

熔体状态对 B83 巴氏合金凝固和摩擦性能的影响

刘杰, 赵君壮, 梁超, 祖方道

(合肥工业大学材料科学与工程学院 金属液/固加工研究所, 安徽合肥 230009)

摘要: 利用直流四电极电阻法, 探索了升降温过程 B83 巴氏合金液体的电阻率温度, 并根据此所揭示的熔体状态随温度改变的信息, 通过合适熔体过热处理研究了不同熔体状态对凝固行为、凝固组织形貌和摩擦性能的影响。结果显示, B83 熔体在首轮升温过程中, 779~1001℃ 的范围内存在不可逆的熔体状态转变; 同时, 两轮升降温过程中, 在 720℃ 左右存在可逆熔体状态转变。凝固实验表明: 经历了不可逆熔体状态转变的熔体开始凝固形核时间滞后, 在凝固过程每一阶段的过冷度都有所增大; 同时, 熔体状态转变后坩埚空冷和铜管冷却的凝固组织明显细化, 分布更均匀; 这不仅提高了 B83 合金维氏硬度, 还使其具有更好的摩擦特性。本文以熔体状态转变为切入点, 以不同的熔体处理方式探讨了改善巴氏合金 B83 的组织与磨损性能的可能性, 这对巴氏合金制备方法的创新及提高服役性能具有积极意义。

关键词: 熔体状态; 巴氏合金; 过热处理; 凝固; 摩擦

1 前言

巴氏合金 (Babbitt alloys) 在油润滑条件下, 比铜基合金、铝基合金等具有更好的减摩性、顺应性和嵌入性, 广泛用于制造电动机、涡轮机、压缩机等设备的零部件^[1]。这主要是由于巴氏合金的特殊的多相组织: 为软相基体组织均匀分布着数量合适的硬质相。软质相在轴承最初的运行过程中, 容易被磨损。暴露出的硬质相能够支撑载荷, 并且与软质相之间形成的间隙能够储存润滑油, 使轴颈和轴承之间能够形成厚度合适油膜, 从而减小摩擦。软质相具有的嵌入外来颗粒的能力, 使其能够保护轴颈不被刮伤。由于锡基巴氏合金较铅基巴氏合金具有更好的耐蚀性、较低的偏析倾向以及与轴承基底更好的键合性等原因, 具有更广泛的使用价值。

锡基巴氏合金中, 通常含锑 5%~13%, 铜 3%~8%, 微量元素砷和镉等, 剩余为锡。Sn-Sb-Cu 三元合金在固相线以下物相^[2]如图 1 所示。一般地, 其凝固组织为: 针状或星状的 Cu_6Sn_5 (η') 金属间化合物, 方形 SnSb (β) 金属间化合物以及 Cu、Sb 固溶于基体的 $\alpha(\text{Sn})$ 。但其凝固组织还受化学成分, 加工方法^[3,4] (重力铸造, 离心铸造和电弧喷涂等), 冷却条件等的影响, 甚至通过合适的热处理和塑性变形等也能够改变其组织^[5,6], 进而对性能产生一定的影响。另一方面, 尽管巴氏合金为一类相对成熟的传统耐磨材料, 但在服役过程中往往发生剥落、塑性流动、烧熔等失效形式。因此, 如何改进其制备工艺方法以改善其服役性能, 仍然为制造业以及相关应用行业所关注。

近年来, 液态多型性现象和压力或温度诱导的液-液结构转变被广泛研究并接受^[7-9]。这为金属熔体的热历史对凝固过程和组织的影响, 进而为改变材料的结构和性能提供理论解释, 也提供了对熔体进行热处理的方法和手段^[10]。在一些纯金属和二元合金中, 已被论证存在温度诱导的液-液结构转变现象, 且这种转变可能具有“可逆”、“不可逆”和“部分可逆”三种模式。如: Sn 熔体中存在“部分可逆”的熔体结构转变, 而 Sb 熔体则是不可逆的^[11]; 不同成分的二元 Sn-Sb、Sn-Cu 和 Cu-Sb 合金在测试的温度范围内呈现出转变的三种模式, 甚至有可能不发生发生熔体结构转变^[12-14]。同时, 发现熔体结构转变对凝固行为和组织形貌有重要影响。但是, 由于三元合金中的熔体状态较为复杂, 很少有文章对其熔体状态转变及其对组织和性能影响的报道。

