

铜及铜合金
金相图谱

冶金工业出版社

铜 及 铜 合 金 金 相 图 谱

洛阳铜加工厂中心试验室金相组 编

冶金工业出版社

铜及铜合金金相图谱

洛阳铜加工厂中心试验室金相组 编

冶金工业出版社出版 新华书店北京发行所发行

太原印刷厂印刷

787×1092 $\frac{1}{16}$ 印张14 字数275千字

1983年12月第一版第一次印刷 印数5,000册

统一书号: 15062·3854 定价4.60元

前 言

铜及其合金具有优异的导电、导热、耐蚀等特性，是国民经济和国防建设中不可缺少的重要金属材料。

铜及其合金的性能与其金相组织有着极为密切的内在联系。检验分析和控制不同状态下的金相组织，对提高金属材料的产品质量、改进生产工艺、研制新型材料、准确选用材料等均有重要的实际意义。

根据广大从事铜及其合金生产、使用、科研和教学等部门金相工作者的需要，我们以多年实践中积累的资料为基础，按合金系列编制了这本《铜及铜合金金相图谱》。

本书较为系统地介绍了紫铜、黄铜、青铜、白铜系列的各种合金的铸造、加工、热处理的宏观及显微组织特征，相组成和形态分布；并按缺陷性质，分类介绍了实践中所发现的各种缺陷及其形貌特征；同时对其产生的原因和相应的预防措施作了必要的说明。

书中所采用的金相图片中，除个别图片由兄弟单位提供外，其余均系我组全体人员多年积累或分工制作的。图片的必要说明，主要由蔡家炎、刘克勤、叶同发、刘西海、李寿康等同志执笔撰写。图、表的选辑和文字的编纂等均由李寿康同志具体执笔。

本书在编写过程中，曾得到中南矿冶学院、上海铜厂、上海有色金属压延厂、上海自行车三厂、上海有色金属研究所、沈阳有色金属加工厂、西北铜加工厂等兄弟单位和有关同志的热情支持和指导，特此致谢。

由于我们技术水平和编纂经验所限，书中缺点乃至谬误之处在所难免，敬请读者批评指正。

洛阳铜加工厂中心试验室金相组

目 录

总论	1
第一章 紫铜的金相组织	12
第一节 紫铜的组织及加工性能	12
第二节 杂质的影响	13
第二章 黄铜的金相组织	35
第一节 普通黄铜	35
第二节 复杂黄铜	48
第三章 青铜的金相组织	69
第一节 锡青铜	69
第二节 铍青铜	82
第三节 铝青铜	91
第四节 硅青铜	108
第五节 钛青铜	117
第六节 其它青铜	122
第四章 白铜的金相组织	132
第五章 常见缺陷	143
第一节 缩孔与疏松	143
第二节 偏析	147
第三节 气孔	153
第四节 夹杂	159
第五节 裂纹	166
第六节 表面缺陷	183
第七节 过热与过烧	189
第八节 缩尾	195
第九节 断口缺陷及其它	201
附录 铜及铜合金金相检验技术简介	209

总 论

一、铜合金的分类

铜及铜合金的牌号很多,我国生产的变形铜合金按合金系分为紫铜、黄铜、青铜、白铜四大类。

不同纯度或含有微量变质元素的纯铜称紫铜(代号T),铜-锌合金系称黄铜(代号H),铜-镍合金系称白铜(代号B),其余牌号的合金统称青铜(代号Q)。不同合金牌号及详细规定的化学成分在各有关章节中分别介绍。

二、铜合金的相组成

在铜及铜合金中,除紫铜和彼此无限固溶的铜-镍合金(白铜)外,锌、锰、铝、钙、锆、硅、镓、铟等元素亦能大量固溶于铜中,而形成 α -单相合金。

α -相为面心立方晶格的固溶体,随固溶元素的不同,性能有很大的差异。通常其塑性较高;冷变形时极易加工硬化;晶内出现大量滑移带;经退火后呈典型的孪晶组织。

必须指出,铸态下的某些合金会在 α -相基体上出现少量非平衡相,通常经高温或长时间退火后即行消失(如某些黄铜出现的 γ -相及某些锡青铜出现的 $\alpha + \delta$ 共析体)。但若合金元素含量过高或相变进行特别缓慢,则第二相可能残留(如在H68中偶而见到的 β -相)。

