

微量硼添加对 CuNiMnFe 合金组织与性能的影响

邹军涛, 赵建平, 王献辉, 梁淑华

(西安理工大学 陕西省电工材料与熔渗技术重点实验室, 西安 710048)

摘要: 为了改善 CuNiMnFe 多元合金组织内树枝晶尺寸及成分偏析, 提高合金力学性能, 在合金熔炼过程中添加微量硼进行变质处理, 采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜及能谱分析仪对 CuNiMnFe 合金的组织形貌及物相进行表征, 并采用布氏硬度计和万能材料试验机分别对合金硬度和抗拉强度进行测试。结果表明: 硼元素对 CuNiMnFe 合金组织变质效果明显, 在 0~0.15%B(质量分数)范围内, 随着硼添加量的增加, CuNiMnFe 合金组织中树枝晶得到细化, 二次晶臂间距减小, 共晶 β 相减少, 枝晶内析出颗粒状次生 β 相与钉状 γ 相增多。当硼的添加量为 0.10%时, 合金组织内树枝晶二次晶臂间距最小, 板条状共晶 β 相基本消失, 枝晶内颗粒状次生 β 相与钉状 γ 相明显。CuNiMnFe 合金铸态硬度及热处理后的硬度也随着硼的添加量的增加呈先增大后减小的趋势。当硼的添加量为 0.10%时, 合金铸态硬度达到峰值, 热处理后硬度仍保持最大值 HB380, 同时, 合金抗拉强度达到 1 130 MPa。

关键词: CuNiMnFe 合金; 硼; 树枝晶; 变质处理; 析出相

中图分类号: TG146.11

文献标志码: A

Effect of trace boron addition on microstructure and properties of CuNiMnFe alloy

ZOU Jun-tao, ZHAO Jian-ping, WANG Xian-hui, LIANG Shu-hua

(Shaanxi Province Key Laboratory for Electrical Materials and Infiltration Technology,
Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: In order to refine the dendrite and eliminate the segregation of CuNiMnFe alloy, the molten CuNiMnFe alloy was modified by trace boron addition. The effect of the modification treatment on microstructures and properties of the CuNiMnFe alloy was studied, the microstructure and phase were characterized by the scanning electron microscope, transmission electron microscope and energy dispersive spectrum, and the hardness and tensile strength of alloys were measured on Brinell hardness tester and universal material testing machine, respectively. The results show that B addition has a significant effect on the microstructures of CuNiMnFe alloy. In the range of 0–0.15%B (mass fraction), the increased boron addition can refine the dendrite microstructure, reduce the secondary dendrite arm spacing (SDAS) and the amount of eutectic β phase, while the precipitation of the secondary β and nail-head γ phase inside the dendrites increase. At 0.10%B, SDAS is the least, the lamellar eutectic β phase almost disappears, and the obvious secondary β phase and nail-head γ phase inside the dendrite. With the boron adding, the as-cast hardness and aged hardness of the CuNiMnFe alloy increase at first, and then decrease. The as-cast CuNiMnFe alloy with 0.1%B addition has the peak hardness, and the aged peak hardness can remain the maximum hardness value of HB380. The tensile strength of aged CuNiMnFe alloy can reach up 1 130 MPa.

Key words: CuNiMnFe alloy; boron; dendrite; modification; precipitated phase

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174161); 陕西省科技统筹创新计划(2012KTCQ01-14); 陕西省电工材料与熔渗技术重点实验室基金; 陕西省重点学科建设资金资助

收稿日期: 2012-08-21; **修订日期:** 2013-01-25

通信作者: 梁淑华, 教授, 博士; 电话: 029-82312181; E-mail: liangsh@xaut.edu.cn

对于多元铜合金而言,提高硬度与强度的方法主要是形变处理和时效析出强化^[1-3],近年的相关研究中,涉及提高CuNiMn系合金力学性能的方法也是如此^[4-9],然而,这些方法都是在合金凝固组织形成后进行的强化过程,有关在CuNiMn系合金熔炼过程中通过改善其凝固组织提高性能的研究国内外鲜见报道。

