



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112575219 B

(45) 授权公告日 2021.10.22

(21) 申请号 202011322574.2

C22C 32/00 (2006.01)

(22) 申请日 2020.11.23

C22C 1/03 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C22C 1/10 (2006.01)

申请公布号 CN 112575219 A

C22F 1/08 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.03.30

审查员 蔡灿

(73) 专利权人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街79号

(72) 发明人 李航 郭瑞鹏 杨帆 张研研
接金川

(74) 专利代理机构 太原高欣科创专利代理事务所(普通合伙) 14109

代理人 冷锦超 邓东东

(51) Int. Cl.

C22C 9/04 (2006.01)

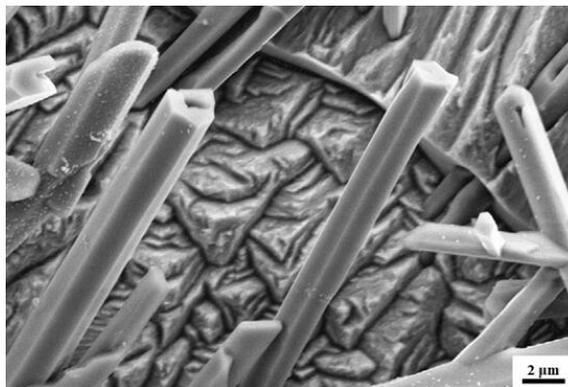
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54) 发明名称

一种添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜的制备方法

(57) 摘要

本发明属于铜合金材料技术领域;具体为添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜及其制备方法;包括一定重量配比的如下各组分:Cu、Al、Fe、Si、Ni、Pb、Ce,余量为Zn;制备方法包括熔炼黄铜、向熔体中加入Cu-10Ce中间合金;浇注得到原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜;随后进行多道次热轧制;得到一种软的BCC结构Cu-Zn固溶体中弥散分布着D 8_8 结构 Fe_5Si_3 硬相的微观组织,具有良好的力学和耐磨性能;结果显示添加稀土Ce的 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜具有细晶组织和细小且弥散分布的六棱柱形貌的硬相颗粒;本发明的颗粒增强黄铜具有高的屈服强度、抗拉强度以及优良的耐磨性。



1. 添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜的制备方法,其特征在于,所述黄铜包括以下重量百分比的原料:Ce 0.04-0.10%,Cu 60.0~63.0%,Al 2.5~3.5%,Ni 0.1~0.2%,Pb 0.1~0.3%,余量为Zn;黄铜中 Fe_5Si_3 颗粒质量占总质量的5.0~8.0%;黄铜平均晶粒尺寸为25~40 μm ,弥散分布在基体上的 Fe_5Si_3 增强相直径2.5~6.0 μm ;

制备方法包括以下步骤:

1) 将纯铜熔化并升温至1200-1300 $^{\circ}\text{C}$,依次按顺序加入Ni、Pb、Al、Cu-Fe和Cu-Si中间合金,每加一种后保持5~15min;

2) 将上步骤的熔体降温至1100-1150 $^{\circ}\text{C}$,然后加入纯锌,待纯锌熔化并且熔体喷火后,将温度降至1000-1050 $^{\circ}\text{C}$,加入Cu-Ce中间合金,搅拌随后保温5~10min,然后倒入模具获得试样;

3) 将试样退火后进行轧制。

2. 根据权利要求1所述的添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜的制备方法,其特征在于,所述轧制的方法为每道次压下量为试样高度的15~20%,轧制总道次为5~6次,总压下量为试样高度的90%~95%。

3. 根据权利要求2所述的添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜的制备方法,其特征在于,每轧完一道次,将试样回炉在700 $^{\circ}\text{C}$ 保温15~20分钟后进行下一道次的轧制。

4. 根据权利要求2所述的添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜的制备方法,其特征在于,铸锭在经过多道次热轧后采用通风冷却,冷却速度为50~150 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

5. 根据权利要求1所述的添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜的制备方法,其特征在于,步骤1中纯铜熔化是在石墨坩埚中通过中频感应炉对纯铜进行熔炼,熔炼过程中采用石墨鳞片覆盖液面,同时用Ar气体进行保护。

6. 根据权利要求1所述的添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜的制备方法,其特征在于,步骤3所述的退火是进行均匀化退火,温度为700 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为2h。

7. 根据权利要求1所述的添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜的制备方法,其特征在于,将原料:纯Cu、Zn、Al、Ni、Pb以及Cu-Fe、Cu-Si 和Cu-Ce中间合金进行表面清洗除杂。

8. 根据权利要求7所述的添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜的制备方法,其特征在于,将清洗后的原料在100~180 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干1-3h。

一种添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及铜合金材料技术领域,具体为一种添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜的制备方法。

背景技术

[0002] 复杂黄铜是在二元Cu-Zn合金基础上加入少量Al、Mn、Si、Fe、Ni等元素,构成的多元合金体系。添加元素强化黄铜的方式主要包括固溶强化、细晶强化或者第二相颗粒强化,使黄铜材料获得优异的特性如高强度、高耐蚀、高耐磨等。因为拥有低的成本和优良的综合性能,复杂黄铜被广泛应用于航空航海、交通运输、机械加工等领域。

