



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105518163 B

(45)授权公告日 2017. 11. 03

(21)申请号 201380079356.2

(22)申请日 2013.09.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105518163 A

(43)申请公布日 2016.04.20

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.03.04

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2013/082961 2013.09.04

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/032044 ZH 2015.03.12

(73)专利权人 湖南特力新材料有限公司
地址 413000 湖南省益阳市高新区创业园
A1栋

(72)发明人 黄劲松 刘彬 李卫 陈志永
彭韬

(74)专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责任公司 43113
代理人 卢宏

(51)Int.Cl.
G22C 9/00(2006.01)
G22C 1/04(2006.01)
审查员 吴静

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

一种无铅易切削高硫含锰铜合金及其制造方法

(57)摘要

一种无铅易切削高硫含锰铜合金及其制造方法。合金组分以质量百分比计为：铜52.0%—95.0%，磷0.01%—0.20%，锡0.01%—20%，锰0.55%—7.0%，硫0.191%—1.0%，除锌外与硫亲和力小于锰与硫亲和力的金属一种或多种，其含量之和≤2.0%，余量为锌及不可避免的杂质，其中除锌外与硫亲和力小于锰与硫亲和力的金属为镍、铁、钨、钴、钼、铈、铋和铌。该铜合金通过粉末冶金法制造，将合金粉末、硫化物粉和镍粉混合均匀后，进行压制成型、烧结、复压、复烧，得到所述铜合金并进行热加工处理。

1. 一种无铅易切削高硫含锰铜合金, 其特征在于: 铜合金成分的质量分数含量为铜 52.0%-95.0%, 磷 0.001%-0.20%, 锡 0.01%-20%, 锰 0.55%-7.0%, 硫 0.191%-1.0%; 除锌外与硫亲和力小于锰与硫亲和力的金属一种或多种, 含量之和 $\leq 2.0\%$, 余量为锌及不可避免的杂质, 其中铅 $\leq 0.05\%$;

所述的除锌外与硫亲和力小于锰与硫亲和力的金属为镍、铁、钨、钴、钼、锑、铋和铌元素;

所述无铅易切削高硫含锰铜合金制造方法为: 按铜、锡、锰、磷、锌依次熔化, 待合金元素均匀化后, 用水雾化或气雾化的方法制成含锰的铜合金粉末; 或按铜、锡、磷、锌依次熔化, 待合金元素均匀化后用水雾化或气雾化的方法制成不含锰的铜合金粉末;

将镍粉、含锰的铜合金粉末与跟硫的亲和力小于锰跟硫的亲和力的金属硫化物中的一种或多种配料, 或者镍粉、不含锰的铜合金粉末、锰粉与跟硫的亲和力小于锰跟硫的亲和力的金属硫化物中的一种或多种配料, 然后外加成形剂 0.5%-1.5%, 混合时间 0.4-5h, 使各种粉末分布均匀;

将混合均匀的粉末压制成型, 然后烧结, 烧结工艺为: 从室温开始加热至烧结温度 680-780 $^{\circ}\text{C}$, 加热时间 1-5h, 充分去除成形剂, 保温时间 30-120min, 烧结气氛为还原性气氛或者惰性气氛;

将烧结后的铜合金用 500-800MPa 的压强冷复压, 或者在冲头快速运动的冲床上用 200-400MPa 的压强冷模锻, 然后复烧, 复烧工艺为: 从室温开始加热至烧结温度 820-870 $^{\circ}\text{C}$, 加热时间 1-3h, 保温时间 30-120min, 烧结气氛为还原性气氛或者惰性气氛; 将复压复烧后的铜合金进行热加工, 热加工的温度为 800-870 度。

2. 根据权利要求 1 所述的无铅易切削高硫含锰铜合金, 其特征在于: 合金的成分为铜 54.0%-68.0%, 磷 0.001%-0.15%, 锡 0.01%-1%, 锰 1.5%-4.0%, 硫 0.2%-0.6%, 镍、铁、钨、钴、钼、锑、铋、铌元素选取一种或多种, 含量之和 $\leq 1.8\%$, 余量为锌及不可避免的杂质, 其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

3. 根据权利要求 2 所述的无铅易切削高硫含锰铜合金, 其特征在于: 合金的成分为铜 56.0%-64.0%, 磷 0.001%-0.12%, 锡 0.01%-0.8%, 锰 2.0%-3.5%, 硫 0.22%-0.40%, 镍、铁、钨、钴、钼、锑、铋、铌元素选取一种或多种, 含量之和 $\leq 1.5\%$, 余量为锌及不可避免的杂质, 其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的无铅易切削高硫含锰铜合金, 其特征在于: 合金的成分为铜 57.0%-62.0%, 磷 0.001%-0.12%, 锡 0.01%-0.6%, 锰 2.0%-3.5%, 硫 0.22%-0.40%, 镍 0.1%-1.2%, 余量为锌及不可避免的杂质, 其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的无铅易切削高硫含锰铜合金, 其特征在于: 合金的成分为含铜 57.0%-62.0%, 磷 0.001%-0.08%, 锡 0.01%-0.4%, 锰 2.0%-3.5%, 硫 0.22%-0.30%, 镍 0.1%-0.5%, 余量为锌及不可避免的杂质, 其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的无铅易切削高硫含锰铜合金, 其特征在于: 所述的热加工为热模锻或热挤压。