CuNiMnFe合金作为一种多元铜合金,在凝固过程中,合金存在成分偏析且易形成粗大的树枝晶,而且,由于合金中Fe在Cu中的固溶度从高温到室温差异较大,导致合金中Fe元素在降温过程中脱溶并与Mn形成金属间化合物,形成的FeMn系化合物存在于晶界及枝晶间。CuNiMnFe合金组织中的成分偏析、溶质元素的脱溶以及晶界化合物的聚集严重影响了合金力学性能。为了改善CuNiMnFe合金组织、提高其力学性能,优先考虑采用微量元素变质处理的方法。元素硼作为微合金化元素在钢铁材料中的显著作用已为人们所认识^[10-11],但有关于硼在铜合金中的作用还处于探索阶段^[12]。王吉会等^[13-15]研究了硼对铜合金晶粒尺寸、硬度、拉伸性能等影响,如微量硼的加入导致强度提高,塑性略有下降,耐蚀性有一定程度的改善,耐磨性能明显提高。微量硼对HPb59-1具有很强的变质细化作用,能够很大程度上消除柱状晶^[16]。对于锡黄铜,硼的含量在0.01%~0.07%范围内耐蚀性最好,其强度和硬度及耐磨蚀性能也有所提高^[17]。研究发现,硼在铜合金中起了变质剂的作用,由于在凝固过程或凝固前形成针状相及块状相,部分地起到了均质形核的作用。同时,硼在铜中的固溶度很小,易在晶界处偏聚,阻碍晶粒长大并降低界面能,也起到细化晶粒的作用。此外,硼偏聚于晶界,还能改变界面能量,有利于改变晶界上第二相的形态,使之更易于球化,提高晶界强度^[18-20]。基于上述研究现状,本文作者研究在CuNiMnFe合金中添加不同量的硼元素对合金组织、物相分布及性能的影响。

1 实验

以CuNiMnFe合金为研究对象,其名义成分:20%Ni,20%Mn,5%Fe(质量分数),余量为Cu。在CuNiMnFe合金熔炼前按合金成份分别称取Ni、Mn、Fe金属粉末进行配料,微量元素硼的添加量分别为0、0.025%、0.05%、0.10%、0.15%(质量分数)。在混料机上混料4h使金属粉末充分混合均匀,然后与纯铜一起放入真空炉中进行熔炼。熔炼温度为1250℃,熔体保温60min,真空度小于30mPa,然后随炉冷却得

到铸锭。利用SX-12-10型箱式热处理炉对合金进行固溶处理和时效处理。对于5种不同硼元素添加量的CuNiMnFe合金进行硬度和抗拉强度等力学性能的测试,并制备金相试样,采用腐蚀剂(5gFeCl₃+20mLHCl+100mLH₂O)腐蚀,最后通过JSM-6700F场发射扫描电子显微镜、JEM-3010透射电子显微镜和OxfordINCA能谱仪进行组织和物相分析与观察。

2 结果与分析

2.1 元素硼对合金CuNiMnFe组织及物相分布的影响

在CuNiMnFe合金中添加不同量的硼进行变质处理,所得5种合金组织及其树枝晶形貌如图1所示。

由图1可以看出,在0~0.15%硼范围内,随着硼含量的增加,合金枝晶组织细化;硼含量达到0.10%时,枝晶组织细化效果非常明显;硼含量达到0.15%时,枝晶组织有粗化趋势。不同硼添加量对CuNiMnFe合金树枝晶均有细化效果,通过测量树枝晶二次晶臂间距来表征树枝晶的变化情况,测量结果如表1所列。

从CuNiMnFe合金组织内二次晶臂晶间距的大小可以看到,随着硼添加量的增加,合金组织中的树枝晶有显著的减小趋势,这主要是因为硼含量的增加,促进了合金熔体中形核数量增多,导致凝固过程中单位体积内树枝晶的数量增加,凝固完成后,合金组织中形成了数量较多的小尺寸树枝晶。当硼的添加量为0.10%,树枝晶细化最明显,达到了变质处理的效果,但硼的添加量继续增加达到0.15%时,二次晶臂间距又增大,变质效果弱化,这是因为当硼含量过剩时,合金熔体内的硼会聚集增大,发生偏聚,导致有效形核数量减少,凝固组织中树枝晶数量减少,树枝晶尺寸增大。添加硼不仅能改变CuNiMnFe合金组织中枝晶尺寸大小,对合金组织中析出相也有影响。未添加硼制备的CuNiMnFe合金铸态组织如图2所示。

