

# 不同铸造方法对 Cu-12Sn-2Ni 合金微观组织及性能的影响

贾志宏<sup>1</sup>, 李晨阳<sup>1</sup>, 鲁远勇<sup>2</sup>, 纪嘉明<sup>2</sup>, 张泽坤<sup>1</sup>, 肖佳乐<sup>1</sup>

(1. 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏镇江 212013; 2. 镇江汇通金属成型有限公司, 江苏镇江 212000)

**摘要:** 采用重力铸造、离心铸造制备了Cu-12Sn-2Ni合金, 研究两种铸造方式对合金微观组织以及力学性能的影响。结果表明, 重力铸造试样组织由 $\alpha$ 相、 $\delta$ 相所组成; 离心铸造由于冷却速率快, 导致亚稳相 $\beta'$ 相的产生, 细化了晶粒尺寸。离心铸造试样的抗拉强度可以达到378.84 MPa、伸长率为11.77%。对断口进行分析, 发现在离心铸造试样中存在韧窝群, 而在重力铸造试样中没有韧窝存在, 这主要与晶粒尺寸、 $\beta'$ 相的产生有关。

**关键词:** Cu-12Sn-2Ni合金; 微观组织; 力学性能

Cu-Sn-Ni合金由于其自身优异耐磨性、耐腐蚀性, 通常被应用于蜗轮蜗杆、轴承、深海管道<sup>[1-6]</sup>。随着锡元素的增加, 合金的性能增强(硬度、抗拉强度、耐腐蚀性), 锡元素的增加也使 $\delta$ 相数量增加, 导致合金难以加工, 对延展性产生不好的影响, 继而降低材料强度<sup>[7-9]</sup>。通过常规铸造生产的高锡青铜很容易产生偏析、缩孔、缩松等缺陷<sup>[10]</sup>。因此开发了一系列方法来提高高锡青铜性能以及减少缺陷, 如快速凝固、激光选区熔化成形、添加第二相粒子<sup>[11-13]</sup>。

目前对于Cu-Sn-Ni合金的研究主要集中于微合金化, 添加Co、Si、Ti、V等<sup>[14-16]</sup>合金元素, 其中林国标等添加少量Ni元素, 并通过热处理能够提高抗拉强度、伸长率<sup>[12]</sup>; 游龙等通过形变热处理细化晶粒, 提高力学性能<sup>[13]</sup>; 陈凯旋等通过添加少量Fe元素形成沉淀颗粒改善力学性能<sup>[16]</sup>。

本文以Cu-12Sn-2Ni合金为研究对象, 采用重力铸造和离心铸造制备试样, 讨论不同铸造方式对合金微观组织及力学性能的影响, 为Cu-12Sn-2Ni合金的应用提供参考。

## 1 试验材料与方法

试验用材料高纯铜(>99.9%)、高纯镍(>99.9%)、高纯锡(>99.9%), 分别通过重力铸造、离心铸造获得试样。试样经过切割、抛光后, 使用5 g三氯化铁+100 mL盐酸+100 mL水的混合溶液进行金相腐蚀。用场发射扫描电镜(FEI Nova Nano 450; 附带能谱仪, 型号: IncaEnergy350)观察组织形貌以及对微区成分分析。用X射线衍射仪(Rigaku Smartlab 9KW)进行XRD分析(扫描速度为5°/min, 扫描范围为50°~90°)。常温拉伸试验在电子万能试验机(DDL100)上进行, 拉伸速率为1 mm/min。硬度测量利用显微硬度仪(KB30S-FA), 加载载荷为0.98 N, 加载时间为10 s。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 铸态组织