本文主要以锡基巴氏合金 B83 (含 11%Sn、6%Cu, 剩余为 Sn) 为对象, 研究其是否存在温度诱导的熔体状态转变, 以及可能存在的转变模式。在此基础上, 选取合适的熔体过热温度和冷却条件, 探讨其对凝固行为、组织和摩擦性能的影响。

2 研究与实验方法

2.1 电阻率实验

电阻率作为重要的结构敏感量, 可用来表征合金结构的变化^[15]。本文所采用的直流四电极测电阻率法的测试方法详见文献^[16]。采用纯度均为 99.99% 的锡粒、锑块和铜块配制 20gB83, 在 B_2O_3 覆盖剂保护下, 550℃ 电阻炉中熔炼 1.5h 后, 浇注于测试样杯中, 以 10℃/min 的升降温速率测试两轮 B83 熔体的电阻率-温度 (ρ -T) 关系。

2.2 凝固实验

电阻率测试结果如图 3 所示, 根据后续分析结果, 选取 20gB83 熔体过热温度分别为 700℃ (试样 A) 和 1050℃ (试样 B), 热规程如图 2 所示。采用 NiCr-NiSi 热电偶采集试样相同部位的空冷凝固过程的冷却曲线。分别截取试样 A 和 B 相同部位, 磨抛后, 采用 5% 的 $FeCl_3$ 盐酸溶液进行腐蚀, 观察金相。热规程分别与试样 A 和 B 相同的试样 C 和 D 凝固于内径为 5mm, 外径为 6mm 的铜管中, 截取试样的相同部位, 观察金相。

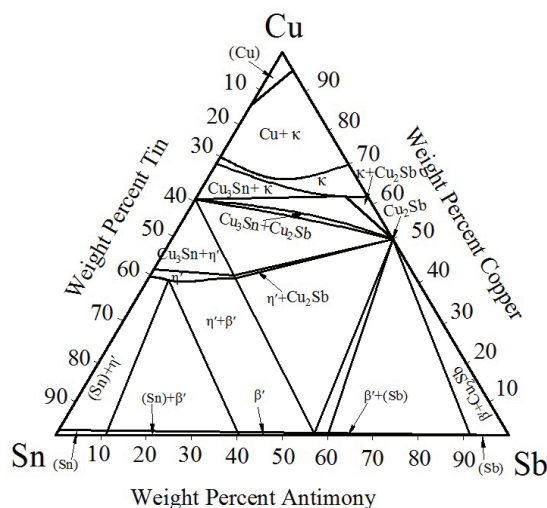


图 1 Sn-Sb-Cu 三元合金在固相线以下存在的物相

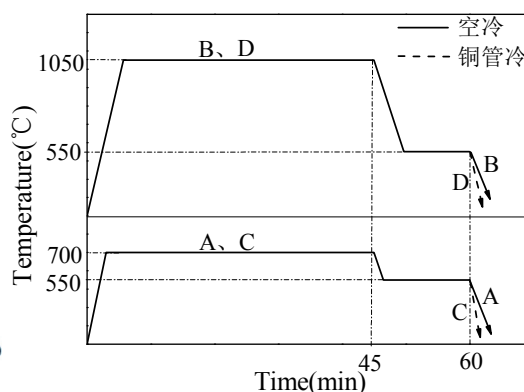


图 2 B83 熔体过热处理规程示意图

2.3 摩擦实验

采用小负荷维氏硬度计测量试样 C 和 D 的维氏硬度, 加载压力和时间分别为 2kgf 和 15s。摩擦实验在 MMW-1A 摩擦磨损试验机上进行, 采用销盘式摩擦方式。将试样 C 和 D 加工成 $\Phi 4.8 \times 12.7$ mm, 摩擦面的表面粗糙度 R_a 为 0.2 μ m, 对磨件是硬度为 HRC29.5 的 45 号钢, 对磨面的表面粗糙度 R_a 为 0.2 μ m。试验在加载载荷为 20N, 转速为 150rpm 的干摩擦条件下进行。每 3min 采集、计算其平均摩擦系数, 并清洗试样和对磨件, 共进行 15min, 称量摩擦前后的质量变化, 即磨损量。

