

铸造冷却速度对硅锰黄铜组织和性能的影响

张伟樯¹, 王文波¹, 徐金富², 戴姣燕², 余荣积²

(1. 太原理工大学机械与运载工程学院, 山西太原 030024; 2. 宁波工程学院材料与化学工程学院, 浙江宁波 315211)

摘要: 研究了铸造冷却速度对硅锰黄铜合金的微观组织、力学性能及摩擦磨损性能的影响。结果显示: 随着冷却速度的增加, 合金中的硅锰相颗粒尺寸变小, 分布也更均匀化。冷却速度为 8×10^4 °C/s时, 硅锰相的长为 $5 \sim 15$ μm , 宽为 $1 \sim 2$ μm ; 冷却速度为 3.5×10^2 °C/s时, 长为 $10 \sim 50$ μm , 宽为 $2 \sim 5$ μm ; 冷却速度为 4.28×10^2 °C/s时, 长为 $15 \sim 50$ μm , 宽为 $5 \sim 10$ μm 。此外, 合金的硬度随冷却速度的增加而增加, 磨损体积随冷却速度的增加而减少, 但是摩擦系数变化不大。

关键词: 硅锰黄铜; 冷却速度; 硬度; 硅锰相

硅锰黄铜合金由于具有优良的力学性能和工艺性能, 且强度和硬度较高, 耐腐蚀性能好, 广泛应用于汽车行业、舰船行业以及国防工业部门等。高强耐磨复杂黄铜作为同步器齿环是在近年来为适应社会的发展在国际上发展起来的, 尤其是在汽车领域里表现的尤为突出^[1]。但对于这类材料的组织、性能和工艺缺乏深入研究, 目前国外产品的综合性能明显优于国内同类产品。本文研究了硅锰黄铜的不同冷却速率工艺, 并对其微观组织和性能进行了比较分析, 以期为满足不同要求的产品找到最佳的冷却速率^[2]。

1 材料与试验方法

本试验用中频感应炉制备了硅锰黄铜合金(合金成分见表1), 覆盖剂为木炭, 原料为紫铜、纯锌, 添加元素为纯硅、铅块以及纯锰。合金用中频炉熔炼, 投料顺序按材料熔点由高到低进行, 首先将硅块、锰块、铜块和覆盖剂同时加入炉内, 加热至 $1\ 230 \sim 1\ 235$ °C, 保温40 min左右, 以保证硅块、锰块、铜块全部融化^[3]。中频炉的功率为120 kW, 每炉熔化量为500 kg。熔体经水平连铸(图1), 并机加工成 $\Phi 50$ mm \times 100 mm 圆锭。快冷样品是由熔融状态的合金倒入水中迅速成形获得, 正常冷样品从实际生产熔铸获得, 缓冷样品是由正常熔铸的样品放在箱式电炉(型号: SX4-6-14)中加热到 $1\ 000$ °C, 保温10 min后随炉冷却而来。快冷样品在试验中由经验丰富的工人在安全防护下实现, 后续如需要规模化实现快速冷却, 则会考虑较为安全的方式。快冷样品的冷却速度为 8×10^4 °C/s, 中等冷速样品的冷却速度为 3.5×10^2 °C/s, 缓冷样品的冷却速度为 4.28×10^2 °C/s。

三种冷速样品经过砂纸磨制、抛光等工艺制备成标准金相试样, 腐蚀剂是 $3\text{g FeCl}_3 + 2\text{ mL HCl} + 96\text{ mL 乙醇}$, 使用PME3-323UN金相显微镜进行观察。样品中硅锰相经10 mL硝酸+10 mL水萃取后, 使用Hitachi S-4800扫描电子显微镜进行观察分析。采用VH-5维氏硬度计测量合金的硬度, 加载时间为10 s, 载荷为1.96 N, 每个样品取5个点的平均值^[4]。通过多功能摩擦磨损实验机Bruker UMT-2进行摩擦磨损实验, 摩擦形式为直线往复磨损。摩擦磨损实验前对样品进行预磨和机械抛光, 往复幅度为10 mm, 试验载荷为150 N, 周期为2 Hz, 加载时间20 s, 磨损时间1 h^[5]。每个试验所得的数值均为3次试验所测的平均值。磨损体积用下列公式计算:

作者简介:

张伟樯(1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高性能铜合金。E-mail: 1207564499@qq.com

通讯作者:

