

## 纯铜深层渗铝内氧化的组织及性能

胡世菊<sup>1</sup>, 时海芳<sup>2</sup>, 李智超<sup>2</sup>

(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] 为提高铜质件的耐热性和耐磨性, 采用纯铜深层渗铝内氧化试验方法制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  表面复合材料, 研究了纯铜深层渗铝内氧化的金相组织特征及性能, 结果表明: 与纯铜试样相比, 深层渗铝内氧化试样的抗磨粒磨损性能和抗粘着磨损性能分别为纯铜试样的 1.85 倍和 9.4 倍, 抗热疲劳性大幅度提高, 经 250 次热循环后, 内氧化试样质量损失率为纯铜试样的 0.88%。这种特性使得纯铜深层渗铝内氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  复合材料在高温服役条件下更适合用作冶金设备用传热铜材料。

[关键词] 深层渗铝; 内氧化; 耐磨性; 热疲劳; 纯铜

[中图分类号] TG146.1; TG178

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0033-03

## Study on Microstructures and Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ Composite Material by Internal Oxidation of Deeply Aluminized Pure Copper Matrix

HU Shi-ju<sup>1</sup>, SHI Hai-fang<sup>2</sup>, LI Zhi-chao<sup>2</sup>

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

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

[Abstract] To improve the heat resistance and wear resistance of copper elements, the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  composite material was prepared by internal oxidation of deeply aluminized pure copper matrix. The microstructures and properties of the composite material were studied. The results show that the grain-abrasion resistance and adhesive wear resistance is 1.85 times and 9.4 times that of copper respectively; the thermal fatigue resistance of the composite is higher than that of copper, the weightlessness of thermal fatigue sample is 0.88% of that of copper. The specialty makes the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  composite material by internal oxidation of deeply aluminized pure copper matrix is more fine to be the diathermanous copper material of metallurgical equipment in the high temperature service condition than the ageing and solution alloy of aluminized deeply pure copper.

[Key words] Deeply aluminized; Internal oxidation; Wear resistance; Thermal fatigue; Pure copper

## 0 引言

炼铁高炉风口、冷却壁、转炉氧枪喷头、连铸用结晶器、中间包等离子加热烧嘴、钢坯热切割枪烧嘴等冶金设备件一面与高温液体或气体介质直接接触, 另一面与水或气体等冷却介质直接接触, 常为铜质零件。但是铜的膨胀系数较大, 致使零件容易变形, 耐磨性也较差。全国冶金企业每年耗铜近 6 亿元<sup>[1]</sup>。因此, 开展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。传统提高铜表面强度的方法有: 在铜的表面镀铬、进行喷涂处理或化学热处理提高其耐磨性<sup>[2]</sup>。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, 但迄今未在冶金传热件上推广应用。利用纯铜渗铝内氧化工艺不仅可以得到细小弥散分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子, 而且生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  还有较高的热力学稳定性,

可以有效地提高其耐热、耐磨性能, 并且具有工艺简单, 成本低的优点。目前多采用纯铜浅层渗铝内氧化工艺<sup>[3]</sup>, 为此, 本文采用纯铜深层渗铝内氧化法在表层制备  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  复合材料, 以提高耐热、耐磨性。

## 1 试验

### 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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  作为渗铝剂, 其配比见表 1; 用混合粉末  $V(\text{Fe}_2\text{O}_3):V(\text{Fe}):V(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1:1:1$ , 作为内氧化介质。

表 1 深层渗铝渗剂配比

Table 1 The proportion of deeply aluminized agent

名称	用途	质量分数/%
纯 Al 粉	渗剂	35
$\text{Al}_2\text{O}_3$	防粘着剂	59
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	催化剂	14

[收稿日期] 2008-02-20

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

## 1.2 试验方法及设备

用 60 ~ 80℃ 干燥后的渗剂将除油、除锈后的纯铜试样装入自制的罐内,将纯铜块试样垂直埋在渗铝罐中部密封,装入电阻炉中于 925℃ × 12h 渗铝,随炉冷却。

将纯铜深层渗铝试样和氧化介质装罐密封,在电阻炉中进行 985℃ × 12h 内氧化后炉冷。

处理后的试样用 SS-550 电镜进行组织观察;用 HX-1 型显微硬度计测量渗层硬度分布;在 ML-10 型和 M-200 型磨损试验机上进行磨粒磨损和粘着磨损试验;用侧面开 2 个 V 形槽的  $\phi 10\text{mm} \times 10\text{mm}$  的试样在电阻炉中 930℃ × 2min 反复进行加热水冷,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 次后电光分析天平测量称重,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 纯铜渗铝显微组织

