

预退火温度对半固态铜合金坯料组织演变和力学性能的影响

孙震, 崔鋈昕, 张雄超, 周瑀杭, 陈昊, 肖寒

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南昆明 650093)

摘要: 将铸态 CuSn10P1 铜合金先预退火处理, 随后采用冷轧等温处理应变诱导熔化激活法 (CRITSIMA) 制备成半固态坯料。采用金相显微镜、配置能谱仪的扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、电子探针和布氏硬度计, 研究预退火温度对半固态铜合金坯料的组织演变及力学性能的影响。结果表明: 随着预退火温度的升高, 半固态铜合金坯料的平均晶粒尺寸增加, 晶粒形状因子和液相率均降低; 随着预退火温度升高, α -Cu 相中固溶更多的 Sn 元素, 减弱了 Sn 元素偏析, 晶间脆硬相 δ 相含量减少, 布氏硬度逐渐减小。在半固态铜合金坯料中检测到新相 $\text{Cu}_{13.7}\text{Sn}$ 的存在, 这与晶间 Sn 元素的高度偏析有关。600 °C 预退火 2 h 制备的半固态铜合金坯料显微组织晶粒均匀细小, 力学性能较好, 其平均晶粒尺寸为 68.34 μm 、晶粒形状因子为 0.78, 布氏硬度 (HB) 为 1254.4 MPa。

关键词: 预退火温度; 半固态铜合金; 组织演变; 元素偏析; 硬度

中图分类号: TG166.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)02-0457-08

锡青铜具有高强度、耐磨、耐蚀等优点, 常用作高负荷、高速工况下的耐磨零件及弹性零件, 其应用范围广泛^[1-2]。锡青铜传统的成形工艺主要为塑性成形和铸造成形, 前者的零件力学性能好但不适用于复杂零件的成形, 后者可成形复杂零件但力学性能不佳, 易产生疏松、缩孔等缺陷。为获得复杂结构且力学性能优异的成形零件, 金属半固态成形得到越来越广泛的研究^[3-5], 它最早由麻省理工学院 Flemings 教授 1971 年提出^[6], 是指将金属加热到固、液温度区间并直接进行加工成形的成形工艺。它具有成形温度低、充型平稳、制件致密且力学性能高、可一次成形复杂零件等特点, 主要分为流变成形和触变成形^[7]。半固态成形的首要问题是制备得到晶粒细小、固液均匀分布的半固态浆料。应变诱导熔化激活法 (strain-induced melting activation, SIMA) 是一种常用的制备高熔点、易氧化金属半固态浆料的方法^[8]。

铸态 CuSn10P1 合金因锡含量高, 常产生锡偏析, 引起成分及组织性能不均匀, 且晶间组织中存在低熔点 ($\alpha+\delta+\text{Cu}_3\text{P}$) 三元共析相, 致使其在常规大塑性变形下易产生开裂等缺陷^[9-10]。因此, 研究预退火对锡青铜合金组织性能的影响, 对提高其塑性变形能力, 从而制备出组织细小、均匀的半固态坯料有较大意义。Jiang 等^[11]

研究了预退火处理对锌锡青铜合金结晶度的影响, 发现随预退火处理温度和时间提高, 锌锡青铜合金结晶度有所提高。So 等^[9]研究了预退火工艺对 CuSn22 合金组织性能的影响, 发现经 750 °C 预退火 20 min 后再进行热塑性变形, 提高了合金强度和塑性。Miernik 等^[12]研究了 Cu-Sn-Ni 合金 220 °C 退火后的物相, 发现 Cu_3Sn 和 Cu_6Sn_5 的存在, 提高了材料的性能。Jeong 等^[13]研究了预退火处理对 Cu-Sn 复合材料间 Cu-Sn 粘结层的影响, 发现预退火改善 Cu-Sn 粘结层的复合率, 减少了复合缺陷。张学等^[14]对 CuSn10P1 铜合金进行了 630 °C 热处理后空冷, 发现晶间组织 δ 相减少, 提高了材料的冷疲劳性能。上述研究表明采用合适的热处理能调控锡青铜组织性能。国内外学者也开展了锡青铜半固态成形研究。吴龙彪等^[15]提出了冷轧等温处理应变诱导熔化激活法 (cold rolling isothermal treatment strain-induced melting activation, CRITSIMA), 并成功制备了组织均匀的 CuSn10 铜合金半固态坯料。Wang 等^[16]采用轧制与重熔工艺制备了 CuSn10 铜合金半固态坯料, 并研究了其单向压缩变形行为和组织演变规律。Cao 等^[17-18]采用旋转锻造应变诱导熔化激活法制备了半固态 C5191 铜合金浆料, 发现随微观晶粒尺寸的减小, 试样的刚度和强度增加。Li 等^[19]采用封闭冷却斜坡法制备了铜合

收稿日期: 2023-07-04

基金项目: 国家自然科学基金 (51965028); 云南省基础研究计划 (202001AT070031)

作者简介: 孙震, 男, 2001 年生, 硕士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南昆明 650093, E-mail: 1756264696@qq.com

