

# 高性能铸造锡青铜合金 制备与性能表征

冯在强 著



中国水利水电出版社  
www.waterpub.com.cn

# 高性能铸造锡青铜合金 制备与性能表征

冯在强 著



中国水利水电出版社  
www.waterpub.com.cn

·北京·

## 内 容 提 要

本书介绍了近年来关于铜合金材料强化方面的研究进展,针对现有锡青铜材料存在的问题,以提高材料强度、改善材料组织为目的,提出了材料改良的技术方案,介绍了一种新型锡青铜材料的制备方法及其过程,利用实验检测分析手段对新型锡青铜材料性能进行了表征论述,主要包括:颗粒强化新型锡青铜组织与性能,析出颗粒形成机制,不同工艺条件下新型锡青铜组织性能及析出颗粒演化过程,在3.5%NaCl溶液中新型锡青铜合金耐腐蚀性能等。

本书可供从事金属材料、冶金的工程技术人员阅读,也可供铜合金生产企业及大专院校相关师生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

高性能铸造锡青铜合金制备与性能表征 / 冯在强著

— 北京:中国水利水电出版社,2017.8

ISBN 978-7-5170-5829-8

I. ①高… II. ①冯… III. ①锡青铜—铜合金—制备—研究②锡青铜—铜合金—性能—研究 IV. ①TG146.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第221757号

书 名	高性能铸造锡青铜合金制备与性能表征 GAO XINGNENG ZHUZAO XIQINGTONG HEJIN ZHIBEI YU XINGNENG BIAOZHENG
作 者	冯在强 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京中献拓方科技发展有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 8.5印张 202千字
版 次	2017年8月第1版 2017年8月第1次印刷
定 价	50.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

# 前 言

---

锡青铜合金是一种成形性良好、耐腐蚀性能优秀的合金材料，被广泛应用于叶轮、泵体、阀门等零部件的生产中。由于铸造锡青铜材料抗拉强度较低（一般低于 250MPa），凝固组织粗大，Sn 元素偏析严重等原因，仅适用于对抗拉强度、耐压强度要求不高的工作环境中，从而大大限制了该材料的应用。例如我国为了满足现代国防的要求，正在研发大深度潜艇，所用材料要具有更高的强度和耐压性才能够使潜艇潜得更深，跑得更快，安全性更高。还有我国日益发展的深海工程建设、舰船建造等，传统锡青铜材料的物理化学性能已无法满足现代国防和国民经济建设发展的需求，因此研发综合性能更加优秀的锡青铜材料成为当务之急。

本书以国标 ZCuSn10Zn2 锡青铜合金为基础，通过添加适量合金化元素在真空熔炼离心工艺条件下制备出新型 ZCuSn10Zn2FeCo 锡青铜合金，主要研究内容如下：

研究了新型 ZCuSn10Zn2FeCo 锡青铜合金的组织性能，新型 ZCuSn10Zn2FeCo 锡青铜合金的抗拉强度在原来的基础上提高了 50%~80%，合金的伸长率保持在 12%~20%。凝固过程中形成的颗粒增强相为富 Fe 相，绝大部分颗粒尺寸在 2~20nm 之间，与基体保持着共格或半共格关系。新型 ZCuSn10Zn2FeCo 锡青铜材料综合性能得到了大幅度的提升。

研究了强化元素含量对 ZCuSn10Zn2FeCo 合金组织性能的影响，加入适量 Fe、Co 元素能使得 ZCuSn10Zn2FeCo 合金具有良好的综合性能，借助 EDS 能谱分析确定析出相为富 Fe 相。细晶强化、析出强化、纳米尺度共格界面强化是新型 ZCuSn10Zn2FeCo 锡青铜材料力学性能提高的重要原因。

利用小角 X 射线散射技术研究了铸态、时效热处理、形变热处理条件下 ZCuSn10Zn2FeCo 合金中增强颗粒的结构参数，发现在凝固过程中形成的纳米颗粒在热处理、形变过程中具有较好的稳定性。

新型 ZCuSn10Zn2FeCo 锡青铜合金在 3.5% NaCl 溶液中显示出了优良的

耐腐蚀性能，腐蚀产物能够与基体牢固结合，耐腐蚀等级属于优良级，和ZCuSn10Zn2合金相比，ZCuSn10Zn2FeCo合金的腐蚀形貌均匀，与基体结合紧密，腐蚀形态呈现点蚀状态。

和国标ZCuSn10Zn2锡青铜材料相比，新型ZCuSn10Zn2FeCo锡青铜合金的组织性能得到了有力改善，我们推测，如果这种新型锡青铜材料大规模应用在军工行业、船舶工业等关键零部件的制造上，可以大幅度提高零部件的使用性能，具有重大的理论和应用意义。