7. 一种无铅易切削高硫含锰铜合金, 其特征在于: 铜合金成分的质量分数含量为铜 52.0%-95.0%, 磷 0.001%-0.20%, 锡 0.01%-20%, 锰 0.55%-7.0%, 硫 0.191%-1.0%; 除锌外与硫亲和力小于锰与硫亲和力的金属一种或多种, 含量之和 $\leq 2.0\%$, 余量为锌及不

可避免的杂质,其中铅 $\leq 0.05\%$;

所述的除锌外与硫亲和力小于锰与硫亲和力的金属为镍、铁、钨、钴、钼、锑、铋和铌元素;

所述无铅易切削高硫含锰铜合金制造方法为:将铜、锡、锰、锌依次熔化,待合金元素均匀化后用水雾化或气雾化的方法制成含锰的铜合金粉末,或者将铜、锡、锌依次熔化,待合金元素均匀化后用水雾化或气雾化的方法制成不含锰的铜合金粉末;

将镍粉、含锰的铜合金粉末或者镍粉、不含锰的铜合金粉末与锰粉,与跟硫的亲和力小于锰跟硫的亲和力的金属硫化物中的一种或多种配料,然后外加成形剂 $0.5\%-1.5\%$,混合时间 $0.4-5h$,使各种粉末分布均匀;

将混合均匀的粉末压制成型、然后烧结,烧结工艺为:从室温开始加热至烧结温度 $730-770^{\circ}\text{C}$,加热时间 $1-5h$,充分去除成形剂,保温时间 $30-120\text{min}$,烧结气氛为还原性气氛或者惰性气氛。

8. 根据权利要求7所述的无铅易切削高硫含锰铜合金,其特征在于:合金的成分为铜 $74\%-90\%$,磷 $0.001\%-0.12\%$,锡 $5\%-20\%$,锰 $2.5\%-3.5\%$,硫 $0.2\%-1.0\%$,镍、铁、钨、钴、钼、锑、铋、铌元素选取一种或多种,含量之和 $\leq 2.0\%$,余量为锌及不可避免的杂质,其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

9. 根据权利要求8所述的无铅易切削高硫含锰铜合金,其特征在于:合金的成分为铜 $84\%-90\%$,磷 $0.001\%-0.12\%$,锡 $5\%-11\%$,锰 $2.5\%-3.5\%$,硫 $0.3\%-1.0\%$,镍、铁、钨、钴、钼、锑、铋、铌元素选取一种或多种,含量之和 $\leq 1.5\%$,余量为锌及不可避免的杂质,其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

10. 根据权利要求9所述的无铅易切削高硫含锰铜合金,其特征在于:合金的成分为铜 $84\%-90\%$,磷 $0.001\%-0.12\%$,锡 $5\%-11\%$,锰 $2.5\%-3.5\%$,硫 $0.4\%-0.8\%$,镍 $0.1\%-1.2\%$,余量为锌及不可避免的杂质,其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

11. 根据权利要求10所述的无铅易切削高硫含锰铜合金,其特征在于:铜合金的成分为含铜 $84\%-90\%$,磷 $0.001\%-0.12\%$,锡 $5\%-11\%$,锰 $2.5\%-3.5\%$,硫 $0.4\%-0.7\%$,镍 $0.1\%-0.5\%$,余量为锌及不可避免的杂质,其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

12. 根据权利要求1或7所述的无铅易切削高硫含锰铜合金,其特征在于:所述的金属硫化物为固态金属硫化物。

13. 根据权利要求12所述的无铅易切削高硫含锰铜合金,其特征在于:所述的金属硫化物为铁、钴、镍、锡、钨、钼、铋、铜、锌、锑或铋十一种金属硫化物。

14. 根据权利要求13所述的无铅易切削高硫含锰铜合金,其特征在于:所述的金属硫化物为硫化铜、硫化亚铜、硫化锌、硫化锡、硫化镍、硫化铁、二硫化亚铁、硫化亚铁、硫化钨、硫化钴、二硫化钼、三硫化钼、四硫化二锑、五硫化二锑、三硫化二锑、三硫化二铋、二硫化铋或三硫化铋。

15. 根据权利要求14所述的无铅易切削高硫含锰铜合金,其特征在于:所述的金属硫化物为硫化铜、硫化锌或硫化铁。

16. 根据权利要求1或7所述的无铅易切削高硫含锰铜合金,其特征在于:所述的成形剂为石蜡粉或硬脂酸锌粉。

一种无铅易切削高硫含锰铜合金及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种金属材料及其制造方法,特别是无铅易切削铜合金及其制造方法。

背景技术

[0002] 铅黄铜具有优良的冷热加工性能、极好的切削性能和自润滑等特点,能满足各种形状零部件的机加工要求。铅黄铜一度被世界公认为一种重要的基础金属材料而广泛应用到民用供水系统、电子、汽车及机械制造等领域。由于铅黄铜被广泛使用,废弃的铅黄铜零配件数量很多,其中只有少量被回收利用,很多小件被作为垃圾遗弃。废弃的铅黄铜与土壤接触,其所含的铅在雨水及大气的长期作用下,进入土壤,从而污染土壤及水源。废弃铅黄铜被当作垃圾焚烧时,铅蒸气散发于大气之中,对人体产生极大危害,因而其应用日益受到严格的限制。铅即不固溶于铜,也不与铜形成金属间化合物,而是以单质微颗粒的形式存在于晶界,有时在晶内也有。在饮用水中的杂质及离子等的作用下含铅铜合金中的铅以离子的形式缓慢析出,现有的含铅铜合金很难满足环保法令的要求。为了降低铅的有害作用,科研人员就饮用水对黄铜的腐蚀机理及添加元素对黄铜的腐蚀性影响进行了系统的研究,并采取了多种措施,如添加少量的锡、镍等合金元素来提高铅黄铜的耐蚀性能,或将一定厚度的可溶性铅溶解去除然后在除铅的表面再覆盖铬等耐蚀金属或采取其它的方法抑制铅的浸出等。由于基体黄铜中始终存在着铅,所以这些方法无法从根本上消除铅的有害作用。以铅元素作为一种主要元素改善黄铜切削性能的铅黄铜在环保法令的规定下,不得不逐步退出历史的舞台。

