

金银镍复合管的研究

北京航空材料研究所 马德良 叶志真 赵伟彪

本文介绍了一种生产双金属管的新方法,即将贵金属管与一般金属管进行组合、冷拉后在高温下经过较长时间扩散的方法。这种复合工艺可以在常规的管材生产线上进行。新工艺可以节省贵金属 60%以上。采用化学处理的方法基本上解决了返回料的回收问题。

Study of Gold-Silver-Nickel Tube

Ma Deliang Ye Zhizhen Zhao Weibiao

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

This paper introduces a new method to produce a duplex metal tube, which is a precious metal tube composed with a common metal tube after cold drawing and diffused at high temperature for a certain period of time. The composite processing can be carried out on the conventional tube production line. The new method can save more than 60% noble metal, and it has solved the problem of the retrieval rejects by chemical treatment basically.

DW6 电位器导电环原用 AuAgNi22-3 管材制成。根据发展需要量较大,在满足产品技术要求的情况下,采用冷拉组合后加热扩散的方法制作 AuAgNi22-3 / H96 复合管代替全贵金属管,节省了大量贵金属。经 2×10^6 次循环试验证明,满足了产品的使用要求,现已生产。根据用户需要,规定的技术要求如下:

- (1) 规格 $\phi 5.7 \pm 0.02\text{mm} \times \phi 4.5 + 0.2\text{mm}$;
- (2) 复层厚度 0.16~0.20mm;
- (3) 复层硬度 $H_D > 120$;
- (4) 复层表面粗糙度 为 7 级 (平均高度值 $> 3.2 \sim 6.3\mu\text{m}$);
- (5) 复层和基层不剥离。

一、试验过程和结果

1. 基层材料的选择

在考虑复合管两层材料能很好结合的同时,还应考虑其分离和回收问题,以保证总的生产成本降低,才能使复合管得到应用。

铜及其合金是一种常用作复合材料的基体材料。现采用 H62 和 H96 黄铜作复合管的基层材料进行试验。用 JXA-3A 型电子探针测定基层材料中 Cu 和 Zn 向复层的扩散深度,结果见表 1。

由表 1 可见,在扩散温度较高的情况下,采用 H96 合金时 Zn 的扩散深度仅为 H62 合金的 1/3 左右, Cu 的扩散深度也小得多。同时,在满足工作需要的前提下,控制基层元素的扩散深度对减少复层材料的污染有利。由于 H96 合金中低熔点 Zn 较少,因此,允许采用较高的扩散

温度以提高界面的结合力,同时基体塑性较好,有利于提高劳动生产率。

2. 层比及表面硬度试验

在复合管组合及复合的加工中,由于两层金属的塑性不同,随着变形量的不同层比可能是变化的。因此,必须通过试验确定组合前两层金属管的毛坯尺寸,以满足成品尺寸的要求。

在复层的厚度一定时,改变基层的厚度和采用不同的变形量进行试验。复合管加工是采用长芯杆进行的,但这与无芯杆加工时的应力状态是不同的,因此,又结合有无芯杆进行试验。

在衬有芯杆情况下的试验结果见表 2 (复层为软态,基层为硬态)。

由表 2 可见,变形后层比的变化是不大的,即两层厚度的变化基本上是按比例进行的。

在试验状态相同的情况下,并根据成品的尺寸要求,无芯杆时的试验结果见表 3。

由表 3 可见,变形前后的层比是变化的,复层的层比增加了。这与有芯杆的情况不同,在制作复层符合要求的复合管时应注意。复层的原始层可设计为总厚度的 22~27%。

表 1 基层材料中的元素向复层材料中的扩散深度

扩散条件		750℃ / 90min	700℃ / 90min
元素扩散深度, μm	Cu	—	60
	Zn	—	124
H62	Cu	39	—
	Zn	42	—

