

固溶-时效热处理对易切削变形 Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn 合金组织与性能的影响

林高用^{1,2}, 王莉¹, 张锐¹, 雷玉霞¹, 贺家健¹, 宋佳胜¹

- (1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙, 410083;
2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙, 410083)

摘要: 采用力学性能测试、扫描电镜、透射电镜和能谱分析技术、切削性能测试研究固溶-时效热处理工艺对自行研制的易切削变形 Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn 合金挤压态组织与性能的影响。结果表明: 为获得较佳的综合性能, 该合金较佳的热处理工艺为(350 °C, 30 min 水冷)+(100 °C, 12 h 空冷); 经过合理的热处理后, 合金中的 $\alpha+\eta$ 胞状和粒状组织增多, 层片状组织减少, 合金塑性提高; 热处理后该合金的抗拉强度达到 327.05 MPa, 伸长率为 20.5%。

关键词: 易切削; 变形锌合金; 固溶; 时效

中图分类号: TG146.1+3

文献标志码: A

Effect of solution and aging treatment on the microstructure and properties of free-cutting deformation Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn alloy

LIN Gao-yong^{1,2}, WANG Li¹, ZHANG Rui¹, LEI Yu-xia¹, HE Jia-jian¹, SONG Jia-sheng¹

- (1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of solution and aging treatment on the microstructure and properties of self-developed free-cutting deformation Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn alloy were investigated by mechanical tests, optical microscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscope, energy spectrum analysis and machinability tests. The results show that better heat treatment process of free-cutting deformation Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn alloy is (350 °C, 30 min) with water-cooling and (100 °C, 12 h) with air-cooling following. After a reasonable solution and aging heat treatment, the $\alpha+\eta$ cellular and granular structure of the alloy increases, the lamellar structure reduces as well, so as the plasticity of the alloy increases. And the tensile strength and elongation of the alloy are 327.05 MPa and 20.5%, respectively.

Key words: free-cutting ; deformation zinc alloy; solution; aging

我国铜资源日趋贫乏, 但锌资源却相对较丰富, 因此, 研究开发出在合适的领域替代贫乏的铜合金的变形锌合金, 受到越来越多材料工作者和产业界的重视^[1-4]。近年来, 国内学者进行了高强变形锌合金的研制及其热处理、表面处理及焊接技术等方面的研究,

并取得了一定的研究成果^[5-7]。近年来, 随着高强易切削锌合金应用领域的扩大, 对其性能要求也越来越高。在成分和各种加工工艺不变的情况下, 要获得优良的性能, 制定合适的热处理工艺是一个有效的途径。一些专家学者研究了热处理对锌合金组织和性能的影响

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2009BAE71B04)

收稿日期: 2011-06-24; 修订日期: 2012-06-29

通信作者: 林高用, 教授, 博士; 电话: 13507422779; E-mail: mater218@163.com

响, 并指出锌合金经过一定温度的退火处理后, 促进 ε 相(CuZn_4)的析出, 从而提高了合金强度和塑性^[8-12]。

在易切削黄铜替代材料研究方面, 近年来以本文作者为主的课题组开展了一系列较深入的工作^[13-14]。通过添加 Bi、Sn 等元素, 开发了一种高强度易切削 Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn 合金挤压型材, 用于制作手表链、皮带扣、卫浴间配件等。其抗拉强度为 335MPa, 伸长率为 9.7%, 已接近拟取代的 HPb59-1 铅黄铜的力学性能指标($\sigma_b=440$ MPa, $\delta=3\%$), 其切削性能也达到铅黄铜切削率的 70%~90%。本文作者通过系统的试验, 深入研究了固溶-时效热处理对自制易切削合金挤压态组织和性能的影响, 为材料的后续加工成形提供理论指导。国内除本文作者外, 目前还没有关于以锌代铜用锌合金组织、切削性能及其固溶-时效热处理的其它研究报道。

