

热处理温度对半固态挤压锡青铜组织性能的影响

肖 寒^{1,2}, 段志科¹, 李乃拥¹, 熊 迟¹, 周荣锋¹, 卢德宏¹, 蒋业华¹

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. University of Strathclyde, Glasgow G1 1XJ, UK)

摘要: 以半固态挤压 ZCuSn10P1 锡青铜为研究对象, 采用光学显微镜、扫描电镜、显微硬度仪、布氏硬度计、拉伸试验机研究了热处理温度对半固态挤压锡青铜微观组织和力学性能的影响规律。结果表明: 热处理对半固态挤压锡青铜强度、硬度和组织影响较大。当热处理温度由 250 °C 升高至 650 °C 时, 锡青铜抗拉强度先增加后降低, 延伸率增加; 布氏硬度先增加后降低; 固相和固液界面显微硬度增加, 液相显微硬度降低; 固相平均晶粒尺寸增加, 但热处理温度 650 °C 时组织已不是球状而变成蔷薇状。随温度增加, 固相中 Sn 和 P 元素增加, 元素偏析减弱。综合性能较佳的热处理工艺为 350 °C 保温 120 min, 此时锡青铜抗拉强度为 402 MPa, 延伸率为 4.5%, 布氏硬度为 1360 MPa, 与热处理前相比分别提高了 3.88%, 60.71%, 6.25%。

关键词: 铜合金; 半固态挤压; 热处理; 组织演变; 力学性能

中图法分类号: TG146.1⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)01-0235-07

金属半固态成形技术自 20 世纪 70 年代提出以来得到快速发展^[1], 国内外科研人员开展了大量研究工作并取得了较多研究成果^[2-4]。热处理对半固态成形产品的组织和力学性能有重要影响。Mahathaninwong 等^[5]研究了热处理对流变铸造 7075 铝合金组织和力学性能的影响, 结果表明最佳固溶处理条件是 450 °C 保温 4 h, 120 °C 人工时效 72 h 后抗拉强度和延伸率为 486 MPa 和 2%。Meng 等^[6]研究了 RAP 法制备的 Cr-V-Mo 钢热处理后组织和力学性能, 结果表明该钢在 1050 °C 保温 480 s 淬火后再 560 °C 回火 2 h 的机械性能最好。Zhao 等^[7]采用半固态轧制与热处理制备高性能 AZ31 镁合金带材, 结果表明 415 °C 固溶处理 20 h 和 230 °C 时效处理 16 h 后 AZ31 镁合金机械性能最优。Cheng 等^[8]探讨了触变成形 Mg₂Si/AM60B 复合材料固溶处理后的组织和力学性能, 结果表明 430 °C 固溶 6 h 复合材料拉伸性能最佳。Menargues 等^[9]提出了半固态成形铝合金的新 T6 热处理工艺, 结果表明 540 °C 小于 30 min 的新 T6 热处理工艺获得的铝合金力学性能更好。Kang 等^[10]研究了铸造工艺参数和热处理对半固态压铸 ADC10 合金组织和力学性能的影响, 结果表明 748 K 固溶 2 h 后合金气孔缺陷减少, 抗拉强度 300 MPa, 布氏硬度 HRB 71.9。Kilicli 等^[11]研究

了触变挤压 7075 合金的拉伸断裂行为, 结果表明触变挤压 T6 处理和挤压 7075 铝合金比触变挤压态力学性能要好。Wang 等^[12]研究了流变成形 AZ91-Y 合金固溶处理后的组织和硬度, 结果表明随着固溶时间增加, 硬度降低, 较佳工艺为 410 °C 固溶 28 h。Jiang 等^[13]分析了触变成形 7005 铝合金组织和力学性能, 结果表明 605 °C 触变成形的铝合金 T6 热处理后屈服强度、抗拉强度和延伸率分别为 237 MPa, 361 MPa 和 16.8%。Zhang 等^[14]研究了流变挤压铸造 AZ91-Ca 合金热处理后组织和力学性能, 实验表明随着固溶时间增加, 合金屈服强度逐渐下降, 拉伸强度和伸长率不断增加。Liu 等^[15]研究了热处理对半固态 Al-5Fe-4Cu 合金组织和性能的影响, 该合金固溶处理后拉伸性能显著下降。而铜合金半固态成形及相关热处理研究相对较少。Wang^[16]研究了硅碳增强铜基复合材料的半固态锻造工艺。Yan 等^[17]研究了 HPb59-1 黄铜半固态成形工艺。Cao 等^[18, 19]采用旋锻技术制备半固态锡青铜浆料, 研究了半固态铜合金的组织演变规律和力学行为。Chen 等^[20]研究了往复镦挤和退火对铜合金组织和织构的影响, 结果表明 350 °C 退火 1 h 后组织已经完全再结晶, 平均晶粒尺寸为 2.3 μm, 织构非常微弱。