[0003] 无论从国内外的环保法律法规,还是从技术经济的角度出发,对铅黄铜再进行修修补补的改进已无大的价值,唯有开发无铅的新型铜合金。人们对金属、合金、化合物的研究有一个长期积累的过程,对其特性的认识已相当丰富。铋、锑、镁、磷、硅、硫、钙、碲、硒等元素加入到铜合金中对其切削性能的改善已取得共识,国内外都有大量的专利公开。必须指出的是,与易切削铅黄铜相比,目前所有的无铅易切削铜合金的加工性能、使用性能及成本,如:冷热加工性能、切削加工性能等工艺性能或抗脱锌性能、耐氨薰性能等使用性能或多或少地存在一些问题,其综合性能及性价比与铅黄铜相比差距还比较大。以金属铋作为改善切削性能的主要元素时,由于铋的价格贵,市场无法接受高铋含量的铜合金。低铋含量铜合金的切削性能虽然也比较好,但与铅黄铜相比还存在较大差距。另一方面,铋离子对人体健康的影响至今还不是很明确,其副作用的大小尚无定论,在一些国家和地区还不愿意接受铋黄铜。铋资源的有限性,也注定其不能做为易切削含铅铜合金中铅的主要替代元素。铋会使铜合金产生脆性,严重恶化铜合金的压力加工性能,特别是热加工性能,其回收料甚至会危害整个铜加工行业,这会严重降低其回收价值,对含铋易切削铜合金的市场推广不利。锑是对人体有微毒的元素,其在水中的浸出浓度受到非常严格的限制,尽管锑黄铜的切削性能也较好,但其使用亦受到很大的限制。锑黄铜的热加工性能也不太理想;锑的价格也不便宜,对其市场推广也不利。镁能明显改善黄铜的切削性能,但其添加量不能过多,当其

质量分数超过0.2%时,合金的延伸率开始下降,添加量越多,其延伸性能下降越明显,对黄铜的使用性能不利,这也不利于镁黄铜的应用。镁是很容易烧损的元素,这对铜合金镁的含量控制带来很大的挑战,对其生产过程中的成分控制也是不利的。磷添加到黄铜中有利于改善其切削性能,但同时降低合金的塑性,低压铸造时合金热裂倾向增大。这使磷在黄铜中的添加量受到很大的限制,也使磷黄铜的使用受到很大限制。由于锡、碲、硒价格高昂,锡黄铜以及含碲、硒黄铜很难在市场广泛推广。锡对改善铜合金切削性能的作用亦非常有限。已有专利硅黄铜分两种,一种是低锌硅黄铜,如C69300,由于含铜量高,密度偏高,价格贵,市场份额不大。另一种是高锌硅黄铜,切削性能不足。硫的熔点仅为113℃,沸点也仅445℃,在铜合金的生产过程中很容易进入周围环境而成为污染源,在环保法规越来越严格的今天,其生产的无污染也是个难题,这也对其应用推广极为不利。铜合金中没有锰时,硫在铜合金中通常以低熔点的共晶存在于晶界,使铜合金产生脆性,硫系易切削铜合金进行压力加工的难度一般比较大、成本也比较高。当黄铜熔体中存在锰时,如果加入硫或与硫亲和力小于锰与硫亲和力的硫化物,硫或硫化物就会和锰反应生成硫化锰,在铜合金熔体中以渣的形式浮出,使硫的切削作用明显减弱直至消失。黄铜中锌的含量高,锌是易挥发元素,黄铜熔体中的锰元素与硫元素生成的硫化锰很容易被气态锌带到熔体表面,而且黄铜生产中在出炉之前通常采用喷火工艺以脱气,这会使所生成的硫化锰渣大量被带到熔体表面而以渣的形式去除,这也是铸造黄铜中锰与硫很难共存的重要原因之一。已公开中国发明专利201110035313.7在实验室小锭制备中有较好的效果,但是正如其权利要求3所述,必须“快速加锌,加锌完成后立即浇铸成铸锭”,在工业化大规模生产中,无法满足上述条件,硫化锰生成物的易切削作用随着铜合金熔体停留时间的延长快速减弱直至消失。而且随着硫含量增加,所生成的硫化锰越多,其变成渣上浮得越快,其切削作用的减弱也越明显。从硫化锰在铜合金中的易切削机理中可知,在不显著恶化铜合金的工艺性能和使用性能的条件下,硫含量越高、硫化锰生成物越多,合金的切削加工性能越好,但是用熔铸法生产时,硫化锰反而更容易浮出熔体,使其提高切削性能的作用减弱得越快,这说明高硫含锰铜合金不宜用熔铸法生产制造。在实际开发中,工程技术人员大多采用合金元素多元化的方法,在铜合金中复合添加多种对切削性能有改进作用的合金元素。但实践证明,添加多种改善切削性能元素的方法也并不理想,一方面,由于元素之间的相互作用,有的会相互降低改善切削性能的效果。另一方面,由于添加多种金属元素后,会产生合金强化的效果,使铜合金的强度、硬度都提高,在一定程度还会降低铜合金的压力加工和机加工性能。而且稀、贵元素的加入量过多也会使铜合金的成本提高,对市场推广应用也不利。利用多种元素的叠加来改善铜合金的工艺性能与使用性能也有很大的局限性。

