文章编号：1000-5773(2010)02-0125-04

3 GPa 压力处理对 Cu-Zn 合金热膨胀系数的影响*

王海燕[1]，刘 琳[2]，彭桂荣[3]，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 063004；
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：利用膨胀仪测试了 Cu-Zn 合金在 3 GPa 压力处理前后、25～700 ℃温度范围内的热膨胀系数；借助金相显微镜、X 射线衍射(XRD)及差示扫描量热分析(DSC)技术，对高压处理前后合金的金相组织及相变进行了分析。在此基础上，探讨了高压处理对 Cu-Zn 合金热膨胀性能的影响。结果表明：高压处理能增大 Cu-Zn 合金的热膨胀系数，改变热膨胀系数随温度的变化规律，当温度为 535.14 ℃时，热膨胀系数呈现高峰值，较同等温度未经高压处理的 Cu-Zn合金的热膨胀系数增大了 49.48%。

关键词：Cu-Zn 合金；热膨胀系数；高压
中图分类号：O521.2；TG146.2 **文献标识码**：A

1 引 言

Cu-Zn 合金具有较高的强度、塑性及良好的耐蚀性，在现代工业中得到了广泛应用。但该材料的晶粒尺寸粗大，影响其使用寿命，因此细化铜合金的晶粒尺寸具有重要的实际意义。高压具有促进形核和抑制晶粒长大的作用[1-3]，可减小合金相变后的晶粒尺寸。近期的研究结果也表明[4-5]，Cu-Zn 合金经适当的高压处理后可获得较细的组织结构，使其硬度得以提高，但该合金经高压处理后的热膨胀性能尚不清楚。因 Cu-Zn 合金在实际使用中，特别是在温度变化的条件下，不仅要求其具有良好的机械性能，同时也要求具有较高的尺寸稳定性。为此，本工作测试了高压处理前后 Cu-Zn 合金在 25～700 ℃温度范围内的热膨胀系数，探讨了高压处理对合金热膨胀系数的影响。所得结果为指导 Cu-Zn 合金的热加工和应用提供一定的参考依据。

2 实验方法

实验材料为退火 Cu-Zn 合金，其化学成分(质量分数)为 Cu 63.72%、Zn 36.12%、其余 0.16%。将退火试样密封在石墨套管内，用叶蜡石作为传压介质，在 CS-ⅡB 型六面顶压机上进行高压处理，压力为 3 GPa，加热到 750 ℃，保温 15 min 后断电保压冷却至室温。然后将原始样品及经高压处理后的样品加工成尺寸为∅6 mm×10 mm 的试样，经 1200# 砂纸磨光后，用 DIL402C 精密膨胀仪测定试样在 25～700 ℃范围内的热膨胀系数，精度为 3%，用 Al_2O_3 作参比，加热速率 5 ℃/min，采用氩气氛保护，Cu-Zn合金的热膨胀系数与温度的关系曲线(α-T)由仪器自动绘出。为考察 Cu-Zn 合金在加热过程中的相变情况，用 STA449C 热分析仪对高压处理前后的样品进行差示扫描量热分析(DSC)，加热温度为 700 ℃，加热速率为 5 ℃/min，并借助 Neophot21 金相显微镜和 D/MAX-rB 型 X 射线衍射仪(带石墨单

* **收稿日期**：2009-11-02；**修回日期**：2009-11-20
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

色器，K_α 辐射)对试样的金相组织及组成相进行分析。

3 实验结果与分析

3.1 金相组织

图 1 为高压处理前后 Cu-Zn 合金的金相组织。从图 1 可以看出，原始 Cu-Zn 合金的组织较粗大，经 3 GPa 压力处理后，可获得分布随机的细条状组织，晶粒也得到细化。X 射线衍射(XRD)分析结果(图 2)表明，高压处理前后 Cu-Zn 合金的组织均由 α 相和 β 相组成，说明高压处理未导致新相生成。从图 2 还发现，Cu-Zn 合金中 α 相的(111)晶面存在择优取向，经 3 GPa 压力处理后，Cu-Zn 合金中 α 相(111)晶面的衍射峰强度较高压处理前 α 相(111)晶面的衍射峰强度弱，这说明 3 GPa 压力处理能减弱 α 相(111)晶面的择优取向。

