

微量 Mg 元素对 Cu-15Ni-8Sn 合金组织及性能的影响

张洋洋<sup>1</sup> 接金川<sup>1,2</sup> 郭中凯<sup>1</sup> 王贤龙<sup>1</sup> 李廷举<sup>1,2</sup>

(1.大连理工大学材料科学与工程学院; 2.辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室)

**摘 要** 通过对不同 Mg 含量的 Cu-15Ni-8Sn 合金铸态、固溶态和时效态的微观组织进行分析,研究了微量 Mg 对 Cu-15Ni-8Sn 合金组织及性能的影响。结果表明,添加的 Mg 元素会在富 Sn 相中偏聚,并且可以显著抑制时效过程中不连续沉淀相的析出,从而改善合金的力学性能。此外,随着 Mg 添加量增加,合金的峰值时效硬度增大,电导率降低。在 Mg 含量为 0.3% 时,合金的硬度(HV)和电导率分别为 369 和 4.85 MS/m,相较未加入 Mg 时硬度(HV)提高了 11,电导率下降了 0.26 MS/m。

**关键词** Cu-15Ni-8Sn 合金;不连续沉淀;Mg;固溶时效;硬度

**中图分类号** TG146.1<sup>+</sup>1;TG146.22 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.05.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Mg Addition on Microstructures and Properties of Cu-15Ni-8Sn Alloy

Zhang Yangyang<sup>1</sup>, Jie Jinchuan<sup>1,2</sup>, Guo Zhongkai<sup>1</sup>, Wang Xianlong<sup>1</sup>, Li Tingju<sup>1,2</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology;

2.Liaoning Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology)

**Abstract:** The as-cast structure, solid solution and aging characteristics and structure changes of Cu-15Ni-8Sn alloy with Mg content of 0.05%~0.30% were investigated. The experimental results indicate that Mg is segregated in the Sn-rich phase at as-cast state, and significantly inhibits the discontinuous precipitation during the alloy aging process, thus improving the mechanical properties. When the ageing time is 6 h, with the increase of Mg content, the alloy hardness is increased and the electrical conductivity is decreased. The hardness and conductivity of the alloy with 0.3% Mg are 369 HV and 4.85 MS/m, respectively, which are increased by 11 HV and decreased by 0.26 MS/m compared with those of one without Mg.

**Key Words:** Cu-15Ni-8Sn, Discontinuous Precipitation, Magnesium, Solution Treatment, Hardness

Cu-15Ni-8Sn 合金作为一种调幅分解强化铜合金,具有高强度、高弹性、优异的耐摩擦性能、抗应力松弛性能和耐腐蚀性能<sup>[1]</sup>,作为铍青铜的潜在替代合金备受关注,在油气开采、航空航天、重型机械、电子元件等领域广泛应用。PLEWES J T<sup>[2]</sup> 研究发现,时效前施加较大的冷变形加工量可使得 Cu-15Ni-8Sn 系合金峰值强度下的塑韧性提高,促进 Cu-Ni-Sn 系合金的规模化生产,但冷变形同时也会加快时效过程中晶界处不连续沉淀相的生长速度。不连续沉淀相会降低合金的强度和塑性<sup>[3]</sup>,因此延缓不连续沉淀相的生长尤为重要。

在传统熔炼工艺下,常采用合金化手段来改善 Cu-Ni-Sn 系合金的组织 and 性能。ZHAO C 等<sup>[3]</sup> 发现通过添加 Si 和 Ti 来控制 Cu-15Ni-8Sn 合金热挤压过程中的显微组织演变,获得了更加优异的强度和塑性组合。

王艳辉等<sup>[4]</sup> 研究发现,添加少量 Si 的 Cu-15Ni-8Sn 合金由于形成 Ni<sub>2</sub>Si 和 Ni<sub>3</sub>Si 相,阻碍晶粒长大和时效沉淀而强化合金。铜合金脱氧剂的选择应考虑到元素对合金本身的影响,考虑到 Mg 与 O 亲和力强,且铍青铜和含镍硅青铜中常加入 Mg 来抑制晶界反应,因此,本课题通过向 Cu-15Ni-8Sn 合金中添加 Mg 来探究其不同状态下的存在形式、作用效果,并解释 Mg 元素的作用机制,以期高性能 Cu 合金的开发应用提供参考。

