

文章编号:1674-9669(2025)01-0085-11 DOI:10.13264/j.cnki.ysjksx.2025.01.010

引文格式:樊文欣,高阳,王鹏飞,等.Ni、Si元素的添加对Cu-7Sn合金组织及力学性能的影响[J].有色金属科学与工程,2025,16(1):85-95.

Ni、Si元素的添加对Cu-7Sn合金组织及力学性能的影响

樊文欣¹, 高阳¹, 王鹏飞^{*1}, 陈燕², 原霞¹,
彭丽军³, 付亚波⁴, 张忠涛⁵

(1. 中北大学机械工程学院,太原 030051; 2. 陆军装备部驻北京地区军事代表局某军事代表室,太原 030000; 3. 有研工程技术研究院有限公司,北京 101400; 4. 台州学院,浙江 台州 318000; 5. 金龙精密铜管集团股份有限公司,重庆 404100)

摘要:在传统的固溶强化型Cu-7Sn合金的基础上,通过相图热力学和第一性原理结果对合金化成分及热处理制度进行设计,探究了不同温度条件下合金的物相组成,并对材料的微观组织演变进行表征。通过分析不同合金成分及温度条件下的物相组成,设计并制备出一种新型沉淀强化型Cu-7Sn-1Ni-0.4Si合金。研究表明,根据相图及第一性原理计算结果,将Ni和Si元素作为合金化元素,采用熔铸法制备的Cu-7Sn-1Ni-0.4Si合金,在850 °C条件下进行3 h的固溶处理及400 °C条件下进行5 h的时效处理后,大量 δ -Ni₂Si相析出,显著提升了合金的力学性能。此时,合金的维氏硬度、抗拉强度和延伸率分别可达160.7 HV、550 MPa和18%。

关键词:Cu-7Sn合金;热处理;析出相;力学性能

中图分类号:TG113.12 **文献标志码:**A

Effect of Ni and Si additions on the microstructure and mechanical properties of Cu-7Sn alloy

FAN Wenxin¹, GAO Yang¹, WANG Pengfei^{*1}, CHEN Yan², YUAN Xia¹, PENG Lijun³, FU Yabo⁴, ZHANG Zhongtao⁵

(1. School of Mechanical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Military Representative Office of the Military Representative Bureau of the Army Equipment Department in Beijing, Taiyuan 030000, China; 3. Research Institute of Engineering Technology Co., Ltd., Beijing 101400, China; 4. Taizhou College, Taizhou 318000, Zhejiang, China; 5. Golden Dragon Precise Copper Tube Group Inc, Chongqing 404100, China)

Abstract: On the basis of the traditional solid solution strengthened Cu-7Sn alloy, the alloy phase diagram and thermodynamic calculation, combined with the first nature principle results for the design of the alloy composition and heat treatment regime, the physical phase composition of the alloy under different temperature conditions was investigated and experimentally characterized. By analyzing the phase compositions of the alloys with different compositions and temperatures, a new precipitation-strengthened Cu-7Sn-1Ni-0.4Si alloy was designed and prepared. The results show that the Cu-7Sn-1Ni-0.4Si alloy prepared by the melt casting method with Ni and Si elements as alloying elements according to the phase diagrams and first principle calculations can successfully introduce the δ -Ni₂Si precipitation phase into the alloy after the solution treatment at 850 °C for 3 h and the aging treatment at 400 °C for 5 h, which can significantly enhance the mechanical properties of the alloy. The Vickers

收稿日期:2024-01-26;修回日期:2024-04-10

基金项目:山西省基础研究计划项目(20210302124428);山西省研究生教育创新项目(2022Y606)

通信作者:王鹏飞(1989—),博士,讲师,主要从事高性能铜合金设计及制备方向的研究。E-mail:wangpf20210001@nuc.edu.cn

hardness, tensile strength and elongation of the alloy can reach 160.7 HV, 550 MPa and 18%, respectively.

Keywords: Cu-7Sn alloy; heat treatment; precipitated phase; mechanical properties

0 引言

传统的锡青铜是以铜为基体,锡为主要合金化元素的一类固溶强化型合金,具有较高的强度、良好的耐磨性和耐腐蚀性,已被广泛应用于国民经济的各个领域^[1-2]。我国柴油机连杆衬套材料通常选用 Cu-7Sn 合金。然而,传统的 Cu-7Sn 合金在强度和硬度上不能直接满足柴油机连杆衬套的使用要求,普遍采用强力旋压对其进行强化以提高其力学性能,并成功应用于柴油机连杆衬套。随着柴油发动机的更新换代,人们对连杆衬套的硬度和强度提出了更高的要求,传统的强力旋压法已不能满足使用要求,且在提高合金硬度和强度的同时会严重损害其塑性^[3-6]。因此,传统的锡青铜在新一代柴油发动机连杆衬套方面的应用已经进入了亟待突破的瓶颈期,新型锡青铜材料的开发势在必行。

析出强化作为一种重要的合金强化机制,能够在时效处理后析出纳米尺寸的析出相,显著提高合金强度,在工程中得以广泛应用,如典型的 Cu-Ni-Sn、Cu-Ni-Si 和 Cu-Cr-Zr 合金^[7-12]。研究发现,在 Cu-Ni-Sn 合金中添加 Ce、Zn、Co、Si 等微量元素可以生成 D_{022} 、 L_{12} 和 Ni_3Si_2 等析出相,同时析出相的类型、尺寸和分布状态会对合金的性能产生显著影响^[13-16]。对 Cu-Ni-Si 合金进行固溶及时效处理后,能够观察到细小且弥散分布的 Ni_2Si 析出相, Ni_2Si 析出相会阻碍位错运动,从而提升合金的力学性能^[17-21]。参考文献[22-25]研究发现 Cu-Cr-Zr 合金的析出相分别为 Cr、 $\text{Cu}_5\text{Zr}_{14}$ 和 Cu_3Zr ,这些析出相使合金的强度、延伸率以及导电性都有显著提高。一些学者在析出强化型锡青铜方面做出了类似的研究,例如,AKSHAY 等^[26]研究了 Ti 对 Cu-6Sn 合金组织、性能和磨损行为的影响,发现 Ti 的加入使合金晶粒细化,第二相的生成会使合金硬度值增加,磨损率降低,拉伸性能随着 Ti 的加入先降低后提高。文献[27-30]研究发现 P 加入 Cu-4Sn 合金中后会有新型富 P 相生成,析出相钉扎晶界细化晶粒,合金抗拉强度和伸长率显著提高。游龙等^[31]、张静等^[32]制备了析出强化 ZCuSn10Zn2FeCo 合金,发现析出相的产生与时效处理温度和时间有关,在 400 °C 时效 4 h 后,析出相粒子数量最多。

本研究参考典型的析出强化型 Cu-Ni-Sn 和 Cu-Ni-Si 合金,选取 Ni 和 Si 作为合金化元素,采用模拟和实验相结合的方法,在 Cu-7Sn 合金的基础上,制备析出强化型 Cu-7Sn-1Ni-xSi 合金,系统研究其微观组织和力学性能,在保持合金塑性的同时,提高合金的强度和硬度,最终满足新一代柴油机连杆衬套的使用要求。

