文章编号：1000-5773(2010)04-0300-05

高压热处理对铝青铜热物理性能的影响*

王海燕[1]，陆 伟[2]，刘建华[3]

(1. 燕山大学应用化学河北省重点实验室，河北秦皇岛 066004；
2. 唐山职业技术学院，河北唐山 063000；
3. 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室，河北秦皇岛 066004)

摘要：在 5 GPa 压力下对铝青铜进行 750 ℃、保温 15 min 的高压热处理，对高压热处理前后铝青铜的电导率以及 25～600 ℃温度范围内的热扩散系数、热容和热导率进行测试，结合显微组织的观察结果，探讨了高压热处理对铝青铜热物理性能的影响。研究表明：高压热处理能增大铝青铜的热扩散系数，减小热容；对热导率而言，温度低于 400 ℃时高压热处理能增大铝青铜的热导率，而温度高于 400 ℃时高压热处理能减小铝青铜的热导率。分析认为，产生变化的主要原因是高压热处理使铝青铜的微观组织发生了变化。

关键词：铝青铜；高压热处理；热物理性能
中图分类号：O521.2；TG146.2 **文献标识码**：A

1 引 言

铝青铜具有较高的强度及优良的导热和耐蚀性能，且价格低，是目前应用较广泛的一种铜合金[1]。但是，铝青铜却存在晶粒粗大的缺点。压力是影响合金凝固行为的参数之一，在较高压力下凝固的合金不仅晶粒尺寸变小，相结构和成分也发生改变[2-4]。近期的研究结果表明，铜合金经适当的高压热处理后可获得较细的组织结构[5-7]，这为细化铜合金提供了有效途径。然而，关于高压热处理后铜合金性能的研究却鲜有报道。为此，本研究对铝青铜在 5 GPa 压力下热处理前后的热扩散系数、热容和热导率进行测试，探讨高压热处理对铝青铜热物理性能的影响，为高压在铜合金领域中的应用研究提供必要的实验数据。

2 实验材料与方法

实验材料为铸态铝青铜，其化学成分(质量分数)为 Cu 88.17%、Al 11.76%、其它 0.07%。将尺寸为∅11 mm×8 mm 的样品密封在石墨套管内，采用叶蜡石作为传压介质，在 CS-ⅡB 型六面顶压机中进行高压实验。压力为 5 GPa，加热温度为 750 ℃，保温 15 min 后断电保压并冷却至室温。将高压处理前后的试样加工成尺寸为∅10 mm×1.75 mm 的试样，经 1 200# 砂纸磨光后，在 TC-7000 型热常数测试仪上连续测定温度为 25、100、200、300、400、500 和 600 ℃下的热扩散系数、热容及热导率。为了考察铝青铜在 25～600 ℃温度范围内的相变，用 STA449C 热分析仪对高压热处理前后的样品进行热分析(DSC)，加热温度为 700 ℃，保温 1 min 后冷却至室温，加热速率为 20 ℃/min。采用 Axiovert200MAT 型光学显微镜、D/MAX-rB 型 X 射线衍射仪(XRD，带石墨单色器，K_α 辐射)和 KYKY-2800 扫描电镜能谱仪(SEM/EDS)对铝青铜的组织进行观测分析。

* **收稿日期**：2010-03-11；**修回日期**：2010-05-10
基金项目：黑龙江省教育厅科学技术研究项目(11541012)
作者简介：王海燕(1974－)，女，博士，副教授，主要从事材料环境效应研究. E-mail：hywang@ysu.edu.cn

3　实验结果与分析

3.1　显微组织

图 1 为高压处理前后铝青铜的显微组织。从图 1 中可以看出,铸态铝青铜组织是由不规则的白色条块和黑色区域构成,经 5 GPa 压力处理后铝青铜的组织明显细化。由 XRD 衍射谱图(见图 2)可知,铸态铝青铜由 α-Cu 和 Al_4Cu_9 组成,5 GPa 压力处理后铝青铜由 α-Cu 和 $AlCu_3$ 组成。EDS 分析结果表明:白色条块为 α-Cu,$AlCu_3$ 存在于黑色区域。从恒速升温 DSC 曲线(如图 3 所示)中可以看出,铸态铝青铜在 DSC 曲线上均有一个吸热峰,根据文献[8]可知,DSC 曲线上的吸热峰是由于该合金组织中发生了α-Cu+γ_2-Al_4Cu_9→β-$AlCu_3$ 所致。

