

C89320 无铅铋青铜的组织及力学性能

董秀文, 李岩

(辽宁出入境检验检疫局, 大连 116001)

摘要: 采用 OPM、SEM 及 EDS 等检测手段研究 C89320 无铅铋青铜宏观、微观组织特征及力学性能。结果表明: 该合金以连铸方式生产, 显微组织由 α 相、富磷 α 相、粒状金属铋和 Cu_3P 组成。粒状金属铋和 Cu_3P 只在富磷 α 相内生成, 其分布、形态、数量和大小与富磷 α 相成分有关。铸态下, 该合金的屈服强度为 148 MPa、抗拉强度为 300 MPa、断后伸长率为 36.5%、硬度为 70.5 HBW、抗压强度为 146 MPa、夏比冲击吸收能量为 28 J。常温冲击断口呈韧窝状, 具有良好的切削加工性能。

关键词: C89320 无铅铋青铜; Bi; Cu_3P ; 富磷 α 相; 力学性能

中图分类号: TG146.1 **文献标志码:** A

Microstructure and mechanical properties of C89320 lead-free bismuth tin bronze

DONG Xiu-wen, LI Yan

(Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of Liaoning Province, Dalian 116001, China)

Abstract: The macrostructure, microstructure and mechanical properties of C89320 lead-free bismuth tin bronze were investigated by OPM, SEM and EDS techniques. The results show that when the C89320 is fabricated by continuous casting process, the microstructure mainly contains α phase, phosphorus-rich α phase, particle-like Bi and Cu_3P phases. Bi and Cu_3P phases are associated with the phosphorus-rich α phase, whose morphology, size and number are related to the composition of the phosphorus-rich α phase. The yield strength, tensile strength, elongation, hardness, compressive strength and impact energy of the as-cast alloy are 148 MPa, 300 MPa, 36.5%, 70.5 HBW, 146 MPa, and 28 J, respectively. The impact fracture at the room temperature is typical dimple fracture pattern and the alloy has excellent cutting machinability.

Key words: C89320 lead-free bismuth tin bronze; Bi; Cu_3P ; phosphorus-rich α phase; mechanical properties

铅黄铜具有优异的切削和耐磨性能, 被广泛用于制造电子电器零件、饮水系统管件以及发动机液压系统等部件。但铅是一种有毒物质, 以游离状态存在于铜中, 容易从基体中剥落而污染环境, 危害人类健康。近年来, 随着人们环保意识的增强, 各国相继制订了严格限制含铅材料使用的标准和法令。因此, 研制新型环保的无铅易切削铜合金已成为必然趋势。目前, 国内该领域研究大多集中在无铅黄铜方面, 即在铜-锌合金基体上通过添加铋、锡、镁、锑、硅、碲和碳(石

墨)等元素来替代铅, 已取得了较为理想的效果^[1-8]。而国外除了无铅黄铜, 还在开展无铅青铜的研究, 以满足更多用途的需求。C89320 是国外最近几年研制出的无铅铋青铜, 已应用于多个领域, 并正式列入 ASTM 标准^[9], 但目前尚未见国内有相当成分的无铅青铜的研究报道。据了解, 除 C89320 外, 国外还有已实现工业应用的 C89325 无铅铋青铜, 其成分与 C89320 的相近, 但铋含量略低。

本文作者以 C89320 无铅铋青铜为研究对象, 测

基金项目: 辽宁出入境检验检疫局基金资助项目(LK34-2010)

