第 27 卷第 8 期 Volume 27 Number 8 2017 年 8 月 August 2017

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2017.08.04

Cu-Sn-Bi 合金在球磨和烧结过程中的 组织演变



曾美琴^{1,3}, 邢继权^{1,3}, 何秋梅⁴, 胡仁宗^{1,3}, 朱 敏^{1,3}, 鲁忠臣^{2,3}

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640;

2. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广州 510640;

3. 广东省先进储能材料重点实验室, 广州 510640;

4. 广东水利电力职业技术学院, 广州 510925)

摘 要:采用机械合金化法制备出 Cu-10%Sn-5%Bi 合金粉末,然后将其压制成型并进行烧结,制备成合金块体; 利用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)等分析手段,研究 Cu-Sn-Bi 合金在高能球磨和烧结过程中组织结构的变 化。结果表明:高能球磨可以扩展 Cu-Bi 互不溶体系的固溶度,且在球磨过程中形成的 Cu₆Sn₅相为亚稳定相,随 着球磨时间延长会先形成而后发生分解,分解后的 Sn 将固溶到 Cu 中;同时在 450 r/min 球磨 40 h 后, Sn、Bi 基 本完全融入 Cu 中,形成 Cu 的过饱和固溶体。在烧结过程中,Bi 从 Cu 中脱溶,细小弥散分布在 Cu 基体中。在 700 ℃二次烧结后,Cu-Sn-Bi 合金显微组织良好,具有相对较好的力学性能。 关键词:机械合金化;粉末烧结;Cu-Sn-Bi 合金;过饱和固溶体

大键词: 机楸合金化; 粉木烧结; Cu-Sn-Bl 合金; 过饱和回浴

文章编号: 1004-0609(2017)-08-1563-09

中图分类号: TG135

文献标志码:A

现代工业的快速发展,对于滑动轴承材料的性能 提出了更高的要求。铜基轴承合金由于具有高的承载 能力及疲劳强度,使其在高速度、重载荷发动机领域 得到广泛的应用^[1]。然而,传统的铜基轴承合金中含 有有毒元素铅,对人及环境会造成危害,因而对于无 铅铜基轴承合金的研究成为各国热点^[2-3]。

从目前国内外的发展趋势来看,实现铜基轴承材 料无铅化的的主要途径是通过寻找合适组元来替代铅 元素在合金中的作用。目前已有研究^[4-6]发现:通过添 加石墨、MoS₂、WS₂和 Bi 等润滑组元替代铅可以实 现轴承合金的去铅化,且已初步取得一定的研究进展。 石墨的化学稳定性高,通常不与铜基体发生反应,工 作时在摩擦热的作用下,能够形成稳定的润滑膜提高 合金的减摩性能。MoS₂、WS₂在铜基轴承合金中的润 滑机制与石墨不同,其在烧结过程中会发生分解,分 解的硫与铜可以形成具有润滑特性的铜硫化合物,这 些化合物具有层状结构,可以降低合金的摩擦因数, 从而提高合金的耐磨减摩性能。无毒低熔点金属元素 Bi 与 Pb 一样,在固态下均与铜不互溶,且不形成化 合物,基本以游离态存在于铜基体中^[7]。可见,Bi与 Pb 具有相似的物理及化学性质,具有替代铅的可行 性。张随^[8]采用 Bi 替代 Pb 研究 CuSn10Bi10 合金替代 CuSn10Pb10 合金的可行性;结果表明,在腐蚀环境下, 含铋铜基轴承合金较传统铜铅合金具有更好的抗咬合 性能,但其延展性能有待提高。尹延国等^[9–10]对无铅 含铋的锡青铜轴承合金进行了探索性研究,同时将制 备的铜基合金与传统的 CuSn10Pb10 轴承合金进行了 力学及摩擦学性能对比;结果表明,在摩擦磨损过程 中,Bi 析出到铜基轴承合金表面,既减少了润滑油膜 损伤又降低了接触点的剪切强度,起到了较好的减摩 和抗粘着性能。但研究也发现,在合金组织中 Bi 易在 铜合金晶界处偏聚,割裂合金基体的完整性,同时发 现 Bi 的脆性较大,易于从合金磨损表面脱落,因而对 铜铋轴承合金需要做进一步的研究。

