

连续柱状晶组织 CuAlNi 合金管材的短流程制备

刘雪峰, 李卫河, 谢建新

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用真空熔炼、氩气保护下拉式连续定向凝固方法制备 Cu-14.3%Al-4%Ni(质量分数)合金管材, 研究工艺参数对凝固成形过程的影响, 分析连续定向凝固管材的组织性能。结果表明: 当熔体温度为 1 280 ℃、下拉速度为 38 mm/min、冷却水流量为 900 L/h 时, 可以连续稳定地形成 Cu-14.3%Al-4%Ni 合金管材, 其直径为 10 mm, 壁厚为 1.8 mm, 且表面较光滑、具有连续柱状晶组织, 抗拉强度达到 540 MPa, 伸长率达到 13.7%, 具有优良的力学性能。

关键词: CuAlNi 合金; 连续定向凝固; 短流程制备; 柱状晶; 管材

中图分类号: TG 249.7; TG 146.1 **文献标识码:** A

Compact processing of containing CuAlNi alloy pipes with continuous columnar crystals

LIU Xue-feng, LI Wei-he, XIE Jian-xin

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Cu-14.3%Al-4%Ni (mass fraction) alloy pipes were prepared by vacuum melting and argon-shield vertical continuous unidirectional solidification process. The effects of process parameters on the solidification forming were investigated and the microstructure and properties of the pipes were analyzed. The results show that Cu-14.3%Al-4%Ni alloy pipes with 10 mm in diameter and 1.8 mm in thickness, smooth surface and continuous columnar crystal structure can be continuously and stably fabricated under melting temperature 1 280 ℃, drawing speed 38 mm/min and cooling water flow rate 900 L/h. Cu-14.3%Al-4%Ni alloy pipes with tensile strength of 540 MPa and elongation of 13.7% show excellent mechanical properties.

Key words: CuAlNi alloy; continuous unidirectional solidification; compact processing; columnar crystals; pipe

高铝含量的CuAlNi合金因同时兼有优异的形状记忆效应、超弹性行为、良好的力学性能以及低廉的价格等而受到普遍重视^[1-2], 并得到广泛应用。但是, 目前高铝含量的CuAlNi合金存在塑性很低, 加工很困难的问题^[3], 一定程度上限制了其进一步推广应用。

连续定向凝固技术是定向凝固技术和连铸技术相结合而发展起来的一种近终形、短流程的材料制备技术, 可以制备具有连续柱状晶或单晶、表面光亮的铸坯^[4-9]。采用连续定向凝固技术制备纯铜、Al-1%Si等

材料, 可显著提高其加工变形能力, 如在室温下不需任何中间退火处理和表面处理、直径 $d=17.28$ mm的纯铜线坯可以直接制备得到直径 $19.7 \mu\text{m}$ 的纯铜精密线材^[10]; 采用该法制备低塑性材料, 如高铝含量的铝青铜, 可显著提高材料的塑性^[11]。黎沃光等^[12-14]采用水平连续定向凝固技术制备了高铝含量CuAlNi合金线材, 而关于连续柱状晶组织高铝含量CuAlNi合金管材的制备, 目前尚未见到相关的研究报道。

本文作者以 Cu-14.3%Al-4%Ni(质量分数, 下同)

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2006CB605200); 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA03Z506); 国家自然科学基金资助项目(50674008); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-06-0083)

收稿日期: 2007-03-08; 修订日期: 2008-04-12

通讯作者: 刘雪峰, 教授, 博士; 电话: 010-62333627; E-mail: xuefeng.liu@263.net

合金为对象,采用真空熔炼、氩气保护下拉式连续定向凝固技术制备具有连续柱状晶组织的 $d 10 \text{ mm} \times 1.8 \text{ mm}$ 管材,研究合金管材的连续定向凝固制备工艺,对其组织性能进行表征评价,为制备和开发高性能的高铝含量 CuAlNi 合金管材奠定基础。