收稿日期: 2011-12-03; 修订日期: 2012-05-20

通信作者: 董秀文, 研究员; 电话: 0411-82729937; E-mail: lndldl_cn@sina.com

定该合金基体的化学成分和各相的微区成分, 观察分析其宏观和微观显微组织特征并测定其力学性能, 以期对无铅铋青铜作更加深入的了解。

1 实验

使用美国 MAGNOLIA 金属公司生产的 $d44$ mm 和 $d50$ mm C89320 无铅铋青铜棒材, 其化学成分见表 1。其中, 铜与规定元素的总含量应不低于 99.5%(质量分数), 允许添加表 1 以外的元素。采用 ICPS-8100 电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定合金的铋含量, 其余元素采用 QSN-750 光电发射光谱仪测定。沿棒材径向和横向截取试片, 依次经机械抛光、化学抛光(磷酸 50 mL+冰醋酸 28 mL+硝酸 22 mL)、侵蚀(氯化高铁 5 g+盐酸 25 mL+乙醇 100 mL)制成金相分析样品。用 DMI5000M+IA32 光学显微镜及荷兰 Philips XL-30 扫描电镜观察显微组织和冲击断面。用美国 EDAX 超薄窗 X 射线能谱仪测定合金的微区化学成分。用 FM-700 显微硬度计测定不同组织区域的显微硬度, 试验力为 0.098 N。用 INSTRON 300LX 拉伸试验机和 JB30A 冲击试验机测定合金的拉伸、压缩和冲击性能。

2 结果与讨论

2.1 化学成分

从表 1 可知, 该合金铜含量为 89.80%~90.22%(质量分数), 锡含量为 5.13%~5.28%(质量分数), 接近规定值下限, 铅含量为 0.010%, 远低于规定值, 铋含量为 4.25%~5.13%, 在规定的中、下限之间, $d44$ mm 棒材的磷含量为 0.11%, $d50$ mm 棒材的磷含量为 0.30%, 其他元素含量均显著低于规定值, 化学成分符合 ASTM B505/B505M—10 标准规定。上述分析结果表明, C89320 合金的基体成分属于锡青铜, 但元素铋的含量较高。

2.2 宏观组织

图 1 所示为 C89320 无铅铋青铜横截面和纵截面的宏观组织(腐蚀剂: 50%硝酸水溶液)。由图 1(a)所示的横截面可见, 合金的宏观组织由表层细等轴晶区、柱状晶区和中心粗大等轴晶区 3 部分组成, 其中, 柱

表 1 C89320 无铅铋青铜化学成分规定值和测定值

Table 1 Nominal and measured contents of C89320 lead-free bismuth tin bronze (mass fraction, %)

Element	Nominal	Measured	
		$d44$ mm	$d50$ mm
Cu	87.0–91.0	90.22	89.80
Sn	5.0–7.0	5.28	5.13
Pb	≤0.09	0.010	0.010
Zn	≤1.0	0.10	0.25
Fe	≤0.20	0.004	0.004
Ni+Co	≤1.0	<0.001	<0.001
Sb	≤0.35	0.008	0.014
P	≤0.30	0.11	0.30
S	≤0.08	<0.001	0.002
Al	≤0.005	0.002	0.001
Mn	N/A	–	–
Si	≤0.005	0.003	0.002
Bi	4.0–6.0	4.25	5.13

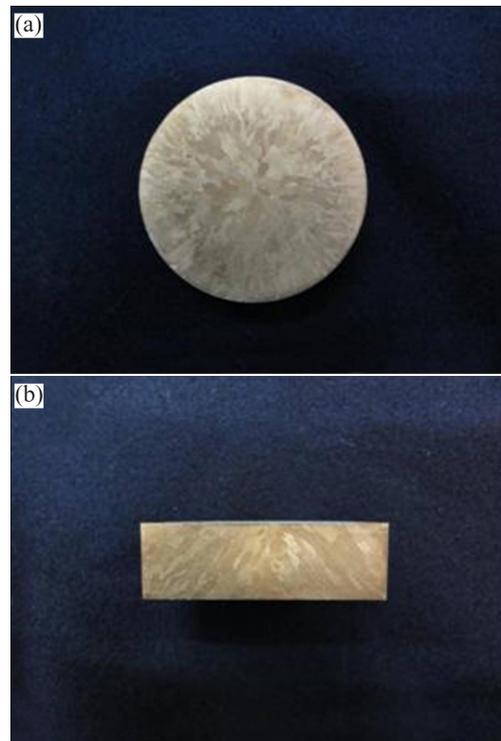


图 1 C89320 无铅铋青铜的宏观组织

Fig. 1 Macrostructures of C89320 lead-free bismuth tin bronze: (a) Transversal section; (b) Longitudinal section