本书出版得到了华北水利水电大学高层次人才科研启动经费（编号40217）和华北水利水电大学青年科技创新人才支持计划（编号70476）的资助。

由于材料专业研究内容广泛、综合性强，加之作者水平有限，书中如有疏漏、谬误之处，欢迎专家、读者批评指正。

冯在强

2017年8月

# 目 录

---

## 前言

第 1 章 引言 .....	1
第 2 章 国内外相关研究现状 .....	3
2.1 铜合金强化方式 .....	3
2.2 颗粒强化铜合金研究进展 .....	4
2.2.1 弥散强化铜合金 .....	4
2.2.2 高强高导铜合金 .....	10
2.3 锡青铜合金组织性能研究进展 .....	23
2.4 锡青铜合金腐蚀行为研究进展 .....	31
2.5 小角 X 射线散射 (SAXS) 技术在纳米颗粒表征的应用 .....	34
2.6 研究内容与技术方​​案 .....	38
2.6.1 研究思路与内容 .....	38
2.6.2 研究技术路线 .....	40
第 3 章 颗粒强化新型锡青铜合金组织性能研究 .....	42
3.1 强化颗粒对新型锡青铜组织性能的影响 .....	42
3.1.1 实验材料和制备方法 .....	42
3.1.2 实验结果 .....	43
3.1.3 分析与讨论 .....	55
3.1.4 本节小结 .....	62
3.2 元素含量对新型锡青铜合金组织性能的影响 .....	64
3.2.1 实验材料和制备方法 .....	64
3.2.2 实验结果 .....	65
3.2.3 分析与讨论 .....	69
3.2.4 本节小结 .....	71
第 4 章 热处理条件下强化颗粒小角 X 射线散射研究 .....	72
4.1 实验材料和制备方法 .....	72
4.2 铸态条件下强化颗粒小角 X 射线散射研究 .....	73

4.2.1	纳米颗粒有效平均尺寸 .....	73
4.2.2	界面层性质 .....	75
4.2.3	纳米颗粒体积分数 .....	75
4.3	时效条件下强化颗粒小角 X 射线散射研究 .....	78
4.3.1	实验材料和方法 .....	78
4.3.2	微观组织观察 .....	78
4.3.3	时效处理后纳米颗粒平均尺寸 .....	81
4.4	本章小结 .....	86
<b>第 5 章</b>	<b>形变热处理条件下新型锡青铜合金组织性能研究 .....</b>	<b>87</b>
5.1	实验材料和制备方法 .....	87
5.2	实验结果 .....	88
5.2.1	力学性能 .....	88
5.2.2	物相分析 .....	88
5.2.3	组织分析 .....	89
5.3	分析与讨论 .....	98
5.3.1	形变热处理后组织变化分析 .....	98
5.3.2	形变热处理后纳米颗粒演化 .....	98
5.4	本章小结 .....	101
<b>第 6 章</b>	<b>形变热处理下强化颗粒小角 X 射线散射研究 .....</b>	<b>102</b>
6.1	实验材料和制备方法 .....	102
6.2	实验结果 .....	102
6.3	分析与讨论 .....	109
6.4	本章小结 .....	109
<b>第 7 章</b>	<b>新型锡青铜合金在腐蚀环境中的腐蚀行为研究 .....</b>	<b>111</b>
7.1	实验材料和制备方法 .....	111
7.2	实验结果 .....	112
7.2.1	静态腐蚀率 .....	112
7.2.2	物相分析 .....	112
7.2.3	组织形貌 .....	114
7.3	分析与讨论 .....	120
7.4	本章小结 .....	121
<b>第 8 章</b>	<b>结论 .....</b>	<b>122</b>
参考文献	.....	123

# 第 1 章

## 引 言

如何有效提高金属材料的强度，是多年来材料工作者所研究的重要内容之一。著名材料学家卢柯教授在《科学》杂志上撰文指出<sup>[1]</sup>：现代技术的发展不仅依赖金属材料的性能，而且还亟须开发出性能更高的、更全面的金属材料。提高金属材料的强度但不损失其他性能如伸长率、导电率、高温稳定性，是以后材料科研工作者需要努力的方向，材料性能的全面提高是金属材料的发展趋势。

锡青铜合金耐蚀性能优良，便于加工成型<sup>[2]</sup>，因而广泛应用于制作耐磨、耐腐蚀、导电器件等零部件，如舰船的泵体、高速列车接触线（铜锡 120 高速电气化列车接触线）、导电开关等<sup>[3]</sup>，在我国经济建设中起到了十分重要的作用。

我国舰船动力泵在专门的泵制造厂投入批量生产始于 20 世纪 60 年代初，当时舰船用泵体和叶轮材料均采用 3-8-6-1 锡锌铅镍青铜，即牌号为 ZCuSn3Zn8Pb6Ni 锡青铜。目前，我国用于铸造舰船动力泵泵体和叶轮等主要零部件的材料主要还是 ZCuSn3Zn8Pb6Ni1 锡青铜和 ZCuZn16Si4 硅黄铜材料。从 20 世纪 80 年代至今，越来越多的厂家开始寻找用新的材料代替 3-8-6-1 锡锌铅镍青铜和 80-3 硅黄铜，如有的厂家开始尝试用 ZCuSn10Zn2 材料来代替旧的材料。为了满足我国现代国防的要求，正在研发大深度潜艇<sup>[4]</sup>，这就要求材料具有很高的强度，以保证设备的安全，否则后果不堪设想。但是以 Sn 为主要添加元素的铸造锡青铜力学性能较差，组织缺陷较多，无法满足实际需要，因此，改善 ZCuSn10Zn2 合金的组织性能，变得十分迫切。