收稿日期: 2018-01-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51665024); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20125314120013); 云南省应用基础研究重点项目(2011FA007) 和面上项目 (2014FB131)

作者简介: 肖 寒, 男, 1981 年生, 博士, 副教授, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-65136755, E-mail: kmxh@kmust.edu.cn

本实验在铜合金半固态成形研究基础上^[21, 22], 研究热处理温度对锡青铜组织演变、拉伸性能、硬度等的影响规律, 以期为锡青铜半固态成形提供参考价值。

1 实验

实验原材料为ZCuSn10P1锡青铜铸锭, 其化学成分(质量分数, %)为: Cu 87.65, Sn 9.87, P 1.21, 其它元素含量1.27。利用STA449F3同步热分析仪测得该合金的固相线和液相线温度分别为876.1, 1024.2 °C。

首先对坯料进行多向多道次冷轧, 累积变形量15%; 其次将冷轧坯料放入箱式电阻炉加热至920 °C, 保温30 min, 然后将半固态锡青铜浆料放入160T四柱液压机的模具内进行挤压成形实验, 挤压工艺参数为: 成形比压250 MPa、挤压速率15 mm/s, 最后对挤压件进行热处理, 具体的工艺参数如表1所示。热处理采用QSH-1400箱式电阻炉, 控制精度±1 °C, 先升温至预定温度, 然后放入挤压件并保温120 min, 最后水淬。

图1为锡青铜轴套形状及金相取样位置和拉伸试样尺寸。金相观察采用Nikon MA200光学显微镜; 布氏硬度测试采用HBE-3000A型布氏硬度计, 载荷9807 N, 保压时间25 s, 压头直径10 mm; 显微硬度采用HMV-FA2显微硬度仪, 载荷200 g, 保压15 s。金相和硬度观测位置如图1a中黑色标注区。采用10 t液压式万能试验机, 对图1b试样进行室温单向拉伸试验, 应变速率0.001 s⁻¹。每个试样进行3次拉伸试验, 实验结果取平均值。采用ZEISS扫描电镜分析拉伸试样断口形貌, 分析断裂方式。

表 1 锡青铜热处理工艺参数

Table 1 Heat treatment process parameters of tin bronze

Sample	1	2	3	4	5
Temperature/°C	250	350	450	550	650
Time/min			120		

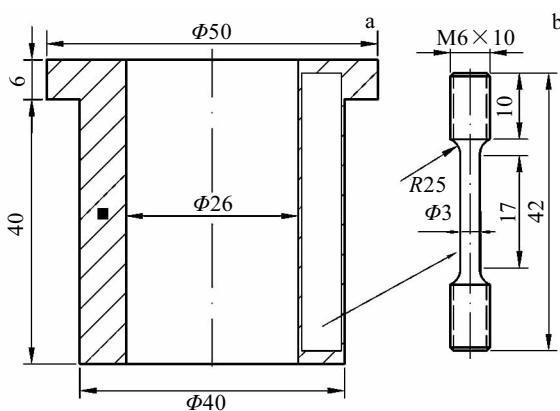


图 1 金相取样位置和拉伸试样尺寸

Fig.1 Sampling location (a) and tensile sample dimensions (b)

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对锡青铜轴套拉伸性能的影响

不同热处理温度的半固态挤压锡青铜轴套抗拉强度和延伸率如图2所示。由图2可知, 随着热处理温度升高, 半固态锡青铜轴套零件的抗拉强度先增加后降低, 延伸率持续增加。热处理前抗拉强度为387 MPa, 延伸率为2.8%。当热处理温度350 °C保温120 min后, 抗拉强度达到最大值402 MPa, 与未热处理相比, 提高了3.88%; 延伸率为4.5%, 与未热处理相比提高60.71%。当热处理温度从250 °C升高到650 °C, 延伸率由3.7%增加到5.8%, 增加了29.7%。当热处理温度较低时, 组织内部元素通过均匀化扩散, 提高了组织均匀性, 同时, 减少了组织中内应力及位错密度, 轴套零件综合性能提高, 所以抗拉强度和延伸率均提高。当热处理温度较高时, 较高的温度为半固态组织内部晶粒长大和形核提供了能量, 同时, 半固态组织发生动态回复和再结晶, 出现组织软化现象, 降低了材料强度, 所以抗拉强度会下降, 但提高了材料韧性, 因此, 延伸率增加。