金半固态浆料,发现斜坡长度 300 mm 时,半固态铜合金组织性能较好。上述研究采用不同方法均制备得到了铜合金半固态浆料。但对于 CuSn10P1 铜合金这种常规铸造合金的半固态成形研究相对较少,该合金中 Sn 存在严重的反偏析^[20],且由于 Sn 富集而形成了脆硬 δ 相,导致其塑性较低,轧制时容易开裂。大量的低熔点富 Sn 组织在等温过程中熔化,导致半固态坯料中固、液两相严重分离,从而影响半固态成形锡青铜的组织及性能。

因此,本研究提出先对 CuSn10P1 铜合金铸锭进行预退火,一方面改善 Sn 元素偏析,提高成分均匀性,另一方面提高合金塑性变形能力,然后轧制变形,最后进行半固态温度区间等温重熔制备出半固态 CuSn10P1 铜合金坯料。重点研究预退火温度对半固态锡青铜坯料的微观组织、元素分布和力学性能的影响,揭示预退火对半固态坯料组织演变的影响规律,从而为制备高品质半固态锡青铜坯料提供理论基础和参考价值。

1 实验

实验材料为铸态 CuSn10P1 铜合金,采用电感耦合等离子光谱仪测得该合金的化学成分(质量分数,%)为:Cu 88.83,Sn 10.20,P 0.90,其他元素含量 0.07。采用耐驰 STA449F3 同步热分析仪,基于差示扫描量热法测量铸态 CuSn10P1 铜合金的 DSC 曲线如图 1 所示,639.2 °C 为 Cu₃P 熔化温度^[21],所以理论上来说该合金固液温度区间为 639.2~1024.3 °C,但实际上 Cu₃P 和 δ 相在坯料中较少,熔化时仅产生少量的液滴,大部分富 Sn 的 α-Cu 相在 873.2 °C 开始熔化。实验中发现合金在 639.2~873.2 °C 未能见到明显熔化和液相,所以该合金的固液温度区间为 873.2~1024.3 °C,这与文献[21]中 CuSn10P1 半固态流变成形固液温度区间相近。

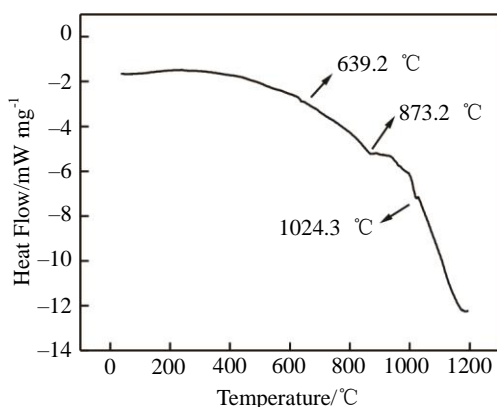


图 1 CuSn10P1 铜合金的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of CuSn10P1 copper alloy

首先将铸态 CuSn10P1 铜合金在不同预退火温度 400、450、500、550、600、650、700、750 °C 下保温 2 h 后空冷;然后采用 CRITSIMA 法将预退火 CuSn10P1 铜合金制备成半固态铜合金坯料。工艺参数为:冷轧变形量 20%,等温温度 900 °C,等温时间 15 min,来自课题组前期研究结果^[22]。

采用 Leica 光学显微镜观察并拍摄半固态坯料金相显微组织,取多张金相显微组织图用 Image Pro Plus 软件进行定量分析,研究预退火温度对平均晶粒尺寸、晶粒形状因子和液相分数的影响规律。平均晶粒尺寸(D)和晶粒形状因子(F)分别由方程(1)和(2)计算得到^[23-24]。液相率则选取金相图中晶间液相组织占整体组织的分数。

$$D = \frac{\sum_{i=1}^N \sqrt{4A_i / \pi}}{N} \quad (1)$$

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N 4\pi A_i / P_i^2}{N} \quad (2)$$

式中, N 为晶粒的总数, A_i 为晶粒 i 的面积, P_i 为晶粒 i 的周长。

采用 ZEISS EVO18 扫描电子显微镜及其配置的能谱仪对试样进行形貌观察和元素分析。采用 SHIMADZU EPMA-1720H 电子探针定量分析试样元素。采用 Cu 靶 K α 辐射源 PANalytical Empyrean 型 X 射线衍射仪对试样进行物相分析,扫描速率为 10 °/min。采用 HBE-3000A 型电子布氏硬度计测试试样布氏硬度,载荷 62.5 N,保压时间 15 s,压头直径 2.5 mm,测试 5 次取其平均值。

2 结果与分析

2.1 铸态 CuSn10P1 金相组织及物相分析

铸态 CuSn10P1 的金相组织和 X 射线衍射结果如图 2 所示。由图 2a 可知,铸态 CuSn10P1 铜合金微观组织主要由一次枝晶和二次枝晶相互连接形成的网状树枝晶构成(图中黄色区域),在树枝晶间隙(图中偏黑色区域)中弥散分布着第二相(图中灰色区域),在灰色区域中还可观察到极少量的黑色区域与白色斑点。

由图 2b 可知,铸态组织主要由 α-Cu 固溶体、δ 相(Cu₄₁Sn₁₁)和 Cu₃P 相组成。因此,可判断图 2a 中黄色的树枝晶区域为凝固初期生成的初生相 α-Cu 固溶体,灰黑色的树枝晶晶间区域含 Sn 量较高的 α-Cu 固溶体。晶间中灰色区域为第二相 δ 相,是一种脆硬相,弥散分布在锡青铜组织晶界处,严重影响铸造锡青铜的塑性、强度和硬度。在部分灰色区域中可以观察到的白色斑点为(α+δ+Cu₃P)三元共析相,因其熔点较低使铸件具有热裂性,严重影响合金的热塑性^[25-26]。少量的黑色区域为浆料逐渐凝固时形成的孔洞缺陷。由图 2b 可知,α-Cu

