

# 自生复合 Cu-0.8Cr 合金定向凝固过程研究

A Study on Directional Solidification of In-situ Cu-0.8Cr Alloy

彭立明<sup>1</sup>, 温宏权<sup>2</sup>, 邹启明<sup>1</sup>, 毛协民<sup>1</sup>

(1 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072; 2 宝山钢铁公司设备所, 上海 200072)

PENG Li-ming<sup>1</sup>, WEN Hong-quan<sup>2</sup>, ZOU Qi-ming<sup>1</sup>, MAO Xie-min<sup>1</sup>

(1 Institute of Materials Science & Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072;

2 Baoshan Steel Corporation, Shanghai 200072)

[摘要] 研究了非平衡状态下 Cu-0.8wt% Cr 亚共晶合金的定向凝固过程。结果表明, 当温度梯度为  $30^\circ/\text{cm}$ , 生长速度分别为  $3\mu\text{m/s}$  和  $30\mu\text{m/s}$  时, Cu-0.8wt% Cr 合金呈 ( $\alpha$  枝晶 + 共晶) 的非平衡凝固组织; 当温度梯度为  $30^\circ/\text{cm}$  时,  $\alpha$  枝晶一次间距随生长速度的增大而增大, 这与枝晶一次间距的 Hunt 模型在低速度段的规律一致, 而与 K-P 模型的规律相反; Cr 纤维的形成主要与液态 Cr 的表面张力、Cr 原子在液相中横向扩散能力及  $\alpha$  枝晶间 Cr 相的生长环境有关, 增强 Cr 原子的扩散能力, 减小  $\alpha$  枝晶侧向分枝及其间隙尺寸有助于规则 Cr 纤维的形成。

[关键词] Cu-Cr 合金; 定向凝固; 自生复合材料

[中图分类号] TG456 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4381 (1999) 09-0007-03

**Abstract:** Directionally solidified procedure of the hypo-eutectic alloy, Cu-0.8wt% Cr, under the status of non-equilibrium solidification, was studied. Results show that when the temperature gradient is  $30^\circ/\text{cm}$  and the growth speed is  $3\mu\text{m/s}$  and  $30\mu\text{m/s}$  respectively, the microstructure of this alloy is a non-stable one of  $\alpha$ -dendrite plus ( $\alpha + \beta$ ) eutectic; furthermore, the primary distance among  $\alpha$ -dendrites increases with the rise of the growth speed of dendrites. This is in accordance with the varying rule of the primary dendritic distance within low speed period described by Hunt model, but contrary to that described by K-F model. Forming the Cr fibers depends on the surface tension of liquid Cr, the cross-wise diffusion power of Cr atoms in liquid phase, and the growth environment for Cr phase between  $\alpha$  dendrites. So improving the diffusion of Cr, decreasing the lateral branch of  $\alpha$  could help the formation of regular fibers of Cr.

**Key words:** Cu-Cr alloy; directional solidification; in-situ composite

自生复合材料 (In-situ Composite) 是在定向凝固过程中自动形成的, 无传统人工复合材料常存在的界面问题等不足, 因而在结构材料尤其是在功能材料方面有着重要的应用价值<sup>[1,2]</sup>。但是, 由于受合金系选择及应用背景不明确限制, 自生复合材料无论在科学研究还是生产应用方面都远远落后于人工复合材料<sup>[2]</sup>。以要求轴向抗拉强度和导电率的铜电线电缆的应用为背景<sup>[3]</sup>, 本文初步研究了 Cu-0.8wt% Cr 亚共晶合金的定向凝固, 考

察 Cr 相的形成条件, 以期得到具有纤维强化特征的新型高强度高导电铜合金。

## 1 实验方法

实验在自行设计的双区加热定向凝固装置上进行, 该装置如图1所示。其中, 硅碳管加热及其下端的感应加热构成了双区加热, 以增加炉膛内高温区的长度。结晶器外水冷套是为了加强冷却效果, 提高温度梯度。本文所用温度梯度为  $30^\circ/\text{cm}$ , 生长速度分别为  $3\mu\text{m/s}$