1 试验方法

试验原材料采用 99.99% (质量分数,下同) 的电解纯 Cu、纯 Ni 块、纯 Sn 块和 Cu-10Mg 中间合金,合金熔炼在中频感应熔炼炉中进行,先加入 Cu、Ni、Sn 块,后加入 Cu-10Mg 中间合金。浇注温度约为 1 300 ℃。浇

收稿日期:2020-12-18;修改稿收到日期:2020-12-31  
基金项目:宁波市科技创新 2025 重大专项基金资助项目(2018B10030)  
第一作者简介:张洋洋,男,1996 年出生,硕士研究生,辽宁大连(116024),E-mail:1324326720@qq.com  
通信作者:李廷举,男,1958 年出生,教授,辽宁大连(116024),E-mail:tjuli@dlut.edu.cn  
引用格式:张洋洋,接金川,郭中凯,等. 微量 Mg 元素对 Cu-15Ni-8Sn 合金组织及性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(5):547-551.  
ZHANG Y Y, JIE J C, GUO Z K, et al. Effects of Mg addition on microstructures and properties of Cu-15Ni-8Sn alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(5):547-551.

注到预热至 500 ℃ 的  $\phi 60$  mm 石墨型中。利用岛津 XRF-180003040404 型 X 射线荧光光谱仪测定合金成分,见表 1。合金铸锭在相同部位截取试样,并在 KSL-1000X-L 型箱式电阻炉中进行固溶处理:850 ℃ $\times$ 4 h+水淬,时效处理:850 ℃ $\times$ (1~12 h)。将试样均使用 SiC 砂纸磨平后抛光,腐蚀液配比为 5 g 的  $\text{FeCl}_3$ +95 mL 的  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ +5 mL 的  $\text{HCl}$ 。采用 OLYMPUS-GX52

表 1 Cu-15Ni-8Sn-xMg 合金的化学成分

| 合金                 | $w_B$ |      |      |    |
|--------------------|-------|------|------|----|
|                    | Ni    | Sn   | Mg   | Cu |
| Cu-15Ni-8Sn        | 14.94 | 7.89 | —    | 余量 |
| Cu-15Ni-8Sn-0.05Mg | 14.64 | 7.74 | 0.05 | 余量 |
| Cu-15Ni-8Sn-0.2Mg  | 14.71 | 7.62 | 0.18 | 余量 |
| Cu-15Ni-8Sn-0.3Mg  | 14.83 | 7.66 | 0.27 | 余量 |

金相显微镜和 Zeiss supra 55 扫描电镜及附带的能谱观察组织及微区成分。利用 MH-60 型维氏硬度计测量试样的硬度,每个试样测不少于 15 个点并取平均值。

2 试验结果及讨论

2.1 铸态显微组织

图 1 和图 2 分别为铸态 Cu-15Ni-8Sn-xMg 合金的金相组织和 SEM 形貌。可以看出,铸锭宏观组织均为晶粒粗大的枝晶组织。Sn 元素在晶界处偏析的影响,造成晶界处黑色区域为发达的层片组织。由图 2 可见,合金组织均由基体组织(1、4、7、10 区域)、过渡片层组织(2、5、8、11 区域)、骨架状或颗粒状组织(3、6、9、12 区域)组成。