目前工业上通常采用雾化方法制备合金粉末,再 经过粉末烧结复合工艺^[11]制备成合金带材,其制备工 艺为:"铺粉-松装烧结-初轧-复烧-复轧"。辉门公司 已经开发出 CuSn10Bi3 牌号的无铅轴承合金,其抗拉

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51501065); 广东省自然科学基金资助项目(2014A030310395); 中央高校基本科研业务费资助项目 (2014ZB0020)

收稿日期: 2016-07-05; 修订日期: 2016-12-29

通信作者: 鲁忠臣, 讲师, 博士; 电话: 020-87112762; E-mail: mezclu@scut.edu.cn

强度、疲劳强度及耐腐蚀性能均优于传统 CuSn10Pb10 轴承合金的^[12],但所制备的铜基含铋轴承合金中 Bi 相组织较粗大且易于在铜合金基体晶界偏聚的问题没 有得到很好的解决。机械合金化法^[13](简称 MA 法)对 于制备细小弥散分布的第二相合金有着成功的应 用^[14],且采用 MA 法制备 Cu-Sn-Bi 轴承合金还鲜有报 道,因此,本文作者尝试采用 MA 法制备 Cu-Sn-Bi 合金,研究不同的球磨、压制及烧结工艺对合金组织 结构及性能的影响。

1 实验

将平均粒度为 74µm 的 Cu 粉(纯度 99.9%)、Sn 粉 (纯度 99.5%)以及 Bi 粉(纯度 99.9%)按 Cu-10%Sn-5%Bi、Cu-5%Bi(质量分数)比例配成混合粉,然后利 用 QM-3SP2 球磨机进行高能球磨,球罐容量为 0.4 L, 钢球与粉末的球料比为 15:1,球磨工艺采用 450 r/min 不同时间球磨,球磨过程在氩气保护下进行。将球磨 40 h 后的合金粉末在 800 MPa 压力下冷压成若干个 *d* 24 mm×3 mm 的圆块,然后采用 CVD(G)-07/50/2 高温管式炉在高纯氩气保护下,以 5 ℃/min 的加热速 率升温至指定温度,保温 20 min 后随炉冷却,来研究 不同烧结温度对合金组织结构及性能的影响。

采用 Philips X'Pert MPD X 射线衍射仪(XRD)和 Zeiss super 40 场发射扫描电子显微镜分析合金的相结

构和显微组织结构,其中 XRD 的主要参数为:辐射 源为 Cu K_a,电压为 40 kV,电流为 40 mA,发散狭缝 DS 为 0.5°,抗发散狭缝 AS 为 1°,扫描步长为 0.02°, 每步停留时间 20 s。测试前采用 Si 标样对设备进行角 度校正。采用 GB 5163-85(可渗性烧结金属材料密度 的测试)进行密度的测量以及致密度的计算,每个数值 是由 5 个样品的测试平均值获得,每组数据的误差范 围是±0.5。用 HVS-1000 型数字显微硬度计测量合金 硬度,载荷为 4.9 N,保压时间为 10 s,每个样品取 5 个点的平均值。将上述合金块体线切割成拉伸试样(标 距 9 mm,宽 3 mm,厚 3 mm),用 Instron5900 型电子 万能材料试验机测试合金的拉伸强度,拉伸速率为 0.6 mm/min。

2 结果与分析

2.1 球磨对 Cu-Sn-Bi 合金粉末组织结构的影响

图 1 所示为经 450 r/min 球磨不同时间后 Cu-10%Sn-5%Bi 合金粉末的 XRD 谱。由图 1 可见, 球磨 1 h 后, 合金粉末由 Cu、Sn、Bi、Cu₆Sn₅等 4 相组成, 表明球磨过程中,由于外界机械能的作用,促进了 Cu、 Sn 间的扩散而形成了 Cu₆Sn₅中间相; 球磨 5h 后, 合 金中 Sn 相的衍射峰明显减弱而 Cu₆Sn₅相的衍射峰则 明显升高,表明球磨时间的延长进一步促进了 Sn 与 Cu 之间反应生成 Cu₆Sn₅相; 当球磨时间达到 10 h



图 1 经 450 r/min 球磨不同时间后 Cu-10%Sn-5%Bi 合金粉末 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Cu-10%Sn-5%Bi alloy after milling with 450 r/min for different milling time

