

自生复合 Cu-Cr 合金定向凝固新方法

李林升, 陈先朝, 黎沃光, 余业球

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510643)

摘要: 简述了高强度高导电性铜合金的制备方法. 指出, 基于热型连铸工艺制备具有定向凝固组织的 Cu-Cr 合金自生复合材料由于充分利用铜基体的导电和第二相 Cr 纤维强化的作用, 因而具有比较好的综合性能, 具有广阔的应用前景.

关键词: 铜合金; 高强度; 高导电性; 自生复合材料; 热型连铸; 定向凝固

中图分类号: TB331; TG2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7162(2005)02-0012-04

铜具有高的导电性、导热性、耐腐蚀性能及优良的工艺性能, 因而广泛地应用于电力、电工、机械制造等工业部门^[1]. 但是纯铜的强度比较低, 因此限制了它的工业应用. 如何制备高强度高导电率的铜合金已成为当前铜合金研究的重要课题.

1 制取方法

1.1 合金化法

合金化法就是传统的固溶强化和析出强化. 这种方法虽然在一定程度上提高了铜合金的强度, 最高抗拉强度可以达到 650 MPa ^[2]. 但由于固溶于铜基体中的原子引起铜原子点阵畸变对电子的散射作用增强, 使铜合金电阻增大, 因而降低了 Cu 合金的导电性.

1.2 复合材料法

1) 粉末冶金法

粉末冶金就是在铜基体中形成稳定的弥散分布的细小、坚硬的氧化物颗粒如 Al_2O_3 , 阻止位错运动和晶界运动, 提高合金的抗软化温度. 这个工艺需预先制备含 Al, Cu 的合金粉末, 经氧化, 还原, 压型, 烧结等多道工序. 用这种方法制取的铜合金, 导电率可达到 80% IACS (International Annealed Copper Standard, 国际退火铜电导率标准), 强度可达到 633 MPa ^[3]. 但是由于烧结设备能力有限, 很难制成大的铸锭, 这种方法生产成本低, 制作技术难度大, 应用范围比较窄.

2) 塑性变形法

塑性变形法也叫原位自生复合法^[4]. 它是用熔铸法制得铜与另外一种过渡族金属(如 Cr) 的两相复合体, 在真应变 1.2 以上的塑性变形下使强化相第二相在铜基体中呈丝带状或纤维状分布, 然后进行退火处理. 由于第二相是在凝固时以纤维析出, 这样两相界面以很强的键相结合, 避免了人工复合带来的润湿, 化学反应或固溶等问题, 两相界面处于低能状态, 具有良好的热稳定性和高温性能, Cr 纤维分布均匀. 合金的抗拉强度是由 Cr 纤维来承担, 铜基体承担导电

收稿日期: 2004-02-24

基金项目: 广东省自然科学基金(020153)

作者简介: 李林升(1976), 男, 研究生, 主要研究方向为凝固控制过程与新材料.

性. 导电理论指出^[5]: 固溶于铜基体中的原子引起的铜原子点阵畸变对电子的散射作用较第二相引起的散射作用要强的多, 使电阻增大. 因此, 采用这种方法得到的 Cr 纤维不会显著降低 Cu-Cr 合金的导电性. 研究证明用这种方法制得的铜合金抗拉强度, 导电率都比较高, 含 Cr 12.4% (质量百分数, 下同) 的线材抗拉强度达 1000 MPa, 导电率达到 75%~80% IACS^[6-9]. 但是这种方法在制取 Cu 合金过程中, 为了减少第二相原始尺寸, 通常采用水冷钢模铸锭, 以加速铸锭的凝固, 这样就限制了铸锭的尺寸, 从而限制了它的工业应用. 这种方法相对于粉末冶金法更经济, 工艺更简单.

3) 定向凝固法

所谓定向凝固, 就是在凝固过程中采用强制手段, 在凝固金属和未凝固金属熔体中建立起特定方向的温度梯度, 从而使熔体在型壁上形核后沿着与热流相反的方向, 按要求的结晶取向进行凝固的技术. 这方法采纳了用 Cr 纤维承担合金抗拉强度, Cu 基体承担导电性的思想. 用这种方法不仅克服了铸锭不能做得很大的缺陷, 而且内部组织更优化. 因此用定向凝固法得到的 Cu-Cr 合金导电性, 强度都可能比较高.

