇+连接原子”模型进行合金设计,进行 $1000^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ 固溶,水淬,冷轧处理, $450^{\circ}\text{C}/54\text{h}$ 的时效工艺,成功制备了具有非均匀细晶组织和纳米片层状 $L1_2$ -(Cu,Ni) $_3$ Al 相的多级异质结构合金。实验结果表明,极限抗拉强度达 1184MPa,屈服强度 1076MPa,延伸率 9.2%,Co 的添加显著提升了合金的力学性能和应变硬化能力,且

合金的强化机制主要由细晶强化和析出强化构成,通过多尺度异质结构的构建,实现了强度与塑性的协同提升。

在立方状 $L1_2$ - γ' 相强化 Cu-Ni-Al 合金研究方面,通过添加不同合金元素 Si、Sn、Cr 和 Zr,研究了其对 Cu-Ni-Al 合金耐磨性和耐蚀性能的影响。结果表明, Si 的加入显著降低了合金的磨损率 ($\sim 1.5 \times 10^{-4} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$),而 Sn 的加入则对耐磨性产生了不利影响。在耐蚀性方面, Cr 和 Zr 的协同作用显著提高了合金的耐蚀性(i_{corr} 值为 -0.269V , E_{corr} 值为 $1.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$),而 Sn 的加入则削弱了合金的耐蚀性。通过扫描探针显微镜(SPM)测量,发现合金的电子功函数与耐蚀性密切相关,强焓相互作用元素的加入提高了合金的电子功函数,从而增强了耐蚀性。

本文为 Cu-Ni-Al 合金应用提供了基础数据,同时为后续多组元设计提供了实验及理论基础。

关键词: Cu-Ni-Al 合金, $L1_2$ - γ' 相强化, 显微组织, 力学性能, 摩擦磨损性能, 耐蚀性能

STUDY ON THE FABRICATION OF COHERENT PRE- CIPITATION-STRENGTHENED Cu-Ni-Al ALLOY AND INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURE-PROP- ERTY CORRELATION

ABSTRACT

This study focuses on Cu-Ni-Al alloys to systematically investigate the microstructure-property relationships, with particular emphasis on the strengthening mechanisms of $L1_2$ - γ' phase and their effects on mechanical properties, tribological performance, and corrosion resistance. Through composition design, heat treatment optimization, and multicomponent alloying approaches, significant improvements in alloy performance were achieved.

In the investigation of nanospherical $L1_2$ - γ' phase strengthened $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ alloys, a composition line along Ni:Al=3:1 atomic ratio in the Cu-Ni-Al ternary phase diagram was established. Five alloy compositions with $y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00,$ and 93.75 at.% were studied. Results demonstrate that increasing Cu content induces systematic variations in hardness and electrical conductivity, accompanied by significant microstructural evolution. After aging treatment at 450°C for 12h, the alloy exhibited abundant annealing twins and nanospherical $L1_2$ - γ' precipitates,

achieving optimal hardness (HV295.6) and electrical conductivity (24.4% IACS).

For multicomponent Cu-Ni-Al alloys designed using the cluster-plus-glue-atom model with Si, Sn, and Co additions, a hierarchical heterogeneous microstructure was developed through solution treatment (1000°C/4 h), water quenching, cold rolling, and aging (450°C/54 h). The optimized alloy displayed non-uniform fine-grained structure with nanolamellar L1₂-(Cu,Ni)₃Al precipitates, achieving exceptional mechanical properties: ultimate tensile strength of 1184 MPa, yield strength of 1076 MPa, and elongation of 9.2%. Co addition significantly enhanced strain hardening capacity, with strengthening mechanisms dominated by grain refinement and precipitation strengthening.

In cubic L1₂-γ' phase strengthened alloys modified with Si, Sn, Cr, and Zr, Si incorporation reduced wear rate to $\sim 1.5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$, while Sn adversely affected wear resistance. Cr-Zr synergistic effects improved corrosion resistance ($E_{\text{corr}} = -0.269 \text{ V}$, $i_{\text{corr}} = 1.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), whereas Sn degraded corrosion performance. Scanning probe microscopy (SPM) analysis revealed a strong correlation between electron work function enhancement (through strong-enthalpy interaction elements) and improved corrosion resistance.

This work provides fundamental data for Cu-Ni-Al alloy applications and establishes theoretical/experimental foundations for subsequent

multicomponent alloy design. The multiscale heterogeneous structure engineering strategy demonstrates effective strength-ductility synergy through coordinated deformation mechanisms.

Xue Wangyang (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by Li Zhumin

KEY WORDS: Cu-Ni-Al alloy, $L1_2$ - γ' phase strengthening, microstructure, mechanical properties, friction and wear properties, corrosion resistance

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景及意义.....	1
1.2 Cu 合金的强化机制.....	2
1.3 Cu 合金耐磨耐蚀机理及研究现状.....	5
1.3.1 Cu 合金摩擦磨损机理及研究现状.....	5
1.3.2 Cu 合金电化学腐蚀机理及研究现状.....	7
1.4 Cu-Ni-Al 合金体系.....	9
1.4.1 纳米球状共格析出 L_{12} - γ' 相强化 Cu-Ni-Al 合金研究现状.....	9
1.4.2 立方状共格析出 L_{12} - γ' 相强化 Cu-Ni-Al 合金研究现状.....	11
1.5 本文的研究内容.....	15
第 2 章 实验材料与方法.....	17
2.1 引言.....	17
2.2 样品制备.....	17
2.2.1 合金成分及其命名.....	17
2.2.2 合金熔炼以及热处理工艺.....	18
2.3 微观组织表征方法.....	19
2.4 性能测试方法.....	22
第 3 章 纳米球状 L_{12} - γ' 相强化 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ 合金显微组织与性能研究.....	25
3.1 固溶态 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ 合金显微组织分析.....	25
3.2 时效态 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ 合金显微组织分析.....	26
3.3 时效态 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ 合金室温性能及高温性能.....	28
3.4 本章小结.....	31
第 4 章 纳米球状 L_{12} - γ' 相共格析出强化 Cu-Ni-Al 合金成分设计及性能优化 ...	33
4.1 Co-free 和 Co-containing 合金成分设计.....	33
4.2 Co-free 和 Co-containing 合金的力学性能.....	35

4.3 Co-free 和 Co-containing 合金显微组织分析	36
4.4 合金元素对非均匀微观结构调控的影响.....	39
4.5 多种强化效应对屈服强度的贡献.....	41
4.6 HDI 强化与异质结构控制的变形机制	42
4.7 本章小结.....	44
第 5 章 立方状 $L1_2$ - γ' 相共格析出强化 Cu-Ni-Al 合金耐磨耐蚀性能研究	46
5.1 添加不同合金元素后 Cu-Ni-Al 合金的微观结构变化	46
5.2 添加不同元素对 Cu-Ni-Al 合金耐磨性的影响	50
5.3 添加不同元素对 Cu-Ni-Al 合金耐蚀性的影响	52
5.4 电子功函数与合金耐蚀性的关系.....	54
5.5 本章小结.....	55
结论与展望.....	57
参考文献.....	59
攻读学位期间发表的学术论文目录.....	70
致谢.....	71

第1章 绪论

1.1 研究背景及意义

Cu-Ni-Al 系合金是一种铜镍铝系合金，由铜、镍和铝三种元素组成；通过改变元素间的成分比例，可以改变其微结构，呈现不同的结构性能及功能性能。图 1-1 为 Cu-Ni-Al 三元合金相图；当 Al 的含量高于 Ni 时，形成的是 Cu-Al-Ni 合金(NAB 合金, Nickel Aluminum Bronze), 其相组织非常复杂, 包括马氏体、 Fe_3Al 、 NiAl 等, 主要用于形状记忆合金和高强度耐蚀合金。比较而言, 当 Ni 的含量比 Al 高时, 形成的是 Cu-Ni-Al 合金, 其相结构简单, 为共格 L_{12} - γ' 相。通过调整析出相体积分数及尺寸可以获得不同的性能。高 Cu 端的 Cu-Ni-Al 合金主要析出纳米球状共格 L_{12} - γ' 相, 展现了超高的强度, 同时兼具高弹性, 优异的耐磨、耐蚀性及电阻率稳定性, 可广泛应用于船舶、海洋领域的轴承、齿轮、运输管道及冷凝器中^[1,2]。低 Cu 端的 Cu-Ni-Al 合金中可获得立方棋盘状共格 L_{12} - γ' 相, 具有高的抗软化温度、优异的抗高温氧化性能及高温自润滑特性, 在高温紧固件、传动部件极具应用前景。因此, 共格 L_{12} - γ' 相析出强化 Cu-Ni-Al 合金是一种非常有前景的合金体系, 有望广泛应用于航空航天、电子信息、海洋工程等领域。随着机械装备及性能的逐渐提升, 对 Cu-Ni-Al 合金性能要求也日益严苛。因此, 明确 Cu-Ni-Al 三元合金成分-组织-性能关联关系、探究微合金化对组织及综合性能的影响规律, 获得高性能 Cu-Ni-Al 系合金对我国工业发展具有重要意义。

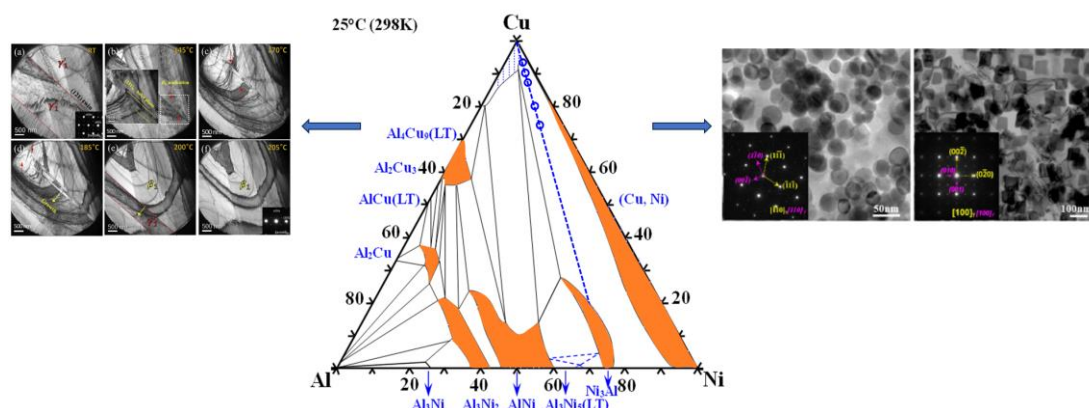


图 1-1 25°C 下 Cu-Ni-Al 三元合金相图以及 Cu-Ni-Al 合金, Cu-Al-Ni 合金的显微组织^{[3][4]}



图 1-2 Cu-Ni-Al 合金在航空航天，汽车制造，工业制造和国防军工方面的应用

1.2 Cu 合金的强化机制

纯 Cu 强度低，为了提升其强度必须引入其他强化机制^[5]。对于 Cu 合金材料来说，一般是通过综合的强化效应以达到较好的综合性能，强化方式有如下几种，这些方法往往是相互共存的。

(1) 固溶强化

溶质原子在基体金属中引发点阵畸变产生固溶强化效应，合金成分设计不但能显著提升材料屈服强度与硬度而且维持良好塑韧性匹配，强度-塑性协同强化机制在材料领域具有关键应用价值。溶质原子对合金强度的贡献 $\Delta\sigma_{ss}$ 可通过下式表达^[6]：

$$\Delta\sigma_{ss} = M \times \frac{G \times \varepsilon_s^{3/2} \times c^{1/2}}{700} \quad (1-1)$$

其中 M 是泰勒因子(FCC 结构的 M 为 3.06)， c 为溶质原子摩尔比， G 为基体的剪切模量， ε_s 为结合模量失配效应和晶格畸变效应的相互作用参数。

(2) 形变强化

形变强化是通过剧烈的塑性变形增加位错密度，从而显著提升合金的强度，其强度增量与变形程度及引入的位错密度密切相关该部分强度增量 $\Delta\sigma_{dis}$ 可以通过下式计算^[7]：

$$\Delta\sigma_{dis} = \alpha M G b \sqrt{\rho} \quad (1-2)$$

其中 ρ 为位错密度， α 为常数，从式中可以看出，当位错密度越高时，形变强化的效果占比就越高。

(3) 细晶强化

细晶强化是指晶粒细化后，材料变形时晶界处位错塞积所造成的应力集中可以得到有效缓解，推迟了裂纹的萌生，材料断裂前可以实现较大的变形量。晶界的强度贡献 $\Delta\sigma_{gb}$ 可以通过 Hall-Patch 公式描述^[8]:

$$\Delta\sigma_{gb} = K_{HP}d^{-1/2} \quad (1-3)$$

其中， K_{HP} 为 Cu 的 Hall-Patch 系数， d 为合金晶粒尺寸。从式中可以明显的看出，晶粒尺寸的减小有利于合金的强化。

(4) 析出强化

析出强化是指通过沉淀相有效阻止晶界与位错移动显著提升合金强度，作为高强度高导电性 Cu 合金最广泛应用的强化方法，所需合金元素不仅需满足高温与低温固溶度差异显著的条件，而且还要在室温下具有极低固溶度，前者确保时效处理生成足量强化相，后者维持基体高导电性，析出强化的贡献 $\Delta\sigma_p$ 可通过下式计算^[9]:

$$\Delta\sigma_p = 0.9 \frac{\left[\ln\left(\frac{d\pi}{b}\right)\right]^{\frac{3}{2}}}{[\ln(L-b)]^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{G_{Cu}b}{2\pi(1-\nu)\left(L - \left(\frac{\pi}{4}\right)d\right)} \right] \quad (1-4)$$

$$L = d(8/3\pi f)^{1/2} \quad (1-5)$$

其中， f 和 d 分别为析出相的体积分数及尺寸， L 为析出相间距， G_{Cu} 为 Cu 基体的剪切模量， b 为柏氏矢量。根据公式可以发现，析出相的类型、体积分数及相尺寸决定了析出强化效果的强弱。

(5) 弥散强化

弥散强化是指通过粉末冶金等方法将特定形状和大小的弥散强化相粉末与 Cu 粉混合制备材料， Al_2O_3 、 ThO_2 、 ZrO_2 等第二相粒子均匀分布在 Cu 基体中，虽然显著提高了 Cu 合金的强度，但对导电性和导热性影响不大。该部分强度增量 $\Delta\sigma_{dispersion}$ 可以通过下式计算^[10]:

$$\Delta\sigma_{dispersion} = 0.84 \frac{Mgb}{2\pi r\sqrt{1-\nu}\left(\sqrt{\frac{3\pi}{2f}} - \frac{\pi}{4}\right)} \ln\left(\frac{\pi r}{4b}\right) \quad (1-6)$$

其中 M 为泰勒因子, G 为基体剪切模量, b 为柏氏矢量, ν 为泊松比, r 和 f 分别为颗粒半径及体积分数。

(6) HDI 强化

最近, 异构结构(HS)材料已成为实现高强度和良好延展性的一种很有前途的策略。大量研究报道 HS 材料具有多种微观结构^[11], 如双相结构^[12-14]、谐波结构^[15-17]、异相片层结构^[18]、梯度结构^[19-23]、双峰结构等^[24, 25]。研究表明^[26], HDI 强化具有良好的强度与塑性结合, HDI 强化示意图如图 1-3 所示。微观组织的非均质性在塑性变形过程中产生塑性不相容和应变分配是合理的, 这导致在软硬边界处产生几何必要位错(GNDs)。因此, 在弹塑性变形阶段, 大量的 GNDs 会被区域边界阻碍和堆积, 从而产生背应力强化。Yang 等人^[27]研究了卸载-再加载拉伸试验过程中背应力的演化, 提出了通过卸载应力-应变曲线计算 HDI 应力的公式:

$$\sigma_h = \frac{\sigma_r + \sigma_u}{2} \quad (1-7)$$

其中 σ_r 和 σ_u 的定义见图 1-4。 σ_r 为再加载屈服应力。 σ_u 为卸载屈服应力。

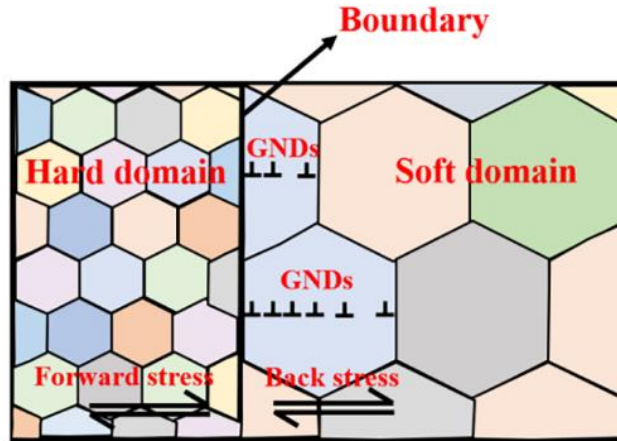


图 1-3 HDI 强化示意图^[28]

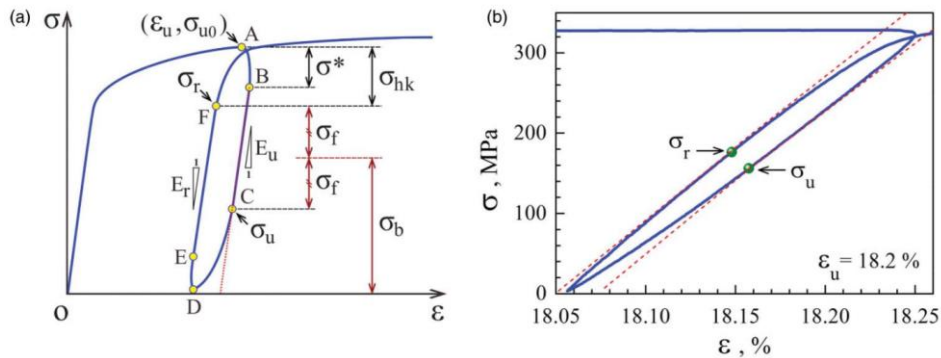


图 1-4 (a)定义卸载-再加载回路示意图; (b) GS 中频钢试样的实测滞回线^[27]

在目前的研究中，Cu 合金通常很少单独利用其中一种强化机制，大多都是几种强化机制共同作用来共同提高 Cu 合金的强度，析出强化、位错强化、弥散强化以及细晶强化对室温强度的提升贡献更大，相比而言，固溶强化对合金强度的贡献稍低^[29, 30]。而 HDI 强化虽然有望同时提升合金强度及塑性，但在 Cu-Ni-Al 合金中鲜有报道。

1.3 Cu 合金耐磨耐蚀机理及研究现状

1.3.1 Cu 合金摩擦磨损机理及研究现状

耐磨性是综合评估 Cu 合金摩擦磨损性能的重要指标，它反映了材料在特定条件下抵抗磨损的能力^[31]。在实际应用中，耐磨性好的 Cu 合金能够减少设备的维修和更换次数，降低生产成本。常见的摩擦磨损行为包括：磨粒磨损、黏着磨损、疲劳磨损、疲劳磨损及微动磨损等。其摩擦性能与其微结构特征(晶粒尺寸、第二相分布等等)及摩擦过程中的加载载荷、滑动速率、对磨摩擦副材料、表面粗糙度密切相关。载荷越大，表面接触面积越大，摩擦系数也会相应增大。速度对摩擦系数的影响则较为复杂，一般来说，在低速下，摩擦系数随速度的增加而增加，但当速度达到一定值时，摩擦系数会趋于稳定。温度的变化也会影响 Cu 合金的摩擦系数，过高或过低的温度都可能导致摩擦系数的变化^[32]。

目前关于 Cu-Ni-Al 合金摩擦磨损性能的文献较少，大多数是加入合金元素实现多组元化。最近，一种新型的超高强度 Cu-Ni-Al-Si 合金被开发出来，发现在 Cu-10Ni-3Al 合金中加入 0.8wt% 的 Si 可以抑制大的不连续 NiAl 颗粒的形核。经 50%冷轧，450℃时效 8h，再经 60%冷轧，450℃时效 8h，Cu-10Ni-3Al-0.8Si 合金的抗拉强度和电导率为 1180MPa，IACS 为 18.1%^[33]。对 Cu-10Ni-3Al-0.8Si 合金的干摩擦磨损性能进行了研究，下图 1-5 是不同时效时间，合金摩擦磨损表面 SEM 图谱。

冷轧试样的磨损表面粗糙，有较深的沟槽和大量的磨损颗粒，而过时效试样的磨损表面相对光滑，表面粗糙度较低，摩擦系数为 0.58，体积磨损率为 $4.69 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mm}$ 。

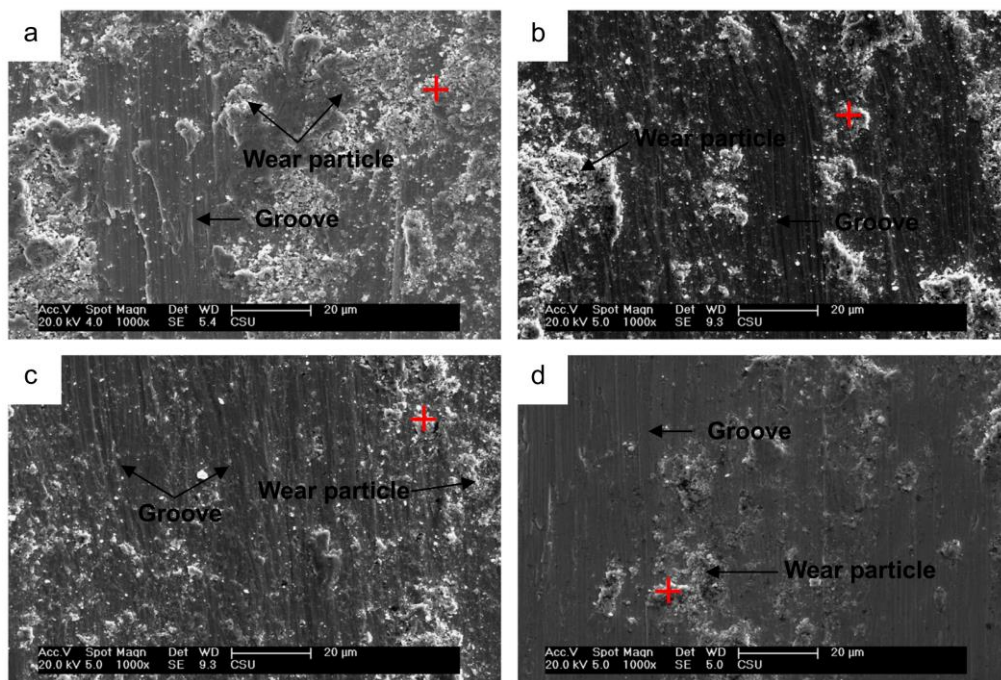


图 1-5 时效时间对磨损表面组织的影响。(a)冷轧试样;(b)未时效试样(c)峰时效试样;(d)过时效试样^[34]

当磨损球与冷轧试样表面相互接触时,试样磨损面发生塑性剪切变形,由于反复加载,首先形成严重塑性变形层^[35,36]。随着塑性变形的不断发生,微裂纹从严重塑性变形层开始形核,然后平行于表面扩展,最终剪切变形层。结果,在变形层顶部形成磨损颗粒和剥落物,产生磨损碎屑。这些磨损颗粒和薄片会在冷轧试样表面犁出,形成深沟槽。进一步增加磨损时间,这些磨损颗粒和薄片由于摩擦热和反复载荷而氧化、破碎、变形和压实;磨损表面顶部有一层松散的氧化层。因此,在冷轧试样的磨损试验过程中,发生了摩擦氧化和黏附,但黏附是冷轧试样的主要磨损机制。

有研究表明^[37]铸态 Cu-6Cr 合金在经过 900℃均质 4h、80%热轧、940℃固溶 2h、冷轧和时效两步处理后,在载荷为 50N、转速为 200r/min 时,合金的摩擦系数为 0.381,磨损率为 $1.62 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。图 1-6 为合金的摩擦磨损机理图。

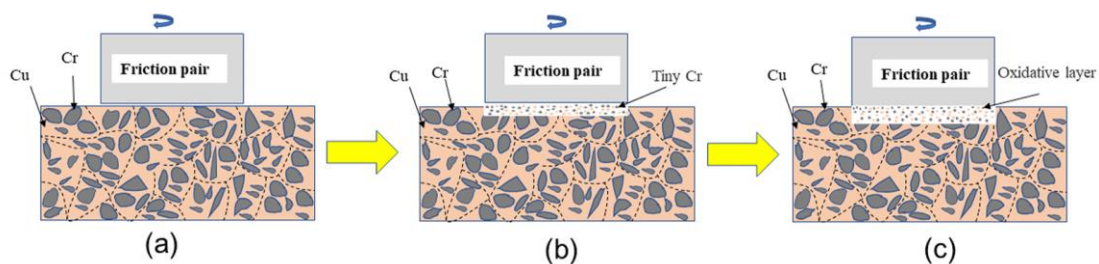
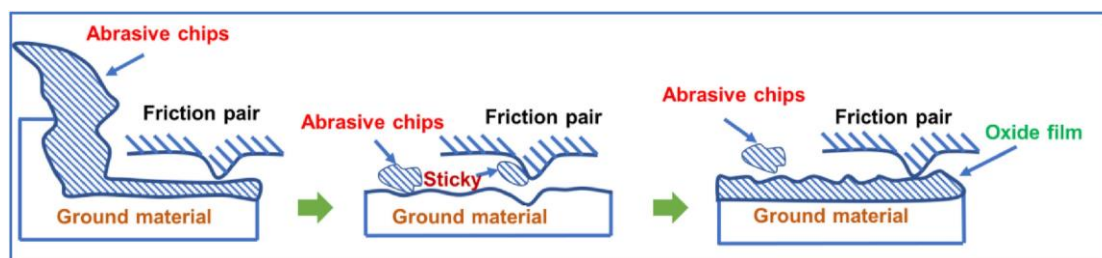


图 1-6 Cu-6Cr 合金磨损过程的示意图^[37]

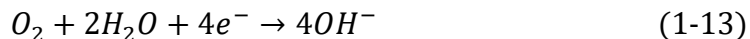
Cr 颗粒的剪切模量为 115GPa^[38], 远高于 Cu 基体(48GPa^[39])。基体中增强的 Cr 颗粒提高了合金的摩擦性能, 降低了合金的磨损率。在较小的载荷下, 细化 Cr 颗粒的有效性显著提高了合金的力学性能, 降低了磨损率, 因为只需要较小的载荷就可以使合金表面变形。在低载荷和低速下, Cu-6Cr 合金的主要磨损机制为磨粒磨损和氧化磨损。在高负荷高速下的主要磨损机制为氧化磨损和粘着磨损。