状晶区所占比例较高。图 1(b)所示为合金纵截面的宏观组织。从图 1(b)可以清楚地看到, 柱状晶粒的生长方向与棒材的轴线有明显倾斜角度, 形成了斜生柱状晶, 且随着冷却速度的减小, 由表及里斜生柱状晶逐

渐趋于水平分布。斜生柱状晶的产生是由于水平冷却方向与棒材垂直运动合成而形成的,这种形态晶粒的出现表明合金结晶过程是在动态下进行的,即具有连续铸造结晶特征。

2.3 显微组织

2.3.1 OPM 观察

C89320 无铅铋青铜光学显微镜下的显微组织如图 2 所示。低倍金相组织观察显示出明显的枝晶状组织(见图 2(a)),高倍金相组织观察清楚显示出 4 种不同的组织,如图 2(b)中的 A、B、C 和 D 相。A 相区的颜色较亮,呈白色;B 相区的颜色较深,呈浅灰色;在 B 相区内还有颜色更深一些的 C、D 两相组织。C 相呈深灰色, D 相呈蓝灰色。金相观察表明: C 和 D 两相总是出现在 B 相内,并具有共晶产物特征,但在 A 相区内没有观察到 C 和 D 两相组织。

2.3.2 SEM 像

合金的 SEM 像见图 3。由图 3 可见, A 相区组织呈浅灰色、B 相区组织为深灰色, C 相组织则变为白色, D 相组织呈深灰色, C 相、D 相与 B 相区的界面清晰,共晶特征明显(见图 3(b))。在高倍 SEM 像中仍

未在 A 相区中发现 C 和 D 相的存在。

2.3.3 微区成分分析

对图 3(b)所示的 A 相区、B 相区和 C 和 D 相组织的成分进行 EDS 分析,结果见图 4 及表 2。

A 相区:含 96.53%Cu 和 3.47%Sn(质量分数),因此, A 相区应为锡溶入铜中的固溶体,即通常所说的 α 相,它是锡青铜中最基本的组成相。由于此相区的铜含量较高,不易腐蚀,在光学显微镜下呈白亮色。

B 相区:含 88.32%Cu、9.64%Sn 和 2.04%P,参考 Cu-Sn 相图, B 相区也应为 α 相。由于枝晶间锡含量逐渐增高,铜含量相对较低,故易受侵蚀而颜色变得较深,光学显微镜下呈浅灰色。此相区的磷含量远高于表 1 中合金的平均含量,为了与前面所说的 α 相区别,将其命名为富磷 α 相。

C 相:含 94.79%Bi 和 5.21%Cu,结合组织形态确定该相为单质金属铋,而 5.21%的铜可能是样品制备过程中,铋被周围的铜所污染或者是电子束激发时反射了周围的铜元素信号所致。此外,根据 Cu-Bi 二元合金相图,铋与铜的共晶温度为 278 $^{\circ}\text{C}$,共晶点成分为 99.8%Bi,固态下铋在铜中没有溶解度变化,不能固溶在铜中,在合金凝固过程中,这种低熔点共晶