表 2 有芯杆时层比及表面硬度

试样号	变 形 前				变 形 后				变形量 %	表面硬度 H _D
	复 层		基 层		复 层		基 层			
	厚度(mm)	层比(%)	厚度(mm)	层比(%)	厚度(mm)	层比(%)	厚度(mm)	层比(%)		
1	0.20	19.8	0.81	80.2	0.15	21.4	0.55	78.6	42.5	139
					0.13	22.4	0.45	77.6	61.3	155
2	0.20	21.3	0.74	78.7	0.16	21.9	0.57	78.1	31.7	137
					0.14	21.2	0.52	78.8	47.5	139
3	0.20	22.0	0.71	78.0	0.17	23.0	0.57	77.0	26.8	142
					0.15	22.4	0.52	77.6	43.6	146
4	0.20	24.4	0.62	75.6	0.18	25.0	0.54	75.0	22.0	134
					0.16	22.9	0.54	77.1	35.2	142

表 3 无芯杆时层比及表面硬度

层别	变 形 前				变 形 后				表面硬度 H _D
	外径 mm	内径 mm	层厚 mm	层比 %	外径 mm	内径 mm	层厚 mm	层比 %	
复层	8.1	7.5	0.3	25.0	5.68	5.32	0.18	33.3	126
基层	7.3	5.5	0.9	75.0	5.32	4.60	0.36	66.7	—

3.组合变形对界面结合的影响

组合前首先应对复合管的界面进行彻底清理,这是非常重要的。扩散处理前的组合变形会影响界面的接触,从而影响扩散结合。试验结果表明,当进行有芯杆拉伸变形时,组合变形量为 16~20%、经 750℃ 温度下处理 90 分钟后界面能达到结合;当进行无芯杆拉伸变形时,变形量仅为 10%,界面即能较好地结合。因为,此时在空拉伸时可避免脱管时造成的层间松动,因此,较小的组合变形就能使界面紧密接触,从而使界面达到结合。

4.热扩散工艺对界面结合的影响

为进行此项工作,采用了拉伸、压平及弯曲等多种检验界面结合状态的方法。

(1) 拉伸试验 图 1 为拉伸试样示意图。试样的制备方法如下:

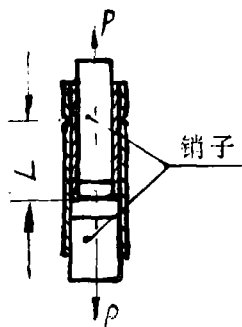


图 1 拉伸试样示意图

采用 25~30% 的 HNO₃ 水溶液去除复合管的基层 H96 合金,其长度为 15~20mm,然后从管的另一头向里切缺口,使其刚露出基层,使试验的界面结合长度 L 为

5mm 左右,试样的总长度不小于 40mm。

拉伸试验在 TOM 电子拉力机上进行,试验的结果见表 4。

由表 4 可见,在温度为 500℃ 和 700℃ 时,扩散时间虽长达 90 分钟,但结合强度很低。试验证明,基层为 H62 合金时,在此扩散条件下达到了结合,这与合金中 Zn 的含量有关。

在 H96 合金为基层材料时,为了使界面达到良好的结合,必须进行提高温度试验。

复层的原始状态为软态,基层为硬态,在有芯杆的情况下组合,变形量为 17.4%。第一次扩散温度为 750℃,保温时间为 90 分钟;为考虑冷变形对界面的影响,在扩散后进行了变形,并进行了第二次扩散。由于受设备及工具的限制,能制备出截面较大的试样,拉伸时破断部位均在复层,界面均未被拉开,因此,界面强度大于所测强度。试验的结果见表 5。

由表 5 可见,各状态下的界面强度均在 100MPa 以上,这说明第一次扩散的温度提高为 750℃ 是十分重要的。同时说明,在此基础上变形不会破坏界面的结合,而后的第二次扩散则起着增加界面强度的作用。

(2) 压平试验 沿复合管的轴向剖开,呈半圆弧(瓦状),长度为 5~10mm 的试样,见图 2。在平台上缓慢将试样压平后,检查分层情况。表 4 中的试样在压平时,无一分层,说明界面结合是牢固的。

另一组试样在组合后在 750℃ 温度下处理 90 分钟,压平和拉伸试验的对比结果见表 6。

表 4 热扩散温度对界面结合的影响

试样号	热扩散工艺		外径 (mm)	界面 直径 (mm)	内径 (mm)	界面 长度 (mm)	界面 面积 (mm ²)	拉伸试验		
	温度 (℃)	时间 (min)						破断 部位	破断 力 (N)	界面 强度 (MPa)
1	700	90	6.9	5.93	4.9	8.6	160	界面	1078	6.73
2	500	90	6.9	5.93	4.9	8.0	149	界面	657	4.41