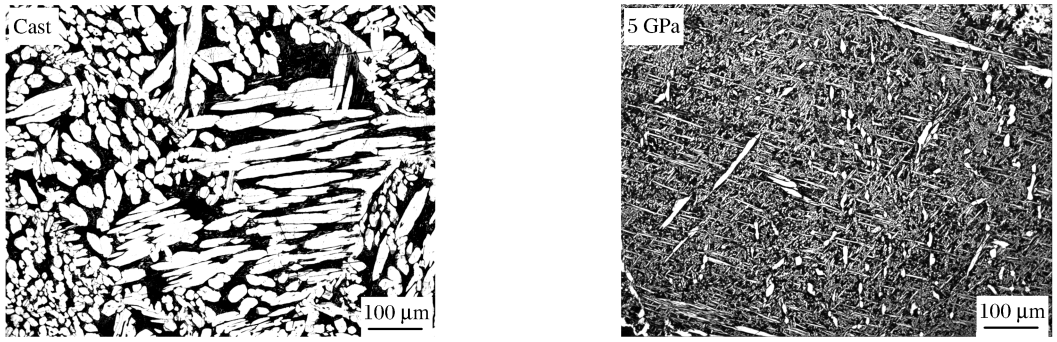


图 1　铝青铜的金相组织

Fig. 1　Microstructures of the aluminum bronze

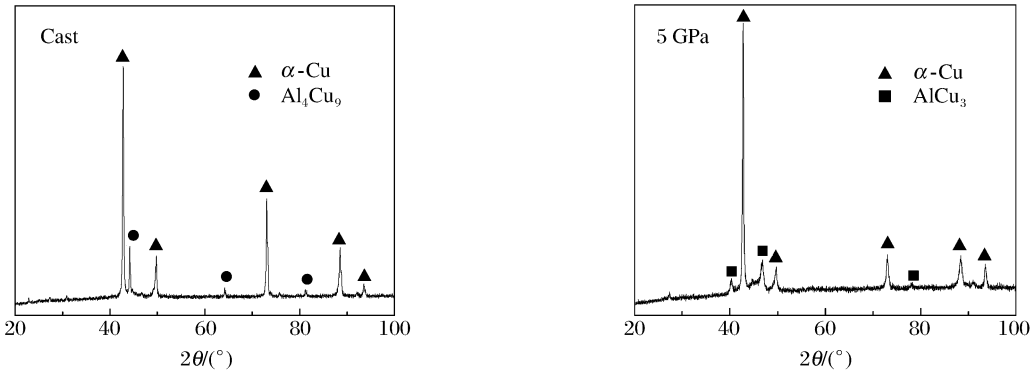


图 2　铝青铜的 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of the aluminum bronze

高压热处理使铝青铜组织细化的主要原因是:高压使晶粒内部产生晶格畸变和大量的位错等缺陷,这些缺陷为新相的形核提供了更多的部位,从而提高了晶核的成核率;此外,超高压力能降低原子的扩散系数,抑制晶核长大[9]。因此,高压热处理后铝青铜的晶粒尺寸较小。

3.2　热物理性能

图 4 为 5 GPa 压力下热处理前后铝青铜的热扩散系数、热容及热导率随温度变化的曲线。可以看出,高压热处理能改变铝青铜的热物理性能,表现为:在 25～600 ℃温度范围内,高压热处理前后铝青铜的热扩散系数和热容的变化规律相似,只是高压热处理后的铝青铜的热扩散系数大于高压热处理前的,而热容却小于高压热处理前的;温度为 400 ℃时高压热处理前后铝青铜的热扩散系数均出现最大值,高压热处理后的铝青铜的热扩散系数为 0.290 6 cm^2/s,较处理前的提高了 14.8%;高压热处理前后铝青铜的热容均分别在 200 ℃和 500 ℃时出现最大值和最小值,处理后的铝青铜的最大和最小热容值分别

为 0.495 8 J/(g·K)和0.371 1 J/(g·K),较处理前的降低了 1.06%和 16.17%。对于热导率而言:当温度低于 400 ℃时,高压热处理后的铝青铜的热导率值较大;而温度高于 400 ℃时,高压热处理前的铝青铜的热导率值较大;高压热处理后的热导率在 200 ℃时出现高峰值,处理前的热导率在 400 ℃时出现高峰值,且两种状态的热导率在 500 ℃时均出现低峰值。

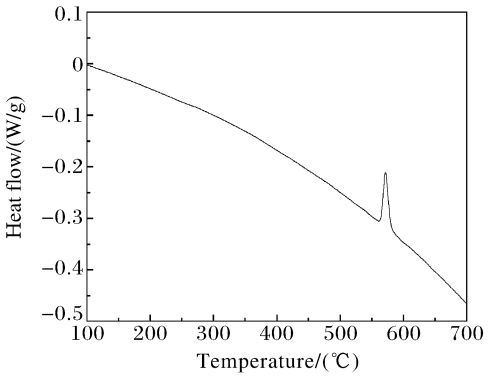


图 3 铸态铝青铜的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of as-cast aluminum bronze

