熔铸工艺对铜钢双金属复合材料组织性能作用规律

任冰冰¹,王元龙²,张吉贤¹,隋大山²,郭志敏¹,胡广洪²,杨小林¹,罗长增¹

(1. 林德液压(中国)有限公司液压传动研究院,山东潍坊261000;2. 上海交通大学模具CAD国家工程研究中心, 上海 200030)

> 摘要: 采用熔铸复合法制备了高铅青铜CuPb15Sn7/45钢双金属层状复合材料,研究了加热条 件和冷却速率等工艺参数对铜钢复合界面和组织性能的影响规律。结果表明,当装炉温度为 $900 \, ^{\circ}$ 、保温温度为 $1 \, 015 \, ^{\circ}$ 、保温时间为 $5 \, \text{min}$ 并采用氮气冷却时,铜钢界面具有优异的冶金 结合性能,界面拉伸断裂强度达到200 MPa;铜合金区铅颗粒分布较均匀,铅元素烧损量低于 1%;钢基体的组织和晶粒尺寸分布合理,表现出优异的熔铸复合效果。

关键词:熔铸工艺;高铅青铜;45钢;双金属;层状复合材料

随着对工程材料综合性能的要求越来越高,采用单一金属材料制造的零部件越 来越难以满足其全方位性能需求。加之贵金属资源逐渐稀缺,使得双金属层状复合 材料逐渐得到工业推广和应用[1-2]。层状金属复合材料在保持各层金属原有特性的基 础上,整体性能得到显著提高,其制备工艺也越来越受到重视[3-4]。

高铅青铜具有良好的导热性、耐磨性、耐冲击性和抗咬合性[5],广泛用于制造柱 塞泵缸体等液压零部件。同时,由于铜和铁的晶格类型、晶格常数和外电子原子数 非常接近,具有良好的复合冶金相容性的。以钢为基体层、高铅青铜为复合层制备的 铜钢双金属层状复合材料兼具两种材料的优异性能。目前,制备铜钢双金属层状复 合材料的常用方法包括爆炸复合法、轧制复合法、扩散复合法、离心铸造法、熔铸 法和粉末烧结法等。其中,爆炸复合法、轧制复合法主要用于制备双金属层状板材「お」;扩 散复合法制备周期长,长时间保温易造成严重的铅元素氧化烧损,成本也较高¹⁹;离 心铸造法易导致铅元素宏观偏析[10];粉末冶金法涉及工序多,制备周期长,成本高[11]。 而两种材料同时加热的熔铸复合法,在制备铜钢双金属层状复合材料方面具备明显 的技术和成本优势,本文将通过熔铸复合试验研究具体工艺参数对铜钢双金属材料 组织性能的影响规律,为制订合理的铜钢双金属熔铸复合方案提供理论依据。

作者简介:

任冰冰(1965-),女,硕 士,高级工程师,主要从 事液压装备和相关零部件 的设计与研发工作。E-mail: renbb@weichai.com 通讯作者:

隋大山,男,博士,副教授。 E-mail: dasui@situ.edu.cn

中图分类号: TB331 文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

05-0515-06

收稿日期:

2020-12-11 收到初稿, 2021-02-03 收到修订稿。

1 试验方案

1.1 试验材料

材料

45钢

CuPb15Sn7

试验采用的材料包括高铅青铜CuPb15Sn7和45钢,两种材料的化学成分如 表1所示。试验前,将45钢加工成 ϕ 42 mm×45 mm的圆柱体,并在一端加工出 Φ 32 mm×7 mm的凹槽,将铜合金加工成 Φ 30 mm×6 mm的圆片。机加工后,需要 经过砂纸打磨、碱洗、酸洗、80 ℃饱和硼砂水浸泡等表面处理工艺,并按照图1所示 组装后进行熔铸试验。

表1 试验材料的主要化学成分 Table 1 Main chemical composition of experimental materials

 $w_{\rm B}/\%$ C Ni Cu Sn Pb Mn S Р Fe ≤0.25 0.42~0.5 0.17~0.37 $0.5 \sim 0.8 \leq 0.035 \leq 0.035$ 余量 ≤0.25 76 7.3 14.8 < 0.2 < 0.01 < 0.2 < 0.2 1.78