图1是重力铸造与离心铸造方式制备的Cu-12Sn-2Ni合金的X射线衍射图, 可

### 作者简介:

贾志宏(1976-), 男, 副教授, 博士, 主要从事铸造合金、凝固过程及仿真等研究。E-mail: jia\_zh@ujs.edu.cn

中图分类号: TG291

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

08-0998-06

### 基金项目:

镇江市重点研发计划项目(GY2021012)。

### 收稿日期:

2022-10-26 收到初稿,

2022-12-05 收到修订稿。

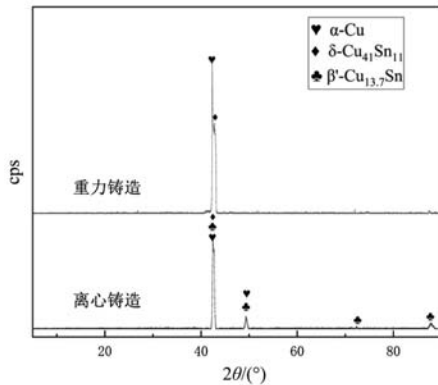
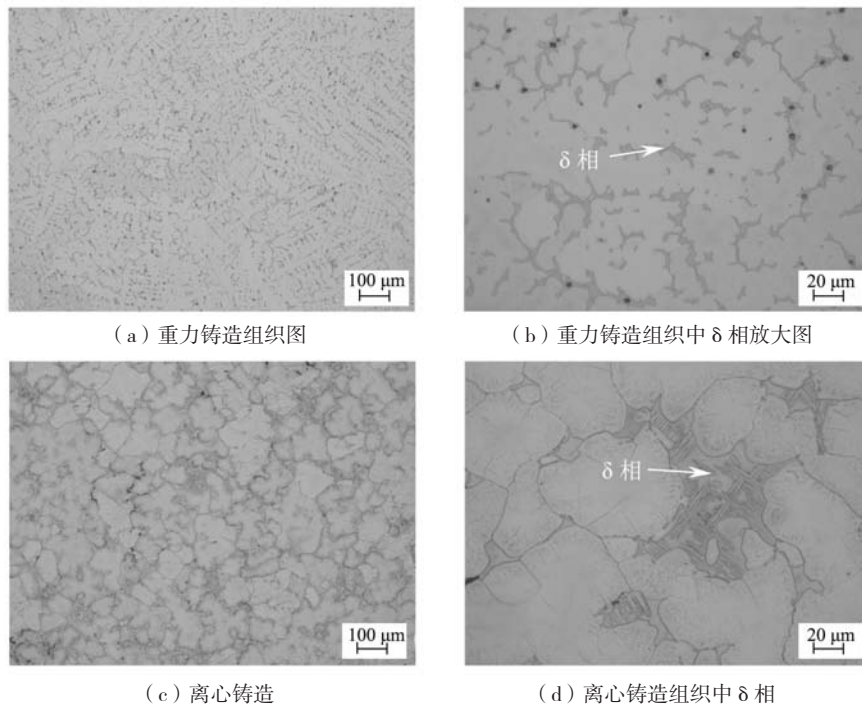


图1 Cu-12Sn-2Ni合金的XRD图谱  
Fig. 1 XRD Spectrum of the Cu-12Sn-2Ni alloy

可以看出,不同铸造方式制备的合金主要由 $\alpha$ -Cu、 $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>、 $\beta'$ 相。与重力铸造相比,离心铸造在 $2\theta$ 为 $49.398^\circ$ 、 $72.414^\circ$ 、 $87.838^\circ$ 有新的衍射峰产生,新相为 $\beta'$ 相,根据Cu-Sn二元相图以及常规凝固,其凝固过程可描述为如下几个阶段<sup>[19-20]</sup>:Cu-12Sn-2Ni凝固过

程中最先产生初生 $\alpha$ -Cu,随着温度降低,在 $798^\circ\text{C}$ 发生了包晶反应( $\alpha + L \rightleftharpoons \beta$ ),液相被消除;当温度达到 $586^\circ\text{C}$ 以及 $520^\circ\text{C}$ 发生分别共析反应( $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ 、 $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \delta$ );温度达到 $350^\circ\text{C}$ 时,平衡状态还会发生共析反应( $\delta \rightleftharpoons \alpha + \varepsilon$ ),但是由于温度降低导致锡在铜中的扩散困难以及溶解度降低,使得铸造过程 $350^\circ\text{C}$ 时的共析反应不会发生。由于离心铸造冷却速度较快, $\beta$ 相并没有分解形成 $\delta$ 相,而是发生无扩散马氏体转变形成亚稳相 $\beta'$ 相,而重力铸造冷却速度相对缓慢,因此并没有新相产生。