不同热处理温度锡青铜轴套单向拉伸断口形貌如图3所示。当热处理温度为250 °C时, 锡青铜拉伸断口处断口形貌深浅不一, 出现较深的坑洞, 如图3a所示; 这是由固-液两相出现偏析, 半固态组织不均匀所致。当热处理温度为350 °C时, 锡青铜拉伸断口深度较浅, 出现河流花样且分布均匀, 拉伸断裂处出现大量的撕裂棱和断裂层状平台, 在受到拉应力时, 裂纹沿着撕裂棱和断裂平台逐层断裂, 如图3b所示。当热处理温度为450 °C时, 锡青铜拉伸断口出现解理平台和少量韧窝, 断裂方式为混合型断裂, 如图3c所示。当热处理温度进一步提高至550和650 °C时, 拉伸断口形貌如图3d和3e所示, 此时锡青铜拉伸断口出现大量细小的韧窝, 这表明随着热处理温度升高, 锡青铜的韧性和延展性提高, 此时断裂方式以韧性断裂为主。

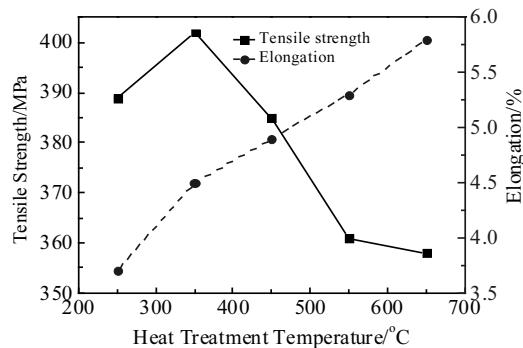


图 2 不同热处理温度锡青铜抗拉强度和延伸率

Fig.2 Tensile strength and elongation of tin bronze at different heat treatment temperatures