氧、硫、铅、铋等元素在多数合金中均被视作有害杂质,它们含量很少也会与铜形成共晶,含量甚微时,又多呈离异共晶形态出现于晶界或枝晶网络。

在铜角与铜形成共晶的常见合金元素还有磷、砷、铈、铬、钴、钛、锆等。合金不同,共晶形态差异很大。

锌、钴、铁、镓、锆等合金元素在铜角与铜发生包晶反应,其中Cu-Zn包晶反应(即黄铜的包晶反应)最为典型(详见第二章)。

当含锌量或含锌当量超过36%时,黄铜即为多相合金,其组织由 α 、 β 、 γ 及某些游离相所组成(如铅相、铁相等)。 β -相为体心立方结构。以 β -相为基的合金, β -相晶界平直,晶粒呈规则形状的多面体,再结晶退火后不出现孪晶。 $\alpha + \beta$ 黄铜中, β -的含量和分布形态,会影响黄铜的强度与塑性。 γ -相为复杂立方结构,多呈颗粒状或星花状,性硬而脆,对加工不利,通常只在复杂黄铜中出现。

青铜除少量为单相合金外,其余多由两个以至更多的相组成。其中铍青铜中的 γ -相、BeNi相、Be₂Ti相,硅青铜中的Ni₂Si相,钛青铜中的Cu₃Ti相,铬青铜中的Cr-相,锆青铜中的Cu₃Zr相等的固溶度,随温度的升降有明显的改变,生产中可借淬火及时效处理使合金强化。而硅青铜中的Mn₂Si相,镉青铜中的Cu₂Cd相等其固溶度虽然随温度的升降变化很大,但强化效果并不显著。

青铜中还有些相实际是高温下的平衡相,如铍青铜中的 β -相,硅青铜中的K-相,锡青铜

中的 δ -相等按状态图在室温下应已分解,但由于相变过程缓慢,有些在实际生产中相变根本无法实现,因而在组织中得以保留。

多相铝青铜是铜合金中组织及相变过程最为复杂的合金。随着冷却条件和化学成分的改变会产生“自发退火”、“马氏体相变”以及相的脱溶等现象,并出现 α 、 γ_2 、 β' 、 β_1 、 Fe_3Al 、K等组成相。铝铁镍青铜中的K-相还会因合金元素含量的不同而影响其析出形态。

近来研究的弥散无氧铜,是利用加入弥散强化相 Al_2O_3 来提高材料的强度的。研究结果表明:弥散相间的距离为20~50原子间距时,材料具有最大的屈服极限。

三、铜合金的铸锭组织

对变形铜合金来说,细小的等轴晶粒不仅使铸坯获得较好的强度和塑性,并能改善杂质分布,提高产品的均匀性和断口质量。反之,粗大的晶粒,严重的枝晶偏析和粗大的第二相都可能影响产品的加工与质量。图0-1为柱状晶发达的铅黄铜铸锭,由于晶界结合力较弱而在折断时沿晶界断开。