王文波, 女, 副教授, 博士, 硕士生导师。电话: 15110392059, E-mail: ww65@163.com

中图分类号: TG146.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)10-1111-05

基金项目:

新型复合强化弹性铜合金精密带材研究及产业化(2017B10001)。

收稿日期:

2019-06-12 收到初稿,

2019-08-08 收到修订稿。

$$V_s = \pi h^2 (3R - h) / 3$$

$$R = (T_s^2 + h^2) / 2h, T_s = \sqrt{d_s \cdot d_p} / 2 \quad (1)$$

式中： d_s 为磨痕宽度， d_p 为磨痕长度， h 为磨痕深度。

2 试验结果与分析

2.1 冷却速度对硅锰黄铜微观组织的影响

图2和图3分别为三种冷却方式处理后的合金1和合金2的金相组织。

从图中可以很明显看出，缓冷样品的硅锰颗粒远远大于快冷样品的硅锰颗粒，而中等冷速样品的硅锰颗粒则介于两者之间。例如合金2中，快冷样品、中等冷速样品和缓冷样品都由基体（ $\alpha + \beta$ 相）和硅锰

相组成。快冷样品中初生相比较细小， α 相和 β 相之间的相界很明显，细小的硅锰颗粒均匀地分布在基体上；中等冷速样品中 α 相和 β 相尺寸都比较大，硅锰颗粒为点状分布，主要集中在 α 相上；缓冷样品中 α 相和 β 相尺寸很大，硅锰颗粒较大，既有点状分布又有板条状分布。

表1 Si-Mn黄铜合金成分

合金类型	Cu	Mn	Si	Pb	Mn:Si	Zn
合金1	60.5	2.6	1.3	0.5	2.00	39.9
合金2	60.5	2.6	0.8	0.5	3.25	37