后,合金中 Bi 相的衍射峰明显减弱并宽化, Sn 的衍 射峰消失,而 Cu 的衍射峰发生宽化且略微向低角偏 移; 当球磨时间达到 20 h 后, 合金中仅存在宽化的 Cu的衍射峰,且其衍射峰进一步向低角偏移。有研究 表明^[15], 球磨形成的 Cu₆Sn₅ 相在高能球磨的作用下会 先形成而后发生分解出分解的 Sn 原子固溶到 Cu 晶格 中;再进一步增加球磨时间,衍射峰变化不明显。利 用柯亨最小二乘法^[15]计算出经 450 r/min 球磨不同时 间后 Cu-10%Sn-5%Bi 合金中 Cu 的晶格常数, 结果如 表1及图2所示。可见, 球磨时间小于10h时, Cu 的晶格常数变化不明显,未能形成大量的 Cu 固溶体 相,这可能因为一方面 Bi 相未固溶于 Cu,另一方面 Sn 和 Cu 主要形成了 Cu₆Sn₅相; 球磨时间在 10~20 h 时,Cu 的晶格常数急剧增加,这应该与这段时间 Cu₆Sn₅相及Bi相的消失有关,高能球磨在该阶段积累 了一定的能量使 Cu₆Sn₅相发生分解,分解后的 Sn 再 固溶到 Cu 中,同时球磨使 Cu 晶格畸变产生大量的位 错等缺陷, 使 Bi 可能也固溶到 Cu 中, 从而导致 Cu 的晶格常数变大;之后随着球磨时间的进一步增加, 合金中 Cu 的晶格常数增加变缓,表明其逐渐达到饱 和状态,残留的少量 Sn、Bi 继续固溶在 Cu 中形成过

饱和固溶体。为证实这一推论的正确性,对比计算出 250、300、350 和 450 r/min 条件下, 球磨 40 h 的 Cu-10%Sn-5%Bi 合金中 Cu 的晶格常数, 如表 2 所列。 可见,随着球磨转速的增加,合金粉末 XRD 谱中 Cu₆Sn₅相衍射峰逐步减弱,并在 450 r/min 时消失, 其 Cu 的晶格常数也伴随着 Cu₆Sn₅相衍射峰的减弱而增 加。这也证明了 Cu₆Sn₅相在高转速条件下可能发生分 解,形成了 Cu(Sn)的固溶体相。

此外,在图1中还发现,随球磨时间的增加,Cu 的衍射峰发生宽化,这与其晶粒细化及晶格畸变有关。 图3所示为利用 VOIGT 函数法^[16]计算得到,经不同

表 1 经 450 r/min 球磨不同时间后 Cu-10%Sn-5%Bi 合金中 Cu 的晶格常数

Table 1Lattice constant of Cu in Cu-10%Sn-5%Bi alloy with450 r/min milling speed for different milling time



图 2 经 450 r/min 球磨不同时间后 Cu-10%Sn-5%Bi 合金中 Cu 的晶格常数的变化

Fig. 2 Change of lattice constant of Cu in Cu-10%Sn-5%Bi alloy after milling with 450 r/min for different time



图 3 经 450 r/min 球磨不同时间后 Cu-10%Sn-5%Bi 合金中 Cu 晶粒尺寸的变化

Fig. 3 Change of grain size of Cu in Cu-10%Sn-5%Bi alloy after milling with 450 r/min for different time

表 2 经不同球磨转速 40 h 后 Cu-10%Sn-5%Bi 合金中 Cu 的晶格常数

Table 2	Lattice cons	stant of Cu in	Cu-10%Sn-:	5%Bi alloy	after
milling fo	r 40 h with c	lifferent mill	ing speeds		

	6		e 1
Milling time/h	Lattice constant of Cu/Å	Milling speed/($r \cdot min^{-1}$)	Lattice constant of Cu/Å
1	3.6176	0	3.6150
5	3.6181	250	3.6172
10	3.6182	300	3.6385
20	3.6728	250	2 6445
30	3.6782	550	5.0445
40	3.6876	450	3.6876

时间球磨后 Cu-10%Sn-5%Bi 合金粉末中 Cu 的晶粒尺 寸随球磨时间的变化。从图 3 可以看出,随着球磨时 间的增加, Cu 的晶粒尺寸逐渐减小。当球磨时间在 5~10 h 时, Cu 晶粒细化最明显,之后当球磨时间达到 20 h 后,其晶粒尺寸变化不明显,基本稳定在 20 nm 左右。