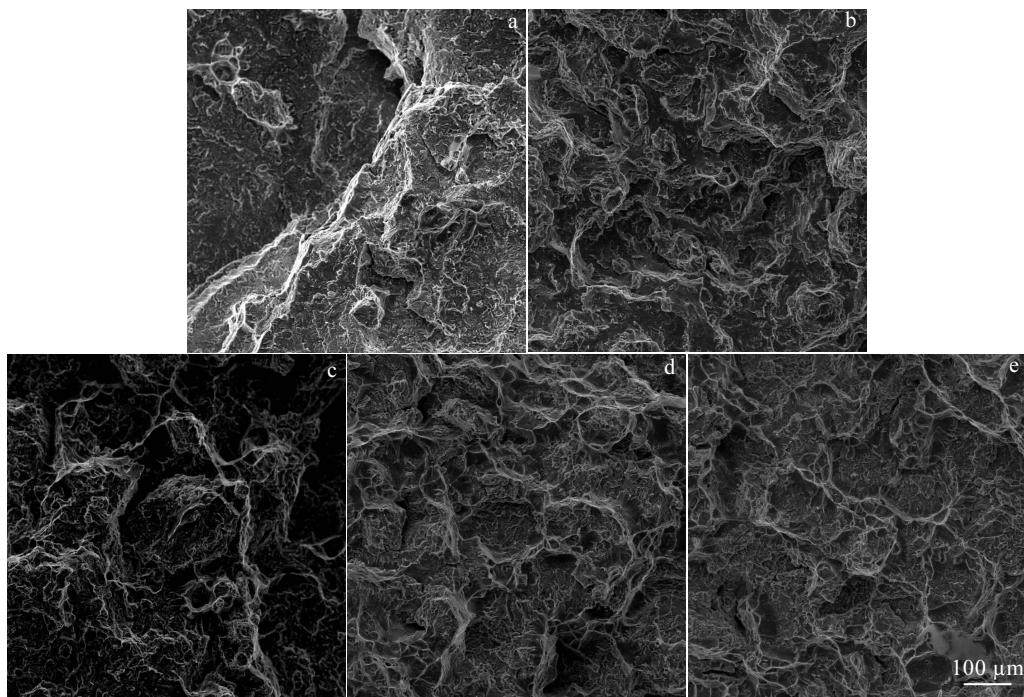


图3 不同热处理温度锡青铜拉伸断口形貌

Fig.3 Tensile fracture morphologies of tin bronze at different heat treatment temperatures: (a) 250 °C, (b) 350 °C, (c) 450 °C, (d) 550 °C, and (e) 650 °C

2.2 热处理温度对锡青铜轴套布氏硬度的影响

不同热处理温度锡青铜轴套布氏硬度如图4所示。由图4可知,随着热处理温度升高,半固态ZCuSn10P1锡青铜轴套布氏硬度值先增加后降低。在350 °C保温120 min时,达到最大硬度值1360 MPa,与热处理前的1280 MPa相比,提高了6.25%,与金属型铸造900 MPa相比,提高了51.11%。当热处理温度为250 °C时,由于热处理温度较低,原子扩散作用缓慢,固液两相均匀化效率低,所以对材料性能提高不明显。当热处理温度为350 °C时,随着热处理温度升高,Sn、P元素向初生α-Cu固溶速度加快,液相偏析得到改善,固液两相均匀分布,力学性能提高。当热处理温度超过350 °C以后,半固态ZCuSn10P1锡青铜硬度值逐渐下降,这是由于,随着温度升高,原来由于挤压产生的位错数量逐渐减少,位错中柯氏气团对原子钉扎作用减弱,从而导致材料在承受外力挤压时强度降低,导致硬度值降低。

2.3 热处理温度对锡青铜轴套显微硬度的影响

不同热处理温度锡青铜轴套显微硬度如图5所示。由图5可以看出,随着热处理温度升高,半固态ZCuSn10P1锡青铜组织中固相区硬度值逐渐升高,液相区硬度值逐渐降低,固、液两相交界处硬度值逐渐升高。随着热处理温度升高,加快了Sn、P原子向α-Cu

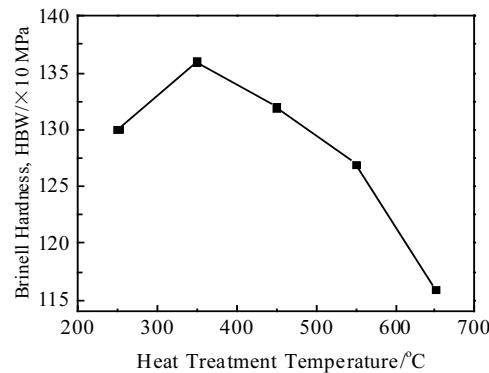


图4 不同热处理温度锡青铜布氏硬度

Fig.4 Brinell hardness of tin bronze at different heat treatment temperatures

中扩散,由Sn、P元素组成的共析体属于硬质相,当Sn、P元素组成的共析体在α-Cu中含量较多时,就会提高材料的硬度。当热处理温度由250 °C升高至650 °C时,固相区显微硬度值由1280 MPa增加至1420 MPa,增加了10.9%,液相区显微硬度值由1900 MPa降低至1800 MPa,降低了5.2%,固、液两相交界区显微硬度值由1580 MPa增加至1670 MPa,增加了5.7%。