[0004] 在含油自润滑轴承中,常采用含铅铜合金,不过铅黄铜面临淘汰的命运。也有采用在铜合金中加入石墨的方法,石墨有优异的润滑性能,是应用非常广泛的润滑剂之一。但是像铅一样,石墨与铜几乎不固溶,其与铜的结合是机械啮合,没有形成冶金结合,界面强度低。这造成石墨含油自润滑轴承的强度有限,不能满足重载高速的使用环境。

[0005] 当前市场迫切需要一种新的无铅易切削铜合金,该铜合金既有优异的工艺性能如切削加工、热锻、抛光与电镀性能,又有优良的使用性能如高的强度、抗脱锌、耐氨熏与自润滑性能。本发明正是考虑这一需求而开发。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种高性能的无铅易切削铜合金及其制造方法。除特别说明之外,本发明申请文件中所说的合金成分均指质量分数含量。本发明合金高性能的无铅易切削铜合金的成分为:铜52.0%-95.0%,磷0.001%-0.20%,锡0.01%-20%,锰0.55%-7.0%,硫0.191%-1.0%;除锌外跟硫的亲合力小于锰跟硫的亲合力的金属选取一种或多种,含量之和 $\leq 2.0\%$;余量为锌及不可避免的杂质,其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

[0007] 除锌外与硫亲合力小于锰与硫亲合力的金属为镍、铁、钨、钴、钼、铈、铋或铌元素。

[0008] 作为本发明的优选,合金的成分为:铜54.0%-68.0%,磷0.001%-0.15%,锡0.01%-1%,锰1.5%-4.0%,硫0.2%-0.6%,镍、铁、钨、钴、钼、铈、铋、铌元素选取一种或多种,含量之和 $\leq 1.8\%$,余量为锌及不可避免的杂质,其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

[0009] 进一步,合金的成分为:铜56.0%-64.0%,磷0.001%-0.12%,锡0.01%-0.8%,锰2.0%-3.5%,硫0.22%-0.40%,镍、铁、钨、钴、钼、铈、铋、铌元素选取一种或多种,含量之和 $\leq 1.5\%$,余量为锌及不可避免的杂质,其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

[0010] 进一步,合金的成分为:铜57.0%-62.0%,磷0.001%-0.12%,锡0.01%-0.6%,锰2.0%-3.5%,硫0.22%-0.40%,镍0.1%-1.2%,余量为锌及不可避免的杂质,其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

[0011] 进一步,合金的成分为:铜57.0%-62.0%,磷0.001%-0.08%,锡0.01%-0.4%,锰2.0%-3.5%,硫0.22%-0.30%,镍0.1%-0.5%,余量为锌及不可避免的杂质,其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

[0012] 合金的成分为:铜74%-90%,磷0.001%-0.12%,锡5%-20%,锰2.5%-3.5%,硫0.2%-1.0%,镍、铁、钨、钴、钼、铈、铋、铌元素选取一种或多种,含量之和 $\leq 2.0\%$,余量为锌及不可避免的杂质,其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

[0013] 进一步,合金的成分为:铜84%-90%,磷0.001%-0.12%,锡5%-11%,锰2.5%-3.5%,硫0.3%-1.0%,镍、铁、钨、钴、钼、铈、铋、铌元素选取一种或多种,含量之和 $\leq 1.5\%$,余量为锌及不可避免的杂质,其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

[0014] 进一步,合金的成分为:铜84%-90%,磷0.001%-0.12%,锡5%-11%,锰2.5%-3.5%,硫0.4%-0.8%,镍0.1%-1.2%,余量为锌及不可避免的杂质,其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

[0015] 进一步,合金的成分为:铜84%-90%,磷0.001%-0.12%,锡5%-11%,锰2.5%-3.5%,硫0.4%-0.7%,镍0.1%-0.5%,余量为锌及不可避免的杂质,其中铅 $\leq 0.05\%$ 。

[0016] 当锡的含量小于5%时,本发明无铅易切削铜合金工艺流程如下:

[0017] 按铜、锡、锰、磷、锌依次熔化,待合金元素均匀化后,用水雾化或气雾化的方法制成含锰的铜合金粉末;或按铜、锡、磷、锌依次熔化,待合金元素均匀化后用水雾化或气雾化的方法制成不含锰的铜合金粉末;

[0018] 将镍粉、含锰的铜合金粉末与跟硫的亲合力小于锰跟硫的亲合力的金属硫化物中的一种或多种配料,或者镍粉、不含锰的铜合金粉末、锰粉与跟硫的亲合力小于锰跟硫的亲合力的金属硫化物中的一种或多种配料,然后外加成形剂0.5%-1.5%,将所有配好的粉末装入混料器,混合时间0.4-5h,使各种粉末分布均匀;

[0019] 将混合均匀的粉末压制成型、然后烧结,烧结工艺为:从室温开始加热至烧结温度

680–780℃,加热时间1–5h,充分去除成形剂,保温时间30–120min,烧结气氛为还原性气氛或者惰性气氛;

