

纯铜深层渗铝固溶时效的组织及性能

胡世菊¹, 时海芳², 李智超²

(1. 辽宁广播电视大学阜新分校, 辽宁 阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学材料科学与工程系, 辽宁 阜新 123000)

[摘要] 为了提高冶金设备用铜质传热零部件的耐磨性和抗氧化性能, 对纯铜进行了 925℃ 深层渗铝 12h + 925℃ 固溶 1.5h + 300℃ 时效处理 3 h, 研究了其金相组织特征及其耐磨性和抗热疲劳性能。试验结果表明: 处理后试样表层组织主要由 β' 相组成, 与纯铜试样相比, 其磨粒磨损抗力和粘着磨损抗力分别是纯铜的 2.12 倍和 22.59 倍, 930℃ 循环加热冷却 250 次后, 其热疲劳质量损失率仅为纯铜的 9%。

[关键词] 深层渗铝; 固溶时效; 耐磨性; 热疲劳

[中图分类号] TG174.445

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)01-0048-03

The study on Microstructures and Properties of Solid Solution and Aging Heat Treated after Deeply Aluminized Copper

HU Shi-ju¹, SHI Hai-fang², LI Zhi-chao²

(1. Fuxin Campus of Liaoning Radio and TV University, Fuxin 123000, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

[Abstract] In order to improve the wear resistance and thermal fatigue resistance of metallurgical equipment copper heat transfer components, the pure copper samples were solid solution treated at 925℃ for 1.5 hours and aging heat treated at 300℃ for 3 hours after deeply aluminized at 925℃ for 12 hours. The microstructures and properties of the samples were studied. The results show that the microstructure of the solid solution and aging heat treated after deeply aluminized copper surface is β' , the abrasive wear resistance and adhesive wear resistance of solid solution and aging heat treated sample are the 2.12 times and 22.59 times of that of the pure copper sample respectively. The ratio of weightlessness of the thermal fatigue sample subjected to solid solution and aging heat treatment is 9 percents of that of pure copper sample after heated at 930℃ and cooled for 250 times.

[Key words] Deeply aluminizing; Solid solution and aging heat treatment; Wear resistance; Thermal fatigue

0 引言

铜质零件在冶金行业应用广泛,但是铜的膨胀系数较大,致使零件容易变形,耐磨性也较差。因此,对冶金设备用传热铜材料表面强化技术的研究和应用开发具有较大的学术价值和商业机会。传统提高铜表面硬度的方法有:在铜的表面镀铬、进行喷涂处理或化学热处理,以提高其耐磨性^[1]。从耐磨性、抗氧化性,特别是从表层与基体的结合强度而言,化学热处理应当是最好的选择,目前有纯铜浅层渗铝内氧化工艺^[2],其工艺周期长,成本高。为此,本文采用纯铜深层渗铝 + 固溶时效以提高其耐热、耐磨性。

1 试验材料、设备及方法

1.1 试验材料

本试验所用的基体材料是纯度为 99%、直径为 10mm 的工

业纯铜棒材;用纯 Al 粉、 Al_2O_3 和 Na_3AlF_6 作为渗铝剂,其配比见表 1。

表 1 深层渗铝渗剂配比表

Table 1 The agent proportion of deeply aluminizing

名称	用途	含量/%
纯 Al 粉	渗剂	35
Al_2O_3	防粘着剂	59
Na_3AlF_6	催化剂	6

1.2 试验方法及设备

渗剂经 60 ~ 80℃ 干燥后装入自制的罐内,纯铜块试样垂直埋在渗铝罐中部,将罐密封,装入电阻炉中于 925℃ 渗铝 12h,随炉冷却。

渗铝后进行固溶和人工时效处理。固溶处理工艺为: 925℃, 1.5h, 水冷。时效处理工艺为: 300℃, 3h, 空冷。对纯铜渗铝、渗铝固溶处理和渗铝固溶 + 时效处理后的试样的组织分别用 SS-550 电镜进行观察,用 HX-1 型显微硬度计测量渗层硬度分布;将纯铜、渗铝 + 固溶处理及渗铝 + 固溶 + 时效处理 3 种试样在 ML-10 型和 M-200 型磨损试验机上分别进行磨粒磨损和粘着磨损试验;用侧面开 2 个 V 形槽的 $\phi 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的纯