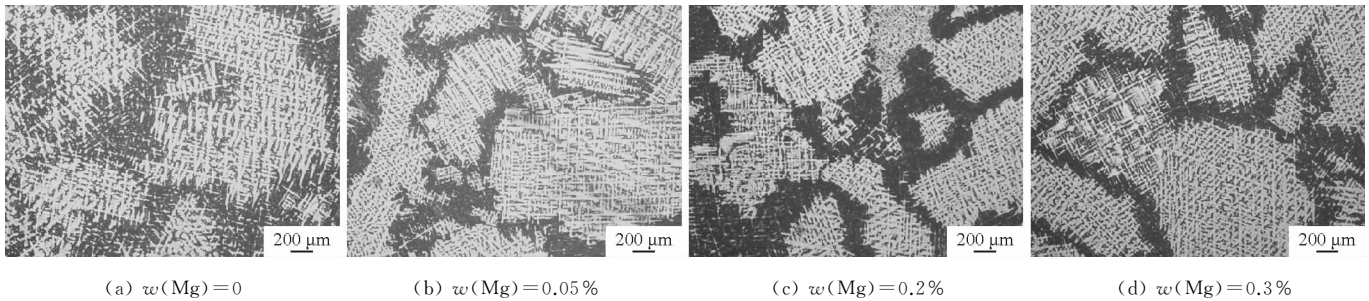


图 1 不同 Mg 含量的铸态 Cu-15Ni-8Sn 合金的组织形貌  
Fig.1 Microstructures of Cu-15Ni-8Sn-xMg cast alloys

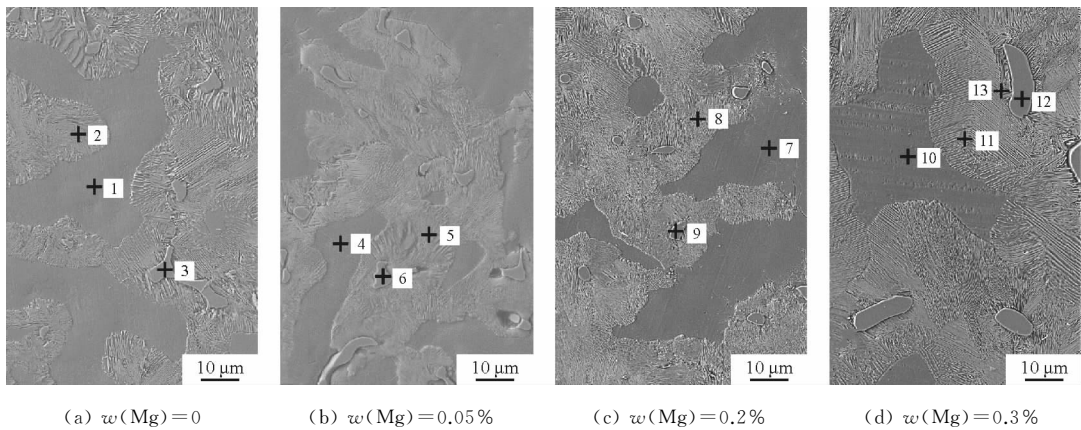


图 2 不同 Mg 含量的铸态 Cu-15Ni-8Sn 合金的 SEM 形貌  
Fig.2 SEM images of Cu-15Ni-8Sn-xMg cast alloys

Cu-15Ni-8Sn-xMg 合金铸态组织能谱分析结果见表 2。可以看出,4 种合金中,1、4、7、10 区域为 Sn 含量较低的  $\alpha$ -Cu 基体,2、5、8、11 区域 Sn 含量介于 1、4、7、10 区域和 3、6、9、12 区域之间,3、6、9、12 区域骨架状或颗粒状组织 Sn 含量最高,Sn 元素摩尔分数约为 27%,表明该组织为  $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$  相。Cu-15Ni-8Sn-0.05Mg 合金中未能检测出 Mg 元素存在,可能原因是 Mg 含量特别低且分布不均。Cu-15Ni-8Sn-0.2Mg 合金试样的 EDS 结果显示 Mg 元素集中存在于  $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$  相中。

