



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101440445 B

(45) 授权公告日 2010.07.07

(21) 申请号 200810188263.4

(22) 申请日 2008.12.23

(73) 专利权人 路达(厦门)工业有限公司

地址 361022 福建省厦门市集美区杏南路
61号

(72) 发明人 许传凯 胡振青 章四琪

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理
有限公司 11280

代理人 曹津燕

(51) Int. Cl.

C22C 9/04 (2006.01)

审查员 陈大洲

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

无铅易切削铝黄铜合金及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种无铅易切削铝黄铜合金及其制造方法。合金的成份(wt%)为:57.0~63.0Cu,0.3~0.7Al,0.1~0.5Bi,0.2~0.4Sn,0.02~0.5Si,0.01~0.3P,选择性地添加镁、硼、稀土金属和锆中的至少两种元素,余量为锌和不可避免的杂质,其中选择添加元素的含量分别为0.01~0.15Mg,0.01~0.05Zr,0.001~0.05RE,0.0016~0.0020B。该合金具有优良的铸造、焊接、切削和耐蚀性能,适合于低压铸造、重力铸造、水平连铸、锻造和挤压,所需金属原料成本低于铍黄铜,适用于饮用水供给系统所需的零部件和其它结构件,是一种新的环保型易切削铝黄铜合金。

1. 一种无铅易切削铝黄铜合金,其特征在于,含有(wt%):57.0~63.0Cu,0.3~0.7Al,0.1~0.5Bi,0.1~0.4Sn,0.02~0.5Si,0.01~0.3P,选择性地添加镁、硼、稀土金属 RE 和锆中的至少两种元素,余量为锌和不可避免的杂质,其中选择元素的含量分别为:0.01~0.15Mg,0.01~0.05Zr,0.001~0.05RE,0.0016~0.0020B。

2. 一种无铅易切削铝黄铜合金,其特征在于含有(wt%):57.0~63.0Cu,0.3~0.7Al,0.1~0.5Bi,0.2~0.4Sn,0.02~0.5Si,0.01~0.3P,选择性地添加镁、硼、稀土金属 RE 和锆中的至少两种元素,余量为锌和不可避免的杂质,其中选择元素的含量分别为:0.01~0.15Mg,0.01~0.05Zr,0.001~0.05RE,0.0016~0.0020B。

3. 根据权利要求 1 或 2 的合金,其中铝含量(wt%)为:0.4~0.6,硅含量(wt%)为:0.2~0.5,铋含量(wt%)为:0.1~0.3。

4. 根据权利要求 1~3 任一项所述的合金中,含 Pb \leq 0.1wt%, Fe \leq 0.1wt%, Sb \leq 0.03wt%。

5. 根据权利要求 1~3 任一项的合金,其制备过程中的低压铸造温度为 980~1000℃。

6. 根据权利要求 1~3 任一项的合金,其制备过程中的水平连铸铸锭的模锻温度为 650~710℃。

无铅易切削铝黄铜合金及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种无铅易切削铝黄铜合金,尤其涉及一种适合于低压铸造和锻造的无铅易切削铝黄铜合金及其制造方法。