1 实验

本研究所用试验材料是自行研制的高强易切削变形 Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn 合金。将铸锭锯尾、车皮后在 3150kN 立式挤压机上进行挤压, 挤压工艺参数如下: 模具预热温度 192 °C, 挤压筒预热温度 200 °C, 铸锭加热温度 250~260 °C; 挤压比 $\lambda=11.9$ ($d50$ mm 铸锭 $\rightarrow d14.5$ mm 挤制棒材)。根据 Zn-Al 合金相图及锌合金相关文献资料^[1,4,7], 对该合金进行固溶-时效热处理试验。第一步研究合金高温工艺, 使合金中的非平衡 β 相发生共析反应。首先研究保温时间均为 30 min 时, 加热温度分别为 300、325、350 和 375 °C 时合金硬度的变化, 根据硬度测试结果再研究当温度一定时, 保温时间分别为 15、30、45 和 60 min 时合金硬度的变化, 从而确定锌合金较佳固溶工艺。第二步研究合金低温时效工艺, 使合金中的过饱和固溶体发生充分的脱溶分解。固溶后的合金首先在 100 °C 进行时效处理, 保温时间分别为 10 min、30 min、1 h、3 h、5 h、8 h、12 h 和 24 h, 通过合金硬度测试结果和组织观察, 确定合金较佳的时效时间, 然后研究在时间一定时, 不同时效温度对合金硬度的影响, 从而确定合金较佳的时效工艺。

在电子布氏硬度计上测定合金不同状态的布氏硬度, 试验载荷 2450 N, 钢球直径 5 mm, 载荷保持时间 30 s; 将合金挤压态、热处理态按 GB/T 228-2002 制成拉伸试样, 在 CSS-44100 型电子万能试验机上进行室温拉伸试验, 拉伸速度为 2 mm/min; 采用 POLYVAR-MET 型金相显微镜观察合金金相组织; 利

用 Sirion200 场发射扫描电子显微镜和 Tecnai G² 20 透射电镜观察合金微观组织; 在 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪上进行合金不同状态的物相分析; 固定进刀量及加工速度, 在 CD6140A 机床上对合金进行车削加工, 比较合金挤压态、热处理态及 HPb59-1 铅黄铜试样在普通钻床上的切削性能, 钻削过程中不加切削液, 也不加冷却液, 观察切屑的形貌特点, 及切削过程中材料的发热、硬度、粘钻头和扭断钻头等情况, 以定性评价该锌合金在不同状态下的切削性能。根据客户生产要求, 不加切削液条件下较易断屑且不粘刀即可满足要求。

2 结果与讨论

2.1 硬度测试结果与分析

表 1 所示为试验合金挤压态固溶热处理后硬度随固溶温度和固溶时间的变化。从表 1 可以看出, 当固溶时间为 30 min 时, 随着固溶温度的升高, 合金的硬度先增大后减小, 固溶温度为 350 °C 时, 合金硬度出现峰值。而当固溶温度为 350 °C 时, 合金硬度随固溶时间的延长也呈现先升高再降低的趋势。经(350 °C, 30 min)固溶处理后合金硬度值最高, 达到 132.3HB, 与合金挤压态相比, 硬度提高了 44%。因此, 通过硬度测试结果, 初步认为易切削变形易切削 Zn-Al 合金采用(350 °C, 30 min)的固溶处理工艺较为适宜。

试验合金挤压态经(350 °C, 30 min)固溶处理后再进行时效热处理, 合金硬度随时效温度和时效时间的

表 1 易切削 Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn 合金硬度随固溶温度和固溶时间的变化

Table 1 Hardness tests results of free-cutting deformation Zn-Al alloys according to temperature and holding time of solid solution treatment

Solid solution temperature/°C	Solution time / min	HB
As-extruded	—	91.8
300	30	110.3
325	30	117.0
350	15	114.7
350	30	132.3
350	45	127.6
350	60	124.7
375	30	125.7

变化情况如表 2 所示。从表 2 可以看出,合金在 100 °C 进行时效热处理,保温 10 min 时,合金硬度出现峰值,达到 132.9 HB,比合金固溶态硬度增加了 3.5%;之后随着时效时间的增加,合金硬度呈下降趋势,且一开始急剧下降,时效时间为 8 h 后趋于缓慢;当时效时间为 12 h 时,合金硬度为 102.2 HB,比挤压态硬度增加了 11.3%。当时效时间均为 12 h 时,分别在 70、100 和 140 °C 对合金进行低温、中温和高温时效,随着时效温度的增加,合金硬度降低;经(100 °C, 12 h)中温时效的合金硬度,比经(70 °C, 12 h)低温时效的合金硬度低 1.7%,比经(140 °C, 12 h)高温时效的合金硬度高 4.7%。所以,易切削变形易切削 Zn-Al 合金时效热处理的时间以 8~12 h 较适宜。

表 2 易切削 Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn 合金硬度随时效时间和时效温度的变化

Table 2 Hardness tests results of free-cutting Zn-Al alloys according to temperature and holding time of aging treatment

