

# PbS 对高铅锡青铜合金离心铸造微观组织的影响

刘 越<sup>1</sup>, 陈 超<sup>1</sup>, 齐占军<sup>1</sup>, 吕文玲<sup>2</sup>

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 鞍钢重型机械有限责任公司, 辽宁 鞍山 114021)

**摘 要:** 采用离心铸造方法制备了高铅锡青铜合金, 研究了 PbS 对高铅锡青铜合金离心铸造微观组织及硬度的影响。研究表明, 未加 PbS 时铅偏析严重, 铅呈块状及条带状集中分布; 加入 PbS 后, 形成  $\text{Cu}_2\text{S}$  化合物均匀分布在晶界上成为结晶核心,  $\text{Cu}_2\text{S}$  不断增加连络成网络状, 阻碍铅的偏析; 随着 PbS 质量分数的增加, 铅偏析程度减小, 晶粒逐渐细化, 硬度增加; 加入 3.0% PbS 时, 铅偏析程度最小, 铅分布均匀, 晶粒得到细化。

**关 键 词:** 高铅锡青铜; 离心铸造; 偏析; 微观组织; 晶粒

中图分类号: TH 142.3

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)04-0512-05

## Effect of PbS on Microstructure of High Lead Tin-Bronze Alloy by Centrifugal Casting

LIU Yue<sup>1</sup>, CHEN Chao<sup>1</sup>, QI Zhan-jun<sup>1</sup>, LYU Wen-ling<sup>2</sup>

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Angang Heavy Machinery Co., Ltd., Anshan 114021, China. Corresponding author: LIU Yue, professor, E-mail: liuyue@smm.neu.edu.cn)

**Abstract:** High lead tin-bronze alloy was produced by centrifugal casting method. The effects of PbS on microstructure and hardness of high lead tin-bronze alloy were studied. The results showed that in the alloy without PbS addition, the segregation of lead is serious, and the morphology is blocky or stripped. In the alloy with PbS addition, the compounds  $\text{Cu}_2\text{S}$  are formed and distributed uniformly on grain boundaries, which are nucleation sites. The compounds  $\text{Cu}_2\text{S}$  increase incessantly and form reticular structure, which hinder the segregation of lead. With increasing the mass fraction of PbS, the segregation of lead is reduced, the grains are refined gradually and the hardness increases. The segregation of lead is the smallest, the distribution of lead is the most homogenous and the grains are refined when 3.0% PbS is added.

**Key words:** high lead tin-bronze; centrifugal casting; segregation; microstructure; grain

随着高速重载发动机行业的快速发展,普通的锡基和铅基巴氏合金、铸铁基轴瓦材料已经不能满足使用要求。高铅锡青铜合金具有优良的干摩擦性能、高导热性、抗疲劳性及抗咬合性能,目前被广泛应用于高速重载条件下使用的发动机轴瓦<sup>[1-2]</sup>。为了防止高铅锡青铜合金在铸造过程中产生偏析,传统的成型工艺一般采用普通砂型、金属型铸造。但是普通砂型铸造<sup>[3]</sup>、金属型铸造<sup>[4]</sup>工艺生产的高铅锡青铜合金易出现疏松、裂纹等缺陷,微观组织不够致密。相比之下,采用离

心铸造工艺生产筒类轴瓦的设备简单,原材料消耗少,生产效率高,得到的铸件微观组织也更加致密。铅质量分数较低的普通锡青铜减小铅偏析的研究已较为完善,但高于20%的高铅锡青铜离心铸造铅偏析的减小有待于进一步研究<sup>[5-7]</sup>。本文重点解决高铅锡青铜合金离心铸造过程中铅偏析的问题,对比不同 PbS 加入量对高铅锡青铜铅偏析及微观组织和硬度的影响。这对于指导生产具有现实意义并对系统研究具有指导作用。

## 1 实验材料及检测方法

实验材料为含铅 22% 的 (ZCuPb22Sn1.5) 高铅锡青铜, 原始硫质量分数为 0.01%; 添加剂为 PbS。成分如表 1 所示。铸件内外径尺寸为  $\phi_{\text{内}} 40 \text{ mm} \times \phi_{\text{外}} 60 \text{ mm} \times 65 \text{ mm}$ 。

表 1 基体材料及 PbS 成分 (质量分数)