现代科技的发展是和金属材料的优异性能分不开的，在不降低（牺牲）材料其他性能的前提下，提高材料的强度是金属材料发展的必然趋势。利用增强颗粒强化合金材料是一种常见的、有效的强化方式，微米级、亚微米级增强相能够在一定程度上提高材料的强度，但是材料的伸长率会有所下降。众多研究表明，一般情况下增强相的尺寸越小，对材料伸长率的损害越小，增强相的尺寸越大，对材料伸长率的损害越大。

利用颗粒增强相提高金属材料的强度，是一种有效的强化途径，也得到了广泛的应用，但是在锡青铜合金上的利用报道还相对较少。我们知道，如果纳米尺寸增强相和基体具有良好的共格或半共格关系，同时颗粒在基体中分布越均匀、数量越多，对材料的强化效果就越好。细小的纳米颗粒增强相在提高材料强度的同时也把对材料伸长率的损害降低到了最低，从而使得材料的伸长率得到良好的保持，原位生成颗粒增强相解决了以往通过外来添加手段获得弥散强化颗粒所造成的颗粒分布不均，颗粒与基体界面恶化等问题，大大改善了材料的微观组织和力学性能。

在以往研究的基础上，本书提出了一种制备颗粒强化锡青铜合金的方法，这种颗粒强

化相在金属熔体凝固过程中获得，颗粒增强相一方面可以作为强化相存在，提高合金的强度，另一方面可以作为形核核心存在，大大细化新型合金的晶粒组织，晶粒的细化对材料强度的提高有一定的好处，同时也能够弥补颗粒增强相对材料伸长率的损害。

新型颗粒强化铜青铜合金的凝固组织有了明显改善，抗拉强度有了明显提高，同时材料的伸长率得到了良好的保持，如果这种材料应用在工业制造上，可节约10%~20%的合金材料，这对节能减排、节约资源具有重大的理论和实际意义，其经济和社会效益惊人，同时还可以满足军工行业、船舶工业、汽车行业、航空航天等领域对超高强韧材料的需求，具有十分重要的意义。

## 第 2 章

# 国内外相关研究现状

### 2.1 铜合金强化方式

铜合金材料采用的强化方式主要有：固溶强化、细晶强化、时效强化、形变强化和第二相强化等。

(1) 固溶强化是一种形成点缺陷的强化，溶质原子溶入 Cu 基体中形成固溶体，从而引起晶格畸变，畸变所产生的应力场与位错周围的弹性应力场交互作用，构成位错滑移的障碍，使位错运动的阻力增大，从而使材料得到强化，其强化效果主要取决于溶质原子与 Cu 原子的尺寸差别和溶质元素在铜合金中的浓度，常用的溶质元素有 Sn、Zn、Al、Ni、Mn 等，固溶强化虽然可以提高铜合金的强度，但单独使用时效果不是很明显，所以这种强化方法一般用于对强度要求不高的铜合金。

(2) 细晶强化是利用晶界从而有效阻碍位错运动。晶界上的原子排列错乱，杂质缺陷众多，且晶界两侧的晶粒位向不同，这就阻碍了位错从一个晶粒向另一个晶粒的运动，晶粒越细，单位体积内的晶界体积就越大，对位错的阻力也越大，材料的强度就越高。如在 Cu 中添加稀土、B 等元素可以起到细化晶粒、提高强度的作用。

值得一提的是，细晶强化是目前既可以提高强度，又可以改善材料塑韧性的方法，近年来细化晶粒工艺受到高度重视和广泛应用。

目前生产中细化晶粒的方法集中在 3 个方面：一是熔铸细化，二是形变细化，三是热处理细化。对于铜合金的晶粒细化，一般在熔铸时采取措施，主要是通过加入合适的合金元素和稀土元素进行细化，关于其形变细化和热处理细化的报道尚不多见，这值得引起我们的重视。

(3) 时效强化是指在铜基体中加入常温下固溶度极小，而高温下固溶度较大的合金元素，通过高温固溶、淬火处理，使合金元素在 Cu 中形成过饱和固溶体，再通过时效处理，使合金元素以一定形式析出，弥散分布在基体中形成沉淀相，析出相能有效地阻碍晶界和位错的运动，从而大大提高合金强度。

要想实现时效强化必须满足两个基本条件：首先能形成有限固溶体，其次是其固溶度随着温度的降低而减小。将室温下固溶度很低的元素加入基体后，经高温固溶，形成过饱和固溶体，产生晶格畸变。经过时效处理，合金元素从基体中快速析出，形成弥散细小的第二相，有效阻碍晶界和位错运动，起到强化合金的效果。

(4) 形变强化是通过塑性变形使铜合金的强度、硬度提高，其本质是金属材料在变形过程中引起位错密度提高造成材料强化。

形变强化的引起在材料强度上升的同时其塑性迅速下降,对于某些材料,其加工硬化程度是有一定限度的。加工硬化带来的材料塑性下降和性能的各向异性,也限制了材料的应用范围。另外,这种强化效果也不能维持到高温,因为冷变形金属加热到再结晶温度时,其强化效果将会消失。