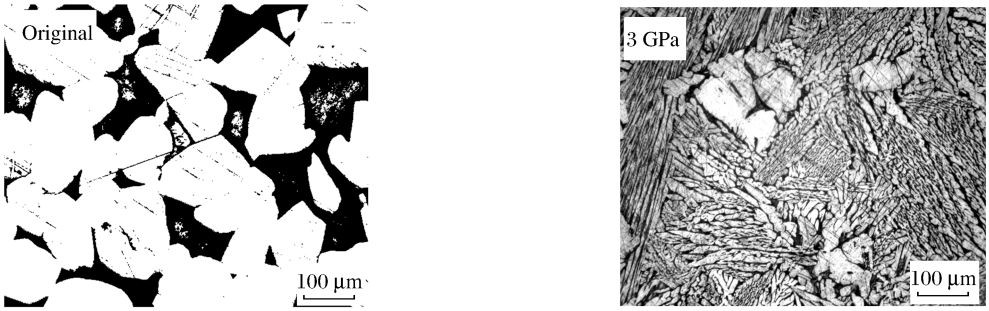

图 1 Cu-Zn 合金的金相组织

Fig. 1 Microstructures of Cu-Zn alloy

3.2 恒速升温相变

图 3 为高压处理前后 Cu-Zn 合金恒速升温DSC曲线。由图 3 可以看出，原始样品及经高压处理后样品的 DSC 曲线在 442～460 ℃温度范围内均有一个吸热峰，结合文献[6-7]可认为，该吸热峰是由 Cu-Zn 合金在升温过程中发生 β' 有序相向 β 无序相转变所致。比较高压处理前后样品的 DSC 曲线可以看出，两条曲线的变化趋势基本一致，但是高压处理使 β' 相向 β 相转变的温度略有升高，同时使 DSC 曲线的粗糙度增加，这是由于高压处理造成合金内部组织结构的差异，使得材料在加热过程中表现出不同的热效应的缘故。

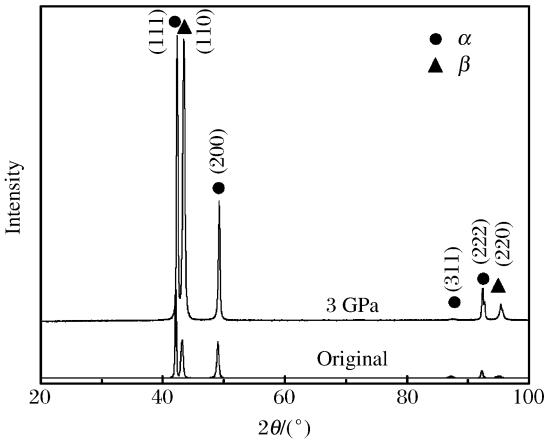

图 2 Cu-Zn 合金的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of Cu-Zn alloy

3.3 热膨胀系数

图 4 为高压处理前后 Cu-Zn 合金的热膨胀系数与加热温度的关系曲线。从图 4 可以看出，在 25～700 ℃范围内，原始 Cu-Zn 合金的热膨胀系数随着温度的升高而增大，当温度超过 241 ℃时，热膨胀系数随温度的变化比较平缓。而经 3 GPa 压力处理后合金的 α-T 曲线显示，在 25～130 ℃范围内，热膨胀系数随着温度的升高增加的幅度较大；在 130～423 ℃范围内，热膨胀系数随着温度的升高缓慢增加；当温度超过 423 ℃时，热膨胀系数急剧增加；当温度升到一定值时，热膨胀系数出现高峰值，而后热膨胀系数随着温度的升高又有所降低。

从图 4 还可以看出，在本实验范围内，高压处理能增大 Cu-Zn 合金的热膨胀系数，当温度超过 423 ℃时，效果更明显。Cu-Zn 合金经 3 GPa 压力处理后，在 535.14 ℃时可获得最大的热膨胀系数，为 3.0948×10^{-5} ℃$^{-1}$，较同等温度未经高压处理 Cu-Zn 合金的热膨胀系数(2.0704×10^{-5} ℃$^{-1}$)增大了 49.48%。

