

高弹性 Cu-20Ni-20Mn 合金^①

潘奇汉

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要 合金中 Ni 和 Mn 的各自含量不低于 15%, 另加少量的 Al 和 Ti。中频或高频炉熔炼, 石墨坩埚, 熔炼温度 1250~1350 °C, 浇注温度 1100~1200 °C, 800~850 °C 热轧, 650~700 °C 中间退火, 冷加工率达 80%。淬火温度 650 °C, 时效温度 400~450 °C。最佳性能 $\sigma_b = 1470 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 1372 \text{ MPa}$, $HV = 480$, $\delta \geq 2\%$, $E = 153 \text{ GPa}$, $\rho = 54 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。在 400 °C 温度下 $\sigma_b = 1000 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 882 \text{ MPa}$, $E = 143 \text{ GPa}$, $\delta \geq 2\%$ 。弹性后效小于铍铜 QBe₂。时效时进行“Spinodal”分解, 形成调幅结构。经定量分析, 析出是属于原子由低浓度区间向高浓度区间的上坡扩散过程。因此, 析出相难以聚集长大, 故不易产生过时效, 解释合金耐高温工作的机理。

关键词 铜合金 锰白铜 弹性材料 热处理强化合金 高温合金

铜基弹性合金在仪器仪表、弹性元件、导电传热元件等行业中得到了广泛应用, 其中综合性能最优良的是铍青铜。但是, 铍铜已不能满足当今高技术要求, 加上铍对人体有害、成本高、热处理工艺要求严、热处理变形大等原因, 导致了国内外都在研究新的弹性材料。

Cu-Ni-Mn 合金, 具有高的机械强度、硬度、弹性和工作温度 $\sigma_b \geq 1470 \text{ MPa}$, $E \geq 153 \text{ GPa}$, $HV \geq 450$, 在 400 °C 的温度下仍然具有接近铍青铜的室温性能。该合金加工工艺优良, 热处理工艺要求不严格, 固溶加热后在空气中冷却即可达到固溶目的; 时效温度 400~450 °C, 时间 3~50 h。热处理后, 变形小。生产工艺成熟可以工业化生产。

1 试验工作

1.1 合金成分选择

Ni 和 Mn 是合金的主要添加元素, 它们除了固溶强化外, 主要是析出 MnNi 强化相来提高合金的性能。图 1 表示合金的 450 °C 时效硬化区^[1]。可以看到只有当 Mn 和 Ni 的含量都

超过 10% 才有 MnNi 相的析出。合金时效强化效果是由 MnNi 的数量和分布形态来决定的, 只有 Mn 和 Ni 的含量都超过 15% 才有明显的时效效果。另外, Ni:Mn 的比值不应低于 0.75, 因为 Mn 耐蚀性差, 过多的 Mn 会降低耐蚀性能, 但比例过高, 也会增加加工困难和提高成本。因此, 研究合金的名义成分为 Cu-20Ni-20Mn-0.5Al-0.3Ti。

1.2 合金制备工艺

原材料: 2 号电解铜, 3 号电解镍, 电解锰, 2 号电解铝, 3 号海绵钛。在中频炉或高频炉中熔炼。用煅烧后的木炭复盖或玻璃粉硼砂复盖。吹氮除气, 铁模浇注。熔炼温度 1250~1350 °C, 浇注温度 1100~1200 °C, 在 800~850 °C 温度下热轧, 退火温度 650~700 °C, 冷加工率达到 80%。试验样品厚度为 1 mm。

1.3 合金热处理工艺

1.3.1 淬火工艺参数的选择

选用 550、600、650、700、750、800 °C 作为淬火选择温度。在这些温度下, 加热 30 min, 然后分别淬入室温水和在空气中冷却。测量硬度 HV。根据硬度变化、晶粒大小、氧化程度

① 收稿日期: 1995-07-03; 修回日期: 1996-01-22 潘奇汉, 男, 57 岁, 高级工程师

等各因素，确定淬火温度为 650 °C 较合适。利用水淬样品和空冷样品在 450 °C 时效，测量 HV，结果空冷样品 HV 稍高于水淬样品。所以认为空冷即可达到淬火冷却速度。合金淬火工艺为：650 ± 10 °C，20~ 30 min，空冷或水冷。