[收稿日期] 1999-01-20; [修订日期] 1999-06-20

察温度梯度、生长速度等对凝固组织的影响, 探讨纤维

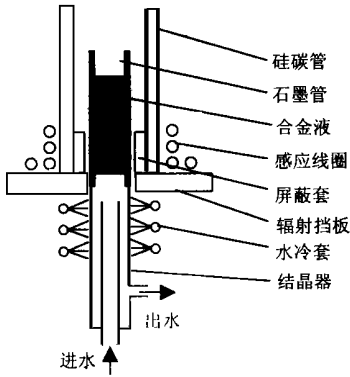


图1 双区加热定向凝固装置示意图

Fig. 1 Illustration of couple-heated DS setup

和 $30\mu\text{m/s}$ 。

实验用 Cu-Cr 母合金试棒系用纯度为99.99%的电解铜和纯度为99.95%的金属铬在20KG 真空中频感应炉内熔配并经多孔模浇注而成,试棒直径为 $\Phi_6\text{mm}$ ,长度为150mm,合金成分为0.8%Cr。

实验时,把母合金试棒装入内有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层的石墨管内并置于水冷结晶器上,升高炉膛温度至1250 (控温热电偶指示值)并保持数分钟,待合金充分熔化过热后向下抽拉结晶器,试棒随之不断冷却凝固。定向凝固后试棒经取样、打磨、抛光、腐蚀后,在 Herlach 光学显微镜下观察其微观组织。

## 2 结果与分析

### 2.1 实验结果

在温度梯度 $G_L = 30^\circ\text{C/cm}$ ,生长速度 $V$ 分别为 $3\mu\text{m/s}$ 和 $30\mu\text{m/s}$ 时,Cu-0.8%Cr 亚共晶合金的定向凝固组织分别如图2a、b所示。其中,白色为 $\alpha$ (Cu)固溶体相,黑色为 $\beta$ (Cr)固溶体相,由于Cu原子在 $\beta$ 相中固溶度很小,下文均简称 $\beta$ 固溶体相为Cr相。

### 2.2 分析讨论

#### 2.2.1 Cu-Cr 亚共晶合金非平衡凝固

在亚共晶合金的定向凝固过程中,初生相和共晶体的生长是一个相互竞争选择的过程。不同凝固条件下,初生相和共晶体生长的温度或过冷度是不同的,过冷度小的晶体优先长大,这样就形成了因生长条件不同而不同的多种非平衡凝固组织。初生 $\alpha$ 枝晶和共晶体的生长过冷度 $\Delta T$ 与凝固参数的关系可分别表示如下<sup>[2]</sup>:

$$\Delta T_{\alpha} = G_L D_L / V + K_1 V^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta T_{\text{共晶}} = K_2 V^{\frac{1}{2}}$$

其中, $D_L$ 为溶质在液相中的扩散系数, $K_1$ , $K_2$ 分别为与

合金性质有关的常数。据此,结合 Cu-Cr 合金平衡凝固相图,可定性确定 Cu-Cr 合金在富 Cu 角发生共晶反应时共生共晶区的形状,如图3所示。

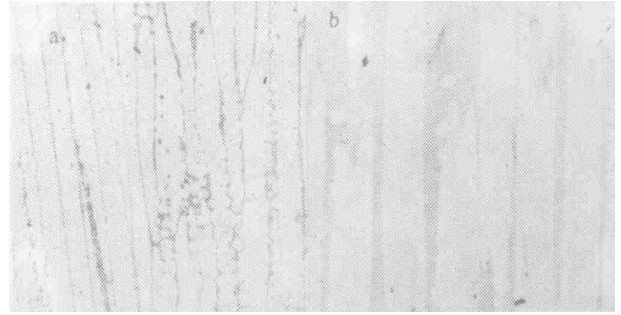


图2 Cu-0.8%Cr 亚共晶合金定向凝固微观组织

(a)  $G_L = 30^\circ\text{C/cm}$ ,  $V = 3\mu\text{m/s}$ ; (b)  $G_L = 30^\circ\text{C/cm}$ ,  $V = 30\mu\text{m/s}$