1 实验

1.1 实验原理

连续定向凝固技术与传统连铸技术的根本区别在于其铸型是加热的,而不是冷却的。通过在铸型出口附近的强制冷却,在凝固金属和未凝固熔体中建立起沿拉坯方向的高温度梯度,从而形成定向凝固条件。该技术的核心是避免凝固界面附近的侧向散热,维持很强的轴向热流,保证晶体的单向生长。在连续定向凝固过程中,铸型温度高于金属熔体的凝固温度,使得铸锭中心先于表层凝固,固液界面向液相中凸出。该凝固条件具有以下主要特点:1) 铸型内金属液的热流主要沿拉坯方向单向传输,满足定向凝固的条件,可以得到完全单方向凝固的柱状晶或单晶组织;2) 固相与液相间始终有液相隔离,摩擦力小,利于直接连铸成形任意复杂形状截面的型材,获得高表面质量;3) 凸向液相的固液界面,铸锭中心先于表面凝固,不存在铸锭中心补缩困难等问题,有利于获得含气孔等缺陷少、组织致密的铸锭;4) 由于消除了横向晶界,铸坯具有优异的延展加工性,有利于后续的冷加工成形。

1.2 实验设备

自制的真空熔炼、氩气保护下拉式连续定向凝固设备如图1所示。

该设备主要由感应熔炼系统、保温系统、真空及氩气保护系统、冷却系统和下拉牵引系统组成,其主要特点如下:1) 熔炼过程中真空度可达 10^{-3} Pa数量级,并在熔炼后下拉引锭时充入氩气进行保护。因此,采用该设备进行熔炼和拉铸,可以有效地避免金属熔化和凝固过程中的吸气和氧化,减少铸坯的缺陷;2) 采用感应加热,熔化效率高;同时,感应磁场对金属熔体有一定的搅拌作用,有利于降低凝固的偏析程度,得到成分均匀的铸锭。

1.3 实验原料

实验采用 Cu(纯度 99.9%)、Al(纯度 99.9%)和电解 Ni(纯度 99.99%)作为原料,用天平(精确到 0.1 g)按 15%Al-4%Ni 的比例称量,每次实验用料约 1.5 kg。

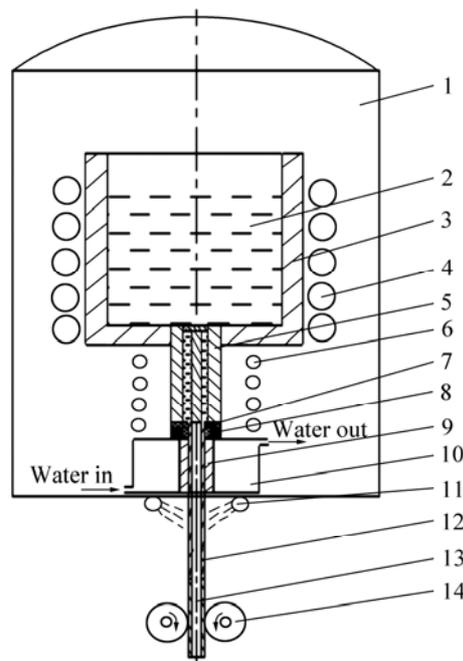


图1 真空熔炼、氩气保护下拉式连续定向凝固设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment for vacuum and argon-shield vertical continuous unidirectional solidification: 1 Vacuum furnace; 2 Molten metal; 3 Crucible; 4 Heater; 5 Runner; 6 Heater; 7 Mould; 8 Thermal baffle; 9 Cooling tube; 10 Cooling water block; 11 Secondary cooler; 12 Cast pipe; 13 Dummy pipe; 14 Haulage gear

1.4 实验过程

将准备好的原料装入坩埚,对炉体抽真空,加热熔化后充入氩气,使真空炉罩内压力与外界大气压相平衡。保温 20 min 后,开动牵引机构,制备合金管材。通过结晶器出口附近冷却器对引锭管的强制冷却,使合金液的热量沿引锭方向导出,在结晶器出口附近凝固;已凝固的管材由引锭管从结晶器中不断拉出,连续制备具有定向凝固组织的合金管材。