Meng 等人^[40]采用摩擦磨损试验机研究了载荷和速度对 Cu-Ti 合金摩擦磨损性能的影响。图 1-7 为摩擦磨损机理图。从图中可以看出合金的磨损机制主要为磨粒磨损、黏着磨损和氧化磨损。多种磨损机理混合形成了合金表面的磨损机理。低速低载荷条件下, 磨损机理主要是由于上摩擦副表面微凸体的滑动碰撞脱离和磨粒磨损所致, 随着法向载荷的增加, 上摩擦副表面的微凸体加剧了对合金表面的犁耕作用。合金磨损面塑性变形加剧, 沟槽加深。同时, 使得摩擦副之间产生的摩擦热加剧^[40]。

图 1-7 所研究的 Cu-Ti 合金磨损机理示意图^[40]

1.3.2 Cu 合金电化学腐蚀机理及研究现状

由于 Cu 的化学性质不活泼性, 它在与其他金属材料接触时通常是阴极, 因此, Cu 的阴极性能是非常重要的。四电子氧化还原是迄今为止纯 Cu 腐蚀最重要的阴极反应^[41, 42]:



Cu 的阴极特性对其他材料也很重要, 如高强度铝合金, 其腐蚀速率可能由铜金属间颗粒的存在决定腐蚀可以通过金属间颗粒释放的 Cu 离子扩散^[43], 这些 Cu 离子通过位移反应重新沉积在表面的其他区域。

在水溶液中, Cu 会氧化为 Cu(II)或 Cu(I)。后者仅微溶于水, 因此在 Cu 腐蚀过程中, 氧化铜膜是主要的不溶产物, 而 Cu²⁺是主要的可溶产物^[44, 45]。在 Cl⁻,

或其他络合剂的存在下，Cu(I)的溶解度增强，并成为溶液中的优先被溶解，例如以 CuCl 的形式。

文献中已经提出了 Cu 溶解和成膜的单电子和双电子反应机制^[46]，如图 1-8 所示。单电子反应机理(图中的机理(a))包括逐步形成微溶铜(Cu_2O)，随后 Cu 被氧化成可溶的 Cu(II)物质。

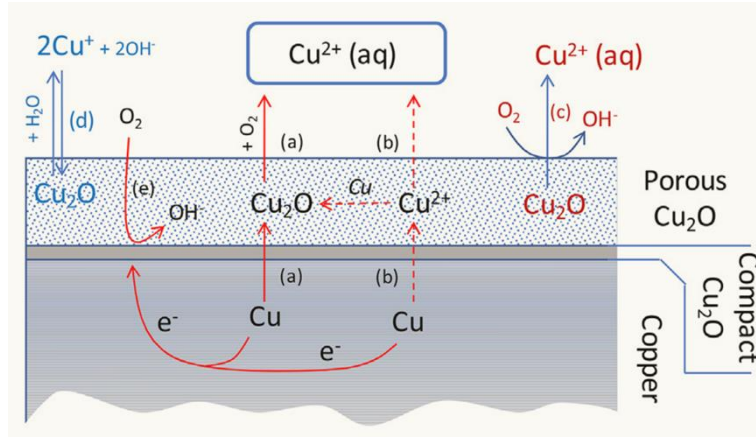
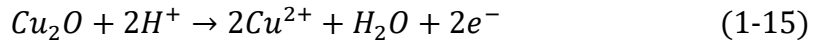
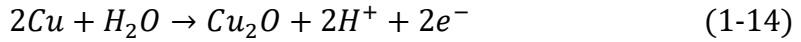
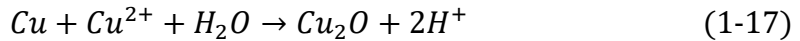


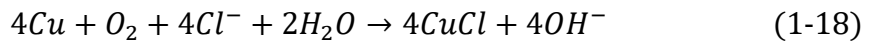
图 1-8 Cu/ Cu_2O /电解质界面膜形成机理^[47]



双电子机制，也称为溶解-再位机制，涉及 Cu^{2+} ^[48]的直接形成，然后进行 Cu(0)和 Cu(II)之间的同步化^[47]：



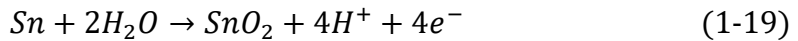
Cu 的腐蚀性能受介质影响较大。一般在中性溶液中时，主要为纯水和盐溶液。在纯水中的耐蚀性较好，而在盐溶液中时，诸如 Cl^- 等的存在会加剧材料的腐蚀，由研究结果可知，Cu 的阳极溶解只与 Cl^- 浓度有关而和 pH 值无关。 Cl^- 浓度增加会加剧对氧化膜的破坏，从而使基体受到的保护减小。在中性环境主要发生反应为：



在 Cu 中加入 Sn 形成锡青铜合金家族，通常含有其他金属，如锌、硅、铝、镍、铁和铅。Sn 的加入对 Cu 的影响主要有两个方面。首先，由于 Cu-Sn 键比 Cu-Cu 键弱，它实际上加速了 Cu 的溶解^[49]。然而，当 Sn 形成半钝化的 SnO_2 膜时，它最终会减慢 Cu 的腐蚀速度。因此，Cu 损失是最常见的腐蚀现象，Sn 作

为氧化膜留在后面。Cu-9.7Sn-0.1Zn 腐蚀的整体结构如图 1-9 所示。与纯铜相比，主要的区别在于，有缺陷的 Cu_2O 层被内部的锡石(SnO_2)层从大块合金中分离出来，锡石(SnO_2)层对金属基体具有保护作用。

由于 SnO_2 和 Cu_2O 的标准吉布斯能相差很大，分别为 -519kJ/mol 和 -146kJ/mol ^[50]，因此 SnO_2 比 Cu_2O 更容易形成 SnO_2 ，通常在很宽的 pH 范围内是稳定的，并且嵌入在铜层中。初级氧化层增厚并向内部生长，而最外层的氧化物开始溶解，将 Cu 释放到电解质中^[50]，因此，青铜腐蚀的第一步是形成 SnO_2 层。



接着是 Cu 的氧化，速率决定的步骤是 Cu 阳离子通过 SnO_2 层的迁移^[51]。

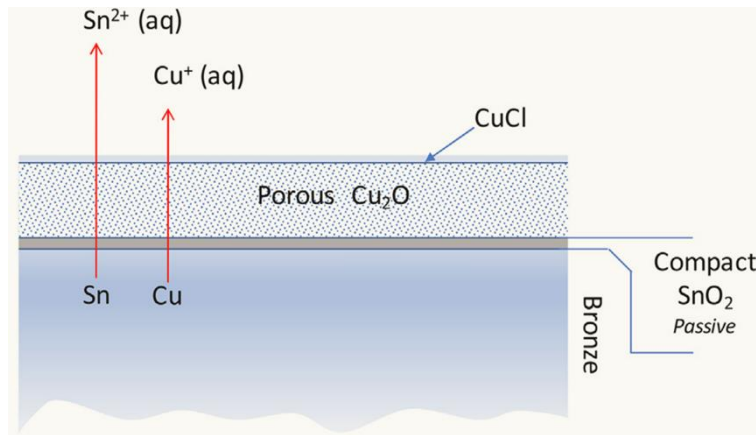
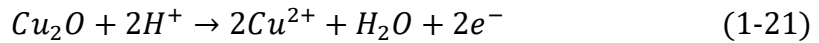
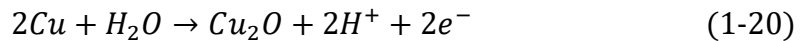


图 1-9 Cu-Sn/ SnO_2 / Cu_2O 电解质界面膜形成机理^[47, 49]

谭文龙^[52]研究了 Co 元素对 Cu-Ni-Si 合金耐腐蚀性能的影响，Co 添加量分别为 0、0.1%、0.3%和 0.5%。通过研究可以得出，Co 的添加对试样的自腐蚀电位的影响较小，但随着其含量增加，试样的自腐蚀电流密度逐渐减小，极化电阻逐渐增大，说明添加 Co 可以增强 Cu-Ni-Si 合金的耐蚀性，且含量在 0~0.5%范围内时，Co 添加量越高，合金的耐腐蚀性能会越好。

1.4 Cu-Ni-Al 合金体系

1.4.1 纳米球状共格析出 L_{12} - γ' 相强化 Cu-Ni-Al 合金研究现状

图 1-10(a-c)为 Cu-14.49Ni2.79Al 显微组织^[53]。高 Cu 端 Cu-Ni-Al 合金常以纳米球状 γ' 相析出为主，该相与基体保持完全共格关系，这种小尺寸纳米球状析出相可以起到好的强化效果，提升合金的力学性能的同时可以保证合金的耐蚀性

能。然而需要注意的是该合金晶界处存在羽毛状不连续析出，会对合金塑性造成影响。

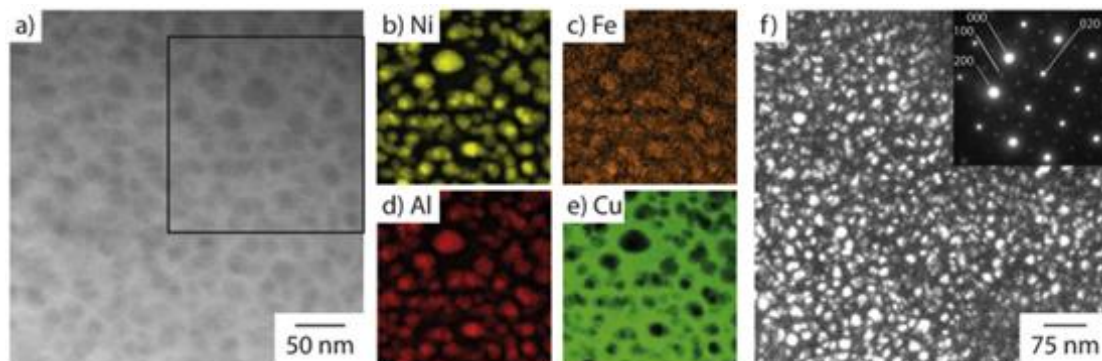


图 1-10 a) 接收状态下的 L_{12} 析出相的暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像; b-e) 对应的 Ni、Fe、Al 和 Cu K 线的能量色散 X 射线(EDX)图谱; f) 由 L_{12} 析出相的(100)超晶格反射形成的暗场图像及相应的电子衍射图案(插图)^[53]

为了评估微观组织变化对材料强度的影响，在每次热处理后完成硬度测量，所得材料的硬度为 $273 \pm 7\text{HV}$ 。在 500°C 下时效 100 小时后，硬度增加到 $294 \pm 3\text{HV}$ 。然而，在更高的温度下，材料的硬度显著下降，在 700°C 下热处理后，硬度最低为 $183 \pm 2\text{HV}$ 。 900°C 超溶剂热处理的硬度值较高，为 $255 \pm 5\text{HV}$ ， 500°C 额外热处理 100h 后硬度值进一步提高至 $291 \pm 6\text{HV}$ 。

微合金化和塑性变形是进一步提升 Cu-Ni-Al 合金力学性能及耐蚀性能的有效途径。添加促进析出元素，如 Si，同时进行剧烈塑性变形，实现高密度多类型纳米相析出强化和形变强化，可以显著提升 Cu-Ni-Al 合金拉伸强度。Z.Sierpiński 等人^[54]通过调整 Ni/Al 原子比制备 Cu-10Ni-3Al 合金，增加 L_{12} - γ' 相析出含量，其强度提升至 1000MPa 。进一步，Li zhou 等人^[33]通过 Si 的微合金化和多工序热处理及变形工艺配置，实现纳米球状 L_{12} - γ' 和 Ni_2Si 相双相强化，合金拉伸强度提升至 1180MPa 。然而，Cu-Ni-Al 系列合金呈现出显著地拉伸强度-塑性倒置的矛盾关系。析出强化和形变强化保证了合金的拉伸强度但延伸率很低，不利于后续零部件加工同时应用过程中容易发生脆性断裂。显然，如何同时提升拉伸强度及延伸率并兼顾耐蚀性能是 Cu-Ni-Al 合金发展的瓶颈。

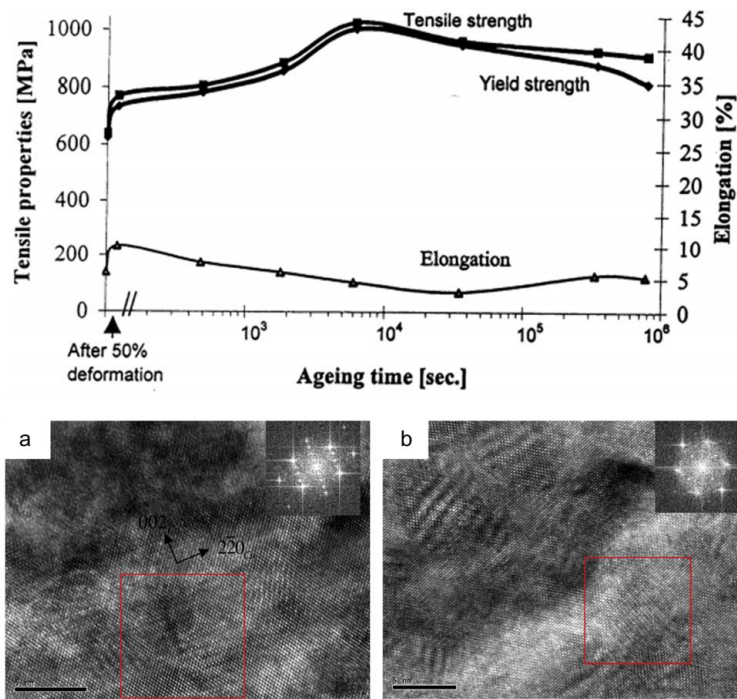


图 1-11 Cu-10Ni-3Al 合金随时效时间其强度和塑性的变化^[54]；在 450°C 时效 8 小时的合金的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像及相应的傅里叶变换图案(电子束方向[110]Cu)。(a) 来自 Ni_2Si 的衍射；(b) 来自 Ni_3Al 的衍射^[33]

1.4.2 立方状共格析出 L_{12} - γ' 相强化 Cu-Ni-Al 合金研究现状

立方状的 L_{12} - γ' 强化相(空间群 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, 晶格常数 0.3572nm)在 γ (Cu 基体相, 空间群 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, 晶格常数 0.3524nm)相中形成共格分布的棋盘状析出结构。这种 γ/γ' 两相的共格匹配特性构成了材料优异高温性能的核心机制^[55], 其强化作用主要来源于三个方面: 共格界面强化效应、基体与析出相之间的弹性模量协调强化机制, 以及有序强化相本身带来的结构稳定性提升。

基于 Ni 基超合金, 立方共格析出可以有效解决合金耐高温性能不足的问题。Cu 和 Ni 具有完全相同的面心立方结构, 选择 Cu-Ni-Al 合金体系, Cu 基体为面心立方结构, 调整成分和制备工艺可以使 L_{12} - γ' 共格析出^[56,57], 将立方形态 L_{12} - γ' 相与面心立方固溶体基体 γ 相的特征组织结构移植到 Cu-Ni-Al 合金中, 以制备新型 Cu 基超合金是完全可行的。

基于以上的分析, 近期研究中^[58,59], 通过合金成分及高温时效处理, 改变了两相错配度($\delta_{\gamma-\gamma'}$), 实现了立方形态共格析出。图 1-13 为不同 Ni+Al 含量 $\text{Cu}_{100-y}(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_y$ 合金的 SEM 二次电子像, 显示为 $\gamma+\gamma'$ 双相结构。随着(Ni+Al)含量的增加, 析出的 L_{12} - γ' 相的平均尺寸($d_{\gamma'}$)从 39 nm 逐渐增大到 360 nm, L_{12} - γ' 相的形

状由球形变为立方体。当(Ni+Al)含量为 33%时(图(e)), 立方状 $L_{12}-\gamma'$ 相的所有侧面(每个表面)开始出现凹陷, 表明发生了分裂。随着溶质含量的增加, 分裂现象加剧(图(e-h))。 $L_{12}-\gamma'$ 相的形态变化和分裂行为与 $\delta_{\gamma-\gamma'}$ 有关。溶质在 γ 和 $L_{12}-\gamma'$ 相中的溶解会引起各相晶格参数(a)的变化, 从而影响两相($\delta_{\gamma-\gamma'}$)的晶格失配程度, 这是影响析出相形状演变和强化效果的关键因素。在镍基合金中, $\delta_{\gamma-\gamma'}$ 与析出相形状的关系:球形(0-0.2%)、长方体(0.5%-1.0%)和板条状(>1.25%)。此外, 随着(Ni+Al)含量的增加, $L_{12}-\gamma'$ 相($f_{\gamma'}$)的体积分数发生变化, 这也会影响合金的力学性能。

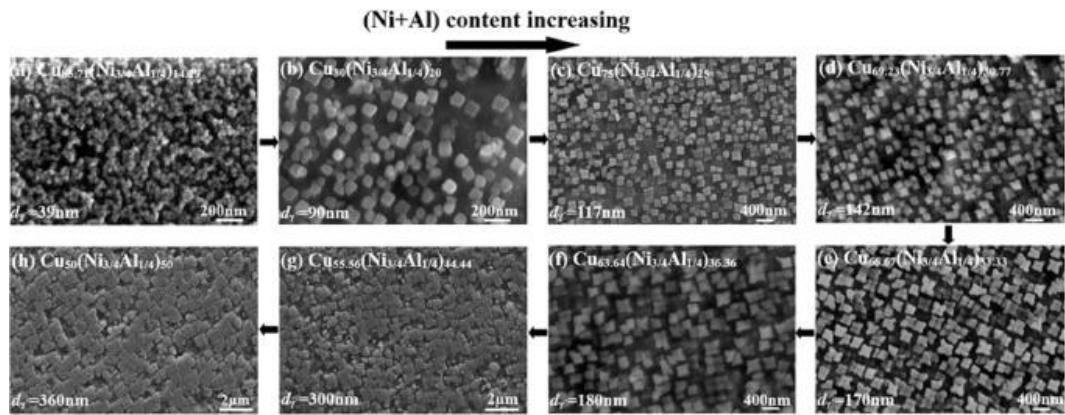


图 1-12 时效处理的 $\text{Cu}_{100-y}(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_y$ 合金的扫描电子显微镜(SEM)二次电子图像^[58]

此外, Stobrawa J^[59]等人观察了 Cu-16Ni-5Al 合金 550°C下长时间时效的显微组织变化; 发现纳米球状的 $L_{12}-\gamma'$ 相随着时效温度的增加和时效时间的延长会发生粗化, 且其形态转变为近立方状。

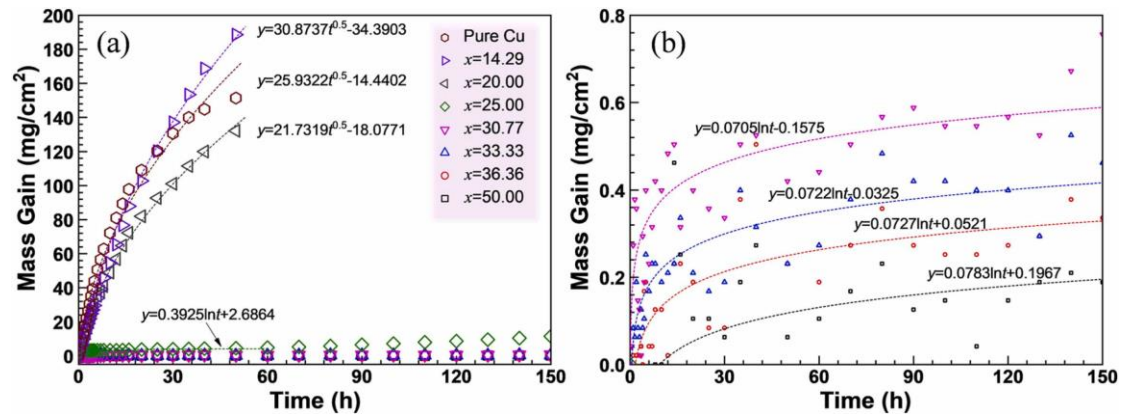


图 1-13 $\text{Cu}_{1-x}(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_x$ 合金及纯铜在 850° C 空气中 50-150 h 的等温氧化质量增加数据及拟合曲线^[60]

图 1-13 显示了 $\text{Cu}_{1-x}(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_x$ 合金和纯铜在 850° C 空气中 50-150h 的等温氧化质量增加数据。纯铜和 $x=14.29\sim 20$ 的合金的氧化质量增加迅速, 发生了剧烈的氧化, 氧化层不断剥落。50h 后, 样品几乎完全氧化, 其质量增加分别为

188.592、132.143 和 151.408mg/cm²。对于 $x=25\sim50$ 的合金，质量增加的速度非常缓慢，150h 后的质量增加分别为 11.513、0.756、0.462、0.336 和 0.189mg/cm²。显然，随着 x 的增加，Cu_{1-x}(Ni_{3/4}Al_{1/4})_x 合金的高温抗氧化性能增强。

Li 等人^[61]研究了 Cu₅₀Ni_{37.5}Al_{12.5} 合金的高温自润滑特性，下图 1-14 为所选材料与 Cu₅₀Ni_{37.5}Al_{12.5} 合金的摩擦系数和磨损率。位于左下角的材料表现出较低的摩擦系数和磨损率。目前，镍基高温合金被认为是一种在室温(RT)或高温(HT)下具有优异力学性能的材料，而高熵合金则是具有简单晶体结构的无序固溶体，同样表现出优异的室温或高温力学性能。在所选测试条件下，Cu₅₀Ni_{37.5}Al_{12.5} 合金的摩擦系数和磨损率优于某些镍基高温合金和高熵合金。

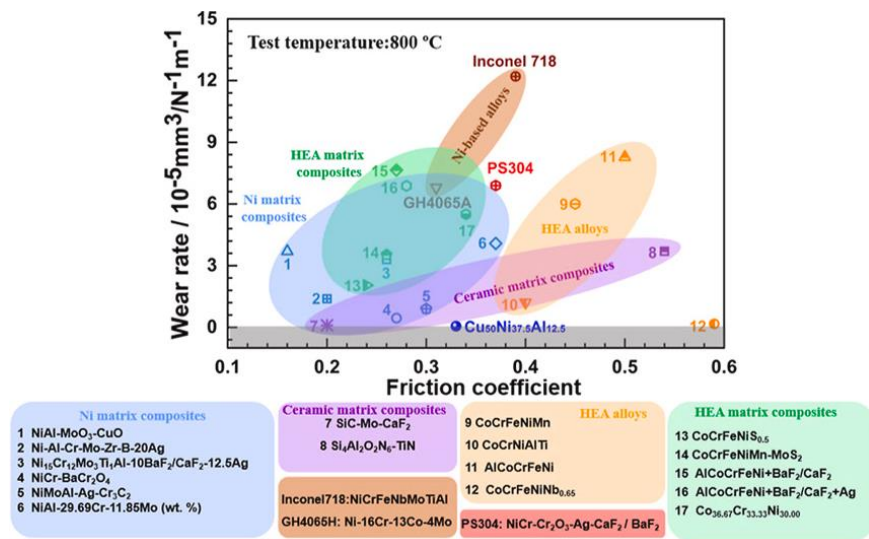


图 1-14 典型自润滑材料及 Cu₅₀Ni_{37.5}Al_{12.5} 合金的磨损率和摩擦系数^[61]

多组元化可以进一步提升 Cu-Ni-Al 合金的综合性能，以应对更多复杂和严苛的工作环境。有研究表明^[62]，加入 Si 元素会大大提升合金的综合性能。图 1-15(a0-d0)展示了参考的 Cu_yNi₃Al($y=16$ 、24、36 和 60)三元系统的 SEM 二次电子图像。在晶界处存在大量羽毛状的不连续析出物，同时随着 Cu 含量的增加，其体积分数显著增加。特别是当 Cu 含量 $\geq 90\%$ 时，不连续析出物覆盖了晶粒内部和晶界。添加 Si 后，不仅抑制了不连续析出，还促进了 γ' 相的析出，如图(a1-d1)左下角所示。为了评价 Cu_y(Ni_{2.875}Si_{0.125})Al 合金的应用前景，选取其他耐热铜合金作为参考(除弥散增强铜合金外)，如图 1-16 所示，当前 Cu 合金的软化温度不超过 923K，且随 Cu 含量的增加而降低。在 Cu 含量低于 80%的范围内，Cu_yNi₃Al 和 Cu_y(Ni_{2.875}Si_{0.125})Al 合金的软化温度均在 1273K 附近或以上，较软化温度最高的 CuAlFeNi 合金(923K)提高了~350K，表现出优异的耐热性。在 Cu 含量高于

80%的范围内, CuCoCrSi 合金温度最高, 为 873K。 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{2.875}\text{Si}_{0.125})\text{Al}$ 合金的软化温度在 873K 附近或以上, 软化温度最高为 973K, 比 CuCoCrSi 合金提高了约 100K^[62]。

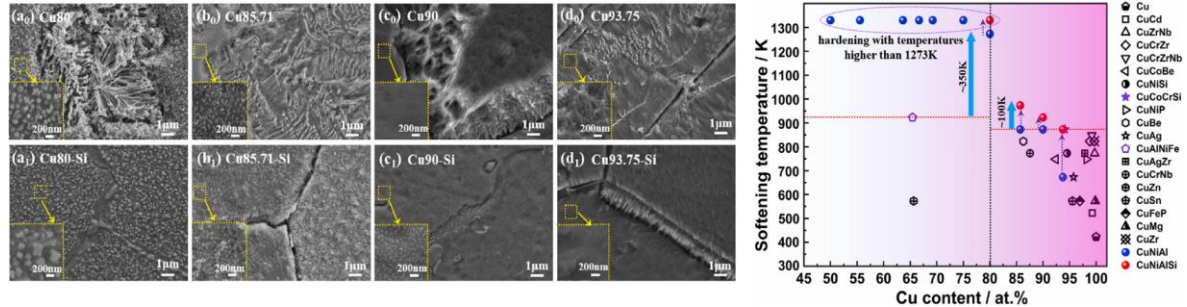


图 1-15 $\text{Cu}_y\text{Ni}_3\text{Al}$ 和 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{2.875}\text{Si}_{0.125})\text{Al}$ 合金二次电子像以及典型耐热铜合金(除弥散强化铜合金外)的软化温度与铜含量的关系, 如 $\text{Cu}_y\text{Ni}_{2.875}\text{Si}_{0.125}(\text{Ni}_3\text{Al})$ 或 Cu_yAl 合金^[62]