图2为Cu-12Sn-2Ni的重力铸造以及离心铸造的金相组织图,可以看出,重力铸造的微观结构由粗枝晶组成,晶粒粗大, $\delta$ 相以不规则形状分布于晶粒内部(图2a)。随着冷却速度的增加,离心铸造晶粒的形态和尺寸明显不同,冷却速度增加了过冷度,提高形核率的同时抑制了晶粒的生长,使得离心铸造的微观结构由等轴晶组成(图2c),晶粒尺寸显著减小, $\delta$ 相主要分布于晶界处。



(a) 重力铸造组织图

(b) 重力铸造组织中 $\delta$ 相放大图

(c) 离心铸造

(d) 离心铸造组织中 $\delta$ 相

图2 不同铸造方法制备的合金金相组织

Fig. 2 Metallographic microstructures of the alloys prepared by different casting methods

## 2.2 重力铸造微观组织及其对性能的影响

对重力铸造Cu-12Sn-2Ni进行SEM分析以及对元素分布进行面扫描,见图3。可以看出,在一个晶粒内部分布大量 $\delta$ 相(图3b)。图3c显示元素面扫描的元素分布情况,可以看出,锡元素主要偏聚于 $\delta$ 相中,这是由于凝固过程中锡的严重偏析导致的。为了进一步确定 $\delta$ 相的元素组成,对图3b中的不规则 $\delta$ 相进行点

扫描得到其元素组成,结果见表1,可以看出,相比于基体 $\alpha$ 相中的Sn含量10.62%, $\delta$ 相中的Sn含量达到了38.89%,晶粒内部偏析十分严重,而对于Ni元素,相比于 $\alpha$ 相中2.19%, $\delta$ 相中只有3.8%,这是由于部分 $\delta$ 相中存在 $\alpha$ 相,导致Ni元素含量增加。

通过拉伸试验测量了合金的力学性能,见图4。可以看出,抗拉强度为245.11 MPa,伸长率只有5.04%,

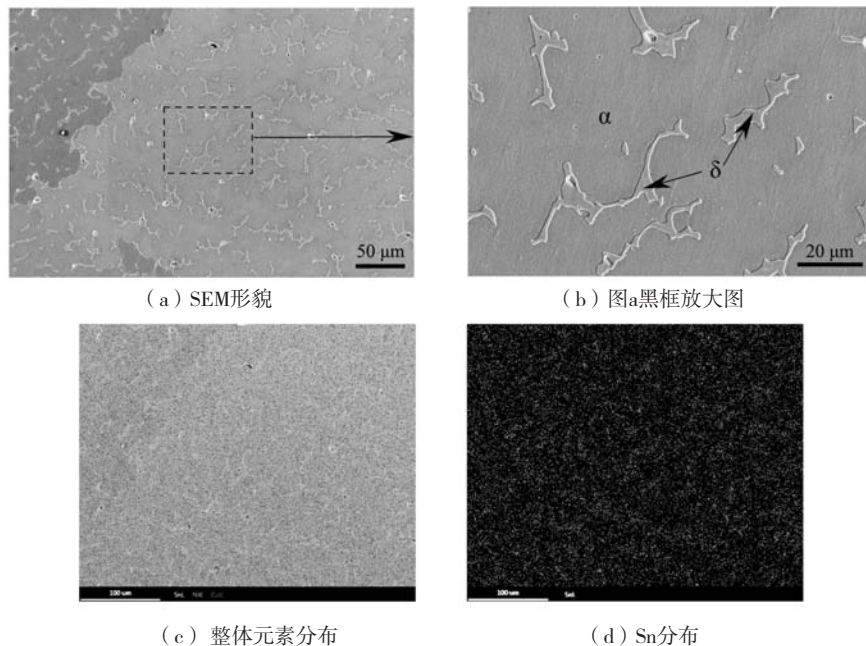


图3 重力铸造Cu-12Sn-2Ni合金的SEM形貌以及元素EDS面扫描图  
Fig. 3 SEM morphologies and EDS surface scanning diagram of the elements of the gravity cast Cu-12Sn-2Ni alloy