2 定向凝固原理

2.1 共晶组织的获得

为了提高 Cu-Cr 合金的抗拉强度, 制取的 Cu-Cr 合金都是过共晶的, 但是通过控制铸造工艺参数, 同样可以获得伪共晶组织. 在一定的成分和温度条件下获得共晶的区域称为“共生共晶区”. 对 Cu-Cr 非小平面-非小平面系, 其共生共晶区是一个铁砧型^[10], 如图 1 所示.

这说明在生长速度较小时, 在含 Cr 量高于 1.28 过共晶区域同样可以获得伪共晶组织.

2.2 共晶组织的形态

定向凝固是指具有共晶(或偏晶)反应的合金在定向凝固时, 共晶两相中强化相以棒状(纤维状)或层片状规则排列, 成为规则共晶. 在两相均为非小平面的共晶系中(如 Cu-Cr), 容易获得规则共晶. 强化相取棒状或层片状取决于两相的界面能, 须符合界面能最小原理. 若两相的界面能各向同性, 则当某一相的体积分数小于 $1/\pi$ 时, 该相以棒状生长, 大于 $1/\pi$ 则以层片状生长^[11]. 因此, 只要控制第二相的体积分数小于 $1/\pi$, 是能够得到棒状组织的, 也就有可能得到 Cr 纤维的. α 晶体的形态, Cr 纤维的形成与温度梯度的大小有关. 提高温度梯度 G_L 不仅有助于 Cr 原子在固-液界面前沿液相中的横向扩散, 而且会抑制 α 晶体的侧向分枝, 这些均有利于 Cr 纤维的形成. Cr 纤维的形成与生长速度 V 有关, 按枝晶一次间距 λ_1 的 Hunt 模型^[12], 以临界稳定生长速度 v_{cs} 为极值, 增大或减小生长速度都将使 λ_1 减小, α 晶体之间的间隙也随之减小, 这有利于 Cr 纤维的形成.

2.3 定向凝固的原理

要达到定向凝固的目的, 必须保持凝固界面为平界面(如图 2 所示), 否则, 如果其中一相领

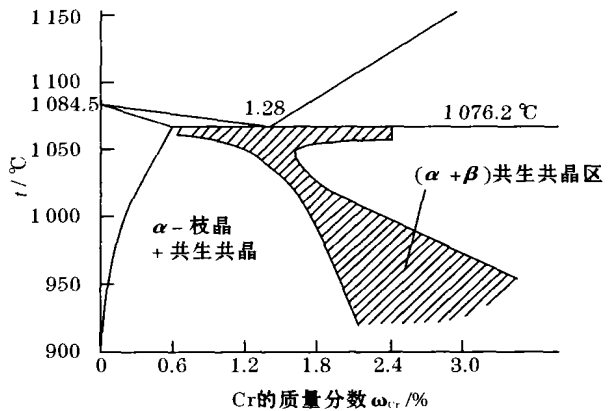


图 1 Cu-Cr 合金非平衡相图

先,势必以胞晶或枝晶的形式生长,使复合材料性能恶劣。控制界面形状的主要因素是:凝固前沿液相温度梯度 G_L 和凝固速度 R 。根据界面稳定的成分过冷理论,平界面稳定生长的判据为 $G_L/R \geq -m_L W_{co}(1-k)/(k-D_L)$ 。式中 m_L 为液相线斜率; W_{co} 为溶质质量分数; k 为溶质分配系数; D_L 为溶质液相扩散系数。随着溶质浓度偏离共晶成分, G_L/R 值要增大以便维持平面凝固条件。但是成分过冷理论不适用于快速凝固领域。绝对稳定理论认为^[13]:快速凝固时,界面张力总是起到稳定固液界面的作用;固液界面前进的速度超过溶质原子在液相中的扩散速度时,就会发生完全的溶质截留,界面形状随凝固速度的增大,会经历平面晶 \rightarrow 胞晶 \rightarrow 枝晶 \rightarrow 胞晶 \rightarrow 平面晶的变化。这一理论已为快速凝固的实践所证明。一般,在低速凝固时,服从成分过冷理论,在高速凝固时,服从绝对稳定理论。可见,大的凝固速度下的非平衡结晶也有可能获得平面晶,从而获得规则排列的纤维组织,即二元伪共晶。