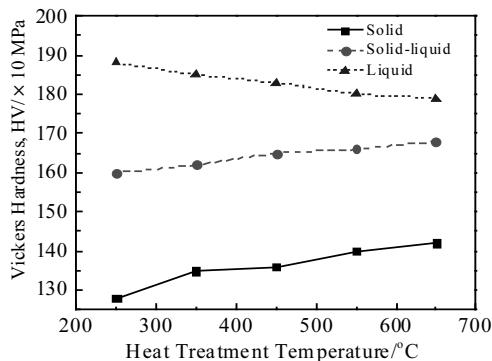


图 5 不同热处理温度锡青铜显微硬度

Fig.5 Vickers hardness of tin bronze at different heat treatment temperatures

2.4 热处理温度对锡青铜轴套组织的影响

不同热处理温度锡青铜轴套微观组织如图6所示。相同热处理时间，当热处理温度较低时，可以改善半固态晶粒形貌，减少尖角和液岛，提高 α -Cu固相的固溶度，提高组织均匀性；当温度较高时，高温为晶粒长大形核提供了驱动力，促进晶粒长大，半固态组织中低熔点的晶间组织会发生熔化，液相率升高；当温度过高时，则会降低组织均匀性。图6a为热处理前组织，固液两相均匀分布，平均晶粒尺寸为80.9 μm。由图6b可知，当热处理温度250 °C，固相晶粒组织形状为球状或胞状，圆整度较高，平均晶粒尺寸为90 μm，在 α -Cu颗粒内部分布着一些液岛，这些液岛形成的主要原因是在凝固形核时，低熔点的共析相($\alpha+\delta+\text{Cu}_3\text{P}$)

分布在 α -Cu周围，包裹着 α -Cu晶粒，部分共析相($\alpha+\delta+\text{Cu}_3\text{P}$)渗入到 α -Cu内部，随着凝固进行，残留 α -Cu内部的共析相被保留下，最终形成了液岛。由图6c可知，当温度升高到350 °C， α -Cu得到钝化，尖角变得圆整，表现为球状，分布在固相晶粒内部的液岛减小或消失。一方面，由于温度升高，共析体在 α -Cu中的固溶度提高，围绕在 α -Cu周围的共析体($\alpha+\delta+\text{Cu}_3\text{P}$)逐渐向 α -Cu中固溶；另一方面，随着温度升高，原子扩散速率加快，共析体($\alpha+\delta+\text{Cu}_3\text{P}$)向 α -Cu中固溶速度加快。扩散系数和温度之间的Arrhenius方程：

$$D=D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

式中， D 为扩散系数， D_0 为频率因子， Q 为扩散激活能， R 为理想气体常数， T 为热力学温度。

由(1)式可知，随着热处理温度升高，原子扩散系数增大，元素扩散越快，组织中共析体($\alpha+\delta+\text{Cu}_3\text{P}$)在 α -Cu的熔化速度及 α -Cu晶粒圆整和球化速度加快。温度升高，晶粒尺寸增大，平均晶粒尺寸为92 μm，与图6b相比晶粒有所长大，固相晶粒圆整度提高，如图6c所示。由图6d可知，当温度升高到450 °C， α -Cu仍保持近球状，晶粒尺寸进一步长大，平均晶粒尺寸为95 μm，组织中液相增多。由图6e可知，当温度升高到550 °C， α -Cu晶粒进一步长大，平均晶粒尺寸激增至125 μm，晶粒形貌发生改变，圆整度有所下降，表现为近球形、椭圆形或其他不规则形状。由图6f可知，当温度升高到650 °C，晶粒形状发生严重改变，不再保持球状晶，而是表现为蔷薇状，相互粘连在一起，组织中液相增多，且固相与液相彼此分离，各自聚集在一起，组织均匀性变差。