[0020] 将烧结后的铜合金用500–800MPa的压强冷复压,或者在冲头快速运动的冲床上用200–400MPa的压强冷模锻,然后复烧,复烧工艺为:从室温开始加热至烧结温度820–870℃,加热时间1–3h,保温时间30–120min,烧结气氛为还原性气氛或者惰性气氛;

[0021] 将复压复烧后的铜合金进行热加工,热加工的温度为800–870度。

[0022] 所述的金属硫化物为固态金属硫化物。

[0023] 所述的金属硫化物为铁、钴、镍、锡、钨、钼、铌、铜、锌、铈和铈十一种金属硫化物。

[0024] 所述的金属硫化物为硫化铜、硫化亚铜、硫化锌、硫化锡、硫化镍、硫化铁、二硫化亚铁、硫化亚铁、硫化钨、硫化钴、二硫化钼、三硫化钼、四硫化二铈、五硫化二铈、三硫化二铈、三硫化二铌、二硫化铌和三硫化铌。

[0025] 所述金属硫化物中,优选为硫化铜、硫化锌和硫化铁。

[0026] 所述的热加工为热模锻或热挤压。

[0027] 当锡的含量大于等于5%时,无铅易切削铜合金工艺流程如下:

[0028] 将铜、锡、锰、锌依次熔化,待合金元素均匀化后用水雾化或气雾化的方法制成含锰的铜合金粉末;或将铜、锡、锌依次熔化,待合金元素均匀化后用水雾化或气雾化的方法制成不含锰的铜合金粉末;

[0029] 将镍粉、含锰的铜合金粉末或者镍粉、不含锰的铜合金粉末与锰粉,与跟硫的亲合力小于锰跟硫的亲合力的金属硫化物中的一种或多种配料,然后外加成形剂0.5%–1.5%,混合时间0.4–5h,使各种粉末分布均匀;

[0030] 将混合均匀的粉末压制成型、然后烧结,烧结工艺为:从室温开始加热至烧结温度730–770℃,加热时间1–5h,充分去除成形剂,保温时间30–120min,烧结气氛为还原性气氛或者惰性气氛。

[0031] 所述的成形剂是石蜡粉或硬脂酸锌粉。

[0032] 从热挤压棒上取样制备抗拉强度试样、切削性能试样、抗脱锌腐蚀试样和氨熏应力腐蚀试样。从烧结后的铜锡合金为基的铜合金样上取样进行抗弯强度和延伸率测试,制备摩擦磨损实验试样并在90℃的热油中浸泡1小时,然后将浸油后的试样进行摩擦磨损实验。得到合金的性能。

[0033] 铅在铜熔体中的溶解度较大,但在室温铜中铅的固溶度几乎为零。铅黄铜熔体凝固时,铅以微细的球形颗粒形式弥散分布在黄铜晶界,有时还会分布在晶内。铅有脆而软的特点,而且铅的熔点只有327.5℃,当对铅黄铜进行切削加工时产生的摩擦热会使铅颗粒进一步软化,当铅黄铜被切削时,这些弥散的铅颗粒相当于黄铜中存在的一个个空洞,应力容易在此集中,产生所谓的“切口效应”,从而导致切屑易于在此断裂。另外,在刀头与切屑的接触局部因切削加工作功转化为热而使铅瞬间熔化,也有助于改变切屑的形状,并起到润滑刀具的作用,可以使刀头磨损减少到最低。因此,铅在易切削黄铜材料的切削加工过程中起着改变切屑形状、碎裂切屑、减少粘结和焊合以及提高切削速度的作用,可大大提高切削加工的效率,并增加刀具的使用寿命,降低加工表面的粗糙度,使加工表面平整光滑。铅的特性及其在易切削铅黄铜中的存在状态对其切削性能有决定性的作用。含铅自润滑铜合金中的铅,也是由于其软而脆的特点起到减摩的作用,石墨自润滑铜合金中的石墨作用机理

与铅的作用类似。本发明中采用在铜合金中同时添加锰和金属硫化物的方法,在烧结的过程中由于锰的活性高于所添加金属硫化物中的金属,于是硫化物与锰发生反应,生成硫化锰或者硫化锰与其它硫化物的混合物。这种原位生成的硫化物主要为硫化锰,与铜合金组织的结合是一种冶金结合,界面为共格或半共格,强度高。原位反应产物硫化锰具有层状结构,其结构特点与石墨很相似,同时其也具有软而滑的特性。硫化锰在铜合金中的存在相当于铜合金中存在着孔洞,应力容易在此集中,产生所谓的“切口效应”,从而导致切屑易于在此断裂。硫化锰的断屑机理与铅黄铜中铅的断屑机理是一致的。由于生成的硫化物颗粒对切削刀具有润滑的作用,也能减小刀头的磨损作用,大大提高切削加工效率。所生成的硫化锰颗粒与铜合金晶粒之间结合良好,界面干净、结合强度高,石墨自润滑铜合金中的石墨颗粒则没有硫化锰颗粒的这种作用,所以在自润滑铜合金中除了有良好的润滑作用,还具有比石墨自润滑铜合金更高的强度。

[0034] 一般认为磷的作用是脱氧,能改善合金的铸造性能和焊接性能,减少有益元素硅、锡和镁的氧化损失,细化黄铜的晶粒。在本发明合金中,磷添加量控制在0.001%~0.20%范围内,主要作用是在烧结的过程中使铜合金粉末的熔点降低,起到活化烧结的作用。