(5) 第二相强化是指向基体引入第二相(金属化合物)使金属强度提高的方法。第二相强化的本质是:基体金属中细小坚硬而弥散分布的第二相粒子对位错运动构成障碍,其障碍作用比单个溶质原子要强,位错运动必须绕过或切过这些障碍(粒子),从而起到强化基体的作用。

目前,引入第二相的常用方法有两种:一种是利用过饱和固溶体的脱溶沉淀,进行时效热处理的析出强化;另一种是通过机械或化学的方法(如添加第二相粉末的烧结、内氧化等)从体系外引入第二相的弥散强化。

## 2.2 颗粒强化铜合金研究进展

铜及铜合金具有优异的导电、导热性能以及优良的工艺性能等特点,在电子、电力等工业部门具有广泛的用途,但铜及铜合金的强度低,高温下较易发生变形。因此,如何在保持铜及铜合金优异性能的前提下,大幅度地提高其强度已成为铜合金材料研究开发的主要任务之一<sup>[5,6]</sup>。

### 2.2.1 弥散强化铜合金

弥散强化铜合金是一种具有优异综合性能的功能材料,因其具有优良的室温强度和高温强度,同时又兼备良好的导电、导热性而被广泛应用于大型微波管结构和导电材料、集成电路引线框架、转换开关、触头和点焊接电极之中<sup>[7,8]</sup>。

弥散强化铜合金的强化本质是利用在基体中引入弥散分布的第二强化相,阻碍合金中位错移动,从而达到强化合金的目的。国外对弥散强化铜合金的研究已相对比较成熟<sup>[9-13]</sup>,其中对以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrO}_2$ 等弥散增强相的研究比较成功。

相对而言,我国开发弥散强化铜合金的进展比较缓慢,起步比较晚<sup>[14]</sup>,国内生产的弥散强化铜合金材料和国外相比在一定的性能指标上还需要进一步提高。

弥散强化铜材料的制备工艺主要有机械合金化法、内氧化法、复合铸造法和喷射成形法等<sup>[15,16]</sup>。这些方法有着不同的特点和优点,同时也存在着一些缺点。

机械合金化法是指通过将不同的金属粉末和颗粒增强相在高能球磨机中球磨,金属粉末经过磨球的碰撞、挤压,重复发生变形断裂、焊合,最后原料达到紧密结合的状态,同时将颗粒增强相嵌入金属颗粒中。它是一种将固态粉末直接形成合金的方法,合金制备一般分为两个步骤:①对合金粉末进行反复的挤压、变形、研磨,使合金粉末成为均匀细小的微结构颗粒;②对符合要求的金属粉末进行热挤压或热压等成型工艺。

王德宝等<sup>[17,18]</sup>利用机械合金化方法制备了Cu-Cr合金,测试了热压成型合金试样的力学性能和电学性能,研究发现机械合金化方法能够突破传统固溶度的限制,使Cr在Cu中的固溶度大幅度提高。由于Cu、Cr原子半径的差异,导致了基体晶格畸变,从而强化了基体<sup>[19]</sup>。

机械合金化过程中形成的高密度缺陷为 Cr 粒子析出提供了更多的形核位置，可使其以细小弥散的颗粒分布于 Cu 基体中，不同热处理温度下铜基体上 Cr 纳米颗粒的透射形貌如图 2.1 所示。