Fig. 2 Directionally solidified micro-structure

of Cu-0.8%Cr hypo-eutectic alloy

可以看出,对于Cu-0.8%Cr 亚共晶合金的定向凝固,当温度梯度一定,较大的生长速度下共晶生长所需过冷度大于 $\alpha$ 枝晶生长所需的过冷度,共晶体的生长在一定程度上受到限制,从而形成了如图2所示的( $\alpha$ 枝晶+共晶)的非平衡凝固组织。

#### 2.2.2 $\alpha$ 枝晶一次间距

枝晶一次间距对定向凝固材料性能有着重要影响,也是各国学者历来十分关心的问题之一<sup>[2]</sup>。对于枝晶一次间距 $\lambda_1$ 随凝固参数 $G_L$ 、 $V$ 的变化规律,不同学者建立了不同的数学模型,典型的有J. D. Hunt<sup>[3]</sup>建立的Hunt模型和W. Kurz, D. J. Fisher<sup>[6]</sup>建立的K-F模型:

$$\text{Hunt 模型: } \lambda_1 = 2 \sqrt{\frac{2}{T_m \Gamma D_L}} G_L^{-\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{4}} \left[ m C_0 (k_0 - 1) - \frac{k_0 G_L D_L}{V} \right]^{-\frac{1}{4}} \quad (V < 2V_{CS})$$

$$\text{K-F 模型: } \lambda_1 = \left[ \frac{6\Delta T}{G_L (1 - k_0)} \left( \frac{D_L}{V} - \frac{\Delta T_0 k_0}{G_L} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (V < V_{CS}/k_0)$$

式中, $T_0$ 为合金熔点, $\Gamma$ 为Gibbs-Thompson系数, $m$ 是液相线斜率, $k_0$ 为溶质平衡分配系数, $V_{CS}$ 为临界稳定生长速度, $\Delta T$ 为枝晶尖端与根部固相温度差,为合金平衡结晶温度间隔。Hunt模型表明,在低速生长阶段,随着 $V$ 的增大 $\lambda_1$ 起初增大,至 $V > V_{CS}$ 后 $\lambda_1$ 则减小;而K-F模型认为 $\lambda_1$ 随着 $V$ 增大而单调减小。在本文实验结果中,当 $G_L = 30^\circ\text{C/cm}$ 、 $V = 3\mu\text{m/s}$ 时, $\alpha$ 枝晶一次间距 $\lambda_1 = 0.1\text{mm}$ ,如图2a所示。当 $V$ 增大至 $30\mu\text{m/s}$ 时, $\lambda_1 = 0.2\text{mm}$ ,如图2b所示。这表明在 $G_L = 30^\circ\text{C/cm}$ 条件下, $\lambda_1$ 随

着  $V$  增大而增大, 这种结果与 Hunt 模型在低速段  $\lambda_1$  随着  $V$  的变化规律一致, 而与 K-F 模型  $\lambda_1$  随着  $V$

的变化规律相反。

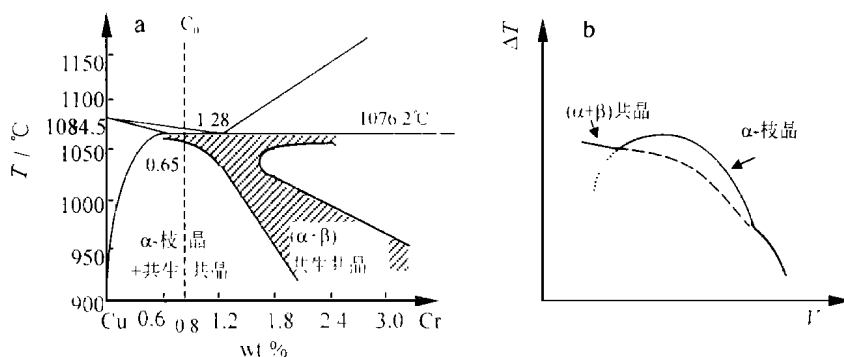


图 3 Cu-Cr 合金非平衡凝固相图 (富 Cu 角) (a) 共生共晶区; (b) 过冷度-生长速度

Fig. 3 Non-equilibrium solidification phase diagram (Cu Corner)