1.2 试验步骤

采用共同加热熔铸复合工艺制备高铅青铜/45钢双 金属复合材料。熔铸试验在型号为SG-XQL1400的电阻 加热炉中进行, 试验过程中炉膛内通入高纯氮气作为 保护气体。当炉膛内温度升至900℃时,将组装好的试 样放入炉膛, 随炉加热至保温温度并保温一段时间, 取出试样后通过一定的冷却方式制备出铜钢复合试样。

熔铸试验中主要控制保温温度、保温时间和冷却 方式三个工艺参数,以研究各工艺参数对高铅青铜/45 钢的组织和性能作用规律,特别是界面复合效果和铜 合金中铅元素的分布状态。其中,保温温度分别设为 1 000 ℃、1 015 ℃和1 030 ℃,保温时间设为0、5 min 和10 min, 冷却方式分别采用炉外空冷、氮气冷却和水 冷三种方式。

1.3 微观组织观察与性能测试

试验后获得的铜钢双金属试样,经机加工切取出 金相试样,采用3%的硝酸酒精溶液对45钢基体进行腐 蚀,采用型号为Axio Imager M 2m的光学显微镜观察复 合材料各区域的组织形貌以及铅元素颗粒大小和分布 状态。采用型号为iCAP7600的光谱仪分析试验前后铜 合金中铅元素的含量变化。通过单向拉伸试验进行力 学性能测试,以评估铜钢复合试样的界面结合效果。 根据制备的铜钢熔铸试样并参考金属材料拉伸试验国 家标准GB/T 228.1—2010,设计的拉伸试样尺寸和拉伸 夹具如图2所示。将拉伸试样固定在夹具上,在型号为 SANS CMT5305 (MTS)的万能试验机上进行拉伸试 验,以测试复合材料界面结合强度。其中,拉伸速度 设置为1 mm/min, 试验结束后根据试样断口直径和载 荷计算拉伸断裂强度。

2 试验结果与分析

2.1 显微组织分析

当装炉温度为900 ℃,保温温度为1 000 ℃,保温

时间为10 min时,制备得到的铜钢熔铸试样,其结合 界面和铜合金区域显微形貌如图3所示。从图3a可以看 出,与扩散法等复合工艺相比,由于熔铸试验保温时 间较短,在铜钢结合界面处并未形成性能较差的元素 过渡区[12-13]。在熔铸过程中,45钢表面的齿状间隙和凹 坑形貌完全填充熔融的铜合金液体,在试样冷却后形 成较好的冶金结合效果。研究表明,这种结合形貌能 增加界面处结合面积,减小界面的相对滑移从而提高 复合材料的结合强度[14]。从图3b可以看出,熔铸后铜 合金区域铅元素分布较为均匀,形态呈颗粒状或条带 状, 铅颗粒尺寸范围为20~100 μm。在熔铸复合的铜 合金凝固冷却阶段, Cu元素以树枝晶凝固析出, Pb元 素由于熔点低则填满树枝晶间隙, 从而形成条带状的 分布特征[15]。

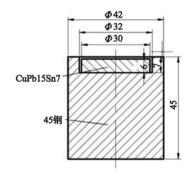
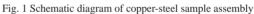


图1 熔铸试样组装示意图



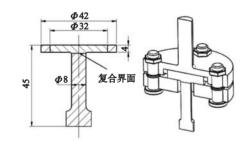


图2 拉伸试样及拉伸夹具示意图

Fig. 2 Schematic diagram of tensile specimen and fixture

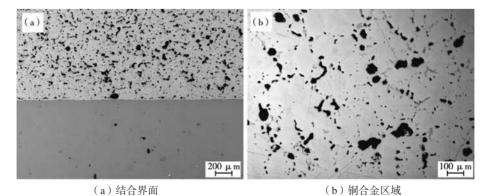


图3 钢铜复合试样形貌

Fig. 3 Morphologies of interface and copper alloy area in composite sample (held at 1 000 $^{\circ}\!$ C for 10 min)