通常 Cu-Bi 为固态二元互不溶体系,但在图 1 中 发现,随着球磨时间的增加,Bi 的衍射峰逐渐减弱并 消失,推测其是固溶到 Cu 中。也有文献报道^[18],采 用塑性变形等条件,低混合热的互不溶体系极其容易 出现扩展固溶等现象。为了验证高能球磨能够扩展 Bi 在 Cu 中的固溶度,采用不同球磨转速球磨 40 h 制备 Cu-5%Bi 合金粉末,并对其进行 XRD 分析,结果如 图 4 所示。从图 4 中可以看出,当球磨转速达到 450 r/min 后,Bi 相衍射峰消失,合金中仅存在宽化的 Cu 的衍射峰,且其随转速增加而向低角度偏移,利用柯 亨最小二乘法计算 Cu 的晶格常数,结果如表 3 所列。 从表 3 可以看出,Cu-5%Bi 合金粉末球磨后 Cu 的晶 格常数变大,且随着球磨转速的增加,Cu 的晶格常数 增大更明显。在本实验的二元 Cu-Bi 合金体系中,Cu



图 4 经不同转速球磨 40 h 后 Cu-5%Bi 合金的 XRD 谱 Fig. 4 XRD patterns of Cu-5%Bi alloy after milling with different milling speeds for 40 h: (a) Un-milled; (b) 300 r/min; (c) 450 r/min

表 3 经不同转速球磨 40 h 后的 Cu-5%Bi 合金中 Cu 的晶格 常数

Table 3Lattice constant of Cu in Cu-5%Bi alloy after millingwith different milling speeds for 40 h

Milling speed/ $(r \cdot min^{-1})$	Lattice constant of Cu/Å	
0	3.6179	
300	3.6184	
450	3.6279	

的晶格常数产生变化只能是由于 Bi 元素固溶造成的, 且 Bi 的原子半径比 Cu 的大,其固溶到 Cu 中,将导 致 Cu 的晶格常数增大;而球磨转速增大,Bi 几乎全 部固溶,这也与 Cu 的晶格常数随球磨转速增大的结 果相符合。由此证明,高能球磨可以扩展 Cu-Bi 互不 溶体系的固溶度,使 Bi 固溶到 Cu 中。

将 450 r/min 球磨 40 h 后的 Cu-10%Sn-5%Bi 合金 粉末压制成块体,再将其抛光后进行 SEM 形貌观察 及能谱分析,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,压 制后的合金块体中存在较多的孔洞,粉末颗粒轮廓形 貌清晰,相互之间通过机械咬合结合在一起。对合金 生坯高倍观察(见图 5(b))没有出现第二相的衬度,这 也与图 1 中球磨 40 h 后的 XRD 结果一致,即此时合 金仅由单相 Cu 的过饱和固溶体组成。另外,从合金 低倍下能谱面扫面结果(见图 5(a)中插图)可以看出,合 金中 Sn、Bi 元素较为均匀弥散分布在铜合金基体中。



图 5 Cu-10%Sn-5%Bi 合金生坯 SEM 背散射形貌图及能谱 分析结果

Fig. 5 Back scattering SEM, EDS(a) and high magnification(b) images of Cu-10%Sn-5%Bi green