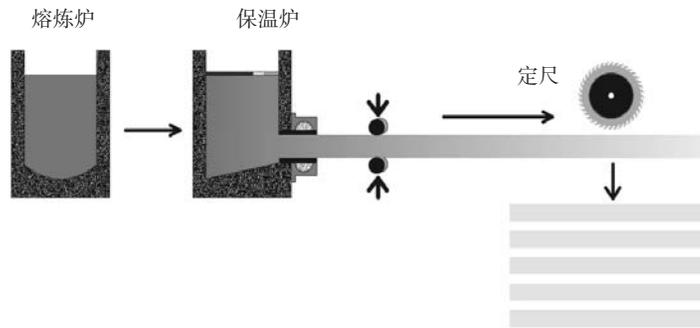


图1 水平连铸示意图

Fig. 1 Schematic diagram of horizontal continuous casting

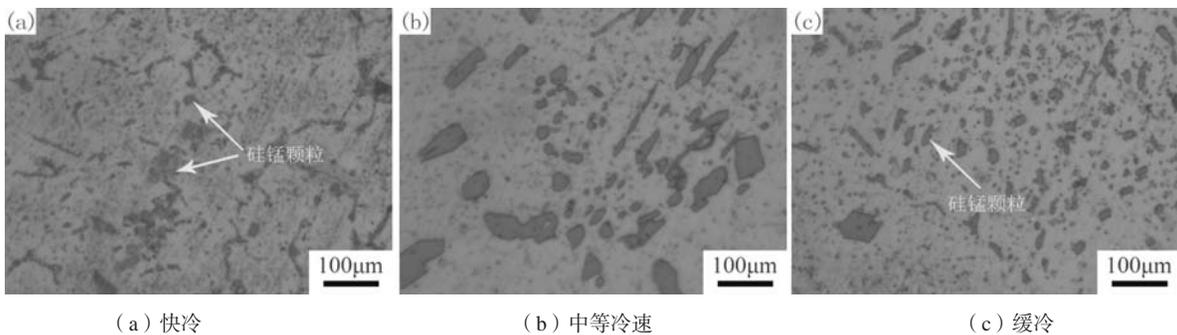


图2 三种冷却方式处理后的合金1的金相组织

Fig. 2 Microstructure of alloy 1 treated by three cooling methods

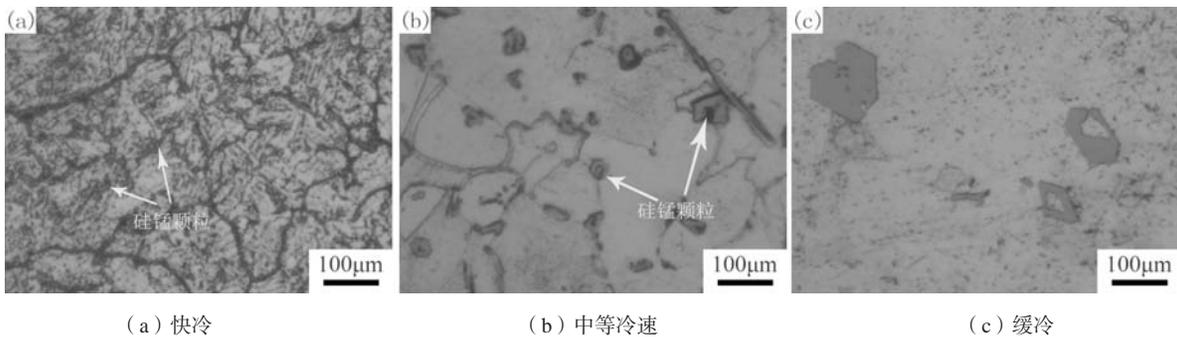


图3 三种冷却方式处理后的合金2的金相组织

Fig. 3 Microstructure of alloy 2 treated by three cooling methods

从图2和图3的a到c, 冷却速度越来越慢, 凝固时间越来越长, 硅锰颗粒由点状分布变为点状和板条状分布, 而且组织比较粗大, 颗粒尺寸也变得更大。其主要原因是过冷度会随着冷却速度的增加而增大, 同时晶核的数量也会增多。由于晶粒长大的有效时间减少, 晶粒尺寸也减小, 组织也更加均匀; 同时冷却速度较快时, 抑制了硅锰相的长大, 从而影响了硅锰相的尺寸^[9]。

图4和图5是合金1和2试样经萃取后的硅锰颗粒的

扫描电镜图。

由图5a和d可见, 合金2快冷样品的硅锰颗粒的长为5~15 μm, 宽为1~2 μm, 颗粒管壁较薄且有缺陷, 同时可以看出中心有空洞。由图5b和e可见, 铸态的硅锰颗粒长10~50 μm, 宽为2~5 μm, 颗粒较为饱满, 大致呈六方柱形, 中心有明显的空洞。由图5c和f可见, 缓冷的硅锰颗粒长为15~50 μm以上, 宽为5~10 μm, 颗粒很厚实饱满, 具有完美的六方柱形,