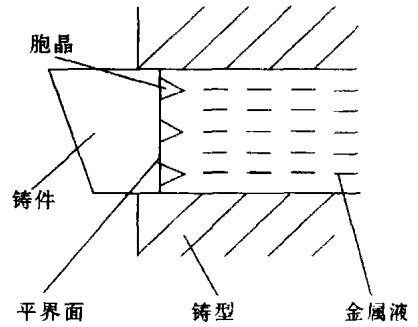


图 2 获得规则共晶条件示意图

3 热型连铸

3.1 原理及优点

热型连铸法^[14]的原理如图 3 所示,用加热的铸型代替普通连铸的结晶器。金属在加热的型腔内保持液态,在铸型的出口附近对铸件喷水冷却,使铸件实现向着铸型方向定向凝固。控制连铸的工艺参数(如铸型温度、冷却距离、温度梯度、凝固速度),可使定向凝固连续进行。因此热型连铸实际上是定向凝固与连续铸造相结合的工艺。该工艺主要用于生产小截面的单晶材料及复杂截面形状型材的终型铸造。目前热型连铸用于制备复合材料的研究尚处于刚刚起步阶段。

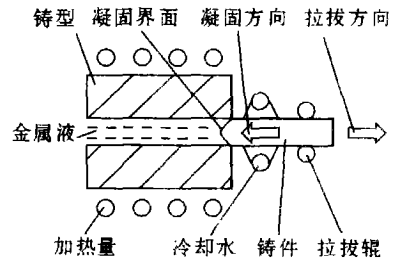


图 3 热型连铸工艺原理

热型连铸制取复合材料具有以下优点:

1) 由于铸件直截受喷水的强烈冷却,而且冷却位置可固定在离凝固界面仅几毫米之处,只要加热功率足够大,对铜合金而言可在凝固前沿形成高达 $1000\text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度^[15]。因此可在较大的凝固速度下仍然保持平界面生长,为定向凝固自生复合创造有利的条件。该方法采用 15 kW 的中频电源加热,估计满载加热可达到 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温,完全满足温度条件。

2) 较大的凝固速度可使第二相细化,由于所加 Cr 的量是一定的,因而使得相间距减小,有利于提高强度。

3) 由于定向凝固以连续方式进行,可以生产无限长的铸件,非常有利于工业化生产。例如电车架空线,由于其长度要求最小为 1000 m ,质量约 700 kg ,用热型连铸方法就很容易实现,而其它自生复合方法就难以生产这样长的铸锭。

4) 工艺过程简单,特别是对线材、棒材和板材,可以一次成型,可以多件连铸,实现规模生产,提高效率,降低成本。

3.2 试验及存在问题

本实验采用上述的热型连铸方法制取高强度高导电性 Cu-Cr 合金。在温度为 1 198 °C, 拉速为 35 mm/min 时顺利地拉铸出含 Cr 1.29% 的 Cu-Cr 合金试样, 外观质量比较光滑。经力学性能、导电性能测试, 试样在铸态下的抗拉强度为 390 MPa、延伸率为 29%、导电率为 53% IACS。这表明热型连铸方法制备高强度高导电性 Cu-Cr 合金自生复合材料是可行的。但是, 用配合 Cr 8% 铜铬合金材料拉铸出的铜杆容易出现孔洞, 起皮, 甚至拉铸不出铜杆, 剖开拉铸好的铜杆发现有尚未熔化的 Cr。分析其原因, 含 Cr 8% 的 Cu-Cr 合金熔点达到 1 230 °C, 常规加热设备温度不够高, 无法完全熔化铬, 液体中残留微小的铬质点, 因而先析出铬, 堵塞通道。另外 Cr 在高温下很容易氧化, 生成的氧化铬也堵塞通道。所有这些都致使试样外观缺陷或者拉铸不成功。所以对于高含 Cr 量的 Cu-Cr 合金, 熔炼过程中要改善熔炼工艺, 提高熔炼温度, 使 Cu, Cr 充分熔化混合, 同时还要改善气体保护装置, 避免金属液氧化。这些问题的具体解决和各工艺参数对合金性能的影响, 有待于进一步研究。