2.2 Cu-Sn-Bi 合金在烧结过程中组织演变

由图 5 可见,一次压制后的生坯中存在较多的孔 洞,为此,将采用"复压复烧"工艺制备合金块体,

两次压制及烧结温度均相同,以此来研究合金组织结 构及性能的变化。图 6 所示为经不同温度一次烧结后 的 Cu-10%Sn-5%Bi 合金的 XRD 谱。可见, Cu-10%Sn-5%Bi 合金经压制加一次烧结后, Bi 开始从 Cu 的过饱 和固溶体中析出,但在 300 ℃烧结时, Bi 相的衍射峰 十分微弱; 当烧结温度提高到 400 ℃时, Bi 相出现明 显的衍射峰; 之后随着烧结温度的提高, Bi 相的衍射 峰逐渐增强,表明 Bi 的脱溶量逐渐增多。而 Cu 相的 衍射峰则随着温度的提高而逐渐变得尖锐,这是由于 Cu的晶粒长大导致的,且在 700 ℃烧结后 Bi 相的衍 射峰相对最强,表明该温度下 Bi 的脱溶量最大。因为 采用"复压复烧"工艺,故对经不同温度两次烧结后 的 Cu-10%Sn-5%Bi 合金也进行了 XRD 分析, 结果如 图 7 所示。与图 6 对比可以看出,经过不同温度两次 烧结后,合金中的Bi相衍射峰强度均比一次烧结后的 强度高,这是由于经过相同温度两次烧结后 Bi 的析出 量增多,且其晶粒发生长大引起的。且经过两次700℃ 烧结后,合金中 Bi 相衍射峰数量最多,强度较高,表 明在该温度下 Bi 已基本从 Cu 中脱溶出来。两次烧结 后 Cu 的晶粒发生长大使其衍射峰也较一次烧结后的 更为尖锐。而且从图6及7中还发现,经不同温度烧 结后的合金中均未发现 Sn 相的衍射峰,表明其可能 并未发生脱溶。此外,当烧结温度提高到800℃时,

一次烧结及两次烧结后的合金中仅存在尖锐的 Cu 相 的衍射峰,而 Bi 相的衍射峰则十分不明显。为了确定 800℃烧结后合金中 Bi 是否流失,对该温度两次烧结 后合金块体进行 SEM 及能谱分析,结果如图 8 及表 3 所示。由图 8 可见,合金中仅存在少许白亮色 Bi 相,



图 6 经不同温度一次烧结后 Cu-10%Sn-5%Bi 合金的 XRD 衍射谱

Fig. 6 XRD patterns of Cu-10%Sn-5%Bi alloy after primary sintering at different temperatures: (a) Green; (b) 300 °C; (c) 400 °C; (d) 500 °C; (e) 600 °C; (f) 700 °C; (g) 800 °C

能谱分析(见表 3)表明, Bi 的含量只有 1.7%(质量分数),这较原始添加量 5%偏差较大。由于本实验的"复 压复烧"工艺采用随炉升温及冷却,当烧结温度达到 800℃后,已融化的低熔点金属元素 Bi(熔点为 271.3℃)



图 7 经不同温度两次烧结后 Cu-10%Sn-5%Bi 合金的 XRD 衍射谱

Fig. 7 XRD patterns of Cu-10%Sn-5%Bi alloy after twice sintering at different temperatures: (a) Green; (b) 300 °C+300 °C; (c) 400 °C+400 °C; (d) 500 °C+500 °C; (e) 600 °C+600 °C; (f) 700 °C+700 °C; (g) 800 °C+800 °C



图 8 Cu-10%Sn-5%Bi 合金经 800℃两次烧结后 SEM 背散 射像

Fig. 8 Back scattering SEM images of Cu-10%Sn-5%Bi alloy after twice sintering at 800°C

表 3 经 800 ℃烧结两次后 Cu-10%Sn-5%Bi 合金中的元素 含量

Table 3Element content of Cu-10%Sn-5%Bi alloy aftertwice sintering at 800 $^{\circ}$ C

Element	Mass fraction/%	
Cu	85.6	
Sn	12.7	
Bi	1.7	

在液态停留时间较长,且合金中存在较多的孔洞,易 使 Bi 从合金基体中流失,导致合金成分发生改变,因 此采用"复压复烧"工艺制备 Cu-10%Sn-5%Bi 合金的 烧结温度不能在 800 ℃以上。