从图2可以看到,CuNiMnFe合金组织由固溶体 α 相和初生 β 相组成,其中树枝状的 α 相为基体,初生 β 相为FeMn系化合物,主要分布在枝晶间,在 α 相基体相上还分布着颗粒状的次生 β 相和针状 γ 相。通过透射电镜分析树枝晶的组织 and 衍射花样如图3所示,图3(a)所示为CuNiMnFe合金的透射组织照片,图3(b)所示为基体衍射花样及晶体结构标定,通过透射电镜衍射分析得知, α 相是铜镍的固溶体,并含有一定量的Mn、Fe等元素,衍射花样与Cu较为接近,为面心立方结构。

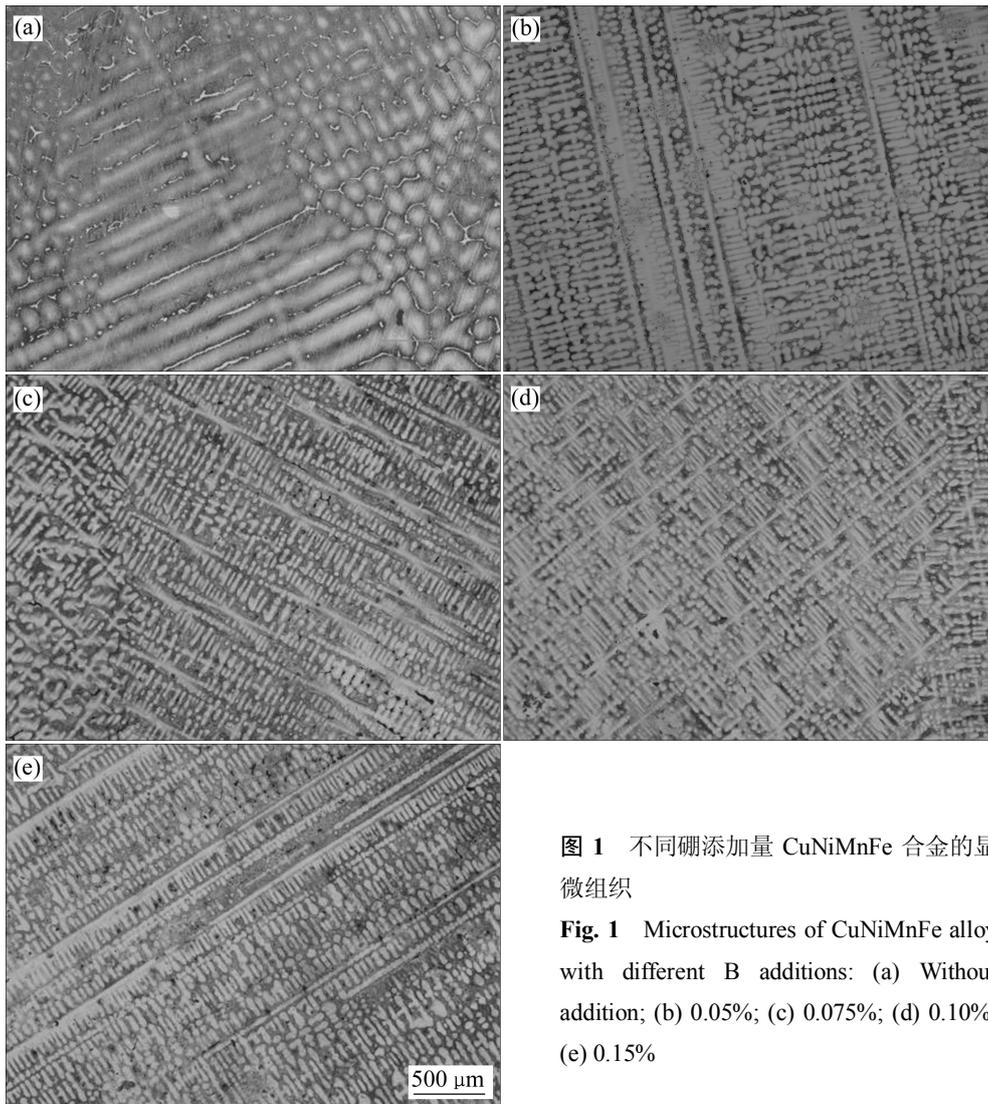


图 1 不同硼添加量 CuNiMnFe 合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of CuNiMnFe alloy with different B additions: (a) Without addition; (b) 0.05%; (c) 0.075%; (d) 0.10%; (e) 0.15%