表 5 各状态下的拉伸结果

试样号	试样状态					复层			破断力 N	破断强度 MPa
	第一次扩散		扩散后 变形量 %	第二次扩散		外径 mm	界面 直径 mm	截面 面积 mm ²		
	温度 ℃	时间 min		温度 ℃	时间 min					
1	750	90	—	—	—	7.6	6.08	16.33	2597	160
2	750	90	50	—	—	6	5.1	7.85	1254	160
3	750	90	50	750	90	6	5.1	7.85	960	122
4	750	90	50	700	90	6	5.1	7.85	931	119
5	750	90	50	650	90	6	5.1	7.85	931	119
6	750	90	50	600	90	6	5.1	7.85	980	125
7	750	90	50	550	90	6	5.1	7.85	1098	140
8	750	90	50	500	90	6	5.1	7.85	902	115

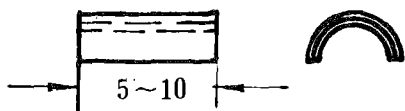


图 2 压平试样示意图

表 6 拉伸及压平试验对比

试样号	外径 mm	界面 直径 mm	界面 长度 mm	拉 伸 试 验					压平 试验
				破断 部位	破断 面积 mm ²	破断 力 N	破断 强度 MPa	界面 强度 MPa	
1	7.19	6.73	8	复层	5.03	1715	341	> 341	未分层
2	6.42	5.92	2.8	复层	4.85	1225	253	> 253	未分层

由表 6 可见, 压平和拉伸试验的结果是一致的, 即界面的结合是牢固的。

(3) 弯曲试验 弯曲试验的试样长度为 15mm, 宽度为 2~3mm, 弯曲半径为 1~2mm。试样的状态同表 5, 试验的结果见表 7。

由表 7 可见, 弯曲试验和压平试验一样, 可以作为检查界面结合情况的方法, 而且, 它比拉伸试验简便。

5. 热扩散后变形对界面结合的影响。

试验证明, 只要第一次采用了 750℃、90 分钟热扩散处理, 当复合管的冷变形量达 70% 时, 在压平后未发现界面分层, 结合是牢固的。

表 7 各状态下的弯曲试验结果

试样号	试样状态					断裂时 弯曲 次数	破坏 情况
	第一次扩散		扩散后 变形量 %	第二次扩散			
	温度 ℃	时间 min		温度 ℃	时间 min		
2	750	90	50	—	—	6	未分层
8	750	90	50	500	90	7	未分层
7	750	90	50	550	90	7	未分层
6	750	90	50	600	90	8	未分层
5	750	90	50	650	90	8.5	未分层
4	750	90	50	700	90	12	未分层
3	750	90	50	750	90	14	未分层

6. 基层状态对层比及性能的影响

选用软态复层和软、硬两种状态的基层进行空拉组合, 后经 750℃ 温度下处理 90 分钟。试样 1 和 2 同表 6 中的 1 和 2。试验结果见表 8。

由表 8 可见: a. 在复层为软态的情况下, 基层选用硬态比软态易得到良好的结合界面。因为在变形时, 基层起着支撑的作用, 使复层与基层接触较紧密, 利于界面金属的扩散; b. 试样 1 在组合变形量极小的情况下, 界面的结合仍是良好的, 这就再次证明, 界面达到复合的关键之一是界面的紧密接触。

7. 各种状态下界面过渡层的厚度

用金相显微镜测定界面过渡层的厚度, 各状态下的过渡层厚度见表 9。

由表 9 可见, 过渡层的厚度随扩散温度的提高而增加。扩散温度从 500℃ 增加了 16%; 从 650℃ 增加到 750℃, 同样增加 100℃, 达到 600℃, 过渡层的厚度增加了 100%, 但是, 过渡层的厚度却增加了 55%。这说明温度越高, 元素的扩散速度在试验的温度情况下越大。