背景技术

[0002] 迄今,研究开发无铅或低铅易切削黄铜时,选择代铅元素遵循两个思路:其一是选择几乎不固溶于铜且不与铜形成金属间化合物的元素,如铋、硒和碲等;其二是选择在铜中有一定固溶液、且固溶度随温度降低而减小并与铜形成金属间化合物的元素,如锑、磷、镁、硅、硼和钙等。前者是人们长期以来所熟知的思路,后者是越来越为人们所认同的思路。实际研究开发中,基于工艺性能和使用性能以及市场对成本要求的不同,上述元素的取舍和含量范围的有所不同,从而构成多种多样的无铅易切削黄铜的发明,其中有关铋黄铜的发明专利最多,共有 20 余份。例如,深圳汇利邦公司的“含碲低铅黄铜”专利(公开号:101225487A),披露的合金成分(wt%)为:57~62Cu,36~43Zn,0.01~1.0Al,0.05~2.5Bi,0.005~0.3As,Pb≤0.2,Sn≤0.65,另选择添加少量 Ni、Fe、S 等以及微量 Si、Mg、Mn、Re(铼)等,不添加磷,该合金将碲作为主要合金元素之一,如取碲含量为中上限,取铅为 0.1~0.2,二者在水中溶出量会超过 NSF 标准,不可用于饮用水供给系统的零部件,如水龙头阀体和闸阀阀体;美国科勒公司的“低铅铋黄铜”专利(授权公告号:CN1045316C),披露的合金成分(wt%)为:55~70Cu,30~45Zn,0.2~1.5Al,0.2~0.3Bi,Pb≤1.0,Ni≤2.0,Fe≤1.0,In≤0.25,0.005~0.3Ag,另选择添加微量 Ta、Ga、V、B、Mo、Nb、Co、Ti、Zr 等,不含 Si 和 P;宁波博威公司的“无铅易切削低锑铋黄铜合金及其制造方法”专利(公开号:CN1710126A),披露的合金成分(wt%)为:55~65Cu,0.3~1.5Bi,0.05~1.0Sb,0.0002~0.05B,另选择添加 Ti、Ni、Fe、Sn、P 和 RE(稀土金属),余为锌和杂质,不添加 Si、Al,如取 Sb≥0.1,则 Sb 在水中溶出量会超过 NSF 标准;日本三越公司的“铸造用无铅耐蚀铋黄铜”专利(P2000-239765A)披露的合金成分(wt%)为:64~68Cu,1.0~2.0Bi,0.3~1.0Sn,0.01~0.03 P,0.5~1.0Ni,0.4~0.8Al,Fe<0.2,余为锌和杂质,高铋、不添加硅。随着铋黄铜的应用日益广泛,其不足之处也日益显现,如热裂、冷裂倾向大,可焊性差,加工产品退火时要求较缓慢升温 and 降温等。这些问题的产生有一个共同的热力学上的原因:铋的表面张力(350 达因/厘米)与铜的表面张力(1300 达因/厘米)相差大,且铋不固溶铜、也不与铜形成金属间化合物,导致液态铋对铜及黄铜的 α 和 β 晶粒润湿良好,二者之间的二面角趋于零,凝固后铋以连续薄膜状分布在晶界上。目前,研究开发的铋黄铜主要是变形合金,含铋在 0.5wt%以上,公开的铸造铋黄铜,如 C89550(含 0.6~1.2wt% Bi),低压铸造时热裂倾向大,且焊接困难。

[0003] 无铅或低铅易切削锑黄铜,具有优良的铸造、焊接、热加工成型和抗脱锌腐蚀性能,但锑比铅更毒,NSF/ANSI61-2007 标准规定,饮用水中 Sb≤0.6 μg/L, Pb≤1.5 μg/L(NSF61-2005 规定 Pb≤5 μg/L),不宜作饮用水供给系统的零部件。

[0004] 无铅易切削硅黄铜是一种发展前景良好的黄铜,目前研究开发的无铅易切削硅黄

铜主要是低锌变形硅黄铜,大多还添加了少量的铋,原材料成本较高。

[0005] 铝黄铜耐腐蚀性优良,但切削性不够好。无铅易切削铝黄铜公开的专利和论文很少,已公开的专利有 US3,773,504(1973),是一种耐磨的 Cu-Zn-Al-P 系合金,日本专利特开 2003-253358,是一种无铅易切削低锌铝黄铜(含有矾和硼等元素)。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于解决常用铝黄铜不易切削、现有铋黄铜热裂倾向大和难于焊接的技术问题,提供一种适合于低压铸造、重力铸造、水平连铸、锻造和焊接的环境友好型的无铅易切削铝黄铜合金。

[0007] 本发明的目的是通过下述合金元素的选择和成份设计而实现的。本发明提供了一种无铅易切削铝黄铜合金,其含有(wt%):57.0~63.0Cu,0.3~0.7Al,0.1~0.5Bi,0.1~0.4Sn,余量为锌和杂质。本发明还提供了另一种合金,其含有(wt%):57.0~63.0Cu,0.3~0.7Al,0.1~0.5Bi,0.02~0.5Si,0.1~0.4Sn,0.01~0.3P,选择性地添加镁、硼、稀土金属(RE)和锆中的至少两种元素,余量为锌和不可避免的杂质,其中选择元素的含量分别为0.01~0.15Mg,0.01~0.05Zr,0.001~0.05RE,0.0016~0.0020B。