[0003] 颗粒增强黄铜能够同时提高黄铜材料的力学和耐磨性能,可适应高负荷、高冲击、低润滑等比较恶劣的工作环境。与外加颗粒的制备方法相比,利用原位反应生成的颗粒增强相稳定性高,并且与基体的界面相容性好。金属硅化物具有高的熔点、高的弹性模量,良好的抗氧化性能等,可作为增强相使材料获得高的强度和良好的耐磨性,因而国内外对硅化物增强铜合金或者黄铜进行了许多研究。 Fe_5Si_3 是典型的 $\text{D}8_8$ 型过渡族金属硅化物,在具有硅化物优异特性的基础上因为其特殊的结构尤其表现出高的硬度和低的摩擦系数,而且其吉布斯形成自由能较低,可以在Cu基体中原位反应生成,因此设计出一种原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜对于显著提高黄铜材料的力学和耐磨性能具有重要的意义。

[0004] 然而, $\text{D}8_8$ 型结构的硅化物具有很强的小平面的生长倾向和生长各向异性,所以通过直接铸造法得到的原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜中增强相颗粒倾向于生长为直径粗大的形貌,从而显著降低黄铜的断裂韧性,严重降低材料的力学和耐磨性能。

发明内容

[0005] 本发明克服了现有技术的不足,提出一种添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜的制备方法,目的在于得到BCC结构Cu-Zn固溶体中分布着 $\text{D}8_8$ 结构 Fe_5Si_3 硬相的复杂黄铜微观组织,并且通过添加稀土Ce使该黄铜具有细晶组织和细小且弥散分布的 Fe_5Si_3 颗粒,得到拥有优良耐磨性和优异力学性能的颗粒增强黄铜材料。

[0006] 为了达到上述目的,本发明是通过如下技术方案实现的。

[0007] 添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜,包括以下重量百分比的原料:Ce0.04-0.10%,Cu60.0~63.0%,Al2.5~3.5%,Ni0.1~0.2%,Pb0.1~0.3%,余量为Zn;黄铜中 Fe_5Si_3 颗粒质量占总质量的5.0~8.0%。

[0008] 优选的,黄铜平均晶粒尺寸为25~40 μm ,弥散分布在基体上的 Fe_5Si_3 增强相直径2.5~6.0 μm 。

[0009] 添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 1) 将纯铜熔化并升温至1200-1300 $^{\circ}\text{C}$,依次按顺序加入Ni、Pb、Al、Cu-Fe和Cu-Si中间合金,每加一种后保持5~15min。

[0011] 2) 将上步骤的熔体降温至1100-1150 $^{\circ}\text{C}$,然后加入纯锌,待纯锌熔化并且熔体喷火

后,将温度降至1000-1050℃,加入Cu-Ce中间合金,搅拌随后保温5~10min,然后倒入模具获得试样。

[0012] 3) 将试样退火后进行轧制。

[0013] 优选的,所述轧制的方法为每道次压下量为试样高度的15~20%,轧制总道次为5~6次,总压下量为试样高度的90%~95%。

[0014] 更优的,每轧完一道次,将试样回炉在700℃保温15~20分钟后进行下一道次的轧制。

[0015] 更优的,步骤3中铸锭在经过多道次热轧后采用通风冷却,冷却速度为50~150℃/min,在60~100℃/min效果更为突出,通风冷却的目的在于避免黄铜冷却缓慢在基体中析出过多的 α 软相。

[0016] 优选的,步骤1中纯铜熔化是在石墨坩埚中通过中频感应炉对纯铜进行熔炼,熔炼过程中采用石墨鳞片覆盖液面,同时用Ar气体进行保护。

[0017] 优选的,步骤3所述的退火是进行均匀化退火,温度为700℃,保温时间为2h。

[0018] 优选的,将原料:纯Cu、Zn、Al、Ni、Pb以及Cu-Fe、Cu-Si和Cu-Ce中间合金进行表面清洗除杂。

[0019] 更优的,将清洗后的原料在100~180℃下烘干1-3h,而当120~150℃烘干1-1.5h时效果更为突出。

[0020] 本发明相对于现有技术所产生的有益效果为:

[0021] 本发明方法制备的一种添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜材料,其优点在于在Cu-Zn二元合金基础上加入Al元素起到固溶强化作用,加入Ni、Pb元素起到提高切削性作用,加入Fe和Si元素通过原位反应形成 Fe_5Si_3 颗粒增强相。这种软的BCC结构Cu-Zn固溶体中弥散分布着 $D8_8$ 结构 Fe_5Si_3 硬相的微观组织,具有高的强度和优异的耐磨性。通过热轧制长六棱柱形貌的 Fe_5Si_3 硬相趋于同向分布使得黄铜的综合性能进一步提高。进一步地,在上述黄铜中添加一定量的稀土元素Ce,表面活性较高的Ce能细化黄铜晶粒,并且使 Fe_5Si_3 相在生长阶段长成细小的颗粒,弥散均匀地分布于黄铜基体,因此获得了具有优良综合性能的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜。其制备方法简单、成本较低、容易批量工业化生产。

[0022] 因此本发明合金的优异性能以及制备方法可以扩大黄铜的应用领域,对需求高强度耐磨材料的交通运输和机械加工等领域具有重要意义。

附图说明

[0023] 图1是未添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜的低倍金相照片。

[0024] 图2是本发明添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜的低倍金相照片。

[0025] 图3是未添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜的金相显微组织图。

[0026] 图4是本发明添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜的金相显微组织图。

[0027] 图5是未添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜深腐蚀后的颗粒三维形貌的SEM图。