对连续定向凝固 Cu-14.3%Al-4%Ni 合金管材横截面和纵截面的金相组织进行观察,侵蚀剂组成为: CuCl_2 8g、25%氨水溶液 100 mL。

对管材按照 GB/T228-2002 进行拉伸实验,并采用日本理学 D/max-RB12 kW 旋转阳极 X 射线衍射仪 (Cu K_α) 对块体材料的横截面进行物相组成分析。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对合金管材表面质量的影响

连续定向凝固过程的稳定性受工艺参数的影响,这

些参数主要包括固液界面前沿熔体温度、下拉速度、冷却距离、冷却水温度和冷却水量。为了减少可变参数的个数,提高实验的准确性和可重复性,实验设备中保持冷却距离、冷却水温度、冷却水量不变,重点进行固液界面前沿熔体温度和下拉速度的匹配实验,研究凝固过程的稳定性。

实验条件范围和实验结果如表1所列,不同条件下制备的管材样品如图2所示。

表1 连续定向凝固实验参量及其实验结果

Table 1 Process parameters and results of continuous unidirectional solidification

Temperature/ ($^{\circ}\text{C}$)	Drawing speed/ ($\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)	Result
1 210	5	Failure
1 230	5	Easy failure and not steady
1 230	9	Easy failure and transversal cracks
1 250	9	Less transversal cracks and more and more smooth surface
1 250	25	Less transversal cracks and more and more smooth surface
1 250	25	Less transversal cracks and more and more smooth surface
1 280	9	Less transversal cracks, smooth surface and steady
1 280	25	Smooth surface and steady
1 280	38	Smooth surface and steady

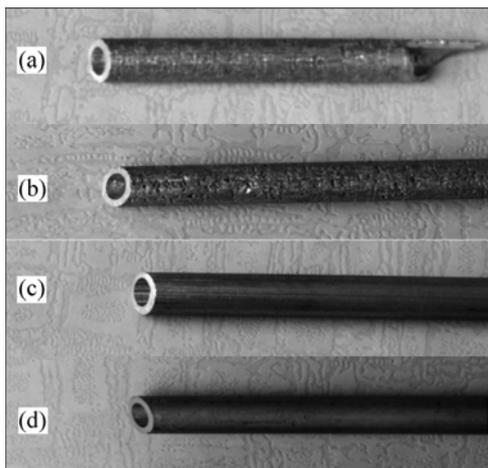


图2 不同条件下制备的 Cu-14.3%Al-4%Ni 合金管材照片
Fig.2 Photos of surface appearance of Cu-14.3%Al-4%Ni alloy pipes prepared under different conditions: (a) 1 210 $^{\circ}\text{C}$, 5 mm/min, failure; (b) 1 230 $^{\circ}\text{C}$, 9 mm/min, with tensile failure and transversal cracks; (c) 1 280 $^{\circ}\text{C}$, 9 mm/min, with less transversal cracks and steady; (d) 1 280 $^{\circ}\text{C}$, 38 mm/min, smooth

可以看出,实验过程中,熔体温度对稳定拉坯和管材的表面质量有很大影响,而下拉速度的影响并不明显。在不产生拉漏的前提下,随着熔体温度的提高,管材的表面质量逐渐改善。这是因为随着熔体温度的提高,固液界面的位置向结晶器出口方向移动,减少了下拉过程中管材与结晶内壁的摩擦。此外,熔体温度的提高,固液界面前沿的温度梯度也随之增加,有利于缩短凝固两相区的长度,减少了横向热裂纹的形成倾向。下拉速度的提高,也有利于固液界面向结晶器出口方向移动,但在本实验条件下(下拉速度为 5~38 mm/min),下拉速度对管材表面的质量影响不明显。

在熔体温度 1 280 $^{\circ}\text{C}$ 、下拉速度 38 mm/min、冷却水量 900 L/h、冷却水温度 31 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,制备了具有良好表面质量的 Cu-14.3%Al-4%Ni 合金管材(d 10 mm \times 1.8 mm),其形貌如图3所示。



图3 连续定向凝固 Cu-14.3%Al-4%Ni 合金管材照片
Fig.3 Photo of Cu-14.3%Al-4%Ni alloy pipes fabricated by continuous unidirectional solidification process