Table 1 Chemical compositions of matrix material and PbS %

材料	Cu	Sn	Pb	S
ZCuPb22Sn1.5	余量	1~3	21~23	0.01
PbS	-	-	80~85	15~20

离心铸造涂料为 15% 铝矾土 + 5% 石墨粉 + 10% 水玻璃的水基涂料, 铸型预热温度为 200 ~ 300 °C, 预热 60 min。使用感应电炉熔化 ZCuPb22Sn1.5 高铅锡青铜至 1 080 ~ 1 150 °C, 加入 1.4% 的磷铜进行脱氧, 然后用铜皮包住 PbS, 压入合金液底部, 加入量分别为 2.0%, 2.5%, 3.0%。经静置、扒渣后出炉浇注, 浇注温度为 1 080 ~ 1 120 °C, 离心机转速为 810 r/min, 待冷却到 200 °C, 脱模获得铸件。

在离心铸造铸件整个横截面取样, 采用 OLYMPUS DSX500 金相显微镜及 SSX-500 扫描电镜表征微观组织, 采用 HV-1000 型维氏硬度计测量试样的硬度, 采用化学分析法测量高铅锡青铜及 PbS 中 S 和 Pb 的质量分数。

## 2 离心铸造工艺参数确定

### 2.1 铸型转速

离心机铸型转速参数的确定主要考虑如下几个方面的问题: 要确保金属合金液进入到离心机铸型后, 能够快速充满铸型; 要避免气孔、缩孔、缩松及夹杂等缺陷的出现; 防止裂纹及偏析等缺陷的产生。

为了获得优质的铸件必须严格控制转速。根据康斯坦定诺夫公式<sup>[8]</sup>, 铸型的转速公式为

$$n = \frac{5\,520}{\sqrt{\rho R}} \times \beta \quad (1)$$

式中:  $n$  为铸型的转速 (r/min);  $\rho$  为合金密度 ( $\text{kg}/\text{cm}^3$ );  $R$  为铸件半径 (cm);  $\beta$  为调整系数。对于铜合金卧式离心铸造套筒类件,  $\beta = 1.0 \sim 1.4$ <sup>[9]</sup>, 根据理论计算及现场经验调整, 铸型转速  $n = 810 \text{ r/min}$ 。

### 2.2 浇注温度

在离心铸造实验中, 浇注温度过低会降低合金液流动性能, 导致出现厚度不均匀; 浇注温度过高容易造成烧损严重, 引起缩松, 晶粒粗大, 出现裂纹等现象。对于高铅锡青铜合金, 离心铸造浇注温度过高还容易引起铅的偏析。根据 Cu-Pb 二元相图<sup>[10]</sup>, 浇注温度通常取在液相线附近, 结合高铅锡青铜合金的实际浇注经验, 选择浇注温度为 1 080 ~ 1 120 °C, 浇注过程中保证浇注速度均匀, 严禁金属液断流。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 离心铸造铸件表面质量观察

采用已确定工艺参数进行离心铸造, 得到的铸件加工后外表无针孔 (见图 1), 从图 2 的金相微观组织照片可发现无明显的缩孔、缩松及夹杂缺陷。

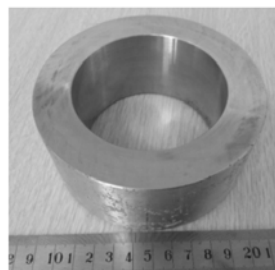


图 1 离心铸造高铅锡青铜铸件

Fig. 1 High lead tin-bronze bearing product by centrifugal casting

### 3.2 PbS 对高铅锡青铜微观组织的影响

1) 离心铸造高铅锡青铜微观组织。在所得铸件上取样观察, 不含 PbS 的高铅锡青铜合金由内侧到外侧连续的金相组织如图 2 所示。

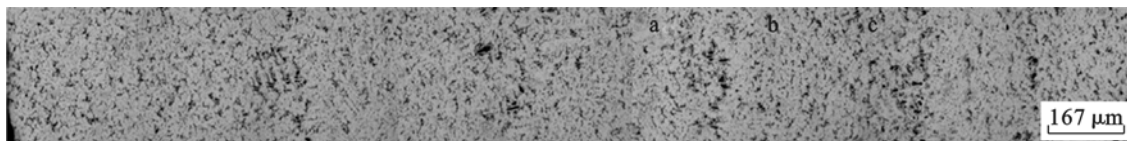


图 2 离心铸造高铅锡青铜合金断面微观组织

Fig. 2 Continuous microstructure from inside to outside of high lead tin-bronze by centrifugal casting