[0028] 图6是本发明添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜深腐蚀后的颗粒三维形貌的SEM图。

[0029] 图7为本发明的不同Ce含量原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜的硬度、屈服强度、抗拉强度

和延伸率。

[0030] 图8为本发明的不同Ce含量原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜和耐磨锡青铜QSn6.5-0.1的摩擦系数和磨损率。

具体实施方式

[0031] 为了使本发明所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,结合实施例和附图,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。下面结合实施例及附图详细说明本发明的技术方案,但保护范围不被此限制。

[0032] 对照例:

[0033] 对照例为一种未添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜材料,配料时未添加稀土Ce, Fe_5Si_3 的质量分数为6.0%,其余组分和重量百分比为:Cu 62.0%,Al 3.0%,Ni 0.1%,Pb 0.1%,余量为Zn。

[0034] 对照例未添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜材料的制备方法如下:

[0035] 步骤一、首先计算并称量纯铝(纯度 $\geq 99.7\%$,质量分数,下同)、纯镍和纯铅(纯度 $\geq 99.9\%$),准备Cu-10Fe(Fe含量9.9%~10.1%)和Cu-20Si(Si含量19.8%~20.2%)中间合金,剩余的Cu和Zn以纯铜和纯锌(纯度 $\geq 99.9\%$)形式准备。

[0036] 将中频感应熔炼用的金属原料置于超声波清洗仪内,采用丙酮清洗原料表面,洗去原料中的杂质;将超声清洗后的原料在干燥箱中在150℃烘干1.2h。

[0037] 步骤二、将纯铜置于石墨坩埚中通过中频感应炉熔炼,熔炼过程中采用石墨鳞片覆盖液面,同时用Ar气体进行保护;加热至纯铜完全熔化并升温到1200℃,然后分别按顺序加入纯镍、纯铅、纯铝、Cu-10Fe和Cu-20Si中间合金,每次加料后保持5~15分钟,保证其均匀熔化于熔体中。

[0038] 步骤三、将熔体温度降至1100℃,然后加入纯锌置于熔体底部,待其完全熔化并且熔体喷火后,将熔体倒入石墨模具中获得80×45~25mm长方体试样,石墨模具在浇注前预热到250℃。

[0039] 步骤四、对长方体铸锭进行均匀化退火,温度为700℃,保温时间为2h,随后对经过退火的坯料进行机加工,制成尺寸为80×40~20mm的板坯,然后在700℃进行热轧。轧制的工艺参数为:每道次压下量为15%,轧制总道次为6次,总压下量为90%,每轧完一道次,将样品回炉在700℃保温20分钟后进行下一道次的轧制,热轧结束后采用通风冷却,冷却速度为80℃/min,最终得到原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜板材。

[0040] 本对照例所述未添加稀土Ce的原位 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜材料的硬度为243HB,屈服强度为580MPa,拉强度为760MPa、延伸率为7.5%。

[0041] 图1为对照例制备的未添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜的低倍金相照片(RD-ND面)。从图中可以看出,该黄铜的晶粒比较细小,平均晶粒尺寸为55 μm ,晶内和晶界弥散分布着 Fe_5Si_3 颗粒。图3为对照例黄铜的金相显微组织,深色基体为BCC结构的Cu-Zn固溶体,弥散均匀分布的颗粒为 Fe_5Si_3 相,颗粒截面形貌为六边形,平均直径为8.5 μm 。图5为对照例黄铜深腐蚀后的 Fe_5Si_3 颗粒三维形貌的SEM图,可以看出 Fe_5Si_3 颗粒的三维形貌为长的六棱柱。

[0042] 实施例1

[0043] 本实施例公开了一种添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜材料, Fe_5Si_3 的质量分数为6.0%,其余组分和重量百分比为:Ce 0.04%,Cu 62.0%,Al 3.0%,Ni 0.1%,Pb 0.1%,余量为Zn。

[0044] 本实施例添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜材料的制备方法如下:

[0045] 步骤一、首先计算并称量纯铝(纯度 $\geq 99.7\%$,质量分数,下同)、纯镍和纯铅(纯度 $\geq 99.9\%$),准备Cu-10Fe(Fe含量9.9%~10.1%)、Cu-20Si(Si含量19.8%~20.2%)和Cu-10Ce(Ce含量9.8%~10.1%)中间合金,剩余的Cu和Zn以纯铜和纯锌(纯度 $\geq 99.9\%$)形式准备。

[0046] 将中频感应熔炼用的金属原料置于超声波清洗仪内,采用丙酮清洗原料表面,洗去原料表面的杂质;将超声清洗后的原料在干燥箱中在150℃烘干1.2h。

[0047] 步骤二、将纯铜置于石墨坩埚中通过中频感应炉熔炼,熔炼过程中采用石墨鳞片覆盖液面,同时用Ar气体进行保护;加热至纯铜完全熔化并升温到1200℃,然后分别按顺序加入纯镍、纯铅、纯铝、Cu-10Fe和Cu-20Si中间合金,每次加料后保持5~15分钟,保证其均匀熔化于熔体中。

[0048] 步骤三、将熔体温度降至1100℃,然后加入纯锌置于熔体底部,待其完全熔化并且熔体喷火后,将温度降至1050℃,加入Cu-10Ce中间合金,用高纯石墨棒搅拌熔体,随后保温8分钟,在1050℃将熔液倒入石墨模具中获得80×45~25mm长方体试样,石墨模具在浇注前预热到250℃。