2.2 合金管材的微观组织结构

在熔体温度 1 280 $^{\circ}\text{C}$ 、下拉速度 38 mm/min、冷却水量 900 L/h、冷却水温度 31 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,连续定向凝固制备的 Cu-14.3%Al-4%Ni 合金管材的金相组织如图4所示。由图可知,管材的横截面上只有几个晶粒贯穿整个截面,晶粒与晶粒之间晶界明显且较平直,纵截面在整个断面上全部为近似平行于冷却方向的连续柱状晶组织。

由CuAlNi三元相图可知,形状记忆效应主要发生在 β 相区,其稳定的温度范围在 560 $^{\circ}\text{C}$ 以上,在 565 $^{\circ}\text{C}$ 平衡状态下, β 相发生共析反应即 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$,当冷却速度大于 5~6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 即可抑制共析相变。图5所示为拉速为 38 mm/min的CuAlNi合金X射线衍射谱。在下拉速度为 38 mm/min的条件下,管材经过一次冷却后直接进行水冷(二次冷却),固液界面前沿温度为 1 280 $^{\circ}\text{C}$,冷却至 100 $^{\circ}\text{C}$ 只需要 4.5 min,其冷却速度远大于 5~6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。从图5中也可以看出,合金主要

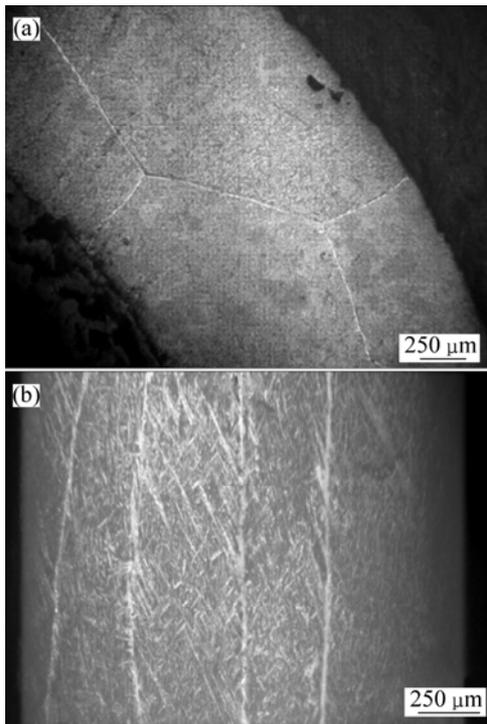


图 4 连续定向凝固 Cu-14.3%Al-4%Ni 管材的组织
Fig.4 Microstructures of Cu-14.3%Al-4%Ni alloy pipes fabricated by continuous unidirectional solidification: (a) Cross sectional microstructure; (b) Longitudinal section microstructure

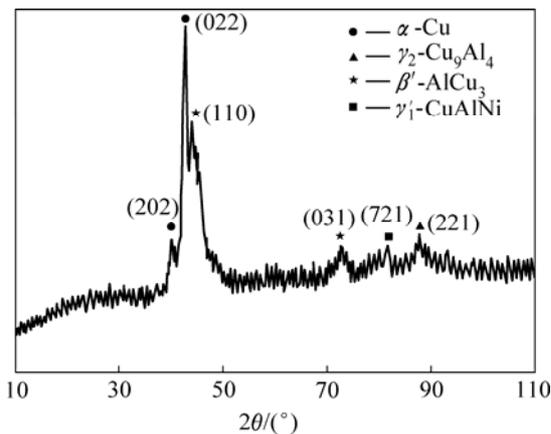


图 5 拉速为 38 mm/min 时制得的合金管材的 XRD 谱
Fig.5 XRD pattern of Cu-14.3%Al-4%Ni alloy pipes drawn by 38 mm/min

由 α 相和 β' 相组成,说明此连续定向凝固具有较快的凝固速度,高温无序 β 相大部分转变为 β' 相,而其中的 γ_2 相的存在表明, $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ 共析反应并没有完全被抑制。同时,从图 6 所示的拉速为 5 mm/min 时制备的 CuAlNi 合金的 XRD 谱可以看出,拉速慢时, γ_2 相