图 1-16(a)展示了 $\text{Cu}_{85.71}\text{Ni}_{10.72-x}\text{Al}_{3.57}\text{M}_x$ 合金在室温下电导率随 x 的变化情况。对于 $\text{Cu}_{85.71}\text{Ni}_{10.72-x}\text{Al}_{3.57}\text{Ti}_x$ 合金, 电导率随着 $x\text{Ti}$ 的增加先上升后下降, 当 $x\text{Ti}$ 为 0.45at.% 时达到最大值。当添加 1.34at.% 和 1.79at.% 的 Ti 后, 电导率低于参考合金。对于 $\text{Cu}_{85.71}\text{Ni}_{10.72-x}\text{Al}_{3.57}\text{Nb}_x$ 合金, 所有合金的电导率均高于参考合金, 且其随 x 的变化趋势与 $\text{Cu}_{85.71}\text{Ni}_{10.72-x}\text{Al}_{3.57}\text{Ti}_x$ 合金相似, 也呈现先上升后下降的趋势, 并在添加 0.89at.%Nb 时达到最大值。与上述两种合金体系不同, $\text{Cu}_{85.71}\text{Ni}_{10.72-x}\text{Al}_{3.57}\text{V}_x$ 合金的电导率先下降, 随后在 $x\text{V}$ 为 0.45at.% 时上升到最大值, 之后随着 $x\text{V}$ 的进一步增加而下降。与参考合金相比, 添加 0.45at.%Ti、0.89at.%Nb 和 0.45at.%V 的合金电导率分别提高了 15.6%、9.1% 和 17.2%。图(b)展示了 $\text{Cu}_{85.71}\text{Ni}_{10.72-x}\text{Al}_{3.57}\text{M}_x$ 合金在室温下硬度随 x 的变化情况。在 $\text{Cu}_{85.71}\text{Ni}_{10.72-x}\text{Al}_{3.57}\text{Ti}_x$ 合金中, 硬度的变化趋势与导电性相似, 当 $x\text{Ti}$ 为 0.45at.% 时达到最大值, 与参考合金相比提高了 11.1%。相比之下, $\text{Cu}_{85.71}\text{Ni}_{10.72-x}\text{Al}_{3.57}\text{Nb}_x$ 合金的硬度随着 $x\text{Nb}$ 的增加而持续下降, 且所有合金的硬度均低于参考合金。然而, $\text{Cu}_{85.71}\text{Ni}_{10.72-x}\text{Al}_{3.57}\text{V}_x$ 合金的硬度随着 $x\text{V}$ 的增加呈现出不同的趋势。当添加 0.22at.%V 时, 硬度下降。随着 $x\text{V}$ 的继续增加, 合金的硬度先增加后下降, 在 $x\text{V}$ 为 0.45at.% 时达到最大值, 提高了 15.1%, 但 $x\text{V}$ 为 1.34at.% 和 1.79 at.% 的合金硬度均低于参考合金。在加热过程中, $\text{L}_{12}-\gamma'$ 相可以重新溶解到基体中, 导致 Cu-Ni-Al 合金的高温软化现象。这可以被视为高温下溶质扩散的必然结果, 同时也反映了合金的热稳定性。图 1-16 展示了通过 Thermo-calc 软件计算的 $\text{Cu}_{85.71}\text{Ni}_{10.72-x}\text{Al}_{3.57}\text{M}_{0.45}$ 合

金在平衡条件下析出相体积分数随温度的变化情况。通过观察图 1-16 中蓝色线所示的 $L1_2$ - γ' 相摩尔体积分数随温度的变化, 可以注意到添加 M 元素延迟了 $L1_2$ - γ' 相的重新溶解温度。其中, Ti 的作用更为显著, 将参考合金中 γ' 相的重新溶解温度从 845K 提高至 1043K。

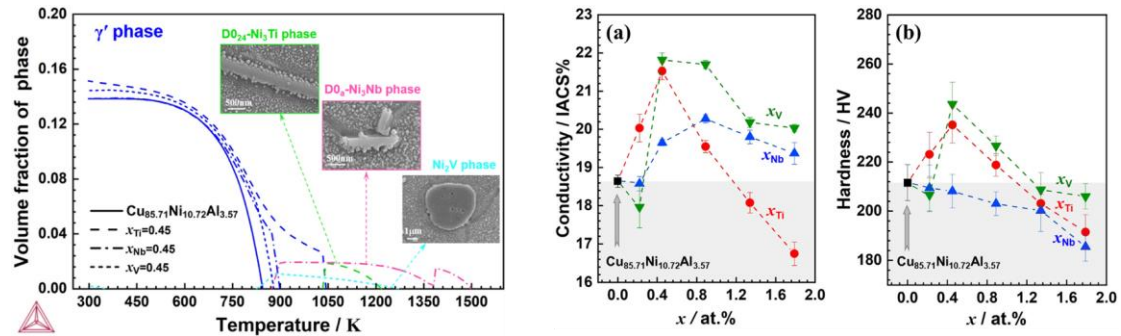


图 1-16 通过 Thermo-calc 软件计算的时效 $Cu_{85.71}Ni_{10.72-x}Al_{3.57}M_{0.45}$ 合金中各相的摩尔体积分数以及时效 $Cu_{85.71}Ni_{10.72-x}Al_{3.57}M_x$ 合金在室温下的导电率(a)和硬度(b)随 M 含量 x 的变化^[63]

1.5 本文的研究内容

通过成分以及热处理工艺的调控 $Cu-Ni-Al$ 合金中 $L1_2$ - γ' 相呈现两种析出状态: 立方状及纳米球状, 这赋予了合金不同的性能特征。立方状 $L1_2$ - γ' 相析出强化合金具有高抗高温软化性能、高的强度、优异的抗高温氧化性能及高温自润滑性能, 纳米球状 $L1_2$ - γ' 相析出强化合金具有超高强度、耐磨性能及耐腐蚀性能。因此, $Cu-Ni-Al$ 合金是极具工业应用的合金体系。本文分别针对立方共格析出 $Cu-Ni-Al$ 合金缺乏耐磨耐腐蚀性能基础数据及纳米球状共格析出 $Cu-Ni-Al$ 合金缺乏成分-显微组织-性能系统研究, 以及多类型元素合金化对组织及性能的影响研究的问题, 下图 1-17 是本文的研究路线, 具体进行了以下三方面的研究:

- (1) 针对高温长时效立方状 $L1_2$ - γ' 相析出强化 $Cu-Ni-Al$ 三元合金, 本研究旨在对比分析不同微量元素对 $Cu-Ni-Al$ 合金组织、耐磨性和耐腐蚀性的影响。选择的元素包括具有较强焓相互作用的 Si 、具有较弱焓相互作用的 Sn 以及具有晶界强化作用的 Zr 和 Cr 。研究合金化对立方状 $L1_2$ - γ' 相析出强化 $Cu-Ni-Al$ 三元合金显微组织、耐蚀性能及耐磨性能的影响规律, 并揭示其摩擦磨损机制及腐蚀机理。
- (2) 针对纳米球状 $L1_2$ - γ' 相析出强化 $Cu-Ni-Al$ 合金, 连续改变 Cu 含量, 研究成分连续变化的 $Cu-Ni-Al$ 合金显微组织、硬度、电导率、强度及软化温度的影响, 详细分析合金的强化机制, 为 $Cu-Ni-Al$ 合金后续成分设计及热处理工艺

选择提供了实验及理论依据。

- (3) 基于“团簇加连接原子”结构模型, 选择不同类型合金化元素并调整其含量, 同时合理配置变形加工工艺及热处理工艺, 制备出多级异构组织的 Cu-Ni-Al-Sn-Si 及 Cu-Ni-Al-Sn-Si-Co 合金, 兼具非均匀细晶组织及纳米片层状 L_{12} - γ' 相。进一步, 系统研究合金的显微组织及力学性能的演变规律。更重要的是, 从原子基本性质及元素间相互作用角度详细讨论了合金化元素对显微组织及性能的影响。

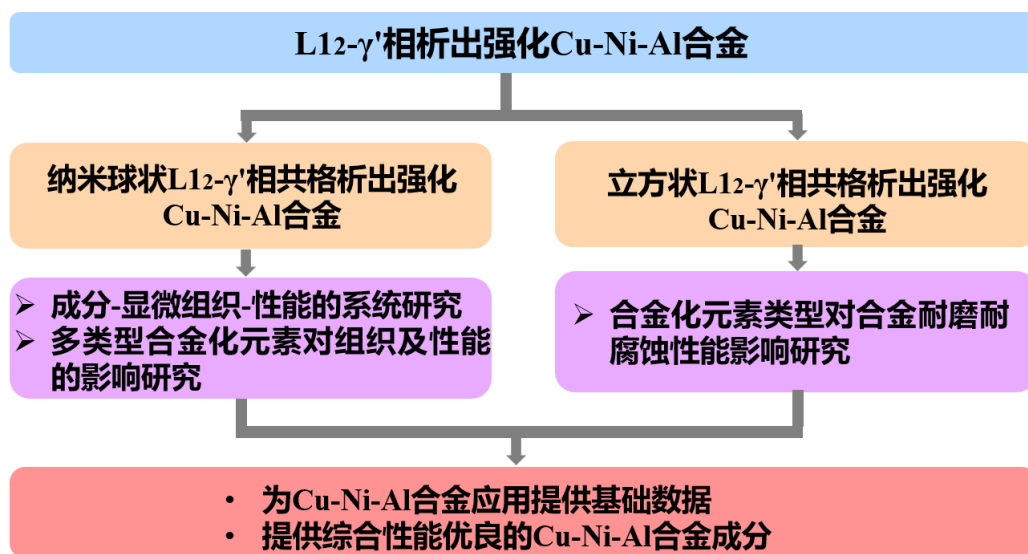


图 1-17 本研究的研究路线图

第 2 章 实验材料与方法

2.1 引言

本文所需的所有铸态合金均由真空熔炼炉铸造,所得的铸态合金再经过不同的时效处理方法得到所需的时效态合金,然后再分别对不同的时效态合金进行微观组织的表征,力学性能测试,软化温度测试,电化学腐蚀性能测试以及摩擦磨损性能测试。本文所使用的微观组织表征仪器有光学显微镜,扫描电子显微镜,透射电子显微镜,电子背散射衍射仪,X 射线衍射分析仪等;性能测试仪器有显微硬度计,拉伸试验机,涡流电导仪,摩擦磨损试验机以及电化学工作站等。

2.2 样品制备

2.2.1 合金成分及其命名

表 2-1 为本文中所涉及的合金及其合金命名。首先本文在 Cu-Ni-Al 三元相图中锁定 Ni:Al 原子比为 3:1,画一条成分线(图中虚线),在线上取 5 个成分点进行研究,具体为 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)。用于研究成分连续变化的 Cu-Ni-Al 系列合金的低温时效对其显微组织及性能演变的规律。

其次为了讨论微量元素的添加对 Cu-Ni-Al 合金组织、耐磨性和耐腐蚀性的影响。选择的元素包括具有较强焓相互作用的 Si、具有较弱焓相互作用的 Sn 以及具有晶界强化作用的 Zr 和 Cr。因为存在立方共格 $\text{L}_{12}-\gamma'$ 相,并且具有显著的耐高温软化性能,因此本文使用 $\text{Cu}_{75.00}\text{Ni}_{18.75}\text{Al}_{6.25}$ 合金作为参考,添加微量元素 Si, Sn 以及 Cr 和 Zr, 标记为 Cu75-X。

最后本文首先基于“团簇加连接原子”结构模型,以 $\text{Cu}_{80.00}\text{Ni}_{15.00}\text{Al}_{5.00}$ 合金为基准合金作参考,选择不同类型合金化元素并调整其含量,同时合理配置变形加工工艺及热处理工艺,制备出具有晶粒及析出相多级多尺度异构组织的 Cu-Ni-Al-Sn-Si 及 Cu-Ni-Al-Sn-Si-Co 合金。

表 2-1 本文所涉及的合金及其命名

合金种类	成分	合金命名
$\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.0, 80.00,$ $85.71, 90.00,$ 93.75)	$\text{Cu}_{75.00}\text{Ni}_{18.75}\text{Al}_{6.25}$	Cu75
	$\text{Cu}_{80.00}\text{Ni}_{15.00}\text{Al}_{5.00}$	Cu80
	$\text{Cu}_{85.71}\text{Ni}_{10.72}\text{Al}_{3.57}$	Cu85
	$\text{Cu}_{90.00}\text{Ni}_{7.50}\text{Al}_{2.50}$	Cu90
	$\text{Cu}_{93.75}\text{Ni}_{4.69}\text{Al}_{1.56}$	Cu95
	$\text{Cu}_{75.00}\text{Ni}_{18.75}\text{Al}_{6.25}$	Cu75
	$\text{Cu}_{75.00}\text{Ni}_{17.19}\text{Al}_{6.25}\text{Si}_{1.56}$	Cu75-Si
	$\text{Cu}_{75.00}\text{Ni}_{17.19}\text{Al}_{6.25}\text{Sn}_{1.56}$	Cu75-Sn
	$\text{Cu}_{72.00}\text{Ni}_{18.18}\text{Al}_{9.09}\text{Cr}_{0.65}\text{Zr}_{0.08}$	Cu-72-CrZr
	$\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{4.375}\text{Si}_{0.3125}\text{Sn}_{0.3125}$	Co-free alloy
	$\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{14.6875}\text{Al}_{4.375}\text{Sn}_{0.3125}\text{Si}_{0.3125}\text{Co}_{0.3125}$	Co-containing alloy

2.2.2 合金熔炼以及热处理工艺

本论文中所有铸锭的成分如表 2-1 所示, 系列金均采用 WK 型非自耗真空电弧炉(图 2-1)制备, 原料 Cu、Ni、Al、Cr、Zr、Si、Sn 及 Co 的纯度均为 99.99wt.% 及以上, 为使合金成分均匀, 需重复熔炼 5 次以上。熔炼过程中, 腔室内的真空度抽至 $6 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下并充入压强约为 0.5 个标准大气压的高纯度氩气作为保护。

铸锭全部置于马弗炉进行后续处理, 为防止合金被氧化, 所有样品均进行封管处理。所有合金的固溶温度通过差热分析(DTA)曲线^[64]确定, 保证消除所有枝晶偏析。 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ 合金的热处理方式为先进行 $1050^\circ\text{C}/2\text{h}$ 固溶处理, 迅速水淬, 随后进行 $450^\circ\text{C}/12\text{h}$ 时效处理, 空冷至室温; Cu-X 合金采用 $1050^\circ\text{C}/4\text{h}$ 固溶处理, 随炉冷却+ $450^\circ\text{C}/4\text{h}$ 时效处理, 随炉冷却; Cu-Ni-Al-Sn-Si 及 Cu-Ni-Al-Sn-Si-Co 合金采用 $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$, 水淬, 随后将固溶态样品进行冷轧处理, 变形量为 90%。最后, 将冷轧后样品进行时效处理, 工艺为 $450^\circ\text{C}/54\text{h}$, 随炉冷却。



图 2-1 WK 型非自耗真空电弧炉

2.3 微观组织表征方法

(1) 光学显微镜(OM)

采用光学显微镜(OM, Zeiss, Axiolab A1)对样品进行金相观察。金相制样过程如下：首先采用 SiC 砂纸(800#-3000#)对样品进行研磨，随后采用金刚石抛光膏以及硅胶悬浮液对样品进行粗抛和精抛直至样品表面无划痕，随后利用腐蚀液($10\text{gFeCl}_3 + 25\text{mlHCl} + 100\text{mlH}_2\text{O}$)对样品进行腐蚀。

(2) 扫描电子显微镜(SEM)

样品表面在扫描电子束作用下会因微区特征差异引发不同强度物理信号，这些信号包括形貌、原子序数、化学成分、晶体结构或位向等方面，不仅能够反映样品表面全面信息，而且可以调制获得二次电子成像、背散射电子成像、电子背散射衍射及 X 射线能谱等结果。本文使用配有 X 射线能谱(EDS, Oxford INCA X-ACT, Oxford, United Kingdom (UK))的扫描电子显微(SEM, 日本日立, SU8600)观察了样品的显微组织形貌，区域成分分析，断口形貌以及摩擦磨损样品表面形貌等(图 2-2)。



图 2-2 扫描电子显微镜

(3)透射电子显微镜(TEM)

为了进一步确定合金中各个晶体的结构信息,使用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F, 200 kV, Tokyo, Japan or Philips Tecnai G2, Amsterdam, the Netherlands)对样品进行进一步分析(图 2-3)。TEM 样品制备方法:首先,从样品中取出一小块薄片。接下来,使用砂纸、磨抛机等工具逐步将样品进行减薄。然后,将减薄后的样品放入离子轰击减薄装置中。在高真空环境下,使用高能离子束对样品进行轰击减薄和抛光,直到获得透明的薄片。



图 2-3 透射电子显微镜

(4)X 射线衍射分析仪(XRD)

采用 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学 Smartlab SE 型, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射 $\lambda=0.15406\text{nm}$)进行物相结构分析(图 2-4),扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $20-100^\circ$ 。得到的图使用 jade 软件进行精修。XRD 通过捕捉晶体对 X 射线的衍射信号,将微观原子排列转化为宏观可测的衍射图谱,是揭示材料晶体结构的技术。其核心在于布拉格定律和晶体结构的周期性,可用于确定材料中存在的晶体种类,解析晶胞参数、空间群,通过峰位偏移计算应力等。



图 2-4 X 射线衍射分析仪

(5)扫描探针显微镜(SPM)

采用扫描探针显微镜(SPM, SPM-9700HT, Kyoto, Japan)进行精细地样品表面形貌分析、表面电流及表面电势分析(图 2-5)。为了保证测量的准确性,对样品表面进行氩离子抛光以消除表面应力。合金的耐蚀性能与材料表面电子行为密切相关。电子功函数指的是在没有动能的情况下将金属内部费米能级的电子移动到其表面所需的最小能量,是金属的基本电子性质之一,与合金耐蚀性能密切相关。微量元素的添加势必会引起材料显微组织的变化及表面电子行为的改变。扫描探针显微镜电势模式中,通过探针可以测量出平衡静电力的直流电压的大小即为所测得的接触电位差, V_{CPD} , 即表面电势。通过表面电势及已知探针的功函数,可以获得合金表面各区域的功函数变化,将合金表面功函数可视化,便于建立合金成分-显微组织-功函数之间的联系。



图 2-5 扫描探针显微镜

(6)电子背散射衍射(EBSD)

电子背散射衍射(Electron Backscatter Diffraction, Oxford Instrument, Symmetry S2)是一种基于电子衍射原理的材料表征技术。它结合了电子显微镜和衍射技术,可以提供材料晶体结构以及晶体取向信息。在 EBSD 分析中,电子束会与材料中的晶体相互作用,并产生背向散射。这些散射电子的角度和强度可以通过衍射记录下来。通过收集大量的衍射数据,可以获得材料的晶体结构和取向信息。EBSD 技术可用于分析材料的晶体学特性,包括晶体结构、晶体取向、晶界分布、晶体缺陷等。它在材料科学、金属学、地球科学等领域具有广泛的应用。将变形后的样品采用 SiC 砂纸(800#-3000#)对样品进行研磨,随后采用金刚石抛光膏以及硅胶悬浮液对样品进行粗抛和精抛直至样品表面无划痕,研究变形微观结构,并使用 Channel 5 软件对数据进行后续处理。

(7)光学 3D 表面轮廓仪

采用 3D 表面轮廓仪(WLI, SuperView W1, Chotest, China)对摩擦磨损表面进行表征分析。将待测样品放置于载物台上,通过测量软件调节定位扫描位置后,测量软件实时获取图像,扫描完成后,分析软件自动重建出 3D 图像,操作者可在分析软件界面对图像进行摆正,滤波,提取区域等处理后,通过各种工具进行距离,台阶高,表面轮廓以及表面粗糙度等参数的测量分析^[65]。

2.4 性能测试方法

(1)硬度测试

使用时代山峰 HVS-1000 型数字显微硬度计对合金进行维氏硬度测试。测试条件为使用相对夹角为 136° 的金刚石正四棱锥压头,加载载荷为 2N,加载时间为 10s。通过测量菱形压痕的两个对角线长度来计算样品的维氏硬度。每个样品至少进行 10 次测试,以获得平均值和标准差。

(2)软化温度测试

铜合金软化温度测试需要在 $200\sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内选择不同温度进行,试样放入马弗炉保温 1 小时后自然冷却至室温,通过绘制温度-硬度曲线确定硬度降至原始值 80%对应的特定保温温度,该测试记录材料受热后硬度变化特征,建立温度参数与材料软化状态的对应关系。

(3)电导率测试

使用涡流电导仪(Sigma 2008B, Xiamen, China)测试了室温下合金的电导率。测试时,测试时需要使得探头的尺寸小于样品表面的尺寸,探头需要全覆盖样品表面,且样品表面需要进行简单的抛光处理,使得表面无氧化层,所用的探头尺寸为 $\Phi 14\text{mm}$ 。电导率单位选取 IACS(International Annealed Copper Standard)。

(4)室温拉伸性能测试

采用 UTM5504 型微控电子万能试验机测试合金的室温拉伸性能(UTM5504, Shenzhen, China)(图 2-6),拉伸应变速率为 $1\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 。首先用电火花切割机将原样切成尺寸为 $4\text{mm}\times 1.5\text{mm}\times 30\text{mm}$ (宽度 $\times$ 厚度 $\times$ 长度)的拉伸试样,在测试前用 SiC 砂纸研磨试样表面,然后将表面进行简单抛光使其光滑。拉伸试验根据金属材料室温拉伸试验国家标准进行(GB/T228.1-2010)。根据所得到的应力-应变曲线来获取材料的各项力学性能指标。



图 2-6 微控电子万能试验机

(5)室温摩擦磨损性能测试

合金摩擦磨损性能采用销-盘式高温摩擦磨损试验机(HT-1000, Lanzhou, China)测试(图 2-7),摩擦时间 30min,施加载荷为 10N,对磨材料为直径 6mm 的 GCr15 钢球,转速为 200rpm/min,旋转半径为 3mm。先用电火花线切割机将样品切成 $10\times 10\text{mm}$ 的小方块,然后用 SiC 砂纸将样品磨抛光滑。磨痕形貌表征采用光学 3D 表面轮廓仪观察(WLI, SuperView W1, Chotest, China)。磨损率($W=V/PS$)是通过磨损体积(V)与正常载荷(P)和滑动距离(S)的比值来测量的。

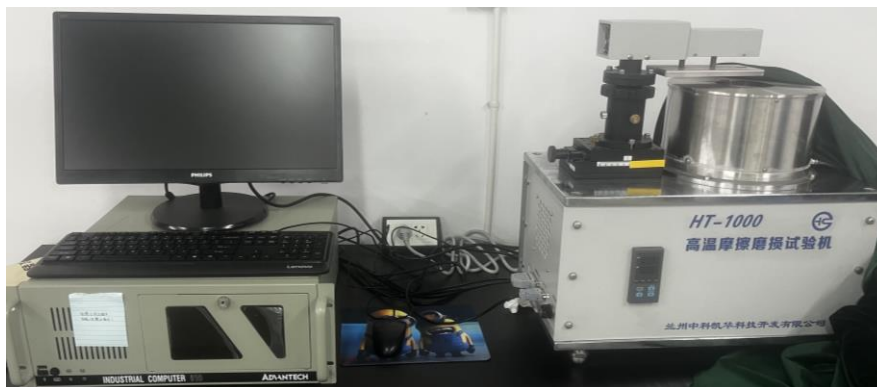


图 2-7 摩擦磨损试验机

(6) 电化学腐蚀性能测试

电化学测试在电化学工作站(Double potentiostat, CHI760E, Shanghai Chen-hua, China)上进行,采用传统的三电极系统。工作电极的工作区域为 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 惰性电极为尺寸 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的铂网。电化学试验溶液选用 3.5%NaCl 溶液。实验开始前进行开路电位试验 1h 后得到电化学试验结果。动电位极化测试在 $-0.6\text{V} \sim 0.2\text{V}$ 范围内进行,扫描速率为 1mV/s 。采用 Tafel 外延法获得了自腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(I_{corr})等参数。电化学阻抗谱(EIS)的振幅为 10mV , 频率范围为 $10^5\text{Hz} \sim 10^{-2}\text{Hz}$ 。采用 Zsimpwin 软件对 EIS 数据进行拟合。

第3章 纳米球状 $L1_2$ - γ' 相强化 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ 合金显微组织与性能研究

目前,关于 Cu-Ni-Al 合金的研究主要集中在 $(Cu_{87}Ni_{10}Al_3)$ 成分点附近,经变形加工后该合金强度可达 1000MPa,且耐磨和耐蚀性能良好。目前尚无成分连续变化的 Cu-Ni-Al 系列合金的低温时效处理对其显微组织及性能演变规律的系统研究。本章锁定 Ni:Al 原子比 3:1,制备了系列 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}(y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75; \text{原子分数})$ 合金,并详细探讨了合金性能(硬度、电导率及软化温度)、合金成分及显微组织之间的关联。

3.1 固溶态 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ 合金显微组织分析

图 3-1(a~e)为固溶态 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}(y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75; \text{原子分数})$ 合金 OM 组织图像。

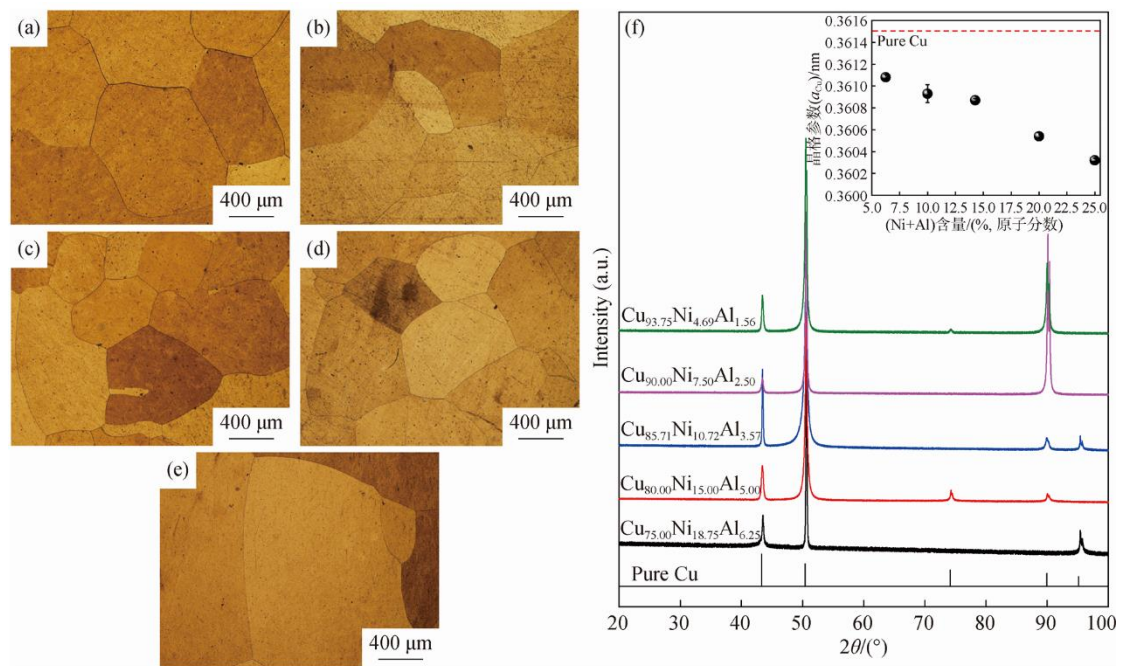


图 3-1 固溶态 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}(y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75; \text{原子分数})$ 合金 (a~e)金相及(f)XRD 图谱(插图为通过谱线拟合获得的 Cu 基体晶格参数)