3 结果和讨论

图 3 所示为 B83 熔体两轮升降温过程中的 ρ -T 曲线。第一轮升温过程中, B83 熔体的 ρ -T 曲线分别在 728℃ 和 779~1001℃ 时发生梯形和驼峰形的非线性变化; 在随后的降温过程中, 电阻率在 719℃ (略低于第一轮升温过程的梯形非线性变化温度) 时发生梯形非线性变化, 但并没有出现驼峰形非线性变化。并且, 第二轮升降温过程中, ρ -T 曲线线性规律分别在 735℃ 和 722℃ (与第一轮升

降温过程的梯形非线性变化温度相近) 时发生梯形变化, 也没有出现驼峰形非线性变化。由于电阻率是结构的敏感量, 且上述温度已远超过合金液相线温度 (380°C), 这预示 B83 熔体在升降温过程中, 上述温度发生熔体状态转变。 ρ -T 曲线上较低温度的梯形非线性变化分别存在于两轮升降温过程, 且发生非线性变化的温度相近, 而较高温度的驼峰形非线性变化仅存在于第一轮升温过程。据此, 分析认为, B83 熔体同时存在较低温度的可逆转变和较高温度的不可逆转变。两轮 ρ -T 曲线中, 升温过程中可逆的熔体状态转变温度滞后于降温的, 这主要是由于升温速率较快, 热力学滞后造成。

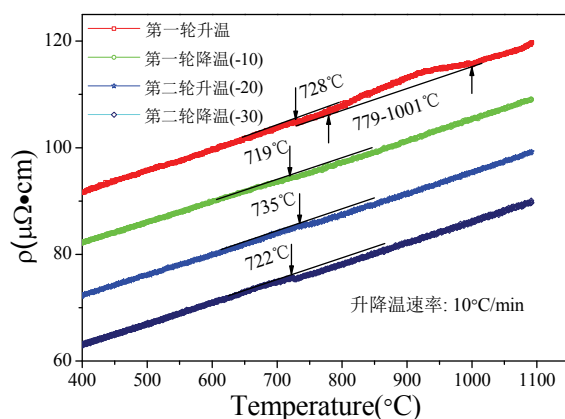


图3 B83 熔体 ρ -T 变化曲线

(注: 各轮升降温过程中 ρ -T 曲线各自减去一定值, 以免重合)

低温下 B83 合金熔体中, 可能存在未被打破的固态遗留的类固型原子团簇, 如: Cu-Sn, Sn-Sb, $(\text{Sn})_n$ 等。Gruner^[17]等采用 X 射线衍射和中子散射研究中 Cu-Sn 合金全成分范围内化学短程有序结构发现: 在 0~33% Cu, 温度为 1000°C 时, 熔体为纯 Sn 和 $\text{Cu}_{33}\text{Sn}_{67}$ 的混合物。本课题组曾对 Sn-Sb15 和纯 Sn 熔体的电阻率-温度变化研究^[11,12]认为: Sn-Sb 亚稳态短程序在 $720\sim 1078^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内发生不可逆熔体结构转变; 而纯 Sn 中, 同时存在可逆的具有共价键特征的 Sn 四面体短程序, 以及在 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 范围的不可逆的亚稳态富 Sn 团簇。据此推断: B83 熔体在第一轮升温过程 $779\sim 1001^{\circ}\text{C}$ 的温度区间内发生的不可逆结构转变可能为被打破的 Cu-Sn, Sn-Sb 和亚稳态富 Sn 原子团簇综合作用的结果; 而在两轮升降温过程中, 较低温度下发生的可逆转变为具有共价键特征的 Sn 四面体原子团簇造成的。