1 实验部分

本研究通过相图热力学和第一性原理计算结果,在传统 Cu-Sn 合金的基础上设计并制备了 3 种不同成分的时效强化型 Cu-Sn-Ni-(Si) 合金。通过 Pandat 2020 软件的 CALPHAD 计算了 Cu-Sn、Ni-Si、Cu-Sn-Ni 及 Cu-Sn-Ni-Si 间的热力学相图。在 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 商用软件上,构建并计算了不同 Ni_xSi_y 析出相的形成焓。本研究以电解铜(99.97%,指质量分数,下同)、纯镍(99.80%)和纯锡(99.90%)为原料,在高频感应熔炼炉内进行熔炼。在 1 300 °C 将纯硅(99.9%)添加到熔体中,并保温 10 min 以确保 Si 能够充分熔融,随即将熔体倒入直径为 100 mm 预热温度为 300 °C 的石墨坩埚中,充分冷却得到 Cu-Sn-Ni-Si 合金。采用 X 射线荧光光谱技术(XRF)测定合金锭中镍和硅的含量,对应的合金成分如表 1 所列。

采用显微维氏硬度计(HVS-1000A1)对合金样品的硬度进行测试,每组样品的硬度结果取 10 次重复测试的平均值。采用 MTS 液压伺服万能实验拉伸机对 400 °C 时效 5 h 处理后的 Cu-7Sn-1Ni-xSi 合金进行拉伸实验,每组样品取 3 个试样并取平均值。通过扫描电子显微镜(SEM; SNE-ALPHA)和透射电子显微镜(TEM; JEM-2000)对合金的微观组织进行表征。

2 实验结果

2.1 相图及第一性原理

图 1 展示了 Cu-Sn 合金二元相图及 Cu-(0~7%) Sn 伪二元相图的计算结果。从图 1(a)中可以看出, Cu-7Sn 合金是一种典型的单相固溶体合金,其中 Sn 元素在 Cu 基体中的固溶程度较高,最大固溶度约为

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the alloy

单位: % (质量分数)

合金成分	Ni	Sn	Si	Cu
Cu-7Sn-1Ni	0.89	6.86	0	余量
Cu-7Sn-1Ni-0.2Si	1.09	6.83	0.22	余量
Cu-7Sn-1Ni-0.4Si	0.93	6.91	0.45	余量

9.1%。与此同时,当 Sn 元素的添加含量由 0 增加到

7%的过程中, Cu_3Sn 相的转变温度较低,因此在锡青铜的非平衡态凝固过程中只有 FCC-Cu 相生成,结果如图 1(b)所示。

在 Cu-7Sn 合金的基础上,参考典型析出强化型 Cu-Ni-Sn 和 Cu-Ni-Si 合金,选取 Ni 和 Si 作为合金化元素,进行合金的成分设计。图 2 所示为 Ni-Si 二元相图,在 Ni-Si 二元体系中, Ni 和 Si 元素可以结合形成多种 Ni-Si 二元相,例如 NiSi 、 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 、 $\beta_1\text{-Ni}_3\text{Si}$ 、 $\gamma\text{-Ni}_5\text{Si}_2$ 、 $\alpha\text{-NiSi}_2$ 及 $\beta\text{-NiSi}_2$ 等。因此,合理调整 Ni 和 Si 元素的添加量及比例,采用正确的热处理方式,能够将纳米尺寸 Ni-Si 二元相引入到 Cu-7Sn 合金当中。

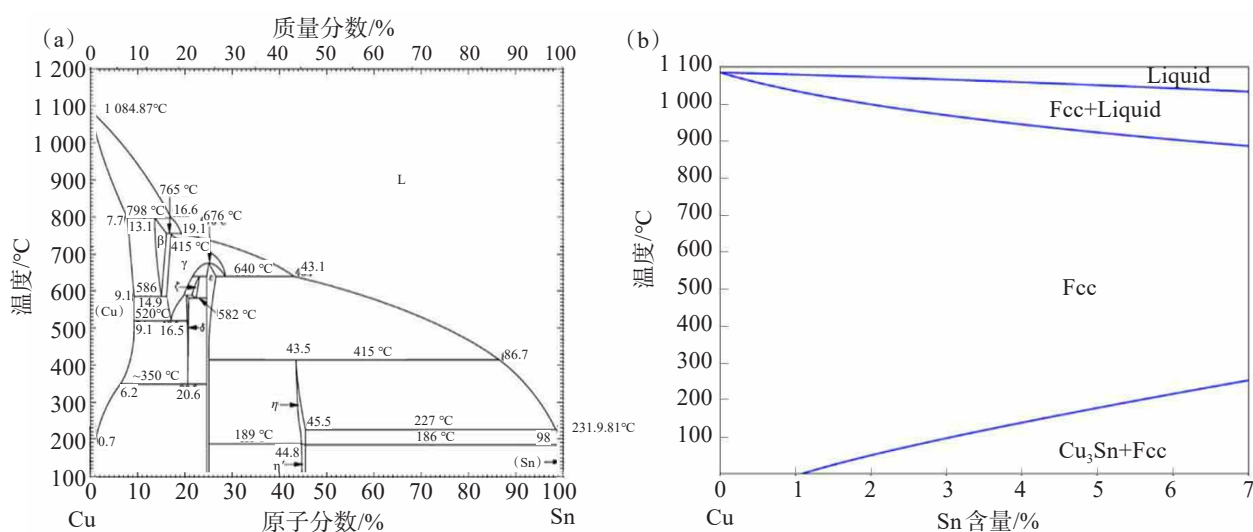


图 1 铜锡相图: (a) Cu-Sn 二元相图; (b) Cu-(0~7%)Sn 伪二元相图

Fig.1 Copper-tin phase diagram: (a) Cu-Sn binary phase diagram; (b) Cu-(0~7%)Sn pseudo-binary phase diagram

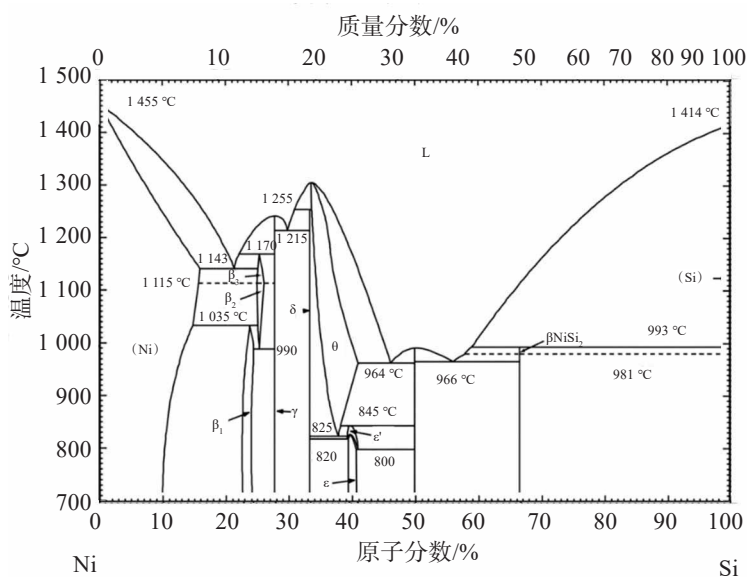


图 2 Ni-Si 二元相图

Fig.2 Ni-Si binary phase diagram

图 3 所示为 Cu-7Sn-xNi 和 Cu-7Sn-1Ni-xSi 合金的伪二元相图。由图 3(a)可知,添加 Ni 元素时,合金的相变过程较为简单,相图由 5 个相区组成,250~890 °C 为 FCC 单相区;在 250 °C 以下会有 Ni₃Sn₂相和 Cu₃Sn 相出现。由图 3(b)可知,Si 的加入使四元合金体系的相图非常复杂,共包含 18 个相区,当 Si 含量为 0.2% 时,合金加热到约 760 ~890 °C 可以得到单相