表 1 不同 B 添加量的 CuNiMnFe 合金二次枝晶间距

Table 1 Secondary dendrite arm space of CuNiMnFe alloy with different boron additions

B addition/%	SDAS/ μm
0	153.710
0.025	66.093
0.05	54.121
0.10	48.457
0.15	55.331

另外, CuNiMnFe 合金中的初生 β 相、次生 β 相和 γ 相经能谱分析结果如图 4 所示。由图 4 分析得到, 在 CuNiMnFe 合金铸态组织中, 初生 β 相、次生 β 相、 γ 相是 3 种不同成分与形态的 FeMn 化合物, 初生 β 相尺寸较大, 分布于枝晶间和晶界处, 次生 β 相、 γ 相主要在枝晶杆上析出, 且分布较为集中, 当然,

这些相尺寸和分布对 CuNiMnFe 合金的力学性能有一定的影响, 添加元素硼对合金进行变质处理后, 初生相和析出相的形态和分布也发生了改变。

从图 5 可以看出, 未添加元素硼的合金的枝晶杆上析出相较少, 且存在偏聚现象; 随着硼的添加, 析出相明显增多, 当硼含量为 0.10% 时, 次生 $\beta+\gamma$ 相大量析出, 且分布相对均匀, 板条状初生 β 相明显减少; 当硼的添加量继续增加到 0.15% 时, 枝晶杆上的析出相开始减少, 析出相偏聚在枝晶间。

添加一定量的硼能够明显细化 CuNiMnFe 合金组织中树枝晶, 主要原因是硼起到了强变质剂的作用。同时, CuNiMnFe 合金在凝固的过程中, 硼的添加对合金组织中的析出相也有较大影响, 从合金基体中脱溶出来的析出相形态及分布与主要与溶质元素 Mn、Fe 扩散能力及溶解度有关, 硼改变了溶质元素 Mn、Fe 扩散能力及溶解度。当未添加硼元素时, 合金中的

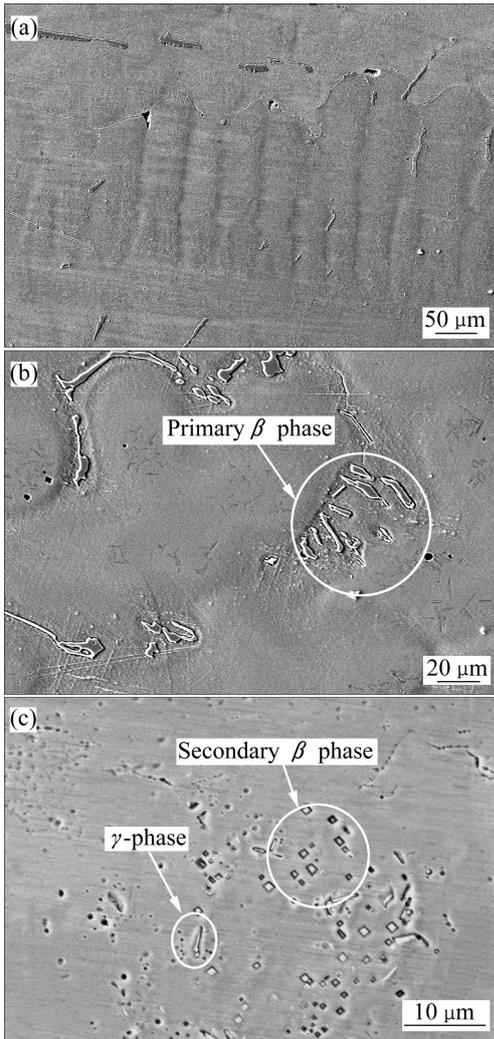


图 2 CuNiMnFe 合金铸态组织及物相分布
Fig. 2 As-cast microstructures and phase distributions of CuNiMnFe alloy: (a) Normal microstructure; (b) Dendrite and primary phase; (c) Precipitated phase

溶质元素在高温时其扩散激活能高，有足够的能量扩散到枝晶间，导致在凝固的过程中溶质元素大量富集在枝晶间，为初生 β 相在枝晶间的生成创造了条件。另一方面，枝晶杆上的次生 β 相是过饱和 α 固溶体发生脱溶的产物，未添加硼元素时，只有少量次生 β 相、次生 γ 相从 α 固溶体中析出；由于硼的存在降低了一部分 Mn、Fe 元素的扩散激活能，随着硼添加量的增加，Mn、Fe 元素不能扩散到枝晶间；同时，加入的硼也降低了脱溶元素的界面能，从而促进了树枝晶内次生相的析出生长，得到颗粒数量较多、分布较均匀的次生 β 与 γ 相。