由图 2 可知, 铅主要呈点状和细条状分布, a, c 处有块状及条带状集中的现象, 说明出现了铅

的偏析。a 处块状铅主要呈条带状集中, c 处块状铅主要呈条带状集中在左侧, 条带状在试样中间隔分布。这是由于在 1 080 ~ 1 120 °C 温度下浇注时, 预热后的铸型温度(200 ~ 300 °C) 相对于熔融态合金液温差很大, 最先进入铸型的合金液在铸型壁上首先快速凝固, 铅来不及偏析, 随后进入铸型的合金液温度与最先凝固的合金温度差减小。由 Cu - Pb 相图可知<sup>[10]</sup>, 合金液在 955 ~ 326 °C 内保持液态, 当合金液温度降低到 326 °C 凝固并发

生共晶反应:  $L_2 \leftrightarrow Cu + Pb$ 。富铅液相密度显著大于富铜液相(铅密度 11.3 g/cm<sup>3</sup>, 铜 8.9 g/cm<sup>3</sup>), 并且铅在铜合金液中的固溶度很低(0.007%), 因而在富铜液相之间尚未形成固定的骨架时, 很容易发生密度偏析, 铅会在局部处聚集成粗大块状, 并呈条带状集中。

2) PbS 对离心铸造高铅锡青铜铅偏析的影响。分别加入 2.0%, 2.5%, 3.0% PbS, 进行离心浇注实验。由内侧到外侧微观组织分别如图 3 所示。

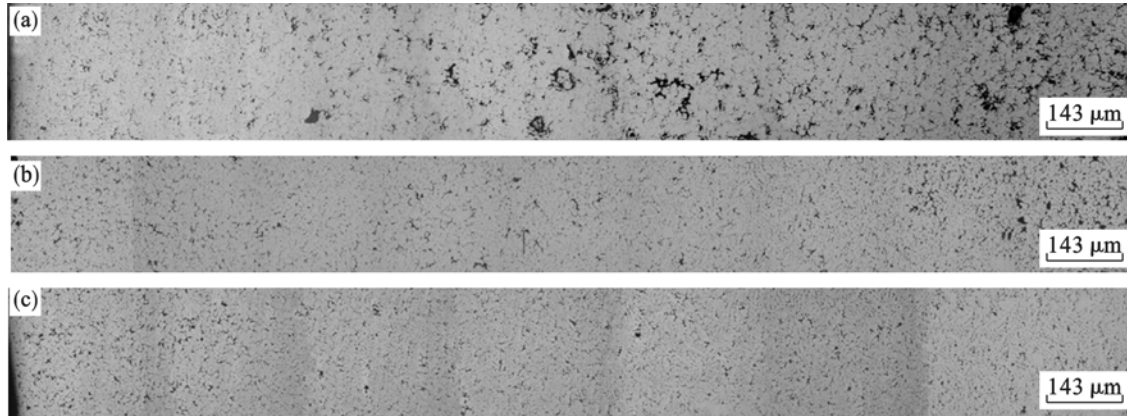


图 3 高铅锡青铜微观组织

Fig. 3 Microstructure of high lead tin-bronze

(a)—2.0% PbS; (b)—2.5% PbS; (c)—3.0% PbS.

图 3a 中加入 2.0% PbS 后, 铅的条带状集中现象消失, 铅相变细, 但铅的块状集中的现象依然存在, 化学分析法检测内侧铅的质量分数为 19.4%, 外侧铅的质量分数为 24.7%, 铅的质量分数差为 5.3%, 内外差别较大。图 3b 中加入 2.5% PbS, 块状分布的铅消失, 晶粒细化, 没有铅突变现象。内外侧铅的质量分数差为 1.9%, 在差别允许范围内。图 3c 中加入 3.0% PbS 时, 得到的

实验效果更好, 铸件内侧到外侧的铅均匀分布在基体上, 最内侧与最外侧铅的质量分数差仅为 0.9%, 铅偏析现象最大程度地被消除, 并且晶粒得到细化。由化学分析法检测知, 合金中最终 S 的质量分数差为 0.025%, 在允许范围内。