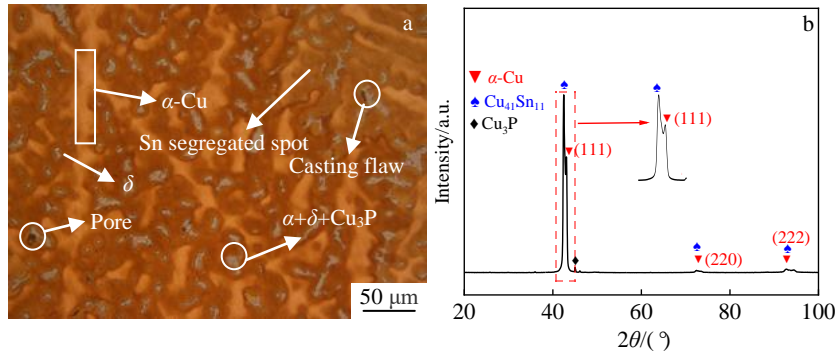


图 2 铸态 CuSn10P1 铜合金微观组织及 XRD 图谱

Fig.2 Microstructure (a) and XRD pattern (b) of as-cast CuSn10P1 copper alloy

相只在 (111) 晶面处有明显的峰值, 说明 α -Cu 在 (111) 处择优生长, 晶粒的择优生长会增加组织的不均匀性。 δ 相与 α -Cu 构成了连体峰, 具有明显的重叠, 这可能是由于大量存在的 ($\alpha+\delta+\text{Cu}_3\text{P}$) 三元共析相。

2.2 预退火温度对半固态 CuSn10P1 坯料组织的影响

图 3 为不同预退火温度制备的半固态 CuSn10P1 坯料金相组织。在较大轧制挤压力下铸态枝晶组织会被压迫在一起形成连续的整体 (图中白色部分)。如图 3a 所示, 预退火温度在 400 °C 时, 半固态锡青铜晶间液膜 (图中黑色部分) 相互聚集, 但未能将连续的大晶粒分割开来使其成为一个单独的整体, 晶粒仍保留着破碎的枝晶结构。预退火温度为 450 °C 时, 较高温度使液相向枝晶组织中扩散, 从枝晶根部逐渐将连续的大晶粒分割, 使晶粒呈现出“脖子”状或“三角”状的结构^[19], 如图 3b 所示。随着预退火温度进一步升高至 500、550 °C, 连续的大晶粒被分割成球状晶粒, “脖子”状

和“三角”状的晶粒占比逐渐减少, 液相均匀地分布在晶间组织中, 晶粒大小也更加均匀。当预退火温度升高至 600 °C, 晶粒逐渐呈“椭圆”形, 如图 3e 所示。这是因为在预退火的过程中晶粒发生了合并长大, 晶粒再次相互粘连。随着预退火温度升至 750 °C, 晶粒粘连现象愈发明显, 晶粒迅速增大且呈不规则形状, 晶粒球化效果变差。由图 3 可知, 在预退火温度为 550、600 °C 时, 微观组织中固、液相分布均匀, 晶粒大小及球化效果均较佳。

半固态铜合金的平均晶粒尺寸、晶粒形状因子和液相率如图 4 所示。由图 4 可知, 随着预退火温度的升高, 半固态铜合金平均晶粒尺寸逐渐增加, 形状因子和液相率逐渐降低。形状因子越趋近于 1, 晶粒越规则, 趋近于球状。其中, 预退火温度在 400~600 °C 时, 随退火温度升高, 半固态平均晶粒尺寸缓慢增长, 晶粒形状因子缓慢下降。这是由于在 400~600 °C 范围内, Sn 元素由晶间 ($\alpha+\delta+\text{Cu}_3\text{P}$) 三元共析相向晶内 α -Cu 基体中扩散,