放大 200 倍的过渡层金相组织见图 3~8。由图可见, 经热扩散后复合管界面的结合是牢固的。

表 8 各层状态组合时的层比及性能

试样号	各层状态		组合变 形量 %	复层		基层		界面 强度 MPa	压平 试验
	复层	基层		厚度 mm	层比 %	厚度 mm	层比 %		
1	M	Y	2~5	0.23	21.3	0.85	78.7	> 341	未分层
2	M	Y	15	0.25	22.1	0.88	77.9	> 253	未分层
3	M	M	2~5	0.25	22.7	0.85	77.3	9.02	分层
4	M	M	15	0.27	23.7	0.87	76.3	1.86	分层

表 9 各状态下的过渡层厚度

试样号	试 样 状 态					过渡层 厚度 μm	过渡层 占复层 的比例 %
	第一次扩散		扩散后 变形量 %	第二次扩散			
	温度 ℃	时间 min		温度 ℃	时间 min		
2	750	90	50	—	—	19	4.2
8	750	90	50	500	90	19	4.2
6	750	90	50	600	90	22	4.9
5	750	90	50	650	90	22	4.9
4	750	90	50	700	90	25	5.6
3	750	90	50	750	90	34	7.6

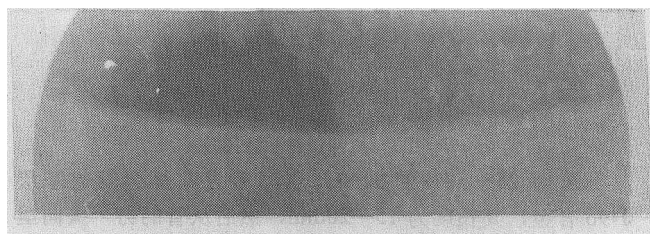


图 3 750℃ / 90' + 50%

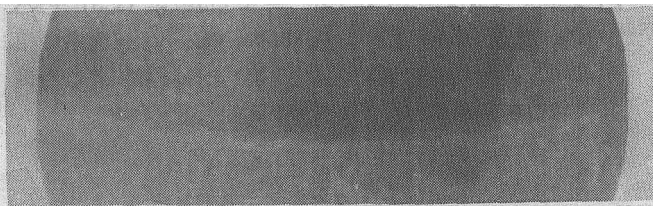


图 4 750℃ / 90'+50%+500℃ / 90'

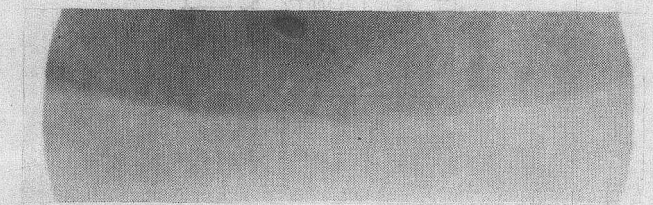


图 5 750℃ / 90'+50%+600℃ / 90'

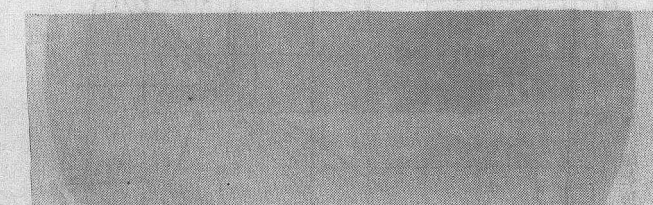


图 6 750℃ / 90'+50%+650℃ / 90'

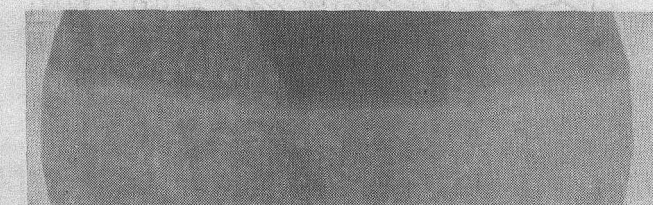


图 7 750℃ / 90'+50%+700℃ / 90'