对不同温度两次烧结后的 Cu-10%Sn-5%Bi 合金 块体进行 SEM 分析, 如图 9 所示, 图像均为背散射 电子像,其中白亮色的点状区域对应的是原子序数较 大的 Bi 相,灰色区域对应的是原子序数较小的 Cu 基 体。从图 9 中可以看出,在 300 ℃烧结时,合金中孔 洞较粗大,粉末颗粒之间边界清晰可见,表明其基本 没有形成冶金结合, 仅通过机械咬合作用而结合在一 起。但对该合金进行高倍观察,如图 9(a)中插图所示, 则发现合金这些大颗粒中已经析出细小弥散分布的纳 米级 Bi 相。Cu-Bi 为二元不互溶体系,通过高能球磨 的作用使 Bi 固溶到 Cu 中, 而在随后的加热及冷却过 程中,Bi 相再脱溶析出,但由于温度较低时,新形成 的 Bi 相还未长大,因而呈纳米晶弥散分布于 Cu 基体 中。由图 9(b)和(c)可见,随着烧结温度的提高,加快 了合金粉末间原子的扩散,同时熔融的 Bi 填补了少量 的孔洞, 使合金颗粒间彼此粘合成一个整体, 但是由 于烧结温度较低,合金中低熔点 Bi 熔融状态时间较 短,不足以填补 Cu 基体的间隙,且合金粉末间原子 扩散较慢导致其冶金结合效果不好。当烧结温度提高 到 700 ℃时,部分熔融的 Bi 相填补了铜基体中的孔 洞,提高了合金的致密度,同时温度的提高加快了合 金原子间的扩散速度,使得合金粉末间产生良好的冶 金结合,且此时 Bi 相较为均匀的分布在 Cu 基体中。 由于在这些不同温度烧结后的合金组织中均没有观察 到 Sn 相的存在,为了确定合金成分是否发生了变化, 进一步对经不同温度两次烧结后的 Cu-10%Sn-5%Bi 合金进行能谱分析(见表 4)。结果表明,合金中 Sn 相 的含量接近原来的成分配比,表明 Sn 并未脱溶,而 是固溶在 Cu 中,这与图 6 及图 7 合金经不同温度烧 结后的 XRD 中没有 Sn 相的衍射峰的结果相一致,同 时在 700 ℃烧结后合金中的 Bi 含量也接近原来的成 分配比,并没有流失。

2.3 烧结后 Cu-Sn-Bi 合金的力学性能

由于在"复压复烧"过程中,当烧结温度达到 800℃后,Cu-10%Sn-5%Bi合金中的Bi相流失较多, 为此后面的致密度及性能测试,不再分析800℃烧结 的样品。对其他不同温度两次烧结后的 Cu-10%Sn-5%Bi合金块体采用排水法测量其致密度, 并对其显微硬度进行测试,结果如图10所示。从图 10中可以看出,Cu-10%Sn-5%Bi合金的致密度及硬度 均随着烧结温度的提高而逐渐增大。当烧结温度达到 700℃后,合金的致密度达到92%以上,显



图 9 经不同温度两次烧结后 Cu-10%Sn-5%Bi 合金的 SEM 背散射像

Fig. 9 Back scattering SEM images of Cu-10%Sn-5%Bi alloy after twice sintering at different temperatures: (a) 300 °C+300 °C; (b) 500 °C+500 °C; (c) 600 °C+600 °C; (d) 700 °C+700 °C

表 4 经不同温度两次烧结后 Cu-10%Sn-5%Bi 合金的能谱 分析

Table 4EDS analysis of Cu-10%Sn-5%Bi alloy after twicesintering at different temperatures

Sintering	Mass fraction/%		
temperature/°C	Cu	Sn	Bi
600	83.5	11.8	4.7
700	84.2	10.5	5.3



图 10 经不同温度两次烧结后 Cu-10%Sn-5%Bi 合金的致密 度及显微硬度随温度的变化

Fig. 10 Variation of relative density and microhardness of Cu-10%Sn-5%Bi alloy after twice sintering at different temperatures

微硬度可达 114 HV。这是由于在 700 ℃下,第一次烧 结过程中,固溶到 Cu 中的 Bi 脱溶析出弥散分布在 Cu 基体中,填补了合金中较小的孔隙,通过复压工艺, 使合金中较大孔隙变小,再通过复烧的过程,使合金 中低熔点组元熔融得以填补合金中细小的孔隙,从而 提高合金的致密度,同时在该温度下烧结有利于合金 粉末中原子的扩散,使合金间形成更好的冶金结合。 在 700 ℃条件下,合金中晶粒还没有完全长大而发生 粗化,从图 9(d)也可以看出,软质的第二相 Bi 弥散分 布在 Cu 基体中,这也有利于提高合金整体的硬度。

为了确定 700 ℃是否为本"复压复烧"工艺制备 合金块体的最佳烧结温度,进一步尝试采用 650 ℃及 750 ℃温度对合金块体进行烧结,并与 700 ℃烧结后 的合金块体进行力学性能对比,如表 5 所列。从测试 结果来看,经 700 ℃烧结后的合金块体的致密度、硬 度均相对较高。此外,还可通过测试合金块体的拉伸 强度来判断合金的烧结性能。从拉伸强度测试结果(见 表 5)来看,经 700 ℃烧结的合金块体拉伸强度高达 163 MPa,表明在该温度下制备的合金具有最优的力 学性能。