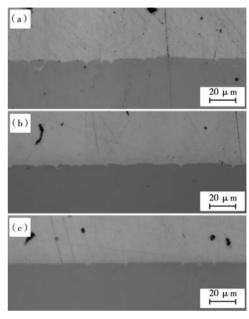
2.2 保温条件对组织性能的影响

当装炉温度为900 ℃,保温时间为5 min,冷却方 式为空冷时,不同保温温度条件制备得到的铜钢熔铸 试样界面结合形貌如图4所示。由图4可以看出,在不 同的保温温度下,经过一定时间的保温,铜合金均能 完全熔化并与45钢在界面处形成良好的冶金结合。由 于采用的高铅青铜理论液相线温度为986 ℃, 当铜合金 温度超过液相线温度后,良好的导热性促进铜合金快 速熔化,熔融的铜合金液渗入45钢表面的微小缝隙从 而实现冶金结合。这表明采用共同加热的熔铸复合工 艺,可以实现钢铜界面获得优异的冶金结合状态。

值得注意的是,图4中三种界面结合形貌,其形 成的冶金结合效果存在细微差别,这可从拉伸测试结 果体现出来,三组试样的拉伸断裂强度如表2所示。综 合分析表2的测试结果,与保温温度1 015 ℃相比,当 保温温度为1000℃和1030℃时,试样界面拉伸断裂 强度均有一定程度降低。分析钢铜界面结合状态和形 貌可以发现,冶金结合的形成首先需要铜合金完全熔 化,当保温温度偏低时,较短的保温时间无法保证铜 合金完全熔化,由于过热度低,其在界面形成的冶金 结合并不牢固。随着保温温度的升高,过热度增加, 铜合金完全熔化,有利于促进合金元素扩散并加强界 面的冶金结合效果。但当保温温度过高时,由于铅元 素快速聚集长大, 且铅本身质地较脆硬, 大尺寸的铅 颗粒在拉伸变形过程易在界面处发生分离而产生微孔 洞[16],导致铅颗粒在拉伸断裂过程会优先断裂脱落, 进而造成拉伸断裂强度的下降。

为进一步研究保温温度和保温时间对铜合金组织 形貌的影响,分别在保温温度1 000 ℃和1 015 ℃,保 温时间为0并空冷条件下制备了复合试样,两组试样的 界面结合形貌如图5所示。其中,图5a所示试样中的铜 合金未完全熔化,结合界面处存在明显的孔洞形貌; 而图5b中的铜合金试样完全熔化,界面完全冶金结 合。结合前述不同保温温度下试样均完全熔化的结果

可以推断,在1000 ℃保温0~5 min的过程恰好是铜合 金逐步熔化的过程。然而,较低的保温温度和较短保 温时间意味着较低的过热度和较短的传热时间,铜合



(a) 1000 °C; (b) 1015 °C; (c) 1030 °C 图4 不同保温温度的界面结合形貌(保温5 min)

Fig. 4 Interface combination morphologies of composite samples under different holding temperatures (holding for 5 minutes)

表2 不同保温温度下试样拉伸断裂强度 Table 2 Tensile breaking strength of samples under different holding temperatures

试样编号	保温温度/℃	拉伸断裂强度/MPa
1	1 000	171
2		160
3	1 015	194
4	1 010	214
5	1 030	162
6	1 000	143

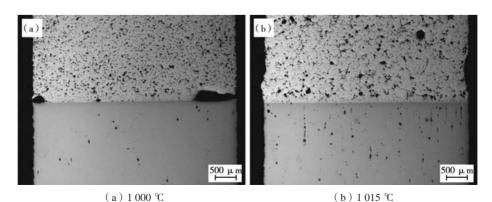


图5 不同保温温度的界面结合形貌(保温时间0)

Fig. 5 Interface morphologies of composite samples under different holding temperatures (zero holding time)

金无法完全熔化,这导致界面处已熔化合金流失而形成细小孔洞缺陷。此时,铜钢界面在宏观尺寸仍能形成冶金结合,但拉伸断裂强度偏低。当保温温度提高至1015℃后,尽管在不同的保温时间下均会形成冶金结合,但保温时间过短也会造成类似的结合强度偏低现象。因此,只有在适当保温温度和保温时间的综合作用下,才能实现良好的界面冶金结合效果。