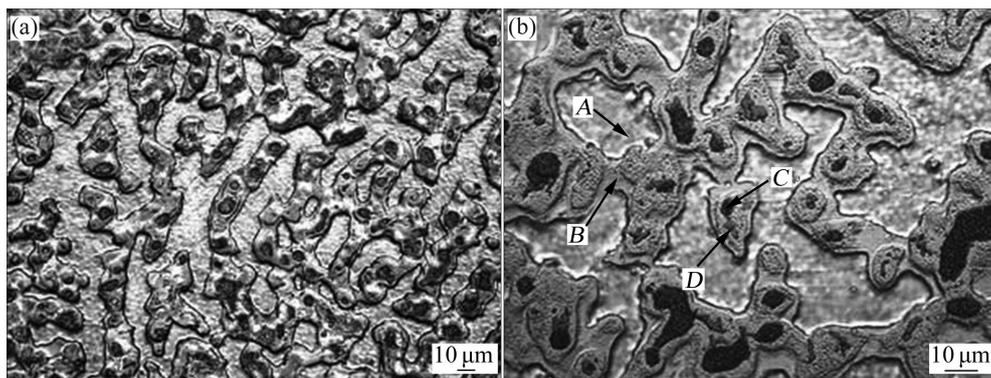


图 2 C89320 无铅铋青铜的 OPM 形貌

Fig. 2 OPM morphologies of C89320 lead-free bismuth tin bronze: (a) Low magnification; (b) High magnification

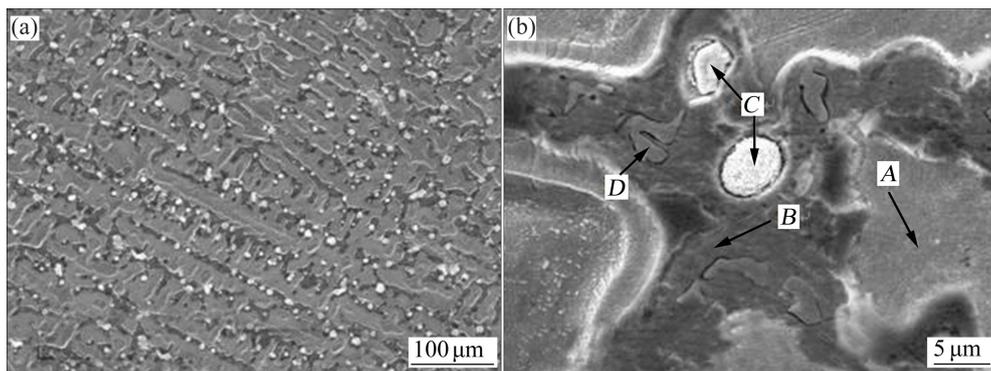


图 3 C89320 无铅铋青铜 SEM 像

Fig. 3 SEM images of C89320 lead-free bismuth tin bronze: (a) Low magnification; (b) High magnification