热扩散系数是反映金属材料内部电子导热能力的物理量。热扩散系数的变化主要取决于热导率的变化,其大小与材料成分、内部缺陷、晶界浓度以及晶格完整性有关。金属晶体越完整,晶格畸变和位错等缺陷越少,被散射的电子越少,热扩散系数和热导率越大[10]。另外,提高材料的致密度,也会使材料的导热性能增加[11-12]。铝青铜经高压处理后,组织中存在高体积分数的晶界以及较高密度的晶格畸变和位错等缺陷,这些界面和缺陷对电子的散射作用很强,在宏观上对热导率产生不利的影响,使材料的热导率和热扩散系数降低。但事实上,经高压处理后铝青铜的热扩散系数以及温度低于 400 ℃时的热导率较高压处理前有所增大。经分析,认为造成上述现象的原因是:高压处理能提高铝青铜的致密度,使热传导路径更加连贯,有利于原子的扩散。另一原因可能是高压处理后的铝青铜内部存在着较高密度的晶格畸变和位错,使系统具有较高的储能,即系统处于不稳定状态,这给传热过程提供了较大的驱动力,使原子的活性增大,从而提高了原子的热扩散系数,增大了热导率。此外,高压处理前后铝青铜组织中的组成相发生改变,由高压处理前的 α-Cu 和 Al_4Cu_9 变成高压处理后的 α-Cu 和 $AlCu_3$,这也可能是影响铝青铜导热性能的原因。对于热容而言,高压处理造成合金热容有所减小,这可能是因为高压处理前后铝青铜内部存在的晶格畸变和储存能的不同引起了金属离子在随后加热过程中的振动差异,致使吸收能量有所不同。以上分析还有待进一步地深入探讨。

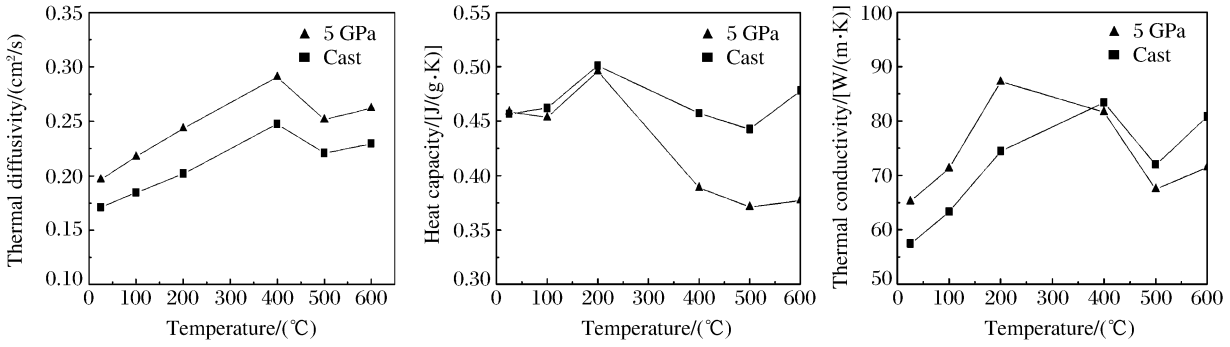


图 4 高压热处理前后铝青铜的热扩散系数、热容及热导率随温度变化的曲线

Fig. 4 Variations of the thermal diffusivity coefficient, heat capacity, and thermal conductivity with temperature before and after high pressure heat treatment for the aluminum bronze

4 结 论

(1) 高压热处理能细化铝青铜的组织,使组织由高压处理前的 α-Cu 和 Al_4Cu_9 变成高压处理后的 α-Cu和 $AlCu_3$。

(2) 在 5 GPa 压力下进行热处理,处理后的铝青铜在 25～600 ℃温度范围内的热扩散系数有所增大,热容有所减小,但高压热处理没有改变热扩散系数和热容随温度的变化趋势。

(3) 高压热处理前后铝青铜的热导率分别在 400 ℃和 200 ℃时出现高峰值,且温度低于 400 ℃时,高压热处理能增大铝青铜的热导率,而温度高于 400 ℃时,高压热处理能减小铝青铜的热导率。

References:

[1] Li W S, Wang Z P, Lu Y, et al. Preparation, Mechanical Properties and Wear Behaviors of Novel Aluminum Bronze for Dies [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(3): 607-612.