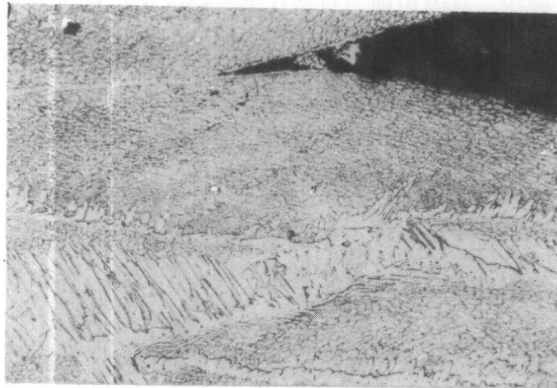


图0-1

70×

合金牌号 HPb59-1
 状 态 半连续铸造
 浸 蚀 剂 硝酸高铁酒精溶液
 组织说明 试料折断时, 裂缝沿柱状晶界
 扩展。

锡磷青铜及某些白铜(如B19)等铸锭,向内生长的粗大柱状晶极易在铸锭中部构成明显的弱面,轧制时往往由此造成裂嘴(见图0-2),但对塑性良好的紫铜,一般影响不大。

铜液中晶核生成后不断长大的过程是按树枝状结晶(图0-3)的方式进行的,这在紫铜的枞树状结晶体实物中得到了直接的证实。

影响铜合金铸锭组织的因素主要有以下几个方面。



图 0-2a

$\frac{2}{3} \times$

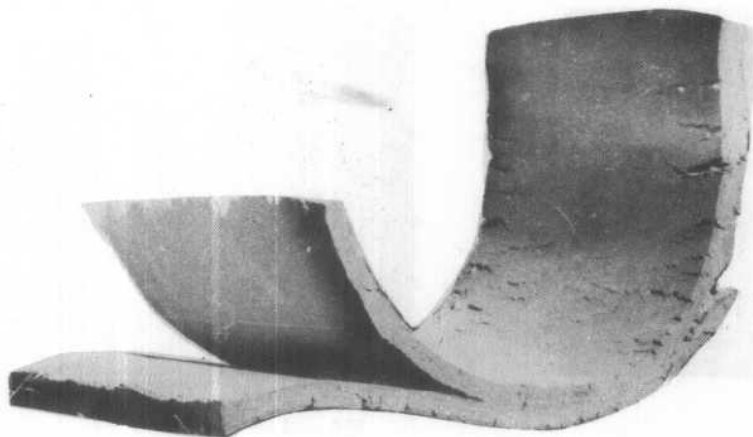


图 0-2b

$\frac{1}{10} \times$

合金牌号 QSn6.5-0.1

工艺条件 a. 半连续铸造; b. 热轧板

浸蚀剂 a. 5% 硫酸加双氧水溶液; b. 未浸蚀

组织说明 a. 粗大而斜生的柱状晶在中心互相接触构成明显弱面;

b. 上述锭坯在热轧开坯时开裂张嘴。



图 0-3

$\frac{1}{2}\times$

说明：紫铜在结晶过程中，位于枝叉间的铜水尚未凝固即被排除，结果呈现出枞树状结晶的实体。

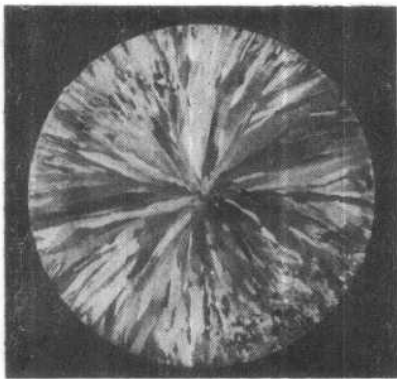


图 0-4a

$\frac{1}{3}\times$

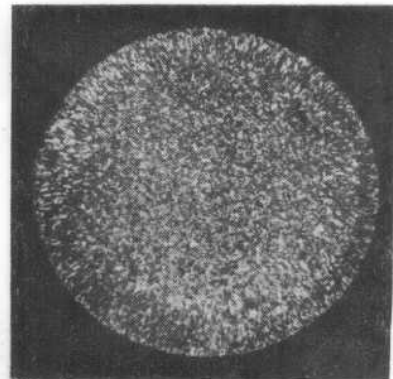


图 0-4b

$\frac{1}{3}\times$

QA15 铸锭之宏观组织

HA159-3-2 铸锭之宏观组织

浸蚀剂 30%硝酸水溶液

组织说明 铝青铜的结晶间隔较窄，易生成发达的柱状晶（图 0-4a），而合金成分较复杂的铝镍青铜结晶时则易生成细小等轴晶（图 0-4b）。

1.合金的本质 纯铜以及结晶间隔很窄,且不含高熔点元素的多数黄铜和单相铝青铜,生成粗大柱状晶的倾向最大(见图0—4a),晶内偏析最小。反之,结晶间隔很宽的某些锡青铜和白铜以及大多数的复杂合金则易于形成等轴晶(见图0—4b),晶内偏析较严重。合金元素在基体中的扩散速度愈慢,枝干同枝叉间的成分差别愈难消除,树枝状组织也将愈显著。

当铜液中含有高熔点杂质或元素时,它们在结晶过程中将作为非自发结晶核心堆积在结晶前沿,阻碍晶粒的长大而得到细晶组织。反之,铜液中含有低熔点杂质时,它们在缓冷过程中会沿晶界或枝晶网络分布而导致热脆。