图 5 所示为添加元素硼对合金进行变质处理后，不同添加量的 CuNiMnFe 合金组织析出相形貌。从图 5 可以看出，未添加元素硼的合金的枝晶杆上析出相

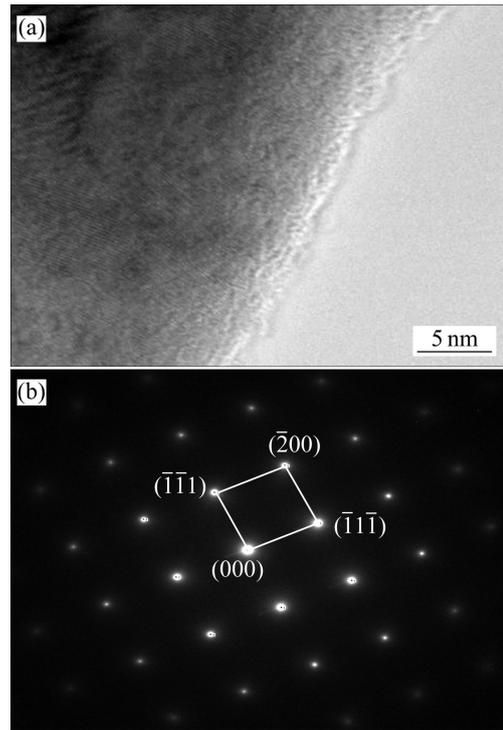


图 3 CuNiMnFe 合金的 TEM 像和 [011] 晶带轴方向入射衍射花样
Fig. 3 TEM image of CuNiMnFe alloy(a) and diffraction pattern and [011] crystal zone axis(b)

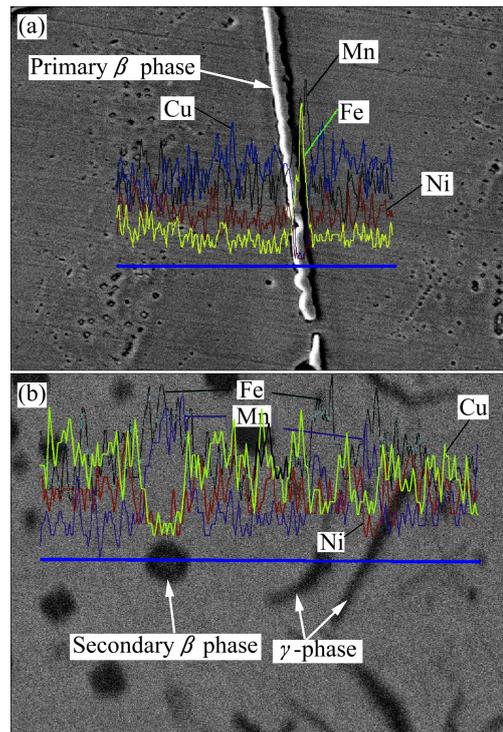


图 4 CuNiMnFe 合金物相与能谱分析
Fig. 4 Phase and energy spectrum analysis of CuNiMnFe alloy: (a) Primary β phase; (b) Precipitated phases β and γ