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  $\alpha$  固溶体,当含铝量大于 9.4% 时,就会出现  $\alpha + (\alpha + \gamma_2)$  共析相如图 3b 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 3a 可以看出,接近表层的组织为共析组织。由表及里,由于铝浓度降低, $\alpha$  相逐渐增多。

图 2 为纯铜深层渗铝后渗层的硬度分布曲线,可以看出渗铝后,其表层硬度提高,渗层深度约为 1.019mm。

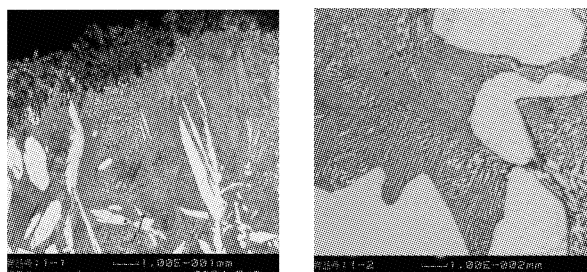


图 1 纯铜渗铝后金相组织

Figure 1 The microstructure of deeply aluminized pure copper

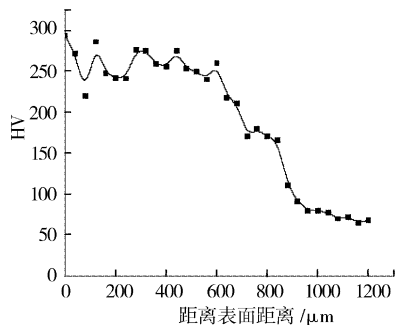


图 2 纯铜渗铝试样显微硬度分布曲线

Figure 2 Microhardness of aluminized pure copper sample

### 2.2 内氧化后的显微组织

图 3 和图 4 分别为深层渗铝内氧化后的表层组织和硬度分

布曲线。从图 3a 可以看到,在铜铝合金的边缘形成了 1 层均匀的灰色组织,为了确认这些组织,进行了 X 射线衍射分析。X 射线衍射图谱(图 5)分析表明:形成的组织为细小的  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 此外,还有少量的 CuO 生成。资料<sup>[4-5]</sup>指出,内氧化温度影响  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组织形态。如含 10% 的 Cu-Al 合金在 700℃ 下形成鳞状  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,而在 1000℃ 时为网状  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,同时生成  $\text{CuAl}_2\text{O}_3$  化合物,且  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  比  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  稳定。 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  在与氧的扩散方向一致生长, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  的生长对氧的扩散影响不大,可以形成厚且均匀的内氧化层。而  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  则在氧的扩散方向垂直生长,堵塞了氧的扩散通道,阻碍了氧的扩散,形成的内氧化层厚度较小。图 3b 为内氧化的 SEM 扫描照片,可以看到生成的复合层的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化物陶瓷颗粒的形态。