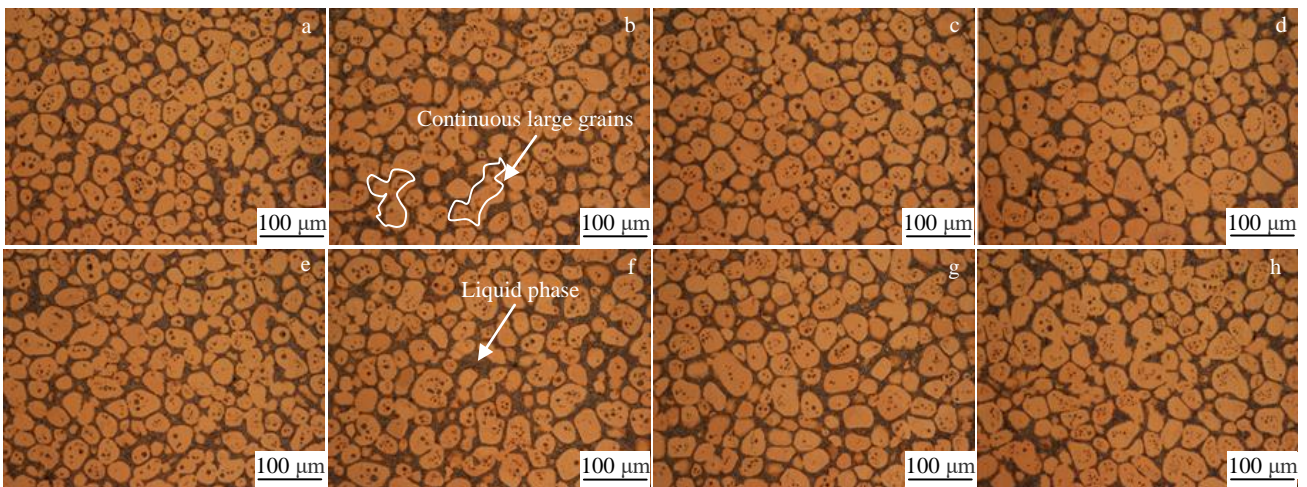


图 3 不同预退火温度的半固态坯料微观组织

Fig.3 Microstructures of semi-solid billet at different pre-annealing temperatures: (a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 550 °C, (e) 600 °C, (f) 650 °C, (g) 700 °C, and (h) 750 °C

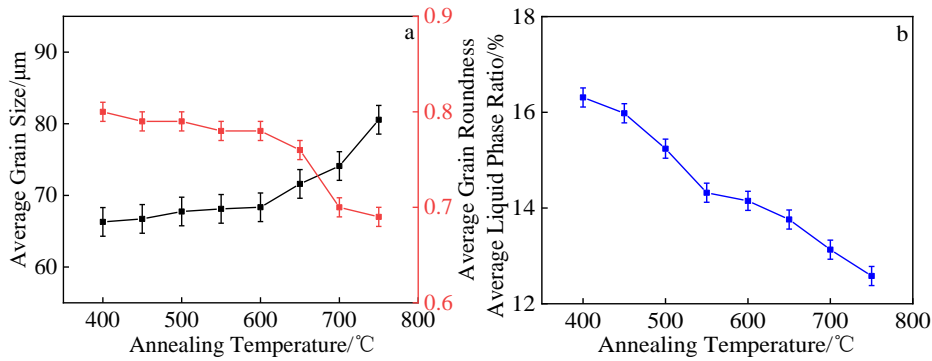


图 4 不同预退火温度的半固态坯料平均晶粒尺寸和平均晶粒形状因子及液相率

Fig.4 Microstructure characteristics of semi-solid billets at different pre-annealing temperatures: (a) average grain size and average shape factor (average grain roundness) and (b) average liquid phase ratio

晶间组织共析相中 δ 相分解。当预退火温度在 600~800 °C 时，随退火温度升高，半固态平均晶粒尺寸迅速增长，晶粒形状因子迅速下降。对照图 3e, 3f, 3g, 3h 可知，随着预退火温度的升高，晶粒合并长大，粘连严重，形状变得不规则。图 5 为不同预退火温度下铜合金组织演变示意图。图中箭头表示液相对大晶粒进行的分割作用，液相从枝晶根部对连续的大晶粒进行分割，随着退火温度的升高，使晶粒球形化。由于 Sn 元素的扩散是极少量的，共析相对铸态晶粒的钉扎作用无明显改善，如图 5a₁、5a₂ 所示。在后续的冷轧过程中，树枝晶的一次枝晶臂断裂破碎为小枝晶，如图 5a₃ 所示。根据枝晶臂根部熔断机制可知，经等温处理后，液相从小枝晶根部向内迁移而分割晶粒，其中较大的枝晶未及时被分割开就形成了如图 5a₄ 所示的“脖子”状晶粒，因此半固态坯料晶粒尺寸的增大并不明显。在 600~750 °C 范围内，随着预退火温度的升高，平均晶粒尺寸迅速增长，晶粒形状因子迅速降低。这是由于在 600~750 °C 范围内，低熔点的三元共析相 ($\alpha+\delta+\text{Cu}_3\text{P}$) 熔化成液相，铸态组织中的晶粒在没有共析相的钉扎作用下迅速长大，如图

5b₁、5b₂ 所示。熔化的液相在保温过程中相互连接以降低界面能，相互连接的液相在空冷后形成新的晶界将树枝晶包裹成相对更粗大的块状晶粒。所以在后续的 CRITSIMA 法制备半固态坯料过程中，形成的半固态组织平均晶粒尺寸迅速长大，晶粒形状因子迅速降低。综上，预退火温度为 600 °C 时，再通过 CRITSIMA 法制备的半固态坯料组织平均晶粒尺寸较小、晶粒球形化效果也较佳，固、液两相分布均匀，其中平均晶粒尺寸为 68.34 μm、平均形状因子为 0.78 及液相率为 14.15%。

2.3 预退火温度对半固态 CuSn10P1 坯料物相的影响

图 6 为不同预退火温度的半固态 CuSn10P1 坯料 XRD 图谱。通过 XRD 物相检测发现 4 种物相，其中 α -Cu 相、 δ 相和 Cu_3P 相均被检测出，与铸态合金 XRD 图谱相比，半固态坯料中检测出 $\text{Cu}_{13.7}\text{Sn}$ 相，该相属于 β' 相，是由于部分具有 bcc 结构的 β 相在快速冷却时来不及分解成 δ 相而进行无扩散转变生成的一种马氏体相，通常出现在 Sn 质量分数 20% 的合金中^[27-28]。有学者^[21,29]通过透射电镜在半固态成形工艺下的高锡层中标定出 β' 相。CuSn10P1 微观组织中的 β' 相存在可能性和含量都极

