

# 喷射 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子弥散强化 $\alpha$ -黄铜的研究

## DISPERSION STRENGTHENING OF $\alpha$ -BRASS BY SPRAYING $\text{Al}_2\text{O}_3$ PARTICLES

刘 昌 明      钮 因 亿      高 中 涛  
Liu Changming    Niu Yinyi    Gao Zongtao  
(重庆大学机械工程二系)

**摘 要** 实验研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子在  $\alpha$ -黄铜中的喷射弥散行为和弥散粒子对合金室温和高温力学性能的作用。试验结果表明:减小喷射粒子原始直径和加入少量的 Ti 元素是提高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子在基体内弥散效果的有效途径;进一步的实验和观察表明:弥散分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子阻碍了合金形变时的位错运动,从而提高了合金的室温和高温力学性能。

**关键词** 喷射; 氧化物粒子; 弥散强化; 黄铜

中国图书资料分类法分类号 TG29; TB331

**ABSTRACT** The behaviours of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles sprayed and dispersed in  $\alpha$ -brass matrix and the effects of them on its mechanical properties are studied, and the results show that decreasing original diameter of particles sprayed and adding a small amount of Ti element are two main ways to improve the dispersion effect of the particles in matrix. The results of further investigations and studies show that the movement of dislocations in the matrix is impeded by the particles dispersed when the alloy is strain, thus the mechanical properties of it is evidently increased.

**KEY WORDS** spray;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles; dispersion strengthen; brass

## 0 前 言

$\alpha$ -黄铜是广泛应用于机械仪器仪表零件,石油化工泵类阀类零件的金属材料。该类零件要求  $\alpha$ -黄铜具有较好的室温和高温强度以及耐酸碱腐蚀的能力。为了提高  $\alpha$ -黄铜的力学性能,现在多采用加入合金元素的方法生产多元合金的特殊黄铜。喷射氧化物粒子弥散强化,作为粒子强化合金的方法与合金内生粒子相比,具有弥散粒子硬度高、熔点高,不造成合金元素偏析等特点。因此弥散粒子对位错运动的阻力大,粒子稳定性高,有利于提高合金的室温和高温力学性能。实验证明向钢液中喷入合适的氧化物粒子可以明显提高多种钢材的力学性能[1~4],而且价格较低。本实验试图研究在  $\alpha$ -黄铜中喷射  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子的工艺方法及粒子在基体中的弥散效果,考察  $\text{Al}_2\text{O}_3$  弥散粒子对  $\alpha$ -黄铜室温和高温力学性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 喷射工艺

在硅碳棒电阻炉内熔化铜锌合金(黄铜),为保证 $\alpha$ 单相组织,锌含量控制在28%~30%。铜液在1300~1350℃下保温精炼后,在浇注时将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子用氮气喷入液流之中。喷射 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子的工艺参数见表1所示。为考查Ti元素对粒子弥散效果的影响,在C-3炉次中加入1.2%的钛金属。在这里钛不是作为合金元素使用,而是起粒子弥散控制元素作用。

表1 喷射 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子的工艺参数

炉号	合金量(g)	喷射粒子量(g)	平均粒径( $\mu\text{m}$ )	喷射压力(MPa)	备注
C-1	3360	35	37	1.2	
C-2	3975	22	20	0.8	
C-3	3830	18	20	1.0	加Ti 1.2%

### 1.2 制样方法

将喷射后浇注的 $\varnothing 60\text{mm}$ 的锭块加热到800℃后在150吨空气压力机上锻成 $12 \times 12\text{mm}^2$ 截面或 $\varnothing 15\text{mm}$ 截面的杆状试样,在杆的上、中、下三部位分别截取试验用抗拉强度试样和扫描电镜观察试样。

扫描电镜试样采用机械法磨样,电解法抛光,硝酸溶液腐蚀。

### 1.3 试样的检测

(1) 在扫描电镜下观察喷射 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子的形貌和分布,在计算机控制的图象分析仪上测定弥散粒子的直径和个数;

(2) 将杆状试样在800℃下退火处理后,机加工抗拉试样,在材料性能试验机上测定试样的室温和高温(300℃和500℃)的力学性能;

(3) 在测定了高温力学性能的抗拉试样断口处取透射电镜试样,观察弥散分布在 $\alpha$ 基体中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子对位错运动的作用状态。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子在 $\alpha$ -黄铜基体中的弥散效果

#### 2.1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子在锭块中的分布

在表1所示工艺条件下喷射的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子,在各浇注锭块高度方向上的弥散分布状况分别由图1、图2和图3所示。从表1和三个图中可以看出:粒子原始直径和Ti元素的加入对弥散效果有着明显的影响。

图1所示C-1锭的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子原始粒径较大(37 $\mu\text{m}$ ),因此弥散粒子分布极不均匀,上部粒子多且粗大,下部粒子少;图2所示C-2锭的喷射粒子原始粒径较小(20 $\mu\text{m}$ ),因此锭内弥散粒子分布比较均匀,且平均弥散粒径较小;加入Ti元素的C-3锭内弥散粒子分布也较均匀,且粒子直径进一步减小,粒子个数有所增加。