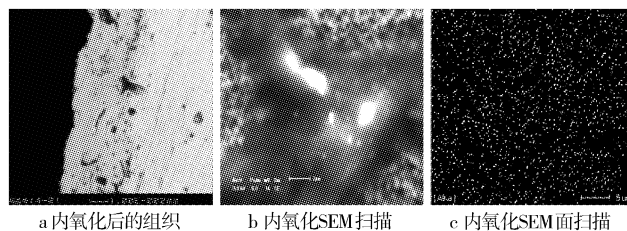


图 3 纯铜渗铝 985℃ × 12h 内氧化显微组织

Figure 3 The internal oxidation microstructure of deeply aluminized pure copper

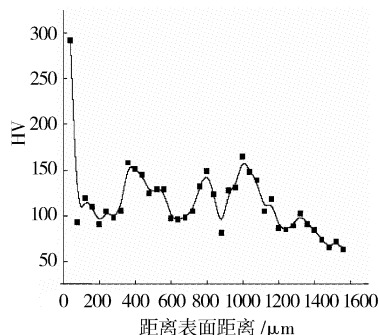


图 4 内氧化显微硬度分布曲线

Figure 4 Microhardness of internal oxidation sample

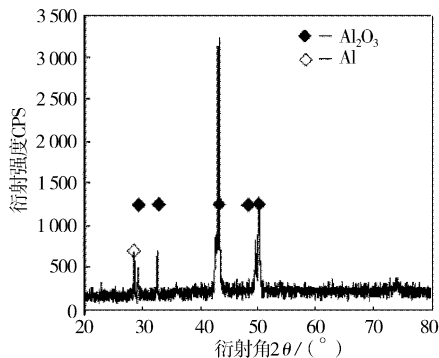


图 5 X 射线衍射图谱

Figure 5 The XRD diffraction of composite layer

图 3c 为复合层 Al 的面分布,可以看出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒在铜铝合金的基体上弥散分布。Cu-Al 合金在 820 ~ 940℃ 下,晶界和晶内的各种位错比较稳定。当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  分解的氧原子与 Cu-Al 合金接触时,由于晶界上的原子处于晶格畸变状态,其位能高于正常晶格内的原子,因而晶界上的原子迁移率比晶格内原子迁移

率高,扩散激活能相对较低,按照一般规律,晶格内部与晶界原子扩散系数的比值为  $D_{\text{晶格}}:D_{\text{晶界}} = 10^{-14}:10^{-7}$ ,而扩散激活能  $Q_{\text{晶界}} = (0.6 \sim 0.7) Q_{\text{晶格}}^{[4]}$ ,因此,晶界、界面和位错处成为氧原子扩散的快速通道。氧原子向内扩散,首先与晶界上的 Al 原子反应生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。同时,由于晶界与晶内的位错网相连,所以也有部分氧沿位错向晶内扩散,与晶内 Al 原子接触形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。另一方面,氧原子在“晶界通道”上与 Al 原子结合生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 后,导致晶界上贫 Al,在此温度下,晶内 Al 原子处于相对活跃状态,在浓度梯度的驱动下就会向晶界扩散。因此,组织表现为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒晶界处多于晶内。

从图 4 可以看出:纯铜深层渗铝内氧化硬度值除第一点很高,达到 293 外,其余各点的硬度值与渗铝后的试样(图 2)相比,下降了很多,这与内氧化后的组织特征有关。图 6 为内氧化后的试样的低倍显微组织,可以看出:由表及里可分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu 复合层  $\rightarrow$  贫铝区 1 ( $\alpha$  固溶体区)  $\rightarrow$  富铝区 3 [ $\alpha + (\alpha + \gamma_2)$  铜铝合金区]  $\rightarrow$  贫铝区 2 ( $\alpha$  固溶体区)  $\rightarrow$  纯铜基体区。在内氧化的过程中,铜铝合金表层大量的 Al 原子与 O 原子发生反应生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,使表层铝含量迅速下降,在浓度梯度和能量的驱使下合金内部的 Al 原子发生逆扩散,使靠近表层的铜铝合金中铝含量降低,发生  $\alpha + (\alpha + \gamma_2) \rightarrow \alpha$  相转变,形成贫铝区 1。在内氧化的过程中,由于保温时间长,温度高,在浓度梯度和能量的驱使下,靠近铜基的 Al 原子,在浓度梯度和能量的驱使下继续向铜基体内部扩散,由于没有供铝源,铜铝合金中铝含量降低,发生  $\alpha + (\alpha + \gamma_2) \rightarrow \alpha$  相转变,形成贫铝区 2。富铝区 3 区是由于原来的渗铝层中部的 Al 未来得及向两边扩散至含量 7.4% 以下,而继续为  $\alpha + (\alpha + \gamma_2)$  组织。在 1 区  $\alpha$  固溶区,显微硬度值在 90 ~ 120 之间,在 2 区 ( $\alpha + \gamma_2$ ) 区,显微硬度值明显升高,在 140 ~ 170 之间,到了 3 区硬度值又明显下降,最后显微硬度值降至纯铜区的 60 ~ 75 之间。

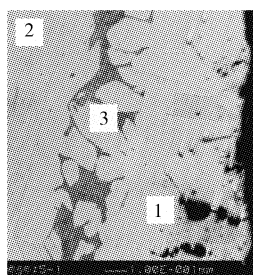


图 6 内氧化试样渗层显微组织  
Figure 6 Microstructure of aluminized layer after internal oxidation

### 2.3 耐磨性

表 2、表 3 分别为纯铜和纯铜深层渗铝内氧化试样的磨粒磨损和粘着磨损数据。从表 2、表 3 可见:深层渗铝内氧化试样因在表层生成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷颗粒,使其耐磨性较纯铜大大提高。