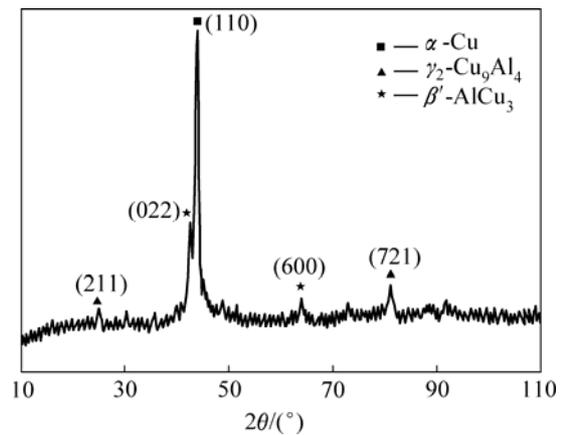


图 6 拉速为 5 mm/min 合金管材的 XRD 谱
Fig.6 XRD pattern of Cu-14.3%Al-4%Ni alloy pipes drawn by 5 mm/min

所占的比例较大,而 γ_2 相是一种脆性相,拉铸速度越慢,铸件的冷却速度也越慢,析出的 γ_2 相就越多,铸件也越脆。使用 5 mm/min 拉速所得连续定向凝固 CuAlNi 合金管材很脆,伸长率仅为 0.2%,达到一弯即断的状态。这说明下拉速度对管材的相组成和力学性能有很大影响。

2.3 合金管材的力学性能

对下拉速度为 38 mm/min 条件下制备的 Cu-14.3%Al-4%Ni 合金管材在拉伸试验机上进行力学性能测试。如表 2 所示,连续定向凝固 Cu-14.3%Al-4%Ni 合金管材的伸长率达到 13.7%,是普通铸造 Cu-13.57% Al-4.26% Ni 合金的 4~6 倍,表明合金管材具有良好的冷加工性能。一方面由于连续定向凝固管材的柱状晶组织具有明显的方向性,无横向晶界,大大减少变形过程中的位错堆积,可以降低加工硬化,提高塑性成形能力;另一方面,连续定向凝固采用加

表 2 连续定向凝固制备的 Cu-14.3%Al-4%Ni 合金管材与普通铸造的 Cu-13.57% Al-4.26% Ni 合金力学性能的比较

Table 2 Comparison of mechanical properties between Cu-14.3%Al-4%Ni alloy pipes fabricated by this work and Cu-13.57% Al-4.26% alloy pipes fabricated by swage

Alloy	w(Al)/%	σ_b /MPa	δ /%	Materials state
Cu-13.57%Al-4.26%Ni	13.57	150	2~3	Founded by swage
Cu-14.3%Al-4%Ni	14.3	540	13.7	Founded by this work

热铸型, 固液界面始终凸向液相, 有利于气体、夹杂的排出, 中心先于表面凝固, 不存在液体补缩困难, 可以得到夹杂缺陷少、组织致密的管材, 也有利于获得良好的塑性成形性能^[10]。

图7所示为合金管材的工程应力-应变曲线。由图可知, 拉伸曲线与CuAlNi单晶的应力-应变曲线^[15]很相似, 表明柱晶组织的拉伸性能与单晶相似。对拉伸前的试样和拉伸后的试样(断口附近)取样进行TEM透射电镜观察并取得衍射花样。拉伸前试样的衍射花样如图8(a)所示, 在两个强衍射斑的中间位置出现弱

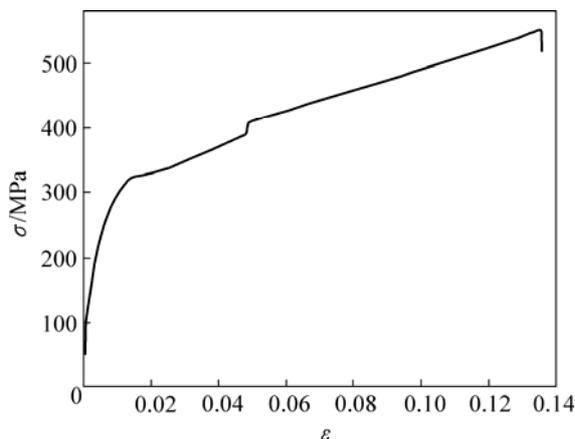


图7 Cu-14.3%Al-4%Ni合金管材的拉伸应力-应变曲线
Fig.7 Tensile stress-strain curve of Cu-14.3%Al-4%Ni alloy pipes