[0049] 步骤四、对长方体铸锭进行均匀化退火,温度为700℃,保温时间为2h,随后对经过退火的坯料进行机加工,制成尺寸为80×40~20mm的板坯,然后在700℃进行热轧。轧制的工艺参数为:每道次压下量为15%,轧制总道次为6次,总压下量为90%,每轧完一道次,将样品回炉在700℃保温20分钟后进行下一道次的轧制,热轧结束后采用通风冷却,冷却速度为80℃/min,最终得到高强度高耐磨的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜板材。

[0050] 本实施例所述添加稀土Ce的原位 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜材料的硬度为249HB,屈服强度为604MPa,抗拉强度为793MPa、延伸率为9.0%。

[0051] 图2为实施例1的黄铜材料的低倍金相照片(RD-ND面)。对比图1可以看出,添加稀土Ce的黄铜晶粒发生明显细化,平均晶粒尺寸减小为36 μm 。图4为实施例1黄铜的金相显微组织,对比图3可以看出, Fe_5Si_3 颗粒的数量增多,分布更加弥散均匀,颗粒尺寸明显减小,颗粒平均直径为4.2 μm 。图6为实施例1黄铜深腐蚀后的 Fe_5Si_3 颗粒三维形貌的SEM图,同样可以观察到添加稀土Ce的黄铜中长六棱柱 Fe_5Si_3 颗粒的尺寸显著减小。

[0052] 实施例2

[0053] 本实施例公开了一种添加稀土Ce的原位自生 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜材料,与实施例1不同的是Ce含量为0.08wt%,其余组分和重量百分比为: Fe_5Si_3 的质量分数为6.0%,Cu 62.0%,Al 3.0%,Ni 0.1%,Pb 0.1%,余量为Zn。

[0054] 实施例2的制备方法与实施例1相同。

[0055] 本实施例所述添加稀土Ce的原位 Fe_5Si_3 颗粒增强黄铜材料的硬度为264HB,屈服强度为636MPa,拉强度为825MPa、延伸率为11.5%。

[0056] 图7为本发明的不同Ce含量原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜的硬度、屈服强度、抗拉强度

和延伸率。其中 Fe_5Si_3 的质量分数为6.0%，其余组分和重量百分比为：Cu 62.0%，Al 3.0%，Ni 0.1%，Pb 0.1%，余量为Zn。可以观察到在添加Ce后，原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜的硬度、屈服强度和抗拉强度明显提高，这是因为添加Ce后，一方面晶粒发生细化，细晶强化的作用提高，另一方面 Fe_5Si_3 颗粒尺寸减小，分布的均匀性增加，颗粒增强相对强度的贡献提高，并且颗粒形成裂纹的倾向降低，因此黄铜材料的硬度和强度发生明显提高。

[0057] 图8为本发明中添加不同含量Ce的原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜和耐磨锡青铜QSn6.5-0.1的摩擦系数和磨损率。耐磨锡青铜QSn6.5-0.1的成分为Sn 6.5wt.%，P 0.1wt.%，余量为Cu。磨损试验采用MVF-1A型多功能立式摩擦磨损试验机，摩擦方式为滑动摩擦，摩擦副类型是无润滑条件的销盘式，使用45#钢为对磨圆盘。试验参数为施加载荷100N，转速 250r/min，加载时间60min。每个样品磨损试验前后，置于丙酮溶液中超声清洗10min，紧接着烘干、称重，计算每个样品的磨损失重，分析材料的耐磨性能。可以看出，原位自生 Fe_5Si_3 增强黄铜具有较好的耐磨性能，摩擦系数和磨损失重都显著小于耐磨锡青铜QSn6.5- 0.1，在添加Ce后黄铜材料的耐磨性能有了明显的提高。这是由于组织中软的Cu-Zn固溶体中弥散分布着 Fe_5Si_3 硬相， Fe_5Si_3 硬相起到抵抗磨损的作用，而软的固溶体相作为基体可以阻碍裂纹的萌生和扩展。添加Ce后，一方面黄铜的硬度和强度提高，因而抵抗磨损的能力提高，另一方面 Fe_5Si_3 颗粒的尺寸减小，分布的均匀性增加，颗粒上产生的应力集中减小，颗粒的裂纹形成倾向显著降低，承载能力提高，因此黄铜材料的耐磨性能发生明显提高。