表 2 磨粒磨损数据

Table 2 Date of grain-abrasion test

试样	纯铜	内氧化
磨损失重/g	0.225 15	0.109 99
相对耐磨性 $\varepsilon$	1.000	1.850 6

表 3 粘着磨损耐磨性数据

Table 3 Relative abrasive resistance date of adhesive wear

试 样	纯铜	内氧化
磨损失重/g	0.053 54	0.005 69
相对耐磨性 $\varepsilon$	1.000	9.409

### 2.4 热疲劳性能

图 7 为纯铜和纯铜深层渗铝内氧化试样经过不同次数热循环后的质量损失率。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,但其质量损耗很大,其总质量损失率为 69.978%;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。纯铜试样表面出现许多高低不平的皱皮,但未出现裂纹。

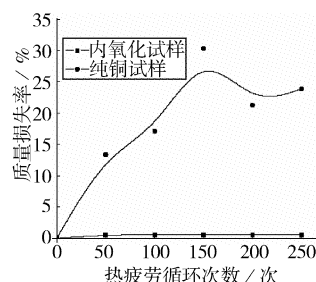


图 7 热疲劳纯铜与内氧化试样质量损失率  
Figure 7 Thermal fatigue sample quality losing of pure copper and internal oxidation sample

内氧化试样通过反复急冷、急热,金属损耗量很小,总质量损失率为 2.717%,且变形较小,具有显著的抗热疲劳性能。首先,内氧化试样具有高的抗高温抗变形能力。内氧化试样的基体多为  $\alpha$ -Cu 固溶体,在 930℃ 循环加热冷却的过程中,相变较少,所以产生的内应力也较小。内氧化试样由于复合层与基体膨胀系数不一样,每次热冲击都在复合层与基体交界处造成较大的热应力,达到屈服点产生微小塑性变形,由于  $\alpha$ -Cu 固溶体塑性很好,变形后应力得到缓和,可避免应力集中。由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒增强相的热膨胀系数比 Cu-Al 合金基体小得多,在加热过程中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒一方面阻碍 Cu-Al 合金基体的膨胀,另一方面在基体内产生初始残余应力,使基体因受热产生的张应力部分被初始残余应力所抵消,降低了试样在受热膨胀过程中的有效张应力,因此,内氧化试样的热膨胀系数较低。随着热冲击次数增加,局部反复屈服,热变形积累,使试样外形发生变化。当复合层与基体交界处的应力超过某一值后,晶界处出现裂纹,裂纹不断扩展,最后使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合层崩裂脱落。

## 3 结 论

- 1) 纯铜采用  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、Al 粉、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  为渗剂渗铝,经 925℃  $\times$  12h 渗铝后,可获得厚度约为 1.019mm 的渗铝层。
- 2) 纯铜深层渗铝后,经 985℃  $\times$  12h 内氧化处理,在纯铜渗铝层中成功地制备出复合层厚度约为 25  $\mu\text{m}$  的纯铜深层渗铝内氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  复合层。与纯铜相比,具有硬度高、耐磨性好、抗氧化性好、高抗热疲劳的性能特点。

(下转第 64 页)