由于过多的 S 会增加合金脆性, 故 PbS 的最佳加入量为 3.0%。加入 3.0% PbS 的高铅锡青铜扫描微观组织如图 4 所示。

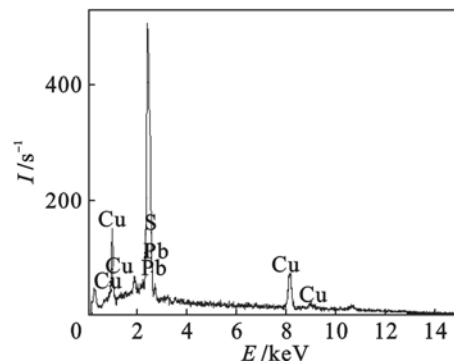
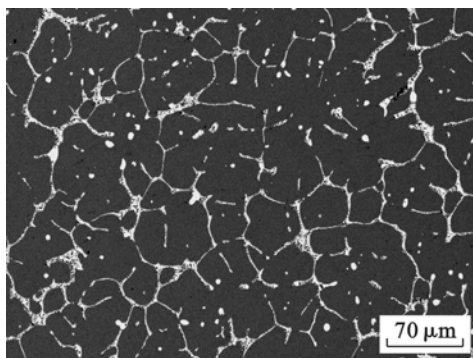


图 4 高铅锡青铜的微观组织及成分分析

Fig. 4 Microstructure and composition of high lead tin-bronze

由于各元素原子序数不同, 利用原子序数造成的衬度变化可对合金的成分进行定性分析, 样品上原子序数较高区域因收集到较多的背散射电子而呈现较亮的图像, 如 Pb; 反之, 原子序数较低

区域呈现较暗的图像, 如 Cu。从而判断, SEM 中深色基体为 α 相, 白色为 Pb 相。

加入 3.0% Pb 时, 得到的实验效果最好, 这是由于 S 与 Cu 在液态时互相溶解, 凝固时形成高

熔点  $\text{Cu}_2\text{S}$  化合物,在快速冷却条件下,该化合物可作为 Pb 的结晶核心.当  $\text{Cu}_2\text{S}$  化合物达到一定数目时,可以形成连续的网络状结构,铅在这些结晶核心周围进行结晶,阻碍铅的进一步运动.这在图4 EDS 能谱中 Pb 和 S 的峰可以说明,图5的示意图也表明了这一点,从而达到防止铅偏析的目的.

3) PbS 对离心铸造高铅锡青铜晶粒的影响. PbS 的加入除了能减小铅偏析还具有细化晶粒的作用.未加入 PbS 与分别加入 2.0%, 2.5%, 3.0% PbS 的微观组织如图6所示.

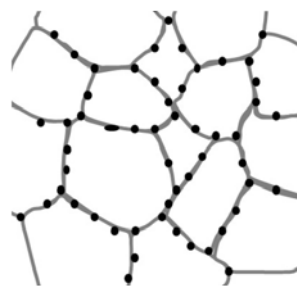


图5 加入 PbS 后高铅锡青铜中铅均匀分布示意图  
Fig. 5 Distribution of Pb with PbS addition in high lead tin-bronze

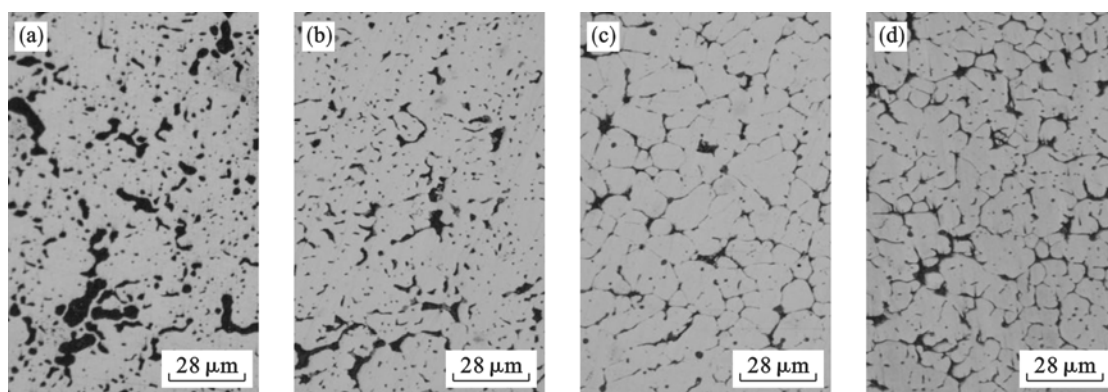


图6 高铅锡青铜微观组织  
Fig. 6 Microstructures of high lead tin-bronze

(a)—未加 PbS; (b)—2.0% PbS; (c)—2.5% PbS; (d)—3.0% PbS.