FCC;δ-Ni₂Si 相在 560 ~760 °C 出现;在 255 ~555 °C 时,会有 γ-Ni₅Si₂析出相产生;在约 215 °C 以下,会出现 Cu₃Sn 相。当 Si 含量为 0.4% 时,合金加热到约 790 ~890 °C 出现单相 FCC;在约 400 ~760 °C 时出现 FCC 和 δ-Ni₂Si 相区;约 350 ~400 °C 时,有 ε-Ni₃Si₂析出相产生;当在约 255 °C 以下时,会出现 Cu₃Sn 相以及 γ-Ni₅Si₂相。

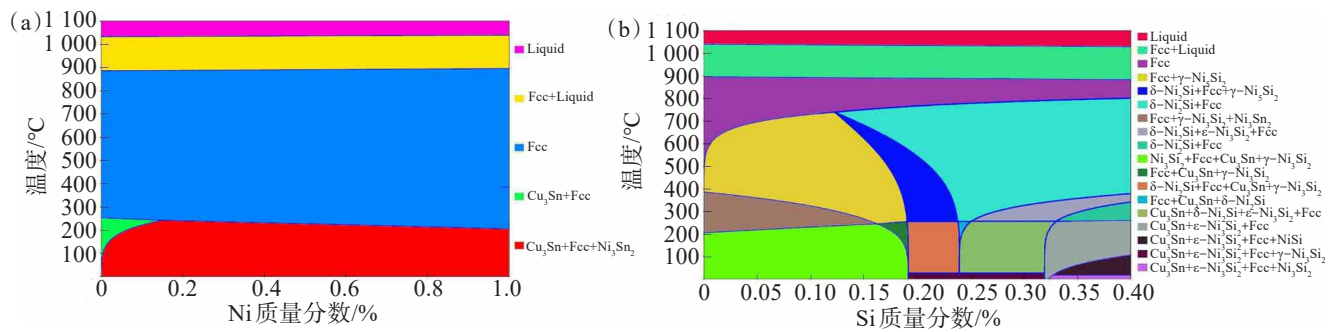


图 3 合金的伪二元相图:(a) Cu-7Sn-(0~1%)Ni; (b) Cu-7Sn-1Ni-(0~0.4%)Si
Fig.3 Pseudo binary phase diagrams: (a) Cu-7Sn-(0~1%)Ni; (b) Cu-7Sn-1Ni-(0~0.4%)Si

表 2 所列为第一性原理计算结果得到的 Ni-Si 二元相在 0 K 时的形成焓,能够看出 δ-Ni₂Si 相的形成焓最低^[33]。根据热力学原理,在其他温度条件下 Ni-Si 二元相的形成焓数值会发生变化,但不会出现反转的情况,即随着温度的变化,δ-Ni₂Si

相的形成焓依然是最低值。能够预测在热处理过程中发生固态相变时,Ni 和 Si 元素会优先形成 δ-Ni₂Si 相。因此,通过合理的热处理,最有可能在 Cu-7Sn-1Ni-xSi 合金中形成纳米尺寸的 δ-Ni₂Si 析出相。

表 2 Ni-Si 二元相的形成焓
Table 2 Enthalpy of formation for Ni-Si binary phase

物相	δ-Ni ₂ Si	θ-Ni ₂ Si	ε-Ni ₃ Si ₂	o-NiSi	γ-Ni ₅ Si ₂	β-Ni ₃ Si	t-Ni ₃ Si
形成焓	-0.550 5	-0.505 5	-0.501 5	-0.500 5	-0.497 5	-0.452 5	-0.425 5

2.2 合金铸态组织分析

图 4 展示了 Cu-7Sn-1Ni 合金的铸态微观组织。图 4(a)和图 4(b)分别反映各元素分布状态的面扫结果和二次电子像,可以看出 Cu-7Sn-1Ni 合金中 Cu、Sn 元素分布十分均匀,基体中存在块状第二相。对样品中的第二相及周围的基体做进一步分析,其能谱结果表明,第二相为富 Ni 相,如图 4(c)、图 4(d)所示。

图 5 所示为 Cu-7Sn-1Ni-0.2Si 合金扫描电子图像及能谱分析结果。由图 5(a)、图 5 (b)可知,铸态 Cu-7Sn-1Ni-0.2Si 合金中 Cu 和 Sn 元素分布也十分均匀,而 Ni 和 Si 元素存在偏聚现象。对样品中的第二相及基体做能谱分析可知,第二相为富 Ni 相和少量富 Si 相,如图 5(c)、图 5 (d)所示。

图 6 所示为 Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金扫描电子图像及能谱分析结果。由图 6(a)、图 6(b)可知,铸态 Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金中的第二相数量明显高于 Cu-7Sn-1Ni 和 Cu-7Sn-1Ni-0.2Si 合金。随着 Si 含量的进一步增加,大量富 Si 相产生。然而,在基体中的 Si 含量较少,所添加的 Ni 和 Si 元素一部分以第二相的形式分布于基体中,另一部分以固溶原子的形式存在,如图 6(c)、图 6(d)所示。

2.3 合金固溶态组织分析

根据相图计算结果显示,合金的单相温度区间约为 790~890 °C,本实验选取 850 °C 作为固溶处理温度,固溶处理时间为 3 h。对 Cu-7Sn-1Ni、Cu-7Sn-1Ni-0.2Si 和 Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金经固溶处理后的显微组织进行观察和分析。图 7 所示为 Cu-7Sn-1Ni

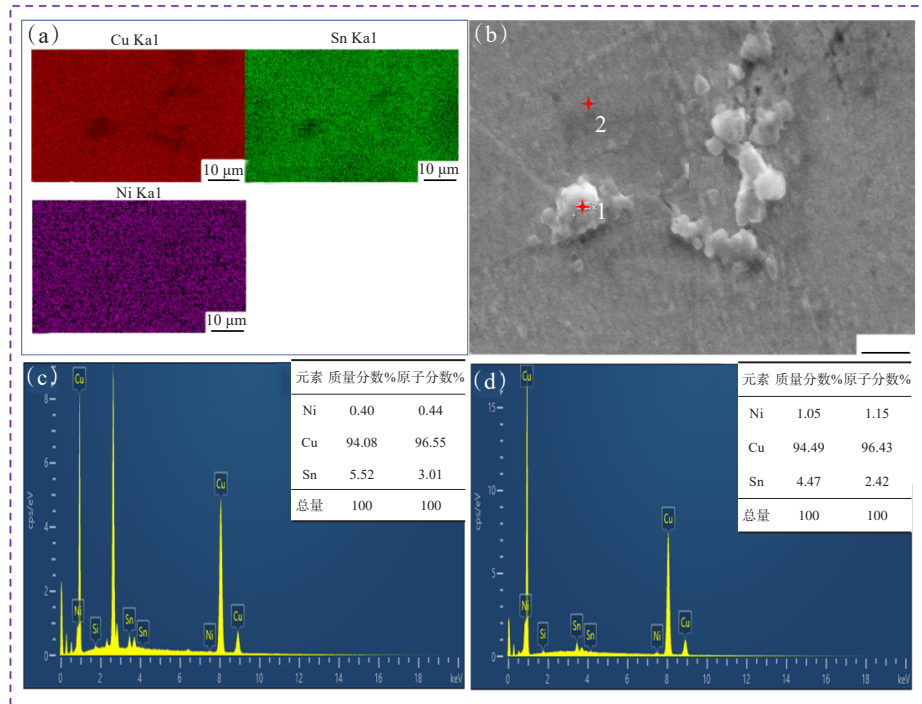


图4 铸态 Cu-7Sn-1Ni 合金的 SEM 及 EDS 面扫结果: (a) 元素分布;