表1 EDS点扫描微区成分结果  
Table 1 EDS point scan micro-component results  $w_B$  /%

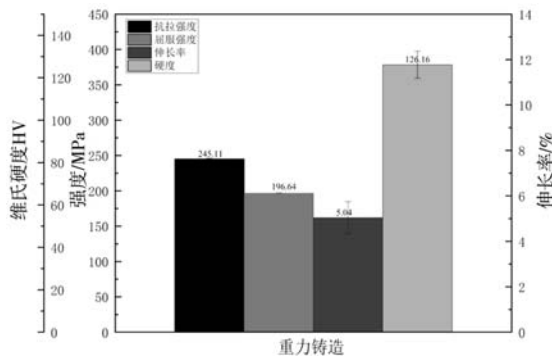
项目	α 相			δ 相		
	Cu	Sn	Ni	Cu	Sn	Ni
元素						
质量分数	87.20	10.62	2.19	57.31	38.89	3.80

Ni元素理论上能够与Cu无限互溶形成无限固溶体，形成固溶强化，提高强度，但是相比于离心铸造试样力学性能相差很大。由于晶内δ相的存在，δ相作为硬脆相，提高强度以及硬度，但是降低延展性。在拉伸过程中，断裂优先发生在由富锡相δ相存在的晶粒上，虽然α相作为面心立方，但是由于α相晶粒内的δ相降低其塑性变形能力，导致整体延展性的下降<sup>[16]</sup>。

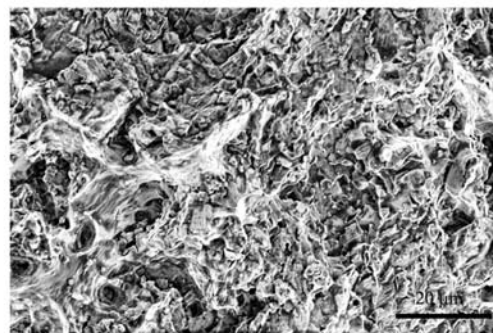
图4b为重力拉伸断口形貌，可以看出，具有明显的解理特征，由于晶内δ相的影响，裂纹产生于δ相中，使得其发生了穿晶断裂。其断裂机制为解理断裂。

### 2.3 离心铸造微观结构及其对性能的影响

对离心铸造试样进行SEM分析以及面扫描分析，见图5。由于离心铸造冷却速度较快，细化了晶粒，削弱了Sn的偏析，同时增加的晶界分离了δ相<sup>[21]</sup>。β'相如图5a所示，为灰白色区域，δ相与基体β'相共存，图5a可以看出，δ相存在于晶界处，晶粒内部没有δ相。与重力铸造试样中δ相形貌不同的是离心铸造试样中δ相存在着条状组织，这是由于在快速冷却中虽然大部分β'相保留，但是仍有少量β'相转变为δ相，



(a) 力学性能结果



(b) 断口形貌

图4 重力铸造Cu-12Sn-2Ni合金力学性能及断口形貌。

Fig. 4 Mechanical properties and fracture morphology of the gravity casting Cu-12Sn-2Ni alloy