- [J]. Acta Materialia, 2002, 50:2075-2084
- [10] Liu G, Wang S C, Lou X F, et al. Low carbon steel with nanostructured surface layer induced by high-energy shot peening [J]. Scripta Materialia, 2001, 44:1791-1795
- [11] Dai K, Villegas J, Stone Z, et al. Finite element modeling of the surface roughness of 5052 Al alloy subjected to a surface severe plastic deformation process [J]. Acta Materialia, 2004, 52:5771-5782
- [12] Wang X Y, Li D Y. Mechanical and electrochemical behavior of nanocrystalline surface of 304 stainless steel [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 3939-3947
- [13] 赵新奇, 徐政, 张俊宝, 等. 40Cr 钢表面纳米层的微观结构 [J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 706-710
- [14] Wang Tiansheng, Yu Jinku, Dong Bingfeng. Surface nanocrystallization induced by shot peening and its effect on corrosion resistance of 1Cr18Ni9Ti stainless steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 4777-4781
- [15] Raja K S, Namjoshi S A, Misra M. Improved corrosion resistance of Ni-22Cr-13Mo-4W alloy by surface nanocrystallization [J]. Materials Letters, 2005, 59: 570-574
- [16] 邱诗龙, 任瑞铭, 王生武. 高能喷丸表面纳米化对工业纯钛疲劳性能的影响 [J]. 金属热处理, 2005, 30:282-285
- [17] 熊天英, 王吉孝, 金花子, 等. 0Cr18Ni9Ti 钢焊接接头表面纳米化及接头抗  $H_2S$  应力腐蚀性能的研究 [J]. 材料保护, 2005, 38(1):13-16
- [18] Umemoto M, Huang B, Tsuchiya K, et al. Formation of nanocrystalline structure in steels by ball drop test [J]. Scripta Materialia, 2002, 46: 383-388
- [19] Umemoto M, Todaka K, Tsuchiya K. Formation of nanocrystalline structure in carbon steels by ball drop and particle impact techniques [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 375-377:899-904
- [20] Masahide Sato, Nobuhiro Tsujib, Yoritoshi Minaminob, et al. Formation of nanocrystalline surface layers in various metallic materials by near surface severe plastic deformation [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2004, 5: 145-152
- [21] 王东坡, 宋宁霞, 王婷, 等. 纳米化处理超声金属表面 [J]. 天津大学学报, 2007, 40(2):228-233
- [22] Bohdan N Mordyuk, Georgiy I Prokopenko. Ultrasonic impact peening for the surface properties' management [J]. Journal of Sound and Vibration, 2007, 308: 855-866
- [23] Mordyuk B N, Prokopenko G I. Fatigue life improvement of a-titanium by novel ultrasonically assisted technique [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 437: 396-405
- [24] Tian J W, Villegas J Z, Yuana W, et al. A study of the effect of nanostructured surface layers on the fatigue behaviors of a C-2000 superalloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 468-470:164-170
- [25] Villegas Juan C, Dai Kun, Leon L, et al. Nanocrystallization of a nickel alloy subjected to surface severe plastic deformation [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 410-411:257-260
- [26] Zhang H W, Hei Z K, Liu G, et al. Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment [J]. Acta Materialia, 2003, 51:1871-1881
- [27] 刘刚, 周蕾. 工程金属材料的表面纳米化技术(2) [J]. 纳米科技, 2006, 4(2):51-56
- [28] 李瑛, 王福会. 表面纳米化对金属材料电化学腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(1):6-8, 12
- [29] 吕爱强, 张洋, 刘春明, 等. 表面纳米化 316L 不锈钢在酸性介质中腐蚀性能的研究 [J]. 材料与冶金学报, 2004, 3(2):129-132
- [30] 石继红, 武保林, 刘刚. 316L 不锈钢表面纳米化后腐蚀性能研究 [J]. 材料工程, 2005, 10: 42-46
- [31] 王志平, 王吉孝, 纪朝辉, 等. 表面纳米化 0Cr18Ni9Ti 焊接接头抗应力腐蚀性能 [J]. 焊接学报, 2007, 28(1):5-8

(上接第 35 页)

#### [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. 铜铝合金的内氧化 [J]. 材料科学与工艺, 1999, 7(2):91-94
- [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.  $Al_2O_3/Cu$  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 51 页)

- [3] 吕正茂, 李成明, 吕反修. 金刚石复合镀层的研究现状 [J]. 表面技术, 2003, 32(6):1-3, 10
- [4] 郭忠诚. 电沉积多功能复合材料的研究现状与展望 [J]. 云南冶金, 2002, 31(3):128-137
- [5] 周海飞, 魏洪侠, 王俊. 铸铝表面制备环保型 Ni-P-金刚石化学复合镀层 [J]. 表面技术, 2007, 36(5):50-52
- [6] 黄高山, 陶莉. 酸性化学镀镍-磷工艺研究 [J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(2):15-18
- [7] 谢华, 钱匡武, 陈文哲. Ni-P-金刚石化学复合镀层的耐磨性 [J]. 机械工程材料, 2002, 26(10):19-23
- [8] 廖强, 杜楠, 赵晴, 等. 化学复合镀镍-磷-金刚石工艺及性能的研究 [J]. 材料工程, 2006, 增 1:334-337
- [9] 张信义, 邓宗钢. 热处理对 Ni-P-金刚石复合镀层的结构及性能的影响 [J]. 热加工工艺, 1996, 3:32-33