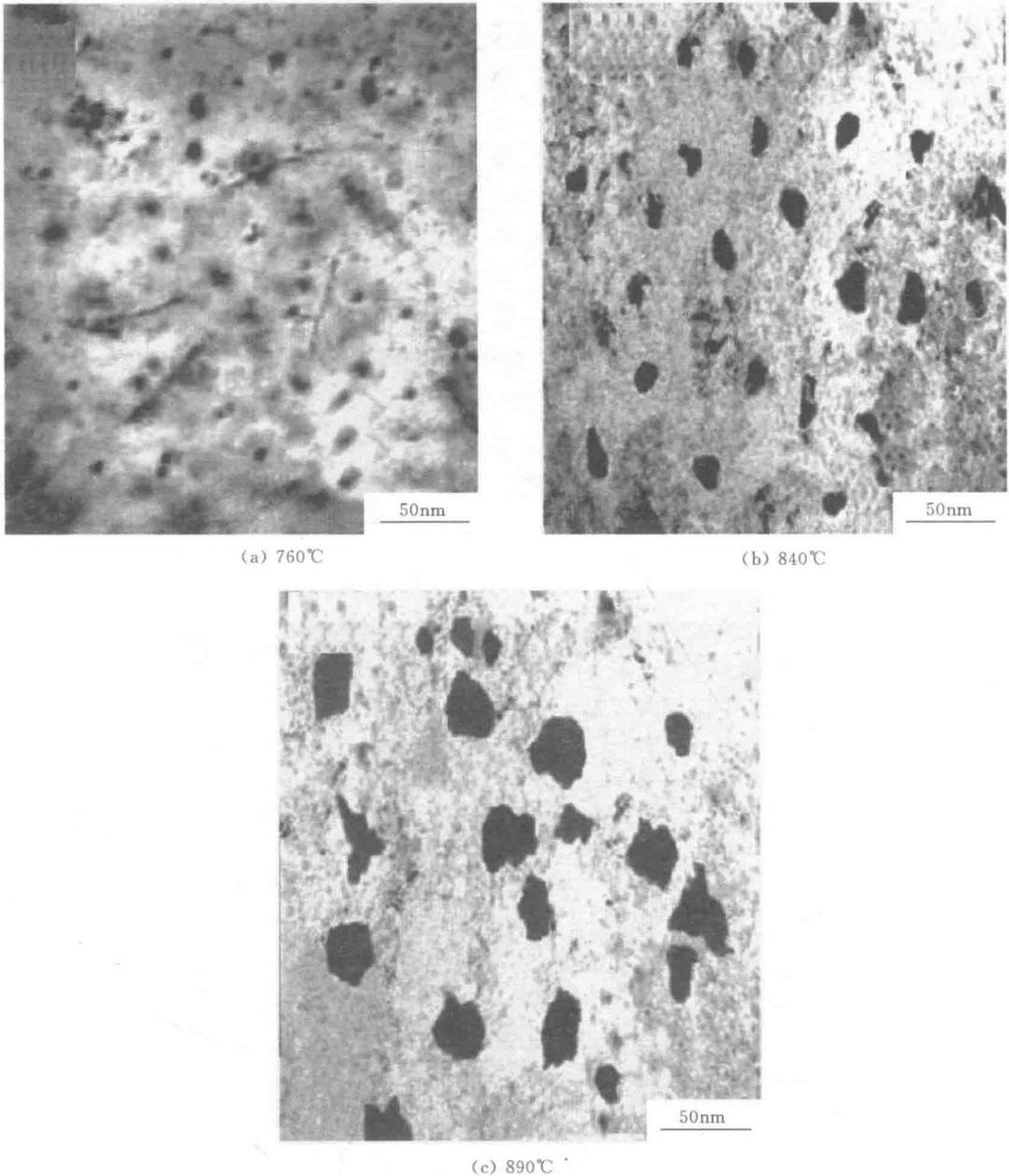


图 2.1 不同温度下 Cu-1.2Cr%合金中析出相形貌<sup>[17]</sup>

从图 2.1 中可以看出，随着时效温度的升高，Cr 纳米颗粒尺寸变大，890°C 时，Cr 纳米颗粒尺寸在 30~50nm 不等。位错强化和弥散强化的综合作用使得合金具有优异的力学性能。文献 [20] 利用高能球磨制得颗粒尺寸在 0.5 $\mu\text{m}$  左右的 SiC 粒子，然后利用机械合

金化法制备铜基复合材料，不同 SiC 含量的 Cu-SiC 材料组织图片如图 2.2、图 2.3 所示，研究发现以 SiC 为增强相的铜基复合材料有一定的强化效果，SiC 对 Cu 的强化效果也遵循一般的弥散强化规律即强化效果主要取决于颗粒尺寸和弥散分布情况。