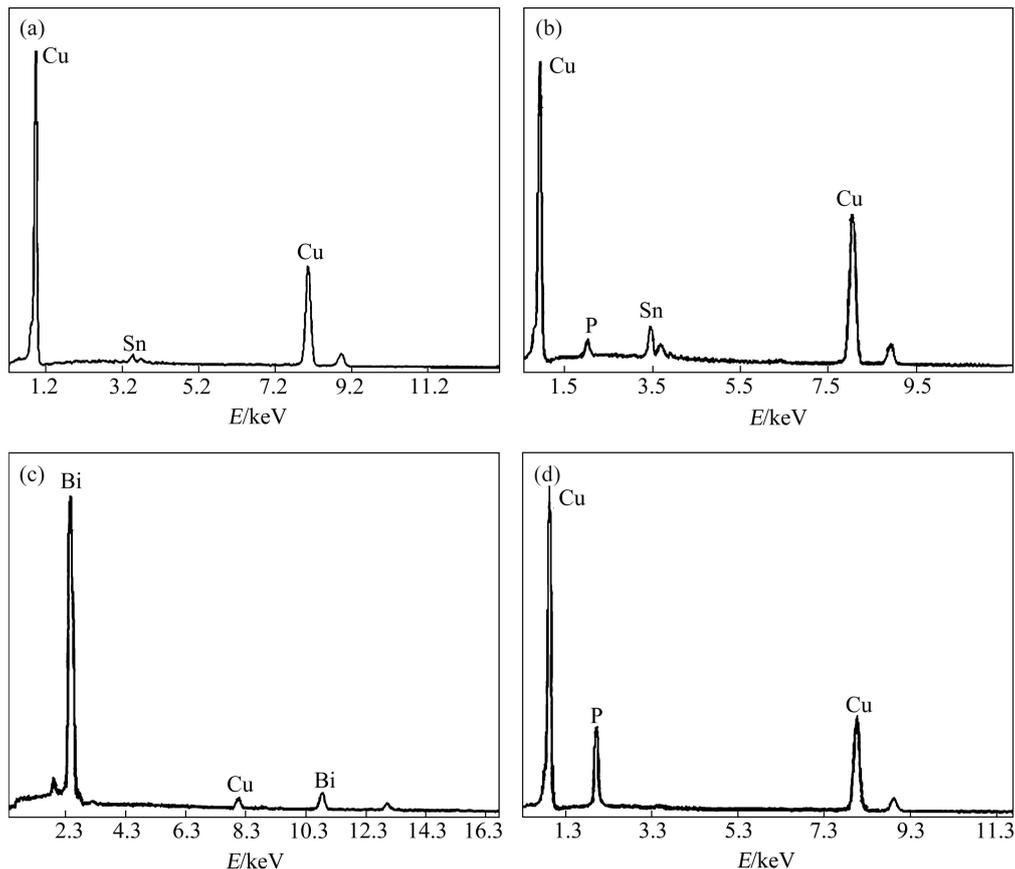


图 4 C89320 无铅铋青铜各微区 EDS 谱

Fig. 4 EDS patterns of various regions in C89320 lead-free bismuth tin bronze: (a) Region A; (b) Region B; (c) Region C; (d) Region D

表 2 C89320 无铅铋青铜各微区 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of various regions (mass fraction, %)

Phase region	Cu	Sn	P	Bi
A	96.53	3.47	—	—
B	88.32	9.64	2.04	—
C	5.21	—	—	94.79
D	85.68	—	14.32	—

体直接形成, 由此亦可以进一步证明 C 相为单质金属铋。

D 相: 含 85.68%Cu 和 14.32%P。从相图上看, Cu-Sn 合金加入磷后, α 相区会显著向铜角缩小而生成 Cu_3P , 结合光学显微镜下呈蓝灰色的形貌特征, D 相应为 Cu_3P 。

2.4 显微硬度

各相显微硬度平均值如下: α 相 130 HV、富磷 α 相 145 HV, 略高于 α 相的, 这与富磷 α 相中锡含量高

于 α 相以及磷的偏聚有关^[10-11]。传统锡青铜中经常出现 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ 的 δ 相, 光学显微镜下也呈蓝灰色, 不易与 Cu_3P 合金相区别^[12]。EDS 分析没有发现符合 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ 成分的合金相。铋的脆性较高, 在测试过程已经碎裂, 无法得出准确值, 而 Cu_3P 的尺寸过小, 没能检测其硬度。

2.5 力学性能

表 3 所列为 $d44$ mm C89320 无铅铋青铜的拉伸、硬度、压缩和冲击性能实验结果。拉伸和冲击试样取自棒材的 1/2 半径处。铸态下, 合金的屈服强度、抗拉强度、断后伸长率、硬度、抗压强度、夏比冲击吸收能量的平均值分别为 148 MPa、300 MPa、36.5%、70.5 HBW、146 MPa 和 28 J, 强度、塑性和韧性性能良好。

2.6 断口形貌

图 5 所示为合金冲击试样的断口形貌。由图 5 可以看到断口呈韧窝状, 铸造枝晶形态清晰可见(见图

表3 d44 mm C89320 无铅铋青铜力学规定值和测定值

Table 3 Nominal and measured mechanical properties of C89320 lead-free bismuth tin bronze with diameter of 44 mm

Item	Specified	Measured	Average
Yield strength/MPa	≥ 124	150, 146	148
Tensile strength/MPa	≥ 241	304, 295	300
Elongation/%	≥ 15	38.0, 35.0	36.5
Brinell hardness(HBW)	65-85	67.3, 74.1, 70.1	70.5
Compressive strength/MPa	138 ¹⁾	145, 147	146
Impact energy/J	19 ¹⁾	26, 27, 30	28

1) Typical value.