[0058] 最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

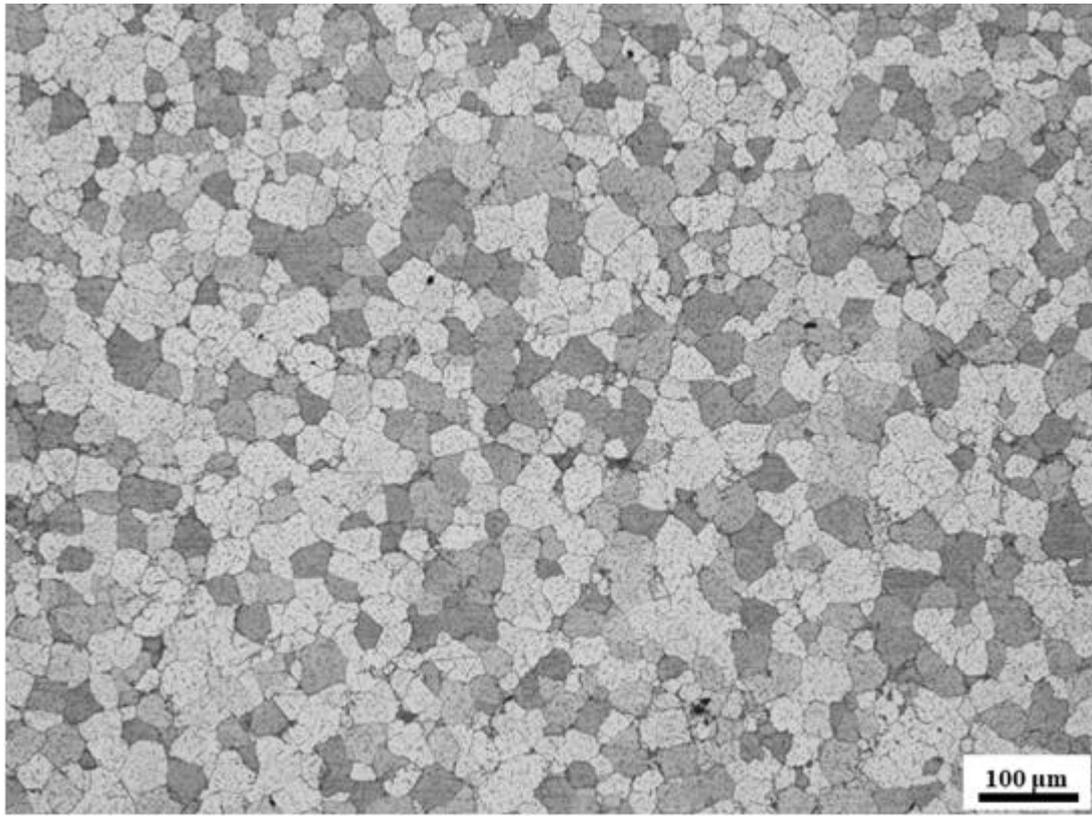


图1