1.3.2 时效工艺

选用 350、400、450 和 500 °C 为时效选择温度，分淬火时效(软态)和形变时效(硬态)两种，时效 1~ 50 h。

图 2 是淬火时效硬度与时间的关系曲线，从图中看到：(1) 500 °C 产生过时效无强化效果。(2) 350 °C 有时效效应，但是未能达到峰值。(3) 400 和 450 °C 都能达到峰值，但 400 °C 的稍低于 450 °C 的，然而 400 °C 开始时反应速度快于 450 °C。这是因为 450 °C 时效主要是晶内析出，形核慢于晶界析出。所以选用淬火时效温度为 400~ 450 °C，时间 15~ 20 h。

图 3 是形变时效硬度与时间的关系曲线。可以看到：(1) 450 °C 时效不仅反应速度快，而且能达到峰值。(2) 350 °C 时效反应速度慢，硬度也达不到高值。(3) 400 °C 介于两者之间。所以形变时效温度为 450 °C，时间大于 5 h。

图 4 是 400 °C 时效强度与时间的关系曲线。可以看到：(1) 淬火时效，反应速度慢，强度也不太高；(2) 随着变形量的增加，反应加快，强度增高；(3) 50 h 后未产生时效。

图 5 表示 450 °C 时效强度的变化，它和图 4 基本一致，只是 75% 变形量下 50 h 后 σ_b 稍有

下降，但是还是高于其它变形量。这样合金的时效温度可定为：淬火时效 400~ 450 °C，形变时效 450 °C。

2 结果与分析

2.1 结果

试验合金的力学、物理和高温性能分别列入表 1、表 2、表 3。从表 1 可以看到，该合金在各种状态下的力学性能均高于铍铜。从表 2 看到合金的耐蚀性能和线膨胀系数优于铍铜。从表 3 看到，在 400 °C 时合金的力学性能接近铍铜室温性能。另外经过测试，试验合金的弹性后效为 0.18% ~ 0.23%，而铍铜为 0.22% ~ 0.49%；热处理后尺寸变形为 0.7%，铍铜则为 3%。这些特点都说明试验合金比铍铜有更多的优越性能，是一种新型弹性材料。