根据上述分析结果, 分别选择熔体过热处理温度为 700°C (不可逆熔体状态转变前温度) 和 1050°C (不可逆熔体状态转变后温度), 加热规程如图 2 所示, 所测得空冷冷却曲线如图 4 所示。采用牛顿热分析法^[18]确定开始和结束凝固的特征温度和时间, 见表 1。结合相图, B83 合金凝固过程可以分为以下三个阶段:

- (1) 形成初析相 Cu_6Sn_5 : $\text{L} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5$;
- (2) 共晶转变开始析出 SnSb: $\text{L} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{SnSb}$;
- (3) 包共晶转变析出 $\alpha(\text{Sn})$: $\text{L} + \text{SnSb} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \alpha(\text{Sn})$ 。

尽管由于三元 Sn-Sb-Cu 合金相图并不完备, 各阶段平衡凝固温度不明确, 但对成分相同试样 A 和 B, 仍然可以比较其开始凝固时的过冷度, 即开始凝固温度越低, 过冷度越大。根据表 1, 经历过不可逆熔体结构转变的试样 B 各个阶段凝固过冷度比未经历过不可逆熔体结构转变的试样 A 分别大 8.5°C 、 3.5°C 和 4.3°C , 而开始凝固形核时间分别净滞后 7.6s、1.6s 和 3.1s。分析认为, 试样 A 在 700°C 下进行过热处理, 其熔体中仍存在大量不同的类固型原子团簇, 如 Cu-Sn, Sn-Sb 和亚稳态富 Sn 原子团簇等。在随后的凝固过程中, 由于结构起伏、成分起伏和能量起伏, 这些类固型原子团簇, 能够在较小的过冷度条件下形核长大。而试样 B 将存在于低温熔体中的上述不可逆类固型原子团簇和可逆的 Sn 四面体结构均打破, 形成更均匀、无序的熔体状态。但打破后的不可逆类固型原子团簇随温度降低保留至低温熔体中, 而可逆的 Sn 四面体结构又将恢复为未发生熔体状态转变的状态。尽管如此, 各阶段凝固过程中达到临界形核半径 r_c 的原子团簇数目仍减少, 根据形核理论中临界形核

半径与过冷度的关系^[19]: $r_c = \frac{2\sigma_{LS}V_sT_m}{\Delta H_m\Delta T}$, 可知, 试样 B 只有在更大的过冷度下才能满足临界形核