(b) 二次电子像; (c)、(d) 合金的相组成分析

Fig.4 SEM and EDS surface scanning results of as-cast Cu-7Sn-1Ni alloy: (a) elemental distribution;

(b) secondary electronic phase; (c,d) phase composition analysis of the alloy

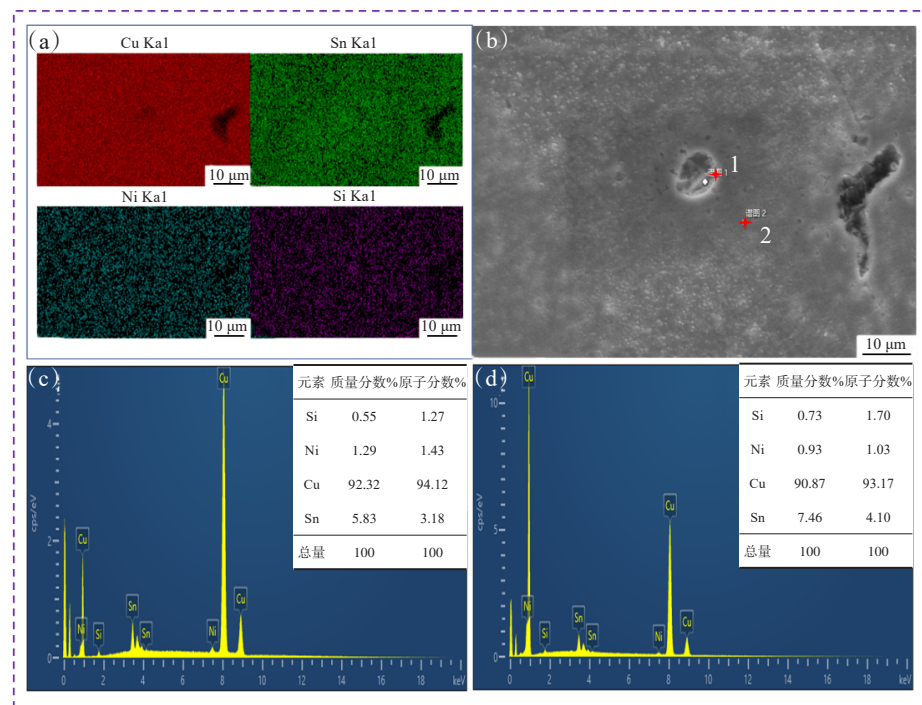


图5 铸态 Cu-7Sn-1Ni-0.2Si 合金的 SEM 及 EDS 面扫结果: (a) 元素分布;

(b) 二次电子像; (c)、(d) 合金的相组成分析

Fig.5 SEM and EDS surface scanning results of as-cast Cu-7Sn-1Ni-0.2Si alloy: (a) elemental distribution;

(b) secondary electronic phase; (c,d) phase composition analysis of the alloy

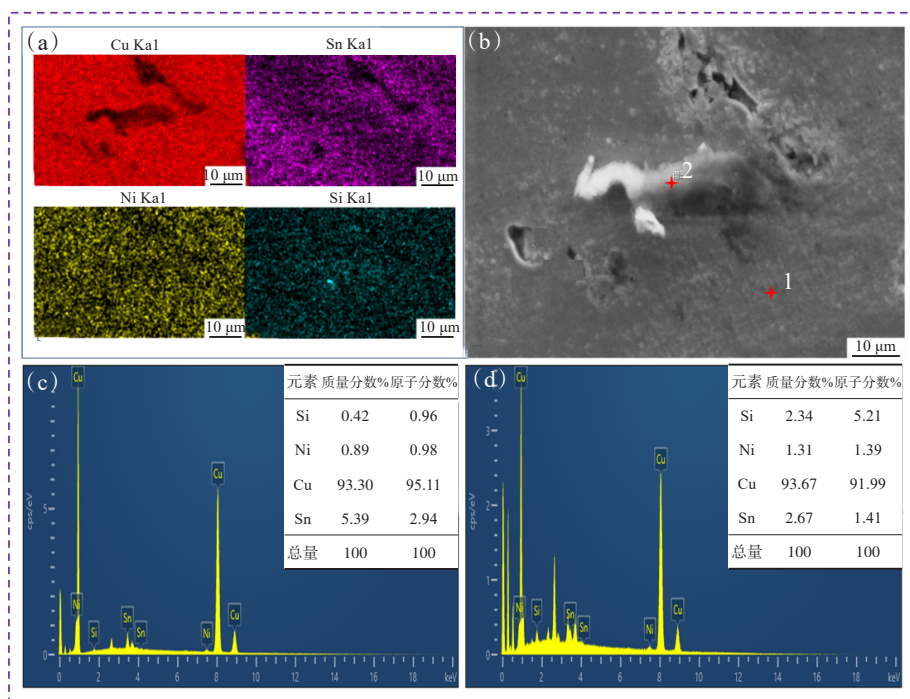


图6 铸态 Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金的 SEM 及 EDS 面扫结果: (a) 元素分布; (b) 二次电子像; (c)、(d) 合金的相组成分析

Fig.6 SEM and EDS surface scanning results of as-cast Cu-7Sn-1Ni-0.4Si alloy: (a) elemental distribution;