5(a)), 第二相呈颗粒或块状均匀、弥散分布, 粒径约为 $8 \mu\text{m}$ 。由图 5(b)可以看到, 许多第二相颗粒已经从切窝中脱出并碎裂, 说明它的脆性较高。EDS 分析结果表明, 第二相主要为金属铋, Cu_3P 较少。

2.7 切削性能

采用车削和铣削方法对 C89320 无铅铋青铜的切削加工性能进行的试验结果表明, 螺旋状的切屑较少, 基本上都是比较细小的切屑, 切削面的光洁度较高, 说明 C89320 无铅铋青铜的切削性能良好。

3 讨论

上述结果表明, C89320 合金是一种无铅铋青铜, 采用连铸工艺生产, 其显微组织由 α 相、富磷 α 相、粒状金属铋和 Cu_3P 组成。金属铋和 Cu_3P 以共晶方式形成, 且只在富磷 α 相内生成, 且颗粒细小、分布弥散, 铸态下, 具有很高的强度、很好的塑性和韧性, 切削加工性能良好。比较而言, 对于铋和磷含量高的合金($d50 \text{ mm}$), 其显微组织中金属铋及 Cu_3P 的数量较多、颗粒较大; 而铋和磷含量低的合金($d44 \text{ mm}$), 其显微组织中金属铋及 Cu_3P 的数量较少、颗粒较小。

金属铋和 Cu_3P 只在富磷 α 相区内生成, 说明它们的形成与 α 相中的锡和磷含量即由此决定的合金结晶过程有关。磷在铜中的最大溶解度出现在 $714 \text{ }^\circ\text{C}$ 共晶温度, 磷含量为 1.75% , 室温时其溶解度几乎为 0 , 当磷含量高于 0.3% 时, 会生成铜与 Cu_3P 组成的共晶体^[11]。显微观察和微区成分分析表明, 该合金出现了含磷很高的 α 相, 磷含量达 2.04% , 远高于化学分析的磷含量, 这说明合金结晶凝固速度很快, 磷来不及析出, 因而保留在 α 相内。路俊攀和李湘海^[13]指出, Cu-Sn 合金加入磷后, 缓冷时生成的 Cu_3P 呈放射状,

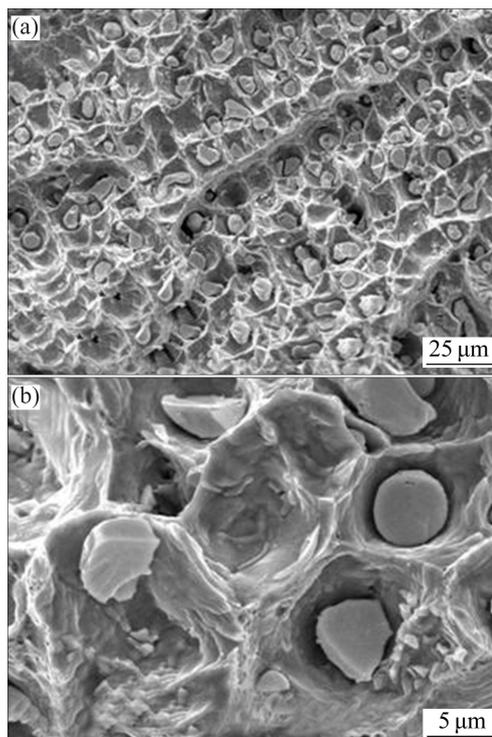


图5 C89320 无铅铋青铜冲击断口的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of impact fracture of C89320 lead-free bismuth tin bronze: (a) Low magnification; (b) High magnification