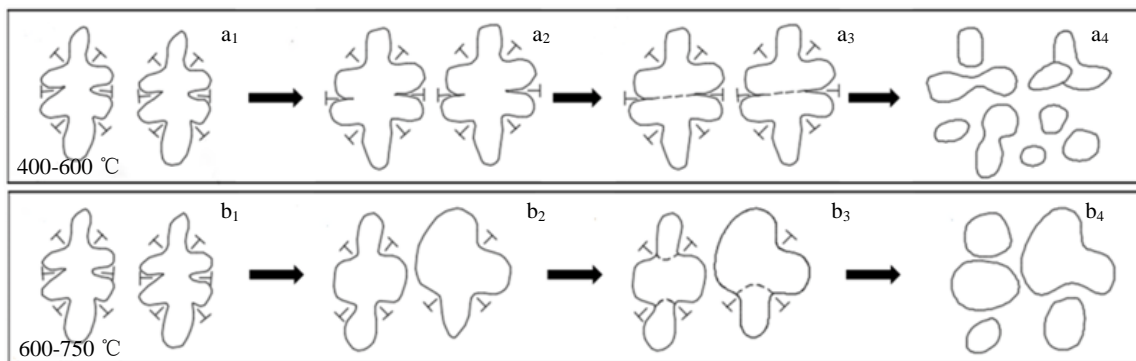


图 5 不同预退火温度区间组织演变示意图

Fig.5 Schematic diagrams of microstructure evolution in different pre-annealing temperature ranges: (a₁-a₄) 400-600 °C; (b₁-b₄) 600-750 °C

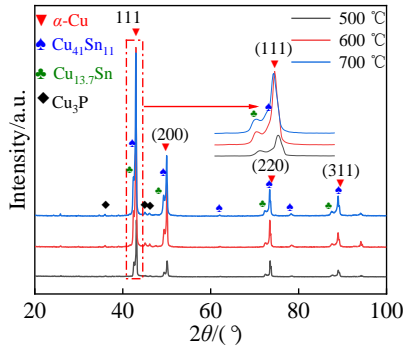


图 6 不同预退火温度的半固态坯料 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of semi-solid billet at different pre-annealing temperatures

低, 且 β' 相对半固态组织和性能的影响也极小, 但 β' 相的出现也进一步表明了半固态 CuSn10P1 中 Sn 元素的高度偏析。不同预退火温度处理后获得半固态坯料物相组

成基本不变。由图 6 可知, 随预退火温度增加, α -Cu 相衍射峰向左偏移。这是由于温度升高促使 Sn 元素向 α -Cu 中固溶, 而 Sn 原子半径大于 Cu 原子, 造成晶格畸变, 晶面间距增加, 导致衍射峰向小角度偏移。这与 EDS 点扫描 (图 7) 和 EPMA (图 8) 分析的结果一致。通过对比不同的退火温度可知: 相对于 700 °C 预退火温度制备的半固态坯料, 在 600 °C 退火 2 h 后制备的半固态球状晶粒可以保持原有良好的晶粒尺寸和形状因子, 固液分布更均匀; 相对于 500 °C 的预退火温度制备的半固态坯料, 600 °C 退火 2 h 后制备的半固态坯料组织中的 α -Cu 固溶更多的 Sn 元素, 可改善 Sn 元素偏析。

2.4 预退火温度对半固态 CuSn10P1 坯料元素分布的影响

为了验证预退火温度对半固态坯料组织中 Sn 元素的分布及物相组成的影响, 分别取具有差异和代表性的预退火温度 500、600 和 700 °C 下制备的半固态坯料拍摄 SEM 照片并进行 EDS 点扫描分析。图 7 为不同预退火