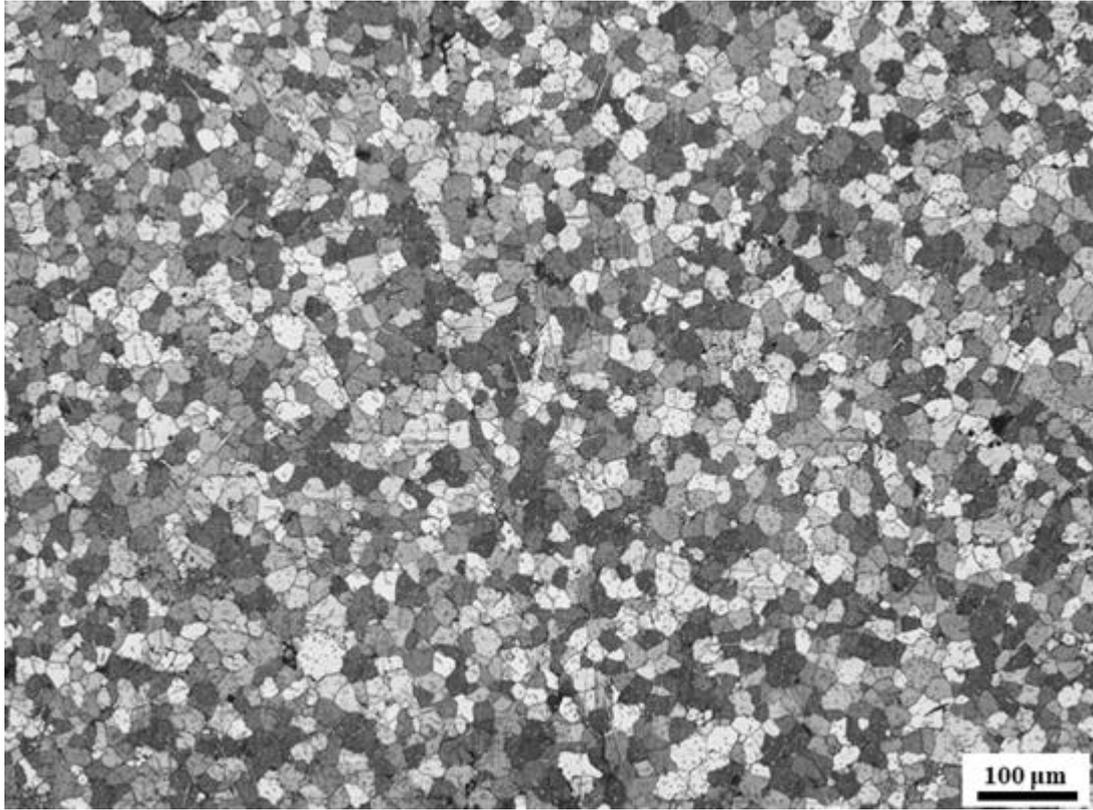


图2

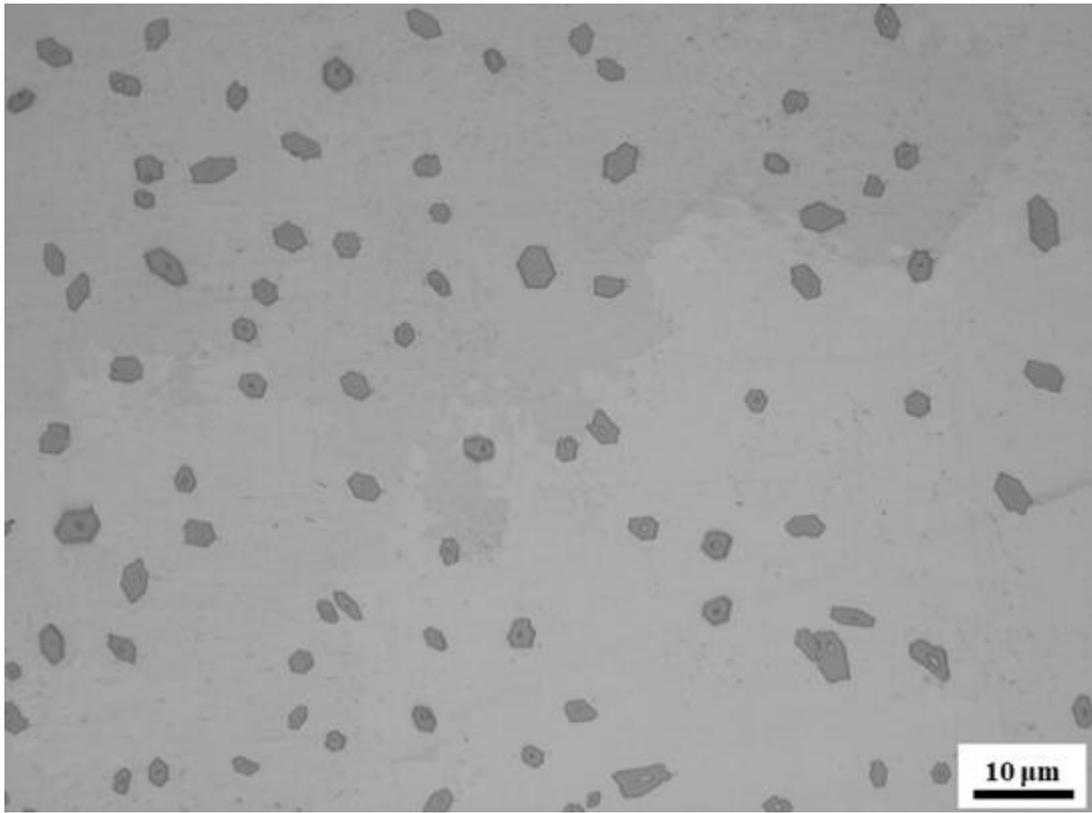


图3