Cu-15Ni-8Sn-0.3Mg 合金 EDS 结果显示其  $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$  相中 Mg 含量进一步提高,且靠近  $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$  相生成的片层组织中含有少量的 Mg,然而稍微远离颗粒相生成的片层组织中未观察到 Mg 元素存在。这种现象并未在 Cu-15Ni-8Sn-0.2Mg 合金中发现,该合金不同位置的层片组织中均未发现 Mg 元素。以上结果表明 Mg 与 Sn 更易结合。Mg 与 Cu、Ni、Sn 之间的混合焓分别为 -3、-4、-9 kJ/mol<sup>[5]</sup>,混合焓数值显示 Mg 和 Sn 混合焓更负,从热力学角度看 Mg 和 Sn 的结合更趋稳

定。且 Cu、Ni、Sn、Mg 组元熔点相差较大,熔点相对较低的 Mg 元素和 Sn 元素在凝固过程中从已凝固基体中

表 2 合金铸态组织能谱分析

Tab.2 Energy spectrum analysis of cast structures in the

| Cu-15Ni-8Sn-xMg alloy |    | $w_B$ |       |       |      |
|-----------------------|----|-------|-------|-------|------|
| 合金                    | 点  | Cu    | Ni    | Sn    | Mg   |
| Cu-15Ni-8Sn           | 1  | 79.11 | 15.48 | 5.41  | —    |
|                       | 2  | 55.96 | 21.22 | 22.82 | —    |
|                       | 3  | 31.94 | 25.38 | 42.68 | —    |
|                       | 4  | 77.94 | 18.44 | 3.62  | —    |
| Cu-15Ni-8Sn-0.05Mg    | 5  | 70.43 | 16.66 | 12.91 | —    |
|                       | 6  | 44.28 | 25.38 | 30.01 | —    |
|                       | 7  | 76.43 | 17.93 | 5.65  | —    |
| Cu-15Ni-8Sn-0.2Mg     | 8  | 63.27 | 20.73 | 16.00 | —    |
|                       | 9  | 29.06 | 28.78 | 41.79 | 0.38 |
|                       | 10 | 76.46 | 19.28 | 4.26  | —    |
| Cu-15Ni-8Sn-0.3Mg     | 11 | 65.74 | 19.76 | 14.50 | —    |
|                       | 12 | 30.23 | 27.11 | 41.75 | 0.91 |
|                       | 13 | 53.69 | 24.01 | 21.66 | 0.65 |

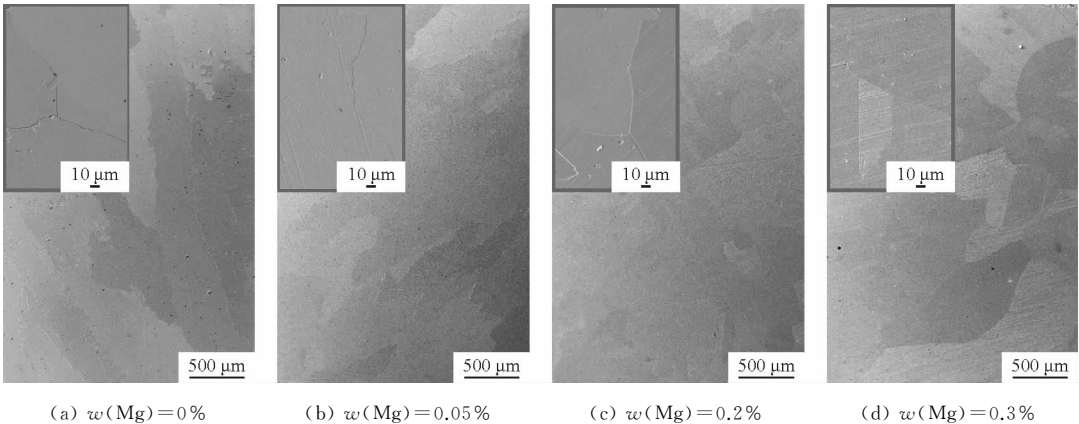


图 3 不同 Mg 含量下 Cu-15Ni-8Sn 合金 850 °C 固溶 4 h 时的微观组织

Fig.3 Microstructures of Cu-15Ni-8Sn-xMg alloys after solution treatment at 850 °C for 4 h