表 5 经不同温度烧结后的 Cu-10%Sn-5%Bi 合金的力学性 能

Table 5Mechanical test of Cu-10%Sn-5%Bi alloy sintered atdifferent temperature

Sintering temperature/°C	Relative density/%	Hardness, HV	Tensile strength/MPa
650	89.3	112	91.0
700	92.3	114	163.6
750	85.9	74	131.4

3 结论

1) 高能球磨可以扩展互不溶 Cu-Bi 体系的固溶 度,使 Bi 固溶到 Cu 中; 经 450 r/min 球磨 40 h, Sn 和 Bi 相基本全部固溶于 Cu 基体中,形成仅有的 Cu 的过饱和固溶体,其晶粒尺寸在 20 nm 左右。

2) 在球磨初期, Cu-Sn 间会形成亚稳定的 Cu₆Sn₅ 相,该相随球磨时间的增加先形成而后发生分解,在 球磨后期,分解后的 Sn 又会固溶到 Cu 基体中。

3) 高能球磨制备的 Cu-10%Sn-5%Bi 合金粉末, 在烧结过程中, Bi 相从 Cu 的过饱和固溶体中析出, 而 Sn 则继续保持固溶在 Cu 中,最终获得较细小的 Bi 相均匀分布在 Cu(Sn)基体上。

4) 在保证 Bi 相不发生流失的前提下,两次 700 ℃ 烧结所制备的 Cu-10%Sn-5%Bi 合金,其 Bi 相较为均 匀分布在 Cu 基体中,烧结致密度达到了 92.3%,硬度 和拉伸强度分别达到 114 HV 和 163.6 MPa。

REFERENCES

- ITO H, KAMIYA S, KUMADA Y. The transition of plain bearing materials[J]. Journal of Japanese Society of Tribologists, 2003, 48(3): 172–177.
- [2] 蒋玉琴. 国内外汽车滑动轴承材料发展现状及趋势[J]. 汽车 工艺与材料, 2009(3): 10-13.
 JIANG Yu-qin. The development and trend of automobile sliding bearing materials[J]. Automobile Technology & Material, 2009(3): 10-13
- [3] 李 鹏. 国外內燃机滑动轴承材料无铅化及其应用[J]. 汽车 工艺与材料, 2009(7): 1-3.

LI Peng. Lead free and its application in internal combustion

engine sliding bearing material[J]. 2009(7): 1-3

- [4] YOKOTA H, DESAKI T, HAYAKAWA H, HASHIZUME K, ITO H, INAYOSHI N, MURAKAMI Y, NOZU T, SUZUKI M. Newly development lead free copper alloy bushing for fuel injection pump[C]// Proceeding of SAE World Congress. Michigan, 2006: 6–11.
- [5] Kouji Zushi, Kenji Sakai, Hiroyuki Sugawara, Hideo Ishikawa. Development of lead free copper based alloy for piston pin bushing under higher load engines[C]// Proceeding of SAE World Congress. Michigan, 2006: 20–21.
- [6] KATO H, TAKAMA M, IWAI Y, WASHIDA K, SASAKI Y. Wear and mechanical properties of sintered copper-tin composites containing graphite or molybdenum disulfide[J]. Wear, 2003, 255(1): 573–578.
- [7] YIN Y G, LI Y Y, ZHANG G T, YIN L, JIAO X N. Study on mechanical properties of Cu-Bi bearing materials[C]// Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2013: 89–92.
- [8] 张 随. 滑动轴承用 Cu-Sn-Bi 合金的性能[J]. 汽车工艺与材料, 2011(7): 58-61.
 ZHANG Sui. The properties of Cu-Sn-Bi sliding bearing alloy[J].
 Automobile Technology & Material, 2011(7): 58-61
- [9] YIN Y G, LIN F D, YAO W, XIE T, YU J W. Tribological properties of the surface bonded self-lubricating coating[C];; Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2011: 583–587.
- [10] 尹延国,林福东,俞建卫,焦明华,解 挺,田 明.无铅铜
 铋轴承合金的摩擦学特性[J].材料热处理学报,2012(S1):1 6.

YIN Yan-guo, LIN Fu-dong, YU Jian-wei, JIAO Ming-hua, XIE Ting. Tribological properties of lead-free copper bismuth bearing alloys[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012(S1): 1–6.