可以看出,经过固溶处理后, $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ 合金在铸造过程中由于组元熔点不同所形成的枝晶偏析被消除,元素分布均匀。所有合金均呈等轴晶状,其晶粒尺寸为数百到一千微米。图 3-1(f)为 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}(y=75.00, 80.00, 85.71,$

90.00, 93.75; 原子分数)合金经固溶处理后的 XRD 图谱。可以看出, 系列 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ 合金的谱线中均只存在 Cu 基体的衍射峰, 表明经过固溶处理后所有合金都形成了单相固溶体。为了更好地反映溶质元素固溶对 Cu 基体晶格参数的影响, 利用 jade 软件去除每张衍射谱的仪器误差、零点漂移和 $\text{CuK}\alpha_2$ 辐射然后对全谱进行拟合, 以获得 Cu 固溶体的晶格参数(a)拟合计算结果(图 3-1(f)右上角插图)。可以看出, 随着 Cu 含量增加, a_y 值逐渐增加, 但均小于 $a_{\text{Cu}}(0.3615\text{nm})$ (红色虚线位置), 这主要是因为 Cu 基体中存在相对较小原子半径的 Ni 和强相互作用的组元 Al 的固溶。 a_{Cu} 的大小与 Cu 基体纯净度有关, Cu 含量越多(Ni 和 Al 固溶越少), Cu 基体晶格参数越大, 偏离纯铜的晶格常数的程度越小。

3.2 时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ 合金显微组织分析

固溶态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金经时效处理后金相组织如图 3-2(a~e)所示。

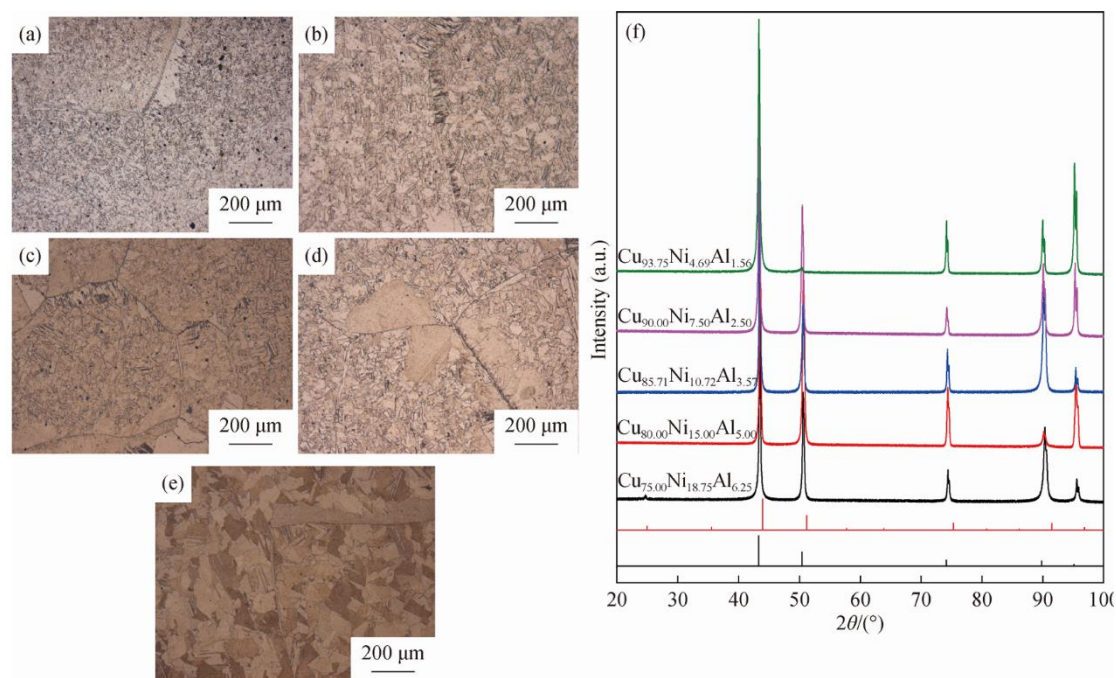


图 3-2 时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金的 (a~e)OM 组织图像及(f)XRD 图谱

可以发现等轴晶粒内部出现大量的退火孪晶。随着 Cu 含量的增加, 退火孪晶的体积分数及尺寸逐渐增大。对于低堆垛层错能的金属而言, 在变形和退火过程中晶界发生迁移并在晶界角处(111)面的原子堆垛顺序发生偶然错排, 形成层错

出现孪晶界^[66, 67]。有研究表明, 纯 Cu 的堆垛层错能较低, 约 78mJ/m^2 , 因此容易形成退火孪晶^[68]。Al 元素的添加往往能迅速降低 Cu 基体的层错能^[69], 使得退火过程中孪晶的形成更加容易。因此 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金中孪晶的体积分数与溶质元素的含量密切相关。图 3.2(f)为时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金的 XRD 图谱。对比可以看出, $\text{Cu}_{75.00}(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{25.00}$ 合金谱线中除了 Cu 基体的衍射峰外, 还出现了衍射角约 25° 的衍射峰, 通过标定发现该峰为 $(100)\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相。而在其他合金的 XRD 图谱中很难发现 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相的衍射峰, 这可能与 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相的含量以及 Cu 基体与 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相始终保持共格关系同时存在强择优取向有关。

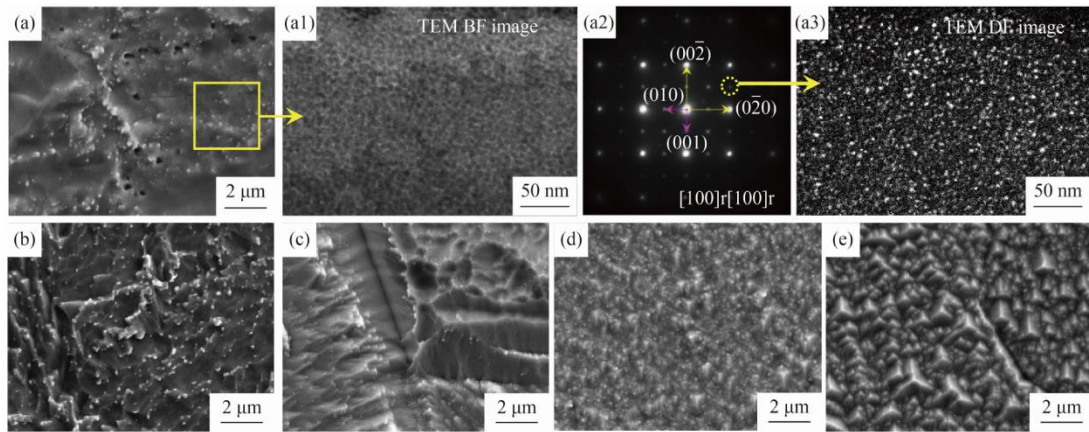


图 3-3 时效态 $\text{Cu}_{75.00}\text{Ni}_{18.75}\text{Al}_{6.25}$ 合金的(a)SEM 二次电子像、(a1)TEM 明场像、(a2)暗场像及(a3)相应的 SAED 分析; 时效态(b) $\text{Cu}_{80.00}\text{Ni}_{15.00}\text{Al}_{5.00}$ 合金、(c) $\text{Cu}_{85.71}\text{Ni}_{10.72}\text{Al}_{3.57}$ 合金、(d) $\text{Cu}_{90.00}\text{Ni}_{7.50}\text{Al}_{2.50}$ 合金及(e) $\text{Cu}_{93.75}\text{Ni}_{4.69}\text{Al}_{1.56}$ 合金的 SEM 二次电子像

图 3-3(a)为时效态 $\text{Cu}_{75.00}(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{25.00}$ 合金的 SEM 二次电子像。可以看出 Cu 基体中存在纳米颗粒析出。为了获得这些纳米颗粒的结构信息, 对其做 TEM 明场像及相应的选区电子衍射分析, 可知这些基体上析出的纳米颗粒均为简单立方结构 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相, 且与基体保持完全共格关系。选择电子衍射图谱中的弱衍射点 (黄色圆圈) 进行暗场像分析, 更好地显示了 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相的析出状态, 其尺寸为几纳米至十几纳米不等。图 3-3(b~e)为时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金的 SEM 二次电子像。可以看出, 随着 Cu 含量的增加, Cu 基体上纳米颗粒的析出含量逐渐减少, 时效态 $\text{Cu}_{93.75}(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{6.25}$ 合金中甚至很难发现纳米颗粒的析出。这说明了 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相的体积分数与 $(\text{Ni}+\text{Al})$ 含量密切相关, 合金中 $(\text{Ni}+\text{Al})$ 含量越高, 越有利于 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相的析出。

3.3 时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ 合金室温性能及高温性能

图 3-4(a,b)为固溶态和时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金的硬度及电导率。可以看出, 由于固溶态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金为 Cu 基体单相组织, 无析出强化效果, 因此合金硬度低。同时, Cu 基体内存在大量的溶质固溶, 增加了对自由电子的散射作用, 导致合金的电导率不高。时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金的微结构包括 $\text{L}_{12}-\gamma'$ 和 Cu 基体, 其电导率和硬度的变化分别与基体中溶质固溶和 $\text{L}_{12}-\gamma'$ 相的析出相关。固定 Ni/Al 原子比, 随着 Cu 含量的增加, (Ni+Al)含量不断减少, Cu 基体中溶质固溶的量以及 $\text{L}_{12}-\gamma'$ 相析出量也相应减少, 因此合金电导率上升而硬度下降。其中 $\text{Cu}_{75.00}(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{25.00}$ 合金硬度最高, 为 HV295.6; 而 $\text{Cu}_{93.75}(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{6.25}$ 合金电导率最高, 为 24.4%IACS。时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金应力-应变曲线以及极限抗拉强度(σ_{UTS}), 屈服强度(σ_{YS})和延伸率(δ)随 Cu 含量的变化如图 3-5 所示。因 $y=75.00$ 的合金性能较好, 比较其他 4 种成分的合金规律。可以看出, 随着 Cu 含量的增加, $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金的 σ_{UTS} 及 σ_{YS} 逐渐减小。其中, $\text{Cu}_{80}(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{20}$ 合金的 σ_{UTS} 及 σ_{YS} 最大, 分别为 677MPa 及 525MPa。析出强化 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金力学性能的变化与显微组织演变密切相关。根据前面的微观结构分析可知, 时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金中存在大量退火孪晶, 且(Ni+Al)含量越多, 退火孪晶的尺寸越小, 其细晶强化效果越明显。另外, $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金时效过程中存在 $\text{L}_{12}-\gamma'$ 相的析出, 其提供的强化效果与 $\text{L}_{12}-\gamma'$ 相的尺寸及体积分数明显相关。随着 Cu 含量的增加, (Ni+Al)含量的添加量越少, 合金时效过程中析出的 $\text{L}_{12}-\gamma'$ 相越少, 因此合金的强化效果减弱。时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金的 δ 先升高后降低, Cu 含量为 85.71%时为极值点。Cu 含量越高, $\text{L}_{12}-\gamma'$ 相的体积分数越少, 拉伸过程中更有利于变形, 合金的塑性越好。但对于时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数), Cu 含量的增加不能始终保证合金塑性的增加, 还需要考虑晶粒尺寸对合金塑性的影响。Cu 含量

较低的 Cu-Ni-Al 合金时效过程中存在大量的退火孪晶，有效增加了合金的延展性及加工硬化能力^[70-72]。

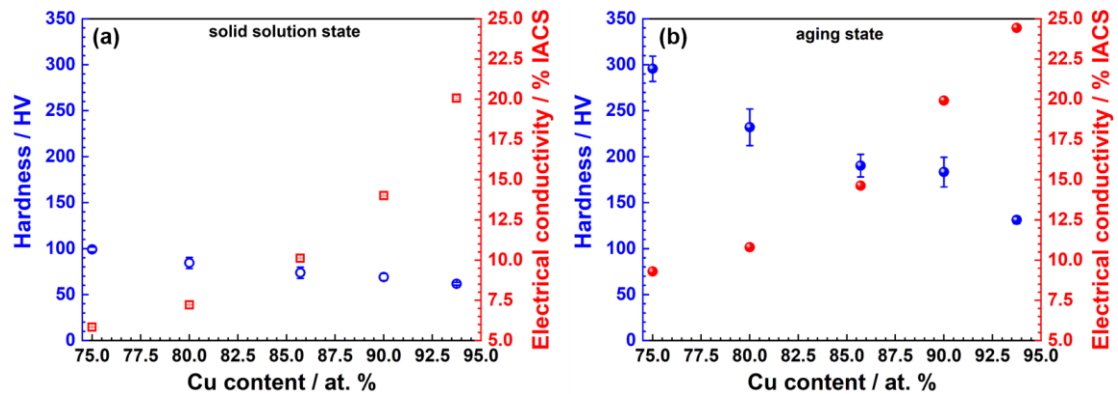


图 3-4 (a)固溶态及(b)时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金电导率及硬度

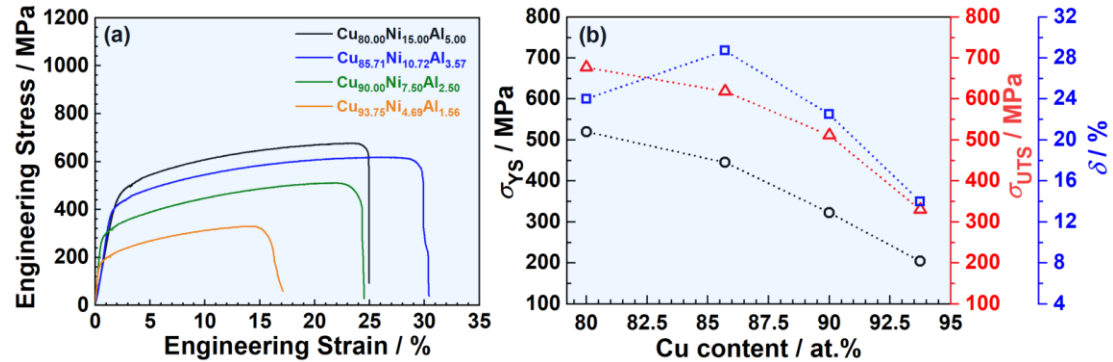


图 3-5 时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金的(a)应力-应变曲线以及(b) σ_{UTS} , σ_{YS} 和 δ 随 Cu 含量的变化

$\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金拉伸试样断口形貌如图 3-6 所示。可以看出， $\text{Cu}_{80.00}(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{20.00}$ 合金的断口均呈现出韧窝和解理台阶混合形貌。当 Cu 含量增加至 85.71% 时，合金断口处韧窝更多且深，说明合金塑性提升。继续增加 Cu 含量，合金的韧窝数量显著减少，这与合金拉伸测试中延伸率下降的结果相对应。

软化温度是反映 Cu 合金耐温性能的重要指标， $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金保温温度-硬度曲线如图 3-7 所示。时效态 $\text{Cu}_{75.00}(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{25.00}$ 合金硬度随着温度升高缓慢下降，1000°C 时其硬度值仍然高于室温硬度的 80%，因此合金的软化温度为 1000°C。

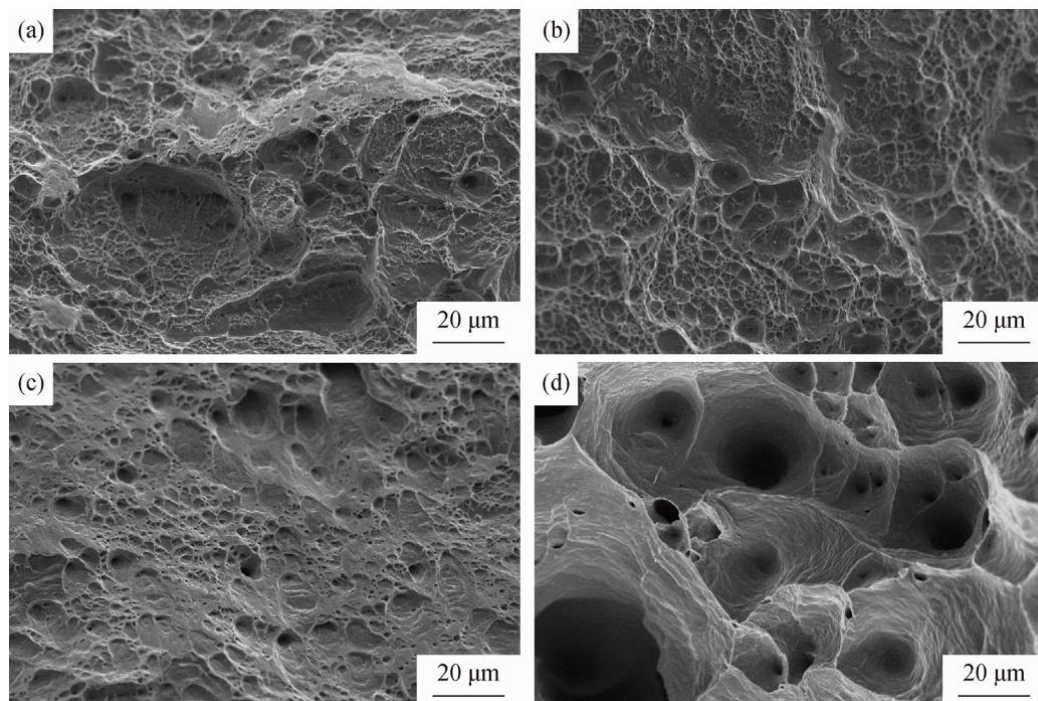


图 3-6 时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金拉伸试样断口形貌 SEM 二次电子像

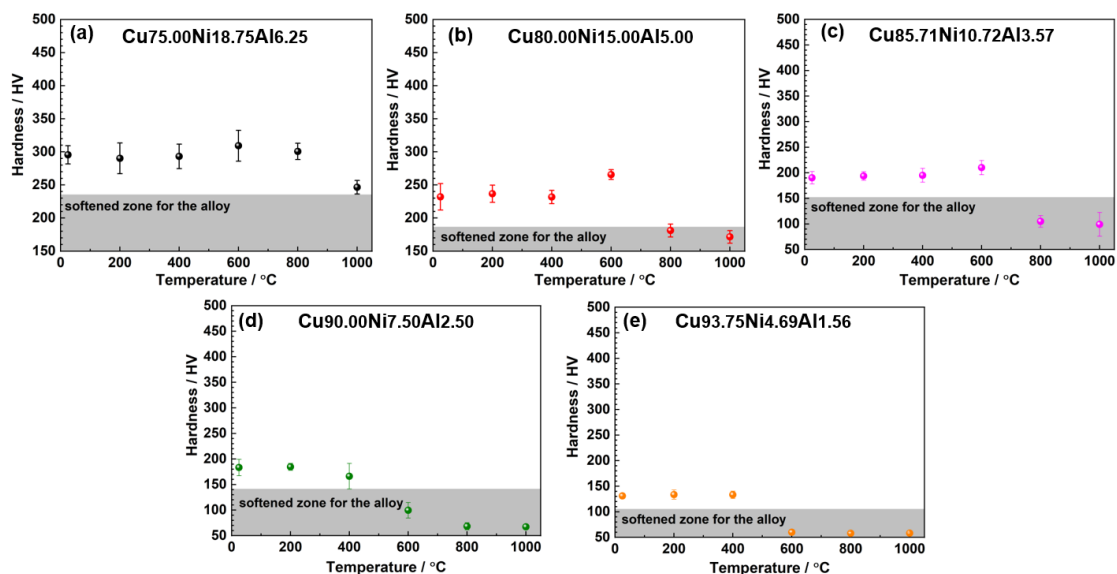


图 3-7 时效态 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金硬度-保温温度曲线

时效态 $\text{Cu}_{80.00}(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{20.00}$ 及 $\text{Cu}_{85.71}(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{14.29}$ 合金硬度在 800°C 时下降至原始硬度的 80% 以下, 合金已经发生软化, 其软化温度位于 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。继续增加 Cu 含量, 合金抗软化性能显著下降, 600°C 时合金硬度值已经下降至原始硬度的 80% 以下, 其软化温度位于 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。 $\text{L}_{12}-\gamma'$ 相是高温稳定相, 其析

出形态、尺寸及体积分数与合金的软化性能息息相关。(Ni+Al)含量越高, $L_{12}-\gamma'$ 相体积分数越大, 合金的抗软化性能越好。然而, 需要指出的是, 同一合金成分, $L_{12}-\gamma'$ 相析出形态不同, 其抗软化性能也不同。对比立方状 $L_{12}-\gamma'$ 相共格析出强化 Cu-Ni-Al 合金, 纳米球状 $L_{12}-\gamma'$ 相对合金抗软化性能的提升稍弱。综上, $L_{12}-\gamma'$ 相共格析出强化 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金通过不同的热处理工艺可以获得不同的显微组织状态, 合金性能可以宽范围调控, 可适应不同的工作领域。通过高温时效, 可以获得立方状 $L_{12}-\gamma'$ 相, 表现出优异的软化温度、较高的硬度或强度以及一定的导电性。当采用低温时效时, 合金显微组织中出现大量的退火孪晶, 以及纳米球状 $L_{12}-\gamma'$ 相, 合金具有更高的硬度、强度及延伸率, 但抗软化性能稍弱。对于 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金的未来发展, 可以进一步通过多组元化设计及热处理工艺调控提升合金的综合性能, 以适应更多的工作场景。本研究为高性能 Cu 合金成分设计提供了理论及实验依据。

3.4 本章小结

本研究固定 Ni/Al 原子比为 3:1, 设计并制备了系列 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金。在宽 Cu 含量变化的条件下, 研究了低温时效处理对 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金显微组织及性能(包括硬度、电导率、强度、延伸率及软化温度)的影响。具体结论如下:

- (1) 低温时效处理后, $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金显微组织中出现大量的细小退火孪晶, 同时 Cu 基体上析出纳米球状的 $L_{12}-\gamma'$ 共格析出相。随着(Ni+Al)含量增加, 退火孪晶含量增加且细小, $L_{12}-\gamma'$ 相的析出含量也逐渐增加。
- (2) 低温时效后 Cu-Ni-Al 合金的强化机制包括细晶强化和析出强化, 随着 Cu 含量增加((Ni+Al)含量减少), 退火孪晶含量减少且 $L_{12}-\gamma'$ 相的析出含量逐渐降低, 合金硬度、屈服强度及极限抗拉强度也随之增加。而合金导电性能随着固溶在 Cu 基体中溶质含量的增加而减弱。
- (3) $L_{12}-\gamma'$ 相共格析出强化 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00, 80.00, 85.71, 90.00, 93.75$; 原子分数)合金通过不同的热处理工艺可以获得不同的显微组织状态, 合金性

能可以宽范围调控,可适应不同的工作领域。高温时效处理后 $L1_2$ - γ' 相呈立方状,具有优异的软化温度、较高的硬度或强度以及一定的导电性能。采用低温时效时,合金显微组织中出现大量的退火孪晶,以及纳米球状 $L1_2$ - γ' 相,合金具有更高的硬度、强度及延伸率,抗软化性能稍弱。

第 4 章 纳米球状 L_{12} - γ' 相共格析出强化 Cu-Ni-Al 合金成分设计及性能优化

上一章研究讨论了成分连续变化的纳米球状 L_{12} - γ' 相共格析出强化 Cu-Ni-Al 三元合金的显微组织与性能的关系。随着工业产业的发展,对合金的组织性能提出了更高的要求,Cu-Ni-Al 三元合金不能满足现有的需求。多组元化可以进一步提高 Cu-Ni-Al 合金的综合性能,以应对更苛刻的要求。

Cu-Ni-Al 合金的时效过程涉及连续析出与不连续析出的协同作用。不连续析出的界面前沿作为溶质骤变区,可能成为裂纹萌生源^[73]。为此,研究重点集中于促进连续析出并抑制不连续析出。虽然层片状 L_{12} - γ' 相的强化效应略逊于纳米球状相,但其共格界面可促进位错跨界面传递,有效缓解应力集中。通过调控具有跨尺度晶粒/析出相的多级异质结构 Cu-Ni-Al 合金中晶粒尺寸、体积分数以及层片状 L_{12} - γ' 相特征参数,有望实现强度-塑性的协同提升。然而,由于晶粒与析出相热稳定性的差异导致两者难以在相同温域内稳定共存,目前鲜见具有类似结构的 Cu-Ni-Al 合金体系报道^[74]。

本章运用了基于“团簇+连接原子”模型的 Cu-Ni-Al 合金成分设计方法,该方法涵盖了不同合金元素的选择及其含量的确定。通过定制化的变形加工技术和热处理工艺,成功制备了具有非均匀细晶分布和层片状 L_{12} - γ' 相的多级异质结构 Cu-Ni-Al 合金。此外,研究了微观组织和力学性能的演变规律,并基于原子特性和元素相互作用探讨了合金元素对微观组织和性能的影响机制。该研究为 Cu-Ni-Al 合金的研发提供了理论指导和实验数据,同时为高强度、高塑性和耐腐蚀铜合金的成分设计和微观组织控制提供了新思路。

4.1 Co-free 和 Co-containing 合金成分设计

多组元化设计中多种类型合金化元素的添加势必造成合金成分的复杂性。在探索成分设计的过程中,研究者们通过大量理论和实验的方法探索出了诸多有效的合金设计方法,如热力学计算、第一性原理计算等。然而,这些方法都无法确定多组元合金化时添加的元素种类、含量,比例与合金最终性能的直接关系。Dong 等人^[75]从化学近程序出发提出了“团簇+连接原子”模型,可以用来描述各

种固溶体相及复杂第二相的特征,很好地指导了合金多组元化设计,已成功应用于如 Cu 合金、Ni 基高温合金、马氏体不锈钢及 Ti 合金等多种工程合金的成分优化设计。根据“团簇+连接原子”模型,固溶体相及复杂第二相可以分为基础团簇和连接原子两个部分,用类分子簇式“[团簇]连接原子_x”表示。团簇内的原子遵循密堆垛,团簇之间不显示任何重叠,仅用连接原子连接。这些单位代表了整个结构的最小粒子,就像分子代表化学物质一样^[76]。