Aging temperature/°C	Aging time	HB
As-extruded	—	91.8
Solution	—	132.3
70	12 h	104.0
100	10 min	136.9
100	30 min	128.6
100	1 h	121.8
100	3 h	110.8
100	5 h	108.9
100	8 h	105.2
100	12 h	102.2
100	24 h	95.9
140	12 h	97.6

2.2 X 射线衍射分析

试验合金挤压态经固溶-时效热处理后的 XRD 谱如图 1 所示,衍射角 2θ 选择 $35^\circ\sim 47^\circ$,扫描速度 $1^\circ/\text{min}$,不考虑低熔点的 Bi 和 SnBi 相,仅研究合金在固溶-时效热处理过程中的相变。从图 1(a)可以看出,试验合金挤压态主要包括 η 相(以锌为基的固溶体, HCP 结构)、 α 相(以铝为基的固溶体, FCC 结构)。从图 1(b)中不难发现,经固溶处理后,合金中的 α 相减少,结合 Zn-Al 二元相图可知,合金固溶态主要包括 η 相、 β 相(以 Al 为基的固溶体或以 ZnAl 为基的有序固溶体, FCC 结构)。由于 β 相为亚稳定的过饱和固溶体,时效后将析出富铝 α 相和富锌 η 相的层片状、胞状或粒状组织。 β 相分解速度很快,从图 1(c)可以

看出,试验合金经(100 °C, 10 min)时效, β 相的分解已基本完成。而合金经过(100 °C, 30 min)时效或更长时间的时效, XRD 谱中还可以分析出含有少量的 ε 相 (CuZn_4)(见图 1(d)),而挤压态和固溶态由于 Cu 固溶到基体中,没有析出或仅极少的析出 ε 相。本研究试制的易切削变形易切削 Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn 合金由于 Cu 含量较少,不超过 2%,因此, ε 相含量很少,经过 100 °C 长时间时效,也不会发生使合金体积膨胀的 $\alpha+\varepsilon\rightarrow T'+\eta$ 四相反应,而根据参考文献[4,11-12]可知,四相反应在 Cu 含量较高的 ZA27、ZnAl₇Cu₃ 时效过程中可以明显观察到。

2.3 显微组织分析

对试验合金挤压态进行显微组织分析,包括扫描电镜观察、透射电镜观察及微区成分分析,结果如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,合金挤压态组织均匀且非常细小,主要包括富锌 η 相、 $\alpha+\eta$ 层片状、胞状及粒状组织、非平衡 β 相、弥散分布的低熔点 Bi 相及 SnBi 相;低熔点 Bi 相及 SnBi 相以白色点状弥散分布在基体中,在合金机加工时起断屑作用,从而改善锌合金切削性能。从图 2(b)可以明显观察到试验合金挤压态微观组织中的 $\alpha+\eta$ 层片状组织;参考图 2(b)中的微区 A、B 和 C 进行成分分析可知,微区 A 为 η 相,微区 B 为 α 相,微区 C 为非平衡的过饱和 β 相;从图 (c)~(e)可以观察到试验合金挤压态微观组织中的 $\alpha+\eta$ 胞状、粒状组织以及合金加工过程中形成的位错缠结现象。

合金经固溶后得到热力学上不稳定的或亚稳定的过饱和固溶体,由于是不稳定或亚稳定的,存在自发分解的趋势,因此,固溶后需要对合金再进行时效热处理。过饱和 β 固溶体的分解在 Zn-Al 合金相变研究中占有很重要的地位^[4]。已有的研究认为,随着 Zn 含量的提高,过饱和 β 固溶体的分解速度增大;过饱和 β 固溶体时效过程中的分解较为复杂,在平衡沉淀相出现之前会出现一种或多种亚稳定的组织。过饱和 β 固溶体时效沉淀的一般序列有如下几种: $\beta\rightarrow\text{GP 区}\rightarrow\text{R}$

相 $\rightarrow a_m\rightarrow\eta$; $\beta\begin{matrix} \text{Spinodal} \\ \text{Decompose} \end{matrix}\rightarrow a_1+a_2\rightarrow a+R\rightarrow a+\eta$ 。Zn-Al

合金过饱和 β 固溶体时效沉淀包括连续沉淀和不连续沉淀,其中不连续沉淀可分为 3 种不同类型的反应:

1) 传统的胞状反应; 2) 自催化的胞状反应; 3) β 相的粒状沉淀。通过胞状反应, β 固溶体分解为富铝的 α 相和富锌 η 相相间排列的层片状组织;在较低的温度下,不连续沉淀反应可得到与胞状反应截然不同的粒状沉淀组织;传统的胞状沉淀可以与连续的 Spinodal