[0008] 铋含量处于中上限时,控制合金的基体相为 α 相加少量 β 相;铋含量处于中下限时,控制合金的基体相为 β 相加少量 α 相和 γ 相。

[0009] 在本发明合金中铝是除锌以外的主要合金元素,具有提高普通黄铜耐腐蚀性和强度的作用,熔炼和铸造过程中,形成的致密氧化膜,具有防止熔体氧化,减少易挥发、氧化的锌的损失,但铝的易氧化特性对铸造性能和焊接性能不利。此外,铝会粗化普通黄铜的晶粒。铝的锌当量系数较大,显著扩大 β 相区,与硅一起易于增加 β 相比率、促使 γ 相的形成,有利于改善黄铜的切削性能。铝的表面张力(860达因/厘米)小于铜的表面张力且固溶于铜,使铜的表面张力降低,有利于分布在晶界上的铋球化。锌的表面张力(760达因/厘米)小于铜的表面张力,且固溶于铜,也有利于分布在晶界上的铋球化。在本发明合金中,铝的含量低于一般商业化铝黄铜中的铝含量,控制在0.3~0.7wt%范围内,优选控制在0.4~0.6wt%范围内,更高的铝含量不利于铸造性能和焊接性能。

[0010] 添加铋的作用,是为改善铝黄铜的切削性能。但如前所述,铋增大铜合金的热裂和冷裂倾向,其热力学上的原因是铋与铜的表面张力相差大,导致液态铋与固态铜晶粒之间二面角趋于零,铋完全润湿铜晶粒,凝固后铋以连续薄膜状分布在晶界上。为了促使铋的球化,降低其不利的影 响,本发明选用固溶于铜且降低铜的表面张力的元素,如上述的主要合金锌和铝,可供选择的元素还有磷、锡、铟、镓、锗、镁、硼、钙等。另一方面,选择固溶铋且表面张力大于铋的元素,如铅、硒和铊等,也可以促进铋球化。上述第一类元素中铟、镓、锗极为昂贵,仅有少数含铋黄铜专利选择性加入;第二类三种元素中,铅对环境的污染、对人体的伤害已为人们所重视,其实硒和铊也是有 毒的,NSF61标准规定饮水中Se(硒) $\leq 5.0\mu\text{g/L}$ (与铅同值),Tl(铊) $\leq 0.2\mu\text{g/L}$ (与汞同值),人体吸收微量硒可养颜,过量则伤皮肤,硒和铊也昂贵。本发明合金中不添加硒和铊,而且要防止铊超标。本发明合金中铋的含量控制在0.1~0.5wt%范围内,更高的铋含量,不仅增大合金的热裂倾向,低压铸造时铸件开裂时有发生,而且增加了成本,降低耐腐蚀性,增大杂质铊超标的危险性。铋含量为0.1~0.5wt%,优选含量为0.1~0.3wt%,可兼顾铸造性能、焊接性、切

削性能和成本。

[0011] 锡的作用主要有固溶强化、提高合金的抗脱锌腐蚀性能,如合金中形成 γ 相,少量锡可使 γ 相弥散均匀分布而降低 γ 相对塑性的不良影响、进而改善切削性能。锡的表面张力为 570 达因 / 厘米,促使铋球化的效果好于锌和铝。锡含量控制在 0.1 ~ 0.4wt% 范围内,更高的锡含量,虽有利于铋的球化,但增加成本,而且与硅、铝一起促使形成更多的 γ 相,使硬度增大,塑性降低,不利于切削和成型。

[0012] 硅的作用是改善合金的铸造性能、焊接性能和耐腐蚀性能,显著扩大 β 相区,在锌一定的情况下,硅是调整基体相组成的主要元素,与锌、铝的适当配比,可使合金中形成 γ 相,改善切削性能,随硅含量的增加, γ 相增加,切削性能也随之改善,但塑性逐渐降低,热裂倾向增大,不利于铸造成型,尤其不利于低压铸造成型。在有铋保证切削性能的情况下,硅含量控制在 0.1 ~ 0.5wt% 范围内,优选控制在 0.2 ~ 0.5wt% 范围内,铋含量取中上限时,硅含量取中下限,使合金基体相为 α 加少量 β 相,铋含量取中下限时,硅含量取中上限,使合金的基体相为 β 相加少量 α 相和 γ 相。