因此,本章采用“团簇+连接原子”模型指导 Cu-Ni-Al 合金成分设计。团簇公式考虑基体部分和析出部分,每一部分都用团簇和连接原子来描述,如上所述。Cu 基体的团簇取面心立方(FCC)结构中最接近的坐标多面体,即配位数为 12 的立方八面体。长期实验证实, Cu 合金中的连接原子为 3 个^[77, 78]。因此 Cu 基体的团簇式可以表述为[Cu-Cu₁₂]Cu₃。另外,考虑 Cu 基体中存在少量 Ni 的固溶,其中还存在[Ni-Cu₁₂]Ni₃团簇。Cu-Ni-Al 合金中主要强化相为 L1₂-γ'相,我们的前期研究中已经证实该相中存在 Cu 的固溶,其成分接近于 Ni₂CuAl^[79]。因此, L1₂-γ'相的团簇可以理解成 Al 占据中心原子位置($\Delta H_{\text{Cu-Al}}=-1\text{kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Ni-Al}}=-22\text{kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Cu-Ni}}=4\text{kJ/mol}$)^[80], Ni 与 Al 的相互作用最强,因此 Ni 占据了第一相邻的位置,而 Al 占据第二近邻位置。另外,由于 Cu 和 Ni 在元素周期表中相邻且具有相似的特性,它们可以形成无限固溶的固溶体,第一邻位的 Ni 很可能被 Cu 取代。因此,强化相的团簇式可以表达为[Al-Ni₈Cu₄]Al₃。

基于上述分析, Cu-Ni-Al 合金的团簇式可以表示为 {[Cu-Cu₁₂]Cu₃}_x{[Ni-Cu₁₂]Ni₃}_y{[Al-Ni₈Cu₄]Al₃}_z, 通过改变 x , y , z 的值可以调整合金成分。为了确定参数的数值,以 Hiduron®130(Cu-14.4Ni-2.7Al)合金为参照,其团簇式可以确定为 {[Cu-Cu₁₂]Cu₃}₃{[Ni-Cu₁₂]Ni₃}₁{[Al-Ni₈Cu₄]Al₃}₁。Si 和 Sn 均为强相互作用元素(其中 Si 更强),对合金性能的提升十分有利,因此本章拟同时添加 Si 和 Sn。由于 Si 和 Sn 是相同的主族元素, Si 与 Cu 及 Ni 之间的相互作用更强($\Delta H_{\text{Si-Cu}}=-19\text{kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Si-Ni}}=-40\text{kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Si-Sn}}=-11\text{kJ/mol}$)^[80], 因此, Si 及 Sn 会占据 L1₂-γ'相团簇式中 Al 的位置。在 Cu-Ni-Sn 和 Cu-Ni-Si 合金的研究中, Co 元素可以促进析出并提升析出相的热稳定性。因此,为了探讨 Co 元素对 Cu-Ni-Al-Sn-Si 合金(简称 Co-free 合金)显微组织及力学性能的影响,本章进一步基于团簇式,

以少量的 Co 替代 Ni 元素,设计了 Cu-Ni-Al-Sn-Si-Co 合金(简称 Co-containing 合金)。具体合金成分及设计步骤如图 4-1 所示。

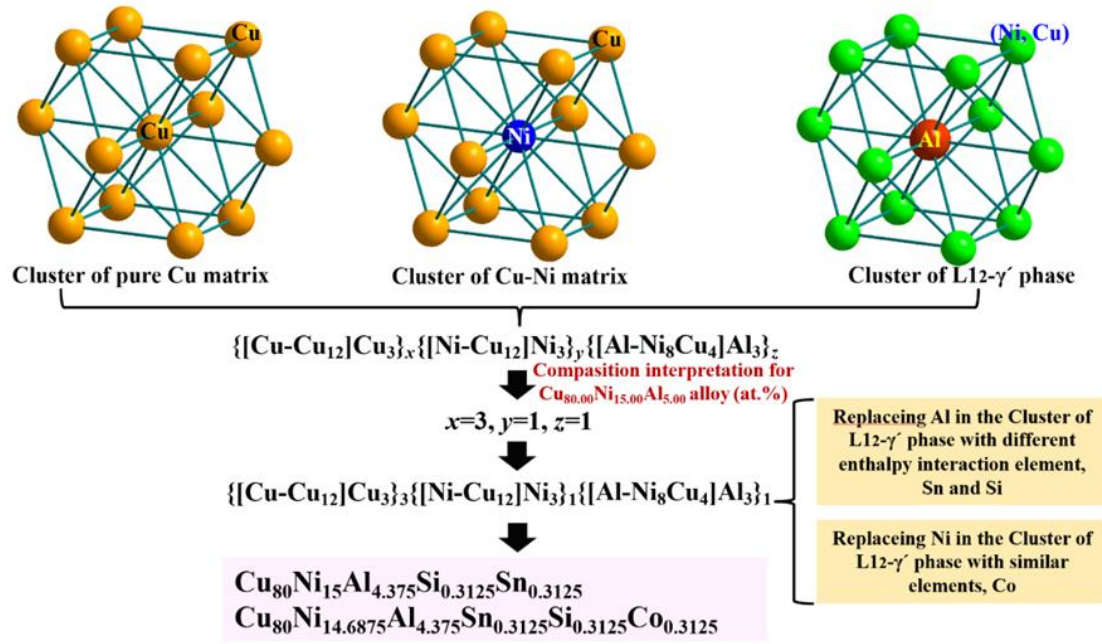


图 4-1 Cu-Ni-Al 合金主要设计策略及团簇结构流程图

4.2 Co-free 和 Co-containing 合金的力学性能

Co-free 合金与 Co-containing 合金的室温工程应力-应变曲线如图 4-2 所示, Co-free 合金的极限抗拉强度(σ_{UTS})、屈服强度(σ_{YS})和伸长率($\delta\%$)分别为 1148MPa, 1037MPa 及 6.5%。添加 Co 后,合金 σ_{UTS} , σ_{YS} 及 $\delta\%$ 均得到提升,分别为 1184MPa, 1076MPa 及 9.2%。应变硬化率(θ)是指材料在承受塑性变形过程中,真应力作为真应变的函数的变化率,也称为应变变化模量。它反映了材料抵抗变形能力随塑性变形量增大的程度,是衡量材料塑性变形能力的一个重要指标,一般公式为 $\theta = d\sigma/d\varepsilon$,其中 σ 为真实应力, ε 为真实应变^[81]。塑性变形初期合金应变硬化速率急剧下降,且随着应变进一步增加,其值逐渐下降,整个变形过程中合金均保持高应变硬化能力(图 4-2(a)中插图),同时 Co-containing 合金的均匀延伸率明显比 Co-free 合金高。因此,Co 的添加显著提升了合金力学性能,应变硬化能力及均匀变形能力。为了进一步明确本研究中的合金性能水平,将其与文献提及的以及商用的 Cu-Ni-Al 合金性能进行对比,如图 4-2(b)所示。传统合金化及变形工艺能显著提升合金拉伸强度,但延伸率明显下降。与现有的 Cu-Ni-Al 合金相比,Co-free 合金与 Co-containing 合金拉伸强度及延伸率皆有较大的提升,同时拥有良好的均匀延伸率,使其在图 4-2(b)中占据突出地位。

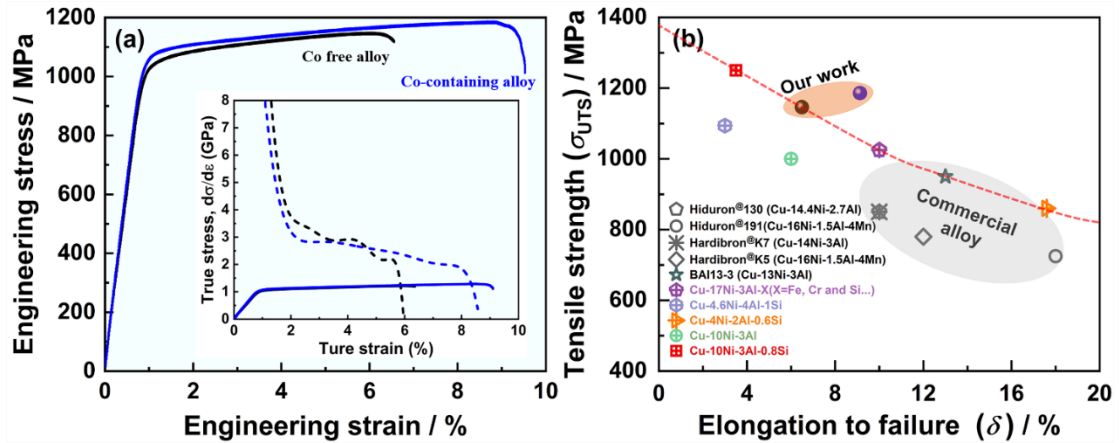


图 4-2 拉伸工程应力-应变曲线(插图为室温下合金相应的应变硬化率(SHR)曲线)(a); 以及 Co-free 合金和 Co-containing 合金的拉伸强度与断裂伸长率(与其他已报道的合金和商业合金相比)(b)

4.3 Co-free 和 Co-containing 合金显微组织分析

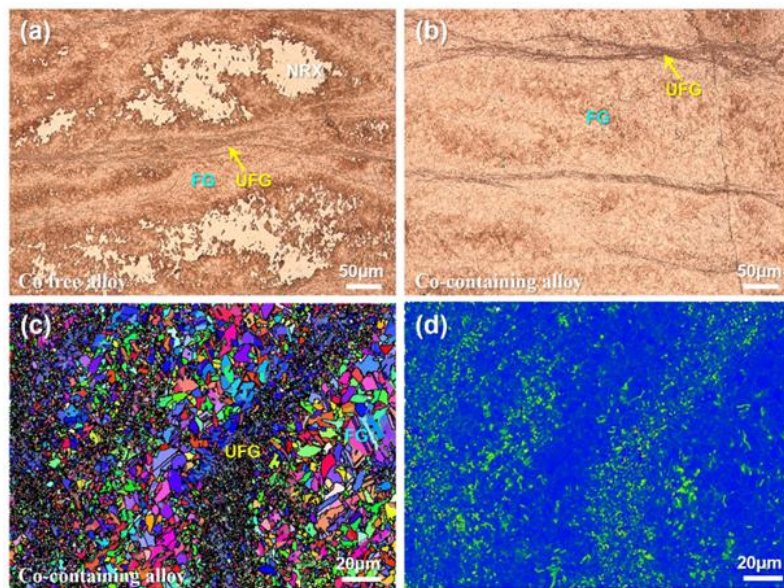


图 4-3 Co-free 合金和 Co-containing 合金的金相组织(a-b); Co-containing 合金的反极图和相应的核平均取向差图(c-d)

图 4-3(a-b)展示了 Co-free 合金和 Co-containing 合金的金相组织。Co-free 合金呈现出三个不同的区域：未再结晶(NRX)区域、细晶(FG)区域以及由超细晶(UFG)区域构成的变形带。在 Co-containing 合金中，未再结晶区域不太明显，其微观结构主要由超细晶和细晶区域组成。进行电子背散射衍射(EBSD)分析以确定 Co-containing 合金的晶粒分布。图 4-3(c)表明，超细晶区域的晶粒尺寸和体积分数分别约为 $0.68\mu\text{m}$ 和 39.3%，而细晶区域的晶粒尺寸和体积分数分别约为 $7\mu\text{m}$

和 60.7%。取向差与几何必要位错(GNDs)密度相关^[81], 其中, 较大的平均取向差(KAM)值对应较高的位错密度。值得注意的是, 与细晶区域相比, 超细晶区域呈现出更高的位错密度。因此, 可以得出结论, Co-containing 合金具有两种不同的、位错密度不均匀的晶粒分布。Co-free 合金的晶粒分布与 Co-containing 合金相似, 只是前者存在未再结晶区域。

图 4-4(a)为 Co-free 合金和 Co-containing 合金的 X 射线衍射(XRD)图谱, 二者均显示出一种面心立方晶格结构, 且主衍射峰存在一定的不对称性。然而, 由于强烈的择优取向, L_{12} - γ' 相的识别比较困难。利用 GSAS II 软件对 XRD 图谱进行(Rietveld)精修^[82], 如下图 4-5 所示, 以获得 Cu 基体相和 L_{12} - γ' 相的晶格常数和体积分数。图 4-4(b-h)为两种合金在不同放大倍数下的扫描电子显微镜(SEM)二次电子图像。在再结晶区域观察到纳米层状的 L_{12} - γ' 相, 且该相占据了晶粒的整个内部区域。在超细晶(UFG)区域中 L_{12} - γ' 相的尺寸比细晶区域中的小。此外, 在未再结晶区域存在纳米球状颗粒。有研究表明, 非均质 L_{12} - γ' 相的形成和演化取决于晶界迁移速率和扩散辅助粗化速率^[83]。在初始阶段, 晶界迁移速率大于晶界粗化速率, 析出相容易脱离晶界。因此, 粗化后析出相的形貌仍然保持球形。随着时效时间的延长, 晶界粗化速率逐渐增加而晶界迁移速率逐渐减小, 使得析出相沿晶界移动方向定向粗化。减少时效时间, 导致 L_{12} - γ' 相沿晶界移动方向粗化。Co-free 合金和 Co-containing 合金之间在晶粒和 L_{12} - γ' 相分布上的差异主要是由于 Co 的添加。关于这个话题将在后面进一步讨论。

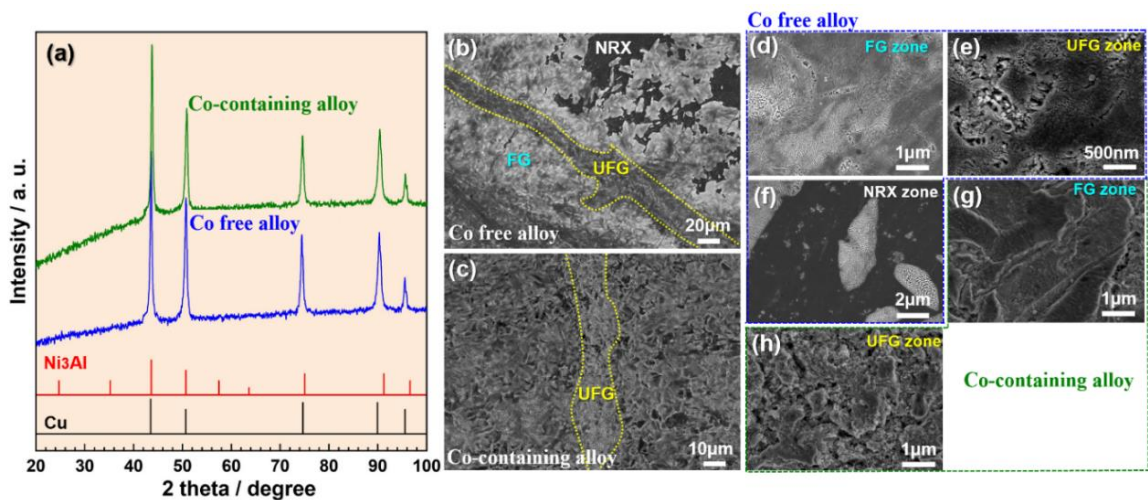


图 4-4 Co-free 合金和 Co-containing 合金的 XRD 图谱(a)、典型再结晶(RX)区和未再结晶(NRX)区的形貌以及再结晶区和未再结晶区的析出物(b-h)SEM 二次电子图像

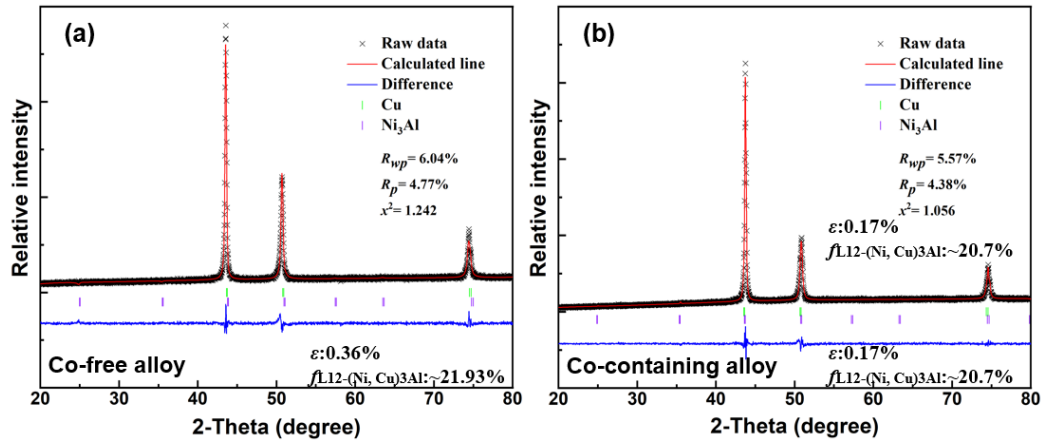


图 4-5 Co-free 合金和 Co-containing 合金 XRD 图谱的 Rietveld 全谱拟合精修

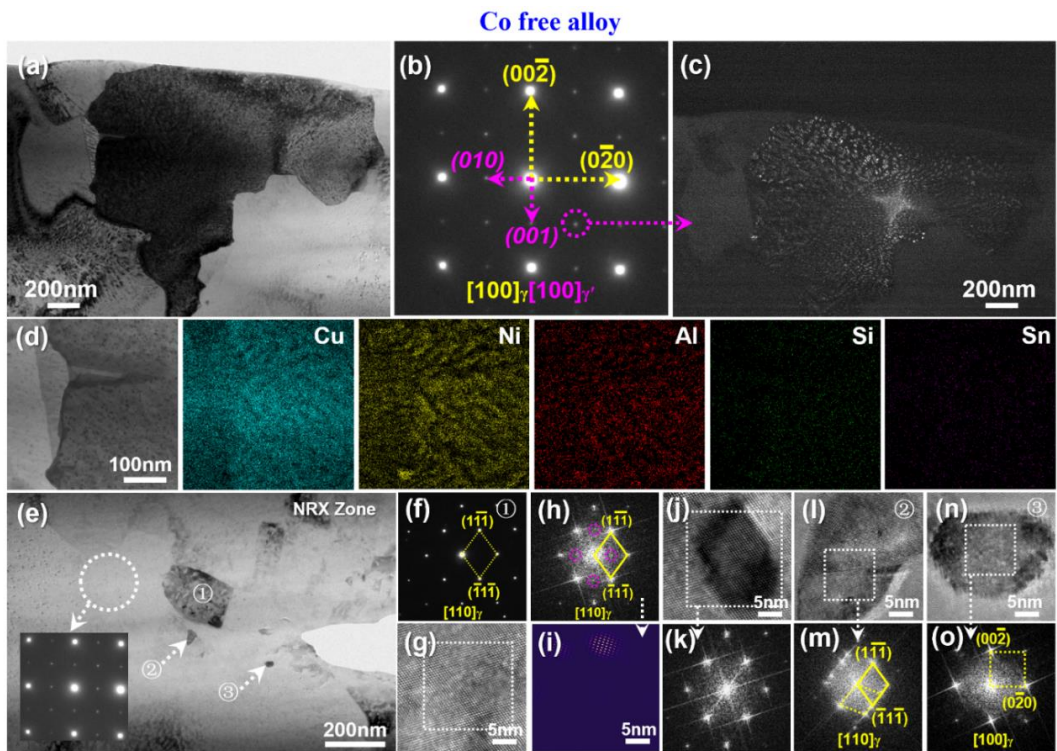


图 4-6 明场(BF)图像、相应的选区电子衍射(SAED)花样、相应的暗场图像以及 RX 区域纳米层状析出物特征的能谱(EDS)面分布(a-d)、NRX 区域球形析出物特征的亮场图像和相应的选区电子衍射花样(e)，以及标记区域(①、②和③)的选区电子衍射花样、HRTEM 图像和 FFT 图像(f-o)

在 Co-free 合金中，对再结晶区域(图 4-6(a-d))的透射电子显微镜(TEM)分析表明，在 Cu 基体相中 L12- γ' 相有高密度的析出，且保持共格关系。通过选择 L12- γ' 相的衍射斑点可得到暗场像，该暗场像显示出层间距约为 15nm 的纳米层状形状。TEM 光谱分析表明，L12- γ' 相主要由 Ni、Al 和 Si 组成，含有少量的 Sn。本

研究中, Sn 或 Si 的添加量相同, 因此 $L_{12}-\gamma'$ 相内元素的占位和含量与元素本身的特性密切相关。Si 是一种强焓相互作用元素, 与弱焓相互作用元素 Sn 相比, 它更容易融入 $L_{12}-\gamma'$ 相, 这与前期研究结果一致^[79]。图 4-6(e) 为非再结晶区域透射电镜分析结果, 该区域同样存在大量的 $L_{12}-\gamma'$ 相析出。对非再结晶区域的再结晶晶粒(图 4-6(e) 中标记的 3 个特征区域)进行分析, 如图 4-6(f-o) 所示, 这些再结晶晶粒内同样存在 $L_{12}-\gamma'$ 相析出。结合其 HRTEM 像, 相应的 FFT 图谱及相应的 IFFT 图谱, 可知 $L_{12}-\gamma'$ 相呈球状, 尺寸为 $\sim 2\text{nm}$ 。不仅如此, 这些再结晶晶粒内还存在高密度缺陷, 如层错及纳米孪晶等。

图 4-7 为 Co-containing 合金的 TEM 分析结果。再结晶区域存在高密度的纳米片层状 $L_{12}-\gamma'$ 相和球状 Ni_2Si 相析出(图 4-7(d-f))。与 Co-free 合金相比, Co-containing 合金中的 $L_{12}-\gamma'$ 相尺寸更小, 并与基体完全共格, 片间距约为 5.6nm 。此外, Co-containing 合金中的 Ni_2Si 相尺寸约为 5nm 。因此, 添加 Co 后, 合金中同时存在纳米片层状 $L_{12}-\gamma'$ 相和纳米球状 Ni_2Si 相的双相析出, 有效增强合金的力学性能。此外, TEM EDS 面分析结果显示合金晶界处纳米级 $L_{12}-\gamma'$ 相的析出, 可以在拉伸过程中起到钉扎晶界的作用。

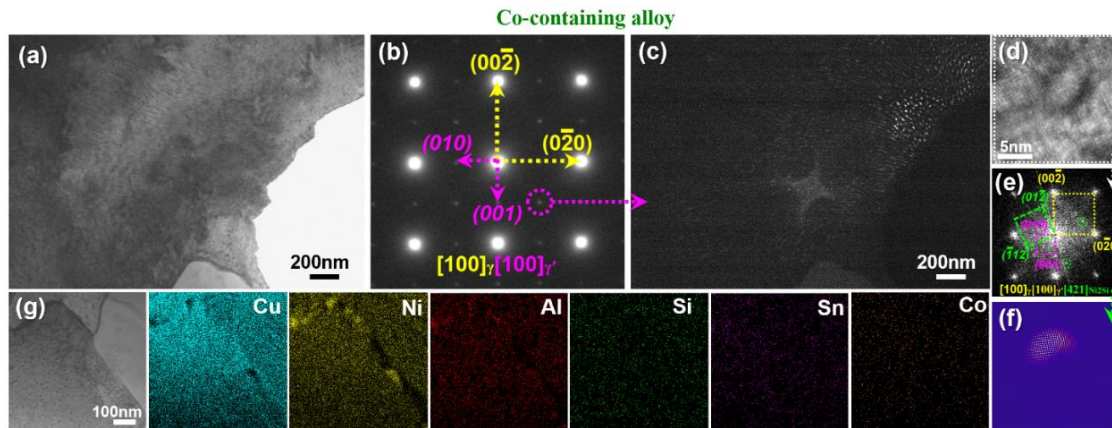


图 4-7 RX 区域纳米层状析出物特征的明场(BF)像、相应的选区电子衍射(SAED)花样和相应的暗场像(a-c); Cu 基体相的 HRTEM 像、相应的 FFT 花样和 (IFFT) 花样图谱(d-f);

RX 区域纳米层状析出物特征的能谱(EDS)面分布(g)

4.4 合金元素对非均匀微观结构调控的影响

研究证实, 引入不均匀的细晶粒分布和层片状 $L_{12}-\gamma'$ 相, 可通过多尺度异质变形诱导强化显著提高 Cu-Ni-Al 合金的力学性能。这种独特的微观结构可通过

多组元设计和适当的时效相结合来实现,其中合金成分在决定其力学性能方面起着关键作用。接下来将对合金元素的影响机制进行进一步阐释^[84]。

先前的研究工作表明^[79, 85], Si 与 Cu 或 Ni 混合时呈现出很强的负混合焓,这增强了(Al,Si)-Cu 和 Ni 之间的元素相互作用,并提高了 L1₂-γ'相的热稳定性。此外, Si 的添加有助于 L1₂-γ'相的析出。Sn 主要溶解在 Cu 基体相中,降低了层错能,层错能与变形过程中缺陷密度(如位错和变形孪晶)产生关系密切^[86]。层错能越小,产生缺陷密度的可能性越大。缺陷密度可以理解为储存的变形能,是合金再结晶过程中的驱动力。低的基体层错能有利于再结晶^[84]。

Co 通过促进再结晶并细化 L1₂-γ'相的尺寸来增强合金的机械性能。在本研究中, Co 以 Ni 的形式被引入, Co 在 Cu 基体相和析出相中均均匀分布。目前,对 Cu 合金的研究表明, Ni 的添加会增加层错能,而 Co 会降低层错能^[87]。因此, Co 的添加进一步降低了层错能,加速了再结晶过程。对于 L1₂-γ'相,当 Co 溶入该相时,其形成能(E_f)和结合能(E_b)将会发生变化。为深入理解 Co 对 L1₂-γ'相的影响机制,进行了第一性原理计算,计算公式如下:

$$E_f = \frac{E_{\text{tot}} - N_{\text{Cu}}E_{\text{atom}}^{\text{Cu}} - N_{\text{Ni}}E_{\text{atom}}^{\text{Ni}} - N_{\text{Al}}E_{\text{atom}}^{\text{Al}} - N_{\text{Si}}E_{\text{atom}}^{\text{Si}}}{32} \quad (4-1)$$

$$E_b = \frac{E_{\text{tot}} - N_{\text{Cu}}E_{\text{solid}}^{\text{Cu}} - N_{\text{Ni}}E_{\text{solid}}^{\text{Ni}} - N_{\text{Al}}E_{\text{solid}}^{\text{Al}} - N_{\text{Si}}E_{\text{solid}}^{\text{Si}}}{32} \quad (4-2)$$