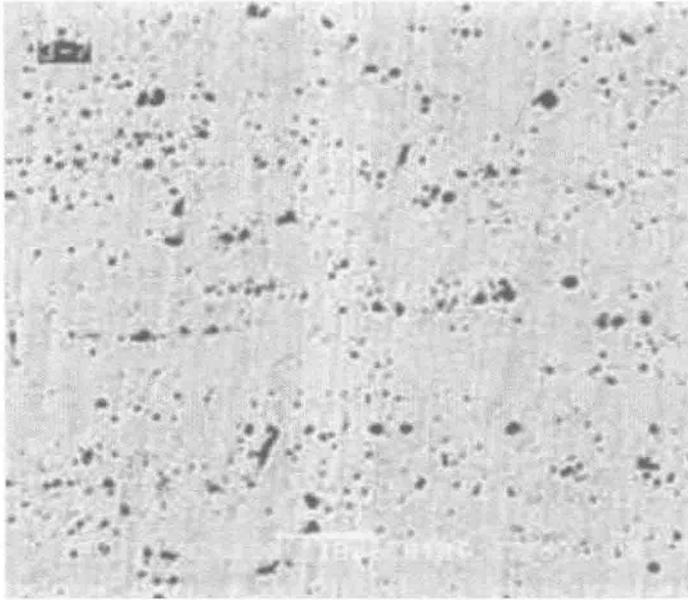


图 2.2 Cu-0.5% SiC 复合材料背散射组织照片<sup>[20]</sup>

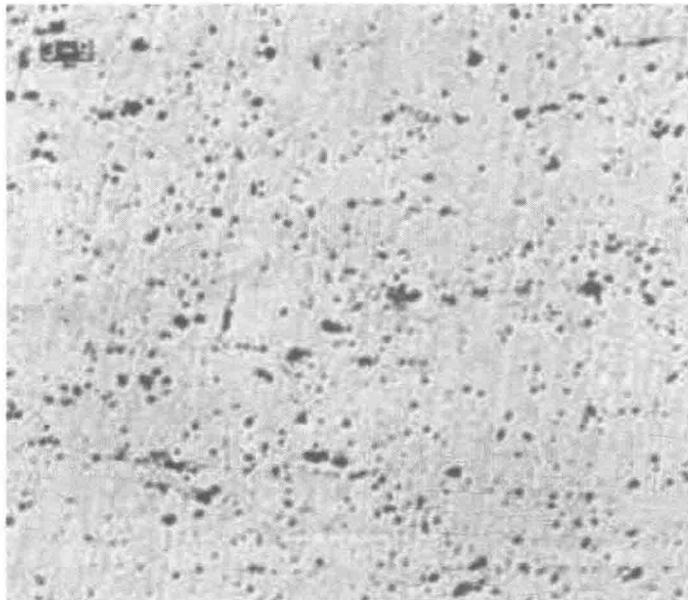


图 2.3 Cu-1% SiC 复合材料背散射组织照片<sup>[20]</sup>

机械合金化法对制备陶瓷或金属间氧化物作为弥散强化相的弥散强化材料有着很好的效果，这种方法容易得到颗粒细小并且分散均匀的金属复合材料，在制备时可以较为宽松地选择弥散强化颗粒，扩展了颗粒强化金属材料的范围。

但是值得注意的是，机械合金化方法也存在比较明显的缺点：在研磨过程中会不可避免地引入杂质，在成型的过程中这些杂质无法去除，并且会极大地影响铜基复合材料的导电性能和力学性能。

内氧化法是研究相对成熟的成型工艺，国内外研究学者做出了成熟的研究成果<sup>[21,22]</sup>。王东里等人<sup>[23]</sup>采用甘氨酸硝酸盐-高能球磨法制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒增强材料， $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒在铜基体中分布均匀，在一定程度上提高了纳米颗粒和基体的结合力，从而提升了材料的性能。

刘勇等人<sup>[24]</sup>采用内氧化法制备了  $\text{Cu}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  弥散强化铜基复合材料，并利用 SEM、TEM 等分析手段对其性能和微观结构进行了分析，制备的弥散强化铜基复合材料基体中强化颗粒分布均匀，尺寸在  $5\sim 20\text{nm}$  不等，颗粒间距约为  $2\sim 50\text{nm}$ ，基体上的纳米强化颗粒清晰。

纳米级  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  弥散粒子可以在冷变形时作为位错源增加基体的位错密度，对位错和晶界运动起到阻碍作用，在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  颗粒周围引起大量位错塞积，增大位错之间的相互作用力，阻止材料继续发生塑性变形，从而提高铜基复合材料的力学性能， $\text{Cu}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  弥散强化铜基复合材料的力学性能如图 2.4 所示。从图 2.4 中可以看出， $\text{Cu}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  弥散强化铜基复合材料硬度经过不同程度的形变处理其硬度已经到达了  $120\text{HV}$ ，具备了较好的性能。

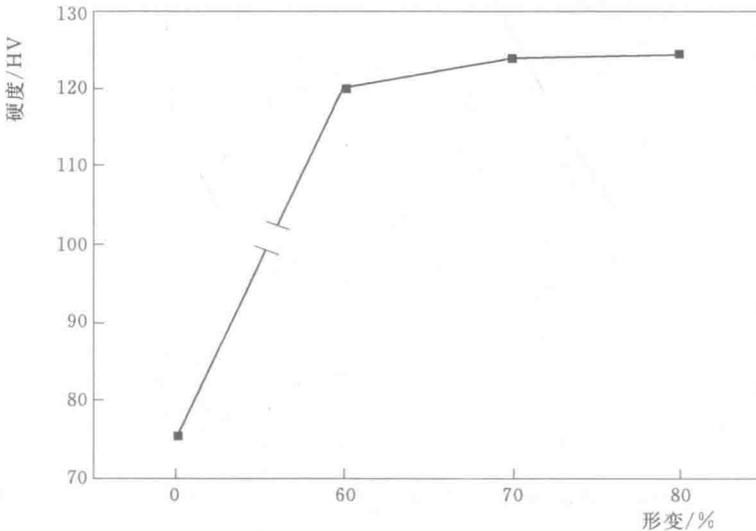


图 2.4  $\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  弥散强化铜合金硬度随形变变量变化关系<sup>[24]</sup>

目前为止，内氧化法已经发展得相对成熟，其产品的综合性能也得到了国内外的一致肯定，但是该工艺也存在如下一些难以忽略的缺点。

如采用简单的烧结工艺无法得到真正的全致密化、全冶金化的金属基材料，高温烧结对材料的综合性能进一步恶化等问题。内氧化法制备弥散强化铜基复合材料工艺比较复杂，生产周期长，这就直接造成了生产成本过高，产品质量难以精确控制，难以实现自动化和规模化生产。

复合铸造法最早是由美国麻省理工学院的 Mehrabian 和 Flemings<sup>[25]</sup> 提出的，工艺原理是将合金的温度线控制在液相线和固相线之间，并不停地旋转搅拌，然后把所需的增强