激冷时呈蓝灰色颗粒状。本实验所观察到的 Cu_3P 均呈颗粒状, 说明合金是在非平衡的快速冷却条件下凝固结晶的。

铋是一种脆而硬的无毒金属, 熔点只有 $271.4 \text{ }^\circ\text{C}$, 它不固溶于 α 相, 常以“离异共晶”呈网状分布于晶界, 铜中含十万分之几的铋就可使铜的大部分晶界形成低熔而脆的共晶薄膜, 产生冷脆和热脆, 使材料的性能降低^[11, 13-14]。本实验在晶界上未观察到网状或膜状的金属铋, 而是在富磷 α 相内观察到了细小、弥散、呈颗粒状分布的金属铋, 对此可以从热力学角度加以分析: 液态铋与先期形成的固相接触时可能出现两种情况, 即液态铋与固相接触界面上的界面张力小于固相的表面张力时, 液态铋能润湿固相, 铋在晶界上以薄膜状铺展形成; 反之, 如果设法使液态铋与固相接触界面上的界面张力大于固相的表面张力, 则液态铋不能润湿固相, 铋将以球状或点状形态分布。显然, 加入提高铋的表面张力或降低铜的表面张力的元素, 均能促进含铋铜合金在凝固时铋的球状化。WHITING 等^[15]在研究铋和锡对铜的性能影响时发现, 锡有阻碍铋向晶界偏析的作用, 尤其当锡含量高于 5% 时, 这种作用更明显。FONTAINE 和 KEAST^[16]研究发现, 在无铅铜合金中加入适量的锡, 可以抑制铋在晶界上

偏聚,从而改善铜合金的性能。黄劲松等^[2]指出,磷、铟和锡等元素的表面能明显低于铜的表面能,它们都能降低铜的表面张力,使得铋以块状或球状而不是以薄膜状存在于晶界。本实验合金中 α 相的锡含量为3.47%,而富磷 α 相的锡和磷含量则分别高达9.64%和2.04%,正是由于富磷 α 相固溶了含量如此高的锡和磷,降低了铜的表面张力,使得金属铋优先在表面张力更低的富磷 α 相内共晶形成。另外,冷却速度也是应当考虑的一个影响因素。合金采用连铸工艺成型,其冷却速度较快即过冷度较大,提高了铋的形核率和形核部位,最终,合金形成了 α 相+富磷 α 相+金属铋+Cu₃P的显微组织。它们的结晶形成由易到难的顺序为 α 相、富磷 α 相、Cu₃P和金属铋。至于金属铋和Cu₃P为何伴生出现,它们之间的相互关系以及磷在合金结晶过程中的作用机理等还有待进一步研究。

4 结论

1) C89320 无铅铋青铜的显微组织由 α 相、富磷 α 相、粒状金属铋和Cu₃P组成。金属铋和Cu₃P只在富磷 α 相内生成,其分布、形态、数量和大小与富磷 α 相有关。

2) α 相的铜含量为96.53%、锡含量为3.47%,显微硬度为130 HV;富磷 α 相的铜含量为88.32%、锡含量为9.64%,磷含量为2.04%,显微硬度为145 HV。