为了定量确定  $Al_2O_3$  粒子在锭内弥散分布的状态,在图象分析仪上对图1、图2和图3中各部位粒子用计算机处理数据,得各部位单位面积上弥散粒子个数  $N_a$  和平均粒径  $d$ 。定量分析结果列于表2中。

表2 锭内各部位弥散粒子定量分析结果

炉号	分析指标	上部	中部	下部	平均
C-1	Na(个/100 $\mu m^2$ )	12.9	24.6		18.8
	d( $\mu m$ )	1.539	0.869		1.204
C-2	Na	46.1	71.7	119.4	79.1
	d	0.832	0.709	0.656	0.732
C-3	Na	37.4	138.5	197.8	124.6
	d	0.952	0.594	0.515	0.687

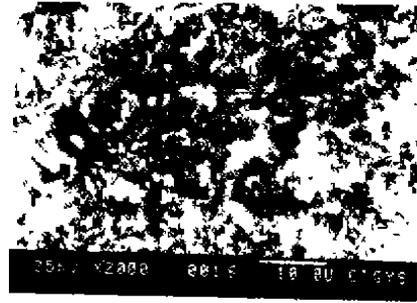
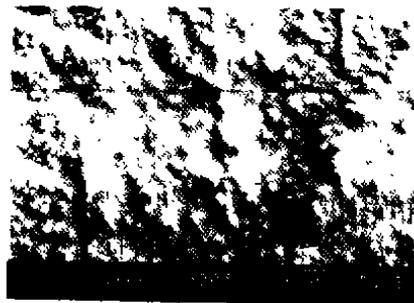


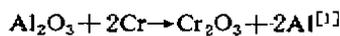
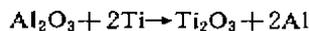
图1 弥散  $Al_2O_3$  粒子在 C-1 锭块高度方向上的分布(SEM,  $\times 1000$ )

图2 弥散  $Al_2O_3$  粒子在 C-2 锭块高度方向上的分布(SEM,  $\times 2000$ )

表2所示数据表明:原始喷射粒径较大的 C-1 炉次锭内弥散粒子的个数  $N_a$  较少,平均

直径  $d$  较大, 当喷射粒子原始直径改小为  $20\mu\text{m}$  后,  $Na$  增加了3倍, 而  $d$  减小了39%, 由此说明喷射粒子原始直径将直接影响 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子在基体中的弥散效果。当被喷射的 α-黄铜液中加入一定量的 Ti 后,  $Na$  进一步提高58%,  $d$  则进一步减小了6%。说明 Ti 元素起到了促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子在基体中弥散的作用。从原始粒径和 Ti 元素的作用来看, 原始粒径是更为重要的因素。

据分析被喷入的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子在熔体内同时存在两个行为: 1) 由于比重差产生上浮运动; 2) 受  $1350^\circ\text{C}$  高温的热冲击产生物理破裂而分离细化(由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔点为  $2050^\circ\text{C}$ , 熔体温度不足以使之熔解)。原始粒径对弥散效果的影响可用粒子的上浮运动来解释, 在铜液凝固速度相同时, 粒径越大上浮速度就越大。粒子的上浮现象可直观地从表2中锭块各部位粒径的变化看出。另一方面, 粒子与熔体的界面状态将改变粒子的上浮速度。长谷川正义指出: 在 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系中通过添加置换型元素 Ti 和 Cr 并且当其含量达到某一程度时, 界面张力急剧减小。这可能是由于 Ti 或 Cr 吸附在熔融 Ni 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面后, 发生了反应而形成单分子层的缘故。



据此分析, 本实验添加 Ti 元素后改善 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子弥散效果的机制可能由下述过程形成: 1) Ti 原子在粒子-熔体界面吸附; 2) 在界面上发生 Ti 和 Al 原子的置换反应形成 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单分子层, 由此降低了界面张力, 改善了粒子与熔体的浸润性, 使粒子上浮阻力增大, 因此粒子上浮速度减小, 有充足的时间受热冲击而产生多级破裂细化, 从而提高了弥散效果。

### 2.1.2 弥散 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子的确认

为了证实图1、图2和图3所示为弥散的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子, 在扫描电镜下任意观察了三个试样中的粒子, 每一试样中各任选一个粒子用能谱仪定量分析了它的化学组成。分析结果由表3所示。

由于被分析粒子直径在  $1\mu\text{m}$  左右, 而能谱仪电子束直径亦为  $1\mu\text{m}$ , 电子束微小的偏离以及制样时铜、锌膜在粒子表面的存在都可使 Cu 和 Zn 含量增高, 因此表3所示的 Al 含量充分证明扫描电镜观察到的粒子确为喷入铜液后弥散细化的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子。



图3 弥散 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子在 C-3 锭块高度方向上的分布 (SEM,  $\times 2000$ )

表3 分析粒子的化学组成 (at. %)