在形成共晶组织的铜合金中,共晶的形态决定于共晶体中两相的相对含量,彼此间的表面张力,导热系数,结晶学关系以及具体的冷却条件。通常缓冷使共晶体粗化,反之细密。

2.冷却条件与浇铸工艺 实际铸造尤其是半连续铸造的冷却速度比之平衡态下要快得多,因而元素扩散速度远远落后于结晶过程,造成了实际结晶组织从平衡组织的偏离。冷速愈大,偏离愈严重。铸锭边部组织由于激冷常与冷却较缓的中心组织有明显的不同。铸坯的横截面尺寸愈大,差别愈显著。

冷却速度和铸锭组织的一般关系是:冷速很小时易出现粗大的晶粒和粗疏的枝晶网络;当冷速增大后使结晶前沿形成温度梯度,造成柱状晶的出现和不断长大,同时枝晶网趋于细密;若冷速进一步增大,过冷度也不断加大,铜液内结晶成核率将明显大于晶粒长大速度,晶粒此时将趋于细化,枝晶网可能很细,也可能因液相中的元素此时变得难以扩散,铜水不再作选分结晶而使枝晶偏析复又减轻。

在半连续铸造中通过对结晶器、二次冷却水,以及铸造速度,浇铸温度等工艺参数的选择,可改变结晶前沿构成的液穴形态,同时铸锭组织亦可得到改善。图0—5a, 5b为采用不同浇铸工艺对铸锭组织产生的影响。

在半连续铸锭的纵向宏观组织中,边部经常出现一发达的斜生柱状晶区(在横截面上不易发见),严重时可直达铸锭中心。其原因是在模壁附近的冷却,实际是水平方向的冷却和二次冷却水的下喷及铸锭运动构成垂直方向冷却两矢量的合成,形成斜向的冷却方向,致使晶粒也以斜向生长。大尺寸铸锭的中心区域由于离边部较远,垂直方向冷却的影响已变得异常微弱,因而又出现和通常结晶相似的组织。

采用机械振动、电磁搅拌、超声波作用以及离心浇注等铸造新技术,均会改变柱状晶的结晶前沿,有利于除气,从而常可获得组织较细、质量较好的铸锭。

四、铜合金的压力加工组织与性能

工业上通常把压力加工分冷、热加工两大类。

1.冷加工变形 冷加工组织比热加工均匀,强度大、硬度高,并具有较高的表面质量和精确的几何外形。但某些室温下强度过高或塑性过低的合金(如QA110—3—1.5、QA110—4—4、HMn 57—3—1等),则仅可在热态而不能在冷态下加工。

紫铜及单相铜合金在冷态下的塑性很高,这是由于面心立方结构具有较多的滑移系决定的。在外力作用下合金产生滑移变形,原来的铸造组织或软态再结晶组织被破坏,晶内出现大

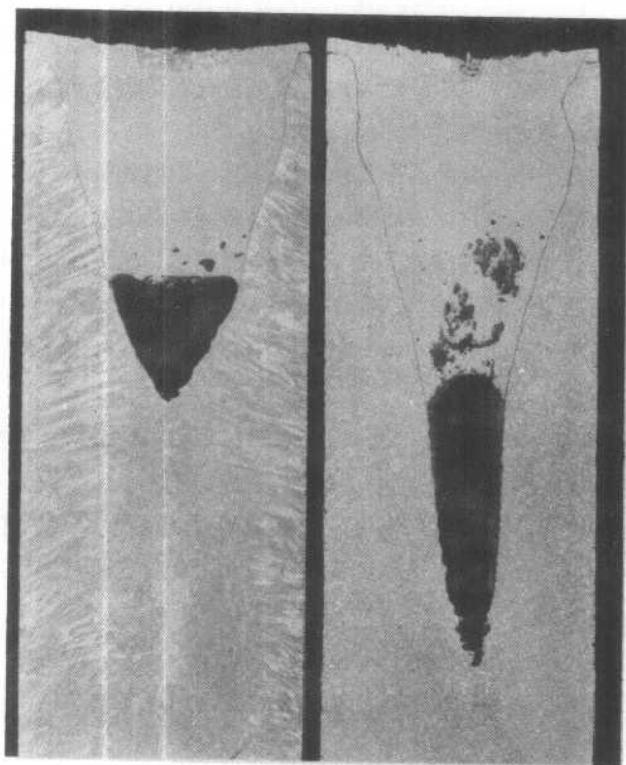


图0—5a

图0—5b

合金牌号 HPb 59-1

说 明 在铸造即将终止时自顶部加入大块铅，因铅的比重较大而沉入液穴底部，这样便显示了液穴的形态，图0—5b采用了比图0—5a高的浇速和低的水压（间接二次水冷）工艺，所以液穴明显加深，且晶粒较细。