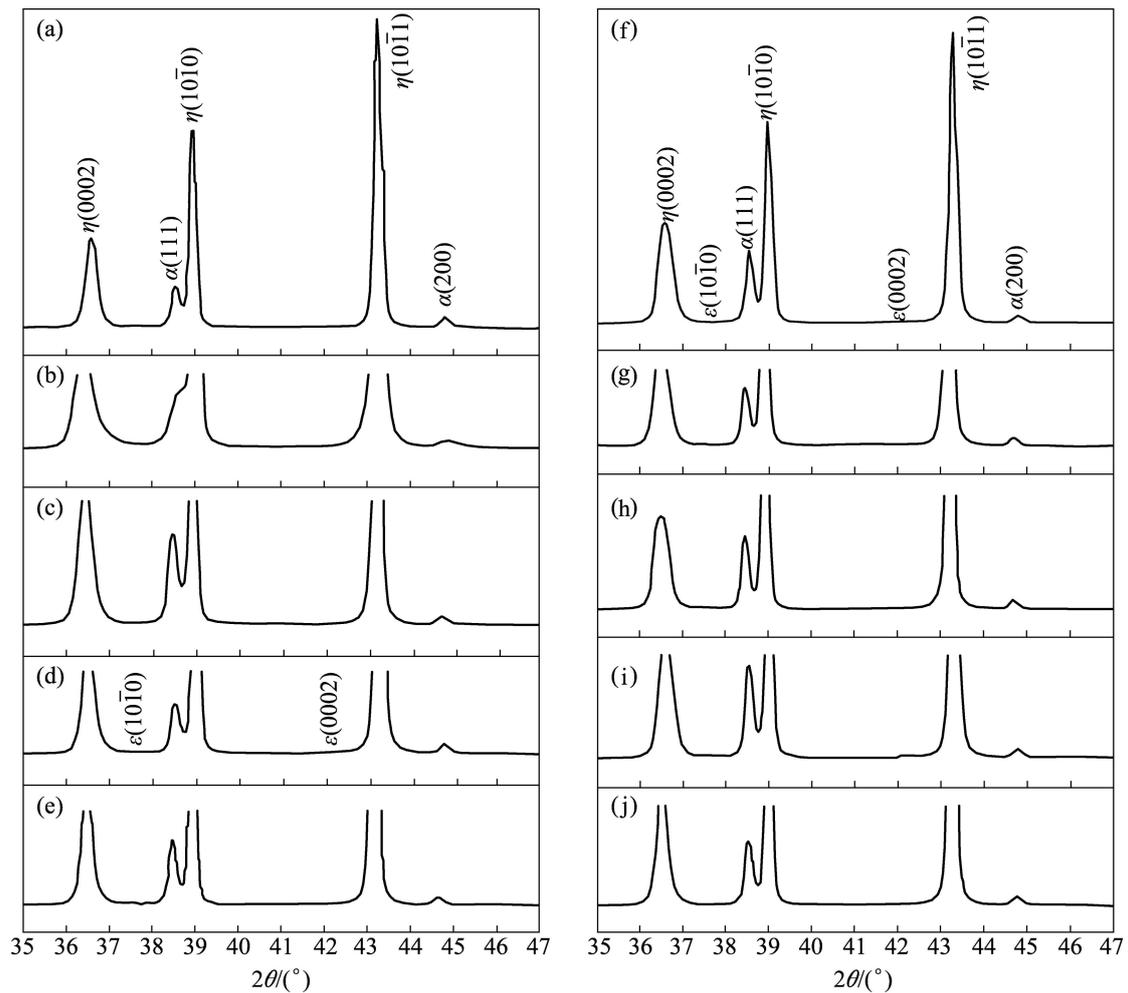


图 1 易切削 Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn 合金固溶-时效后的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of free-cutting Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn alloy after solution and aging treatment: (a) As-extruded; (b) Solid solution (350 °C, 30min); (c) Solution and aging (350 °C, 30min)+(100 °C, 10min); (d) Solution and aging (350 °C, 30 min)+(100 °C, 15 min); (e) Solution and aging (350 °C, 30min)+(100 °C, 30 min); (f) Solution and aging (350 °C, 30 min)+(100 °C, 1 h); (g) Solution and aging (350 °C, 30 min)+(100 °C, 3 h); (h) Solution and aging (350 °C, 30 min)+(100 °C, 5 h); (i) Solution and aging (350 °C, 30 min)+(100 °C, 8 h); (j) Solution and aging (350 °C, 30 min)+(100 °C, 12 h)