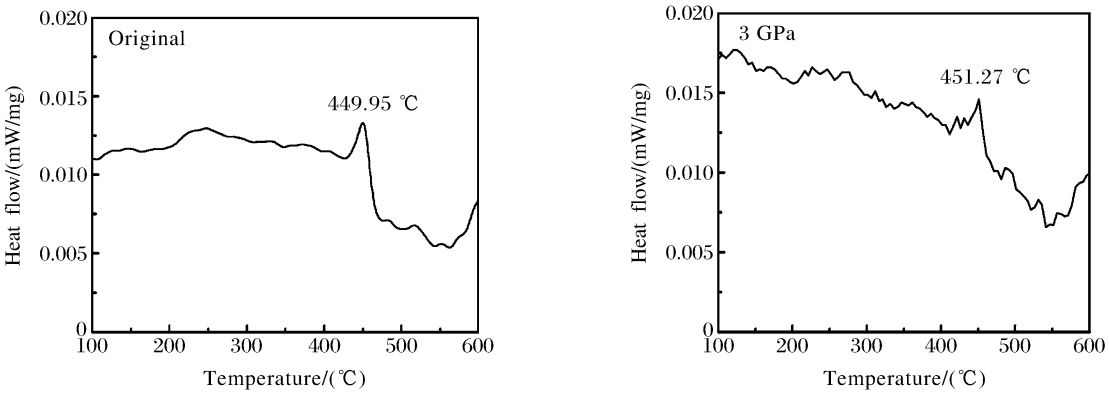

图 3　Cu-Zn 合金的 DSC 曲线

Fig. 3　DSC curves of Cu-Zn alloy

3.4　讨论

合金材料的热膨胀是由于晶体点阵结构中质点间平均距离随温度升高而增大的结果,其中晶体中各种热缺陷也能造成局部点阵的畸变和膨胀。材料内部的空隙可认为是膨胀为零的刚性相[8],在受热时没有膨胀;同时,温度升高造成原子振幅和原子间距离增加,部分被结构内部空隙所容纳,因而空隙率大的合金整体的宏观膨胀量较小。高压处理能增加Cu-Zn合金的致密度,降低材料的残留空隙率,故经高压处理后 Cu-Zn 合金的热膨胀系数有所升高。

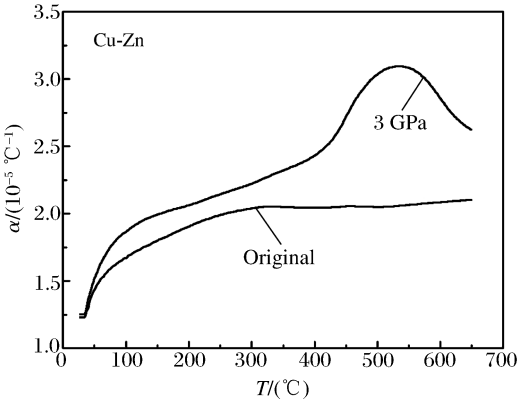

图 4　Cu-Zn 合金膨胀系数与温度的关系

Fig. 4　Relationship between the coefficients of thermal expansion of Cu-Zn alloy and the temperature

此外,合金的热膨胀还受材料内部相变及组织结构(包括:组成相的数量、尺寸大小、形状、取向与分布)等因素的共同影响[9-13]。高压处理能提高Cu-Zn合金中有序相向无序相转变的温度、细化晶粒及减小合金中 α 相(111)晶面的择优取向,这有可能使 Cu-Zn 合金在相同温度下发生不同的热效应而产生不同的热膨胀,从而造成高压处理前后 Cu-Zn 合金的 α-T 曲线表现出不同的特征,这尚需进一步探讨。

4　结　论

(1) 在 25～700 ℃温度范围内,经 3 GPa 压力处理后 Cu-Zn 合金的热膨胀系数有所增大,当温度超过 423 ℃后,增加幅度较大。

(2) 高压处理能改变 Cu-Zn 合金的热膨胀系数随温度的变化规律,使 Cu-Zn 合金的热膨胀系数在 535.14 ℃时出现高峰值,较同等温度未经高压处理 Cu-Zn 合金的热膨胀系数增大了 49.48%。

References:

[1]　Qi L, Dong L F, Zhang S L, et al. Cluster Evolution in the Rapid Cooling Process of Cu-Ag Melts under High Pressure: Molecular-Dynamics Simulation [J]. Comput Mater Sci, 2008, 43(4): 732-735.