半径 r_c 的要求。试样 B 各阶段开始凝固时间滞后主要是由于其开始凝固温度较低, 在冷速恒定时则需要更长的时间开始形核。

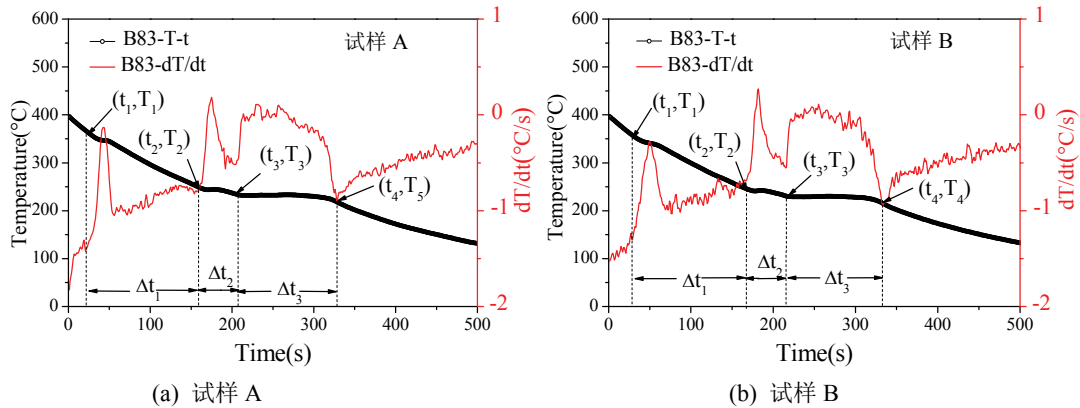


图4 B83 空冷凝固冷却曲线

表1 B83 空冷凝固过程中特征参数

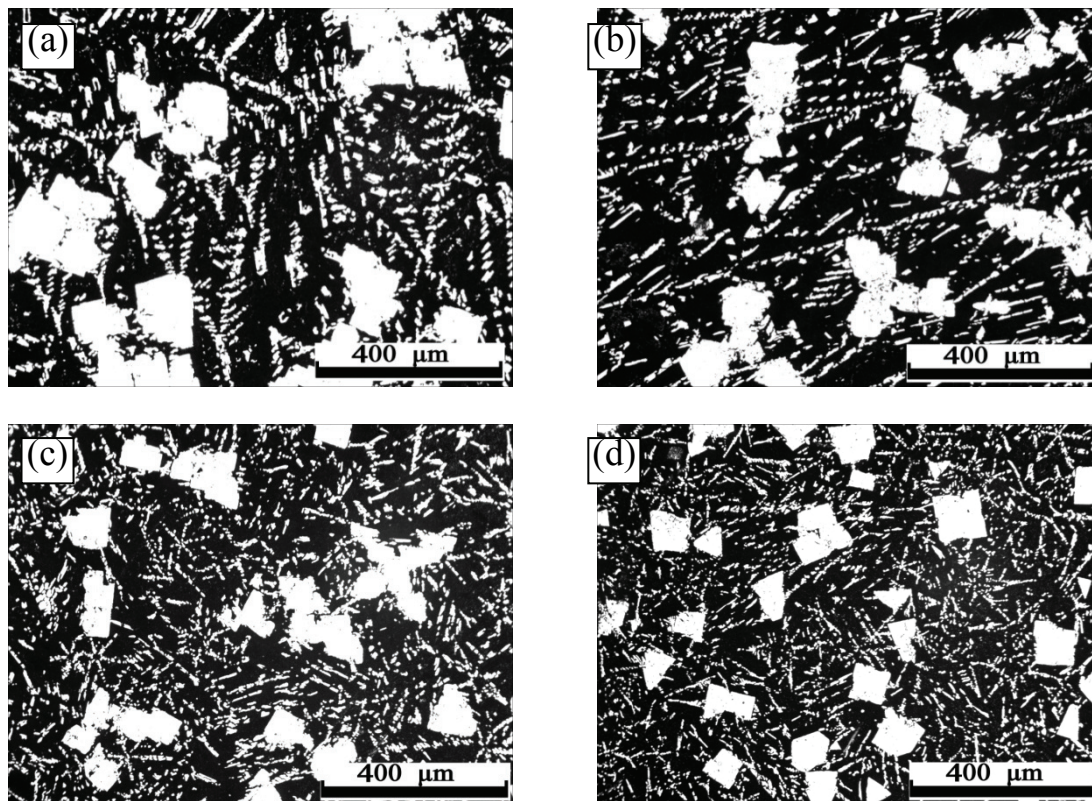
B83	$t_1/s, T_1/^\circ\text{C}$	$\Delta t_1/s$	$t_2/s, T_2/^\circ\text{C}$	$\Delta t_2/s$	$t_3/s, T_3/^\circ\text{C}$	$\Delta t_3/s$	$t_4/s, T_4/^\circ\text{C}$
试样 A	21.8, 366.4	137.2	159.0, 249.1	45.4	204.4, 234.7	123.8	328.2, 218.0
试样 B	28.4, 357.9	138.8	167.2, 245.6	48.5	215.7, 230.4	117.0	332.7, 215.6

试样 A 和 B 的凝固组织如图 5a 和图 5b 所示, 由于整个凝固过程中都有 Cu_6Sn_5 相析出, 无法区别初析相与共晶和包共晶反应产生的针状的 Cu_6Sn_5 相的区别。但比较发现, 试样 B 中 Cu_6Sn_5 相更加细小且分布更加均匀; 方形 SnSb 相在试样 A 中呈蝶状, 趋于偏聚, 晶粒尺寸也较 B 的大, 而试样 B 中碟状和偏聚弱化。这主要是由于 A 和 B 处于空冷时冷却速度较慢造成的; 黑色基体为 $\alpha(\text{Sn})$, 由于腐蚀的作用, 无法清楚的显示其晶界。但就硬质相在基体中的分布而言, 显然试样 B 是较均匀的。图 5c 和图 5d 分别为与 A 和 B 相同热条件下的试样 C 和 D 的铜管冷条件下的凝固组织。显然, 各相的晶粒尺寸比 A 和 B 的小, 试样 C 和 D 的相形貌和分布规律与 A 和 B 的相似。但尽管在相同的冷却条件下, D 中 SnSb 相得碟状趋势消失, 偏聚现象也不存在。铜管冷使熔体在高温时冷却速度较快, 迅速形成 Cu_6Sn_5 的骨架, 而防止后续凝固过程中 SnSb 由于比重偏析而上浮, 并且低温时冷却速度较慢可防止凝固热应力的产生。