这里, E_{tot} 为不同组分下原子的总能量; N 为超胞中的原子个数; E_{atom}^x 和 E_{solid}^x 分别表示孤立的 x 原子自由态时的总能量以及 L1₂-γ'相简单立方结构中 x 原子基态能量。 E_f 反映的是析出相的稳定性,形成能越负,生成的析出相越稳定; E_b 反映的是析出相各组元间结合键的键强,其值越负,结构越稳定。不同组分下 L1₂-γ'相的生成能 E_f 和结合能 E_b 如图 4-8 所示。Ni₂CuAl 的 E_f 和 E_b 计算结果分别为-0.427 和-4.986eV/atom。添加 Si 后, Ni₂Cu(Al_{7/8}Si_{1/8})的 E_f 的绝对值稍稍降低,而 E_b 的绝对值变大,说明 Si 在几乎不影响 L1₂-γ'相生成的情况下提升其稳定性,这与从焓交互作用角度分析的结果一致。在 Ni₂Cu(Al_{7/8}Si_{1/8})基础上继续考虑 Co 固溶,从计算角度上看当 Co 替代 Ni 原子时,存在两个等效位置,因此对这两种结构都进行了计算,均发现 Co 的添加降低了 L1₂-γ'相的 E_f 和 E_b 的绝对值,说明 Co 元素会稍稍影响 L1₂-γ'相的析出同时容易发生粗化,这会导致 L1₂-γ'相体积分数减少同时更加有利于纳米片层状组织的形成。另外, Co 在 Ni₂Si 相中固溶,可以同时提升 E_f 和 E_b 的绝对值,促进(Ni,Co)₂Si 相形成并阻止其粗

化，因此，Co-containing 合金中还存在纳米球状 $(\text{Ni,Co})_2\text{Si}$ 相析出，与纳米层片状 $\text{L1}_2\text{-}\gamma'$ 相共同提供强化效果^[88]。

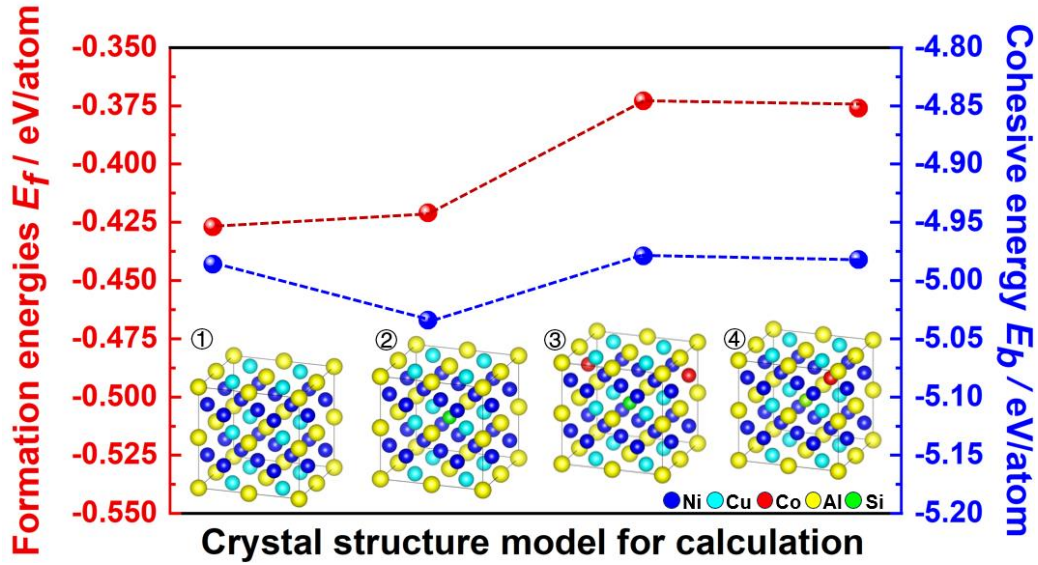


图 4-8 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Cu}(\text{Al}_\gamma\text{Si}_{1-\gamma})$ 相的形成能 E_f 、结合能 E_b

4.5 多种强化效应对屈服强度的贡献

为了进一步阐明多尺度异质结构 Cu-Ni-Al 合金中不同强化机制的贡献，以 Co-containing 合金为例，该合金呈现出均匀的细晶粒分布、纳米层状的 $\text{L1}_2\text{-}\gamma'$ 相以及一定密度的位错。因此，将对细晶强化，析出强化以及位错强化进行单独分析。

(1) 细晶强化

Co-containing 合金中存在 FG 及 UFG 两个区域，其晶粒尺寸及体积分数分别为 $\sim 7\mu\text{m}$ 和 60.7%， $\sim 0.68\mu\text{m}$ 和 39.3%。细晶强化效果可以通过 Hall-Patch 公式进行计算，且针对不同区域的强化效果通过加权平均进行衡量，公式如下所示^[89, 90]：

$$\sigma_{\text{gb}} = k_{(r)} d^{-\frac{1}{2}} \quad (4-3)$$

$$\sigma_{y, \text{gb}} = \sigma_{\text{FG}} f_{\text{FG}} + \sigma_{\text{UFG}} f_{\text{UFG}} \quad (4-4)$$

强化系数记为 $k_{(r)}$ ，等于 $0.18\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ^[91]。经计算，Co-containing 合金由于细晶强化效应而展现出 127Mpa 的强度增量。

(2) 位错强化

位错强化引起的强度增量 σ_{dis} 可使用以下公式估算^[92, 93]：

$$\sigma_{dis} = M\alpha Gb(\rho_d)^{-\frac{1}{2}} \quad (4-5)$$

其中，泰勒因子(记为 M)对于具有面心立方结构(FCC)的纯金属或合金等于 3.06^[94]。此外， α 表示一个几何常数，对于 Cu 合金约为 0.3， G 是 Cu 基体的剪切模量，为 46GPa^[95]， b 是伯氏矢量(对于 Cu 合金为 0.2556nm)^[96]。位错密度(记为 ρ_d)基于核平均取向差(KAM)图的分析，其估计值为 $5.05 \times 10^{-15}/\text{m}^2$ 。经计算，由这种作用引起的强度增量为 246MPa。

(3) 析出强化

变形过程中，高密度纳米片层 $L1_2-\gamma'$ 相对位错运动的阻碍作用带来了显著的析出强化效果。 $L1_2-\gamma'$ 相与位错间的相互作用，与相尺寸及硬/强度有关，可以分为切过机制及绕过机制。Jiantao Fan 等人^[97]在对由异构晶粒及纳米片层 $L1_2-\gamma'$ 相强化的 CCA 合金的研究中，发现其 $L1_2-\gamma'$ 相尺寸为~20nm，表现为显著的位错切过机制。Co-containing 合金中的 $L1_2-\gamma'$ 相尺寸更小，位错切过析出相更加容易，因此本研究中析出强化效果可以根据剪切共格有序纳米颗粒引起的强度增强计算公式进行评价，如下所示：

$$\sigma_{y,os} = 0.81M \left(\frac{\gamma_{apb}}{2b} \right) \left(\frac{3\pi f}{8} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4-6)$$

其中， M 为泰勒因子，对于面心立方(FCC)基体其值等 3.06； f 为析出相的体积分数，通过精修 X 射线衍射(XRD)图谱确定其约为 20%； b 为面心立方基体的柏氏矢量，为 0.2556nm； γ_{apb} 为反相畴界面能，约为 130mJ/m²。经计算，析出强化导致的强度增量为 611MPa。

强度分析表明，多种强化机制对 Co-containing 合金的屈服强度有贡献，其中析出强化的影响最大。考虑到 Cu 的晶格摩擦力(52MPa)，计算得出的屈服强度接近实验值 1036MPa。然而，由于位错密度估算不准确以及忽略了少量 Ni_2Si 相所产生的强化效应，计算中可能会出现误差。

4.6 HDI 强化与异质结构控制的变形机制

多层次、多尺度的非均相微观结构(包括不均匀的细晶粒分布和层状 $L1_2-\gamma'$ 相)的存在有助于在强度和延展性之间进行权衡。这种非均相微观结构会引发强烈的应变梯度。从而形成了由变形引起的长程内应力，即高密度内应力(HDI 应力)^[98]。

进行了加卸载(LUR)试验以研究应变过程中异质变形诱导(HDI)应力的演变,如图 4-9(a)所示,呈现出明显的迟滞回线,表明有显著的滞弹性。这种滞弹性行为被认为是包辛格效应的屈服前先兆,并且与合金内部由于应变梯度而产生的几何必需位错(GNDs)累积所导致的内部 HDI 应力有关^[99]。可以推断出,高强铜(HS-Cu)合金经历了强烈的应变梯度,导致在畴界附近大量 GNDs 的累积,进而产生高的 HDI 应力。在加卸载(LUR)实验中观察到的 HDI 应力变化(图 4-9(b))表明,在应变过程中初始快速增加,这意味着有显著的 HDI 硬化效应,在 6%应变时 HDI 应力达到约 510MPa。细晶(FG)和超细晶(UFG)区域的畴界附近的高密度 GNDs,以及 Cu 基体相和 L_{12} - γ' 相之间的共格界面,是高双轴应力(HDI stress)的主要来源。在应变的早期阶段,高双轴应力的快速增加主要归因于晶界、相界和其他区域的 GNDs 的快速增殖,以及变形引起的位错滑移受阻。此外,高密度的 L_{12} - γ' 相作为一种可持续的自硬化机制,起到位错的屏障和来源的作用,这导致位错钉扎和增殖。随着应变增加,位错增殖的速率减慢,从而导致高双轴应力逐渐增加^[97]。

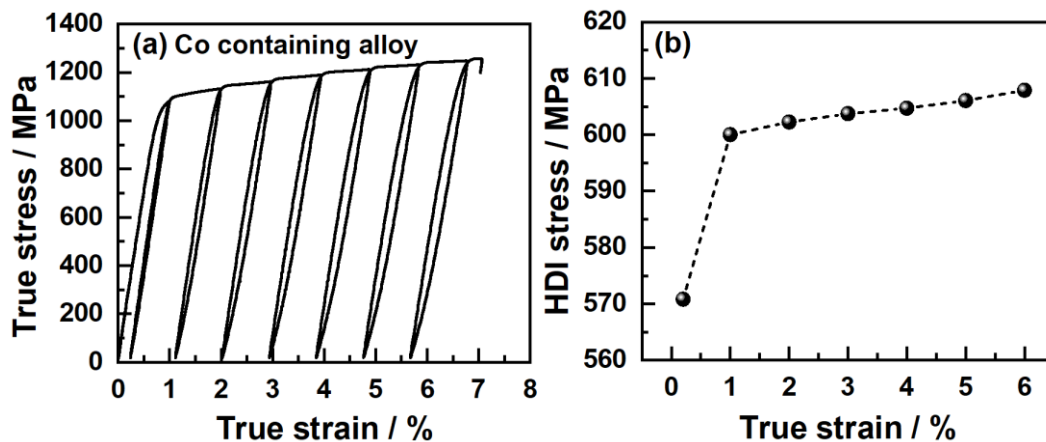


图 4-9 Co-containing 合金的 HDI 强化(a)低应变速率(LUR)试验应力-应变曲线; (b)HDI 应力-真实应变曲线

图 4-10(a-b)为变形后 Co-containing 合金透射电镜分析结果,清晰的显示了晶粒内高密度的位错,以及晶界处位错的积累。另外,HRTEM 像及相应的 FFT 及 IFFT 图谱证实了层错的存在及 L_{12} - γ' 相对位错的阻碍作用(图 4-10(c))。不仅如此,我们还发现了 L-C 锁(图 4-10(d)),可以有效地阻碍位错的移动并导致位错累积,从而使得应变硬化能力明显增强。此外, Cu 基体相/ L_{12} - γ' 相之间的共格界面也有利于 Co-containing 合金具有良好的延展性。这是因为位错可以穿过

FCC/L1₂- γ' 界面，从而减少了界面附近的位错聚集和应力集中^[74,100]。因此，有效地延缓了过早裂纹的发生。

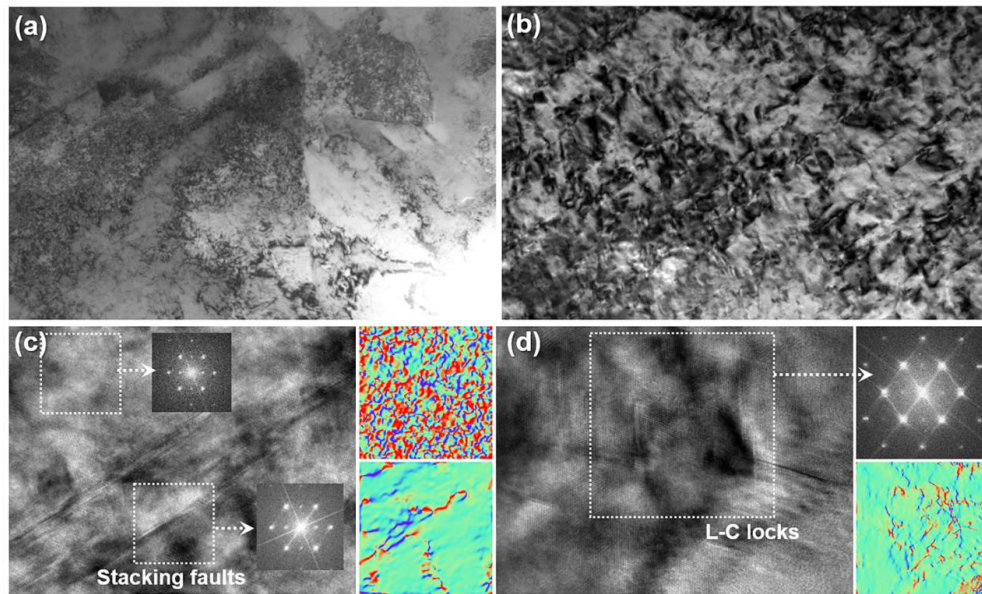


图 4-10 Co-containing 合金中变形微观结构的明场(BF)图像(a-b)；变形微观结构(包括位错、层错(c)和(L-C)位错锁(d))的 HRTEM 图像、相应的 FFT 花样和 IFFT 花样图谱

4.7 本章小结

本章选择 Sn、Si 及 Co 为合金化元素，并基于“团簇+连接原子”模型进行 Cu-Ni-Al 合金多组元化设计，合理匹配变形工艺及热处理工艺，制备出多尺度异构组织强化 Cu-Ni-Al 合金。进一步，系统研究合金的显微组织及力学性能的演变规律；详细讨论了合金化元素对显微组织及性能的影响。最后，详细讨论了合金的强韧化机制。具体结论如下：

- (1) Co-free 合金显微组织呈非完全再结晶状态，由 NRX 区域、FG 区域和 UFG 区域组成，其中 NRX 区域中 L1₂- γ' 相呈球状，而 FG 区域和 UFG 区域 L1₂- γ' 相呈纳米片层状且后者区域中析出相尺寸更小。添加 Co 后，合金显微组织呈完全再结晶的多尺度晶粒分布，FG 区域和 UFG 区域 L1₂- γ' 相呈纳米片层状且尺寸较 Co-free 合金更小。此外，合金中还发现少量的纳米球状 Ni₂Si 颗粒。
- (2) Co-containing 合金的 σ_{UTS} ， σ_{YS} 及 $\delta\%$ 分别为 1184MPa，1076MPa 及 9.2%，这相比于文献报道及商业 Cu-Ni-Al 合金显著提高。合金强度计算结果显示

其强化机制主要由多尺度晶粒分布引起的细晶强化及纳米片层状 $L1_2-\gamma'$ 相提供的析出强化构成；

- (3) Co 以替 Ni 的形式添加，降低了基体层错能，加速了合金再结晶过程。同时，第一性原理计算结果证实了 Co 的添加降低了 $L1_2-\gamma'$ 相的 E_f 和 E_b 的绝对值，说明 Co 元素会稍稍影响 $L1_2-\gamma'$ 相的析出同时容易促使其粗化。另外，Co 作为稳定 Ni_2Si 相元素，可以促使其形成并阻止粗化，导致 Co-containing 合金中存在纳米球状 $(Ni,Co)_2Si$ 相析出，与纳米层片状 $L1_2-\gamma'$ 相共同提供强化效果。
- (4) 多尺度异构组织强化 Cu 合金塑性变形主要由位错滑移主导，且变形过程中产生堆垛层错和 L-C 锁。FG 和 UFG 区域边界以及 Cu 基体相/ $L1_2-\gamma'$ 相共格界面附近高密度 GNDs 是获得高 HDI 应力的主要来源。HDI 硬化与位错硬化和沉淀硬化共同形成了良好的应变硬化能力，从而形成了多尺度异构组织强化 Cu 合金中优异的强度-塑性协同效应。

第 5 章 立方状 $L1_2$ - γ' 相共格析出强化 Cu-Ni-Al 合金耐磨耐蚀性能研究

之前两章研究讨论了连续成分变化纳米球状 $L1_2$ - γ' 相共格析出强化 Cu-Ni-Al 三元合金的显微组织与性能, 以及多组元化纳米球状 $L1_2$ - γ' 相共格析出强化 Cu-Ni-Al 合金的显微组织与性能。通过改变 Cu-Ni-Al 合金成分及高温时效处理, 改变了两相错配度($\delta_{\gamma-\gamma'}$), 会实现 $L1_2$ - γ' 相立方形态共格析出, 对于立方 $L1_2$ - γ' 相共格析出强化耐热 Cu-Ni-Al 合金, 由于对加入元素多组元化以及合金耐磨耐蚀性能的影响的研究较少, 为了突破这种状况, 本章引入了一系列强焓相互作用元素, 以提高 Cu 含量较高的 Cu-Ni-Al 合金的耐热性。此外, 通过添加 Sn 或 Si 揭示了焓相互作用强度对微观结构, 力学性能以及耐磨耐蚀性能的影响。

本章研究旨在对不同微量元素对 Cu-Ni-Al 合金的微观结构、耐磨性和耐腐蚀性的影响进行比较分析。所选元素包括具有较强焓相互作用的 Si、具有较弱焓相互作用的 Sn, 以及作为晶界强化元素的 Zr 和 Cr。需要注意的是, Zr 和 Cr 在 Cu 基体中的固溶度极小, 以 Cr 相或 Cu-Zr 相的形式存在, 因此对电导率的影响极小。

5.1 添加不同合金元素后 Cu-Ni-Al 合金的微观结构变化

图 5-1 展示了 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的 XRD 图谱, 前三种合金呈现出 γ 相和 $L1_2$ - γ' 相的衍射峰。在 Cu72-CrZr 合金中, 除了 γ 相和 $L1_2$ - γ' 相的衍射峰外, 还能观察到 Cr 相的 $\{110\}$ 晶面衍射峰。此外, 添加微量元素后, γ' 相所有的 $\{100\}$ 晶面衍射峰强度均增强, 这表明 $L1_2$ - γ' 相的析出过程加快。为了更深入地揭示微量元素对微观结构的影响, 使用了 jade 软件来消除仪器误差、零漂移和 $\text{CuK}\alpha_2$ 辐射^[101]。然后利用精修谱计算 γ 相和 $L1_2$ - γ' 相的晶格参数(a)。最后, 确定晶格错配度 $\delta_{\gamma-\gamma'}$, 计算结果如表 5-1 所示。 $a_{\gamma'}$ 和 a_{γ} 值的变化与添加元素的原子半径以及组元间的焓相互作用密切相关^[62]。Cu、Ni、Al、Si、Sn、Cr 和 Zr 的原子半径分别为 0.128、0.125、0.143、0.132、0.158、0.127 和 0.160nm。Cu75 合金的 a_{γ} 小于纯 Cu 的 a_{γ} , 这是由于 Ni 原子半径小且与 Al 表现出强烈的焓相互作用。对于 Cu75-Si 合金, 其 a_{γ} 与 Cu75 合金相比略有增大。

表 5-1 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的 γ 相和 $L1_2$ - γ' 相晶格参数的拟合结果以及 γ 相和 $L1_2$ - γ' 相($\delta_{\gamma-\gamma'}$)之间的晶格错配度。

Alloy sample number	a_{γ}/nm	$a_{\gamma'}/\text{nm}$	$\delta \%$
Cu75 alloy	0.3605	0.3595	0.28
Cu75-Si alloy	0.3606	0.3559	1.30
Cu75-Sn alloy	0.3616	0.3598	0.50
Cu75-CrZr alloy	0.3618	0.3600	0.50

Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的 $\delta_{\gamma-\gamma'}$ 值分别为 0.28%、1.30%、0.5%和 0.5%。先前有关 Ni 基合金的研究已经揭示了这种关系。析出物的形状表现为球状(0-0.2%)、立方状(0.5%-1.0%)和条状(超过 1.25%)^[102]。实际上,关于 Ni 基合金中 $L1_2$ - γ' 相形状与 $\delta_{\gamma-\gamma'}$ 之间关系的研究虽然不能直接应用于 Cu 合金,但可作为有用的参考。

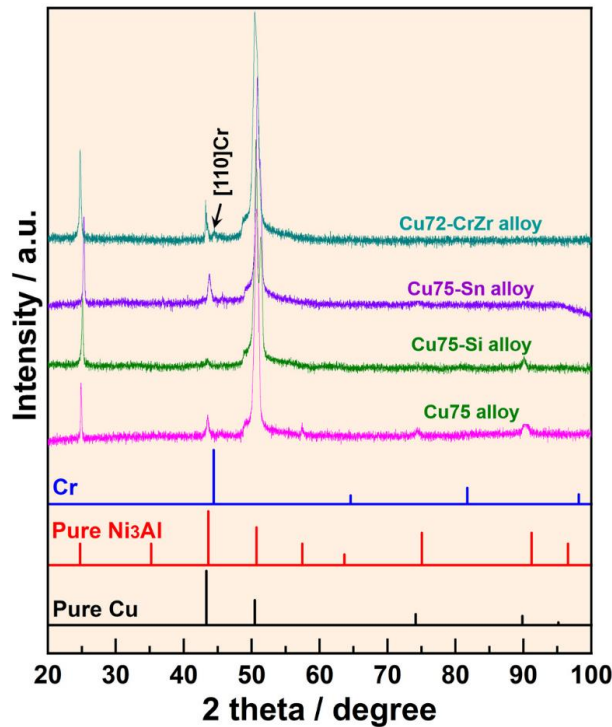


图 5-1 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的 XRD 图谱

图 5-2 所示为 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的 SEM 二次电子图像。在 Cu75 合金中,大量尺寸约为 120nm 的立方状 $L1_2$ - γ' 相在 Cu 基体中析出,并且沿晶界形成少量羽毛状的不连续析出物,由 γ 相和 $L1_2$ - γ' 相交替分布组成,这归因于高温下溶质的快速扩散^[62]。添加 Si 后,沿晶界的不连续析出物消失,但出现了成分为 $\text{Cu}_{20.8}\text{Ni}_{55.7}\text{Al}_{15.8}\text{Si}_{7.7}$ 的棒状相,如图 5-2(b)所示。同时,Cu 基体中析出相的形状变得不规则,其尺寸约为 250nm。对于 Cu75-Sn 合金,不连

续析出相基本消失，晶界析出相的点成分分析结果为 $\text{Cu}_{25.5}\text{Ni}_{50.9}\text{Al}_{20.8}\text{Sn}_{2.2}$ (图 5.2(c))。此外，与 $\text{Cu}_x\text{-0.25Si}$ 合金不同， $\text{Cu}_x\text{-0.25Sn}$ 合金中的 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相仍保持尺寸约为 300nm 的规则形状。Cr 和 Zr 的协同作用也能够抑制沿晶界的不连续析出，晶界析出相的点成分分析结果为 $\text{Cu}_{25.8}\text{Ni}_{52.9}\text{Al}_{20.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Zr}_{0.9}$ (图 5-2(d))。此外，存在尺寸约为 200nm 的长方体 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相，以及分布在 Cu 基体中的较小纳米析出相。根据上述结果，无论是添加单一元素(Si 和 Sn)，还是协同添加 Cr 和 Zr，都会加速 γ' 相的析出和粗化过程，并且微量元素的添加会影响 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相的形貌。例如，由于 $\delta_{\gamma-\gamma'}$ 值增加，添加 Si 后 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相变得不规则。

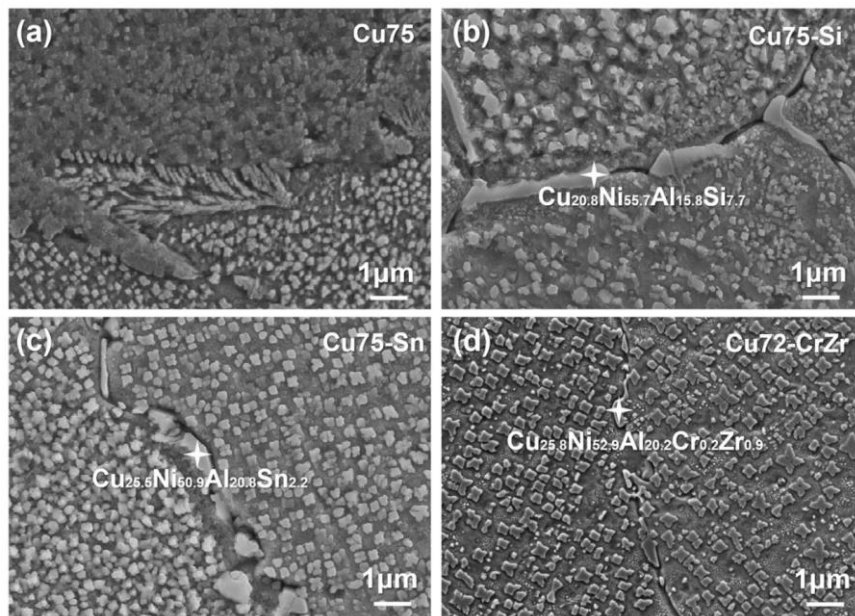


图 5-2 Cu75(a)、Cu75-Si(b)、Cu75-Sn(c)和 Cu72-CrZr(d)合金的 SEM 二次电子图像

TEM 分析进一步揭示了 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的显微组织，如图 5-3 所示。图(a)显示了 TEM 明场图像和相应的选择区域电子衍射 (SAED)图，可以看出晶内的立方析出相和沿晶界的羽状不连续析出相都是 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相，并且前者与 Cu 基体完全共格。添加 Si 后，通过 SAED 模式标定，球状析出区($\sim 10\text{nm}$)和不规则边缘析出区($\sim 250\text{nm}$)均为 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相(图(b))。在先前的研究中^[62]，沿晶界存在棒状 Ni_2Si 相，晶粒内存在球形纳米 Ni_2Si 相。图 5-3(c)为 Cu75-Sn 合金的 TEM 明场图像及相应的 SAED 图谱，其中还存在与 Cu 基体完全共格关系的立方状 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相，以及少量完全共格的 $\text{L}_{12}\text{-Ni}_3\text{Sn}$ 相。Cu72-CrZr 合金的 TEM 分析结果如图 5-2(d-f)所示，Cu 基体中分布着尺寸为 $\sim 200\text{nm}$ 的立方状共格 $\text{L}_{12}\text{-}\gamma'$ 相和较小的纳米析出相(图 5-3(d)中黑框所示)。HRTEM 图像和 FFT 图谱结果表

明, Cu 基体中存在纳米球状 $L1_2$ - γ' 相和 BCC-Cr 相。晶粒内部和晶界处的原位 EDS 分析结果更清楚地显示出 BCC-Cr 相的存在。晶界析出的点成分分析结果为 $Cu_{27.2}Ni_{55.6}Al_{16.0}Cr_{0.7}Zr_{0.5}$ 和 $Cu_{6.7}Ni_{2.0}Al_{0.2}Cr_{91.1}$, 随着 Cr、Zr 和 BCC-Cr 相的溶解, 阻止了 $L1_2$ - γ' 相的析出。