图 4 为合金经 400 °C 时效不同时间的金相组织。可以看出,对于不含 Mg 的 Cu-15Ni-8Sn 合金,时效 2 h 时,合金晶界开始出现黑色的不连续沉淀组织。随着时效时间延长,不连续沉淀组织持续向晶粒内部生长。时效时间为 12 h 时,绝大多数晶界处均已产生晶界反应,黑色组织的面积分数在 50% 以上,宽度在 200 μm 以上。Mg 含量为 0.05% 时,合金晶界处同样在时效 2 h 时开始出现黑色不连续沉淀组织,但是与不加 Mg 的 Cu-15Ni-8Sn 合金相比,黑色组织向晶内生长的速度明显要慢,时效 12 h 时部分晶界黑色组织宽度为 50~100 μm,部分晶界处或完全未发生不连续沉淀。对于 Cu-15Ni-8Sn-0.2Mg 合金而言,不连续沉淀组织开始出现时间被推迟到 4 h 时,且之后继续生长状况并不明显,直到 12 h 时依然只能在少数晶界观察到窄而短的黑色组织。Mg 含量为 0.3% 时,合金在整个时效保温过程中都未生成不连续沉淀组织。

析出,作为最后凝固组织的主要成分。

2.2 固溶和时效显微组织

图 3 为 Cu-15Ni-8Sn-xMg 合金经 850 °C×4 h 固溶后的显微组织。可以看出,固溶后合金组织更易清晰地分辨出晶粒形态,结合图 3a 和图 2a 可知,Cu-15Ni-8Sn 容易形成发达粗大的树枝晶,铸锭外部区域更容易形成柱状晶。Cu-15Ni-8Sn 合金中元素含量高,凝固温度区间大,液固界面容易产生成分过冷。添加 Mg 后的合金铸态组织虽然同样为粗大的树枝晶,但组织更加均匀无明显柱状晶出现,表明适量的 Mg 可以一定程度上改善合金的铸态组织。由高倍组织(见图 3 左上角)可见,经过 850 °C×4 h 固溶处理后,不连续片层组织以及富 Sn 骨架相均已固溶到基体当中。室温下 Mg 在纯 Cu 中的固溶度较低,随温度升高 Mg 元素在 Cu 基体中的固溶度提升,最大固溶度约为 2.3%,固溶处理后 Mg 完全固溶到基体中。

不连续沉淀析出反应在多种合金体系中被发现,如 Al-Zn 合金<sup>[6]</sup>、Cu-Ni-Mn 合金<sup>[7]</sup>等。不连续沉淀反应可以视为由析出相在晶界形核以及晶界迁移两步组成,析出相与基体之间界面为非共格界面,析出相难以在晶粒内形核,晶界处不连续的结构为析出相形核创造了条件。胞状组织随晶界迁移长大,晶界扩散起着至关重要的作用。RHU J C 等<sup>[8]</sup>将 Cu-Ni-Sn 合金中相变分为 3 个阶段,第 1 阶段生成贫 Sn 和富 Sn 交替分布的调幅分解组织,第 2 阶段调幅分解组织转变成为亚稳 DO<sub>22</sub> 有序相,第 3 阶段亚稳相分解成胞状组织,由平衡 α 相和 DO<sub>3</sub> 结构 γ 相组成。图 5 为 Cu-15Ni-8Sn-xMg 合金经 400 °C 时效 12 h 的不连续沉淀组织高倍 SEM 组织。可以看出,不连续沉淀组织片层结构清晰,从原始晶界处(GB)开始向一侧或同时向两侧晶粒内部生长,片层在生长过程中走向不断变化。对比图 5c 与图 5a、图 5b 可知,Mg 含量为 0.2% 时,合金胞状沉淀形核几率和生