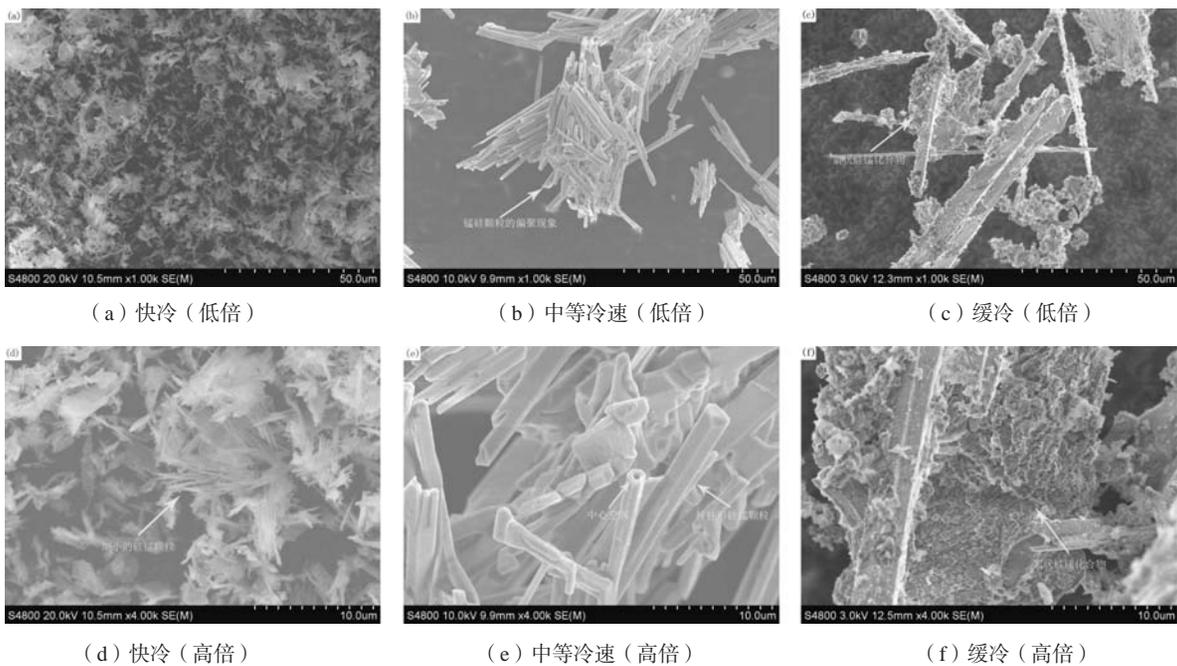


图4 合金1样品的硅锰颗粒SEM图

Fig. 4 SEM images of silicon manganese particles in samples of alloy 1

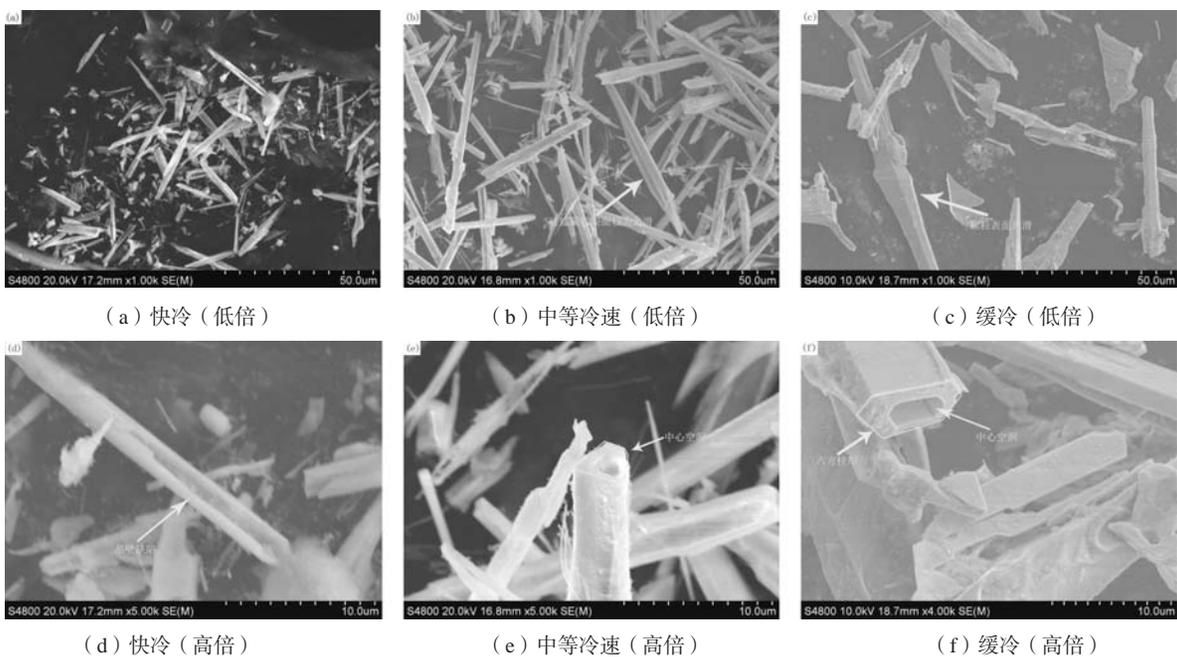


图5 合金2样品的硅锰颗粒的SEM图

Fig. 5 SEM images of silicon manganese particles in samples of alloy 2

表面很光滑，中心空洞已经完全成形。因此，硅锰颗粒从快冷、到正常冷、再到缓冷这个过程更像是 Mn_3Si_3 颗粒的长大过程，先从起始的六方柱锥形、到六方柱形、最后形成完美的六方柱形。再结合图3中的显微组织可以得出，缓冷样品的硅锰颗粒 > 中等冷速样品的硅锰颗粒 > 快冷样品的硅锰颗粒。因此，冷却速度越快，合金中的硅锰颗粒越细小，分布越均匀。

2.2 冷却速度对硅锰黄铜合金硬度的影响

三种冷却方式处理后的合金（缓冷样品，中等冷速样品，快冷样品）的硬度见表2。

由表可知，快冷样品的硬度最大，中等冷速样品的硬度次之，缓冷样品的硬度最小。即随冷却速度增加，硅锰黄铜合金的硬度也增加。快冷样品晶粒尺寸明显细小，分布也更加均匀，而合金的力学性能对其晶粒尺寸较为敏感，它对提高铸件的韧性和强度具有重要作用。Hall-Petch公式描述了金属的强度和合金的晶粒尺寸的关系，结果表明，晶粒的尺寸越小，金属强度就越高^[6]。