[2] Straumal B B, Baretzky B, Mazilkin A A, et al. Formation of Nanograined Structure and Decomposition of Supersaturated Solid Solution during High Pressure Torsion of Al-Zn and Al-Mg Alloys [J]. Acta Mater, 2004, 52(15): 4469-4478.

[3] Wang Z L, Wang H W, Wei Z J, et al. High Pressure Solidification Microstructure and Stability of Al-9.6%Mg Alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(3): 384-389. (in Chinese)
王振玲, 王宏伟, 魏尊杰, 等. Al-9.6%Mg 合金高压凝固组织及稳定性 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(3): 384-389.

[4] Xu R, Zhao H, Li J, et al. Microstructures of the Eutectic and Hypereutectic Al-Ge Alloys Solidified under Different Pressures [J]. Mater Lett, 2006, 60(6): 783-785.

[5] Zhao J, Liu L, Yang J R, et al. Effects of High Pressure on the Microstructure and Hardness of a Cu-Zn Alloy [J]. Rare Metals, 2008, 27(5): 541-544.

[6] Wang H Y, Chen Y, Liu Y W, et al. Pressure Effects on Solid State Phase Transformation of Aluminium Bronze in Cooling Process [J]. Chinese Physics Letters, 2009, 26(10): 106201.

[7] Yang J R, Liu L, Ren Y J, et al. Effect of High Pressure and Heat Treatment on Microstructure of Aluminum Bronze [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2008, 22(3): 318-322. (in Chinese)
杨景茹, 刘　琳, 任艳军, 等. 高压和热处理对铝青铜微观组织的影响 [J]. 高压物理学报, 2008, 22(3): 318-322.

[8] Tian R Z, Wang Z T. Cu Alloys and It's Working Handbook [Z]. Changsha: Central South University Press, 2002: 5. (in Chinese)
田荣璋, 王祝堂. 铜合金及其加工手册 [Z]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 5.

[9] Liu Y G, Xu L, Wang Q F, et al. Bulk α-Fe/$Nd_2Fe_{14}B$ Nanocomposite Magnets Prepared by the Phase Transition of Amorphous $Nd_9Fe_{81}Co_3Nb_1B_6$ under High Pressure [J]. Mater Lett, 2008, 62(23): 3890-3892.

[10] Li H, Xu Y D, Zhang L T, et al. Thermophysical Properties of 2.5D C/SiC Composites [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2007, 27(4): 60-64. (in Chinese)
李　宏, 徐永东, 张立同, 等. 2.5D C/SiC 复合材料的热物理性能 [J]. 航空材料学报, 2007, 27(4): 60-64.

[11] Wang F, Cai H, Wang Y P. The Microstructure and Properties of Fine Crystalline Al-50Si Alloy Prepared by High-Energy Ball Milling [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2009, 23(5): 495-499. (in Chinese)
王　菲, 蔡　辉, 王亚平. 用高能球磨法制备的细晶 Al-50Si 合金的组织与性能 [J]. 材料研究学报, 2009, 23(5): 495-499.

[12] Dong Y H, Zhou X L, Hua X Z. Effect of Porosity on Thermal Performance of Mo-Cu Composite [J]. Hot Working Technology, 2008, 37(16): 1-4. (in Chinese)
董应虎, 周贤良, 华小珍. 孔隙率对 Mo/Cu 复合材料热物理性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2008, 37(16): 1-4.

Effects of High Pressure Heat Treatment on the Thermal Physical Properties of Aluminum Bronze

WANG Hai-Yan[1], LU Wei[2], LIU Jian-Hua[3]

(1. *Provincial Key Laboratory of Applied Chemistry, Yanshan University, Qinhuangdao* 066004, *China*;
2. *Tangshan Vocational Technology College, Tangshan* 063000, *China*;
3. *State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao* 066004, *China*)

Abstract: Aluminum bronze was treated at 5 GPa and 750 ℃ for 15 min, after that its electric conductivity, thermal diffusion coefficient, heat capacity, and thermal conductivity between 25 and 600 ℃ were measured. Combining these data with the microstructure images, the effects of high pressure heat treatment on the thermal physical properties of aluminum bronze were investigated. The results showed that high pressure heat treatment can increase the thermal diffusion coefficient and decrease the heat capacity of aluminum bronze. Furthermore, the thermal conductivity of aluminum bronze after high pressure heat treatment increases with increasing temperature until 400 ℃, and then starts to decrease. Analysis shows that this is because the high pressure heat treatment makes the microstructures of aluminum bronze alloy change.

Key words: aluminum bronze; high pressure heat treatment; thermal physical properties