显微组织分析表明, Si 和 Sn 的加入促进了 Cu-Ni-Al 合金中双纳米相组织的析出, 并加速了 $L1_2$ - γ' 相的析出。此外, Cr 和 Zr 的掺入促进了 $L1_2$ - γ' 相的析出, 而 BCC-Cr 相分布在 Cu 基体中。接下来将深入探讨微量元素对 Cu-Ni-Al 合金耐磨和耐腐蚀性能的影响。

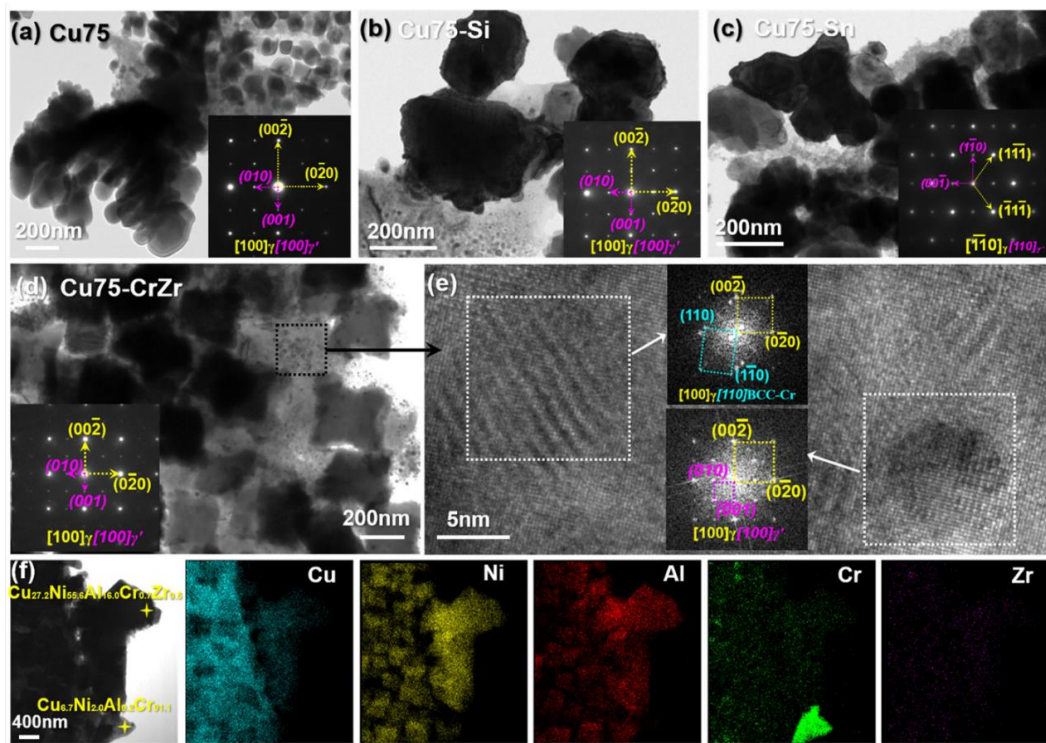
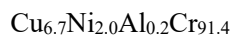


图 5-3 Cu75 合金(a)晶粒内部或羽状不连续析出的 $L1_2$ - γ' 相的 TEM 明场(BF)图像和相应的 SAED 图;Cu75-Si 和 Cu75-Sn 合金(b,c)晶内析出 $L1_2$ - γ' 相的 TEM BF 图像及相应的 SAED 图谱 Cu72-CrZr 合金的显微组织, 包括 BF 图像和相应的晶粒内部析出相的 SAED 图谱(d), 较小的球状 γ' 相和 Cr 相的 HRTEM 图像和相应的 FFT 图像(图(d)中黑框标记)(e), 对晶粒内部和晶界组织进行原位 EDS 单元素映射, 标记点的成分为: $Cu_{27.2}Ni_{55.6}Al_{16.0}Cr_{0.7}Zr_{0.5}$ 和



5.2 添加不同元素对 Cu-Ni-Al 合金耐磨性的影响

图 5-4(a-d)为 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金摩擦磨损磨痕的三维形貌和相应的二维轮廓曲线，其中 Cu75 合金的平均磨损深度为 $55\mu\text{m}$ 。加入 Si 后，合金的平均深度明显减小，约为 $27\mu\text{m}$ ，耐磨性得到改善。Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的平均磨损深度分别为 $\sim 80\mu\text{m}$ 和 $\sim 60\mu\text{m}$ ，与参比合金相比，合金的磨损深度有所增加，表明添加 Sn、Cr 和 Zr 对合金的耐磨性有不利影响。对 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的磨损率进行计算，结果如图 5-4(e)所示，Cu75-Si 合金的磨损率显著降低，为 $\sim 1.5 \times 10^{-4} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ ，而 Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的磨损率略有增加，这与二维轮廓曲线相吻合。

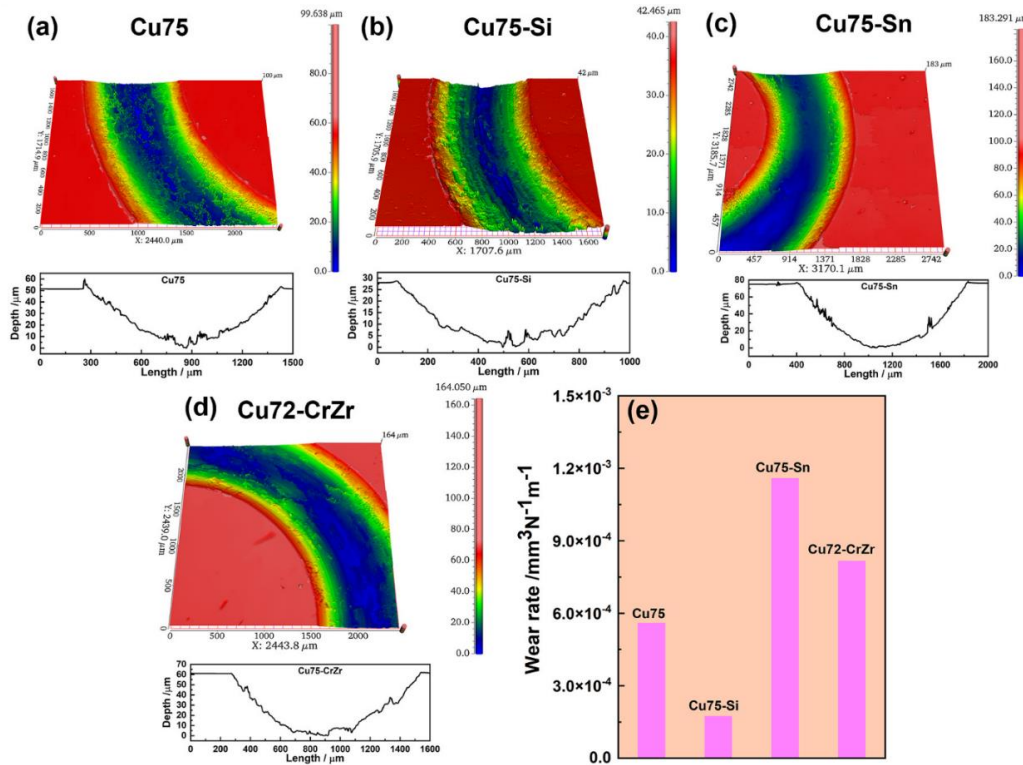


图 5-4 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金摩擦磨损磨痕的三维形貌、二维轮廓曲线及相应的磨损率

图 5-5 为 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金磨损表面的 SEM 二次电子图像，其中 Cu75-Si 合金的磨损表面最窄，表现出优异的耐磨性。对于 Cu75、Cu75-Si 和 Cu75-Sn 合金，在 SEM 中存在大量细小的划痕和磨损碎屑，磨损颗粒在摩擦热和重复载荷的作用下被氧化压实，表现出磨粒磨损的特征(图 5-5(a-c))。Cu72-CrZr 合金的磨损表面有大量的沟槽，但没有磨损颗粒。耐磨性的演变

与材料的力学性能有关。Si、Sn、Cr 和 Zr 的加入提高了材料的抗拉强度和屈服强度。Cu75-Si 合金的延展性有所提高，而 Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的延展性有所降低。抗拉强度和屈服强度与 $\delta_{\gamma-\gamma'}$ 的变化和 $L1_2-\gamma'$ 相的分布密切相关^[103]。当 $\delta_{\gamma-\gamma'}$ 为正值时，随着 $\delta_{\gamma-\gamma'}$ 值的增大，两相界面的结合强度提高。在 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金中， $\delta_{\gamma-\gamma'}$ 值为正值，且 Cu75-Si 的 $\delta_{\gamma-\gamma'}$ 值出现峰值，因此 Cu75-Si 合金的强度最高。此外，Si、Sn、Cr 和 Zr 的加入可以加速 $L1_2-\gamma'$ 相的析出，增强对位错运动的抑制作用，从而提高 Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的抗拉强度。添加元素与组分之间的焓相互作用越强，促进 γ' 相析出的作用越明显。Cu72-CrZr 合金的焓相互作用最强，屈服强度最高。然而，重要的是要注意 $L1_2-\gamma'$ 相体积分数的增加会降低合金的延展性。因此，Cu72-CrZr 合金的延展性最低。另一方面，Si 的加入使得拉伸强度和延展性的提高。

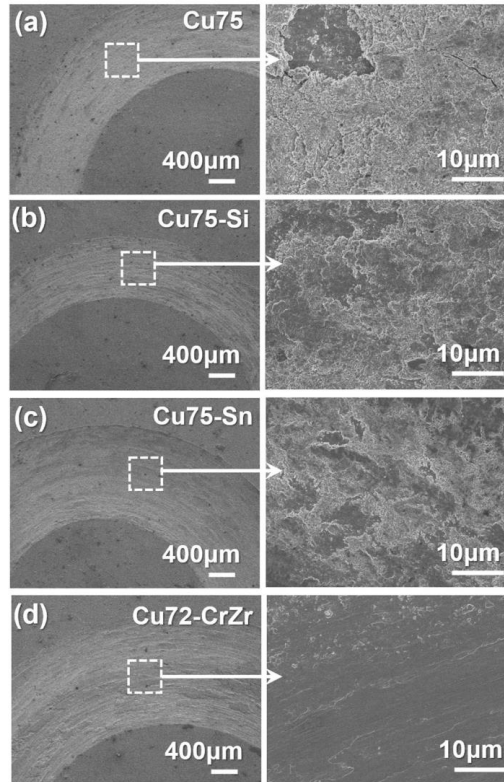


图 5-5 Cu75(a)、Cu75-Si(b)、Cu75-Sn(c)和 Cu72-CrZr 合金(d)磨痕的 SEM 二次电子图像

硬质 $L1_2-\gamma'$ 相颗粒的存在对提高合金的耐磨性有积极作用。增加 $L1_2-\gamma'$ 相的体积分数通常会导致耐磨性的增强。然而，它也对延展性有不利影响，这会降低其耐磨性。因此，在 $L1_2-\gamma'$ 相析出和保持延展性之间取得适当的平衡对于提高耐磨性至关重要。对于 Cu72-CrZr 合金，塑性降低导致磨损颗粒更容易脱落，对耐磨性产生不利影响。相反，在 Cu75-Sn 合金中，坚硬的 $L1_2-\gamma'$ 相颗粒存在不足，

导致延展性下降，磨损率增加。Si 的引入使 Cu-Ni-Al 合金析出双纳米相结构，并在 L1₂- γ' 相析出与保持延展性之间取得了相应的平衡。

5.3 添加不同元素对 Cu-Ni-Al 合金耐蚀性的影响

为了研究不同溶质对 γ' 相共格析出强化耐热 Cu-Ni-Al 合金电化学行为的影响，进行了动电位极化试验和阻抗试验，如图 5-6 所示。Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的极化曲线如图 5-5(a)所示，其中 i_{corr} 和 E_{corr} 的值通过外推拟合得到，分别反映了电化学反应的难易程度和腐蚀速率。Cu75 参比合金的 i_{corr} 和 E_{corr} 分别为 -0.353V 和 14.0 μ A/cm²。添加 Si，Cr 和 Zr 元素之后，其中 Cu72-CrZr 合金的 i_{corr} 值为 -0.269V， E_{corr} 值为 1.1 μ A/cm²，其耐蚀性增强。而加入 Sn 后， E_{corr} 变为正值，且 i_{corr} 值略有升高，说明 Sn 的添加对 Cu75 参比合金的耐蚀性有负面影响。

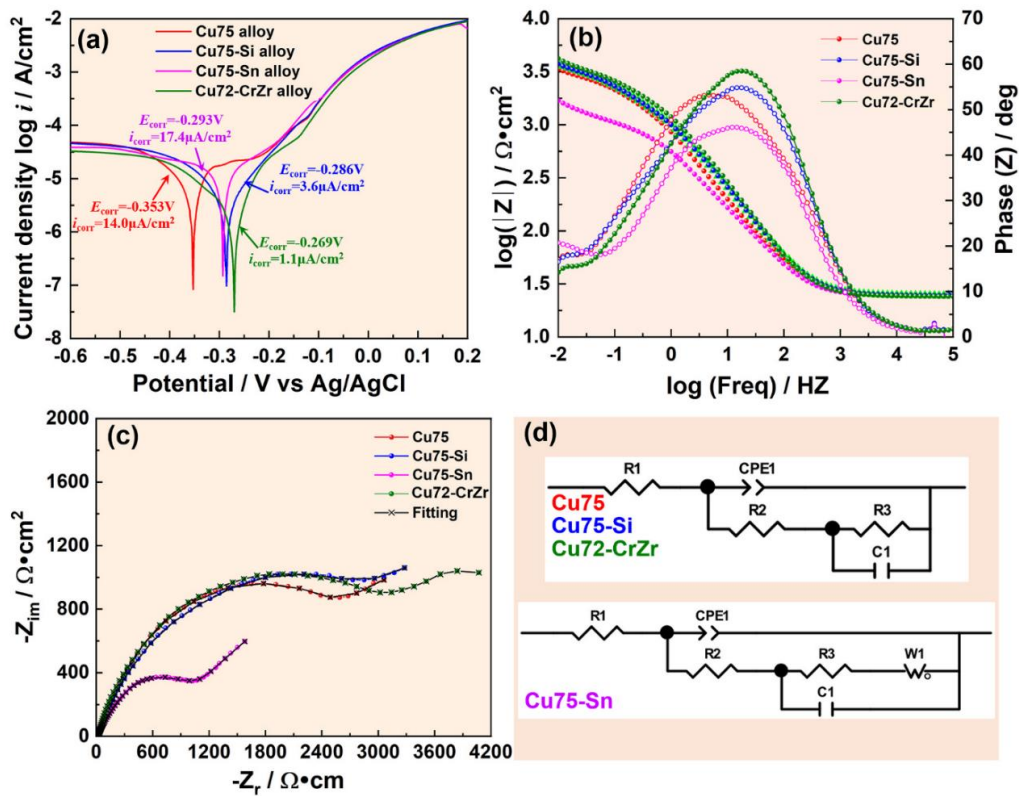


图 5-6 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的极化曲线(a)、Bode 图(b)、Nyquist 图(c)和阻抗数据拟合所用的等效电路(d)

图 5-6(b)为相应的阻抗谱 Bode 图，最大相位角显著增加，这反映了加入 Si、Cr 和 Zr 后抗腐蚀能力增强^[104]。而 Cu75-Sn 的最大相位角和相位角均有所减小。Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的 Nyquist 图如图 5-6(c)所示。在高

频(HF)范围内存在一个电容回路, 在低频(LF)范围内存在一条直线 Warburg 线。高频电容弧是电极上电荷转移电阻和表面膜所产生的电荷转移电阻的组合^[105, 106]。LF Warburg 阻抗与溶液到电极表面的扩散过程或氯化亚铜离子络合物(CuCl^{2-})从电极表面穿过扩散层的扩散过程有关^[107]。Cu75、Cu75-Si 和 Cu72-CrZr 合金的阻抗谱表现出相似的特征, 均表现为不能识别大的半圆和 Warburg 阻抗, 且加入 Si、Cr 和 Zr 后, 半圆的圆弧半径增大。而 Cu75-Sn 合金则呈现出圆弧半径最小的半圆和明显的 Warburg 直线, 说明其耐蚀性较差, 腐蚀过程中形成的氧化膜降解稳定性变差。

为了进一步解释 Cu-Ni-Al 合金的腐蚀行为, 我们建立了不同的等效电路模型, 使用的电路如图 5-6(d)所示, 其中 R_1 为溶液阻抗, R_2 和 R_3 分别为膜电阻和电荷转移电阻, 引入 CPE 表征非理想电容^[108], n 为 CPE 指数, W_1 为 Warburg 扩散阻抗, C_1 为等效电容, 其中 R_2 和 R_3 的总和反映了腐蚀过程中腐蚀介质与电极之间电荷转移的难易程度。表 5-2 给出了各电子元件的拟合结果。 R_2 和 R_3 的总和越大, 传递过程越困难, 耐蚀性增强。结果表明, Cu72-CrZr 合金的 R_2 和 R_3 的总和最大, 电荷传递过程变得困难, 这表明其有着较好的耐蚀性。

表 5-2 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的等效电路参数

Alloy sample number	R_s	R_f	R_{ct}	Y_1	n_1	C_{dl}	W
	$/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$/\Omega \text{s}^n$		$/\text{F}$	$/\Omega \cdot \text{cm}^2 \text{s}^{1/2}$
Cu75 alloy	23.34	3180	1355	0.000302	0.650	0.01360	-
Cu75-Si alloy	22.45	3400	1500	0.000290	0.650	0.00800	-
Cu75-Sn alloy	23.85	509.1	445.8	0.000217	0.756	0.00021	10.51
Cu75-CrZr alloy	19.53	3840	1520	0.000185	0.626	0.01100	-

根据先前的研究^[109], 形成的 Cu_2O 层的稳定性是影响 Cu 合金耐蚀性的主要因素。在氯化物溶液中, Cu_2O 是一种高度缺陷的 p 型半导体, 在阳离子晶格中缺失了一些 Cu^+ , 形成了大量的阳离子空位^[110]。因此, 提高 Cu_2O 层的稳定性和形成其他致密的氧化层对提高 Cu 合金的耐蚀性至关重要。对于 Si、Cr 和 Zr, Si 的加入则加速了 Ni 元素在 Cu 基体中的析出, 显著降低了 Ni 在 Cu 合金中的选择性腐蚀^[111]。Cr 和 Zr 作为晶界强化元素, 由于占据了扩散通道, 可以抑制 Cl^- 沿晶界扩散, 从而显著提高合金的耐蚀性^[112]。与 Cr、Zr 和 Si 相比, Sn 的加入削弱了 Cu 基体中 Cu - Cu 键的结合强度, 加速了 Cu 合金的腐蚀。

5.4 电子功函数与合金耐蚀性的关系

电子功函数是指将金属内部处于费米能级的电子在没有动能的情况下移动到其表面所需的最小能量，它不仅与原子之间的键合强度有关，而且还取决于化学稳定性或电荷转移的难易程度^[113]。因此，合金的耐蚀性与电子功函数有关，利用 SPM 测量可以可视化和量化具有不同微观组织特征的复杂合金体系的表面势和电子功函数的变化^[114]。

图 5-7(a-d)为 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的表面电位分布。与参比合金相比，加入 Sn 后合金表面电位增大，而加入 Si 或 Cr、Zr 后合金表面电位减小。电子功函数的计算结果如图 5-7(e)所示，添加 Si 或添加 Cr 和 Zr 后，各值均显著增强，且 Cu72-CrZr 合金达到最大值，说明添加 Si 或添加 Cr 和 Zr 后，合金的耐蚀性得到了提高。进一步分析电子功函数的分布，可以发现在电子功函数分布中存在两个峰，分别对应于 γ 相和 L_{12} - γ' 相的电子功函数。因此，多相合金的电子功函数取决于各相的电子功函数。

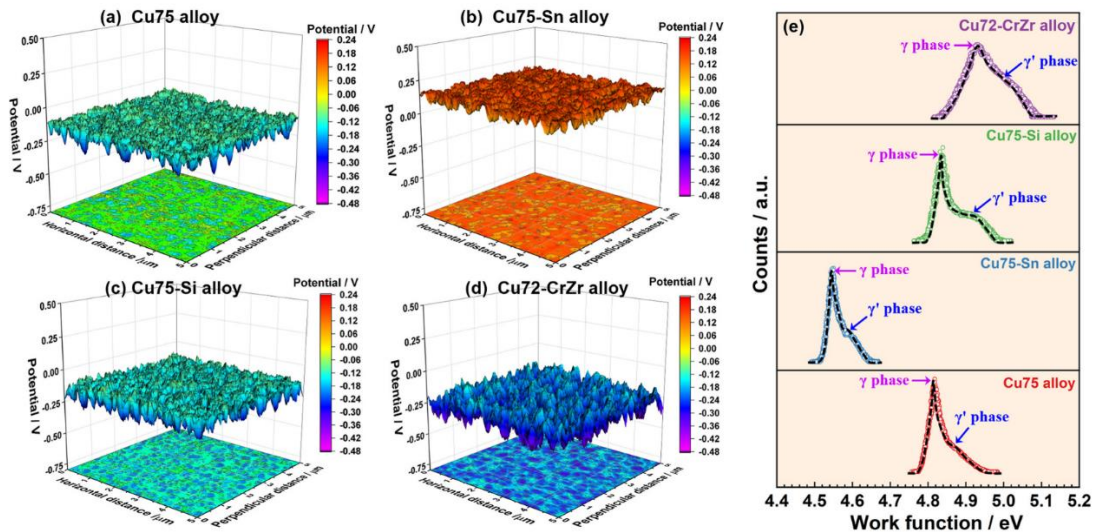


图 5-7 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金的表面电位和电子功函数

根据第 3 章的研究，大量的 Cu 原子存在于 γ' 相中，(Ni+Al)溶质固溶到 γ 相中，因此可以认为这两相是 Cu-Ni-Al 三元体系。加入 Sn、Si、Cr 和 Zr 后电子功函数的变化与组成元素间焓相互作用的演化有关。图 5-8 反映了 Cu-Ni-Al 合金中 Si、Sn、Cr、Zr 与基本元素的焓相互作用。Sn、Si、Cr 和 Zr 的加入会占据 Al 的晶格位置，其中 Sn 元素与碱性元素的混合焓为正而减弱，因此 Sn 的加入削弱了焓相互作用，降低了 γ 相和 L_{12} - γ' 相的热稳定性。Cu75-Sn 合金的电子功函数

降低，耐蚀性变差。对于 Si、Cr 和 Zr，它们可以加强熔相互作用，增强 γ 和 $L1_2$ - γ' 相的热稳定性，从而提高耐蚀性。具有类似混合焓的 Cu-Ni-M 体系被广泛报道为高热稳定性的无障碍膜^[115, 116]。调节元素间的焓相互作用是提高合金耐蚀性的有效途径。在后续的研究中，可以深入考虑 Cu-Ni-Al 合金多组分过程中元素间的焓相互作用。

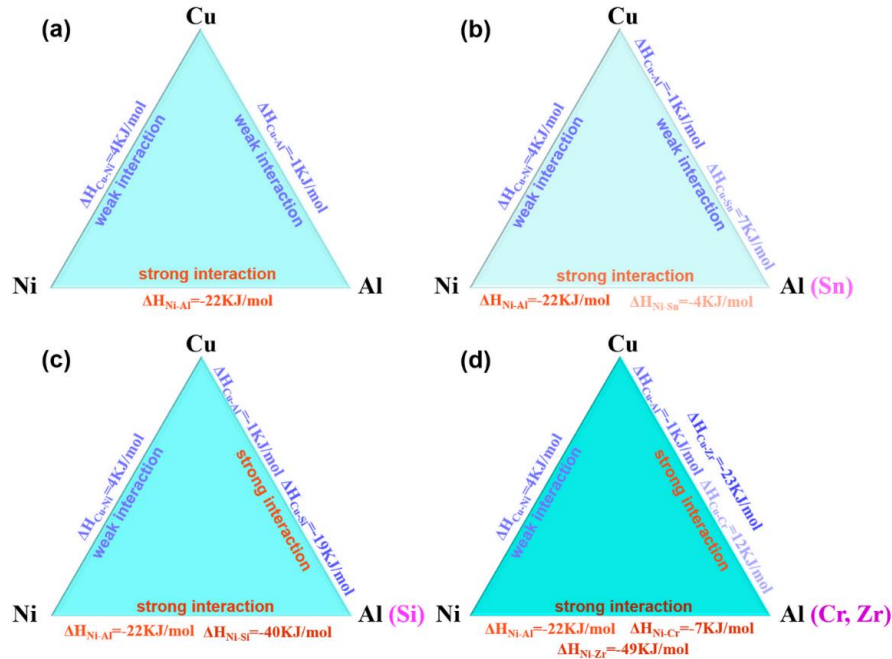


图 5-8 Cu-Ni-Al 合金中 Si、Sn、Cr、Zr 与基本元素的混合焓

5.5 本章小结

本章探讨了强焓相互作用元素 Si、弱焓相互作用元素 Sn 和晶界强化元素 Zr、Cr 对 γ' 相共析出强化耐热 Cu-Ni-Al 合金耐磨损和耐腐蚀性能的影响。从微观组织、耐磨性、耐蚀性等方面进行了对比研究。SPM 表面电位模型反映了不同微量元素对 Cu-Ni-Al 合金表面 EWF 和电化学行为的影响。结果如下：

- (1) 通过添加 Si 和 Sn 可以实现双纳米相的析出和 γ' 相的加速析出。Cr 和 Zr 的加入也促进了 $L1_2$ - γ' 相的析出，BCC-Cr 相分布在 Cu 基体中，其中 $\delta_{\gamma-\gamma'}$ 迅速增大，不利于立方 $L1_2$ - γ' 相的析出。
- (2) Si 的加入可以协同提高合金的抗拉强度、塑性和耐磨性，而 Sn、Cr 和 Zr 的加入则会降低合金的耐磨性。Cr 和 Zr 的协同添加可以增强合金的耐蚀性， E_{corr} 值最大， i_{corr} 值最小，电荷传递电阻值最大。

- (3) Sn 的加入削弱了合金的焓相互作用,降低了合金的电子-电子功函数,而 Si、Cr 和 Zr 的加入增强了合金的焓相互作用,增强了合金的电子-电子功函数,这与合金的耐腐蚀性有很强的关联性。