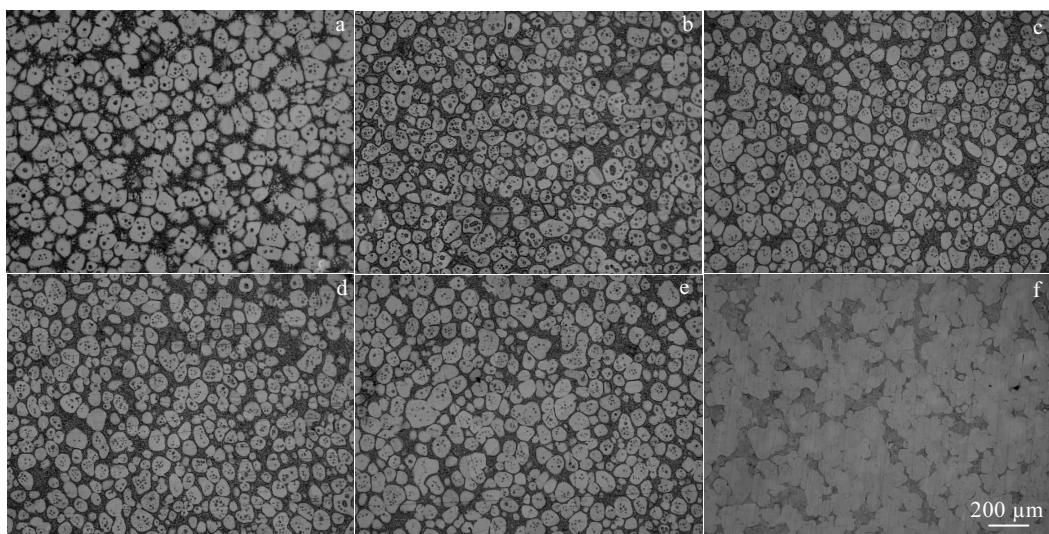


图 6 不同热处理温度锡青铜微观组织

Fig.6 Microstructures of tin bronze at different heat treatment temperatures: (a) 0 °C, (b) 250 °C, (c) 350 °C, (d) 450 °C, (e) 550 °C, and (f) 650 °C

2.5 热处理前后元素分布分析

图7是热处理前半固态ZCuSn10P1锡青铜轴套EDS面扫描及线扫描能谱图。由图7可知, Cu元素分布相对均匀, 遍布整个组织, 但是液相区Cu含量相对较低, 如图7a所示。Sn元素主要集中分布在液相区, 包裹着固相晶粒, 在固相中含量较少, 如图7b所示。P元素分布于整个组织中, 液相区含量相对较高, 如图7c所示。3种元素中Cu和P分布相对更均匀, Sn含量均匀性较差, 偏析严重, 液相区含量较高。由图7d和图7e可知, 对半固态锡青铜组织进行元素线扫描分析, 当线扫描经过液相区时, Sn、P元素含量有所增加, Cu元素含量会降低, 而在固相区时, Cu、Sn和P元素基本维持在一个稳定的

范围内。整体上, 3种元素含量分布不均匀, 如图7e所示, 表明半固态挤压得到的锡青铜轴套存在元素偏析现象。

图8是在350 °C保温120 min热处理后半固态锡青铜轴套EDS面扫描及线扫描能谱图。由图8可以看出, Cu、Sn和P3种元素分布与热处理前基本保持一致, 但元素含量有差异。表2是热处理前后试样的Cu、Sn、P3种元素在点1液相、点2固相、点3固液交界处的元素含量, 表2中的3个位置点分别对应图7d和图8d。由图7d、图8d和表2可知, 热处理后, 在位置1处即液相区附近Sn和P元素含量有所下降, 而在位置2即固相区附近, Sn和P元素含量有所上升, 在位置3即固液交界附近, Sn和P元素含量急剧增加。这表明,

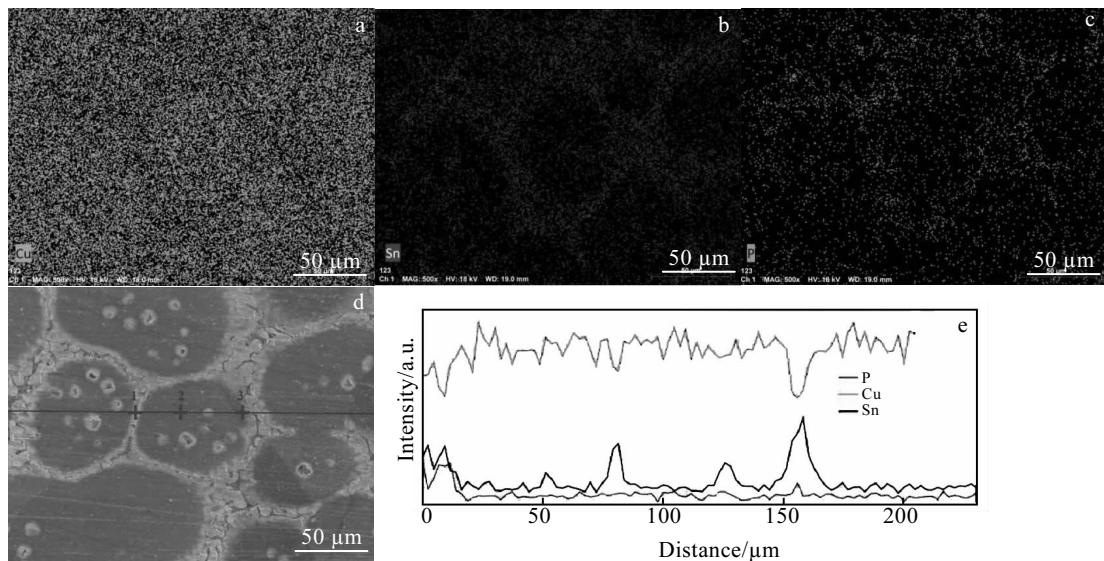


图7 热处理前锡青铜面扫描及线扫描能谱图

Fig.7 EDS scanning maps of Cu (a), Sn (b), P (c), SEM image (d) and elements line scanning (e) of tin bronze before heat treatment