与传统铸态合金相比，快速冷却合金具有良好的晶界强化和增韧作用，其组织明显细化和均匀化^[7]。随着固溶性的增加，过饱和固溶体的形成不仅对固溶体的强化起到了很好的作用，而且为第二相的沉淀强化和弥散强化提供了条件。位错密度的提高还产生了位错强化的作用。此外，快速凝固过程中形成的亚稳相也能起到很好的强化和韧化作用^[8]。

2.3 冷却速度对合金耐磨性能的影响

在润滑磨损条件下，试样的主要磨损形貌是划痕和犁沟。试样中整体没有出现塑性变形现象，说明其磨损机制是磨粒磨损^[10]，如图6所示。

摩擦系数反映了合金表面的粗糙程度。如图7所示，合金1快冷样品的摩擦系数为0.140 1，中等冷速样品的摩擦系数为0.141 6，缓冷样品的摩擦系数为0.137。这说明三种冷却样品的摩擦系数近乎相当，合金表面的粗糙程度相同。

图8为合金1样品磨痕图，图中A、B、C分别代表快冷、中等冷速、缓冷合金。从XAM-100软件中分析得出，快冷合金的磨痕深度为6.424 μm ，磨痕宽度为780.8 μm ；中等冷速合金的磨痕深度和磨痕宽度分别为8.936 μm 和960.5 μm ；缓冷合金的磨痕深度和磨痕宽度分别为11.31 μm 和972.6 μm 。再结合公式（1）就可以计算出磨痕体积。由于三种冷却处理的合金密度相同，所以间接地可以用磨痕体积的大小表示磨损量的大小。

合金1样品的磨损量如表3所示。从表中可以看

表2 三种冷却方式处理后合金的硬度HV
Table 2 Hardness of alloys treated by three cooling methods

合金类型	缓冷硬度	中等冷速硬度	快冷硬度
合金1	118	186	263
合金2	101	147	241

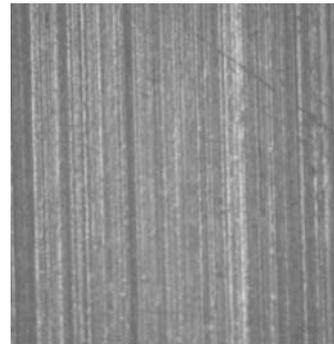


图6 合金的磨损表面形貌
Fig. 6 Surface abrasion morphology

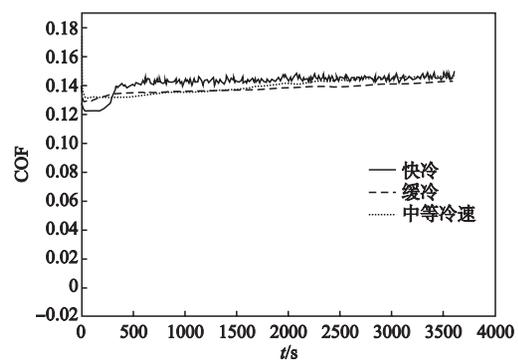


图7 合金1样品的摩擦系数图
Fig. 7 Friction coefficient curves of samples made of alloy 1

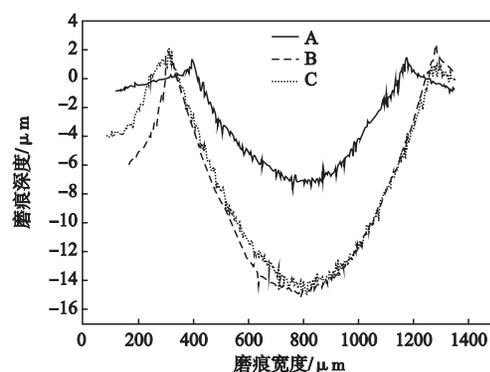


图8 合金1样品的磨痕图
Fig. 8 Wear trace curves of samples made of alloy 1

出,随着冷却速度的增加,合金的磨痕体积减小,合金的耐磨性增加。在冷却速度增加条件下,合金的晶粒越细小,第二相分布越均匀且合金内部缺陷越少,这是提高合金耐磨损性能的必要因素。合金的强度、硬度、塑性变形的抗力都随着晶粒的细化而增大,同时阻碍位错攀移的能力也增强^[11]。当裂纹进一步扩展时,良好的塑性能够钝化裂纹的生长,抑制裂纹的扩展,合金的抗粘着磨损的能力越好^[12]。