表 4 示试验合金的化学成分。可以看到化

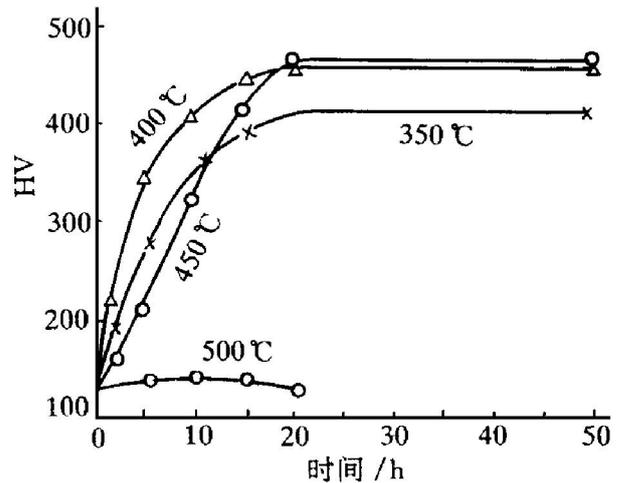


图 2 淬火时效硬度与时间关系曲线

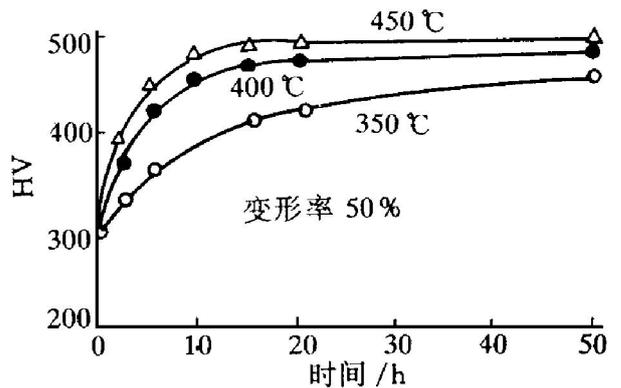


图 3 形变时效硬度与时间关系曲线

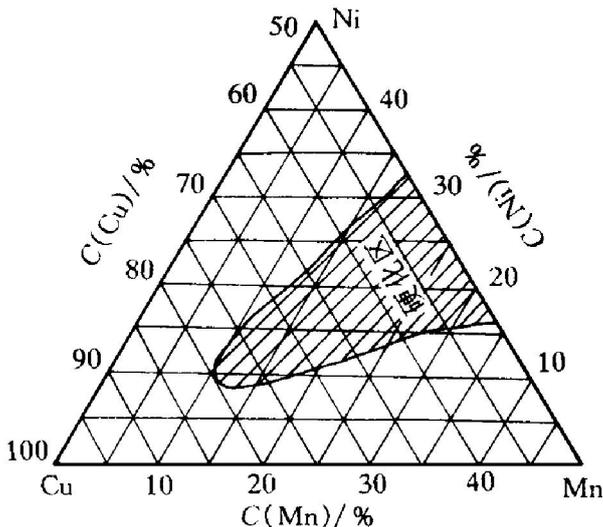


图 1 Cu-Ni-Mn 合金时效硬化区

学成分都在名义成分的范围內。

2.2 分析

2.2.1 耐蚀性能

如表 2 示, 试验合金耐人造海水腐蚀的性

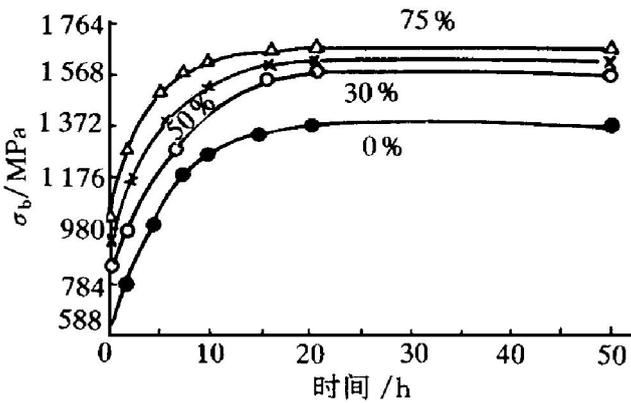


图 4 400 °C 时效强度与时间关系曲线

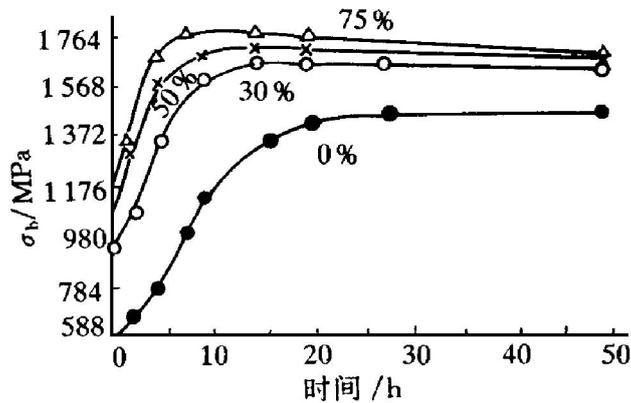


图 5 450 °C 时效强度与时间关系曲线

表 1 Cu-20Ni-20Mn 合金力学性能

状态	合金	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	HV	E / GPa	δ / %
淬火	Cu-Ni-Mn	588	-	132	125.44	50
状态	C ₁₇₂₀₀	529	-	B78	-	35
淬火	Cu-Ni-Mn	1392	1313	450	-	7.3
时效	C ₁₇₂₀₀	1332	960	Rc36	-	-
形变状态	30% Cu-Ni-Mn	832	-	250	142.10	11
	C ₁₇₂₀₀ (1/4H)	735	-	-	-	-
形变时效	50% Cu-Ni-Mn	921	-	280	144.06	5.7
	C ₁₇₂₀₀ (H)	823	-	B96	-	2
形变时效	30% Cu-Ni-Mn	1421	-	470	149.94	7.7
	C ₁₇₂₀₀	1372	-	Rc38	-	-
形变时效	50% Cu-Ni-Mn	1597	-	480	153.00	5.2
	C ₁₇₂₀₀	1509	-	Rc40	130.34	-