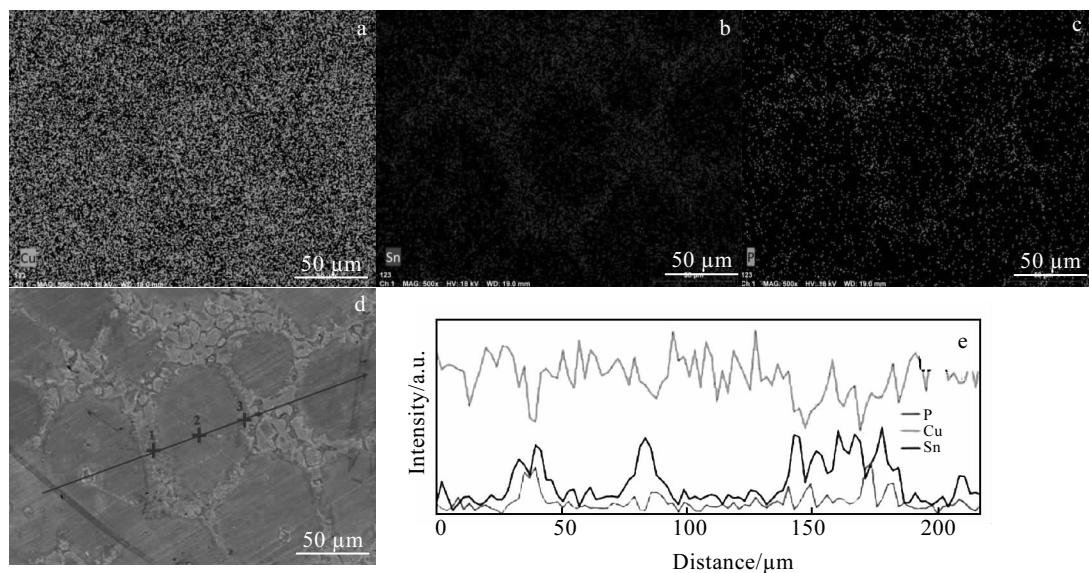


图8 热处理后锡青铜面扫描及线扫描能谱图

Fig.8 EDS scanning maps of Cu (a), Sn (b), P (c), SEM image (d) and elements line scanning map (e) of tin bronze after heat treatment

表 2 热处理前后的试样中 Cu, Sn, P 元素含量

Table 2 Element contents of Cu, Sn, P for the samples before and after heat treatment in Fig.7 and 8 (%)

Position	Before heat treatment			After heat treatment		
	1	2	3	1	2	3
Cu	74.82	91.32	80.54	80.96	83.76	63.61
Sn	21.96	8.29	13.84	17.21	13.58	22.82
P	3.22	0.39	5.62	1.83	2.66	13.54

经过热处理后, 半固态 ZCuSn10P1 锡青铜组织中 Sn、P 元素不断向 α -Cu 扩散, 使 α -Cu 中 Sn、P 元素含量增加, 提高了固相区、固液区、液相区的 Sn、P 均匀性, 从而使固、液两相 Sn 偏析有所改善, 最终提高半固态锡青铜轴套零件的力学性能。

3 结 论

1) 随着热处理温度升高, 锡青铜轴套抗拉强度先增加后降低, 延伸率持续增加, 试样断裂方式由脆性断裂逐渐演变为韧性断裂。

2) 随着热处理温度升高, 锡青铜轴套布氏硬度先增加后降低; 锡青铜固相和固液界面显微硬度增加, 液相显微硬度降低, 轴套显微硬度差值降低、均匀性增加。

3) 随着热处理温度升高, 锡青铜固相晶粒不断粗化, 平均晶粒尺寸增加。当热处理温度 650 °C 时固相晶粒已不是球状而变成蔷薇状, 固相、液相团聚严重, 组织均匀性变差; 同时, 元素扩散加剧, 固相中 Sn 和 P 元素增加, 固液两相元素分布均匀性增加, 偏析减弱。