分解同时进行; 粒状沉淀也可在 Spinodal 基体上发生^[1,15]。

对经过(350 °C, 30 min)固溶处理后, 再经过(100 °C, 12 h)人工时效的试验合金进行微观组织观察, 结果如图 3 所示。合金(100 °C, 12 h)时效态组织主要为富锌 η 相、 $\alpha+\eta$ 层片状、胞状及粒状组织、少量的 ϵ 相(CuZn₄)混合物; 且 $\alpha+\eta$ 胞状和粒状组织较挤压态明显增多, 层片状组织减少, 合金组织趋于稳定。对图 3(a)中的微区 A、B 和 C 进行成分分析可知, 微区 A 为 η 相, 微区 B 为 α 相, 微区 C 为 ϵ 相(CuZn₄); 由于自制易切削 Zn-Al 合金中 Cu 含量少, Cu 可以部分固溶到基体中, 因此, 挤压态中很难观察到 ϵ 相, 而时效过程中, ϵ 相析出而容易被观察到, 这也与前面 X

射线衍射分析结果相一致。

2.4 室温力学性能

自行研制的易切削性能优异的 Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn 合金挤压态和经(350 °C, 12 h)固溶+(100 °C, 12 h)时效态的室温力学性能如表 3 所列。从表 3 可以看出, 热处理后合金强度稍有下降, 但塑性明显提高。合金挤压态抗拉强度为 334.39 MPa, 热处理态抗拉强度为 327.05 MPa, 后者比前者低 2.2%; 而挤压态伸长率为 9.5%, 热处理态伸长率为 20.5%, 后者比前者挤高 115.8%。这是由于合金挤压态组织主要为 $\alpha+\eta$ 层片状组织, 而经过固溶-时效热处理后合金为 $\alpha+\eta$ 层片状和胞状、粒状组织混合物, 根据文献资料[1,15],