量滑移带。由于变形不断增加，滑移带和晶粒的拉长破碎而形成了纤维组织。变形程度越大，纤维状越显著。

α -单相铜合金冷变形后的加工硬化现象甚为突出。软态下紫铜的抗拉强度仅为20~25公斤/毫米²，延伸率40~50%，经冷变形后强度可猛增至40~50公斤/毫米²，延伸率下降为3~10%。

变形还使晶粒的位相发生转动，使本来呈紊乱取向的晶粒趋于一致，出现择优取向，这就是形变织构。

对多相合金来说，变形情况较单相合金复杂得多，具有一定塑性的第二相（如黄铜中的 β -相），会随形变而沿加工方向拉长，脆性相则沿加工方向破碎而呈链状或颗粒状分布。

2.热加工变形 热加工时金属的变形抗力小，变形功消耗低。由于高温下原子扩散强烈并同时发生再结晶，因而可有效地消除偏析，改善组织。但对某些高温塑性温度范围较窄（如锡磷青铜）和高温塑性较差的合金（如有易熔相的锡锌铅青铜、铅白铜及铅黄铜HPb 63-3等）则热加工较难实现。

随着温度的升高，铜合金的变形抗力通常都不断下降，塑性升高。但有不少合金在某一温度范围内塑性反而随温度的升高而降低（图0-6），这就是所谓“脆性区”。在热加工时要避开脆性区，以防材料的破裂。

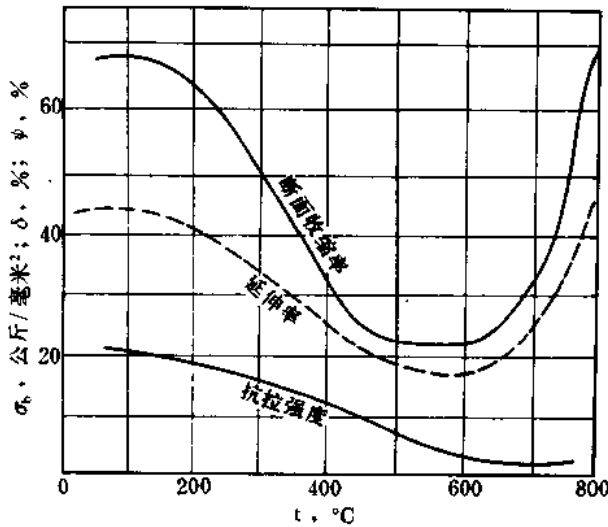


图0-6 紫铜线在不同温度下的拉力试验值。图中可见，在400℃~650℃之间出现低塑性区，即合金的脆性区

经宏观浸蚀后的热加工铜材，一般都可看到沿加工方向的加工流线，这是由于铸造组织的不均，铸造缺陷，夹杂物或第二相沿加工方向变形的结果，严重时会在加工方向出现分层（见图0-7）。

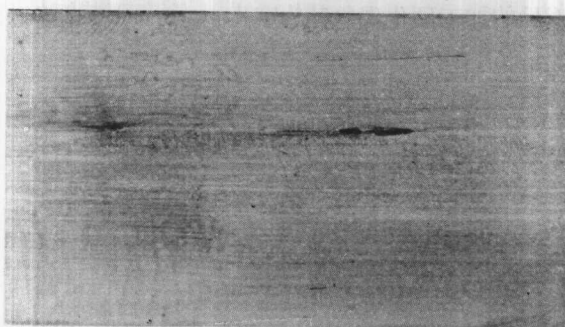


图0—7 HPb 59—1 挤压棒纵剖面宏观组织，内部出现分层

浸蚀剂：硝酸水溶液

必须指出，不论采用何种加工方式（热加工或冷加工），不同部位的组织和性能是不完全相同的。轧制和拉伸的产品，表面的加工率较中心为大，故表层晶粒的变形较中心为严重。挤制品的组织不匀尤为显著，挤压棒的头部变形较小，往往残留明显的铸态组织，尾部则因变形量大而呈细密的纤维状组织（见图0—8）。