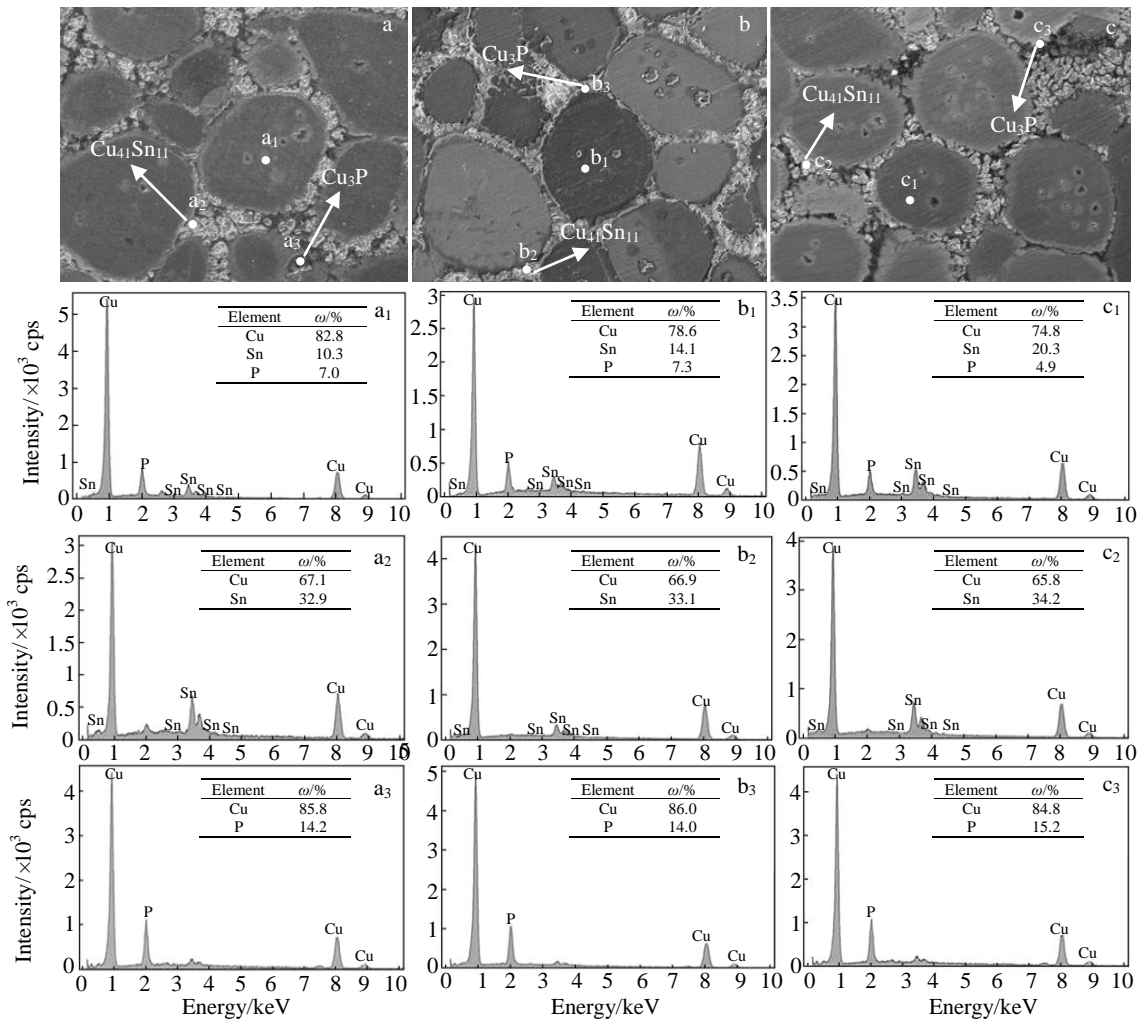


图 7 不同预退火温度的半固态坯料 SEM 照片及 EDS 元素点扫描

Fig.7 SEM images and EDS point scanning results of semi-solid billet at different pre-annealing temperatures: (a, a₁, a₂, a₃) 500 °C, (b, b₁, b₂, b₃) 600 °C, and (c, c₁, c₂, c₃) 700 °C

温度制备的半固态 CuSn10P1 铜合金坯料的 SEM 照片和 EDS 点扫描, 由图 7 可知, 半固态坯料组织主要由基体中的 α -Cu 球状晶粒与晶间中的 δ 相 (即图中 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相) 以及 Cu_3P 相构成。通过 SEM 照片可知, 随着预退火温度增加, 组织中的晶粒形貌和物相组成保持不变。由图中 Sn 元素在 α -Cu 晶粒内的元素含量的 EDS 点扫描图可以看出, 随着预退火温度的升高, 半固态铜合金坯料中 α -Cu 晶粒内 Sn 元素含量逐渐增加。因此, 提升预退火温度有利于减少晶间组织中 Sn 元素的偏聚, 改善 Sn 元素的晶间偏析现象, 且不改变组织中物相的组成。

图 8 为不同预退火温度的半固态坯料 EPMA 元素面分布。由图 8 可知, 半固态坯料晶间组织中 Sn、P 元素含量较高, 固相晶粒中 Cu 元素含量高。600 和 700 °C 预退火的半固态坯料 α -Cu 中有较多的 Sn、P 元素, 并成聚集分布, 如图 8f, 8i 所示。这是由于高温下晶粒内部产生的晶内液滴^[31], 导致 Sn、P 元素在此富集。组织中各组元相对原子质量为 Cu: 63.546, Sn: 118.71, P: 30.974, 根据方程 (3):

$$M_a = \frac{A_{ma}A_a}{A_{ma}A_a + A_{mb}A_b} \quad (3)$$

式中, M_a 为组元 a 质量分数, A_{ma} 为组元 a 相对原子质量, A_a 为组元 a 原子比例。

对 Sn、P 元素标尺进行缩放, 计算可得 Cu_3P 中 P 元素所占质量分数为 13.97%, 与图 7a₃(14.2%)、7b₃(14.0%)、7c₃(15.2%) 能谱图中所测得质量分数接近, 故可得图 8g, 8h, 8i 中绿色区域为 Cu_3P 相, 而 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 中 Sn 元素的质量分数为 33.40%, 与图 7a₂(32.9%)、7b₂(33.1%)、7c₂(34.2%) 中质量分数接近, 可知图 8d, 8e, 8f 中的红色区域为晶间 δ 相 ($\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$)。

除此之外晶间组织中还有 Sn 元素含量低于 16% 的区域, 如图 8e 中长条区域, 可判断为富 Sn 区。这是因为向铜中加入锡会降低空位形成和迁移的激活能, 且锡原子和位错的结合能要低于锡原子和空位的结合能, 这将导致 Sn 原子容易向亚晶界的位错处偏析^[31]。