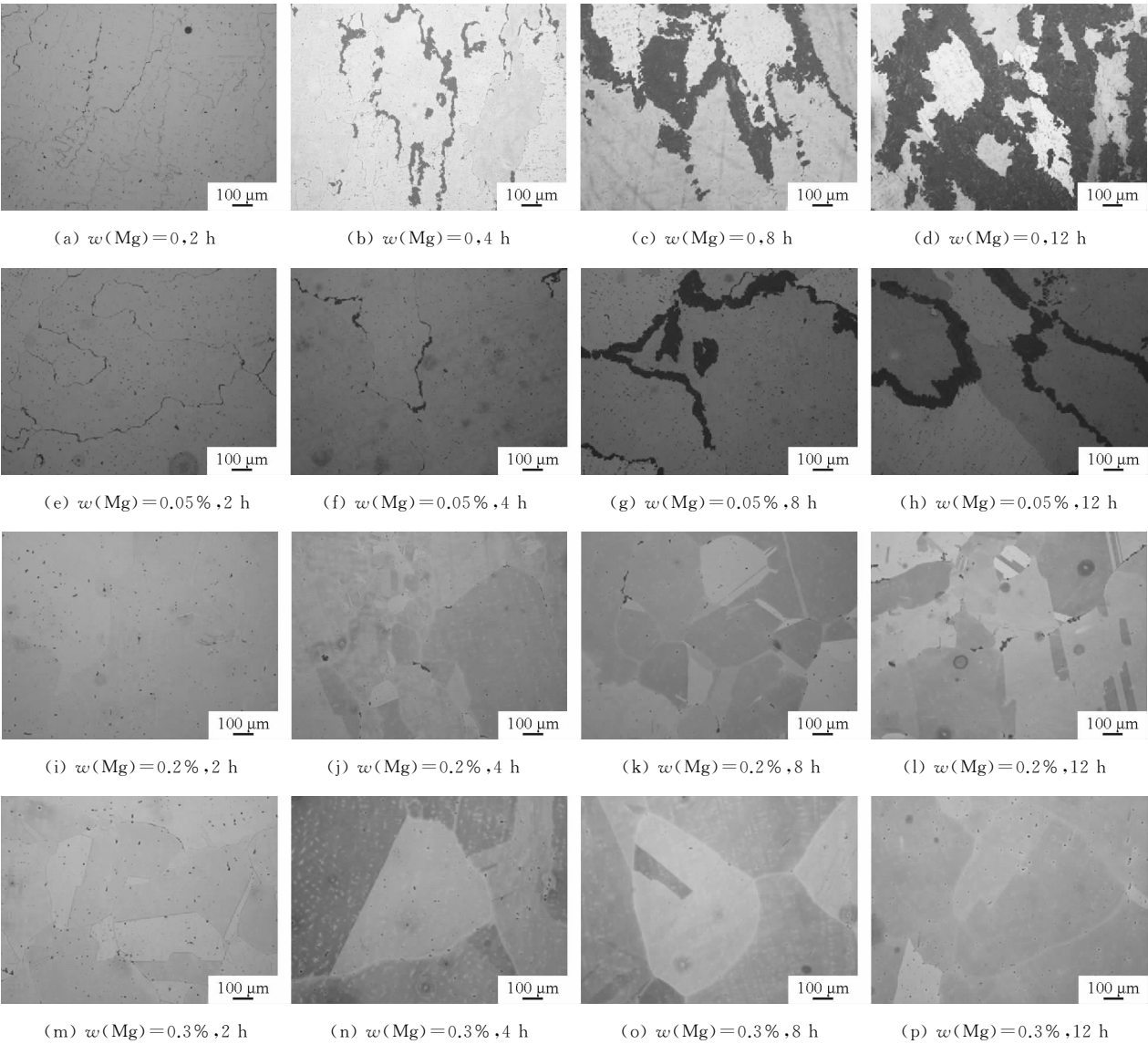


图 4 Cu-15Ni-8Sn- $x$ Mg 合金在 400 °C 不同时效时间的金相组织

Fig.4 Microstructure of Cu-15Ni-8Sn- $x$ Mg aged at 400 °C for different time

长速度都明显降低。如前所述,迁移着的晶界通常称为界面反应前沿(RF),为胞状生长提供必要的元素扩散通道。有研究表明,部分微量元素的加入能够抑制不连续沉淀反应的原因是微量元素与合金某一元素能在晶界处形成某种金属间化合物,从而占据胞状物的形核位