[0013] 磷作为主要合金元素之一,其作用是脱氧,改善合金的铸造性能和焊接性能,减少有益元素铝、硅、锡和铋的氧化损失,细化黄铜的晶粒。黄铜中磷的含量大于 0.05wt%,可形成金属间化合物 Cu_3P ,有利于改善合金的切削性能,但同时降低合金的塑性。磷多, Cu_3P 多,低压铸造时合金热裂倾向增大。此外,磷的表面张力为 70 达因 / 厘米,且高温下在铜中有较大的固溶度,因而明显降低铜的表面张力,球化铋的效果更好,是含铋铜合金的“增塑剂”。在有磷、锡、铝、锌等存在的情况,铋以球状分布在晶内和晶界,明显降低铋对冷热塑性的不利影响,改善铸造性能和焊接性能,同时因铋以球状均匀弥散分布,也有利于发挥铋对切削性能的有益影响。磷含量控制在 0.01 ~ 0.15wt% 范围内,用于水平连铸锭 / 锻件,取中上限,用于低压铸造产品 (如水龙头阀体) 取中下限。

[0014] 镁属于选择添加的元素,其主要作用是水平连铸开始前的进一步脱氧,低压铸造和焊接时防止铸件产生裂纹。镁含量如大于 0.1wt%,对防止铸件产生裂纹仍有明显的效果,但同时明显降低延伸率。这种效果在无铅易切削高锌硅黄铜中也存在。镁还具有细化晶粒的作用,使铋和硬脆金属间化合物颗粒更弥散均匀分布,有利于改善合金的切削性能、铸造性能和焊接性能。 $\text{Mg} > 0.1\text{wt}\%$,与铜形成的金属间化合物 Cu_2Mg 颗粒,也有利于改善合金的切削性能。如选择添加镁,其含量控制在 0.01 ~ 0.15wt% 范围内为宜。

[0015] 选择添加锆、硼和稀土金属主要是为了细化晶粒。锆细化黄铜晶粒的效果好于钛,微量锆还具有强化基体的作用。硼在铜中固溶度虽然很小,但也随温度降低而减小,析出的硼也具有改善切削性能的作用,硼还具有抑制脱锌的作用。稀土金属除细化晶粒外,还具有净化晶界的作用,减少位于晶界上杂质的有害影响,稀土金属中的铈 (Ce),与铋作用形成熔点高达 1525 $^{\circ}\text{C}$ 的金属间化合物 BiCe ,使铋以这种化合物的形式进入晶内,这对消除铋引起的热脆性和冷脆性有好处,但也降低了铋对切削性能的贡献。三者的添加量均取微量。

[0016] 本发明合金中,铅、铁和锑均作为杂质,控制 $\text{Pb} \leq 0.1\text{wt}\%$, $\text{Fe} \leq 0.1\text{wt}\%$, $\text{Sb} \leq 0.03\text{wt}\%$ 。 $\text{Pb} \geq 0.2\text{wt}\%$ 时溶出量会超标, $\text{Sb} > 0.05\text{wt}\%$ 时溶出量会超标,因而合金不宜作饮用水供给系统的零部件。微量锑,像锡和砷一样,可改善合金抗脱锌腐蚀性能。在一般铸造铜合金中,允许铁含量大于 0.2wt%,但在本发明合金中有铝、硅,而铁与铝、硅可以分别形成又硬又脆的铁铝金属间化合物和硅化铁,不仅降低合金的塑性、耐腐蚀性和铸

造性能,而且形成的金属间化合物硬质点若位于产品表面,经抛光和电镀后会出现光亮程度不一致的“硬质点”缺陷,使产品报废。允许含有少量的这些杂质,有利于搭配利用铅黄铜、铋黄铜、磷黄铜、镁黄铜以及其它黄铜旧料,节约资源,降低成本。