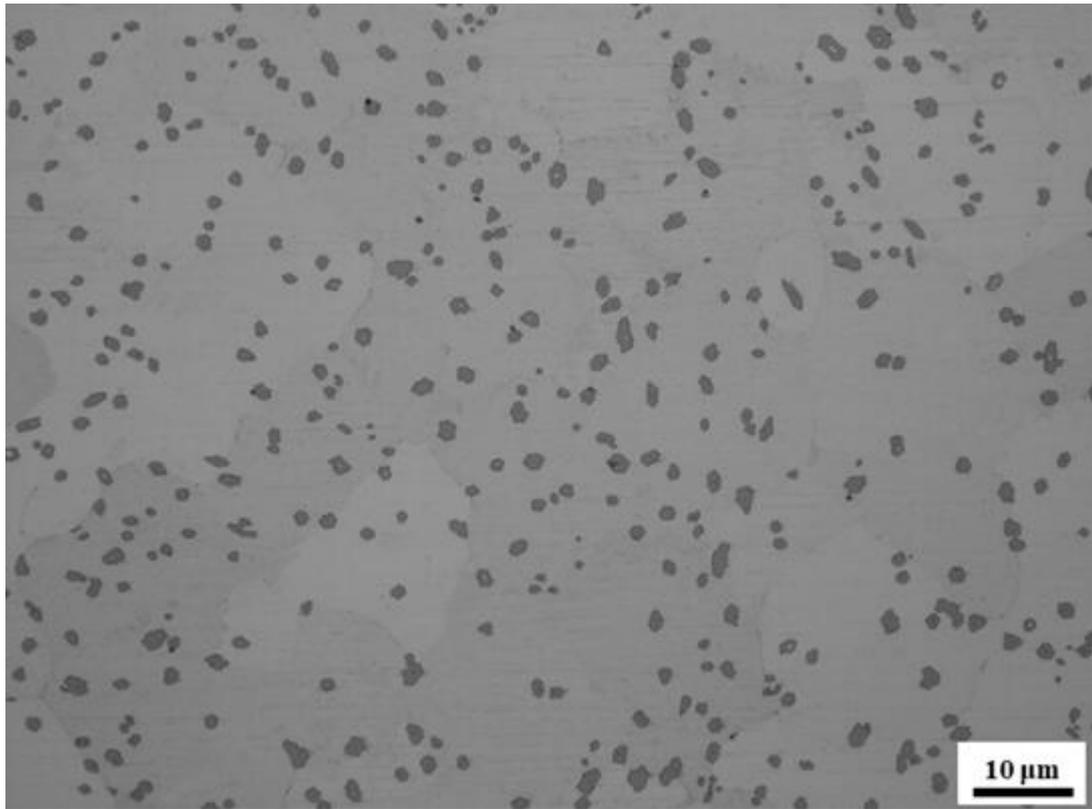


图4

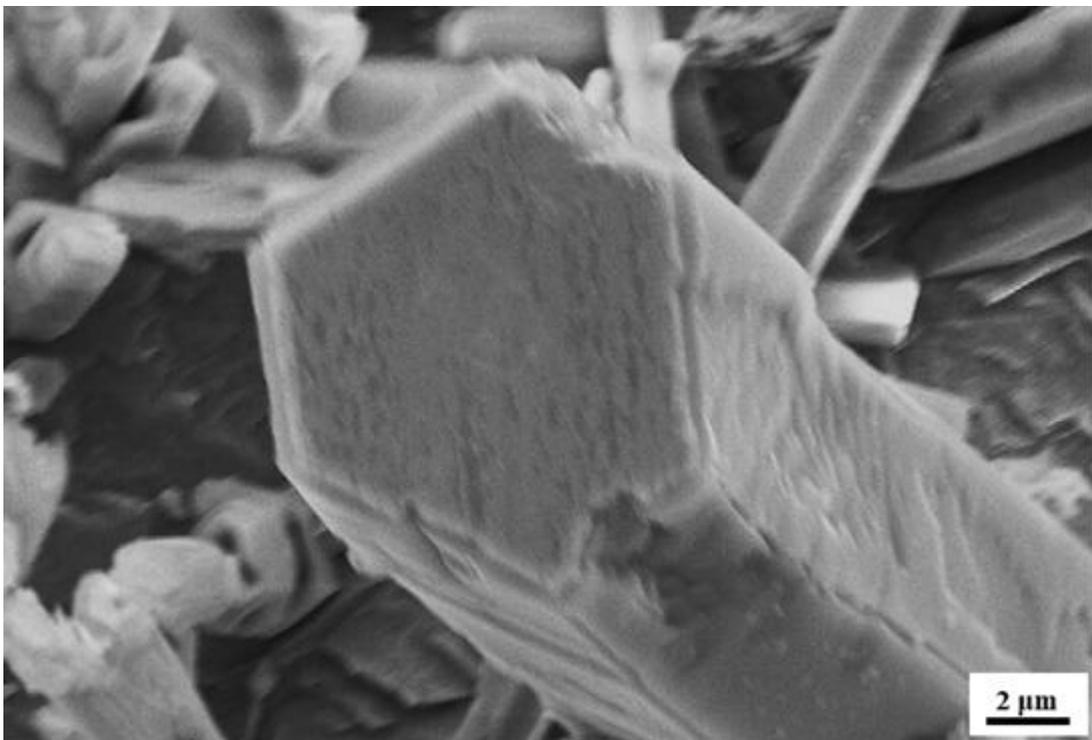


图5

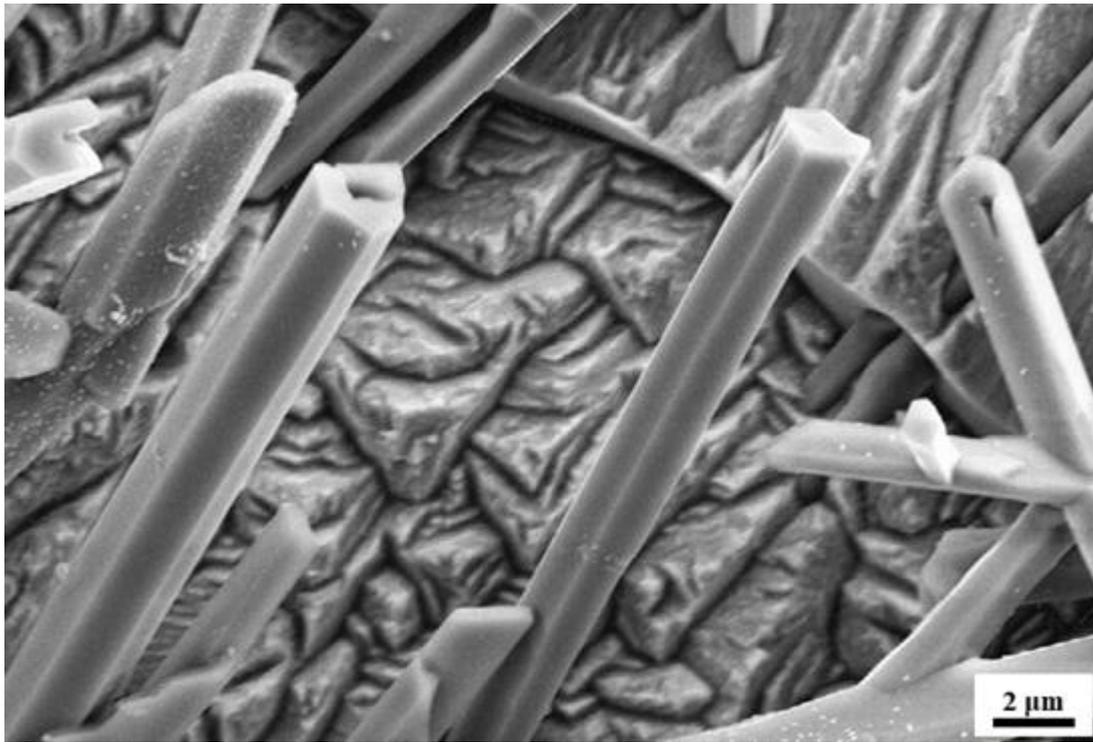