4 结论

由于 Cu-Cr 合金强度与导电率是矛盾的两方面, 因而用普通方法制取的 Cu-Cr 合金很难保证既有高的强度又有高的导电率。用热型连铸工艺的定向凝固法制备的 Cu-Cr 合金由于采纳了用 Cu 基体承担导电, 用 Cr 纤维承担强度的思想, 因而强度及导电率都比较高, 具有广泛的应用前景。用热型连铸定向凝固方法制取 Cu-Cr 合金最大的困难在于 Cr 的易氧化性、难溶性、高熔点。

参考文献:

- [1] 温宏权, 毛协民, 戚飞鹏. 高强度高导电性铜合金研究及展望[J]. 功能材料, 1995, 26(6): 553-556.
- [2] 姜训勇, 李忆莲, 王童. 高强度高导电铜合金[J]. 上海有色金属, 1995, 5(10): 284-288.
- [3] 闵光辉, 宋立, 于化顺, 荣福荣, 姜训勇. 高强度导电铜基复合材料[J]. 功能材料, 1997, 28(4): 342-355.
- [4] 金风浩. 国外铜基复合材料的开发进展[J]. 铜加工, 1994(3): 16-19.
- [5] 马如璋, 蒋民华, 徐祖雄主编. 功能材料学概论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [6] 葛继平. 形变铜基原位复合材料的研发进展[J]. 功能材料, 1999, 30(2): 129-132.
- [7] Kuniteru Mihara, Takao Takeuchi, Hirowo G Suzuki. Effects of carbon addition on solidification structure and strength of Cu-Cr in situ composite[J]. Materials Transactions, JIM, 1998, 39(1): 134-137.
- [8] Shoujin sun, Shigeki Sakai, Hirowo G Sutuki. Effect of Si on the microstructure and mechanical properties of as drawn Cu-15Cr in situ composite[J]. Materials Science and Engineering, 2001(303): 187-196.
- [9] Berge P M. A new type of high strength high conductivity copper alloy wire[J]. Wire Journal International, 1991(11): 62-64.
- [10] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇编著. 凝固技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.
- [11] 胡汉起. 金属凝固原理[J]. 北京: 机械工业出版社, 1991.
- [12] Jackson K A, Hunt J D. Lamellar and rod eutectic growth[J]. TMS of AIME, 1966(236): 1129-1142.
- [13] Mullins W W, Sekerka R F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy[J]. J. Appl. phys., 1996(35): 444-451.
- [14] Ohno A. Continuous casting of single crystal ingot by the OCC process[J]. Journal of Metals, 1986, 38(1): 14-16.
- [15] 黎沃光, 余业球, 王德芳. 锡铅合金的热型连铸[J]. 铸造技术, 1997(5): 42-44.

(下转第36页)

fatigue life [J] . Wear, 1998, 215: 191.

- [26] Lacerda M M, Chen Y H, Zhou B, et al. The microstructure and mechanical properties of TaN/TiN and TaWN/TiN [J] . Vac. Sci. Technol. , 1999, A17: 2915.
- [27] Chen Y H, Lee K W, Chiou W A, et al. Synthesis and structure of smooth superhard TiN/SiN_x multilayer coatings with an equiaxed microstructure [J] . Surf. Coatings Technol. , 2001, 146 147: 209-214.

Application and Research Development of TiN Coating

HE Yur-ding, HU She-jun, XIE Guang-rong

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643, China)

Abstract: Recent applications of TiN coating are summarized in this paper. Effect of ternary element addition on its properties is presented. The behaviors of multilayer coatings including TiN film are introduced. The future development trend of TiN coating is expected.

Key words: TiN coating; multi element coating; multilayer coating; wear resistance

(上接第 15 页)

A New Method of Directional Solidification of In-situ Cu-Cr Alloy

LI Lir-sheng, CHEN Xian-chao, LI Wo-guang, YU Ye-qiu

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643, China)

Abstract: Methods of producing high strength and high electrical conductivity copper alloys are reviewed in this paper. It is pointed out that Cu-Cr alloy in situ composite material with directional solidification structure made by heated mold continuous casting has good properties, for it utilizes the high electrical conductivity of copper matrix and high strength of the chromium phase, and it will be widely used in industry.

Key words: copper alloys; high strength; high electrical conductivity; in situ composites; heated mold continuous casting; directional solidification