结论与展望

一. 结论

本文以 Cu-Ni-Al 合金为研究对象, 系统探究了其成分设计、热处理工艺调控及多组元化方法对显微组织演变与性能优化的影响, 重点分析了纳米球状和立方状 $L1_2$ - γ' 相共格析出对合金强化效应的作用机理, 并揭示了不同合金元素的添加对耐磨性和耐蚀性能的影响规律。通过系统的实验研究与理论分析, 主要得出以下结论:

- (1) 通过固定 Ni/Al 原子比 3:1, 设计并制备了系列 $Cu_y(Ni_{3/4}Al_{1/4})_{100-y}$ ($y=75.00\sim 93.75\text{at.}\%$) 合金。低温时效处理后, 合金中形成大量退火孪晶和纳米球状 $L1_2$ - γ' 相, 显著提升合金硬度(HV295.6)和电导率(24.4%IACS)。
- (2) 基于“团簇+连接原子”模型, 引入 Si、Sn、Co 等元素设计多组元合金(如 Cu-Ni-Al-Sn-Si-Co)。成分设计, 冷轧与时效工艺的协同作用制备了非均匀细晶组织与纳米片层状 $L1_2$ 相多级异构结构合金, 实现了强度($\sigma_{UTS}=1184\text{MPa}$)与塑性($\delta=9.2\%$)的协同提升。其中, Co 的添加通过细化析出相尺寸和促进再结晶, 显著提高了合金的应变硬化能力与均匀延伸率。合金的强化效果来源于细晶强化、析出强化、位错强化及 HDI 强化等多机制协同作用。其中, 纳米片层状 $L1_2$ 相析出强化贡献最大($\Delta\sigma_p\approx 611\text{MPa}$), 而多尺度异构组织通过异质变形诱导(HDI)应力显著提升应变硬化能力, 延缓裂纹萌生。
- (3) 改变 Cu-Ni-Al 合金成分及时效处理, 改变两相错配度($\delta_{\gamma-\gamma'}$), 制备了立方状共格析出 $L1_2$ - γ' 相强化 Cu75、Cu75-Si、Cu75-Sn 和 Cu72-CrZr 合金。研究证实 Si 的添加通过双纳米相析出平衡了 γ' 相强化与塑性, 显著降低磨损率($1.5\times 10^{-4}\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$)。而 Sn 的引入因削弱键合强度导致耐磨性下降。Cr 和 Zr 的协同作用抑制了晶界不连续析出, 并促进致密氧化膜形成, 使 Cu72-CrZr 合金腐蚀电流密度低至 $1.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。扫描探针显微镜(SPM)表征表明, 电子功函数(EWF)与耐蚀性呈正相关, 强焓相互作用元素(如 Si)通过提高表面能抑制腐蚀过程。

二. 展望

尽管本研究在 Cu-Ni-Al 合金的成分设计与性能优化方面取得了重要进展,但仍存在若干问题需进一步探索:

本文采用的冷轧与时效工艺虽能有效提升性能,但工艺窗口(如变形量、时效温度与时间)的优化仍需细化。例如,研究动态再结晶与静态再结晶对异构组织的影响另外,尽管通过实验揭示了 HDI 强化与析出相-位错交互作用的机理,但多尺度建模(如相场模拟、分子动力学)的引入可更精确预测组织演化与性能响应。

针对立方状 $L1_2$ - γ' 相共格析出强化 Cu-Ni-Al 合金,本文研究了其在常温下的摩擦磨损以及耐蚀性能,未来可以在进一步研究合金在高温环境下的力学性能以及耐磨性能。

参考文献

- [1] 徐林, 胡强, 刘俊伟, 等. 海洋环境用含 Ni 耐蚀铜合金研究现状及展望[J]. 铜业工程, 2022, (06): 1-6.
- [2] Dong B W, Jie J C, Wang S H, etc. Novel insight into precipitation behavior of γ' phase particles in Cu-15Ni-xAl alloys through Calphad method[J]. Intermetallics, 2020, 120: 106749.
- [3] 薛汪洋, 刘桐, 胡小刚, 等. L_{12} - γ' 相共格析出强化 $\text{Cu}_y(\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{1/4})_{100-y}$ 合金显微组织与性能研究[J]. 铜业工程, 2023, (05): 70-78.
- [4] Kim T-H, Ouyang G, Poplawsky J D, etc. In-situ TEM analysis of the phase transformation mechanism of a Cu-Al-Ni shape memory alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 808: 151743.
- [5] 赵志方, 孙伟. 高强度高导电铜合金的强化机制[J]. 热加工工艺, 2017, 46(06): 27-30+35.
- [6] He J Y, Wang H, Huang H L, etc. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties[J]. Acta Materialia, 2016, 102: 187-196.
- [7] Norfleet D M, Dimiduk D M, Polasik S J, etc. Dislocation structures and their relationship to strength in deformed nickel microcrystals[J]. Acta Materialia, 2008, 56(13): 2988-3001.
- [8] Korznikov A V, Safarov I M, Nazarov A A, etc. High strength state in low carbon steel with submicron fibrous structure[J]. Materials Science and Engineering: A, 1996, 206(1): 39-44.
- [9] Jansson B, Melander A. On the critical resolved shear stress from misfitting particles[J]. Scripta Metallurgica, 1978, 12(6): 497-498.
- [10] Aghamiri S M S, Oono N, Ukai S, etc. Microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed ODS copper alloy for fusion material application[J]. Nuclear Materials and Energy, 2018, 15: 17-22.
- [11] Wu X, Zhu Y. Heterogeneous materials: a new class of materials with unprecedented mechanical properties[J]. Materials Research Letters, 2017, 5(8): 527-532.

- [12] Li Z, Pradeep K G, Deng Y, etc. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength–ductility trade-off[J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 227-230.
- [13] Park K, Nishiyama M, Nakada N, etc. Effect of the martensite distribution on the strain hardening and ductile fracture behaviors in dual-phase steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 604: 135-141.
- [14] Calcagnotto M, Adachi Y, Ponge D, etc. Deformation and fracture mechanisms in fine- and ultrafine-grained ferrite/martensite dual-phase steels and the effect of aging[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(2): 658-670.
- [15] Vajpai S K, Ota M, Watanabe T, etc. The Development of High Performance Ti-6Al-4V Alloy via a Unique Microstructural Design with Bimodal Grain Size Distribution[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, 46(2): 903-914.
- [16] Zhang Z, Vajpai S K, Orlov D, etc. Improvement of mechanical properties in SUS304L steel through the control of bimodal microstructure characteristics[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 598: 106-113.
- [17] Sawangrat C, Kato S, Orlov D, etc. Harmonic-structured copper: performance and proof of fabrication concept based on severe plastic deformation of powders[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(19): 6579-6585.
- [18] Wu X, Yang M, Yuan F, etc. Heterogeneous lamella structure unites ultrafine-grain strength with coarse-grain ductility[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, 112(47): 14501-14505.
- [19] Wu X L, Jiang P, Chen L, etc. Synergetic Strengthening by Gradient Structure[J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2(4): 185-191.
- [20] Wu X, Jiang P, Chen L, etc. Extraordinary strain hardening by gradient structure[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111(20): 7197-7201.
- [21] Lu K. Making strong nanomaterials ductile with gradients[J]. *Science*, 2014, 345(6203): 1455-1456.
- [22] Fang T H, Li W L, Tao N R, etc. Revealing Extraordinary Intrinsic Tensile Plasticity in Gradient Nano-Grained Copper[J]. *Science*, 2011, 331(6024): 1587-

1590.

- [23] Chen A, Liu J, Wang H, etc. Gradient twinned 304 stainless steels for high strength and high ductility[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 667: 179-188.
- [24] Wang Y, Chen M, Zhou F, etc. High tensile ductility in a nanostructured metal[J]. Nature, 2002, 419(6910): 912-915.
- [25] Han B Q, Lavernia E J, Lee Z, etc. Deformation behavior of bimodal nanostructured 5083 Al alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36(4): 957-965.
- [26] Zhu Y, Wu X. Perspective on hetero-deformation induced (HDI) hardening and back stress[J]. Materials Research Letters, 2019, 7(10): 393-398.
- [27] Yang M, Pan Y, Yuan F, etc. Back stress strengthening and strain hardening in gradient structure[J]. Materials Research Letters, 2016, 4(3): 145-151.
- [28] Yang K, Wang Y, Guo M, etc. Recent development of advanced precipitation-strengthened Cu alloys with high strength and conductivity: A review[J]. Progress in Materials Science, 2023, 138: 101141.
- [29] Ma M, Li Z, Qiu W, etc. Microstructure and properties of Cu–Mg–Ca alloy processed by equal channel angular pressing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 788: 50-60.
- [30] Wu Y, Li Y, Lu J, etc. Correlations between microstructures and properties of Cu–Ni–Si–Cr alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 731: 403-412.
- [31] 张县委, 方梅, 肖柱, 等. 高强耐磨 Cu-Ni-Sn 合金的应用和发展趋势[J]. 中国有色金属, 2024, (15): 64-65.
- [32] 李健, 吕秀银. Cu-Ni-Al-Be 合金摩擦磨损性能研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(10): 1215-1218.
- [33] Shen L, Li Z, Zhang Z, etc. Effects of silicon and thermo-mechanical process on microstructure and properties of Cu–10Ni–3Al–0.8Si alloy[J]. Materials & Design (1980-2015), 2014, 62: 265-270.
- [34] Shen L, Li Z, Dong Q, etc. Dry wear behavior of ultra-high strength Cu–10Ni–

- 3Al-0.8Si alloy[J]. Tribology International, 2015, 92: 544-552.
- [35] Suh N P. An overview of the delamination theory of wear[J]. Wear, 1977, 44(1): 1-16.
- [36] Blau P J. Fifty years of research on the wear of metals[J]. Tribology International, 1997, 30(5): 321-331.
- [37] Ma Y X, Lei Q, Cheng J J, etc. Microstructure and properties of a Cu-6Cr alloy with high friction and wear resistance[J]. Wear, 2023, 514: 204553.
- [38] Xu H B, Wang Y X, Lo V C. First - principles study of CrB₄ as a high shear modulus compound[J]. physica status solidi –Rapid Research Letters, 2011, 5(1): 13-15.
- [39] Kobelev N, Kolyvanov E, Estrin Y. Temperature dependence of sound attenuation and shear modulus of ultra fine grained copper produced by equal channel angular pressing[J]. Acta Materialia, 2008, 56(7): 1473-1481.
- [40] Meng X P, Cui Z S, Huang L, etc. Effects of loads and speeds on friction and wear properties of Cu-Ti alloys processed by combination aging treatments[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26: 948-960.
- [41] Palit A, Pehkonen S O. Copper corrosion in distribution systems: evaluation of a homogeneous Cu₂O film and a natural corrosion scale as corrosion inhibitors[J]. Corrosion Science, 2000, 42(10): 1801-1822.
- [42] Lu Y H, Xu H B, Wang J, etc. Oxygen reduction mechanism on copper in a 0.5 M H₂SO₄[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(15): 3972-3978.
- [43] Birbilis N, Cavanaugh M K, Buchheit R G. Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al₇Cu₂Fe particles in aluminum alloy 7075-T651[J]. Corrosion Science, 2006, 48(12): 4202-4215.
- [44] Zhou P, Hutchison M, Scully J, etc. The anodic dissolution of copper alloys: Pure copper in synthetic tap water[J]. Electrochimica Acta, 2016, 191: 548-557.
- [45] Edwards M, Ferguson J F, Reiber S H. The pitting corrosion of copper[J]. Journal - American Water Works Association, 1994, 86(7): 74-90.
- [46] Xiao W Z, Hong S, Tang Z J, etc. Effects of blending on surface characteristics

- p>of copper corrosion products in drinking water distribution systems[J]. Corrosion Science, 2007, 49(2): 449-468.
- [47] Zhou P, Ogle K. The corrosion of copper and copper alloys[J]. Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry, 2018, 6: 478–489.
- [48] Boulay N, Edwards M. Role of temperature, chlorine, and organic matter in copper corrosion by-product release in soft water[J]. Water Research, 2001, 35(3): 683-690.
- [49] Hutchison M J, Zhou P, Ogle K, etc. Enhanced electrochemical Cu release from commercial Cu-Sn alloys: Fate of the alloying elements in artificial perspiration[J]. Electrochimica Acta, 2017, 241: 73-88.
- [50] Robbiola L, Blengino J M, Fiaud C. Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu–Sn alloys[J]. Corrosion Science, 1998, 40(12): 2083-2111.
- [51] Šatović D, Žulj L V, Desnica V, etc. Corrosion evaluation and surface characterization of the corrosion product layer formed on Cu–6Sn bronze in aqueous Na₂SO₄ solution[J]. Corrosion Science, 2009, 51(8): 1596-1603.
- [52] 谭文龙. 添加 Co 对 Cu-Ni-Si 合金性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(11): 1306-1308.
- [53] Christofidou K A, Robinson K J, Mignanelli P M, etc. The effect of heat treatment on precipitation in the Cu-Ni-Al alloy Hiduron® 130[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 692: 192-198.
- [54] Sierpiński Z, Gryziecki J. Phase transformations and strengthening during ageing of CuNi₁₀Al₃ alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 264(1-2): 279-285.
- [55] Murakumo T, Kobayashi T, Koizumi Y, etc. Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various γ' volume fraction[J]. Acta Materialia, 2004, 52(12): 3737-3744.
- [56] Li Z M, Cheng Z L, Li X N, etc. Enthalpic interaction promotes the stability of high elastic Cu-Ni-Sn alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 896:

163068.

- [57] Li Z M, Li X N, Cheng X T, etc. Synergistic reinforcement of Cu–Ni–Al films with dual nanostructure[J]. *Surface Engineering*, 2021, 37(6): 795-807.
- [58] Li Z M, Li X N, Hu Y L, etc. Cuboidal γ' phase coherent precipitation-strengthened Cu–Ni–Al alloys with high softening temperature[J]. *Acta Materialia*, 2021, 203: 116458.
- [59] Stobrawa J P, Rdzawski Z M. Precipitation process of the Ni_3Al phase in copper-based alloys[J]. *Journal of Achievements in Materials Manufacturing Engineering*, 2006, 15(1-2).
- [60] Shao Y Y, Yuan J H, Li X N, etc. Compositional dependence of high temperature oxidation resistance in the L_{12} -strengthened high-thermostability copper alloys[J]. *Corrosion Science*, 2023, 220: 111281.
- [61] Li Z M, Hu Y L, Li X N, etc. A promising high temperature self-lubricating Cu-based superalloy with coherent cuboidal L_{12} - γ' phases[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 265: 110965.
- [62] Li Z M, Li X N, Yuan J H, etc. Strong elemental interaction enhances the thermal stability of coherent precipitation strengthened Cu–Ni–Al alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2021, 827: 141955.
- [63] Hu Y L, Li M, Hou Y D, etc. Multi-scale-phases coherent precipitation improve the comprehensive performance of heat-resistant Cu alloys[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 26: 4706-4722.
- [64] Xie H, Jia L, Lu Z L. Microstructure and solidification behavior of Cu–Ni–Si alloys[J]. *Materials Characterization*, 2009, 60(2): 114-118.
- [65] 赵淑君. 白光干涉仪在测量中的常见问题及解决方式[J]. *计量与测试技术*, 2023, 50(08): 54-55.
- [66] Wang Z G, Song C M, Zhang Y H, etc. Effects of yttrium addition on grain boundary character distribution and stacking fault probabilities of 90Cu10Ni alloy[J]. *Materials Characterization*, 2019, 151: 112-118.
- [67] 丁雨田, 张霞, 高钰璧, 等. “ γ' 相+孪晶”复合结构对高温合金强度及塑性

- 的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(10): 3732-3742.
- [68] Zhang Y, Tao N R, Lu K. Effect of stacking-fault energy on deformation twin thickness in Cu–Al alloys[J]. Scripta Materialia, 2009, 60(4): 211-213.
- [69] Sikdar K, Roy B, Mahata A, etc. Enhanced thermal stability of nanocrystalline Cu-Al alloy by nanotwin and nanoprecipitate[J]. Journal of Alloys Compounds, 2022, 922: 166273.
- [70] Wang J, Zhang X H. Twinning effects on strength and plasticity of metallic materials[J]. Mrs Bulletin, 2016, 41(4): 274-281.
- [71] Abdolvand H, Louca K, Mareau C, etc. On the nucleation of deformation twins at the early stages of plasticity[J]. Acta Materialia, 2020, 196: 733-746.
- [72] 邓利鹏, 黎超丰, 章新立, 等. 冷轧变形对 CuNiCoSi 合金组织和性能的影响[J]. 铜业工程, 2023, (03): 46-54.
- [73] Zhou B C, Yang T, Zhou G, etc. Mechanisms for suppressing discontinuous precipitation and improving mechanical properties of NiAl-strengthened steels through nanoscale Cu partitioning[J]. Acta Materialia, 2021, 205: 116561.
- [74] Fan L, Yang T, Zhao Y L, etc. Ultrahigh strength and ductility in newly developed materials with coherent nanolamellar architectures[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 6240.
- [75] DONG C, DONG D D, WANG Q. Chemical units in solid solutions and alloy composition design[J]. Acta Metall Sin, 2018, 54(2): 293-300.
- [76] Chen J X, Wang Q, Wang Y M, etc. Cluster formulae for alloy phases[J]. Philosophical Magazine Letters, 2010, 90(9): 683-688.
- [77] Hong H L, Wang Q, Dong C, etc. Understanding the Cu-Zn brass alloys using a short-range-order cluster model: Significance of specific compositions of industrial alloys[J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 7065.
- [78] Hong H L, Wang Q, Dong C. Composition formulas of Cu-Ni industrial alloy specifications[J]. Science China Materials, 2015, 58: 355-362.
- [79] Li N J, Li X N, Li Z M, etc. Differential effects of Zn and Co solutes on the properties of Cu–Ni–Sn alloys[J]. Intermetallics, 2020, 125: 106894.

- [80] Takeuchi A, Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. *Materials Transactions*, 2005, 46(12): 2817-2829.
- [81] Tekumalla S, Seita M, Zaefferer S. Delineating dislocation structures and residual stresses in additively manufactured alloys[J]. *Acta Materialia*, 2024, 262: 119413.
- [82] Toby B H. A simple solution to the rietveld refinement recipe problem[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2024, 57(1): 175-180.
- [83] Yang Z S, Liu X, Zhao J J, etc. Discontinuous coarsening leads to unchanged tensile properties in high-entropy alloys with different recrystallization volume fractions[J]. *International Journal of Plasticity*, 2024, 176: 103963.
- [84] Alaneme K K, Okotete E A. Recrystallization mechanisms and microstructure development in emerging metallic materials: A review[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2019, 4(1): 19-33.
- [85] Li Z M, Xue W Y, Xi L Y, etc. Comparative studies of different solutes effects on microstructure and comprehensive performance of coherent precipitation-strengthened Cu–Ni–Al alloys[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 30: 7597-7606.
- [86] Shao Q Q, Liu L H, Fan T W, etc. Effects of solute concentration on the stacking fault energy in copper alloys at finite temperatures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 726: 601-607.
- [87] Zhang J J, Zhang S R, Cao X H, etc. Effect of temperature on mechanical behavior of Cu–Cr–Co–Ti alloys[J]. *Materials Characterization*, 2023, 200: 112904.
- [88] Zhao Z, Zhang Y, Tian B H, etc. Co effects on Cu-Ni-Si alloys microstructure and physical properties[J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2019, 797: 1327-1337.
- [89] Shanmugasundaram T, Heilmaier M, Murty B S, etc. On the Hall–Petch relationship in a nanostructured Al–Cu alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(29-30): 7821-7825.
- [90] Rabiee M, Mirzadeh H, Ataie A. Unraveling the effects of process control agents

- p>on mechanical alloying of nanostructured Cu-Fe alloy[J]. Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, 2016, 49(1): 17-21.
- [91] Tong Y X, Li S Y, Zhang D T, etc. High strength and high electrical conductivity CuMg alloy prepared by cryorolling[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(3): 595-600.
- [92] Kusakin P, Belyakov A, Haase C, etc. Microstructure evolution and strengthening mechanisms of Fe–23Mn–0.3C–1.5Al TWIP steel during cold rolling[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 617: 52-60.
- [93] Zhang X D, Hansen N, Godfrey A, etc. Dislocation-based plasticity and strengthening mechanisms in sub-20 nm lamellar structures in pearlitic steel wire[J]. Acta Materialia, 2016, 114: 176-183.
- [94] Luo Q, Guo Y L, Liu B, etc. Thermodynamics and kinetics of phase transformation in rare earth–magnesium alloys: A critical review[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2020, 44: 171-190.
- [95] Luo B M, Li D X, Zhao C, etc. A low Sn content Cu-Ni-Sn alloy with high strength and good ductility[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 746: 154-161.
- [96] Lei Q, Xiao Z, Hu W P, etc. Phase transformation behaviors and properties of a high strength Cu-Ni-Si alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 697: 37-47.
- [97] Fan J T, Ji X B, Fu L M, etc. Achieving exceptional strength-ductility synergy in a complex-concentrated alloy via architected heterogeneous grains and nano-sized precipitates[J]. International Journal of Plasticity, 2022, 157: 103398.
- [98] He Z F, Jia N, Yan H L, etc. Multi-heterostructure and mechanical properties of N-doped FeMnCoCr high entropy alloy[J]. International Journal of Plasticity, 2021, 139: 102965.
- [99] Zhu Y T, Wu X L. Heterostructured materials[J]. Progress in Materials Science, 2023, 131: 101019.
- [100] Chen Y J, An X H, Zhang S, etc. Mechanical size effect of eutectic high entropy

- p>alloy: Effect of lamellar orientation[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 82: 10-20.
- [101] Jennings S. ICDD® InSession: mastering the PDF® database and JADE® software[J]. Powder Diffraction, 2021, 36(3): 212-212.
- [102] Long H B, Mao S C, Liu Y N, etc. Microstructural and compositional design of Ni-based single crystalline superalloys—A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 743: 203-220.
- [103] Zhou J J, Cui S J. Effect of mismatch degree on mechanical properties of Ni-based single crystal alloy under force-temperature coupling[J]. Materials Research Express, 2019, 6(7): 076503.
- [104] Nady H, Helal N H, El-Rabiee M M, etc. The role of Ni content on the stability of Cu–Al–Ni ternary alloy in neutral chloride solutions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 134(2-3): 945-950.
- [105] K'Owino I O, Sadik O A. Impedance spectroscopy: a powerful tool for rapid biomolecular screening and cell culture monitoring[J]. Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 2005, 17(23): 2101-2113.
- [106] Chen Y, Qi D M, Wang H P, etc. Corrosion behavior of aluminum bronze under thin electrolyte layers containing artificial seawater[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10(11): 9056-9072.
- [107] Alfantazi A M, Ahmed T M, Tromans D. Corrosion behavior of copper alloys in chloride media[J]. Materials & Design, 2009, 30(7): 2425-2430.
- [108] Jorcin J B, Orazem M E, Pébère N, etc. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(8-9): 1473-1479.
- [109] Yang F F, Kang H J, Guo E Y, etc. The role of nickel in mechanical performance and corrosion behaviour of nickel-aluminium bronze in 3.5 wt.% NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2018, 139: 333-345.
- [110] North R F, Pryor M J. The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys[J]. Corrosion Science, 1970, 10(5): 297-311.

- [111] Blundy R G, Pryor M J. The potential dependence of reaction product composition on copper-nickel alloys[J]. Corrosion Science, 1972, 12(1): 65-75.
- [112] Hatakeyama M, Okada K, Sunada S, etc. Effect of dispersion particles and precipitates on the corrosion properties of ODS-Cu, Cu-Cr-Zr and Cu-Cr alloys in Na₂SO₄ solutions[J]. Nuclear Materials and Energy, 2022, 31: 101159.
- [113] Kahn A. Fermi level, work function and vacuum level[J]. Materials Horizons, 2016, 3(1): 7-10.
- [114] Kumar V, Li L, Gui H L, etc. Tribological properties of AZ31 alloy pre-deformed at low and high strain rates via the work function[J]. Wear, 2018, 414: 126-135.
- [115] Li X N, Wang M, Zhao L R, etc. Thermal stability of barrierless Cu–Ni–Sn films[J]. Applied Surface Science, 2014, 297: 89-94.
- [116] Li X N, Liu L J, Zhang X Y, etc. Barrierless Cu-Ni-Mo interconnect films with high thermal stability against silicide formation[J]. Journal of Electronic Materials, 2012, 41: 3447-3452.

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1]薛汪洋,刘桐,胡小刚,利助民. $L1_2$ - γ' 相共格析出强化 $Cu_y (Ni_{3/4} Al_{1/4})_{100-y}$ 合金显微组织与性能研究[J]. 铜业工程,2023(5):70-78.
- [2] Li Z M, **Xue W Y**, Xi L Y, etc. Comparative studies of different solutes effects on microstructure and comprehensive performance of coherent precipitation-strengthened Cu–Ni–Al alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 30: 7597-7606.
- [3] **Xue W Y**, Li Z M, Li Y, etc. Evading the strength-ductility trade-off in a Cu-Ni-Al alloy through multi-scale heterogeneous microstructure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1013: 178650.

致谢

悠悠二十载求学路，终于要画上了休止符。加上本科四年学习，我已经在安徽工程大学度过了七年时间，回顾这七年时光，有数不清的回忆过往留在学校里。临近毕业，将要踏入社会，既有开心于即将走向社会，建设祖国，也有惆怅于宁静平和的校园生活一去不复返，在求学路上帮助过我的家人和朋友，在这里我衷心对你们说一声谢谢。

首先我要感谢在读研究生期间我的导师利助民和刘桐老师，感谢刘桐老师在我初读研究生的时期带领我走出了迷茫的困境，确定了我在研究生阶段的大体研究方向，使我不再像无头苍蝇一样乱撞。感谢利助民老师，生活上是经验长者。他为人热诚，待人亲和，在学术上治学严谨，知识渊博，每次在研究实验的过程中有什么不懂的地方，他都会耐心的给我讲解，并且亲自上手给我演示实验方法和过程。由于他们的悉心教导，使我在研究生阶段少走了许多弯路，这里再次感谢恩师们的教导。

其次我要感谢我研究生阶段帮助过我的同实验室的朋友和室友，这三年我们欢声笑语，一起讨论研究内容，论文写作，投稿等相关事项。感谢同实验室的朋友们在实验上对我的指导，使我快速上手实验设备，以及在论文发表等方面对我的启发，感谢我的室友孟瑞杰和雷俊伟，他们在我生活方面以及在学术和道德方面帮助和教会了我很多。

最后我要感谢我的家人们，感谢父母和奶奶的生育抚养，伴我成长，供我读书，让我成才。一路走来，风霜雨雪，不胜艰辛，岁月渐去，日益衰老，殷切期望，记在心上，接下来的时间里，我会加倍努力，报答你们的养育之恩。

感谢参与答辩及论文审阅的专家们，感谢你们的无私付出与辛劳汗水，祝各位老师身体健康，工作顺利。