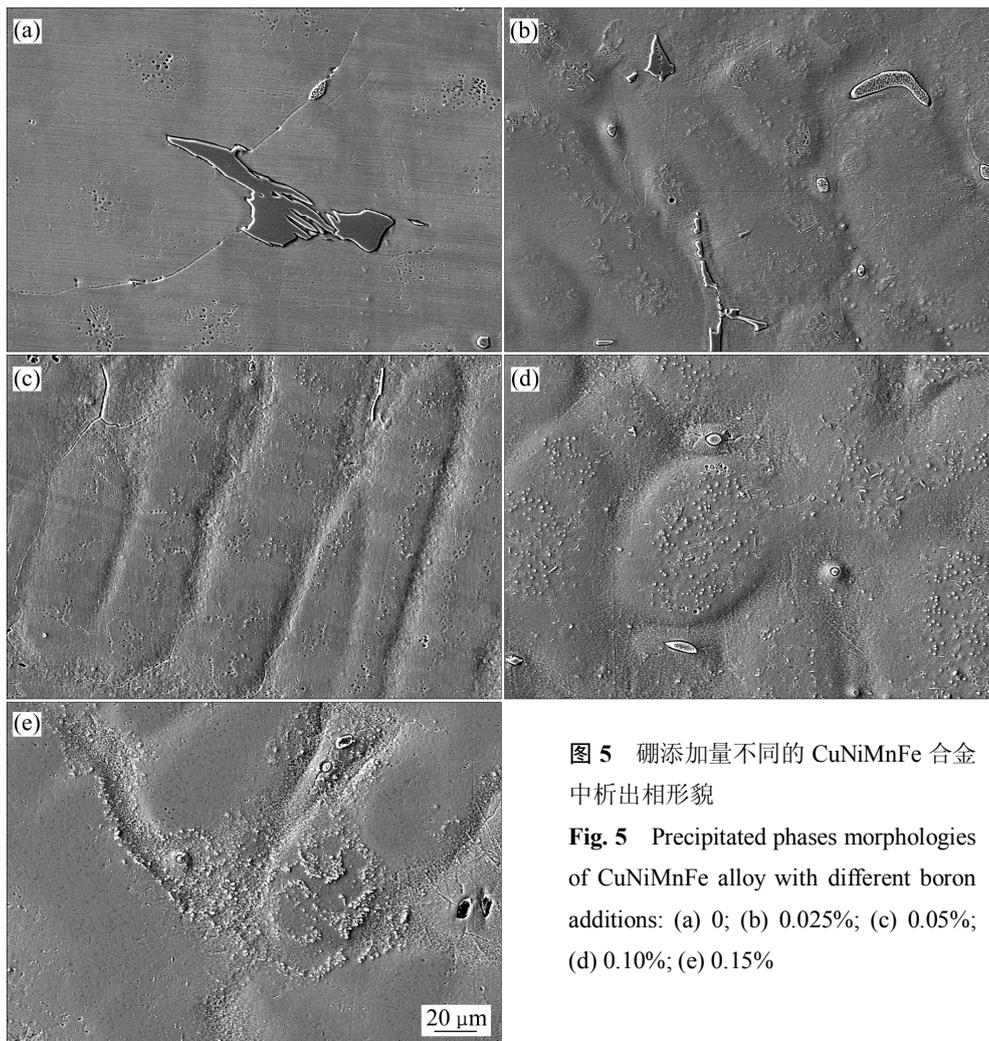


图 5 硼添加量不同的 CuNiMnFe 合金中析出相形貌

Fig. 5 Precipitated phases morphologies of CuNiMnFe alloy with different boron additions: (a) 0; (b) 0.025%; (c) 0.05%; (d) 0.10%; (e) 0.15%

较少, 且存在偏聚现象; 随着硼的添加, 析出相明显增多, 当硼含量为 0.10% 时, 次生 $\beta+\gamma$ 相大量析出, 且分布相对均匀, 板条状初生 β 相明显减少。当硼的添加量继续增加到 0.15% 时, 枝晶杆上的析出相开始减少, 析出相偏聚在枝晶间。

2.2 添加元素硼对 CuNiMnFe 合金力学性能的影响

通过添加硼细化树枝晶可以提高铸态 CuNiMnFe 合金的硬度, 但提高幅度有限, 所以还需要通过时效处理来大幅度提高合金的性能。硼添加量不同的 CuNiMnFe 合金铸态与时效处理后的硬度结果如图 6 所示。

从图 6 可以看到, 随硼含量的增加, CuNiMnFe 合金的铸态硬度呈增大后趋于稳定的变化趋势, 添加 0.10%B 时合金的铸态硬度为 HB 139, 时效处理后, 硬度达最大值 HB 380; 合金硬度与组织相结合进行分析, 硼含量在 0~0.1% 时, 随着硼添加量的增加, 合金硬度得到大幅度提高, 这是细晶强化与析出强化共同