3 结论

(1) 硅锰黄铜合金铸造冷却速度越快,硅锰相颗粒尺寸越细小,分布更加均匀化。冷却速度为 8×10^4 °C/s时,硅锰相的长为 $5 \sim 15 \mu\text{m}$,宽为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$;冷却速度为 3.5×10^2 °C/s时,硅锰相长为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$,宽为 $2 \sim$

表3 合金1试样的磨损量
Table 3 Abrasion loss of samples made of alloy 1

样品	磨痕深度/ μm	磨痕宽度/ μm	磨痕体积/ mm^2
快冷样品	6.424	780.8	0.019 7
中等冷速样品	8.936	960.5	0.033 7
缓冷样品	11.31	972.6	0.043 2

$5 \mu\text{m}$;冷却速度为 4.28×10^2 °C/s时,硅锰相长为 $15 \sim 50 \mu\text{m}$,宽为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

(2) 随着冷却速度的增加,硅锰黄铜合金的硬度随之增加。

(3) 随着冷却速度的增加,合金中第二相组织更加细小弥散,合金基体组织更加均匀,耐磨性能更好。所以,要想获得力学性能和耐磨性能较好的材料,需要提高合金的冷却速度。

参考文献:

- [1] 傅政. 汽车同步器齿环锰黄铜组织及其性能研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2013.
- [2] 孙扬善, 黄海波, 谭东伟. 热处理对耐磨黄铜组织和性能的影响 [J]. 金属热处理, 1993 (1): 27-32.
- [3] 李建云. 硅黄铜热变形特征及组织演变规律的研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2014.
- [4] 董倩玉. 晶粒尺寸与温度对铜锌合金力学性能影响的研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [5] 吴伟. 复杂铝白铜合金的热变形组织演变及力学与摩擦学性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [6] 郭国文. 高强韧铸造铝合金材料及其挤压铸造技术的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2002.
- [7] 唐兴风. 快速凝固技术对铸件微观组织的影响研究 [J]. 中小企业管理与科技 (下旬刊), 2010 (3): 252-252.
- [8] 金安侠. Cu50Zr42Al8合金铸态组织及其硬度研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2007.
- [9] 上官玉辉. 冷却速度对Al-Cu合金微观组织及熔化潜热的影响 [D]. 郑州大学, 2010.
- [10] 赵金兰, 李勇, 李进福. Si及等温淬火工艺对ZG30SiMnCr耐磨性的影响 [J]. 铸造技术, 2006, 27 (12): 1329-1332.
- [11] 邱克强, 李荣华, 王俊杰, 等. 凝固冷速与时效时间对CaMgSn形态的影响 [J]. 材料与冶金学报, 2010, 9 (4): 250-254.
- [12] 张全叶, 罗勇, 邝山, 等. 变质剂对多元复杂耐磨黄铜组织性能的影响 [J]. 甘肃冶金, 2009, 31 (3): 1-3.

Effect of Casting Cooling Rate on Microstructure and Properties of Silicon-Manganese Brass

ZHANG Wei-qiang¹, WANG Wen-bo¹, XU Jin-fu², DAI Jiao-yan², YU Rong-ji²

(1. College of Mechanical Vehicle Engineering of Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 2. School of Materials and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, Zhejiang, China)

Abstract:

This research has studied the effect of casting cooling rate on the microstructure, mechanical properties and friction and wear properties of Si-Mn brass alloys. The results show that the distribution of Si-Mn phase particles in the matrix of Si-Mn brass alloys is more uniform with $5 \sim 15 \mu\text{m}$ long and $1 \sim 2 \mu\text{m}$ wide for the cooling rate of 8×10^4 °C/s; $10 \sim 50 \mu\text{m}$ long and $2 \sim 5 \mu\text{m}$ wide for the cooling rate of 3.5×10^2 °C/s; and $15 \sim 50 \mu\text{m}$ long and $5 \sim 10 \mu\text{m}$ wide for the cooling rate of 4.28×10^2 °C/s. In addition, the hardness of Si-Mn brass alloys increases and the wear volume decreases with an increase in the cooling rate, but the friction coefficient does not change much.

Key words:

Si-Mn brass; cooling rate; hardness; silicon-manganese phase