[收稿日期] 2007-10-11

[作者简介] 胡世菊 (1965 -), 女, 辽宁阜新, 副教授, 工学学士, 长期从事金属材料及热处理工作。

铜和渗铝 + 固溶处理及渗铝 + 固溶 + 时效处理的试样在 930℃ 电阻炉中反复进行加热 2min 后水冷, 以便加速热疲劳裂纹的形成, 观察试样有无皱皮、变形、开裂、脱落等情况, 每加热 50 次后用电光分析天平称重, 计算金属在试验温度下的质量氧化损失率。

2 试验结果及分析

2.1 纯铜深层渗铝显微组织及显微硬度

纯铜渗铝后的金相组织如图 1 所示。由 Cu-Al 二元相图可知: 当铝含量小于 7.4% 时, 其室温组织为单相的 α 固溶体; 当铝含量大于 9.4% 时, 就会出现 $\alpha + (\alpha + \gamma_2)$ 共析相, 如图 1b 所示; 当铝含量为 11.8% 时, 组织为共析相 ($\alpha + \gamma_2$)。经电镜能谱分析可知, 表层铝的质量分数为 10.735%, 这与金相组织吻合得很好, 从图 1a 可以看出, 接近表层的组织为共析组织。由表及里, 由于铝含量降低, α 相逐渐增多。

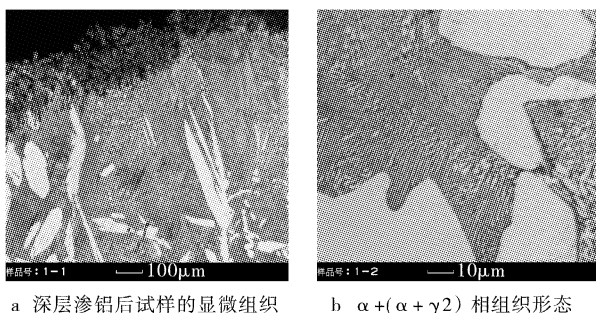


图 1 纯铜渗铝后金相组织

Figure 1 The microstructure of deeply aluminized pure copper

图 2 为渗层硬度分布曲线, 可以看出渗铝后其表层硬度提高, 渗层深度约为 1.019mm。但在试验过程中发现纯铜渗铝后的试样有很高的脆性, 极易出现裂缝、渗层掉渣和脱落现象。

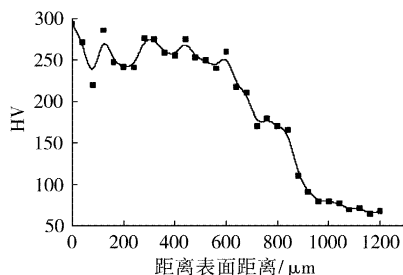


图 2 纯铜渗铝试样显微硬度分布曲线

Figure 2 Microhardness of aluminized pure copper sample

2.2 固溶、时效对渗层组织及硬度分布的影响

图 3 为固溶处理后渗层不同放大倍数的组织形貌, 可以看出: 固溶水冷后, 渗层组织主要为具有马氏体结构特征的 β_1 固溶体。

图 4 为时效处理后渗层不同放大倍数的组织形貌。在 300℃ 保温时, β_1 相发生富铝相的脱溶偏聚、沉淀, 使原来粗大的针状马氏体组织碎化为细小的 β' 相, 并有细小的弥散析析出。