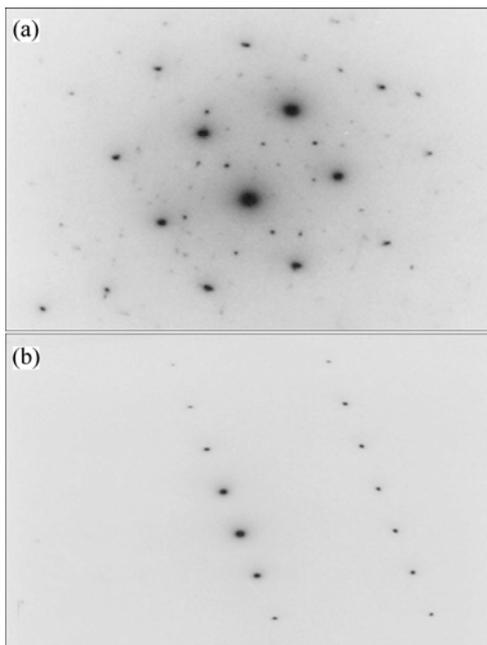


图8 拉伸前后试样马氏体组织的电子衍射花样
Fig.8 Electron diffraction patterns of martensite of Cu-14.3%Al-4%Ni alloy pipes: (a) Untensiled; (b) Tensiled

斑, 由于管材样品是在拉速为38 mm/min的条件下制备的, 冷却速度比较快(近似于淬火), 因此, 金属基体中的 γ_1' 相来不及转变成 $\alpha+\gamma_2$ 相而最终保留下来。而当冷却速度较小时, 例如在拉速为5 mm/min时, γ_1' 相转变为 $\alpha+\gamma_2$ 相。

由图7可知, 当拉伸应力达到300 MPa左右时, 发生 $\gamma_1' \rightarrow \beta_1''$ (18R₂结构马氏体)应力诱发相变, 转变成一种马氏体变体, 形成第一个台阶; 当应力达到400 MPa左右时, 发生 $\beta_1'' \rightarrow \alpha_1'$ 应力诱发相变, 转变成另一种马氏体变体^[16], 形成第二个台阶。

3 结论

1) 采用真空熔炼、氩气保护下拉式连续定向凝固方法, 在熔体温度为1280℃, 拉坯速度为38 mm/min, 冷却水流量为900 L/h, 真空度为0.2~1 Pa的条件下, 成功制备外径10 mm、壁厚1.8 mm、表面较光滑, 具有连续柱状晶组织的Cu-14.3%Al-4%Ni合金管材。

2) 熔体温度对Cu-14.3%Al-4%Ni管材表面质量影响很大, 提高熔体温度可以改善管材的表面质量; 下拉速度对Cu-14.3%Al-4%Ni管材表面质量的影响较小, 但对合金的相组成和力学性能有显著影响, 下拉速度较慢, 容易生成脆性相, 使合金的伸长率急剧下降。

3) 连续定向凝固Cu-14.3%Al-4%Ni合金管材的抗拉强度达到540 MPa, 室温伸长率达到13.7%, 具有优良的力学性能。

REFERENCES

- [1] BEKKER A, BRINSON L C. Phase diagram based description of the hysteresis behavior of shape memory alloys[J]. Acta Materialia, 1998, 46(10): 3649-3665.
- [2] MOTOYASU G, KANEKO M, SODE H, MCLEAN A. Continuously cast Cu-Al-Ni shape memory wires with a unidirectional morphology[J]. Metall Mater Trans A, 2001, 32: 585-593.
- [3] 黎沃光, 陈先朝, 余业球, 王德芳. 热型连铸法制取CuAlNi形状记忆合金丝[J]. 功能材料, 2000, 31(6): 605-607.
LI Wo-guang, CHEN Xian-chao, YU Ye-qiu, WANG De-fang. CuAlNi shape memory alloy wires cast with heated mold continuous casting process[J]. Functional Materials, 2000, 31(6): 605-607.
- [4] SODE H, JEN C K, MOTOYASU G, OKUMURA S, OHNO A. Fabrication and characterization of aluminium clad