图6

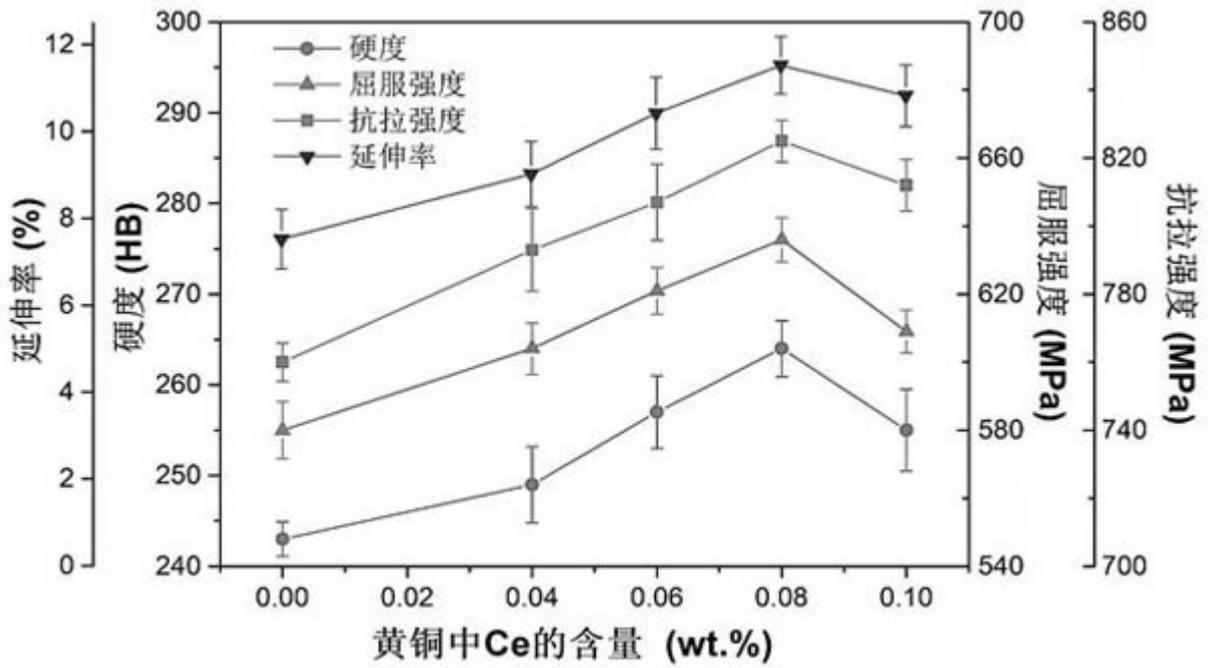


图7

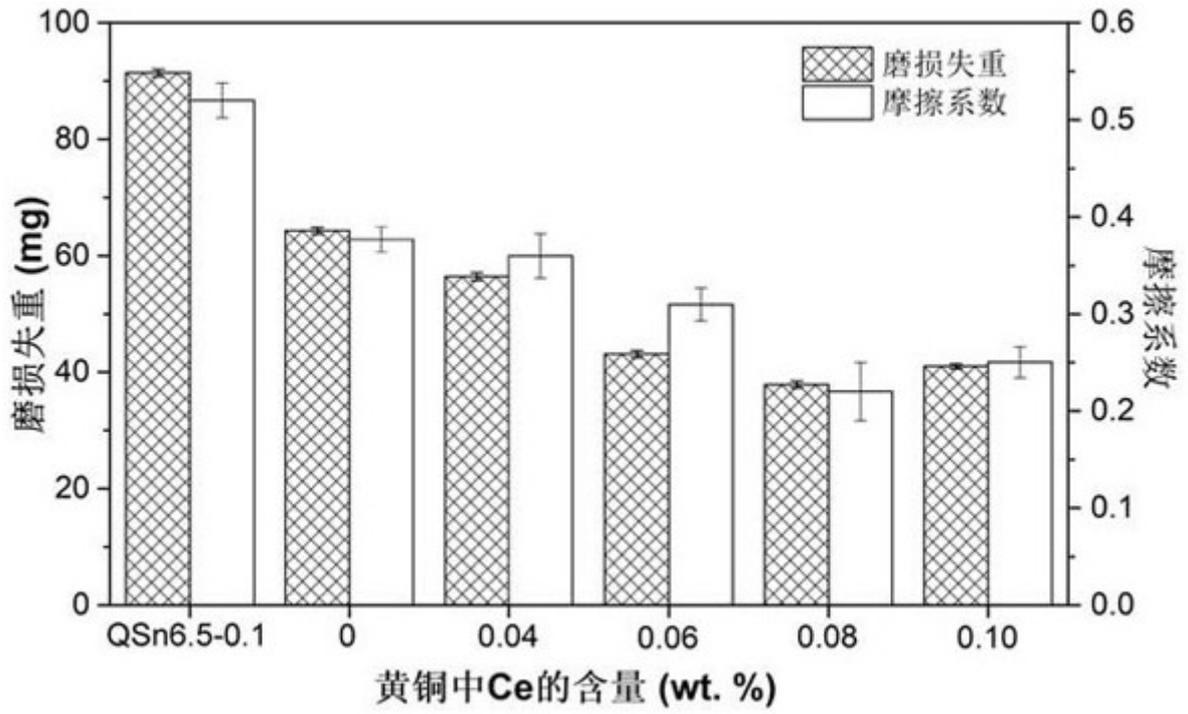


图8