相加入到熔体中，等增强相颗粒与熔体搅拌均匀后，进行铸造成型。

复合铸造的难点在于由于固相颗粒是直接加入到熔体当中的，在半固态的熔体中实施搅拌时难免会带入气体和杂质，在后面的浇铸过程中也难以排除。复合铸造方法制备的弥散增强铜合金材料在性能上也没有取得很好的突破，因此在工业上也未得到大规模的应用。Kiyoshi Ichikawa 和 Masakazu Achikita<sup>[26]</sup> 利用此技术制备了具有较好高导电性的 Cu-WC、Cu-TiC 等合金。

喷射沉积技术最早由 Singer<sup>[27]</sup> 开发，其原理是在雾化器内将增强相和金属熔体混合，然后将其喷射到冷却的基体上。这种方法的优点在于：由于颗粒和基体接触时间非常短，增强颗粒与基体的界面反应时间短，界面反应得到了有效的控制，颗粒增强相不会过分长大。

文献 [9] 制备了 TiB<sub>2</sub> 弥散颗粒强化铜合金材料，发现 TiB 和 TiB<sub>2</sub> 颗粒在铜基体中容易产生偏聚，以致所得到的颗粒强化铜合金复合材料的性能不尽如人意，这可能跟制备工艺有很大关系。

李周等人<sup>[28]</sup> 利用双熔体混合-快速凝固方法制备了 TiB<sub>2</sub>/Cu 复合材料，实验制备过程如下：首先利用真空熔铸法制备 Cu-2.2%Ti 合金和 Cu-1.2%B 合金，然后分别置于两个熔炼炉中（熔体输送管道），利用惰性气体进行保护。调整氩气分压，熔体通过输送管道将两股熔液于反应器交叉处发生反应，然后由喷嘴喷出，熔体在高速旋转的辊轮上快速凝固，来制备所需的复合材料。

制备的 TiB<sub>2</sub>/Cu 复合材料物相组成如图 2.5 所示，从图 2.5 中可以看出，XRD 衍射峰中出现了 TiB<sub>2</sub> 的衍射峰，说明在双熔体混合原位反应的过程中析出了 TiB<sub>2</sub> 强化相粒子。

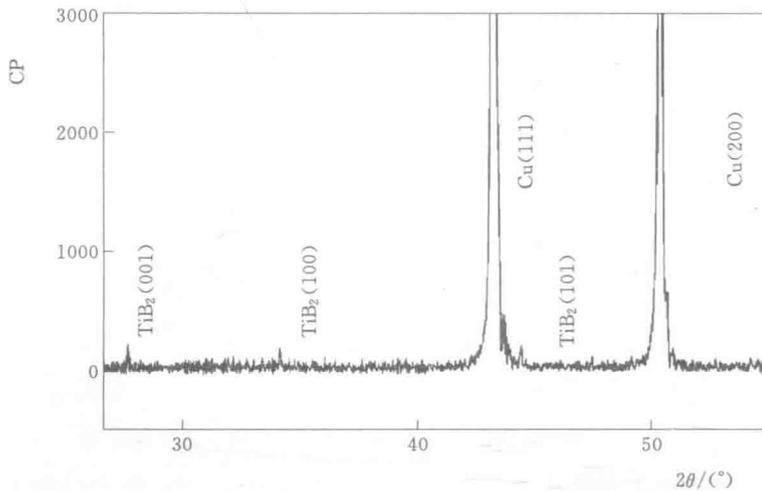
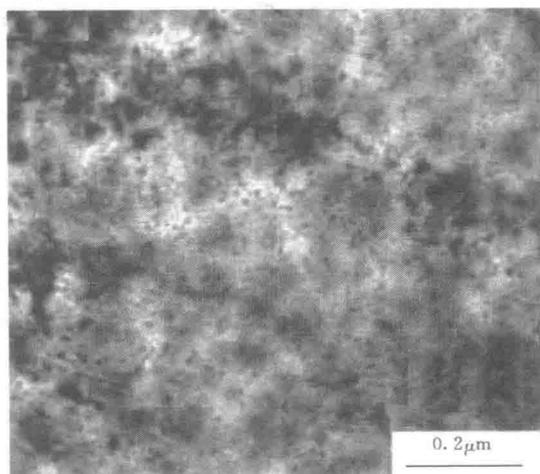


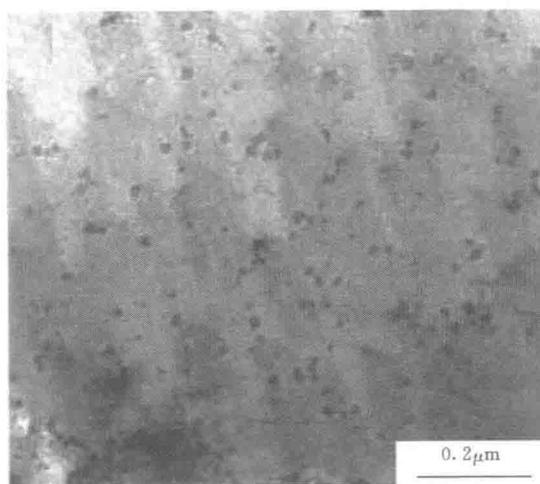
图 2.5 TiB<sub>2</sub>/Cu 复合材料 XRD 物相分析<sup>[28]</sup>