- aluminium-copper alloy cored rod[J]. Mater Sci Technol, 1995, 11(11): 1174-1179.
- [5] MOTOYASU G, SODA H, MCLEAN A. Continuous casting of tin strip using a heated mould[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2004, 33: 47-52.
- [6] MOTOYASU G, INADA R, OHNO A. Directionally solidified structures and crystal orientations of aluminum strips cast continuously with an open type, heated horizontal mold[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1999, 49(11): 542-547.
- [7] SUSUMU O, HIROKI K, SATOSHI H. Crystal orientation and yield strength of pure magnesium continuously cast with a heated mold[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1995, 59(6): 607-611.
- [8] SODA H, MCLEAN A, WANG Z. Pilot-scale casting of single-crystal copper wires by the Ohno continuous casting process[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30: 5438-5448.
- [9] 丁雨田, 许广济, 郭法文, 寇生中, 兰晔峰, 丁宗富, 刘广林, 封存利, 杨新山. 热型连铸单晶铜的性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1071-1076.
- DING Yu-tian, XU Guang-ji, GUO Fa-wen, KOU Sheng-zhong, LAN Ye-feng, DING Zong-fu, LIU Guang-lin, FENG Cun-li, YANG Xin-shan. Properties of single crystal copper produced by heated mould continuous casting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1071-1076.
- [10] ZHANG Hong, XIE Jian-xin, WANG Zi-dong. Fabrication of pure copper rods containing continuous columnar crystals by continuous unidirectional solidification technology[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2004, 11(3): 240-244.
- [11] 季灯平, 刘雪峰, 谢建新, 余均武, 李卫河, 荣鸣雷. Cu-12%Al 铝青铜线材的连续定向凝固制备[J]. 金属学报, 2006, 42(12): 337-341.
- JI Deng-ping, LIU Xue-feng, XIE Jian-xin, YU Jun-wu, LI Wei-he, RONG Ming-lei. Preparation of Cu-12%Al albronzes wires by continuous unidirectional solidification[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(12): 337-341.
- [12] 余业球, 黎沃光, 蔡莲淑, 陈先朝, 贺春华, 刘可如. 热型连铸工艺的开发应用[J]. 铸造技术, 2006, 27(12): 1357-1359.
- YU Ye-qiu, LI Wo-guang, CAI Lian-shu, CHEN Xian-chao, HE Chun-hua, LIU Ke-ru. Development and application of Ohno continuous casting process[J]. Foundry Technology, 2006, 27(12): 1357-1359.
- [13] 蔡莲淑, 余业球, 尹占华, 王德芳, 黎沃光. 柱状晶 Cu-Al-Ni 形状记忆合金的性能[J]. 金属热处理, 2006, 31(11): 53-56.
- CAI Lian-shu, YU Ye-qiu, YIN Zhan-hua, WANG De-fang, LI Wo-guang. Properties of Cu-Al-Ni shape memory alloy with columnar grain structure[J]. Heat Treatment of Metals, 2006, 31(11): 53-56.
- [14] 蔡莲淑, 余业球, 罗继辉, 黎沃光. 连铸速度对 CuAlNi 记忆合金晶粒长大及弯曲疲劳的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(2): 77-79.
- CAI Lian-shu, YU Ye-qiu, LUO Ji-hui, LI Wo-guang. Effects of drawing velocity on grain growth and bending fatigue of CuAlNi shape memory alloy with column crystal in heat mould continuous casting[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2006, 26(2): 77-79.
- [15] OTSUKA K, WAYMAN C M. Shape memory materials[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [16] 尹占华, 黎沃光, 余业球. 热型连铸 CuAlNi 形状记忆合金丝的性能研究[J]. 材料工程, 2004, 5: 26-29.
- YIN Zhan-hua, LI Wo-guang, YU Ye-qiu. Mechanical and memory performance of CuAlNi shape memory alloy wires cast by Ohno continuous casting process[J]. Material Engineering, 2004, 5: 26-29.

(编辑 龙怀中)