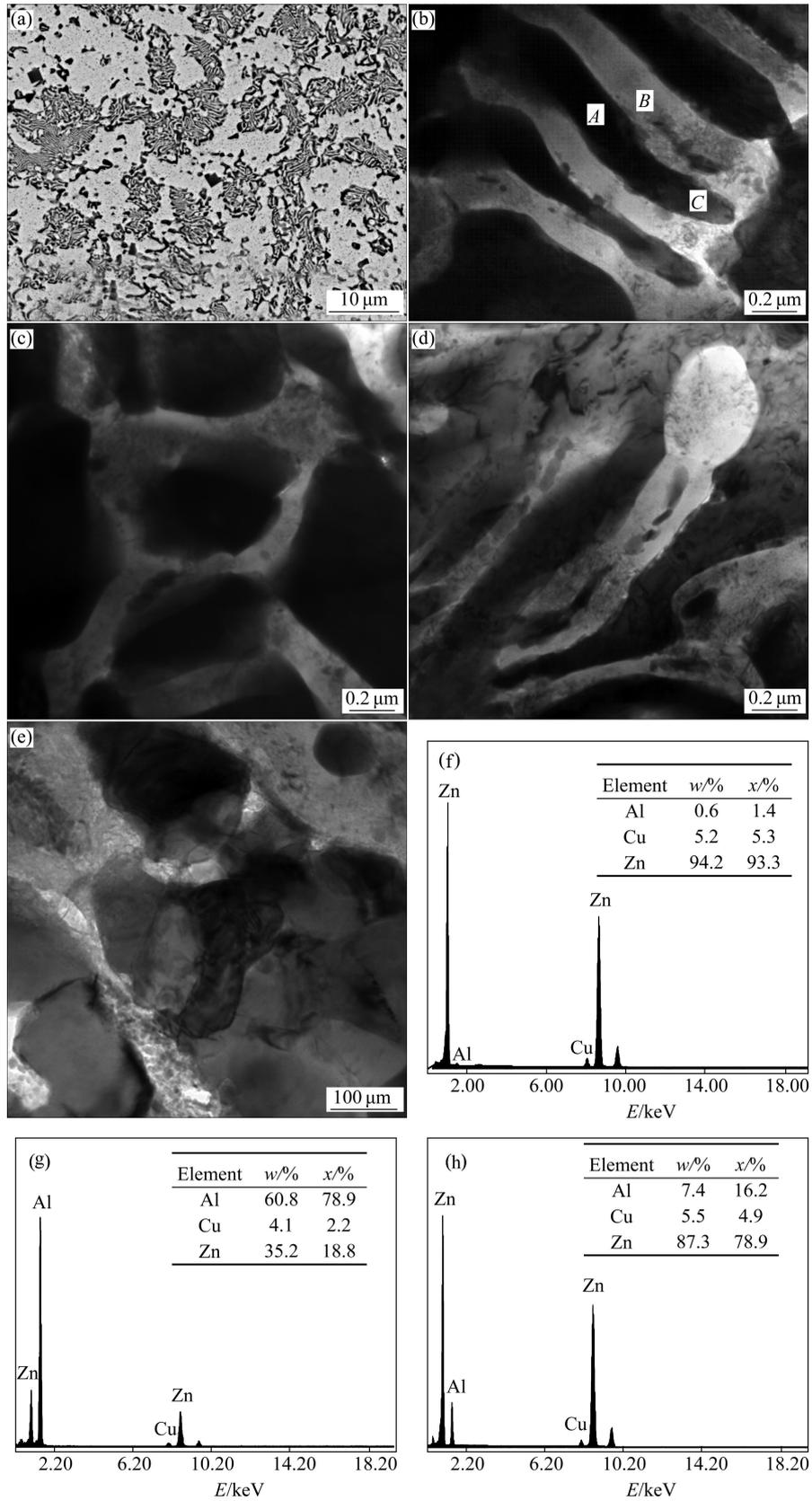


图2 Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn合金挤压态显微组织分析

Fig. 2 Microstructures of as-extruded Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn alloys: (a) SEM image; (b)–(e) TEM images; (f) EDS pattern of point A; (g) EDS pattern of point B; (h) EDS pattern of point C