图 5 为经固溶处理的渗铝试样渗层的硬度分布曲线。与图 2 相比可以看出, 纯铜渗铝试样经固溶处理后, 靠近表层部分的

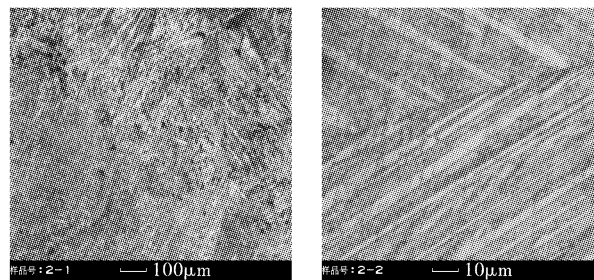


图 3 固溶处理显微组织

Figure 3 Microstructure of solution treatment

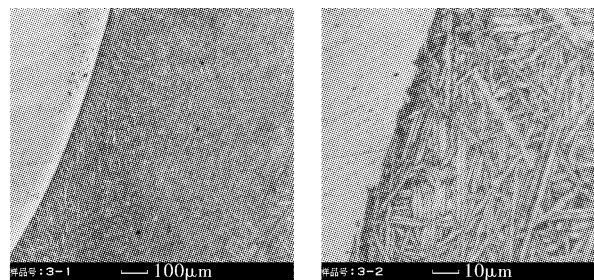


图 4 时效处理显微组织

Figure 4 Microstructure of ageing

渗铝层的显微硬度有所下降, 这是因为表层中的铝在 925℃ 的高温下被烧损, 导致表层的铝发生逆扩散^[3], 使表层的铝含量降低的缘故。固溶处理后出现的 β_1 固溶体具有马氏体结构特征, 有很高的硬度, 因此, 固溶后的纯铜渗铝试样的硬度比纯铜高得多。

固溶试样在时效处理过程中, 由于 β_1 相的析出和针状马氏体组织的碎化及分解, 试样的最高显微硬度值比固溶处理后有所下降, 但整体显微硬度值在增高, 而且硬度值分布均匀, 变化平缓, 见图 6。

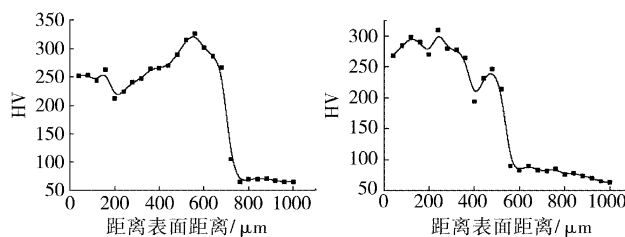


图 5 固溶处理显微硬度分布曲线 图 6 时效处理显微硬度分布曲线

Figure 5 Microhardness of solution sample Figure 6 Microhardness of ageing sample

2.3 耐磨性

表 2 和表 3 分别为纯铜试样、经固溶处理的表层渗铝试样和经固溶 + 时效处理的表层渗铝试样的磨粒磨损和粘着磨损数据表。从表中可以看出: 固溶处理的表层渗铝试样和固溶 + 时效处理的表层渗铝试样的磨粒磨损抗力和粘着磨损抗力较纯铜试样有明显的提高。

表 2 磨粒磨损数据表

Table 2 Date of grain-abrasion test

试样	纯铜	固溶处理后	时效处理后
磨损失重/g	0.225 15	0.121 72	0.106 08
相对耐磨性 ϵ	1.000	2.047 0	2.122 5

表3 粘着磨损耐磨性数据表

Table 3 Relative abrasive resistance date of adhesive wear

试样	纯铜	固溶处理后	时效处理后
磨损失重/g	0.053 54	0.001 38	0.002 73
相对耐磨性 ε	1.000	38.797	22.591

经过渗铝固溶处理和渗铝固溶+时效处理后,试样的合金层以塑性好的 α (Cu)为基体,其上均匀分布着硬度较高的 β' 相,亚表面层的组织结构和它的表面结构也相差不大^[3],在高温条件下,这两种试样的表面在空气中容易被氧化,合金中的铝元素被氧化为 Al_2O_3 颗粒,在粘着磨损时表面也会产生一薄层致密的 Al_2O_3 颗粒氧化层^[4],增加了其耐磨性。

2.4 热疲劳

热疲劳的本质在于晶内微观缺陷和晶界处的应力集中。急冷急热作用引起极大热应力,超过材料屈服点将使其发生塑性变形,促使了内部微观缺陷的产生和运动,缺陷随着运动在晶界附近积聚,造成应力集中,破坏基体原子的结合,形成裂纹,引起热疲劳破坏。表4为纯铜试样、固溶处理的表层渗铝试样和固溶+时效处理的表层渗铝试样经不同次数热疲劳试验后的质量损失率。

表4 热疲劳试样质量损失率

Table 4 Quality losing ratio of thermal fatigue

试验次数/次	纯铜试样	固溶试样	固溶+时效试样
50	13.37	0.08	0.10
100	28.16	0.13	0.17
150	49.93	0.24	0.35
200	60.58	0.36	0.50
250	69.98	0.47	0.63

纯铜试样经930℃循环加热冷却,没有热裂纹,形状也基本未发生变化,见图7c。但其质量损耗很大,其总质量损失率为69.98%;纯铜由于高温氧化腐蚀抗力小,试样表面极易被腐蚀、氧化,因此纯铜试样的尺寸很快变小因而迅速失效。