[0017] 上述合金元素的选择和成份设计,其特点在于使铋以连续薄膜状分布在晶界上,转化为以球状均匀弥散分布在晶内和晶界上;综合考虑了工艺性能(铸造、焊接、切削、电镀等)、使用性能(脱锌腐蚀、应力腐蚀、盐雾腐蚀、金属在水中的溶出量、过水渗漏、硬度、强度、延伸率、镀层表面光亮一致性)和成本的高标准要求;本发明合金与铋黄铜旧料之间可相互循环使用,也可搭配利用铅黄铜、铋黄铜、磷黄铜、镁黄铜旧料以及其它黄铜旧料,节约了资源,降低了成本;制造方法易于实施,通用现有的铅黄铜生产设施。为兼顾各项工艺性能和使用性能,应使体收缩试样的集中缩孔表面光滑、底无疏松,铸态延伸率大于6%,硬度HRB为55~75,条形试样弯角大于55°。本发明合金是一种环境友好型的新的铝黄铜,特别适合于需要切削加工、焊接的低压铸造或重力铸造、锻造产品,如饮用水供给系统零部件。

[0018] 本发明合金的制备方法如下:

[0019] 配料--工频炉熔炼、覆盖剂保护--1000℃出炉、浇注合金锭--重熔--低压铸造(980~1000℃)或水平连铸(990~1030℃)--锻造(650~710℃)

[0020] 实施例

[0021] 实施例合金成份如表1所示。

[0022] 表1 实施例合金成份(wt%)

[0023]

实施例	Cu	Al	Bi	Sn	Si	Mg	Zr	B	RE	P	Zn
1	59.99	0.50	0.50	0.231	0.017	—	0.04	—	0.005	0.0125	余量
2	60.12	0.44	0.31	0.076	0.022	—	—	0.004	—	0.0072	余量
3	59.80	0.44	0.24	0.069	0.063	—	—	0.005	—	0.0069	余量
4	60.27	0.52	0.10	0.070	0.37	0.020	—	—	—	0.0042	余量
5	60.47	0.40	0.49	0.235	0.30	0.015	0.05	—	0.05	0.056	余量
6	60.51	0.32	0.30	0.241	0.44	0.020	0.05	—	—	0.081	余量
7	60.49	0.28	0.22	0.239	0.46	0.010	—	0.005	—	0.090	余量

[0024] 1、铸造性能

[0025] 利用铸造合金通用的4种标准试样,评价本发明合金的铸造性能。用体收缩试样评价合金的收缩情况,集中缩孔表面光滑、其底部无肉眼可见疏松为优,用“○”表示,意味着合金流动性好、补缩能力强、铸件致密性高;集中缩孔表面较光滑、其底部肉眼可见疏松高度小于3mm为良,用“△”表示;集中缩孔表面不光滑、其底部肉眼可见疏松高度≥5mm为差,用“×”表示,意味着流动性不好、补缩能力差、铸件致密性不好,过水试验会出现渗漏。用条形试样测定合金的线收缩率和弯折角,角度大于55°为优;小于40°为不良,意味着

合金塑性偏低；大于 100°、甚至弯折不断，意味着合金的塑性好，不利于切削。用环形试样评价合金的抗缩裂能力，不裂为优，用“○”表示，开裂为差，用“×”表示。用螺旋形试样测定熔体的流淌长度，评价合金的流动性。

[0026] 各个试样手工浇注，浇注温度为 1000℃。结果如表 2 所示。

[0027] 表 2 实施例合金及对比合金铸造性能

[0028]

实施例合金	1	2	3	4	5	6	7	C36000	CuZn40Pb1A10.6
-------	---	---	---	---	---	---	---	--------	----------------

[0029]

体收缩	△	○	○	○	○	○	○	○	○
线收缩率/%	1.5~1.9							1.9~2.1	1.7~1.9
流淌长度/mm	400~420				420~440			440	430
环形 试样 壁厚 /mm	2.5	○	○	○	○	○	○	○	○
	3.0	○	○	○	○	○	○	○	○
	3.5	○	○	○	○	○	○	○	○