3) C89320 无铅铋青铜的冲击试样断口呈韧窝状,第二相金属铋分布均匀、弥散,粒径小于8 μm 。

4) 连铸状态下,C89320 无铅铋青铜具有较高的强度、较优的塑性和韧性。

5) C89320 无铅铋青铜的车屑和铣屑短小,加工表面光洁,切削性能良好。

REFERENCES

- [1] 黄劲松,彭超群,章四琪,黄伯云,马长松. 无铅易切削镁黄铜的组织与性能[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(6): 854-859.
HUANG Jin-song, PENG Chao-qun, ZHANG Si-qi, HUANG Bai-yun, MA Chang-song. Microstructure and properties of cutting lead-free brass containing magnesium [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2006, 24(6): 854-859.
- [2] 黄劲松,彭超群,章四琪,黄伯云. 无铅易切削铜合金[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(9): 1486-1493.
HUANG Jin-song, PENG Chao-qun, ZHANG Si-qi, HUANG Bai-yun. Lead free cutting copper alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(9): 1486-1493.
- [3] 舒学鹏,肖来荣,易丹青,覃静丽,张路怀,张喜民. 铋黄铜组织与性能的研究[J]. 铸造, 2008, 57(1): 59-62.
SHU Xue-peng, XIAO Lai-rong, YI Dan-qing, QIN Jing-li, ZHANG Lu-huai, ZHANG Xi-min. Microstructure and properties of stibium brass [J]. Foundry, 2008, 57(1): 59-62.
- [4] 覃静丽,肖来荣,易丹青,舒学鹏. 铋对无铅易切削黄铜性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(3): 457-459.
QIN Jing-li, XIAO Lai-rong, YI Dan-qing, SHU Xue-peng. Effect of Bi on properties of leadless easy cutting brass [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2008, 26(3): 457-459.
- [5] 肖来荣,舒学鹏,易丹青,张路怀,覃静丽,胡加瑞. 无铅易切削铋黄铜的组织与性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2009, 40(1): 117-122.
XIAO Lai-rong, SHU Xue-peng, YI Dan-qing, ZHANG Lu-huai, QIN Jing-li, HU Jia-rui. Microstructure and properties of unlead free-cutting brass containing bismuth and stibium [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2009, 40(1): 117-122.
- [6] 许传凯,胡振清,黄劲松,章四琪,周忠诚,袁志伟,杜丹,黄湘. 无铅易切削黄铜的研究进展[J]. 有色金属加工, 2009, 38(6): 11-15.
XU Chuan-kai, HU Zhen-qing, HUANG Jin-song, ZHANG Si-qi, ZHOU Zhong-cheng, YUAN Zhi-wei, DU Dan, HUANG Xiang. Development and research of free cutting unleaded brass in China [J]. Nonferrous Metals Processing, 2009, 38(6): 11-15.
- [7] 许传凯,胡振清,黄劲松,章四琪,周忠诚,袁志伟,杜丹,黄湘. 无铅易切削黄铜的研究进展(续)[J]. 有色金属加工, 2010, 39(1): 23-27.
XU Chuan-kai, HU Zhen-qing, HUANG Jin-song, ZHANG Si-qi, ZHOU Zhong-cheng, YUAN Zhi-wei, DU Dan, HUANG Xiang. Development and research of free cutting unleaded brass in China(continual) [J]. Nonferrous Metals Processing, 2010, 39(1): 23-27.
- [8] 肖来荣,覃静丽,易丹青,舒学鹏. Al, Ce 对易切削铋黄铜组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28: 321-323.
XIAO Lai-rong, QIN Jing-li, YI Dan-qing, SHU Xue-peng. Effects of Al and Ce on microstructure and properties of Bi-brass with cutting-free [J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2008, 28: 321-323.
- [9] ASTM B505/B505M-10. Standard specification for copper alloy continuous castings [S].
- [10] 崔崑. 钢铁材料及有色金属材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 1981: 422-425.
CUI Kun. Iron and steel materials and non-ferrous metal materials [M]. Beijing: China Machine Industry Press, 1981: 422-425.
- [11] 田荣璋,王祝堂. 铜合金及其加工手册[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 259-270.

- TIAN Rong-zhang, WANG Zhu-tang. Handbook of copper alloy and processing [M]. Changsha: Central South University Press, 2002: 259–270.
- [12] 李炯辉. 金属材料金相图谱[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007: 1489–1492.
- LI Jiong-hui. Photographical spectrum for metal materials [M]. Beijing: China Machine Press, 2007: 1489–1492.
- [13] 路俊攀, 李湘海. 加工铜及铜合金金相图谱[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010: 148–152.
- LU Jun-pan, LI Xiang-hai. Photographical spectrum for worked copper and copper alloys [M]. Changsha: Central South University Press, 2010: 148–152.
- [14] 上海交通大学《金相分析》编写组. 金相分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982: 526–536.
- Shanghai Jiao Tong University Edition Group of Metallographic Analysis. Metallographic analysis [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1982: 526–536.
- [15] WHITING L V, SAHOO M, NEWCOMBE P D, ZAVADIL R, PETERS D T. Detailed analysis of mechanical properties of SeBiLOYs I and II [J]. AFS Transactions, 1999, 182: 343–351.
- [16] FONTAINE A L, KEAST V J. Compositional distributions in classical and lead-free brasses [J]. Materials Characterization, 2006, 57(4/5): 424–429.

(编辑 陈卫萍)