[11] 高铁堆,栗联娣. 粉末冶金铅青铜高密度轴承材料的研制[J]. 粉末冶金技术, 1993, 11(4): 311-312.

GAO Tie-dui, LI Lian-di. Preparation of powder metallurgy lead

bronze bearing material with high density[J]. Powder Metallurgy Technology, 1993, 11(4): 311–312.

- [12] SAXTON D M. Lead-free replacements for SAE 792 in bushing applications[C]// Proceeding of SAE World Congress. Michigan, 2006: 1–5.
- [13] 朱 敏, 曾美琴, 欧阳柳章, 吴志方, 刘 辛. 机械合金化制 备的 Al 基轴承合金的结构与性能[J]. 华南理工大学学报(自 然科学版), 2007, 35(10): 37-43.

ZHU Min, ZENG Mei-qin, OUYANG Liu-zhang, WU Zhi-fang, LI Xin. Microstructure and wear properties of al-based bearing alloys fabricated by mechanical alloying[J]. Journal of South China University of Technology (Nature Science Edition), 2007, 35(10): 37–43.

[14] 叶 新,鲁忠臣,曾美琴,胡仁宗,朱 敏. Si 添加量对机械 合金化 Al-12%Sn 合金组织与摩擦性能的影响[J]. 中国有色 金属学报,2014,24(1):53-60.

YE Xin, LU Zhong-chen, ZENG Mei-qin, HU Ren-zong, ZHU Min. Effect of Si addition concentration on the microstructure and wear properties of MA Al-12%Sn[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(1): 53–60.

- [15] 张志佳. 发动机滑动轴承用无铅铜基复合材料的研究[D]. 天 津: 天津大学, 2012.
 ZHANG Zhi-jia. Research on Pb free Cu-based composite used by bearing materials of engine[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [16] 范 雄. 金属 X 射线学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989.
 FAN Xiong. Metallic X-ray physics[M]. Beijing: China Machine Press, 1989.
- [17] LANGFORD J I. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function[J]. Journal of Applied Crystallography, 1978, 11(1): 10–14.
- [18] REN F, ARSHAD S N, BELLON P, AVERBACK R S, POURYAZDAN M, HAHN H. Sliding wear-induced chemical nanolayering in Cu-Ag, and its implications for high wear resistance[J]. Acta Materialia, 2014, 72: 148–15.

Microstructure evolution of Cu-Sn-Bi alloy in ball milling and sintering

ZENG Mei-qin^{1,3}, XING Ji-quan^{1,3}, HE Qiu-mei⁴, HU Ren-zong^{1,3}, ZHU Min^{1,3}, LU Zhong-chen^{2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

3. Key Laboratory of Advanced Energy Storage Materials of Guangdong Province, Guangzhou 510640, China;

4. Guangdong Polytechnic of Water Resources and Electric Engineering, Guangzhou 510925, China)

Abstract: The mechanical alloying (MA) was used to prepare Cu-10%Sn-5%Bi alloy powders. Then the bulk alloy was obtained by a combination of cold pressing and conventional powder sintering. The microstructure evolutions of Cu-10%Sn-5%Bi alloy during ball milling and sintering were investigated by XRD and SEM. The results show that high-energy milling can extend solid solubility of Cu-Bi immiscible system, and the metastable Cu_6Sn_5 phase successively happens to formation and decomposition with milling time. Meanwhile, the decomposition Sn is dissolved into Cu matrix. After milling with 450 r/min for 40 h, both Sn and Bi are completely dissolved into Cu matrix and a supersaturated solid solution of Cu(Sn, Bi) is formed. During sintering, Bi precipitates from Cu(Sn, Bi) supersaturated solid solution, are fine and dispersed homogeneously in Cu(Sn) matrix. The Cu-Sn-Bi alloy twice sintered at 700 °C exhibits an excellent microstructure and mechanical properties.

Key words: mechanical alloying; powder sintering; Cu-Sn-Bi alloy; supersaturated solid solution

Received date: 2016-07-05; Accepted date: 2016-12-29

Corresponding author: LU Zhong-chen; Tel: +86-20-87112762; E-mail: mezclu@scut.edu.cn

(编辑 王 超)

Foundation item: Project(51501065) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2014A030310395) supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China; Project(2014ZB0020) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China