

[文章编号] 1004- 0609(2001) S1- 0075- 04

Li 对纯 Cu 凝固特性的影响^①

朱达川¹, 陈家钊¹, 周秀丽¹, 李 宁¹, 涂铭旌¹, 张自明², 胡兆敏²

(1. 四川大学 金属材料系, 成都 610065; 2. 国营建中化工总公司, 宜宾 644000)

[摘 要] 用真空保护气氛熔炼不同锂加入量的铜锂合金, 得到系列表面光滑、内部致密的铜锭, 并研究了锂对工业纯铜凝固特性的影响。结果表明: 锂能消除合金凝固态的柱状晶区并使之转变为等轴晶区; 微量锂增大了工业纯铜的晶粒尺寸, 且随锂含量的增加, 其晶粒尺寸亦随之增大; 当锂含量增至一定值后, 其晶粒尺寸则随锂含量的继续增加而减小。

[关键词] 锂; 纯铜; 凝固特性

[中图分类号] TG 243

[文献标识码] A

铜锂系列合金作为高强高导电材料具有广阔的应用前景^[1], 而且国外还把高锂含量的铜锂合金用于核聚变反应器屏蔽材料^[2,3]。合金晶粒尺寸增大有利于该合金在冷变形后导电性的改善^[4]。铜合金的变质剂多用 Fe, Ti, Zn, B, V, W, Al 等元素, 而关于纯 Cu 的变质处理仅有少量定性报道^[5~7]。因此本文作者在前期工艺研究基础上, 进一步探讨锂对工业纯铜凝固特性的影响, 探寻锂对工业纯铜铸造晶粒作用规律、对工业纯铜铸造组织的影响及其机制, 以期对铜锂合金在高强高导电材料和核聚变反应堆屏蔽材料的应用方面具有一定指导作用。

1 实验

选用三号工业纯铜, 用 ZG25A 型真空感应电炉在氩气保护下熔炼制得不同锂加入量的铜锂合金铸锭, 尺寸为 $d72\text{ mm} \times 120\text{ mm}$, 浇铸温度为 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 砂模铸型, 空气冷却, 用美国 J-A 公司出品的等离子光谱仪 ICAP9000(N+M) 测定铸锭顶部和底部的锂残留量(仪器测试下限 $0.01\sim 0.1\text{ }\mu\text{g/mL}$, 测试误差不大于 2%), 各铸锭编号、锂加入量及其残留量如表 1 所示。

用日产 X650 型扫描电镜观测金相组织, 用德产数字图像仪测定各试样的晶粒大小, 数字图像分析系统为: 德产 Wild MPS 46 Automatic Camera (摄像仪)、Deits Diaplam (金相) 显微镜 Vicom 图像分析仪。

表 1 工业纯铜中锂的加入量及残留量

Table 1 Added lithium and residual content in pure copper

No. of samples	08	09	10	11	12
Added Li content/ %	0	0.020	0.040	0.060	0.080
Li content of top/ %	0	0.002	0.010	0.028	0.057
Li content of bottom/ %	0	0.002	0.010	0.030	0.059
No. of samples	13	14	16	17	
Added Li content/ %	0.500	1.000	1.500	2.000	
Li content of top/ %	0.360	0.900	1.090	1.230	
Li content of bottom/ %	0.340	0.850	1.130	1.360	

2 实验结果

从试样枝晶区金相组织可看出: 未加锂的 08[#] 试样存在明显的枝晶组织, 而加入锂后的其余各号试样组织均未出现枝晶, 其典型的组织形貌如图 1 所示。

用图像分析仪分析其晶粒尺寸, 仪器自动根据晶界划分晶粒大小, 计算每个形状不归一的晶粒区域面积, 再换算成等面积的圆形晶粒的直径作为该晶粒的晶粒尺寸, 经规范处理后其结果如表 2 所示。

由表可见: 加入微量锂时, 其晶粒尺寸均比未加锂的 08[#] 样大, 随锂含量增加, 晶粒尺寸逐渐增大, 锂加入量增加到 0.06% 时, 晶粒尺寸达到极大值 1.904837 mm , 约为未加锂的 1.7 倍。此后随着

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59571012)