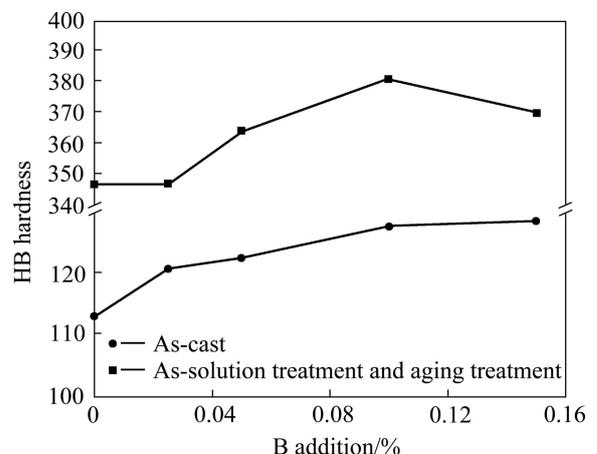


图 6 不同硼添加量与 CuNiMnFe 合金硬度的关系

Fig. 6 Relationship between hardness of CuNiMnFe alloys and B addition

作用的结果, 当硼添加量继续增加到 0.15% 时, 树枝晶出现粗化现象, 时效过程中枝晶内析出相减少, 导致合金硬度出现下降趋势。

另外, 研究过程中检测分析未添加硼元素的CuNiMnFe合金的抗拉强度为880 MPa, 随着元素硼添加量的增加, CuNiMnFe合金的抗拉强度同时得到提高, 当硼元素添加量为0.10%时, 该合金抗拉强度达到了最高值1 130 MPa。因此, 可以认为添加0.10%硼对CuNiMnFe进行变质处理后, 该合金硬度与强度增幅最大, 变质处理的效果最好。

3 结论

1) 在CuNiMnFe多元合金的熔炼过程中添加微量硼, 可以使合金组织中树枝晶细化, 且当硼的添加量为0.10%时, 树枝晶细化效果最好, 二次晶臂间距最小。

2) 元素硼对CuNiMnFe合金进行变质处理后, 合金的力学性能得到明显的改善, 铸态合金的硬度最高值为HB 139; 时效处理后, 合金的最大硬度为HB 380, 增幅达到173%, 同时, 该合金抗拉强度最高可达到1 130 MPa。

REFERENCES

- [1] 钟建伟, 周海涛, 赵仲恺, 李庆波, 周 啸. 形变热处理对Cu-Cr-Zr合金时效组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(6): 1032-1038.
ZHONG Jian-wei, ZHOU Hai-tao, ZHAO Zhong-kai, LI Qing-bo, ZHOU Xiao. Effects of thermo-mechanical heat treatment processing on microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(6): 1032-1038.
- [2] 蒋 龙, 姜 锋, 戴 聪, 王 幸, 宗 伟. Cu-Te-Zr合金的预变形与时效特性[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(5): 878-884.
JIANG Long, JIANG Feng, DAI Cong, WANG Xing, ZONG Wei. Pre-deformation and aging characteristics of Cu-Te-Zr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(5): 878-884.
- [3] 李 勇, 易丹青, 柳瑞清, 孙顺平. 时效处理对形变Cu-10Fe-3Ag原位复合材料组织及性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(11): 2786-2791.
LI Yong, YI Dan-qing, LIU Rui-qing, SUN Shun-ping. Effect of aging treatment on microstructure and mechanical properties of deformation-processed Cu-10Fe-3Ag in-situ composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(11): 2786-2791.
- [4] 林高用, 曾菊花, 王 莉, 金一伟, 宋佳胜. 新型Cu-Al-Fe-Ni变形铝青铜的固溶和时效强化[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1586-1599.
LIN Gao-yong, ZENG Ju-hua, WANG Li, JIN Yi-wei, SONG Jia-sheng. Solution and aging strengthening of novel Cu-Al-Fe-Ni wrought aluminum bronze[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1586-1599.
- [5] 潘奇汉. 高弹性Cu₂₀Ni₂₀Mn合金[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(4): 91-95.
PAN Qi-han. A highly elastic Cu-20Ni-20Mn alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(4): 91-95.
- [6] 张长军, 张宝军. 铸态锰白铜合金时效工艺的研究[J]. 热加工工艺, 2005(9): 43-44.
ZHANG Chang-jun, ZHANG Bao-jun. Study of aging technology in cast Cu-Ni-Mn alloy[J]. Hot Working Technology, 2005(9): 43-44.
- [7] 张长军, 俞 剑, 何向华, 陈志军. 铸造锰白铜合金的时效强化[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2006, 26(3): 100-102.
ZHANG Chang-jun, YU Jian, HE Xiang-hua, CHEN Zhi-jun. Age hardening of cast Cu₂₀Ni₂₀Mn alloy[J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2006, 26(3): 100-102.
- [8] 王兴权, 王欣平, 廖 赞, 孙秀霞. 超高强度CuNiMnFe合金的时效特性[J]. 稀有金属, 2007, 31(6): 862-865.
WANG Xing-quan, WANG Xin-ping, LIAO Zan, SUN Xiu-xia. Aging characteristic of high strength CuNiMnFe alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(6): 862-865.
- [9] 张长军, 俞 剑, 何向华. 铸态Cu₂₀Ni₃₅Mn合金的直接时效强化研究[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(6): 855-857.
ZHANG Chang-jun, YU Jian, HE Xiang-hua. Age hardening of casting alloy Cu₂₀Ni₃₅Mn[J]. Materials Science & Technology, 2008, 16(6): 855-857.
- [10] CUI Huai-zhou, CHEN Wei-qing. Effect of boron on morphology of inclusions in tire cord steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2012, 19(4): 22-27.
- [11] ZHANG Z W, LIU C T, GUO S, CHENG J L, CHEN G, FUJITA T S, CHEN M W, CHUNG Y W, VAYNMAN S Y, FINE M E, CHIN B A. Boron effects on the ductility of a nano-cluster-strengthened ferritic steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(3): 855-859.
- [12] EMPL D, LAPORTE V, VINCENT E, DEWOBROTO N, MORTENSEN A. Improvement of elevated temperature mechanical properties of Cu-Ni-Sn-Pb alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(16/17): 4326-4333.
- [13] 王吉会, 姜晓霞, 李诗卓. 微量硼对70Cu-30Ni合金组织和性能的影响[J]. 金属学报, 1995, 31(6): 266-271.
WANG Ji-hui, JIANG Xiao-xia, LI Shi-zhuo. Improvement of mechanical properties and corrosion resistance of 70Cu-30Ni alloy by trace boron addition[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1995, 31(6): 266-271.
- [14] 王吉会, 姜晓霞, 李诗卓. 加硼铝青铜的组织 and 性能[J]. 金属