4) 热处理温度 350 °C 保温 120 min 的锡青铜轴套综合力学性能最佳, 其抗拉强度 402 MPa, 延伸率 4.5%, 布氏硬度 1360 MPa。与未热处理轴套相比, 分别提高了 3.88%, 60.71%, 6.25%。

参考文献 References

- [1] Spencer D B, Mehrabia R, Flemings M C. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1972, 3(7): 1925
- [2] Jiang J F, Wang Y, Xiao G F et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2016, 238: 361
- [3] Sun Bing(孙 兵), Zhang Yingbo(张英波), Quan Gaofeng(权高峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(2): 404

- [4] Wang Yongfei(王永飞), Zhao Shengdun(赵升吨), Zhang Chenyang(张晨阳). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(12): 3875
- [5] Mahathaninwong N, Plookphol T, Wannasin J et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 532: 91
- [6] Meng Y, Sugiyama S, Yanagimoto J. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2014, 214(1): 87
- [7] Zhao Z Y, Guan R G, Wang X et al. *Materials Science and Technology*[J], 2014, 30(3): 309
- [8] Cheng F L, Chen T J, Qi Y S et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 636: 48
- [9] Menargues S, Martin E, Baile M T et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 621: 236
- [10] Kang B K, Hong C P, Jang Y S et al. *Materials Transactions*[J], 2016, 57(3): 410
- [11] Kilicli V, Akar N, Erdogan M et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(5): 1222
- [12] Wang Z W, Yan H, Huang W X. *China Foundry*[J], 2016, 13(6): 383
- [13] Jiang J F, Atkinson H V, Wang Y. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(4): 379
- [14] Zhang Y, Li X P, Sun S P et al. *China Foundry*[J], 2017, 14(6): 485
- [15] Liu B, Huang H J, Yuan X G. *Philosophical Magazine*[J], 2018, 98(7): 605
- [16] Wang K K. *Rare Metals*[J], 2013, 32(2): 191
- [17] Yan G H, Zhao S D, Sha Z H. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20: s931
- [18] Cao M, Zhang Q, Zhang Y S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 721: 220
- [19] Cao M, Wang Z, Zhang Q. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 715: 413
- [20] Chen Q, Shu D Y, Lin J et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(7): 690
- [21] Wang Jia(王 佳), Xiao Han(肖 寒), Wu Longbiao(吴龙彪) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(5): 567
- [22] Chen Zebang(陈泽邦), Xiao Han(肖 寒), Li Naiyong(李乃拥) et al. *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2018, 32(1): 73

Effect of Heat Treatment Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Semi-solid Extruded Tin Bronze

Xiao Han^{1,2}, Duan Zhike¹, Li Naiyong¹, Xiong Chi¹, Zhou Rongfeng¹, Lu Dehong¹, Jiang Yehua¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. University of Strathclyde, Glasgow G1 1XJ, UK)

Abstract: With the semi-solid extruded ZCuSn10P1 tin bronze as the research object, the effects of heat treatment temperature on microstructure and mechanical properties of semi-solid extruded tin bronze were investigated by using optical microscopy, scanning electron microscopy, microhardness test, Brinell hardness test and tensile test machine. The results indicate that the heat treatment has a great effect on the strength, hardness and microstructure of semi-solid extruded tin bronze. With the heat treatment temperature increasing from 250 °C to 650 °C, the tensile strength of tin bronze increases first and then decreases, the elongation increases, and the Brinell hardness increases first and then decreases. The Vickers hardness of the solid zone and solid-liquid interface increases; however, the liquid zone decreases. The average grain of solid phase increases in size, while it is not spherical but rose-like with the temperature of 650 °C. With the increase in temperature, the element contents of Sn and P in the solid phase increase, and element segregation weakens. The comprehensive mechanical properties of tin bronze at heat treatment temperature 350 °C for 120 min are fine. Meantime, the tensile strength is 402 MPa, the elongation is 4.5%, the Brinell hardness is 1360 Mpa; compared with the values before heat treatment, they are increased by 3.88%, 60.71%, and 6.25%, respectively.

Key words: copper alloy; semi-solid extrusion; heat treatment; microstructure evolution; mechanical properties

Corresponding author: Xiao Han, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65136755, E-mail: kmxh@kmust.edu.cn