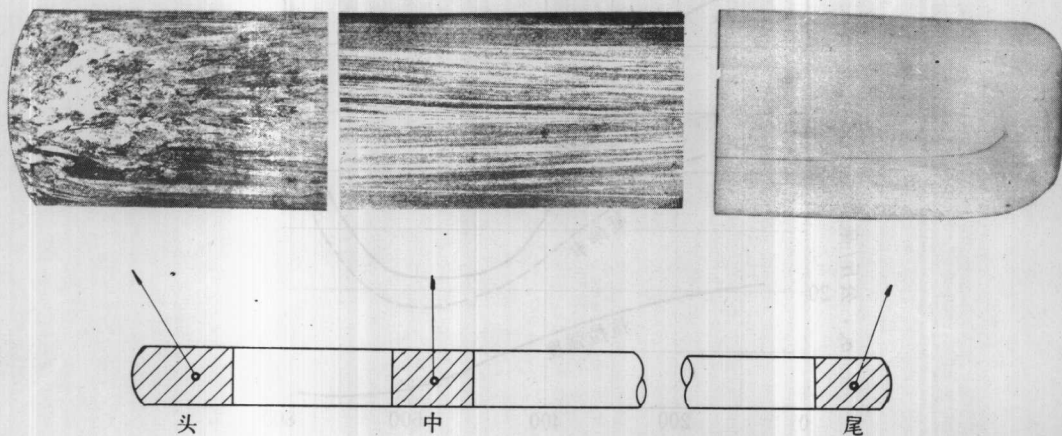


图0—8 HPb 59—1 挤压棒的头、中、尾宏观组织

浸蚀剂：硝酸水溶液

五、铜合金的热处理组织与性能

1. 铸锭的均匀化退火 多数变形铜合金开坯前并不作此处理，仅当铸锭的结晶组织过于不均，晶内偏析严重，低熔、硬脆的非平衡相出现于晶界或枝晶网，以及铸造应力过大时需进行均匀化退火（亦叫扩散退火）。由于高温下提高了原子的扩散能力，加速了向平衡态的转变。故经长期保温后，晶内偏析大部或全部消除，非平衡相消失，铸造应力也得到大部消除。锡磷青

铜的均匀化退火最为典型（详见青铜部分）。此外，某些白铜也须进行此种处理。

2.低温退火与再结晶退火 这两种退火是变形铜合金生产中最重要热处理。

冷变形后的铜合金在退火中随温度的提高和时间的延长一般也出现三个不同阶段。

1)回复 回复的特点是合金组织变化不大，而冷变形引起的导电率的降低基本得到回复，内应力基本得到消除。生产中的回复处理——即低温退火多用于消除应力，稳定材料尺寸、形状和性能以获得半硬状态的制品。

2)再结晶 面心立方结构的 α -相，其孪晶界能很低，因而 α -单相铜合金完全再结晶后呈典型的退火孪晶组织（见图 0—9）。随着晶粒的长大，孪晶带会因迁移与合并而变宽。

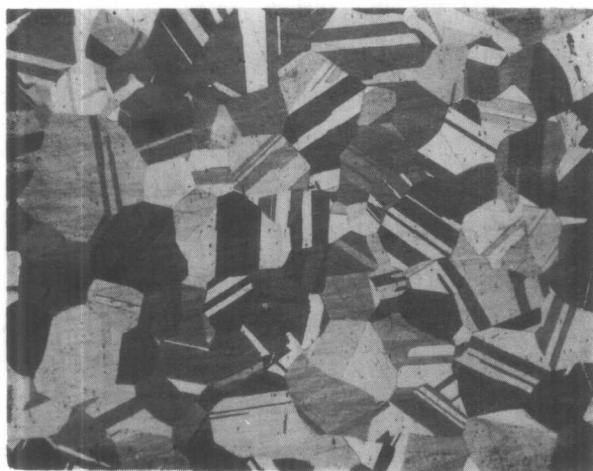


图 0—9

120 ×

浸 蚀 剂 硝酸冰醋酸水溶液

说 明 锡磷青铜的再结晶组织，典型的退火孪晶。

单相铜合金再结晶后的晶粒大小，直接影响材料的使用性能。通常晶粒变大后， σ_b 、 σ_s 趋于下降， δ % 不断升高，深冲性能越好。但若晶粒过大，则此时不仅强度过低， δ % 亦将下降，深冲值下降，冲制件表面粗糙，形成“桔皮”。