[0030] 2、可焊性

[0031] 焊接件为低压铸造铸件 /CuZn37 黄铜管，钎焊，火焰加热，温度 350 ~ 400℃。可焊性评价标准为焊缝及热影响区是否出现裂纹和气孔，无裂纹、无气孔为合格，否则为不合格。各个合金取同一型号水龙头阀体 50 件。结果如表 3 所示。

[0032] 表 3 实施例合金及对比合金可焊性

实施例合金	1	2	3	4	5	6	7	CuZn40Pb1A10.6
焊接后	合格				合格			合格
焊接抛光后	小部分不合格		合格		合格			合格
抛光氨熏后	小部分不合格		合格		合格			小部分不合格

[0034] 3、切削性能

[0035] 评价材料的切削性能有多种方法。通常的方法是：固定切削工艺参数，测定切削阻力或能耗、机床电机主轴扭矩等，与易切削铅黄铜，如 C36000，相对比，得到相对切削率。实际上，材料可切削性“好”或“差”与切削工艺参数密切相关。实际生产中往往根据切屑形状和大小、排屑顺畅程度、刀具磨损快慢来判定材料可切削性的“好”或“差”，并根据不同材料或同一材料的不同状态，调整切削工艺参数以实现顺利切削。车削工艺参数对切屑形态的影响如表 4 所示。由此可见，走刀量大小对车屑形态及大小影响大，而线速度影响小，走刀量为 0.2mm/rev. 和 0.3mm/rev.，实施例 1 合金车屑形态为细小片状或细小瓦片状，表明

可切削性优良,但不及含铅 1wt%的铅黄铜。

[0036] 切削深度为 4mm.

[0037] 表 4 车削工艺参数对切屑形态的影响

[0038]

切削速度 /m · min ⁻¹	实施例 1 合金			CuZn40Pb1Al0.6		
	走刀量/mm · r ⁻¹			走刀量/mm · r ⁻¹		
	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3
40						
60						
80						
100						

[0039] 1、耐蚀性

[0040] 所用试样取自低压铸造铸件,结果如表 5 所示。

[0041] 脱锌腐蚀实验按 GB10119-1988 标准实施

[0042] 应力腐蚀实验按 GS048 1.1.01 3-2005 标准实施

[0043] 盐雾腐蚀实验按 ASTM B368-97 标准实施

[0044] 溶出量 Q 值测定按 NSF/ANSI 61-2007 标准实施

[0045] 表 5 实施例合金及对比合金腐蚀实验结果

[0046]

实施例合金		1	2	3	4	5	6	7	CuZn40Pb1Al0.6
脱锌 层深 度/mm	平均 值	0.26~ 0.35	0.24~ 0.36	0.25~ 0.30	0.23~ 0.30	0.21~ 0.27			0.30~0.35
	最大 值	0.48~ 0.54	0.35~ 0.54	0.44~ 0.49	0.43~ 0.50	0.40~ 0.46			0.45~0.51
应力腐蚀		合 格							合格
盐雾腐蚀		合 格							合格
溶出量 Q 值 /μg/L		Zn<300,Bi<50.0,Pb<1.5,Sb<0.6, Tl<0.2,Cd<0.5,As<1.0,Hg<0.2, 全合格							Pb>5.0 其它合格

[0047] 2、力学性能

[0048] 拉伸试样低压铸造,硬度试样手工浇注。结果如表6所示。

[0049] 表6 实施例合金及对比合金力学性能

[0050]

实施例合金		1	2	3	4	5	6	7	CuZn40Pb1Al0.6
脱锌 层深 度/mm	平均 值	0.26~ 0.35	0.24~ 0.36	0.25~ 0.30	0.23~ 0.30	0.21~ 0.27			0.30~0.35
	最大 值	0.48~ 0.54	0.35~ 0.54	0.44~ 0.49	0.43~ 0.50	0.40~ 0.46			0.45~0.51
应力腐蚀		合 格							合格

[0051]

盐雾腐蚀	合格	合格
溶出量 Q 值 / μ g/L	Zn<300,Bi<50.0,Pb<1.5,Sb<0.6, Tl<0.2,Cd<0.5, As<1.0, Hg<0.2, 全合格	Pb>5.0 其它合格