点,抑制胞状沉淀的形核<sup>[9]</sup>。弥散分布的沉淀相对晶界起到钉扎作用,能够阻碍胞状沉淀的生长。图 4i~图 4l 中除胞状沉淀外未见有金属化合物生成,Mg 在铸态和固溶态时都是以固溶组元存在。Mg 作为一种易与空位、位错、晶界等缺陷结合的表面吸附元素,与晶界处大

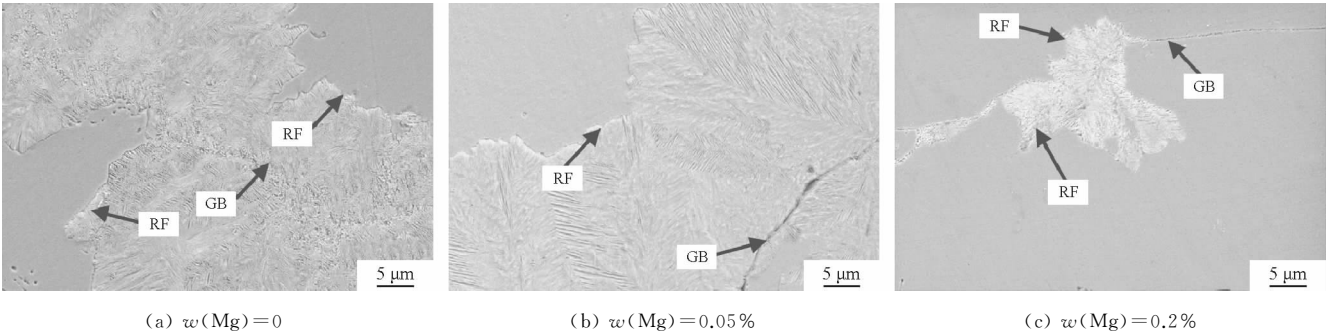


图 5 不连续沉淀组织扫描图片

Fig.5 SEM images of DP zones

量空位的结合,影响 Cu-15Ni-8Sn 合金胞状沉淀组织的形核和长大,类似的现象也出现在加入微量 Fe 的 Cu-Ni-Sn 合金中<sup>[10]</sup>。

### 2.3 性能分析

图 6 为 Cu-15Ni-8Sn- $x$ Mg 合金在 400 °C 时效不同时间的硬度。可以看出,合金时效硬化曲线呈现单峰值。时效 1 h 时,Cu-15Ni-8Sn 合金硬度(HV)从固溶态的 126 上升到 322,说明合金已经发生调幅分解。在时效 6 h 时达到峰值硬度(HV),为 358,随后硬度开始逐步下降,结合图 4 的微观组织形貌观察,认为硬度的下降是由于晶界处大量胞状沉淀的出现导致。对比不同 Mg 含量的合金时效硬化曲线可以发现,各个合金峰值硬度出现时间都在 6 h 左右,而峰值硬度随着 Mg 含量提高而提高。这一方面是因为 Mg 的加入能够起到一定固溶强化的效果,另一方面即 Mg 对晶界胞状沉淀的良好抑制效果。

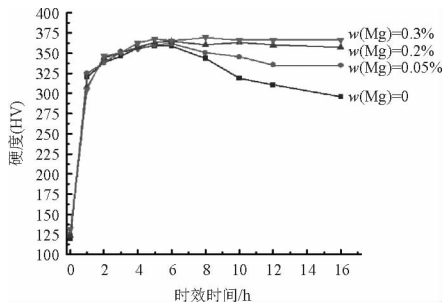


图 6 Cu-15Ni-8Sn- $x$ Mg 合金在 400 °C 时效不同时间的硬度

Fig.6 The hardness values of Cu-15Ni-8Sn- $x$ Mg alloys aged at 400 °C for different time