(b) secondary electronic phase; (c,d) phase composition analysis of the alloy

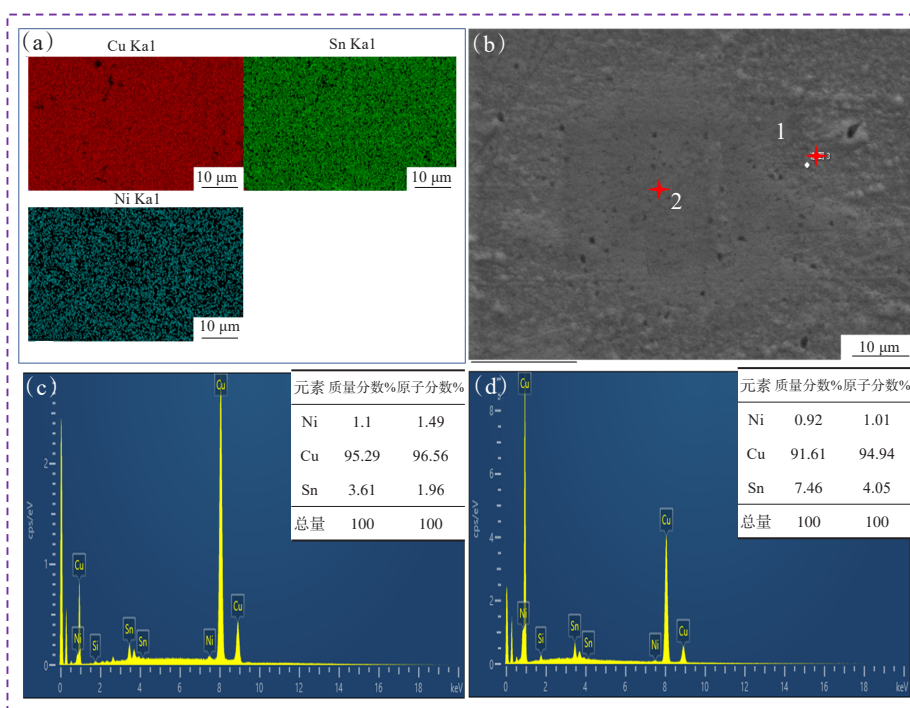


图7 固溶态 Cu-7Sn-1Ni 合金的 SEM 及 EDS 面扫结果: (a) 元素分布; (b) 二次电子像; (c)、(d) 合金的相组成分析

Fig.7 SEM and EDS surface scanning results of solid solution Cu-7Sn-1Ni alloy: (a) elemental distribution; (b) secondary electronic phase; (c,d) phase composition analysis of the alloy

合金固溶处理后样品的 SEM 图像和 EDS 分析。如图 7(a)、图 7(b) 所示, Cu-7Sn-1Ni 合金中溶质原子呈均匀分布, 并没有发生如铸态组织中 Ni 元素的偏

聚现象。同时, 如图 7(c)、图 7(d) 所示, Cu-7Sn-1Ni 合金中的金属间化合物已完全溶解在基质中, Cu-7Sn-1Ni 合金经固溶处理后, 原铸态组织中的第二相已完全

消失, Ni 元素不再以富 Ni 相的形式存在, 而是作为固溶原子固溶到基体当中。因此, Cu-7Sn-1Ni 合金经固溶处理后能够得到单相过饱和固溶体。

图 8 所示为 Cu-7Sn-1Ni-0.2Si 合金固溶处理后的 SEM 图像及 EDS 分析。由图 8(a)、图 8(b) 可知,

经固溶处理后的 Cu-7Sn-1Ni-0.2Si 合金中, Cu、Ni、Sn 元素分布十分均匀, 但在第二相处发生了 Si 元素的偏聚。由图 8(c)、图 8(d) 可知, Si 元素点 1、点 2 和点 3 的原子比分别为: 5.64%、62.9% 和 0.75%, 这说明凝固过程中产生的初生相仍未完全固溶, 还以富 Si 相的形式存在。

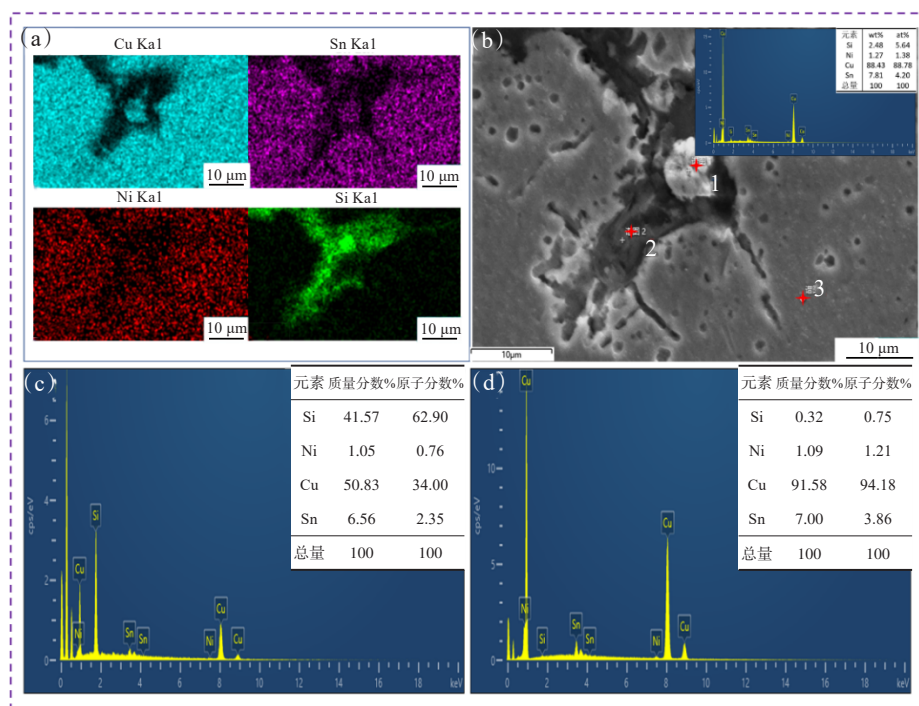


图 8 固溶态 Cu-7Sn-1Ni-0.2Si 合金的 SEM 及 EDS 面扫结果: (a) 元素分布; (b) 二次电子像; (c)、(d) 合金的相组成分析

Fig.8 SEM and EDS surface scanning results of solid solution Cu-7Sn-1Ni-0.2Si alloy: (a) elemental distribution; (b) secondary electronic phase; (c,d) phase composition analysis of the alloy

图 9 所示为 Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金固溶处理后的 SEM 图像及 EDS 分析结果。由图 9(a)、图 9(b) 可知, 经固溶处理后的合金中也有部分第二相存在。由图 9(c)、图 9(d) 可知, 在 Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 固溶体合金中, Si 元素也有 2 种存在方式, 一种以固溶原子的形式存在于基体中, 另一种是以第二相的形式存在。因此, Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金经固溶处理后无法获得完全过饱和固溶体。

2.4 合金时效态组织分析

由相图计算结果可知, Cu-7Sn-1Ni-0.2Si 和 Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金在约 400 °C 时有 δ -Ni₂Si 相, ϵ -Ni₃Si₂ 相等析出相产生, 故选取 400 °C 作为合金的时效处理温度, 并进行时间为 5 h 的时效处理。图 10 所示为 Cu-7Sn-1Ni-0.2Si 和 Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金时效处理后的扫描组织图。由图 10(a) 和图 10(c) 可知, 在 2 种合金中, 第二相均整齐均匀的分布在基体中, 且随着 Si 含量的增

加, 第二相的数量增多, 分布范围更广, 其形状由球状结构转变为黑色的棒状结构。对合金进行元素面扫, 结果如图 10(b) 和图 10(d) 所示, 合金中 Cu 和 Sn 元素分布十分均匀, 第二相为明显的富 Si 相和富 Ni 相, 且合金中的 Si、Ni 元素分布基本一致, 由此可以判断此类形貌的组织为由 Si 和 Ni 原子结合形成的化合物。

为了进一步确定析出相, 选择 Si 含量最高的 Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金进行 TEM 及 EDS 分析。如图 11(a) 所示, 颗粒状析出相均匀分布于 Cu 基体中, 直径约为 10 nm, 析出相成分主要为 Ni 和 Si 元素。由图 11(b) 可知, 点 a 的 Ni 和 Si 元素的相对含量(原子分数)分别为 13.46% 和 6.20%, 比值接近为 2:1。图 11(c)、图 11(d) 所示为合金析出相的高分辨图片及形貌选区的衍射花样, 析出物被标定为 δ -Ni₂Si 相。因此, 在经过合适的固溶处理和时效处理后, 可在 Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金中引入均匀分布的 δ -Ni₂Si 析出相。