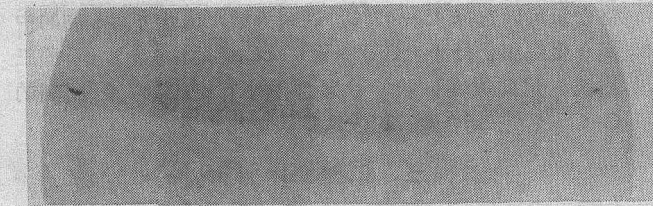


图 8 750℃ / 90'+50%+750℃ / 90'

8. 层间元素互扩散的深度

用电子探针测定了各状态下层间元素互扩散的深度, 结果见表 10。

由表 10 可见, 总的来说, 层间元素互扩散深度随温度的提高而增加。

9. 复合管的分离和回收

复合管的分离和回收是复合管制作工艺中必须解决的重要问题。

现采用化学处理的方法进行试验证实:

a. 用 20~50% 的 NH_4OH 水溶液在煮沸的情况下去除基层 H96 合金;

b. 在煮沸的情况下, 用 10~20% FeCl_3 水溶液进行除膜处理;

c. 用洁净的水煮沸和冲洗。

用上述方法对 85691 炉复合管料头进行试验。将回收的 50 多克 AuAgNi22-3 合金回炉熔炼, 其化学成分分析结果见表 11。

由表 11 可见, 在采用热扩散方法制作复合管时, 由于层间元素互扩散, 基层 H96 合金中的 Cu 和 Zn 会不可避免地渗入复层合金, 并达到一定的数量。

为了使用回收的 AuAgNi22-3 合金, 在新料中加入回炉料 20% 和 30% 两种含量进行了重熔试验, 其化学成分见表 12。

由表 12 可见, 加入 20% 回炉料的合金中的杂质总量为 0.26%, 符合杂质总量小于 0.30% 的技术要求; 当加入 30% 回炉料后, 杂质总量超过了 0.30%。

在实际回收使用时, 应先分析回收料中的 Cu 和 Zn 的含量, 通过计算后确定加入新料中的数量。

10. 产品试验

用户在经车外圆、镗内孔和磨外圆制作导电环的过程中未发现分层。在产品试验时, 耐磨性等均达到要求, 满足了使用需要。

二、讨 论

1. 从界面结合的牢固性而言, 应提高扩散的温度和增加时间, 但是, 这将会使复层中 Cu 和 Zn 的含量增加, 会降低回收使用的效率。从这点出发, 选用 H96 合金作基层材料比 H62 合金为好。

表 10 层间扩散元素的深度

试样号	试样状态					基层元素向复层的扩散深度(μm)		复层元素向基层的扩散深度(μm)		
	第一次扩散		扩散后变形量 %	第二次扩散						
	温度 ℃	时间 min		温度 ℃	时间 min	Cu	Zn	Au	Ag	Ni
2	750	90	50	—	—	39	45	39	15	18
8	750	90	50	500	90	46	62	46	13	14
6	750	90	50	600	90	42	52	37	15	18
5	750	90	50	650	90	45	63	54	38	15
3	750	90	50	750	90	60	95	80	28	40

表 11 分离回收的 AuAgNi22-3 合金的化学成分(%)

Ag	Ni	Cu	Zn
21.72	3.09	0.56	0.10

表 12 在新料中加入回收料后的化学成分

成分 (%)	Ag	Ni	Cu	Zn	Fe	Pb	Sb	Bi
20% 回炉料 + 新料	21.9	3.0	0.155	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.002
30% 回炉料 + 新料	21.92	3.0	0.235	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.002

(下转第 30 页)

2.测定复合材料的孔隙含量

由于碳纤维复合材料制造工艺的关系,不可避免地含有孔隙。孔隙将会明显地降低复合材料的层间剪切强度。因此,控制复合材料孔隙含量是控制复合材料质量的重要指标。用无损方法准确测量孔隙含量是很困难的。复合材料中孔隙是体积型缺陷,利用软X射线照相可以比较灵敏地发现这种缺陷,对透照的底片进行图像处理和数据统计分析,即可得到孔隙含量。

图4是含有孔隙的碳纤维复合材料的X射线照片经过图像处理后的图形。原来在X射线照片上模糊不清的孔隙分布现在显得十分清楚。图5是原始图像直方图。对图4进行统计就可得到孔隙的面积率为18.32%。如果考虑到复合材料的制造特点,认为孔隙只分布在一个碳纤维层内,则用面积率除以层数,即可求出孔隙的体积率,图4所示区域孔隙的体积率为0.92%。