C₁₇₂₀₀—美国铍铜合金。

能优于铍铜, 这是合金元素 Ni 和 Mn 的作用所致, 而且热处理时又采用了抑制晶界择优析出的工艺^[2], 减少了晶界析出, 如图 6 的晶界只有少量析出, 从而减少晶间腐蚀, 也利于提高合金的耐蚀性。

表 2 Cu-20Ni-20Mn 合金物理性能

状态	熔点 / °C	密度 / kg·m ⁻³	电阻率 / 10 ⁻⁶ Ω·cm
冷加工(50%)	977(°C) 1045(I)	8140	82
淬火时效 (450 °C, 15 h)	-	-	57
形变时效 (450 °C, 15 h)	-	-	54
Be-Cu (QBe ₂)	856(g) 956(I)	8250	20
状态	导热系数 / W·m ⁻¹ ·°C ⁻¹	线膨胀系数 / 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ (0~200 °C)	v / mm·a ⁻¹
冷加工(50%)	20.68	14.83	0.00156
淬火时效 (450 °C/15 h)	24.79	12.28	0.00530
形变时效 (450 °C/15 h)	20.26	13.55	1.0037
Be-Cu (QBe ₂)	83.73	17.6	0.01134

注: v —人造海水腐蚀速度。

表 3 Cu-20Ni-20Mn 合金高温性能

温度 / °C	抗拉强度 σ_b / MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ / MPa	弹性模量 E / GPa	延伸率 δ / %
室温	1764	1636	151.90	3.5
300	1352	1176	146.00	-
350	1215	1048	-	-
400	1000	882	143.00	2

2.2.2 力学性能

Ni 和 Mn 的加入大大提高了合金固溶强化, 从表 1 可以看到冷作硬化可使 σ_b 达到 921 MPa, E 达到 149.9 GPa。时效后, MnNi 相细小均匀分布在晶内, 形成调幅结构, 使合金获得高的 σ_b 、 E 和 HV。

2.2.3 热处理变形

该合金热处理后, 尺寸变形约为 0.7%, 可在手表零件中得到广泛应用。变形小的原因在于析出的 MnNi 是独立存在的, 与母相不共格, 且母相为面心立方晶格 fcc , 新相是面心四方 $fcct$ 。经过测量, fcc 晶格常数为 $a =$

3.64 Å 而 fct 则是 $a = 3.64 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.63 \text{ \AA}$ 。因此, 不会引起合金体积太大的变化。

表4 Cu-Ni-Mn 合金化学成分(%)

No	配料成分					分析成分				
	Ni	Mn	Al	Ti	Cu	Ni	Mn	Al	Ti	Cu
1	20	21	0.5	0.3	余量	20	19	0.30	0.05	余量
2	20	21	0.5	0.3	余量	19.7	20.5	0.30	0.11	余量
3	20	20	0.5	0.3	余量	19.9	19.3	0.30	0.31	余量
4	20	20	0.5	0.3	余量	20.0	18.0	0.39	0.094	余量
5	20	20	0.5	0.3	余量	19.9	17.0	0.33	0.16	余量
6	20	20	0.3	0.3	余量	20.6	17.7	0.34	0.15	余量