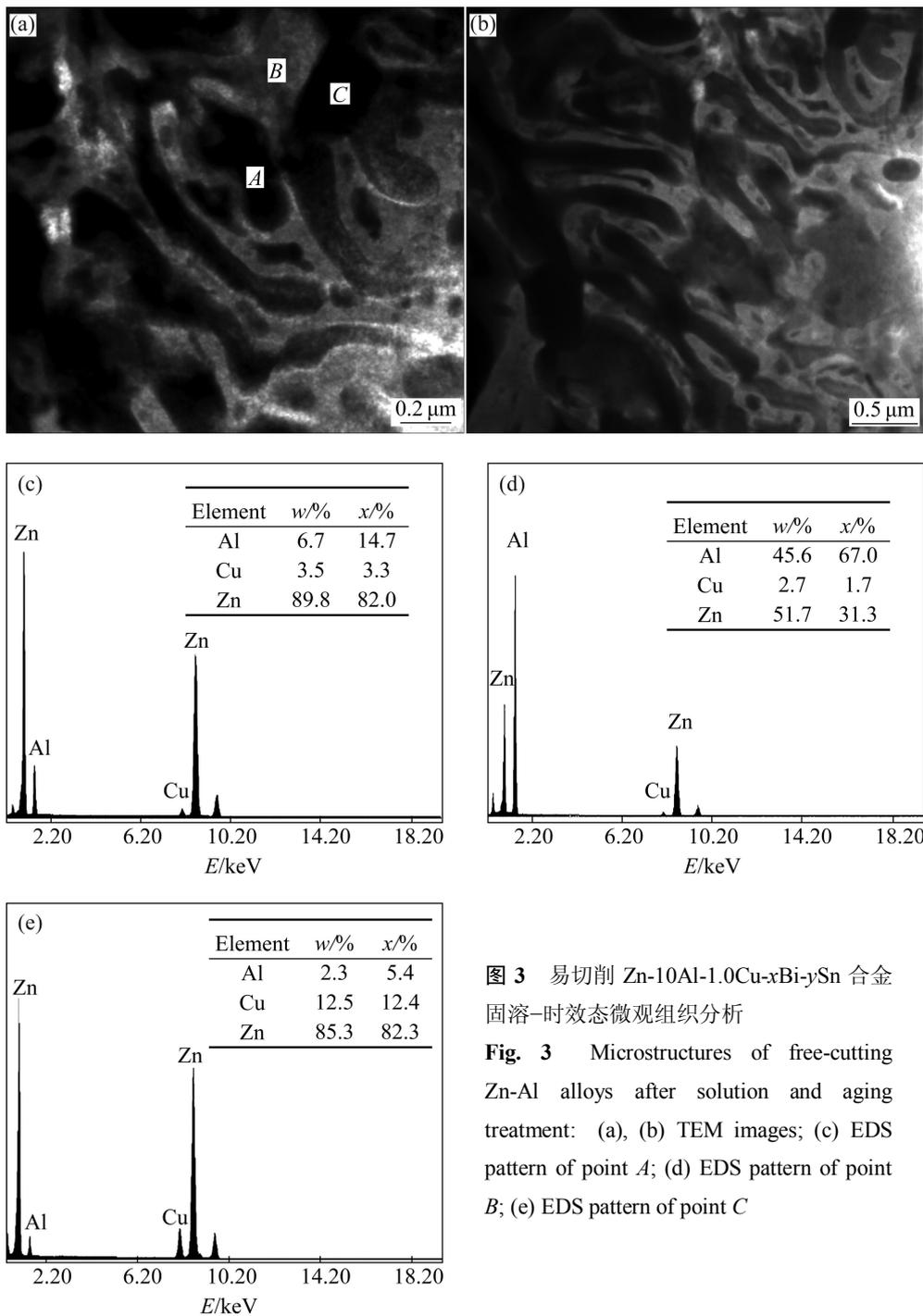


图 3 易切削 Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn 合金固溶-时效态微观组织分析

Fig. 3 Microstructures of free-cutting Zn-Al alloys after solution and aging treatment: (a), (b) TEM images; (c) EDS pattern of point A; (d) EDS pattern of point B; (e) EDS pattern of point C

表 3 易切削 Zn-Al 合金力学性能

Table 3 Mechanical properties of free-cutting Zn-Al alloy

Sample condition	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	δ /%
As-extruded	315.36	334.39	9.72
(100 °C, 12 h) aging	312.61	327.05	20.5

Zn-Al 合金层片状组织具有较高的强度, 塑性较差。这表明热处理可能在保持试验合金抗拉强度基本不变的同时, 显著提高试验合金的塑性, 从而提高试验合

金的综合性能。

2.5 切削性能

试验合金挤压态和(350 °C, 12 h)固溶+(100 °C, 12 h)时效态的车屑形貌如图 4 所示。从图 4 可以看出, 同挤压态一样, 固溶-时效热处理后的易切削 Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn 合金切削性能仍然非常好, 表现为车削加工过程中易断屑、不沾刀, 车屑细小呈直条状。固溶-时效热处理不会降低试验合金的切削性能。

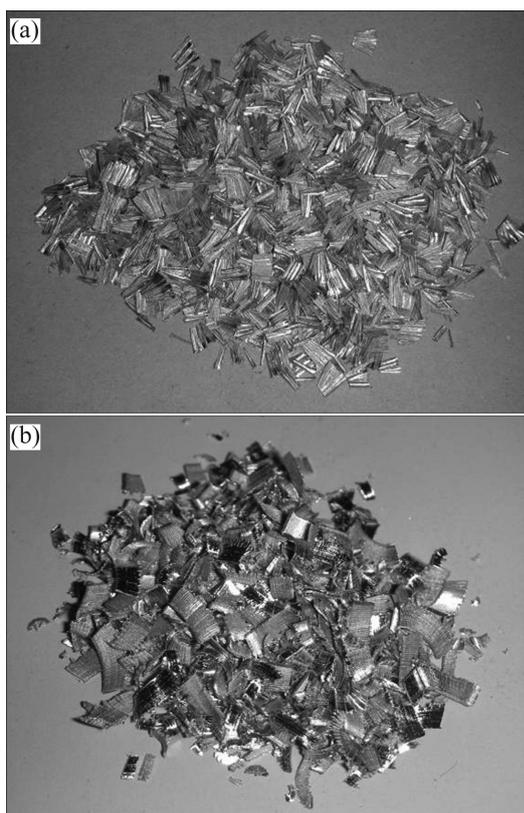


图4 易切削 Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn 合金车屑形貌
Fig. 4 Photos of cuttings of free-cutting Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn alloys: (a) As-extruded; (b) Solution and aging treatment

3 结论

1) 高强易切削 Zn-10Al-1.0Cu-xBi-ySn 合金较佳的固溶-时效热处理工艺为(350 °C, 30 min 水冷)+(100 °C, 12 h 空冷)。

2) 经过合理的固溶-时效热处理后, 合金中的 $\alpha+\eta$ 胞状和粒状组织增多, 层片状组织减少, 并有少量的 ϵ 相(CuZn_4)析出。

3) 热处理后合金伸长率为 20.5%, 较挤压态伸长率提高了 115.8%, 抗拉强度达到 327.05 MPa, 仍具有良好的切削性能, 表现出较好的综合性能。

REFERENCES

[1] 孙连超, 田荣璋. 锌及锌合金物理冶金学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994: 11-20.
SUN Lian-chao, TIAN Rong-zhang. Physical metallurgy of zinc and Zn-alloy[M]. Changsha: Central South University of

Technology Press, 1994: 11-20.