- 学报, 1996, 32(10): 1038-1042.
- WANG Ji-hui, JIANG Xiao-xia, LI Shi-zhuo. Microstructure and properties of boron modified aluminium bronze[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(10): 1038-1042.
- [15] 王吉会, 姜晓霞, 李诗卓. 硼对铜合金组织和性能的影响[J]. 材料研究学报, 1997, 11(4): 381-385.
- WANG Ji-hui, JIANG Xiao-xia, LI Shi-zhuo. Effect of boron on microstructure and properties of copper-base alloys[J]. Chinese Journal Materials Research, 1997, 11(4): 381-385.
- [16] 章爱生, 徐 鹏, 严明明, 安德刚. 微量硼在 HPb59-1 黄铜中的细化变质作用[J]. 热加工工艺, 2005(7): 22-25.
- ZHANG Ai-sheng, XU Peng, YAN Ming-ming, AN De-gang. The effects of trace boron on microstructures HPb59-1 brass[J]. Hot Working Technology, 2005(7): 22-25.
- [17] 黄政权. 铈和硼对 HSn70-1 合金耐蚀性能影响的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006.
- HUANG Zheng-quan. Study on corrosion resistance of on HSn70-1 alloy by Ce and B additions[D]. Changsha: Central South University, 2006.
- [18] 许裕生, 江焕宏, 钱 敏, 金宗明, 王耀荣, 仇国阳, 马荣兵, 薛 青. 少量硼对 Fe-Cu 纳米粉粒固溶度的影响[J]. 金属学报, 1997, 33(8): 807-813.
- XU Yu-sheng, JIANG Huan-hong, QIAN Min, JIN Zong-ming, WANG Yao-rong, QIU Guo-yang, MA Rong-bing, XUE Qing. Extending of the solid solubility of Fe-Cu nano-powder through adding minor boron[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(8): 807-813.
- [19] 陆德平, 王 俊, 陆 磊, 刘 勇, 谢仕芳, 孙宝德. 硼和铈对 Cu-Fe-P 合金显微组织和性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(4): 475-479.
- LU De-ping, WANG Jun, LU Lei, LIU Yong, XIE Shi-fang, SUN Bao-de. Effect of B and Ce on microstructures and properties of Cu-Fe-P alloy[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 2006, 24(4): 475-479.
- [20] LU D P, WANG J, ZENG W J, LIU Y, LU L, SUN B D. Study on high strength and high-conductivity Cu-Fe-P alloys[J]. Material Science and Engineering A, 2006, 421(1/2): 254-259.

(编辑 李艳红)