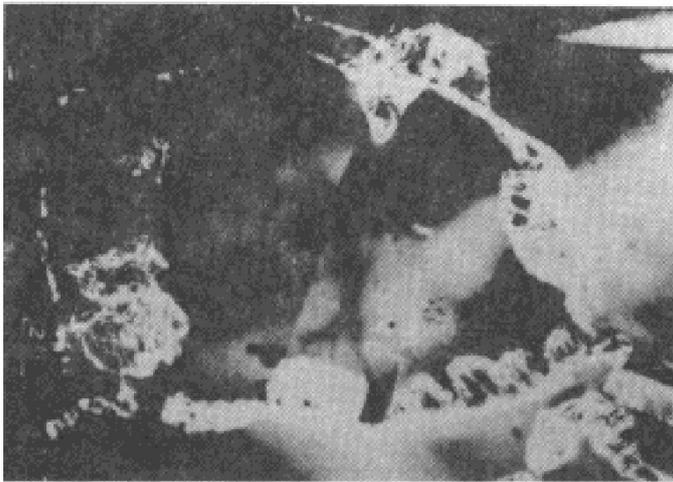


图6 淬火时效(450 °C, 9 h) 电镜照片

2.2.4 高温性能

该合金的高温性能已有报导^[5], 表3是它的有关数据。该合金的高温性能与其显微组织有关, 如图7所示的调幅组织, 经分析, Mn在亮区内的含量比暗区的含量低7%, 而Ni则相反^[3]。这种浓度原子周期性的偏聚是由于上坡扩散的结果^[4]。分解结果得到的原子富集受到波长的限制, 所以很难聚集长大。只要温度不高于分解温度, 已经富集的原子不会重新溶解到母体中去, 合金性能就不会发生太大的变化。试验证实了这一点, 如图8所示, 合金在430 °C的温度下, 经过240h时效, 硬度没有下降。另外根据乌曼斯基的观点^[5], 合金在高温下性能的下降是由于晶界蠕变引起的。合金时效后晶界析出物具有锯齿状(或片状)组织, 如