粒子号	Al	Cu	Zn
1	25.45	11.12	63.43
2	13.47	64.68	21.85
3	25.64	47.94	26.42

## 2.2 喷射弥散 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子对 $\alpha$ -黄铜力学性能的影响

试验测定了未喷粒子的 C-4 炉次和喷射效果较好的 C-2、C-3 炉次(喷射粒子原始粒径为  $20\mu\text{m}$ )的室温和  $300\text{C}$  和  $500\text{C}$  下的力学性能,测定结果列于表 4 中。

表 4 喷射弥散  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子对  $\alpha$ -黄铜力学性能的影响

测定温度( $^{\circ}\text{C}$ )	炉号	试样处理方法	$\sigma_s$ (MPa)	$\delta$ (%)	$\varphi$ (%)
25	C-4	未喷	301.4	54.0	45.8
	C-2	喷 $\text{Al}_2\text{O}_3$	339.0	48.8	51.7
	C-3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$	363.1	40.9	52.6
300	C-4	未喷	265.7	25.6	23.7
	C-2	喷 $\text{Al}_2\text{O}_3$	257.0	23.9	20.4
	C-3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$	297.5	30.9	42.9
500	C-4	未喷	132.4	31.5	47.4
	C-2	喷 $\text{Al}_2\text{O}_3$	130.4	21.3	18.2
	C-3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$	174.3	43.3	70.9

从表 4 所示的测试结果看出:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子使合金室温下的  $\sigma_s$  随粒子的细化程度不同(加钛和不加钛的)分别提高了 12.5% 和 20.6%。在高温下合金的自身强度大幅度下降,由于 C-2 试样的粒子直径较大,粒子数较少,因此在高温下的  $\sigma_s$  没有提高。加入 1.2% 钛后喷射粒子的 C-3 试样的  $\sigma_s$  分别提高了 12.0% 和 31.8%,这是由于钛作为弥散控制元素细化了粒径,增加了粒子数,从而提高了弥散强化作用。另一方面,钛作为固溶强化元素对性能亦有一定程度的影响,据资料知,钛在铜中溶解度为 7.4%,本实验合金中钛含量仅为 1% 左右,估计对  $\sigma_s$  的影响不会太大。由于粒子强化不会提高  $\delta$  和  $\varphi$  值,而据资料所知在较小固溶量下, $\delta$  值呈上升趋势,在一定固溶量后, $\delta$  开始下降,因此实验中塑性指标的升高估计是钛元素的作用。

## 2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 弥散粒子对运动位错作用的观察及分析

为了说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子对合金基体的强化作用,在抗拉试样断口附近的塑性变形处取样,在透射电子显微镜下观察了合金在外力场下运动位错与粒子的作用关系。图 4 所示为 C-3 号在  $500\text{C}$  下抗拉试样中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子与位错群的状态。

由于  $\alpha$ -黄铜为面心立方晶体结构,具有较多的滑移面和滑移系,在外力场作用下不同滑移面上的位错易于同时开动,因此该合金的塑性较好。图 4 所示为不同滑移面上的位错在外力场下,由左向右运动到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子前受到阻碍,形成高密度的位错缠结的状态。只有提供更大的外力场该位错群才有可能绕过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子向前运动[5]。由此证实了喷射  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子弥散强化  $\alpha$ -黄铜的机制。



图 4 喷射  $\text{Al}_2\text{O}_3$  弥散粒子阻碍位错群运动的状态(透射电镜,  $\times 40,000$ )

### 3 结 论

1) 在喷射  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子弥散强化  $\alpha$ -黄铜的诸因素中, 粒子原始直径是影响弥散效果的主要因素。原始粒径越小, 弥散粒子直径越小, 分布越均匀。粒子原始粒径从  $37\mu\text{m}$  减小到  $20\mu\text{m}$ , 弥散粒子直径减小了 38%, 单位面积粒子数增加了 3 倍。

2) 在  $\alpha$ -黄铜液中加入 Ti 元素能有效促进粒子的弥散效果, 它使弥散粒径减小了 6%, 使单位面积粒子数增加了 58%。

3) 喷射弥散  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子可明显提高  $\alpha$ -黄铜的力学性能。它使合金在室温、300 C 和 500 C 的抗拉强度分别提高 20.6%、12% 和 31.8%, 使合金的塑性也有所提高。

4) 透射电镜观察结果表明:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  弥散粒子强化合金的机制是粒子对运动位错群的阻碍作用。

### 参 考 文 献

- 1 长谷川正义著; 卞为一, 万国朝译. 喷射弥散强化合金. 北京: 国防工业出版社, 1986, 43
- 2 Hasegawa M, Takeskita K, Strengthening of Steel by the Method of Spraying Oxide Particles into Molten Steel Stream. Metallurgical Transactions, 1978, 9B, 383
- 3 Hasegawa M, Osawa M. Oxide Dispersion Strengthened Nickel—Base Heat Resistant Alloys by Means of the Spray—Dispersion Method. Metallurgical Transactions, 1985, 16A: 1043
- 4 张匀, 赵洪恩, 郭建亨. 吹喷氧化物质点改善铁基合金的高温耐磨性. 金属学报, 1988, 24(1), A63
- 5 弗里埃德尔 J 著; 王煜译. 位错. 北京: 科学出版社, 1984