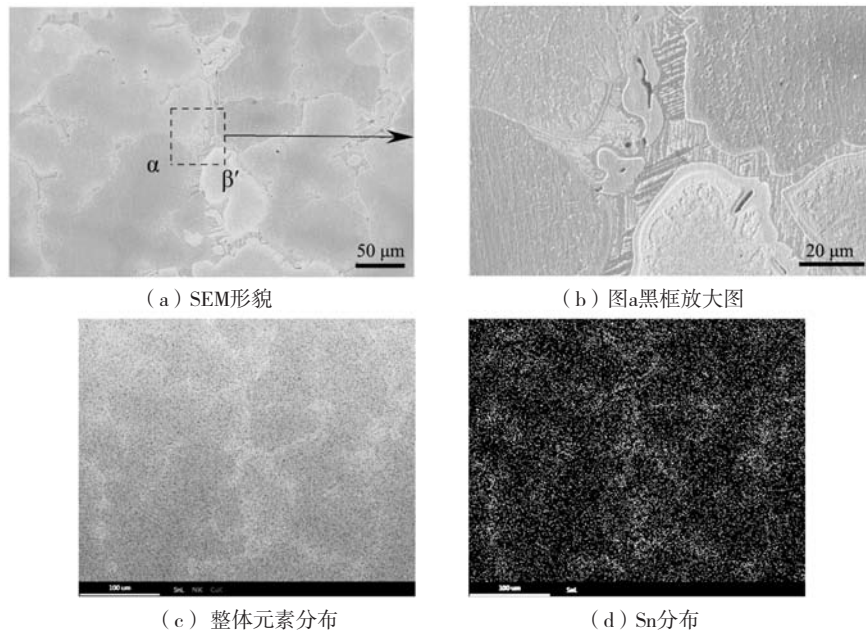


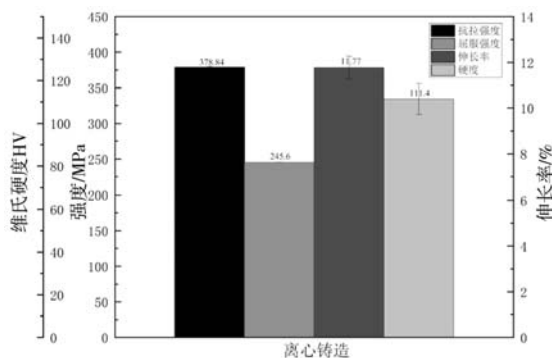
图5 离心铸造Cu-12Sn-2Ni合金的SEM形貌及元素EDS面扫描图

Fig. 5 SEM morphologies and EDS surface scanning diagram of the elements of the centrifugal casting Cu-12Sn-2Ni alloy

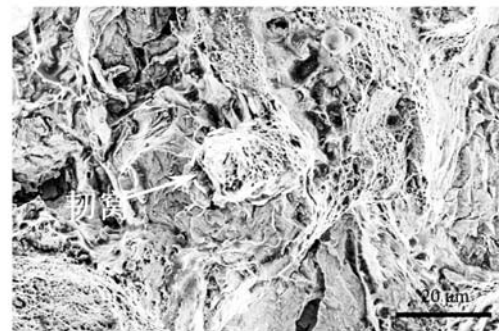
而由于转变时间过短, 导致 $\delta$ 相上有少量 $\beta'$ 相未完全转变<sup>[23]</sup>。 $\delta$ 相的形成由于快速冷却受到抑制, 通过形成 $\beta'$ 相可以有效地减少硬脆 $\delta$ 相的产生。图5c显示了元素分布情况, 可以看出, 锡元素偏聚于晶界处 $\delta$ 相。为了进一步确定各相成分, 进行了点扫描, 见表2, 可以看出,  $\alpha$ 相与 $\delta$ 相的锡元素成分差异很大, 而 $\beta'$ 相与 $\alpha$ 相的成分差异较小, 在离心铸造中 $\beta'$ 相的产生一定程度上改善了Sn的晶间偏析。其中Ni元素主要存在于 $\alpha$ 相中, 这是由于在最初凝固过程中最先形成初生相 $\alpha$ 相, Ni元素含量较少, 使得Ni主要存在于初生相中, 而在接下来的过程中由于冷却较快, Ni元素并没有扩散到 $\beta'$ 相中, 而 $\delta$ 相是由 $\beta'$ 相转变的, 因此也没有Ni元素的存在。

通过拉伸试验测试了离心铸造的力学性能, 见

图6。可以看出, 抗拉强度达到378.84MPa, 相比于重力铸造提高了54.6%。伸长率达到11.77%, 提高了133.5%。这主要是由于 $\beta'$ 相的产生, 与 $\alpha$ 相都是面心立方结构, 具有优异的塑性变形能力<sup>[8]</sup>, 具有 $\beta'$ 相的合金能够有效改善合金力学性能。相比于重力铸造试样, 离心铸造试样显微硬度发生下降, 这是由于 $\beta'$ 相的硬度低于 $\delta$ 相<sup>[22]</sup>。在拉伸过程中, 裂纹优先产生于最薄弱处, 即晶界处, 相比重力铸造试样中的 $\delta$ 相, 离心铸造试样中 $\delta$ 相由于有部分 $\beta'$ 相的存在, 其塑性变形能力得以增强<sup>[23]</sup>, 由于部分 $\beta'$ 相代替了 $\delta$ 相, 减少 $\delta$ 相的产生,  $\delta$ 相从晶内转移到晶界处, 离心铸造中 $\delta$ 相中部分 $\beta'$ 相的存在使得其提供的力学性能要远好于重力铸造中单一 $\delta$ 相的存在,  $\beta'$ 相在微观结构中起到了平衡作用, 提高了晶粒间的变形协调性。此外