影响再结晶晶粒大小的因素有以下几个方面：

a. 合金的成分与杂质含量 凡能延缓再结晶，阻碍晶粒长大的合金元素与不溶性杂质，一般均可使合金呈细晶组织。单相合金的晶粒一般比多相合金的晶粒易于长大。

b. 原始晶粒的大小 由于原始细晶粒虽经变形亦有较多的晶界表面，故再结晶后亦往往得到细晶组织；原始粗晶粒或晶粒大小不同时，再结晶后也多为粗晶组织。

c. 变形程度 变形度很小时，由于应变能很低，退火后晶粒大小不变。当变形达到一定数值时（2 ~ 10%），再结晶晶粒将变得异常粗大，这就是所谓临界变形。工业生产中必须避免这

一变形度。大于临界变形后，变形度越大，再结晶晶粒越细。

d. 退火温度与保温时间 退火温度是退火过程中最重要的工艺参数。因为晶粒的长大依赖于原子的扩散，而原子扩散能力又随温度的升高而急剧提高，且高温能造成部分阻碍晶粒长大的物质溶解，故在变形度和保温时间一定的条件下，温度越高，晶粒越粗大。

e. 加热速度 慢速加热时，由于在回复期就降低了畸变能，减少了再结晶核心，甚至溶解了一些阻碍晶粒长大的物质，结果使晶粒变粗大。反之，快速加热可望获得细晶组织。

实际生产中，冷变形后的再结晶退火时间均超过了完全再结晶所需要的时间，因而均发生不同程度的长大。通常是在保温前期晶粒很快长大，随后逐渐减慢，晶界趋于平直，在达到某一极限尺寸后，晶粒大小将不再改变。如欲晶粒继续长大，则需进一步提高温度。其原因是由于晶粒的长大减小了晶界表面，使表面能逐步降低并达到这一温度下的热力学平衡状态。此外，由于晶界面积的减小，使晶界聚集的杂质浓度增加，所以阻碍晶粒长大的作用也逐渐加大。

3) 二次再结晶 一次再结晶后，金属得到了细的等轴晶粒。若把温度继续升高，或延长加热时间，则金属的晶粒还会继续长大。这种晶粒的长大，同样也是一个自发的过程，这是因为粗晶比细晶的能量更为稳定、晶粒的粗化会使表面能降低的缘故。二次再结晶时的晶粒长大是靠大晶粒吞并小晶粒而进行的，所以在一次再结晶后的晶粒愈不均匀，晶粒的长大愈快，最后得到粗晶组织。此时金属的机械性能将明显下降。

紫铜及某些单相铜合金均可出现与形变织构不同的再结晶织构，使材料显现了明显的各向异性，现以具有退火立方织构的紫铜带为例，其垂直于和平行于轧制方向的延伸率均仅为16%，而于轧制方向成45°角的延伸率却高达73%，结果使冲制件出现明显制耳，性能变坏（见图0—10）。