上述分析认为, 经历过熔体结构转变的合金熔体在凝固过程中需要更大的过冷度, 一般地, 形核率会随着过冷度的增大而增加, 即凝固组织中晶粒数的增加。从而, 试样 B 和 D 的凝固组织中晶粒尺寸更加细小。

巴氏合金轴承在油润滑条件下, 正常服役时摩擦系数和磨损量是很小的。其失效主要发生在机车启动、停车、润滑不良或重载高速条件下造成润滑油膜破裂而产生边界润滑或干摩擦条件下产生的。因此研究其干摩擦特性是十分有必要的^[20]。试样 C 和 D 的维氏硬度 HV2/15 分别为 24.7 和 26.6。经历过不可逆熔体结构转变试样硬度的提高主要是由于其组织更加细化 and 均匀。图 6 所示为试样 C 和 D 在相同的摩擦条件下摩擦系数-时间关系, 两者的摩擦系数都随时间先缓慢增长, 再保持平稳, 最后快速增长。这是由于在最初的摩擦过程中, 试样销和对磨件的表面质量都较好, 摩擦系数处于不高的水平; 摩擦进行一段时间后, 产生磨屑, 表面质量逐渐变差, 但 B83 具有较好的嵌入性而使磨屑嵌入巴氏合金基体中, 摩擦系数不会快速增大, 销和盘的摩擦处于稳定饱和状态, 摩擦系数稳定。最后, B83 所具有的嵌入性已经达到饱和状态, 越来越多的磨屑造成磨粒磨损, 使摩擦系数急

剧增加。但对比发现, 试样 C 的摩擦系数始终比试样 D 的高, 而且测得其磨损量分别为 1.3mg 和 0.6mg。一方面, 经历过不可逆熔体状态转变的试样具有细化、均匀的组织, 有利于磨屑嵌入基体中, 而减小摩擦; 另一方面, 经历过不可逆熔体状态转变的试样具有较高的硬度, 在摩擦过程中也有利于减摩擦。据此认为: 经历过不可逆熔体结构转变的试样 D 具有更好的摩擦特性。



(a) 试样 A (b) 试样 B (c) 试样 C (d) 试样 D

图 5 B83 凝固组织

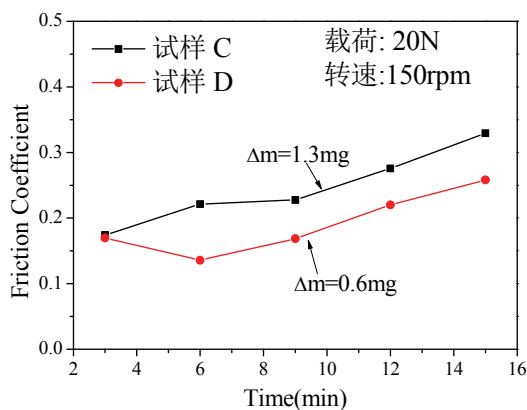


图 6 B83 干摩擦条件下摩擦系数-时间变化关系

4 结论

B83 为性能优良的锡基巴氏合金, 在工程上具有广泛应用。本文以其为研究对象, 以熔体状态转变为切入点, 探讨熔体状态转变在三元合金中的适用性, 并以此为依据选取合适的熔体过热处理温度, 研究熔体状态转变对凝固行为、凝固组织和摩擦性能的影响。主要得出以下结论:

(1) 熔体电阻率-温度行为提示, 在三元 Sn-Sb-Cu 合金中存在着熔体状态转变, 其首轮升温过程中,

779~1001℃的温度范围内发生了不可逆的熔体状态转变。同时,两轮升降温过程中,在 720℃左右 ρ -T 曲线都发生梯形非线性变化,这预示着可逆的熔体状态转变。

(2) 选取熔体过热处理温度分别为 700℃和 1050℃,使 B83 熔体分别未经历和经历不可逆熔体状态转变。经历过不可逆熔体结构转变的试样空凝固各阶段的凝固过冷度都增大,且需要更长的凝固形核时间;其空冷和铜管凝固组织中 Cu_6Sn_5 相和 SnSb 相尺寸得到细化,分布也更均匀。

(3) 经历过不可逆熔体状态转变的铜管凝固试样具有更高的维氏硬度;同时,摩擦实验证明,其磨损量和摩擦系数均明显降低,因而具有更好的耐磨性能。

参考文献:

- [1] Booser E, Khonsari M. Applied tribology bearing design and lubrication[M]. NY: Wiley; 2001.
- [2] Baker H, Okamoto H. Alloy phase diagrams[M]. ASM handbook, 1992.
- [3] Ishihara S, Tamura K, Goshima T. Effect of amount of antimony on sliding wear resistance of white metal[J]. Tribology International, 2010, 43(5): 935-938.
- [4] Diouf P, Jones A. Investigation of bond strength in centrifugal lining of babbitt on cast iron[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2010, 41(3): 603-609.
- [5] Leszczyńska-Madej B, Madej M. Effect of the heat treatment on the microstructure and properties of tin babbitt[J]. Kovove Mater, 2013, 51: 101-110.
- [6] Sadykov F A, Barykin N P, Valeev I S, et al. Influence of the structural state on mechanical behavior of tin babbitt[J]. Journal of materials engineering and performance, 2003, 12(1): 29-36.
- [7] Poole P H, Grande T, Angell C A, et al. Polymorphic phase transitions in liquids and glasses[J]. Science, 1997, 275(5298): 322-323.
- [8] Mcmillan P. Phase transitions: Jumping between liquid states[J]. Nature, 2000, 403: 151-155.
- [9] Zu F Q, Zhu Z G, Guo L J, et al. Observation of an anomalous discontinuous liquid-structure change with temperature[J]. Physical review letters, 2002, 89(12): 125505.
- [10] 李培杰, 桂满昌, 贾均等. Al-16%Si 合金熔体的电阻率及其结构遗传[J]. 铸造, 1995, 15: 15-20.
- [11] Li X F, Zu F Q, Liu L J, et al. Effect of Sn on reversibility of liquid-liquid transition in Bi-Sb-Sn alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 453(1): 508-512.
- [12] 高文龙, 张先锋, 丰大顺. SnSb15 合金液-液结构转变的可逆性及熔体状态对凝固的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23: 1586-1590.
- [13] 陈杰, 祖方道, 席赞, 李先芬. 不同类型的液-液结构转变对 CuSn80 合金凝固的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17: 71-76.
- [14] 沈蓉蓉. 电阻率法研究二元合金温度诱导不连续液-液结构转变[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
- [15] Faber T E. The theory of the electrical conductivity of liquid metals[J]. Advances in Physics, 1966, 15(60): 547-581.
- [16] Li X F, Zu F Q, Ding H F, et al. Anomalous change of electrical resistivity with temperature in liquid Pb-Sn alloys[J]. Physica B: Condensed Matter, 2005, 358(1): 126-131.
- [17] Gruner S, Kaban I, Kleinhempel R, et al. Short-range order and atomic clusters in liquid Cu-Sn alloys[J]. Journal of non-crystalline solids, 2005, 351(43): 3490-3496.
- [18] Cruz H, Gonzalez C, Juarez A, et al. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method[J]. Journal of materials processing technology, 2006, 178(1): 128-134.
- [19] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- [20] Zeren A, Feyzullahoglu E, Zeren M. A study on tribological behaviour of tin-based bearing material in dry sliding[J]. Materials & design, 2007, 28(1): 318-323.