- [2] 包小波, 黄其兴. 世界锌技术经济[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996: 143-248.
BAO Xiao-bo, HUANG Qi-xing. Zinc technical economics in the world[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996: 143-248.
- [3] HOUGHTON M E, MURRAY M T. An introduction to zinc alloys[J]. Metals Forum, 1983, 6(4): 211-225
- [4] 蔡强. 锌合金[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987: 102-170.
CAI Qiang. Zinc alloy[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987: 102-170.
- [5] YANG C F, PAN J H, LEE T H. Work-softening and anneal-hardening behaviors in fine-grained Zn-Al alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 468(1/2): 230-236.
- [6] ZHU Y H, LEE W B, TO S. Ageing characteristics of cast Zn-Al based alloy (ZnAl7Cu3)[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38 (9): 1945-1952.
- [7] 司家勇. 高铝锌基合金相图, 相变与性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2005: 43-51.
SI Jia-yong, Study on Phase Transformation and thermophysical properties of high aluminum Zn-based alloys[D]. Nanning: Guangxi Industry University, 2005: 43-51.
- [8] 刘洪军, 曹驰, 钱旺盛, 郝远. 热处理对 Zn-11% Al-8% Cu-Mg 合金组织性能的影响[J]. 铸造技术, 2010, 1(31): 72-76.
LIU Hong-jun, CAO Chi, QIAN Wang-sheng, HAO Yuan. Effect of heat treatment on the microstructure and properties of Zn-11%Al-8%Cu-Mg Alloy[J]. Foundry Technology, 2010, 1(31): 72-76.
- [9] 沈言锦. 热处理工艺对 ZA40 高铝锌基合金性能的影响[C]//2008 年全国模具失效分析与改性技术研讨会论文集. [S.l.]. [s.n.], 2008.
HEN Yan-jin. Effect of heat treatment of Zn-Al alloy ZA40 on property[C]//National Mold Failure Analysis and Modified Technical Deliberation Conference Collection. [S.l.]. [s.n.], 2008.
- [10] 肖弦, 林章辉. 热处理对锌合金组织和力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2008, 37(6): 44-49.
XIAO Xian, LIN Zhang-hui. Effects of heat treatment on microstructure and properties of zinc alloy[J]. Hot Working Technology, 2008, 37(6): 44-49.
- [11] 孙文声, 张锦麟, 董乐军. 变形 Zn-16Al 合金退火硬化行为研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2010, 33(6): 51-54.
SUN Wen-sheng, ZHANG Jin-lin, DONG Le-jun. Anneal-hardening behavior of as-deformed Zn-16Al alloy[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2010, 33(6): 51-54.

- [12] 琚宏昌. 4×60 M 回转窑托轮轴瓦应用锌合金替代铜合金的可行性研究[J]. 安阳大学学报, 2003(3): 10-14.
JU Hong-chang. The studies of Zn-alloy replacing Cu-alloy as supporting wheel axle bush material of 4×60 M rotating kiln[J]. Journal of Anyang University, 2003(3): 10-14.
- [13] 林高用, 郑小燕, 曾菊花, 孙利平. 锌基合金挤压型材的组织与性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(2): 246-250.
LIN Gao-yong, ZHENG Xiao-yan, ZENG Ju-hua, SUN Li-ping. Microstructure and properties of extruded profiles of zinc-based alloys[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2008, 39(2): 246-250.
- [14] 林高用, 曾菊花, 郑小燕, 杨伟, 邹艳明. Zn-Cu-Mg-Al-RE 锌合金的显微组织与切削性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2010, 41(4): 1297-1302.
LIN Gao-yong, ZENG Ju-hua, ZHENG Xiao-yan, YANG Wei, ZOU Yan-ming, ZHANG Zhen-feng, ZHOU Jia. Microstructure and machinability of Zn-Cu-Mg-Al-RE zinc alloy[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2010, 41(4): 1297-1302.
- [15] ZHU Y H, TO S, LIU X M, LEE W B. Microstructural changes inside the lamellar structures of alloy ZA27[J]. Materials Characterization, 2006, 57(4/5): 326-332.

(编辑 何学锋)