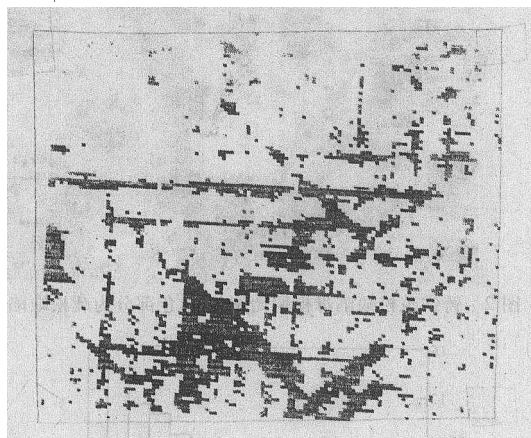
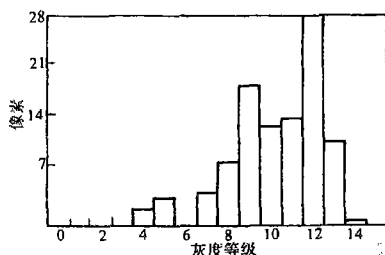


图4 碳纤维复合材料孔隙的图像



灰度等级	像素	像素比例 (%)
0	1	0.006
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	372	2.270
5	572	3.491
6	2	0.012
7	728	4.443
8	1328	8.105
9	2909	17.755
10	2082	12.707
11	2250	13.732
12	4321	26.373
13	1759	10.736
14	59	0.360
15	1	0.006

图5 图4原始图像的像素直方图和相应的数据
利用图像处理中的数据统计方法还可对不同大小的孔

隙进行分类,对图4的分类结果示于表2。

表2 按面积大小对缺陷分类

大小 (像素)	所占比例 (%)
5~20	76.53
21~36	10.71
37~52	5.10
53~68	2.55
69~85	2.04
86~101	1.53
102~117	1.02

3.测定复合材料纤维体积含量

用金相照像可获得复合材料的纤维断面,采用图像处理可准确获得复合材料纤维体积含量,图6是经过采样直接得到的纤维断面图形,经过处理统计,纤维体积含量为63%,用在金相显微镜下数格子的方法测得为62.5%,两者很一致。

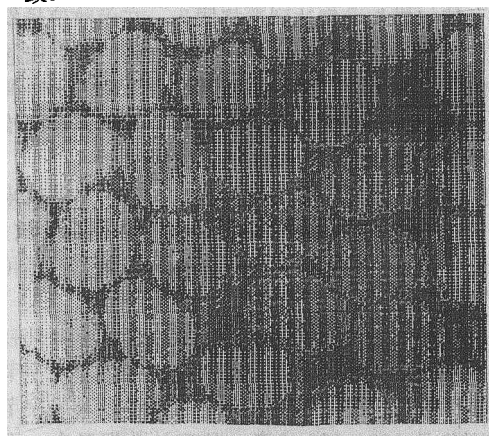


图6 碳纤维复合材料纤维断面图

六、结 论

本文建立了负片图像处理装置,利用本装置可对模糊不清的负片进行图像处理,增强图像清晰度,还可使缺陷等有关图像获得放大。对缺陷等图像可进行定量统计和分析,从而为无损检测技术提供有力的工具。

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

(上接第13页)

2.用户认为,在车、磨加工复合管时,本身就是一种分层试验,只要加工时不分层,在使用时是不会有问题的。因此,在满足工作需要的前提下,过渡的界面扩散是不必要的。看来,第二次扩散处理的温度和时间是可以降低和减少的。

3.通过复合管的各项工艺试验证明:

a.界面结合的基本条件是:界面的洁净和紧密接触;

b.第一次较好的扩散工艺是:加热温度为750℃,保温时间为90分钟。这是制作复合管的关键之一,这将可减少某些不利因素,提高复合管制作工艺的稳定性。

4.在不增加任何设备和工具的情况下,可利用常规方法和工艺制作复合管。同时,制作复合管可节省贵金属50%以上。