[2]　Zhang X Y, Zhang J W, Wang W K. Crystallization Kinetics and Phase Transition under High-Pressure of Amorphous Sm8Fe85Si2C5 Alloy [J]. Acta Materialia, 2001, 49(19): 3889-3897.

[3]　Xu R, Zhao H, Li J, et al. Microstructures of the Eutectic and Hypereutectic Al-Ge Alloys Solidified under Different

Pressures [J]. Mater Letters, 2006, 60(6): 783-785.

[4] 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.

[5] Liu Y W, Liu J H. Effect of High Pressure Treatment on Corrosion Resistance of Cu-Zn Alloy in HCl Solution [J]. Hot Working Technology, 2008, 37(14): 61-63. (in Chinese)
刘玉文, 刘建华. 高压处理对 Cu-Zn 合金在 HCl 溶液中耐腐蚀性的影响 [J]. 热加工工艺, 2008, 37(14): 61-63.

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

[7] Wang L D, Bao Y L, Zhang R, et al. Thermodynamics of the Ordering and Disorder Transformation in Cu-Zn Alloy System [J]. Material Science and Technology, 1994, 2(1): 8-10. (in Chinese)
王六定, 包荫鸾, 张 蓉, 等. Cu-Zn 合金有序与无序相变热力学 [J]. 材料科学与工艺, 1994, 2(1): 8-10.

[8] Yang F L, Yi D Q. Effect of Milling Pretreatment to Powders on Microstructure and Physical Properties of Al-Si Alloy Materials [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2009, 45(1): 253-257. (in Chinese)
杨伏良, 易丹青. 粉末球磨预处理对高硅铝合金材料组织与物理性能的影响 [J]. 机械工程学报, 2009, 45(1): 253-257.

[9] Prakasan K, Palaniappan S, Seshan S. Thermal Expansion Characteristics of Cast Cu Based Metal Matrix Composites [J]. Composites Part A, 1997, 28A: 1019-1022.

[10] Kim B G, Dong S L, Park S D. Effects of Thermal Processing on Thermal Expansion Coefficient of a 50 vol% SiCp/Al Composite [J]. Mater Chem Phys, 2001, 72(1): 42-47.

[11] Wen F Z, Guang T F, Xin F L, et al. *In Situ* X-Ray Diffraction Study on the Orientation-Dependent Thermal Expansion of Cu Nanowires [J]. J Phys Chem C, 2009, 113(22): 9568-9572.

[12] Xi J X, Guang T F, Wen H Y, et al. *In Situ* X-Ray Diffraction Study of the Thermal Expansion of the Ordered Arrays of Silver Nanowires Embedded in Anodic Alumina Membranes [J]. Appl Phys Lett, 2006, 88: 211902.

[13] Xi J X, Guang T F, Wen H Y, et al. *In Situ* X-Ray Diffraction Study of the Size Dependent Thermal Expansion of Silver Nanowires [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89: 181914.

Effects of 3 GPa Pressure Treatment on the Thermal Expansion of Cu-Zn Alloy

WANG Hai-Yan[1], LIU Lin[2], PENG Gui-Rong[3], LIU Jian-Hua[3]

(1. *Provincial Key Laboratory of Applied Chemistry, Yanshan University, Qinhuangdao* 066004, *China*;
2. *Tangshan Vocational Technology College, Tangshan* 063004, *China*;
3. *State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao* 066004, *China*)

Abstract: The coefficients of thermal expansion of Cu-Zn alloy between 25～700 ℃, which was before and after 3 GPa high-pressure treatment, were measured by the DIL402C thermal expansion instrument. In addition, the metallurgical microscope, X-ray diffraction (XRD), and differential scanning calorimetry (DSC) were employed to characterize the microstructures and phase transformation of the alloy. Based on the experimental results, the effects of high-pressure treatment on the thermal expansion of Cu-Zn alloy were investigated. The high-pressure treatment can obviously increase the thermal expansivity of Cu-Zn alloy and change the trend of the thermal expansion curve. At 535.14 ℃, the thermal expansion curve after the high-pressure treatment reaches its peak value, which is 49.48% larger than the untreated alloy.

Key words: Cu-Zn alloy; thermal expansivity; high pressure