[0035] 本发明的优点:无铅易切削高硫含锰铜合金具有优异的工艺性能如优异的切削加工、热锻等性能和优良的使用性能如高的强度、抗脱锌、耐氨熏、抛光、电镀与自润滑性能。复压复烧后的黄铜有良好的热锻、热挤压等热加工性能。热挤压黄铜的切削性能好、强度高。按ISO6509:1981《金属及合金的腐蚀-黄铜抗脱锌腐蚀性能的测定》,热挤压黄铜的抗脱锌性能优异,按GB/T10567.2-2007《铜及铜合金加工材残余应力检验方法:氨熏试验法》,但氨水浓度为14%,黄铜最长耐氨熏达16小时而没有裂纹。铜锡合金为基的自润滑铜合金的抗弯强度和延伸率最高相当于石墨自润滑铜合金的111%和116%。铜合金成分简单,组成元素不含铅、镉、汞、砷等有害元素,生产过程无污染。铜合金不含铬,通过合金设计还能够实现不含铍、锑等元素,完全能满足水暖卫浴行业对有害元素浸出的严格要求。

具体实施方式

[0036] 实施例1:

[0037] 含锰的铜合金粉末中各元素的质量分数分别为:铜54.0%,磷0.11%,锡0.011%,锰0.6%,余量为锌以及不可避免的杂质。各种粉末的质量分数分别如下:硫化物粉末为硫化铜粉末与硫化锌粉末混合物,其含量分别为0.8%和0.30%;镍粉的含量为2.0%;外加成形剂石蜡粉的含量为0.5%;余量为上述含锰的铜合金粉末。粉末混料时间4.0h,混料结束后即压制,压制完后即放入烧结炉中烧结,烧结工艺为:从室温开始加热至烧结温度,加热时间5.0h,充分去除成形剂,烧结温度680℃,保温时间100min,烧结气氛为惰性气氛,烧结完后通水冷却到室温。将烧结后的黄铜棒用500MPa的压强复压,然后复烧,复烧工艺为:从室温开始加热至烧结温度820℃,加热时间3.0h,保温时间120min,烧结气氛为惰性气氛。将复烧后的黄铜在800℃热挤压,热挤压比为120。从挤压棒上取样制备抗拉强度试样、切削性能试样、抗脱锌腐蚀试样和氨熏应力腐蚀试样。实验结果发现,切削能力相当于铅黄铜的77%。抗拉强度为599.0MPa,屈服强度329.5MPa,平均脱锌腐蚀层厚度192.2μm,最大脱锌层厚度329.9μm,氨熏16小时后不开裂。

[0038] 实施例2-实施例33:实施例2-33的所有实施例中铜合金粉末的化学成分见表1,各

种粉末的质量百分含量见表2,对应实施例中铜合金制造工艺参数见表3,实施例2-33中铜合金的性能见表4。

[0039] 实施例34:含锰的铜合金粉末中各元素的质量分数分别为:铜88%,锡10.0%,锰1.5%,余量为锌以及不可避免的杂质。各种粉末的质量分数分别如下:硫化铜、硫化亚铜、硫化锌、硫化锡、硫化镍等各种粉末的混合物,每种硫化物的含量分别为0.2%;镍粉的含量为0.3%;外加成形剂石蜡粉的含量为1.2%;余量为上述含锰的铜合金粉末。粉末混料时间2h,混料结束后即压制,压制完后即放入烧结炉中烧结,烧结工艺为:从室温开始加热至烧结温度,加热时间2h,充分去除成形剂,烧结温度750℃,保温时间60min,烧结气氛为还原性气氛,烧结完后通水冷却到室温。摩擦磨损试样在90℃热油中浸泡1小时,实验结果发现,无铅自润滑铜合金的摩擦系数相当于石墨自润滑铜合金的96%,磨损量相当于石墨自润滑铜合金的95%。力学性能实验结果发现,无铅自润滑铜合金的抗拉强度相当于石墨自润滑铜合金的110%,而延伸率相当于石墨自润滑铜合金的116%。

[0040] 实施例35-42:铜合金粉末的化学成分见表1,各种粉末的质量分数含量见表2,对应实施例中铜合金制造工艺参数见表3,实施例35-42中所有摩擦磨损试样均在90℃热油中浸泡1小时,铜合金的性能见表5。

[0041] 表1所有实施例中铜合金粉末的化学成分

[0042]

实施例	Cu/%	Mn/%	P/%	Sn/%	Zn/%
1	54.0	0.6	0.11	0.011	余量
2	54.0	1.5	0.12	0.012	余量
3	54.0	3.5	0.13	0.013	余量
4	54.0	7.0	0.09	0.014	余量
5	59.0	5.0	0.12	0.015	余量
6	59.0	3.0	0.08	0.016	余量
7	59.0	2.5	0.16	0.017	余量
8	59.0	1.5	0.10	0.018	余量
9	64.0	—	0.15	0.019	余量
10	64.0	—	0.12	0.011	余量
11	64.0	—	0.11	0.011	余量
12	64.0	—	0.09	0.011	余量
13	70.0	—	0.15	0.011	余量
14	70.0	—	0.12	0.011	余量
15	70.0	—	0.14	0.011	余量
16	70.0	—	0.12	0.011	余量
17	52.0	0.5	0.05	0.011	余量
18	54.0	1.5	0.05	0.011	余量
19	54.0	3.5	0.05	0.011	余量
20	54.0	7.0	0.05	0.011	余量
21	59.0	5.0	0.05	0.011	余量