图6a 未加 PbS 的铸件内铅呈点状不均匀地分布在合金基体上;图6b 加入 2.0% PbS 后,铅分布效果得到改善,相对均匀并有一部分细化;图6c 和图6d 效果更明显,晶粒得到细化,铅均匀分布.这是由于随着 PbS 质量分数的增加,高熔点  $\text{Cu}_2\text{S}$  化合物增加,该化合物在铜合金凝固时形成若干结晶核心,并且均匀分布在晶界处,起到细化晶粒作用.从热力学及金属凝固原理观点来看,在金属液凝固过程中,由于  $\text{Cu}_2\text{S}$  化合物大量聚集在固液界面前沿的液相中,使金属液在凝固时成分过冷程度增大,并以枝状晶方式凝固生长,同时又由于枝晶分支的节点处易产生熔断,导致结晶核心增多,从而细化了晶粒.

### 3.3 PbS 对高铅锡青铜硬度的影响

硬度是反映材料局部抵抗塑性变形能力的性能参数,材料的变形抗力增加,其宏观上就表现为硬度提高.使用 HV-1000 型维氏硬度计测量试样的维氏硬度,为了减少实验误差,测试前对试样进行磨制和抛光处理.对每个试样表面取 5 个点进行维氏硬度的测量,取其平均值为试样硬度值.

图7 给出了高铅锡青铜的维氏硬度,随着 PbS 质量分数的增加,高铅锡青铜的硬度增加.离

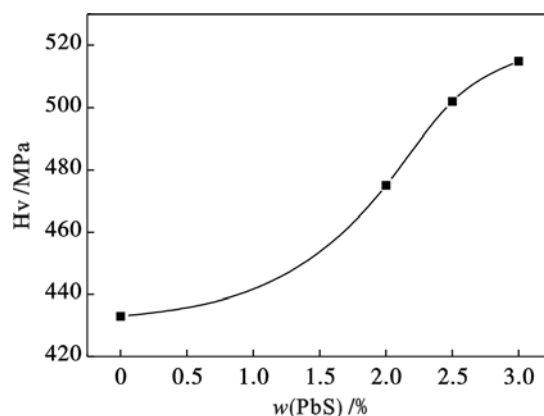


图7 高铅锡青铜合金的硬度  
Fig. 7 Hardness of high lead tin-bronze

心铸造高铅锡青铜合金硬度为 433 MPa,当分别加入 2.0%, 2.5%, 3.0% PbS 时,其硬度分别为 475, 502, 515 MPa. 分析其原因:加入 PbS 后,形成的高熔点  $\text{Cu}_2\text{S}$  化合物粒子较硬,均匀分布在晶界处,一方面,成为位错运动的阻碍,硬化了基体,随着高熔点粒子数量增多,对位错运动的阻力增大,导致硬度增加.另一方面,  $\text{Cu}_2\text{S}$  化合物均匀分布在晶界上,凝固时形成若干结晶核心,具有细化晶粒的作用,加入后会产生细晶强化的作用,且在一定范围内随着 PbS 质量分数的增加,细晶强

化的效果越明显,增强了基体抵抗塑性变形的能力,所以在宏观上表现为硬度增加。

## 4 结 论

1) 用离心铸造方法成功制备出高铅(Cu-22Pb)锡青铜合金铸件,最佳浇注温度为 1 080 ~ 1 120 ℃,离心机转速为 810 r/min。

2) 加入 PbS 能减小高铅锡青铜离心铸造过程中铅的偏析,凝固过程中 PbS 与 Cu 形成 Cu<sub>2</sub>S 化合物,分布在晶界上形成网络状,阻碍了铅的偏析。当加入 3.0% PbS 时,铅偏析较小,并细化了晶粒。