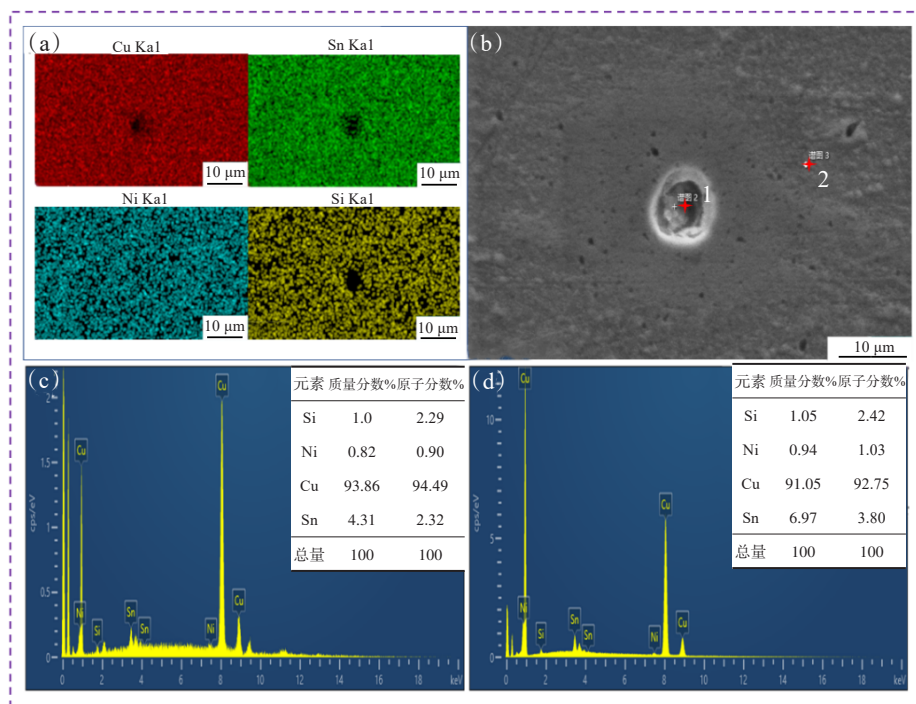


图9 固溶态Cu-7Sn-1Ni-0.4Si合金的SEM及EDS面扫结果:(a)元素分布;(b)二次电子像;(c)、(d)合金的相组成分析

Fig.9 SEM and EDS surface scanning results of solid solution Cu-7Sn-1Ni-0.4Si alloy: (a) elemental distribution; (b) secondary electronic phase; (c,d) phase composition analysis of the alloy

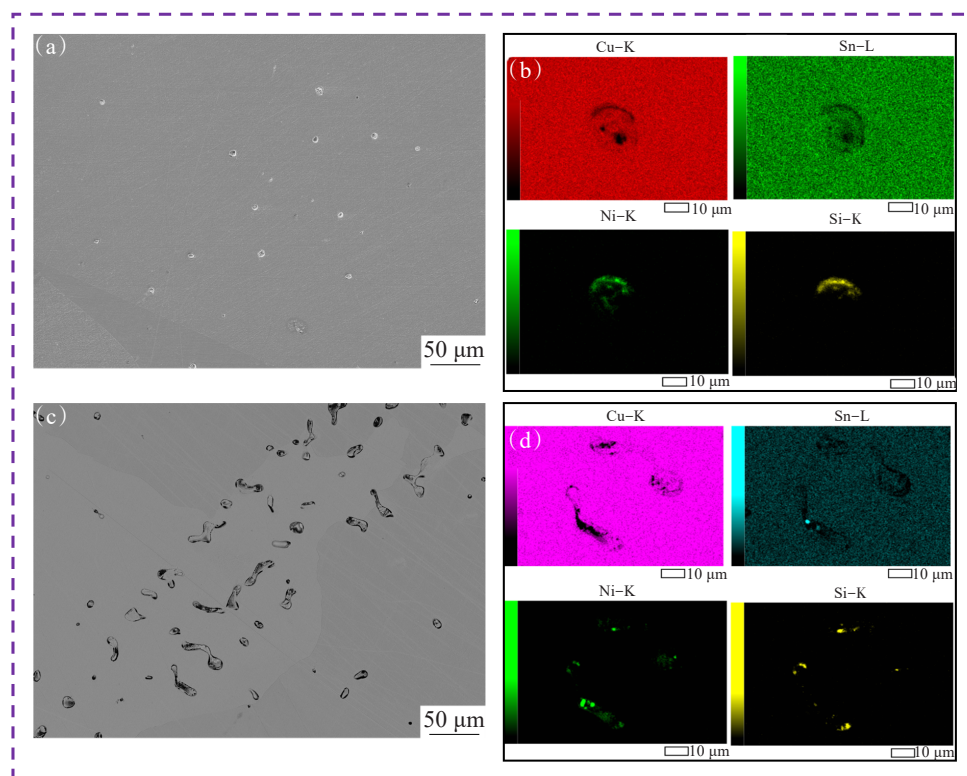


图10 合金时效处理后的SEM结果:(a) Cu-7Sn-1Ni-0.2Si合金二次电子像;(b) Cu-7Sn-1Ni-0.2Si合金元素分布;

(c) Cu-7Sn-1Ni-0.4Si合金二次电子像;(d) Cu-7Sn-1Ni-0.4Si合金元素分布

Fig.10 SEM results of alloys after aging treatment: (a) secondary electron image of Cu-7Sn-1Ni-0.2Si alloy;

(b) elemental distribution of Cu-7Sn-1Ni-0.2Si alloy; (c) secondary electron image of Cu-7Sn-1Ni-0.4Si alloy;

(d) elemental distribution of Cu-7Sn-1Ni-0.4Si alloy

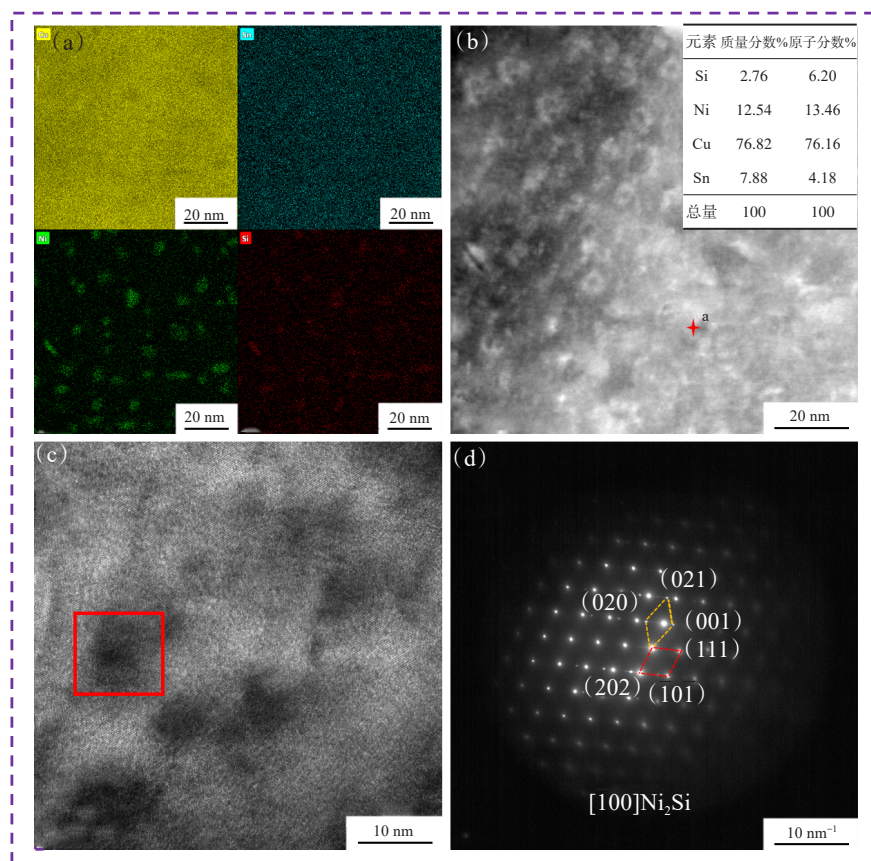


图 11 Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金时效处理后的 TEM 及 EDS 面扫结果: (a) 元素分布; (b) 表面形貌及 EDS 分析; (c)、(d) 高分辨图像及对应选区的衍射花样