2.5 预退火温度对半固态 CuSn10P1 坯料硬度的影响

图 9 为不同预退火温度的半固态 CuSn10P1 坯料布氏硬度。由图可知, 铸态 CuSn10P1 布氏硬度为 1274 MPa。随预退火温度升高, 半固态坯料布氏硬度降低。当预退火温度由 400 °C 升至 750 °C, 半固态坯料布氏硬度由 1264.2 MPa 降低至 1234.8 MPa。600 °C 时布氏硬度为 1254.4 MPa。铸态 CuSn10P1 与预退火温度为 750 °C 的半固态 CuSn10P1 坯料布氏硬度差值仅为 29.4 MPa, 误差限为 -3.08%。预退火温度相差不大时, 布氏硬度基本没有下降趋于稳定。

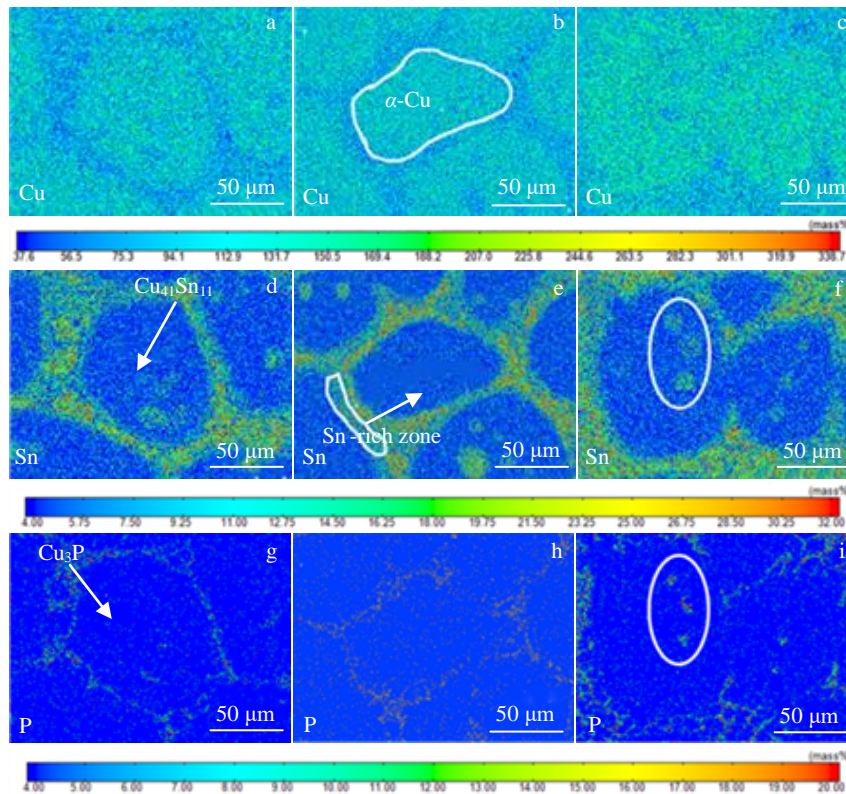


图 8 不同预退火温度的半固态坯料 EPMA 面分布

Fig.8 EPMA analysis of semi-solid billet at different pre-annealing temperatures: (a, d, g) 500 °C, (b, e, h) 600 °C, and (c, f, i) 700 °C

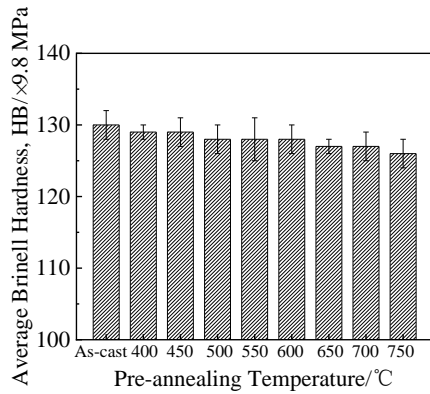


图9 不同预退火温度的半固态坯料布氏硬度

Fig.9 Brinell hardness of semi-solid billet at different pre-annealing temperatures

3 结论

1) 随预退火温度升高, 半固态坯料晶粒尺寸先缓慢增大然后快速增大, 形状因子先缓慢下降后快速下降, 液相率逐渐减小。600 °C 预退火 2 h 制备的半固态坯料微观组织均匀细小, 其平均晶粒尺寸为 68.34 μm, 形状因子为 0.78, 液相率为 14.15%。

2) 在半固态 CuSn10P1 坯料中检测到铸态 CuSn10P1 铜合金中没有的新相 Cu_{13.7}Sn, 进一步表明了半固态 CuSn10P1 坯料中 Sn 元素的高度偏析。

3) 随预退火温度升高, Sn 元素逐渐由晶间液相向晶粒内部扩散, 增加了 α-Cu 中 Sn 元素的固溶度, 一定程度上改善了 Sn 元素的偏析。

4) 通过改善 Sn 元素的偏析, 一定程度上降低了铸件组织中的 δ 脆硬相含量, 能够提高铸件冷轧变形能力。预退火温度相差不大时, 布氏硬度基本没有变化。

参考文献 References

[1] Tian Rongzhang(田荣璋), Wang Zhutang(王祝堂). *Handbook of Copper Alloy and Its Processing*(铜合金及其加工手册)[M]. Changsha: Central South University Press, 2002: 1