纯铜渗铝固溶试样和渗铝固溶+时效试样在热疲劳试验的过程中尽管质量损失很小,仅为0.47%和0.63%,但变形明显。由于纯铜渗铝固溶+时效试样(见图7a)表层的铜铝在空气中易被氧化生成 Al_2O_3 颗粒^[5-7],因此在热疲劳试验的过程中,不易被氧化腐蚀,因此质量损失很小。但其表层含铝量较高,在930℃循环加热冷却的过程中极易发生相变,这种相变产生很大的内应力,由于 β' 相为脆性相,在内应力的反复冲击下容易被破坏,产生失效。

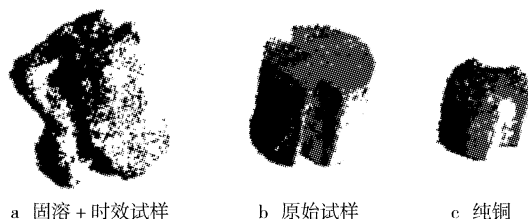


图7 250次热循环试样的形状(实物)

Figure 7 Real object of thermal fatigue sample after 250 times thermal cycle

2.5 纯铜深层渗铝固溶时效工艺综合性能分析

综上所述,固溶时效试样具有高强度、优异的耐磨性和高温

抗氧化性,但固溶时效试样的热疲劳性能并不是很好,这是作为冶金设备用材料的一大缺点。但是纯铜深层渗铝固溶时效工艺具有简单易行、成本低等优点,因此在冶金设备用传热铜材料的服役温度低于300℃的条件下,从综合性能和成本的角度考虑,应采用纯铜深层渗铝固溶时效工艺来制备冶金设备用材料,可以获得综合性能优异的冶金设备用传热铜材料。同样纯铜深层渗铝固溶时效工艺也可以用来制备常温下在复杂条件下工作的各种中小型耐磨件,例如用来制造齿轮、轴套、蜗轮、弹簧等。

3 结论

1) 纯铜深层渗铝固溶时效处理后,其表层组织主要为 $\alpha+\beta'$ 。

2) 纯铜深层渗铝固溶时效处理后,其表面硬度、耐磨性、抗氧化性比纯铜大大提高,在冶金设备用传热铜材料的服役温度小于300℃时,为理想的制备冶金设备用传热铜材料工艺。

[参考文献]

- [1] 张德生. 冶金设备用传热铜材料及表面强化技术[J]. 山东冶金, 2002,16(10):35-37
- [2] 赵必能. 铜的表面硬化技术[J]. 国外金属热处理,1993,14(6):48-50
- [3] 石子源,丁志敏. 纯铜的表面弥散硬化及其性能[J]. 大连铁道学院学报,1998,19(1):30-32
- [4] 张运,武建军,李国彬,等. 铜铝合金的内氧化[J]. 材料科学与工艺,1999,7(2):91-95
- [5] 周国洪,李华伦,胡锐. 铜铝合金的氧化分析[J]. 西北工业大学学报,2002,20(2):176-178
- [6] 王武孝. 影响内氧化生成 Al_2O_3/Cu 表面复合层厚度及组织的因素[J]. 复合材料学报,2001,18(3):56-59
- [7] 万怡灶,王玉林,成国祥,等. Al_2O_3/Cu 合金复合材料的磨损特性研究[J]. 材料工程,1997,20(11):6-11

(上接第33页)

3 结论

1) 利用等离子技术在纯钛表面渗Mo,表面完全改性,渗层表面硬度显著提高。

2) 在模拟人工体液中的电化学腐蚀结果表明,纯钛经改性后表面的耐蚀性大大提高。

[参考文献]

- [1] 梁成浩,郭亮,陈婉. Hank's人工模拟体液中离子注氮对4种植入金属材料腐蚀行为的影响[J]. 稀有金属材料工程,2002,31(4):274-278
- [2] 秦林,唐宾,范爱兰,等. 钛合金Ti6Al4V表面渗Mo层的摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报,2003,3(3):570-573
- [3] 范爱兰,李秀燕,唐宾,等. Ti6Al4V表面渗Mo及其抗腐蚀性能研究[J]. 太原理工大学学报,2004,35(增刊):87-88
- [4] 郭亮,梁成浩,郭海霞,等. 纤维原蛋白对模拟人工体液中不锈钢腐蚀行为的影响[J]. 生物医学工程学杂志,2001,18(4):565-567
- [5] 刘永辉. 电化学测试技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,1986. 79-80