### 2.2.3 纤维状 Cr 相的形成条件

在 Cu-Cr 亚共晶合金的定向凝固中, 纤维状 (棒状) Cr 相的形成是一个 Cr 原子在固/液界面处从  $\alpha$  晶体生长前沿溶质富集区向  $\alpha$  晶体之间横向扩散并形核长大的过程。Cr 原子在液相中的横向扩散能力、 $\alpha$  晶体之间 Cr 相的生长环境及液态 Cr 本身的表面张力对 Cr 相的生长过程有着重要影响。扩散系数衡量扩散能力的重要标志, 它与温度有着指数型的关系。在固/液界面前沿, 由于液相温度梯度的存在使得溶质扩散系数随着距固/液界面距离的增大而增大, 因此, 提高固/液界面前沿液相中的温度梯度必将增加溶质富集区内 Cr 原子在液相中的扩散能力, 使 Cr 相的生长得以连续进行。在 Cr 相的生长过程中, 初生  $\alpha$  晶构成的生长环境同样有着重要影响,  $\alpha$  晶体形态及其间隙大小制约着 Cr 相的生长。当  $\alpha$  晶体侧向分枝较小时, Cr 相在生长方向上受到的阻碍就小, 易于长成规则定向的纤维状; 否则, 发达的  $\alpha$  晶侧向分枝相互连结、包裹, 使 Cr 纤维难以生长。与此同时, 当  $\alpha$  晶体之间的间隙较大时, Cr 相具有足够的空间在多处形核生长, 这时于液态表面张力较大的 Cr 相则更容易形成球形组织。 $\alpha$  晶体之间的间隙大小与其一次间距有着直接关系, 一次间距愈小,  $\alpha$  晶体之间的间隙也应该愈小。 $\alpha$  晶侧向分枝及其间隙尺寸对 Cr 相生长形态的影响可从图 2a 中看出, 球形 Cr 相可从图 2b 看出。

以上分析表明, 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  $\alpha$  晶体的侧向分枝, 这些均有利于 Cr 纤维的形成。对于生长速度  $V$ , 按枝晶一次间距  $\lambda_1$  的 Hunt 模型<sup>[5]</sup>, 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  $\lambda_1$  减小,  $\alpha$  晶体之间的间隙也随之减小。当然, 增大生长速度时对温度梯度要求更高, 以保证  $\alpha$  晶体侧向分枝较小, 促进 Cr 纤维的形成。

## 3 结论

(1) 当温度梯度为  $30 \mu\text{m}/\text{cm}$ 、生长速度分别为  $3 \mu\text{m}/\text{s}$  和  $30 \mu\text{m}/\text{s}$  时, Cu-0.8% Cr 合金呈 ( $\alpha$  枝晶 + 共晶) 的非平衡凝固组织。

(2) 温度梯度为  $30 \mu\text{m}/\text{cm}$  时,  $\alpha$  枝晶一次间距  $\lambda_1$  随生长速度  $V$  的增大而增大, 这种结果与 Hunt 模型在低速段  $\lambda_1$  随  $V$  的变化规律一致, 而与 K-F 模型  $\lambda_1$  随  $V$  变化规律相反。

(3) 纤维状 Cr 相的形成与 Cr 原子在液相中的横向扩散能力、 $\alpha$  晶体之间 Cr 相生长环境及液态 Cr 本身的表面张力有关, 增加 Cr 原子在液相中的横向扩散能力、减小  $\alpha$  晶侧向分枝及其间隙尺寸有助于 Cr 纤维的形成。

## 参考文献

- [1] K. G. Freider. 金属基复合材料. 温仲元等译. 北京: 国防工业出版社, 1982: 101 ~ 1532.
- [2] 胡汉起. 金属凝固原理. 北京: 北京工业出版社, 1991: 168 ~ 174, 108 ~ 109, 93 ~ 96.
- [3] 温宏权等. 功能材料, 1995. 26 (6): 553 ~ 556.
- [4] 虞觉奇等. 二元合金状态图集. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 317 ~ 318.
- [5] J. D. Hunt. Solidification and Casting of Metals. The Metals Society, Book 192, London, 1979: 3.
- [6] W. Kurz and D. J. Fisher. Acta Metall., 1981, 29: 11.

[作者简介] 彭立明 (1971-), 男, 博士生。主要从事定向凝固连铸技术研究。联系地址: 上海大学 19 分箱 (200072)