[2] Bai Yuchao(白玉超), Yang Yongqiang(杨永强), Wang Di(王迪) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(3): 1007

[3] Boroujeny B S, Ghashghaei M R, Akbari E. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 731: 354

[4] Binesh B, Khafri M A. *Materials Characterization*[J], 2015, 106: 390

[5] Hesam P, Mohammad S. *Metallography, Microstructure, and Analysis*[J], 2019, 8: 109

[6] Spencer D B, Mehrabian R, Flemings M C. *Metallurgical and*

Materials Transactions B[J], 1972, 3(7): 1925

[7] Czerwinski F. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2018, 49(6): 1

[8] Young K P, Courtois J A, Kyonka C P. *US Patent*, 4415374[P], 1983

[9] So S M, Kim K Y, Lee S J et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 796: 140054

[10] Zhang Xiongchao(张雄超), Chen Lei(陈磊), Xiao Han(肖寒) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2240

[11] Jiang Jinchu, Zhang Linqun, Wang Wei et al. *Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2018, 83: 125

[12] Miernik A W, Budka J W, Miernik K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 693: 1102

[13] Jeong S E, Seung B J, Jeong W Y. *Thin Solid Films*[J], 2020, 698: 137873

[14] Zhang Xue(张学), Si Naichao(司乃潮), Si Songhai(司松海). *Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy*(有色金属: 冶炼部分)[J], 2012(5): 51

[15] Wu Longbiao(吴龙彪), Xiao Han(肖寒), Wang Jia(王佳) et al. *Rare Metals*(稀有金属)[J], 2015, 39(3): 25

[16] Wang Jia(王佳), Xiao Han(肖寒), Wu Longbiao(吴龙彪) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(5): 567

[17] Cao Miao, Wang Zhao, Zhang Qi. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 715: 413

[18] Cao Miao, Zhang Qi, Zhang Yisheng. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 721: 220

[19] Li Yongkun, Zhou Rongfeng, Li Lu et al. *Metals*[J], 2018, 8(4): 275

[20] Zeng C Y, Zhang B, Etefagh A H et al. *Additive Manufacturing*[J], 2020, 35: 101411

[21] Li Yongkun, Li Lu, Geng Baoyu et al. *Materials Characterization*[J], 2021, 172(2): 110898

[22] Xiao Han(肖寒), Duan Zhike(段志科), Li Naiyong(李乃拥) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(1): 235

[23] Jiang Jufu, Wang Ying, Xiao Guanfei et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2016, 238: 361

[24] Hu X G, Zhu Q, Lu H X et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 649: 204

[25] Takemoto T, Okamoto I, Matsumura J. *Transactions of JWRJ*[J], 1987, 5(1): 81

[26] Lu Junpan(路俊攀). *Metallographic Spectra of Processed Copper and Copper Alloys*(加工铜及铜合金金相图谱)[M]. Changsha: Central South University Press, 2010: 1

- [27] Yang Yang(杨 扬), Xu Jinfeng(徐锦峰), Zhai Qiuya(翟秋亚) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)* [J], 2007, 17(9): 1521
- [28] Zhai Qiuya(翟秋亚), Yang Yang(杨 扬), Xu Jinfeng(徐锦峰) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2006, 16(8): 1374
- [29] Wang Qiuping, Zhou Rongfeng, Guan Jieren *et al. Materials Characterization*[J], 2021, 174: 110940
- [30] Fan Lingling, Zhou Mingyang, Zhang Yuwenxi *et al. Materials Characterization*[J], 2019, 154: 116
- [31] Graiss G, Saad G, Fawzy A *et al. Czechoslovak Journal of Physics*[J], 1991, 41(2): 149

Influence of Pre-annealing Temperature on Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Semi-solid Copper Alloy Billet

Sun Zhen, Cui Yunxin, Zhang Xiongchao, Zhou Yuhang, Chen Hao, Xiao Han

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The as-cast CuSn10P1 copper alloy was pre-annealed and then prepared into semi-solid billets by cold rolling isothermal treatment strain-induced melting activation (CRITSIMA) method. The effects of pre-annealing temperature on the microstructure evolution and mechanical properties of semi-solid copper alloy billets were studied by OM, SEM, EDS, XRD, electron probe and Brinell hardness analyses. The results show that with increasing the pre-annealing temperature, the average grain size of the semi-solid copper alloy billet is increased, and the shape factor and liquid phase ratio are decreased. With increasing the pre-annealing temperature, Sn element content is increased in the solid solution of α -Cu phase, segregation of Sn element is weakened, the content of intergranular brittle and hard phase δ is phase decreased, and the Brinell hardness is gradually decreased. The new phase $\text{Cu}_{13.7}\text{Sn}$ is detected in the semi-solid copper alloy billet, which is related to the high segregation of the intergranular Sn element. The semi-solid copper alloy billet prepared by pre-annealing at 600 °C for 2 h has fine and uniform microstructure and good mechanical properties. The average grain size is 68.34 μm , the shape factor is 0.78, and the Brinell hardness is 1254.4 MPa.

Key words: pre-annealing temperature; semi-solid copper alloy; microstructure evolution; element segregation; hardness

Corresponding author: Xiao Han, Ph. D., Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65136755, E-mail: kmxh@kust.edu.cn