当保温温度为1 000 ℃,保温时间分别为0和5 min 并空冷而制备的铜钢复合试样,其铜合金区域的组织形貌如图6所示。可以发现,相对于铅颗粒尺寸较为细小均匀的6a试样,6b试样中存在较多大尺寸铅颗粒,表现出明显的铅元素富集长大现象。前述试验结果已经表明,在1 000 ℃保温0~5 min的过程是铜合金逐步熔化过程。因此,在铜合金熔化过程,铅元素由于熔点低会较早完成熔化,继而快速聚集长大,而保温时

间的长短直接影响铅元素的尺寸和分布状态。在熔铸复合工艺过程中,铅元素的聚集长大是一个关键技术问题,这也是判断熔铸工艺参数是否合理的因素之一。

保温时间的长短同样影响铜合金完全熔化后的铅元素尺寸和分布状态,在1 015 ℃保温不同时间并空冷制备了三组试样,其组织形貌如图7所示。其中,7a试样未完全熔化,结合界面处存在较宽较长的孔洞间隙,铅元素尺寸较为细小。7b试样和7c试样完全熔化,界面处均形成冶金结合。然而,7b试样的铜合金区域存在较多大尺寸铅颗粒,而7c试样中的铅颗粒尺寸相对较小,主要表现为条带状。三个试样的ICP测试结果表明,7a、7b试样的铅元素含量与原材料相差不大,均为14.8%左右,而7c试样的铅元素含量仅为9%,氧化烧损了约40%。

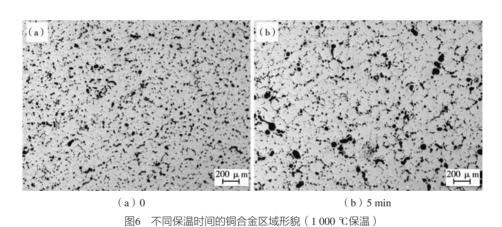


Fig. 6 Microstructure morphology of copper alloy area of composite samples with different holding time (at 1 000 $^{\circ}$ C)

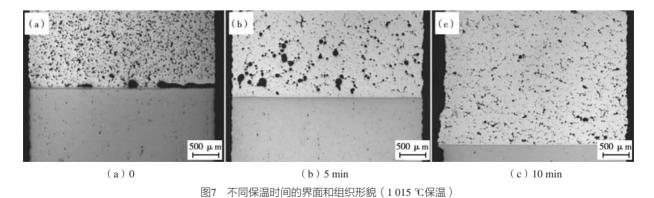


Fig. 7 Interfaces combination and structure morphologies of composite samples with different holding time (at 1 015 $^{\circ}\mathrm{C}$)

根据上述试验结果可以总结铜合金组织及铅元素在熔铸过程中的变化规律。第一阶段,在加热至铜合金熔化前,由于铅元素不溶于铜合金基体,也不与其他元素形成化合物,低熔点的铅元素较早熔化,在固态铜合金的束缚和外界热量的不断输入下,熔融的铅元素处于较为活跃状态。第二阶段,在铜合金逐步熔化过程中,熔融的铅元素快速聚集长大,并趋向于形

成较大尺寸的铅颗粒,但这一阶段并未出现铅元素烧损。第三阶段,随着保温时间的延长,大尺寸的铅颗粒开始出现烧损现象,并转化为条带状和点状分布形貌,其含量也由于烧损快速降低。

2.3 冷却方式对组织性能的影响

与钢材热处理工艺相类似,冷却速率对于采用熔

铸工艺制备的复合材料组织性能有显著影响。当保温 温度为1015℃,保温时间为5 min时,不同冷却方式制 备的铜钢复合材料铜合金区域组织如图8所示。可以看 出,三组试样的铜合金区域铅元素分布均较为均匀。 宏观来看,相比于8b和8c试样,采用空冷方式制备的8a 试样铅颗粒尺寸较小,更多呈现细小点状分布。测试 三组试样的铅元素含量发现,8a试样的铅元素含量为 12%, 较试验前下降约20%, 而8b和8c试样的铅元素含 量均在14%以上。三个试样从炉内取样至冷却到室温所 用时间不同,因此可以推断,采用空冷方式,冷却速 率相对较低, 意味着较长高温阶段停留时间, 造成一 定程度的铅元素烧损, 而采用氮气冷却及水冷方式, 冷却速率较大,能够有效避免铅原始的烧损。