3) 在本实验中,随着 PbS 质量分数的增加,高铅锡青铜的硬度增加。当加入 3.0% PbS 时,硬度为 515 MPa。

### 参考文献:

- [1] Kayaba T. A study of the wear and friction of some bearing materials [J]. *Wear*, 2008, 5: 173-181.
- [2] Nagata M, Fujita M. Evaluation of tribological properties of bearing materials for marine diesel engines utilizing acoustic emission technique [J]. *Tribology International*, 2012, 46: 183-189.
- [3] Mehdi M, Divandari M. Effect of copper insert on the microstructure of gray iron produced via lost foam casting [J]. *Materials and Design*, 2005, 4: 1085-1092.
- [4] 齐笑冰, 刘子安, 申泽骥, 等. 铸铁件金属型铸造用铜合金金属型研究[J]. *铸造技术*, 2001(5): 49-53.  
(Qi Xiao-bing, Liu Zi-an, Shen Ze-ji, et al. Study of copper alloy metal mold for castings [J]. *Casting Technology*, 2001(5): 49-53.)
- [5] Purohit Y, Jang S, Irving D. Atomistic modeling of the segregation of lead impurities to a grain boundary in an aluminum bicrystalline solid [J]. *Materials Science and Engineering*, 2008, 49: 97-100.
- [6] 盛文斌. 非真离心铸造[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 1-3.  
(Sheng Wen-bin. *Centrifugal casting* [M]. Beijing: Defense Industry Press, 2011: 1-3.)
- [7] Yamamoto M, Tomoji T. Fracture of precipitation-hardened copper alloy produced by semi-continuous casting at elevated temperature [J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1999, 5: 387-396.
- [8] 杨为勤. 大型锡青铜衬套的离心铸造[J]. *特种铸造及有色合金*, 1995(5): 33-34.  
(Yang Wei-qin. Study on centrifugal casting for large tin bronze bush [J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 1995(5): 33-34.)
- [9] McBride D, Humphreys N. Complex free surface flows in centrifugal casting: computational modeling and validation experiments [J]. *Computers and Fluids*, 2013, 82: 63-72.
- [10] 田荣璋, 王祝堂. 铜合金及其加工手册[M]. 湖南: 中南大学出版社, 2002: 18-19.  
(Tian Rong-zhang, Wang Zhu-tang. *Copper alloys and processing manual* [M]. Hunan: Central South University Press, 2002: 18-19.)

(上接第 511 页)

- [4] Francik P, Jan M. Ability for self-pelletization of iron ores and magnetite concentrates [J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2011, 18(6): 1-7.
- [5] Kasai E, Sakano Y, Kawaguchi T, et al. Influence of properties of fluxing materials on the flow of melt formed in the sintering process [J]. *ISIJ International*, 2000, 40(9): 857-862.
- [6] 张勇, 周密, 储满生, 等. 进口高铬型钒钛磁铁矿烧结基础特性研究[J]. *钢铁*, 2012, 47(12): 1-6.  
(Zhang Yong, Zhou Mi, Chu Man-sheng, et al. Study on basic sintering characteristics of imported vanadium and titanium magnetite with high chrome content [J]. *Iron and Steel*, 2012, 47(12): 1-6.)
- [7] 张勇, 周密, 储满生, 等. 高铬型钒钛磁铁矿烧结实验[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2013, 34(3): 383-387.  
(Zhang Yong, Zhou Mi, Chu Man-sheng, et al. Sintering experiment of high-Cr vanadium and titanium magnetite [J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2013, 34(3): 383-387.)
- [8] Loo C E, Leung W. Factors influencing the bonding phase structure of iron ore sinter [J]. *ISIJ International*, 2003, 43(9): 1393-1397.
- [9] 李光森, 金明芳, 姜鑫, 等. 烧结矿粘结相的熔化特性[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2008, 29(5): 697-700.  
(Li Guang-sen, Jin Ming-fang, Jiang Xin, et al. Melting characteristics of agglomerating phase in sinter [J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2008, 29(5): 697-700.)
- [10] Kunihiko N, Noritakas S, Shurisuke S, et al. Wetting and penetration behavior of calcium ferrite melts to sintered hematite [J]. *ISIJ International*, 2004, 44(12): 2052-2056.