22	59.0	3.0	0.05	0.011	余量
23	59.0	2.5	0.05	0.011	余量
24	59.0	1.5	0.05	0.011	余量
25	64.0	—	0.05	0.011	余量
26	64.0	—	0.05	0.011	余量
27	64.0	—	0.05	0.011	余量
28	64.0	—	0.09	0.011	余量
29	70.0	—	0.05	0.011	余量
30	70.0	—	0.05	0.011	余量
31	80.0	—	0.04	0.011	余量
32	88.0	—	0.03	0.011	余量
33	58.0	6.0	0.03	0.011	余量
34	88	1.5	—	10.0	余量
35	88	1.0	—	9.0	余量
36	88	0.6	—	11.0	余量
37	88	1.5	—	10.0	余量
38	77	0.6	—	20.0	余量
39	77	1.0	—	19.0	余量
40	77	1.0	—	21.0	余量
41	77	—	—	20.0	余量
42	88	1.0	—	5.5	余量

[0043] —表示未添加,仅有原材料带入

[0044] 表2所有实施例中各种粉末的质量分数含量

[0045]

实施例	硫化物/%	镍粉/%	外加成形剂/%	锰粉/%	铜合金粉/%
1	硫化铜 0.80, 硫化锌 0.30	2.0	0.5	-	余量
2	硫化锌 0.40、二硫化亚铁 0.10、三硫化钼 0.10	1.8	1.5	-	余量
3	硫化铜、四硫化二锑、五硫化二锑、三硫化二锑, 三硫化二铋, 二硫化铋, 三硫化铋混合粉末, 含量各 0.10, 硫化锌 0.30	1.2	0.8	-	余量
4	硫化镍 0.30, 硫化锌 0.30	0.8	1.0	-	余量
5	硫化锡 0.40, 硫化锌 0.60	0.3	0.6	-	余量
6	硫化亚铜 1.50, 硫化锌 0.60	0.3	1.0	-	余量
7	硫化锌 1.20	0.3	1.2	-	余量
8	硫化铜 1.00, 硫化锌 0.30	0.3	0.9	-	余量
9	硫化铁 0.80, 硫化锌 0.30	0.3	1.2	3.0	余量
10	硫化亚铁 0.70 硫化锌 0.30	0.3	1.2	2.0	余量
11	硫化钨 1.80, 硫化锌 0.30	0.3	0.8	1.0	余量
12	硫化钴 2.00, 硫化锌 0.30	0.3	1.2	3.0	余量
13	二硫化钼 1.80, 硫化锌 0.30	0.2	1.0	2.0	余量
14	硫化钨、硫化铁、硫化铜混合粉末, 含量各 0.30	0.2	1.2	2.0	余量
15	硫化锡、硫化镍、硫化铁、硫化亚铁、硫化钨、硫化钴、二硫化钼、硫化铜混合粉末, 含量各 0.10, 硫化锌 0.30	0.2	1.1	3.5	余量
16	硫化铜、硫化亚铜、硫化锌、硫化锡、硫化镍、硫化铁、硫化亚铁混合粉末, 含量各 0.20	0.2	1.2	3.5	余量
17	硫化铜 0.60, 硫化锌 0.30	0.3	0.5	-	余量
18	硫化铜 1.07, 硫化锌 0.30	0.8	1.5	-	余量
19	硫化铜 1.55, 硫化锌 0.30	0.8	0.8	-	余量
20	硫化铜 2.03, 硫化锌 0.30	0.3	1.0	-	余量
21	硫化铜 0.60, 硫化锌 0.30	0.5	0.6	-	余量
22	硫化铜 1.07, 硫化锌 0.30	0.1	1.0	-	余量
23	硫化铜 1.55, 硫化锌 0.30	0.1	1.2	-	余量
24	硫化铜 2.03, 硫化锌 0.30	0.5	0.9	-	余量
25	硫化铜 0.60, 硫化锌 0.30	0.1	1.2	3.0	余量
26	硫化铜 1.07, 硫化锌 0.30	0.5	1.2	2.0	余量
27	硫化铜 1.55, 硫化锌 0.30	0.5	0.8	1.0	余量
28	硫化铜 2.03, 硫化锌 0.30	0.1	1.2	3.0	余量
29	硫化铜 0.60, 硫化锌 0.30	0.8	1.0	2.0	余量
30	硫化铜 1.07, 硫化锌 0.30	0.3	1.2	2.0	余量
31	硫化铜 1.55, 硫化锌 0.30	0.3	1.1	3.5	余量
32	硫化铜 2.03, 硫化锌 0.30	0.8	1.2	3.5	余量
33	硫化锌 0.90	0.3	0.5	-	余量
34	硫化铜、硫化亚铜、硫化锌、硫化锡、硫化镍混合粉末, 含量各 0.20	0.3	1.2	-	余量
35	硫化锌 1.00	0.3	1.1	-	余量
36	硫化锌 1.40	0.3	1.0	-	余量
37	硫化镍 0.50, 硫化锌 0.30	0.3	1.2	-	余量
38	硫化铜 1.00, 硫化锌 0.30	0.3	1.1	-	余量
39	硫化钨 1.80, 硫化锌 0.30	0.3	1.2	-	余量
40	硫化铁 2.00, 硫化锌 0.30	0.3	1.0	-	余量
41	二硫化钼 1.00, 硫化锌 0.30	0.3	0.9	0.6	余量
42	硫化铜 1.55, 硫化锌 0.30	0.3	0.6	-	余量