图8中三组试样的45钢基体组织形貌,如图9所 示。采用空冷方式制备的试样,其组织主要为珠光体 和铁素体,并含有少量魏氏体组织。采用氮气冷却的 试样主要为珠光体、铁素体及少量奥氏体, 晶粒大小 与试验前相近。采用水冷方式制备的试样,由于取出 温度在1000℃左右,水冷温度在奥氏体单相区,最终 水冷后为晶粒尺寸较大的奥氏体与马氏体组织。

因此,对于以45钢为基体、高铅青铜合金为复合 层制备的双金属层状复合材料及其零件, 在保证铜合 金中铅元素含量和尺寸的前提下,应将冷却速率控制 在适中水平,提高冷却后钢基体中珠光体和铁素体的 比例,从而保证冷却后45钢的晶粒尺寸和复合材料整 体的力学性能。

2.4 合理的熔铸工艺参数

通过对铜钢复合材料的显微组织观察和界面结合 力学性能测试,分析了保温条件和冷却速率对复合材 料界面结合情况和铜合金区域组织形貌的影响,根据 上述结果和分析,对于本次试验的铜钢试样尺寸,采 用共同加热熔铸复合工艺制备铜钢双金属复合材料的 合理工艺参数为: 当炉膛温度为900 ℃时试样装炉, 保温温度为1 015 ℃,保温时间为5 min,试样采用氮 气冷却。采用合理的熔铸复合工艺参数制备的铜钢复 合材料,铜合金基体铅颗粒分布均匀,铅元素含量为 14.6%, 烧损量低于1%。铜钢结合界面的拉伸断裂强度 超过200 MPa, 能够保证优异的冶金结合效果。

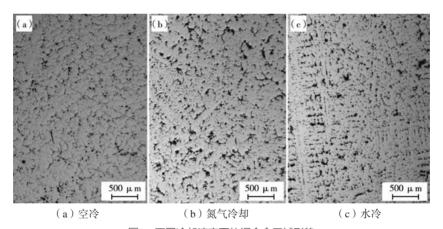


图8 不同冷却速率下的铜合金区域形貌

Fig. 8 Morphology of copper alloy area under different cooling rates (held at 1 015 $^{\circ}\mathrm{C}$ for 5 min)

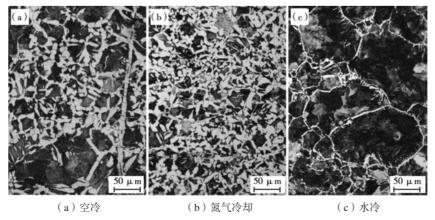


图9 不同冷却率下的45钢组织形貌

Fig. 9 Microstructure of 45 steel under different cooling rates (held at 1 015 $^{\circ}\! C$ for 5 min)

3 结论

(1)当铜钢试样尺寸确定后,装炉温度、保温温度、保温时间和冷却方式是关键的熔铸复合工艺参数,直接影响铜钢复合材料的组织性能和界面冶金结合质量。对于本次铜钢试样,合理的熔铸工艺参数为: 装炉温度900 $^{\circ}$ C,保温温度1015 $^{\circ}$ C,保温时间5 min,

冷却方式为氮气冷却。

(2)采用合理的熔铸工艺参数制备的铜钢复合材料,铜合金基体铅颗粒分布均匀,铅元素含量为14.6%,烧损量低于1%;钢基体的微观组织和晶粒尺寸分布合理;铜钢界面具有优异的冶金结合性能,界面的拉伸断裂强度达到200 MPa,表现出良好的熔铸复合效果。

参考文献:

- [1] ZOU J T, LIU Y F, PEI L, et al. Study on the interface diffusion bonding of the copper alloy/30CrMnSi steel [J]. Materials Science Forum, 2013, 2234.
- [2] SUN Y F, FUJII H, TAKAKI N, et al. Microstructure and mechanical properties of dissimilar Al alloy/steel joints prepared by a flat spot friction stir welding technique [J]. Materials & Design, 2013, 47: 350–357.
- [3] 周生刚,王涛,孙丽达.金属层状复合材料的研究现状[J].热加工工艺,2016,45(10):15-20.
- [4] GUO S, ZHOU Q, KONG J, et al. Effect of beam offset on the characteristics of copper/304stainless steel electron beam welding [J]. Vacuum, 2016, 128: 205-212.
- [5] 陈伟正. 液压泵转子双金属铸造工艺研究 [J]. 材料工程, 1992(4): 26-29.
- [6] 高禄,栗卓新,李国栋,等.铜-钢异种金属焊接的研究现状和进展[J].焊接,2006(12):16-19.
- [7] 吴太然, 范飞. 爆炸焊接技术的应用及研究现状 [J]. 煤矿爆破, 2018 (5): 20-24, 32.
- [8] 陈连生,张鑫磊,郑小平,等.轧制双金属复合板材的研究现状[J].稀有金属材料与工程,2018,47(10):3243-3250.
- [9] GHOSH M, CHATTERJEE S. Effect of interface microstructure on the bond strength of the diffusion welded joints between titanium and stainless steel [J]. Materials Characterization, 2005, 54 (4): 327–337.
- [10] 王莲莲,龙威,周小平.粉末冶金制备纯铝基复合材料的研究进展[J].热加工工艺,2018,47(18):10-14.
- [11] 王纯, 毕宗岳, 张万鹏, 等. 国内外双金属复合管研究现状 [J]. 焊管, 2015, 38 (12): 7-12.
- [12] ZOU J, LIS, WEIY, et al. Research of the bonded interface of Cu9Al4Fe/1Cr18Ni9Ti stainless steel bimetallic composite [J]. Vacuum, 2017, 146: 266–273.
- [13] 赵稼祥,胡云涛,张瑞珠. 过渡区应力集中对复合材料强度试验准确度的影响 [J]. 复合材料学报,1991(2): 47-50.
- [14] 侯林涛,陈文革,刘盈斌,等. 铜钢异质复合材料连接特性的分析 [J]. 材料研究学报,2015, 29(9): 693-700.
- [15] 陈先河. 再论ZCuPb30双金属轴承的铅偏析防止方法 [J]. 特种铸造及有色合金, 1998(3): 3-5.
- [16] 程建奕,汪明朴,李周. Cu-0.54Al₂O₃弥散强化铜合金的拉伸变形和断裂行为 [J]. 复合材料学报, 2004(3): 157-161.

Effects of Fusion-Casting Process Parameters on Microstructure and Properties of Copper-Steel Bimetallic Layered Composites

REN Bing-bing¹, WANG Yuan-long², ZHANG Ji-xian¹, SUI Da-shan², GUO Zhi-min¹, HU Guang-hong², YANG Xiao-lin¹, LUO Chang-zeng¹

- $(1.\ Research\ Institute\ of\ Hydraulic\ Transmission,\ Linde\ Hydraulics\ (China)\ Co.,\ Ltd.,\ Weifang\ 261000,\ Shandong,\ China;$
- 2. National Engineering Research Center of Die & Mold CAD, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

Abstract:

The fusion-casting process was employed to prepare the high-lead bronze alloy CuPb15Sn7/45 steel bimetallic laminated composite. The effects of the process parameters such as heating condition and cooling rate on the microstructure and properties of copper-steel composite were investigated. The experimental results indicate that the copper-steel interface has excellent metallurgical bonding properties, and the tensile fracture strength of the interface reaches 200 MPa when the furnace loading temperature is 900 $^{\circ}\mathrm{C}$, the holding temperature is 1 015 $^{\circ}\mathrm{C}$, the holding time is 5 min, and the nitrogen cooling is adopted. The distribution of lead particles in the copper alloy region is relatively uniform, and the lead element burning loss is less than 1%. The microstructure and grain size distribution of the steel matrix are also reasonable. It demonstrates the fusion-casting process could prepare high quality copper-steel bimetallic composite.

Key words:

fusion-casting process; high-lead bronze alloy; 45 steel; bimetal; layered composite