Fig.11 TEM and EDS surface scanning results of Cu-7Sn-1Ni-0.4Si alloy after aging treatment: (a) elemental distribution; (b) surface morphology and EDS analysis; (c,d) high-resolution images and diffraction patterns of the corresponding selections

2.5 Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金力学性能分析

图 12 所示为 Cu-7Sn-1Ni、Cu-7Sn-1Ni-0.2Si 和 Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金时效处理后的硬度变化曲线。由图 12 可知,随着时效时间的延长,合金硬度得以显著提高,当时效时间为 5 h 时,合金硬度最高,这是由 δ -Ni₂Si 相的沉淀强化作用所引起。晶粒长大过程中,发生晶界迁移所需要的驱动力来源于界面能的降低。随着晶粒长大,系统中的界面能逐渐降低。当钉扎力大于晶界迁移的驱动力时,晶界不足以与第二相分离时,晶界迁移被抑制,晶粒在热处理过程中将处于停滞状态,最终可获得稳定的晶粒组织。在时效早期,合金硬度迅速增加,这归因于 δ -Ni₂Si 相的连续析出。当时效时间为 5 h 时,合金硬度达到最大值。随着时效时间的进一步推移,合金硬度下降为 143.7 HV,这是因为随着时效时间的延长,一部分第二相发生粗化,部分区域的晶粒可以摆脱其钉扎作用,从而部分晶界具有较高迁移速率,从而引发晶粒异常长大。同时,随着 Si 元素添加量的增加,合金硬

度逐渐升高。在 Si 质量分数为 0.4% 时, Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金的硬度达到最大值,为 160.7 HV。因此,时效时间和 Si 含量都会导致合金中第二相尺寸与数量发生变化,从而影响合金的力学性能。

选取 Cu-7Sn-1Ni-xSi 合金在 5 h 时效处理后的样品进行拉伸实验,并绘制工程应力—应变曲线,结果如图 13 所示。由图 13 可知,合金的抗拉强度和延伸率与硬度也有相同的变化规律,相较于 Cu-7Sn-1Ni 合金而言, Cu-7Sn-1Ni-0.4Si 合金抗拉强度显著增大,最大可达 550 MPa,延伸率由 16% 提高到 18%。

以上相图计算结果表明, Cu-7Sn-1Ni-xSi 合金的析出相主要包含 δ -Ni₂Si 相、 γ -Ni₃Si₂ 相和 ϵ -Ni₃Si₂ 相。其中对合金力学性能影响程度最大的为 δ -Ni₂Si 相^[34],故通过控制合金中生成以 δ -Ni₂Si 为主的析出相能够显著提高合金的力学性能。当 Ni 和 Si 元素的质量比为 5:1 时, Ni 和 Si 元素的原子比接近于 2:1,这有利于形成 δ -Ni₂Si 相。由于添加的元素无法完全析出,一部分原子以固溶原子或其他第二相的形

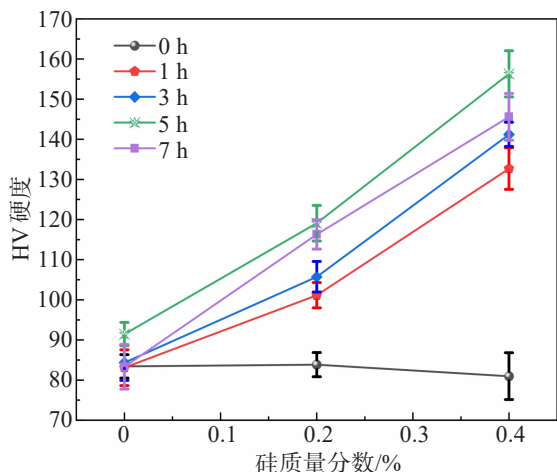


图12 不同Si含量和时效时间对Cu-7Sn-1Ni-xSi合金($x = 0, 0.2\%, 0.4\%$)硬度的影响

Fig.12 Effect of different Si content and aging time on the hardness of Cu-7Sn-1Ni-xSi alloys ($x = 0, 0.2\%, 0.4\%$)

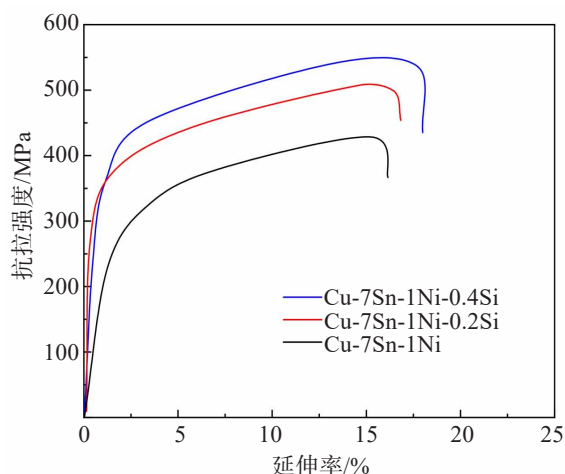


图13 不同Si含量对Cu-7Sn-1Ni-xSi合金($x = 0, 0.2\%, 0.4\%$)强度的影响

Fig.13 Effect of different Si contents on the strength of Cu-7Sn-1Ni-xSi alloys ($x = 0, 0.2\%, 0.4\%$)

式存在于基体当中,另一部分会以 δ -Ni₂Si相的形式析出。因此,为了引入广泛分布且尺寸细小的 δ -Ni₂Si相,需将Ni和Si元素的质量比设为5:2,即Si元素质量分数为0.4%。实验证明,经时效处理后,Cu-7Sn-1Ni-0.4Si合金中能够成功引入 δ -Ni₂Si相。在此基础上,Cu-7Sn-1Ni-0.4Si合金会表现出卓越的力学性能。

3 结论

通过Cu-7Sn-1Ni-(0~0.4%)Si合金的伪二元相图,结合第一性原理计算得出Ni-Si二元相的形成焓

情况,针对固溶强化型Cu-7Sn合金,添加了Ni和Si元素,成功设计并制备出一种新型的析出强化型Cu-7Sn-1Ni-0.4Si合金。具体结论如下:

1) 通过合金的伪二元相图可以发现,在不同温度下会有不同的物相产生。合金经固溶处理后可以得到过饱和固溶体,且对过饱和固溶体在不同温度下进行时效处理后,可以在合金中引入不同类型的析出相。