(a) 力学性能结果



(b) 断口形貌

图6 离心铸造Cu-12Sn-2Ni合金的力学性能以及断口形貌

Fig. 6 Mechanical properties and fracture morphology of the centrifugal casting Cu-12Sn-2Ni alloy

表2 EDS点扫描微区成分结果  
Table 2 EDS point scan micro-component results

项目	α 相			δ 相			β'相			$w_B/\%$
	Cu	Sn	Ni	Cu	Sn	Ni	Cu	Sn	Ni	
质量分数	91.34	7.18	1.48	65.03	34.97	-	82.63	17.37	-	

晶粒细化晶界增多, 根据Hall-Petch机制, 位错运动被限制在 $\alpha/\beta'$ 、 $\alpha/\delta$ 、 $\beta'/\delta$ 界面之间, 导致材料的显著增强<sup>[24]</sup>。

图6b为离心铸造拉伸断口形貌, 可以看出, 有较多的韧窝群、撕裂棱以及解理面。由于 $\beta'$ 相的产生以及 $\delta$ 相转变到晶界处。断裂机制属于解理断裂和韧性断裂的组合。

### 3 结论

(1) 重力铸造Cu-12Sn-2Ni合金的组织由 $\alpha$ 相、

$\delta$ 相所组成, 而通过离心铸造制备的Cu-12Sn-2Ni合金的组织是由 $\alpha$ 相、 $\delta$ 相、 $\beta'$ 相所组成, 由于离心铸造的冷却速率较快, 导致亚稳 $\beta'$ 相的形成。

(2) 由于 $\beta'$ 相的产生以及 $\delta$ 相的形貌发生变化, 离心铸造的力学性能得到大大增强, 抗拉强度从245.11 MPa增加到378.84 MPa, 伸长率从5.04%增加到11.77%, 使得合金强度、延展性的协同增强。

(3) 重力铸造试样断裂方式为解理断裂, 而离心铸造断裂方式是韧脆结合的断裂形式。

#### 参考文献:

- [1] FONTANARI V, BENEDETTI M, STRAFFELINI G, et al. Tribological behavior of the bronze-steel pair for worm gearing [J]. *Wear*, 2013, 302 (1-2): 1520-1527.
- [2] SINGH J B, CAI W, BELLON P. Dry sliding of Cu-15wt%Ni-8wt%Sn bronze: Wear behaviour and microstructures [J]. *Wear*, 2007, 263 (1-6): 830-841.
- [3] CHEN K, WU X, ZHANG A, et al. Development of wear resistant Cu-12Sn-1.5 Ni alloy via minor addition of Fe during casting process [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 573: 151623.
- [4] ZHANG Y, XIAO Z, ZHAO Y, et al. Effect of thermo-mechanical treatments on corrosion behavior of Cu-15Ni-8Sn alloy in 3.5 wt% NaCl solution [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 199: 54-66.
- [5] LI D, WANG Z, ZHAO C, et al. The role of the transfer layer on the sliding wear behaviour of a Cu-15Ni-8Sn alloy under different loads [J]. *Tribology Letters*, 2022, 70 (1): 1-13.
- [6] SCUDINO S, UNTERDÖRFER C, PRASHANTH K G, et al. Additive manufacturing of Cu-10Sn bronze [J]. *Materials Letters*, 2015, 156: 202-204.
- [7] INGO G M, DE CARO T, RICCUCCI C, et al. Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archeological artefacts from Mediterranean basin [J]. *Applied Physics A*, 2006, 83 (4): 513-520.
- [8] SO S M, KIM K Y, LEE S J, et al. Effects of Sn content and hot deformation on microstructure and mechanical properties of binary high Sn content Cu-Sn alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 796: 140054.
- [9] HAN P, XIAO F, ZOU W, et al. Influence of hot pressing temperature on the microstructure and mechanical properties of 75% Cu-25% Sn alloy [J]. *Materials & Design*, 2014, 53: 38-42.
- [10] CHEN X, WANG Z, DING D, et al. Strengthening and toughening strategies for tin bronze alloy through fabricating in-situ nanostructured grains [J]. *Materials & Design*, 2015, 66: 60-66.
- [11] 翟秋亚, 杨扬, 徐锦锋, 等. 快速凝固Cu-Sn合金的组织形态及相结构 [J]. *中国有色金属学报*, 2006 (8): 1374-1379.
- [12] 李小璇, 王曾洁, 贺定勇, 等. 铜锡合金激光选区熔化非平衡凝固组织与性能 [J]. *工程科学学报*, 2021, 43 (8): 1100-1106.
- [13] CHEN K, CHEN X, DING D, et al. Effect of in-situ nanoparticle wall on inhibiting segregation of tin bronze alloy [J]. *Materials Letters*, 2016, 175: 148-151.
- [14] GUO C, CHEN J, XIAO X, et al. The effect of Co addition on the modulated structure coarsening and discontinuous precipitation growth kinetics of Cu-15Ni-8Sn alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835 (9): 155275.
- [15] ZHAO C, WANG Z, LI D, 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: 153759.