图9。这种结构可有效地阻止高温晶界蠕变, 有利于提高合金的高温性能。

3 结论

(1) 试验合金成分: Ni 18% ~ 20%, Mn 17% ~ 20%, Al 0.2% ~ 0.5%, Ti 0.1% ~ 0.3%, 余量为Cu。

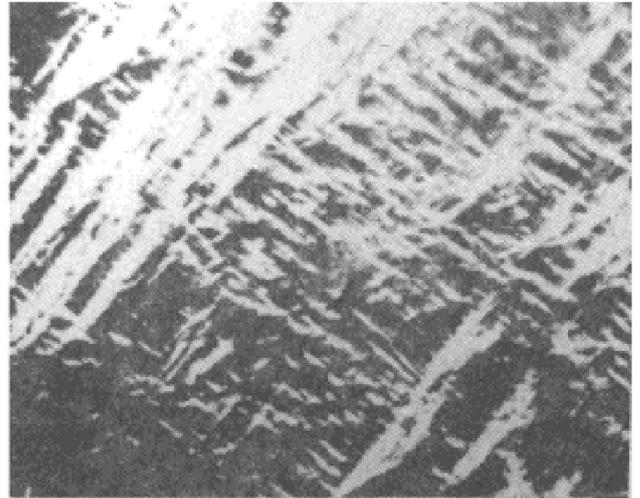


图7 450 °C, 9 h 时效电镜照片

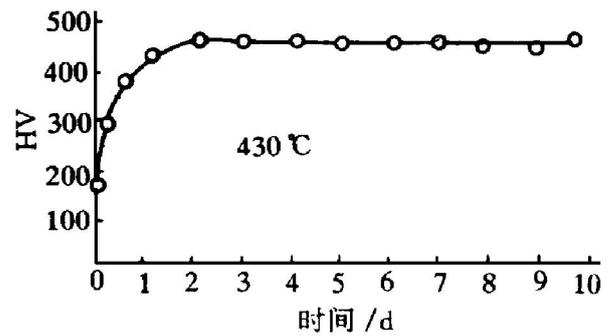


图8 430 °C 时效硬度与时间的关系

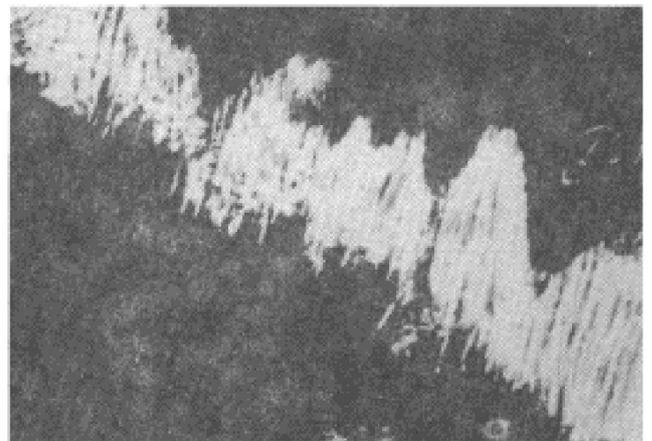


图9 450 °C, 13 h 时效后晶界析出物形貌

(2) 合金加工工艺: 熔炼温度 1 250~ 1 350 °C, 浇注温度 1 100~ 1 200 °C, 热轧开坯温度 800~ 850 °C, 退火温度 650~ 700 °C, 冷加工率达 80%。

(3) 热处理工艺参数: 淬火温度 650 ± 10 °C, 时效温度 400~ 450 °C, 淬火时效时间为 15 h 以上, 形变时效 5 h 以上。

(4) 合金力学性能: $\sigma_b = 1\ 274 \sim 1\ 470$ MPa, $\sigma_{0.2} = 1\ 176 \sim 1\ 372$ MPa, $E = 137.2 \sim 153.0$ GPa, $HV = 400 \sim 480$, $\delta \geq 2\%$, $\rho = 54 \times 10^{-6} \sim 82 \times 10^{-6}$ Ω·cm。

(5) 合金能在 400 °C 的温度下工作。

(6) 合金可以代替铍青铜制作各种弹性元件、耐磨零件、手表零件。

参考文献

- 1 《重有色金属材料加工手册》编写组. 重有色金属材料加工手册. 北京: 冶金工业出版社, 1980: 361.
- 2 潘奇汉. 上海金属(有色分册), 1986, (6): 40.
- 3 潘奇汉等. 金属学报, 1985, (5): 379.
- 4 徐祖辉. 金属材料热力学. 北京: 科学出版社, 1981: 278.
- 5 中国科学院金属研究所(译). 金属学物理基础. 北京: 中国科学院出版社, 1958: 501.

A HIGHLY ELASTIC Cu-20Ni-20Mn ALLOY

Pan Qihan

Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088

ABSTRACT Cu-20Ni-20Mn alloy, as a new kind of Cu-based elastic material, has just been studied and successfully manufactured. The alloy has better properties improved by the addition of Al, Ti, Zr, Zn elements etc. The content of Ni is not less than 15%, that of Mn not less than 15%, and the ratio of Ni to Mn is not less than 0.75. The alloy were melted at 1 200~ 1 350 °C in median frequency induction furnace and cast at 1 100~ 1 200 °C. The ingots were hot rolled at 800~ 850 °C and then annealed at 650~ 700 °C. The cold rolling rate was 80%. After quenching (650 °C) and aging (400~ 450 °C), the properties of the alloys were tested: $\sigma_b = 1\ 274 \sim 1\ 470$ MPa, $\sigma_{0.2} = 1\ 176 \sim 1\ 372$ MPa, $E = 137 \sim 153$ GPa, $\delta \geq 2\%$, $HV = 400 \sim 500$, $\rho \geq 54 \times 10^{-6}$ Ω·cm; and $\sigma_b = 1\ 000$ MPa, $\sigma_{0.2} = 882$ MPa, $E = 143$ GPa, $\delta \geq 2\%$, under high temperature (400 °C). The elasticity is less than that of Be-bronze. All other properties are higher than those of Be-bronze except the ρ value, and it can be used at 400 °C. By using TEM, the microstructures were studied and the results showed that the spinodal decomposition could take place and the modulated structure was formed. Due to this upward diffusion decomposition, it is difficult for the precipitation to coarsen. Therefore the overaging phenomenon was not easy to take place in this alloy and the mechanism of the alloy applicable at high temperature can be explained satisfactorily.

Key words elastic Cu-based alloy copper high temperature alloy manganese white alloy elastic materials

(编辑 朱忠国)