文献 [28] 指出双熔体原位反应器设计和原位反应条件选择的原则是能使 Cu-Ti 和 Cu-B 两熔体以紊流状态充分均匀混合，以尽可能发生均匀充分的原位反应，生成纳米级的 TiB<sub>2</sub> 粒子，保证 Cu-TiB<sub>2</sub> 合金获得纳米级粒子强化效果，但是如果制备工艺条件的选择不是很合适，就容易造成纳米颗粒的偏聚，从而影响合金材料的性能。

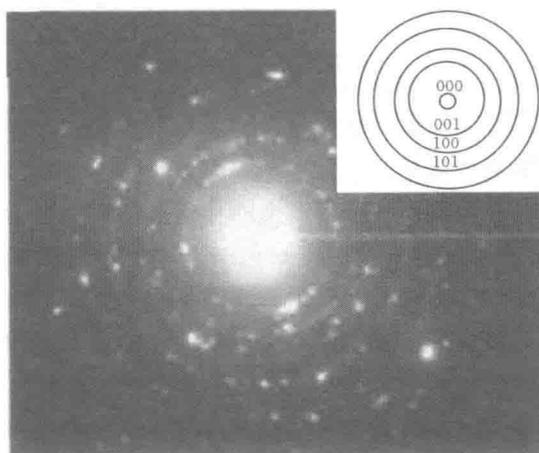
原位复合材料 TEM 观察照片如图 2.6 所示，从图 2.6 中可以看出基体中存在着大量



(a) 明场相



(b) 暗场相



(c) 衍射花样

图 2.6 TiB<sub>2</sub>/Cu 复合材料组织形貌图<sup>[28]</sup>

直径在 40nm 的  $\text{TiB}_2$  粒子，但是有的区域已经发生了粒子团聚现象，对衍射环进行标定，可以确定析出相粒子为  $\text{TiB}_2$  相。

刘北兴等<sup>[29]</sup>研究发现预轧制变形和电场时效对 Al-Li 合金的力学性能有着很重要的影响，预轧制变形可以显著提高合金的强度，合金经过 120℃ 时效后的硬度如图 2.7 所示。从图 2.7 中可以看出，合金的硬度值随着时效时间的增加而提高，但是在 50h 内未出现硬化峰。

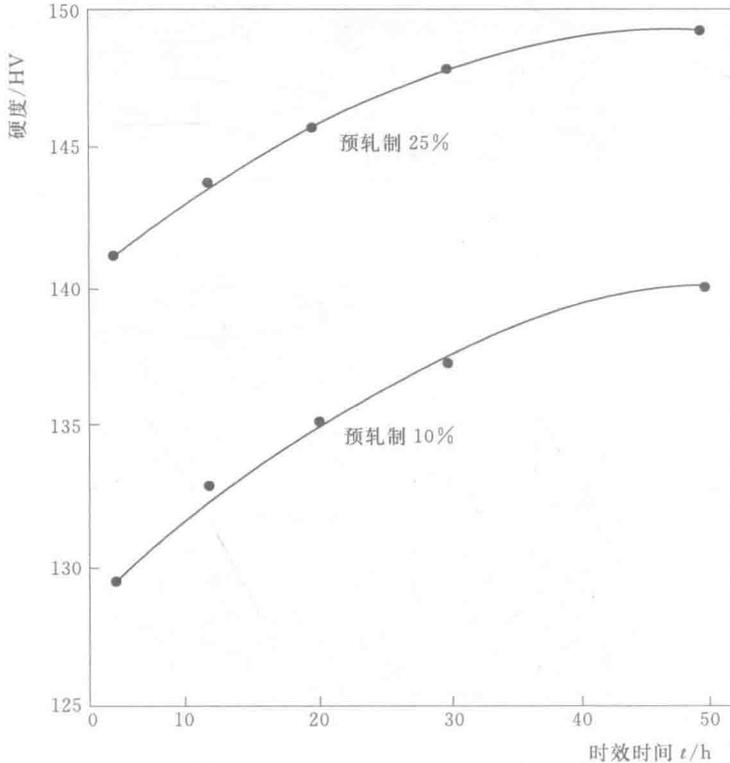


图 2.7 合金经过 120℃ 时效后的硬度曲线<sup>[29]</sup>

采用适当的变形量及时效工艺可获得良好的强塑性配合，合金经过 120℃ 时效后的拉伸性能如图 2.8 所示。从图 2.8 中可以看出，经过预轧制变形的合金随着轧制变形量增加和时效时间的延长合金强度提高，合金塑性下降，材料力学性能的变化是和材料微观组织结构密切相关的。

研究表明，预变形和时效过程可以使析出相细小、弥散，而轧制变形量对析出相的尺寸没有太大的影响，但是时效热处理工艺对析出相尺寸的影响却是比较大的，时效温度提高和时间延长都能够使得析出相尺寸在一定程度上增大<sup>[30]</sup>，这也造成了上述材料性能的变化。

### 2.2.2 高强高导铜合金

在高强高导系列铜合金研究过程中，颗粒强化原理得到了越来越多的应用，如中强