- [16] GUO Z, JIE J, LIU S, et al. Effect of V addition on microstructures and mechanical properties of Cu-15Ni-8Sn alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 748: 85–94.
- [17] 林国标, 王自东, 张伟, 等. 热处理对锡青铜合金组织和性能的影响 [J]. *铸造*, 2011, 60 (3): 287–289.
- [18] 游龙, 伊勇臻, 王可可, 等. 形变热处理对铸造锡青铜组织与力学性能的影响 [J]. *金属热处理*, 2016, 41 (1): 71–73.
- [19] FÜRSTAUER S, LI D, CUPID D, et al. The Cu–Sn phase diagram, part I: new experimental results [J]. *Intermetallics*, 2013, 34: 142–147.
- [20] LI D, FRANKE P, FÜRSTAUER S, et al. The Cu–Sn phase diagram part II: New thermodynamic assessment [J]. *Intermetallics*, 2013, 34: 148–158.
- [21] CHEN K, ZHANG J, CHEN X, et al. The effect of iron on the microstructure and mechanical properties of a cast Cu–12Sn–1.5 Ni (wt.%) alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 785: 139330.
- [22] LI Y, LI L, GENG B, et al. Microstructure characteristics and strengthening mechanism of semisolid CuSn10P1 alloys [J]. *Materials Characterization*, 2021, 172: 110898.
- [23] YANG J Y, KIM G H, KIM W J. High-strain-rate solute drag creep in a Cu-22%Sn alloy (Cu17Sn3) with near peritectic composition [J]. *Materials Characterization*, 2020, 164: 110325.
- [24] MAO Z, ZHANG D Z, JIANG J, et al. Processing optimisation, mechanical properties and microstructural evolution during selective laser melting of Cu-15Sn high-tin bronze [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 721: 125–134.

---

## Effects of Different Casting Methods on Microstructure and Properties of Cu-12Sn-2Ni Alloy

JIA Zhi-hong<sup>1</sup>, LI Chen-yang<sup>1</sup>, LU Yuan-yong<sup>2</sup>, JI Jia-ming<sup>2</sup>, ZHANG Ze-kun<sup>1</sup>, XIAO Jia-le<sup>1</sup>  
(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China; 2. Zhenjiang Huitong Metal Forming Co., Ltd., Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

### Abstract:

Cu-12Sn-2Ni alloy was prepared by gravity casting and centrifugal casting, and the effects of two casting methods on the microstructure and mechanical properties of the alloys were studied. The results showed that the gravity casting specimen structure was composed of  $\alpha$  phase and  $\delta$  phase. Due to the fast cooling rate, the centrifugal casting led to the generation of metastable phase  $\beta'$  phase, which refined the grain size. The tensile strength of the centrifugal casting specimens reached 378.84 MPa and the elongation was 11.77%. The fracture analysis showed that there was a group of dimples in the centrifugal casting specimen and no ligament fossa in the gravity casting specimen, which was mainly related to the grain size and  $\beta'$  phase generation.

### Key words:

Cu-12Sn-2Ni alloy; microstructure; mechanical properties

---