图 7 为在 400 °C 下时效不同时间后合金的电导率。可以看出,随着时效时间延长,合金的电导率不断升高。在时效过程中,调幅分解和不连续沉淀组织的生成都会降低基体溶质原子的含量,并且时效初期电导率的升高更加迅速。在固溶态的 Cu-15Ni-8Sn 合金中,添加的 Mg 会以固溶原子的形式存在,增加了电子散射几率,另外由于时效过程中的不连续沉淀析出反应被抑制,同

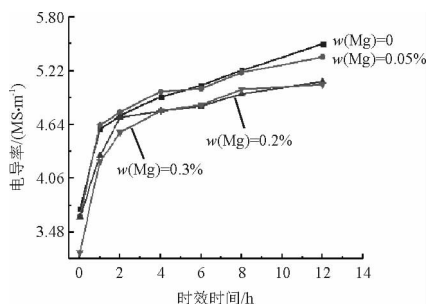


图 7 Cu-15Ni-8Sn- $x$ Mg 合金经 400 °C 时效不同时间的电导率

Fig.7 The electrical conductivity values of Cu-15Ni-8Sn- $x$ Mg alloys aged at 400 °C for different time

样使得含 Mg 合金基体中元素含量增高,从而使得电导率下降。

### 3 结 论

(1)Cu-15Ni-8Sn 合金中添加 Mg 可改善铸态晶粒组织,抑制粗大柱状晶生长,Mg 主要存在于富 Sn 相中。

(2)Mg 固溶在 Cu-15Ni-8Sn 合金中阻碍了胞状组织沉淀,且阻碍效果随 Mg 含量增加而增强。

(3)与 Cu-15Ni-8Sn 合金相比,加入 Mg 的合金过时效时间延长,峰值硬度提高但电导率下降。

### 参 考 文 献

- [1] SCHWARTZ L H, MAHAJAN S, PLEWES J T. Spinodal decomposition in a Cu-9Ni-6Sn alloy[J]. Acta Metallurgica, 1974, 22(5): 601-609.
- [2] PLEWES J T. Spinodal decomposition and discontinuous precipitation in a Cu-15Ni-8Sn[J]. Metal. Trans., 1975, A6(3): 537-541.
- [3] ZHAO C, WANG Z, LI D X, et al. Optimization of strength and ductility in an as-extruded Cu-15Ni-8Sn alloy by the additions of Si and Ti[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 823: 153 759.
- [4] 王艳辉,汪明朴,洪斌,等.添加 Si 对 Cu-15Ni-8Sn 合金组织和性能的影响[J].金属热处理, 2003(1): 41-44.
- [5] TAKEUCHI A, INOUE A. Analyses of characteristics of atomic pairs in ferrous bulk metallic glasses using classification of bulk metallic glasses and pettifer map[J]. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2006, 8(5): 1 679-1 684.
- [6] BOUMERZOUZ Z, FATMI M. Effect of heat treatments on discontinuous precipitation kinetics in Al-30Zn alloy[J]. Materials Characterization, 2009, 60(8): 768-774.
- [7] 谢伟滨,王强松,解国良,等. Cu-20Ni-20Mn 合金连续/不连续时效析出及其相互作用研究[J].稀有金属材料与工程, 2017, 2017, 46(12): 227-232.
- [8] RHU J C, KIM S S, CHUNG Y C, et al. Effects of heat treatment conditions and amount of cold swaging on mechanical properties of continuously cast Cu-9Ni-6Sn alloys [J]. Journal of the Korean Institute of Metals and Materials, 1998, 36(9): 1 375-1 381.
- [9] 三木雅道,荻野喜清.Cu-10Ni-8Sn 合金の粒界反应型析出におよぼすSi 添加の影響[J].日本金属学会誌, 1990, 54(4): 196-402.
- [10] GUO C J, WAN J, CHEN J S, et al. Inhibition of discontinuous precipitation and enhanced properties of Cu-15Ni-8Sn alloy with Fe addition[J]. Materials Science and Engineering, 2020, A795: 139 917.

(编辑:刘晨辉)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 [www.special-cast.com](http://www.special-cast.com)