[0046] -表示未添加

[0047] 表3所有实施例中铜合金制造工艺参数

[0048]

实施例	混料时间/h	烧结温度/℃	加热时间/h	保温时间/min	烧结气氛	复烧温度/℃	加热时间/h	保温时间/min	烧结气氛	复压压强/MPa	冷模锻压强/MPa	热挤压温度
1	4	680	5	100	惰性	820	3	120	惰性	500	-	800
2	2	680	3	100	惰性	840	2	105	惰性	600	-	810
3	4	680	5	100	还原	860	2	60	还原	800	-	820
4	2	680	5	100	还原	870	1	30	还原	700	-	830
5	4	680	2	100	还原	860	2	90	还原	700	-	840
6	3	680	3	100	还原	860	2	90	还原	700	-	850
7	4	680	2	100	还原	860	2	90	还原	700	-	860
8	2	680	2	100	还原	860	2	90	还原	700	-	870
9	3	730	2	80	还原	860	2	90	还原	700	-	830
10	1	730	2	80	还原	860	2	90	还原	700	-	830
11	2	730	2	80	还原	860	2	90	还原	700	-	830
12	1	730	2	80	还原	860	2	90	还原	700	-	830
13	2	780	1	60	还原	860	2	90	还原	700	-	830
14	2	780	2	60	还原	860	2	90	还原	700	-	830
15	3	780	2	60	还原	860	2	90	还原	700	-	830
16	2	780	2	60	还原	860	2	90	还原	-	200	830
17	4	680	5	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
18	2	680	3	100	还原	860	2	90	还原	-	400	830
19	4	680	5	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
20	2	680	5	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
21	4	680	1	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
22	3	680	3	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
23	4	680	2	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
24	2	680	2	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
25	3	680	2	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
26	1	680	4	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
27	2	680	2	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
28	1	680	4	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
29	2	680	2	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
30	2	680	2	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
31	3	680	2	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
32	2	680	2	100	还原	860	2	90	还原	-	300	830
33	2	780	3	100	还原	870	2	90	还原	-	400	800
34	2	750	2	60	还原	-	-	-	-	-	-	-
35	2	740	2	90	还原	-	-	-	-	-	-	-
36	3	730	2	120	还原	-	-	-	-	-	-	-
37	2	770	2	45	还原	-	-	-	-	-	-	-
38	3	740	2	75	还原	-	-	-	-	-	-	-
39	2	730	2	90	还原	-	-	-	-	-	-	-
40	2	760	2	45	还原	-	-	-	-	-	-	-
41	2	750	2	60	还原	-	-	-	-	-	-	-
42	2	760	2	90	还原	-	-	-	-	-	-	-

[0049] -表示该工序未执行

[0050] 表4实施例1-33中铜合金的性能

实施 例	热挤 压比	相当于铝 黄铜切削 性能/%	抗拉 强度 /MPa	屈服强 度 /MPa	平均脱 锌层厚 度/ μm	最大脱 锌层厚 度/ μm	氨薰不开裂 时间/h
1	120	77	599.0	329.5	192.2	329.9	16
2	120	82	624.0	331.7	168.4	296.6	16
3	120	86	574.1	313.8	195.7	338.1	16
4	126	80	554.1	299.5	182.6	321.5	16
5	120	85	614.0	336.4	176.3	310.4	16
6	120	88	604.0	328.9	144.5	257.2	16
7	120	86	439.3	241.2	197.3	341.8	8
8	110	85	429.3	223.1	200.5	343.7	8
9	110	83	579.2	315.3	181.1	318.3	16
10	110	84	603.9	332.1	188.8	329.8	16
11	110	83	588.7	311.2	174.9	307.6	16
12	110	84	579.4	308.2	173.0	304.9	16
13	110	85	574.5	304.9	168.4	299.2	16
14	110	83	539.3	277.1	178.0	307.6	16
15	110	83	479.6	253.7	198.9	341.2	8
16	110	87	449.9	229.5	202.1	349.5	8
17	100	87	664.9	354.2	154.3	476.4	16
18	100	82	458.5	215.7	196.2	457.8	16
19	100	86	583.5	290.8	180.4	258.9	16
20	100	80	426.0	202.3	234.8	398.4	8
21	100	85	516.5	237.2	189.4	301.8	16
22	100	88	609.6	337.7	179.9	293.1	6
23	100	86	454.1	219.1	169.5	341.8	16
24	100	85	391.2	220.7	176.6	230.6	16
25	100	83	613.1	300.9	190.7	386.9	16
26	75	84	579.4	347.0	162.6	205.1	16
27	100	83	657.7	353.2	167.0	296.0	10
28	100	84	355.1	137.7	191.2	371.6	16
29	100	85	375.8	155.2	203.6	317.8	12
30	100	83	403.8	174.8	156.7	250.9	16
31	100	83	363.7	150.7	208.0	337.8	16
32	100	87	377.2	185.9	193.3	321.5	16
33	100	89	676.3	359.8	140.1	199.8	16

[0052] 表5实施例34-42中铜合金的性能

实施 例	相当于石 墨自润滑 铜合金摩 擦系数/%	相当于石 墨自润滑 铜合金磨 损量/%	相当于石 墨自润滑 铜合金抗 弯强度/%	相当于石墨 自润滑铜合 金延伸率/%
34	96	95	110	116
35	97	95	108	114
36	95	94	109	115
37	95	93	111	117
38	94	94	110	114
39	97	96	107	114
40	97	96	107	113
41	97	97	108	113
42	97	96	111	116