2) 经850℃条件下3h的固溶处理以及400℃条件下5h的时效处理后,Cu-7Sn-1Ni-0.4Si合金中成功引入了弥散分布的 δ -Ni₂Si析出相,这使得合金的力学性能得以显著提升。

3) Si元素的含量与时效时间均对合金的性能有显著影响。随着时效时间的延长,合金硬度呈先增大后减小的趋势,当时效时间为5h时,Cu-7Sn-1Ni-0.4Si合金的最大HV硬度达到160.7,抗拉强度达到550MPa,延伸率提高至18%。这表明适当的时效处理对于调控合金的力学性能具有重要意义。

参考文献:

- [1] KARTHIK M, ABHINAV J, SHANKAR K V. Morphological and mechanical behaviour of Cu-Sn alloys-A review[J]. Metals and Materials International, 2021, 27(7): 1915-1946.
- [2] PARK J S, PARK C W, LEE K J. Implication of peritectic composition in historical high-tin bronze metallurgy[J]. Materials Characterization, 2009, 60(11): 1268-1275.
- [3] HISHINUMA Y, TANIGUCHI H, KIKUCHI A. Development of bronze processed Nb₃Sn wires using various Cu-Sn-In ternary alloy matrices[J]. Fusion Engineering and Design, 2019, 146: 831-834.
- [4] HISHINUMA Y, OGURO H, TANIGUCHI H, et al. Development of the bronze processed Nb₃Sn multifilamentary wires using Cu-Sn-Zn ternary alloy matrix[J]. Fusion Engineering and Design, 2017, 124: 90-93.
- [5] HISHINUMA Y, TANIGUCHI H, KIKUCHI A. Bronze processed Nb₃Sn multifilamentary wires using various Cu-Sn-Zn solid solution strengthened bronze alloy matrices[J]. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 2016, 80(7): 473-479.
- [6] 胡小红, 江卫东. 大型铜套类铸件的金属型铸造工艺[J]. 铸造技术, 2005(9): 834-835.
- [7] BAI T X, ZHANG T W, MA S G, et al. Extra strengthening and work hardening in novel precipitation-hardened FeCrNiSi_x medium-entropy alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2021, 23(4): 2001185.

- [8] FANG J Y, LIU W, YANG T, et al. Multicomponent precipitation and strengthening in intermetallic-strengthened alloys[J]. *Frontiers in Materials*, 2022, 9(6):1-6.
- [9] FANG Q H, LI L, LI J, et al. A statistical theory of probability-dependent precipitation strengthening in metals and alloys[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2019, 122: 177-189.
- [10] XU S S, ZHAO Y, TONG X, et al. Independence of work hardening and precipitation strengthening in a nanocluster strengthened steel[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 712: 573-578.
- [11] YANG M C, LIU S D, ZHANG Y, et al. Mechanism for enhanced precipitation strengthening due to the addition of copper to Al-Zn-Mg alloys with high Zn/Mg ratio[J]. *Materials & Design*, 2023, 234:1-12.
- [12] 多国志, 肖明. 新型锡青铜的研制和应用[J]. *机械工人*, 2005(9): 75-76.
- [13] LI N J, LI X N, LI Z M, et al. Differential effects of Zn and Co solutes on the properties of Cu-Ni-Sn alloys[J]. *Intermetallics*, 2020, 125:1-12.
- [14] NAEEM H T, MOHAMMED K S, AHMAD K R, et al. The influence of nickel and tin additives on the microstructural and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu Alloys[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014(1): 1-10.
- [15] TANG S L, ZHOU M, ZHANG Y, et al. Improved microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of the Cu-Ni-Sn-Ti-Cr alloy due to Ce micro-addition[J]. *Materials Science and Engineering : A*, 2023, 871:1-8.
- [16] 齐昭铭, 许华本, 乐顺聪, 等. 稀土元素镧对 Cu-15Ni-8Sn 合金组织及性能的影响[J]. *有色金属科学与工程*, 2023, 14(4):569-579.
- [17] KAREVA N T, YAKOVLEVA I L, SAMOILOVA O V. On the precipitation strengthening of Cu-2.6Ni-0.6Si-0.6Cr bronzes[J]. *Physics of Metals and Metallography*, 2017, 118 (8): 795-801.
- [18] WANG W, KANG H J, CHEN Z N, et al. Effects of Cr and Zr additions on microstructure and properties of Cu-Ni-Si alloys[J]. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing: A*, 2016, 673: 378-390.
- [19] WANG Z, LI J, FAN Z Z, et al. Effects of Co Addition on the microstructure and properties of elastic Cu-Ni-Si-based alloys forelectricalconnectors[J]. *Materials*, 2021, 14(8):1996.
- [20] WU Y K, LI Y, LU J Y, et al. Effects of pre-deformation on precipitation behaviors and properties in Cu-Ni-Si-Cr alloy[J]. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing: A*, 2019, 742: 501-507.
- [21] 叶青, 冯兴宇, 赵鸿金. 固溶时间对 Cu-Ni-Si-Mg 合金组织性能的影响[J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(3):79-83.
- [22] HAN J Q, WU Y Y, ZHAO K, et al. Effect of boron on aging strengthened phase and properties of Cu-Cr-Zr alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology-Jmr&T*, 2022, 19: 532-541.
- [23] LI Y D, YANG B B, ZHANG P, et al. Cu-Cr-Mg alloy with both high strength and high electrical conductivity manufactured by powder metallurgy process[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 27:102266.
- [24] PENG H C, XIE W B, CHEN H M, et al. Effect of micro-alloying element Ti on mechanical properties of Cu-Cr alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 852:1-9.
- [25] 彭丽军, 解浩峰, 尹向前, 等. 均匀化处理对 Cu-Cr-Zr 合金显微组织的影响[J]. *有色金属科学与工程*, 2014, 5(5): 68-73.
- [26] AKSHAY M C, SENAN V R A, SUREJ K S V, et al. Determination on the effect of Ti addition on the microstructural, mechanical and wear behavior of Cu-6Sn Alloy in as-cast condition[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2020, 73(2): 309-318.
- [27] WU T, YUAN D W, HUANG H, et al. Enhanced mechanical strength of Cu-Sn alloy by Mg addition[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(1) : 30-330.
- [28] 苑和锋, 肖翔鹏, 陈辉明, 等. 微量 Fe 对半连续铸造锡青铜组织性能的影响[J]. *有色金属科学与工程*, 2014, 5(5): 56-60.
- [29] 王明杰, 张国伟, 刘少杰. 微量元素对铅锡青铜组织与性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2016, 45(5): 87-89.
- [30] QIN Y Q, TIAN Y, PENG Y Q, et al. Research status and development trend of preparation technology of ceramic particle dispersion strengthened copper-matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 848:1-14.
- [31] 游龙, 焦景华, 邢志辉, 等. 析出强化锡青铜时效硬化研究[J]. *铸造*, 2015, 64(2): 110-112.
- [32] 张静. 稀土 Ce 及热处理对锡青铜组织和硬度的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2014, 34(11): 1202-1204.
- [33] HU T, CHEN J H, LIU J Z, et al. The crystallographic and morphological evolution of the strengthening precipitates in Cu-Ni-Si alloys[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(4): 1210-1219.
- [34] 陆德平. 高强高导电铜合金研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.