再结晶织构还和晶粒的大小有关。晶粒很细时，晶粒位相难于一致，故退火中凡可促使获得细晶组织的因素也能削弱再结晶织构。

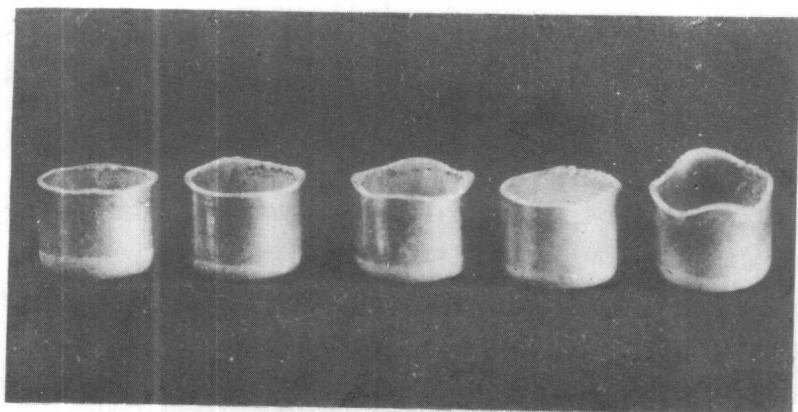


图0—10 具有不同织构程度的紫铜的冲孟试样

综上所述可知，退火过程中影响组织与性能的因素是很多的，生产中必须针对具体产品通过实验找出合理工艺，以获得预期的组织与性能。

3. 淬火及时效处理 铜虽具有高导电、导热的突出优点，但其强度较低，耐热性亦较差。为此除通过加工硬化、固溶强化、弥散强化予以提高外，也可经淬火时效处理予以强化。其中以铍青铜、铬青铜、钛青铜、硅青铜、铝青铜等最为常见。其它合金如高锡青铜和某些硅黄铜，淬火时亦会产生马氏体相变出现 β' - 相，但在变形铜合金中并无实际应用。

淬火中，如淬火温度偏低或保温时间不够，第二相固溶不充分，时效时将达不到预期的效果。反之，淬火温度过高或保温时间太长，则可能产生过热过烧而使材料报废。铜合金的散热极快，因而淬火速度应予保证，否则难以获得过饱和固溶体。铍青铜等合金淬火时还有很大的应力存在，须采取适当措施以防止淬火裂纹和淬火变形的出现。

选择时效及回火制度，应以对材料的具体要求而定。若侧重要求高强度时，宜在较低温度下处理；反之，对导电和塑性也有较高要求时，宜在较高温度下处理。

时效过程，特别是时效前期，金相显微镜下通常难以察觉组织的改变，需用高分辨率的电子显微镜或 X 光进行分析后方可确定。

第一章 紫铜的金相组织

工业纯铜的表面常带有玫瑰紫色的氧化膜，故又称紫铜。紫铜在高低温下均为面心立方结构，有很高的导电导热性（仅次于银）、抗蚀性及塑性。在电气、仪表、造船以及机械制造中，紫铜获得了广泛的应用。

变形紫铜的牌号，化学成分见下表

合金 牌 号	主 要 成 分 %			杂 质 不 大 于 %												
	Cu	P	Mn	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S	P	Zn	O ₂	C	总和
TU1	99.97	—	—	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.005	0.003	0.003	0.003	—	0.03
TU2	99.95	—	—	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.005	0.003	0.003	0.003	—	0.05
T1	99.95	—	—	0.002	0.002	0.002	0.005	—	0.005	0.002	0.005	0.001	0.005	0.02	—	0.05
T2	99.90	—	—	0.002	0.002	0.002	0.005	0.006	0.005	0.002	0.005	—	0.005	0.06	—	0.1
T3	99.70	—	—	0.002	0.005	0.01	0.05	0.2	0.01	0.05	0.01	—	—	0.1	—	0.3
T4	99.5	—	—	0.003	0.05	0.05	0.05	0.2	0.05	0.05	0.01	—	—	0.1	—	0.5
TuP	99.5	0.01~0.04	—	0.003	0.05	0.05	0.05	0.2	0.01	0.05	0.01	—	—	0.01	—	0.49
TUMn	99.6	—	0.1~0.3	0.002	0.002	0.002	0.05	0.005	0.007	0.002	0.005	0.003	0.007	—	0.002	0.30

第一节 紫铜的组织及加工性能

铸态下紫铜的高倍组织为 α -单相晶粒，其低倍组织多为粗大而发达的柱状晶（见图 I-11，I-12，I-13，I-14，I-15）。紫铜几乎全部是以加工产品供货的。紫铜的塑性很高，热轧开坯后的紫铜板，能一直冷轧到成品而无需中间退火。总加工率可达99%（见图 I-16至 I-18）。

紫铜的再结晶温度较低，通常在 200~280℃左右，加入 0.01% 的碲、镉或锡等杂质可使再结晶温度升高到 380℃左右。加工率达 99% 时，再结晶温度又可降至 180℃以下（见图 I-19至 I-23）。

不同的退火温度对紫铜的性能和晶粒度的影响见 I-1 图。

紫铜带材在冲制时，除因晶粒过大而出现“桔子皮”状的缺陷外，还会出现制耳（详见总论）。