[收稿日期] 2000- 04- 27; [修订日期] 2000- 09- 11

[作者简介] 朱达川(1972-), 男, 博士研究生。

锂加入量的继续增大其晶粒尺寸反而减小,当锂加入量为 2% 时,其晶粒尺寸仅为 0.550 mm,比未加锂的减小一倍多。由此可知,纯铜中锂的加入量和残留量的变化可引起纯铜晶粒尺寸的改变。

将试样置于图像分析仪上作出晶粒大小的模拟图,如图 2 所示。由图可见,其晶粒大小与表 2 所示结果相同。16[#] 样晶粒中呈现出白点,是由于铸锭空冷过程中处于非平衡凝固状态,大部分锂未固溶于铜晶格中,加之锂的熔点与铜的熔点温差太大,因而这部分锂弥散分布在晶粒内和晶界上。当

铸锭经空冷至室温时在制样过程中由于锂易腐蚀而留下腐蚀坑,再经照相后呈现白色。

3 分析与讨论

从 Cu-Li 合金相图^[8]可知,合金的平衡分配系数 k 小于 1,所以合金在凝固时将排出溶质元素于液相中。在非平衡凝固时扩散受到限制,则凝固界面前沿液相中溶质将形成富锂区域。由于锂是一种表面活性物质,易于吸附在固液界面,产生偏析,

表 2 锂加入量与晶粒尺寸的关系

Table 2 Corresponding of lithium to grain size

No. of samples	08	09	10	11	12	13	14	16	17
Adding Li content/ %	0	0.020	0.040	0.060	0.080	0.500	1.000	1.500	2.000
Grain size/ mm	1.14	1.43	1.78	1.91	1.12	0.94	0.71	0.60	0.55

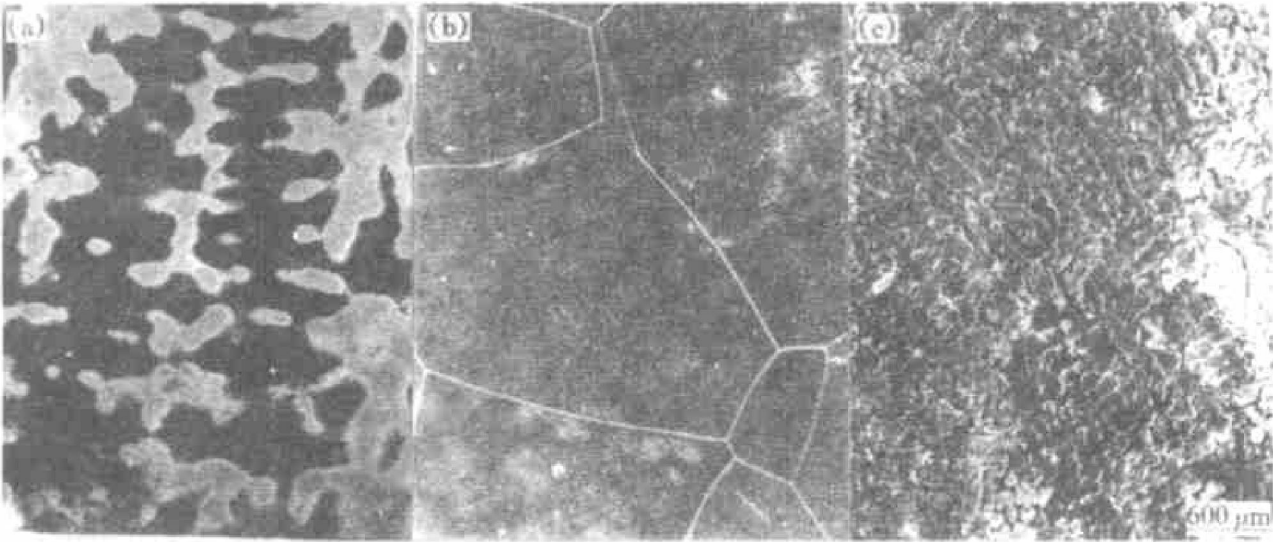


图 1 试样枝晶区金相组织

Fig. 1 Metallographical structure of dendrite crystal area

(a) —Sample 08[#]; (a) —Sample 10[#]; (a) —Sample 16[#]

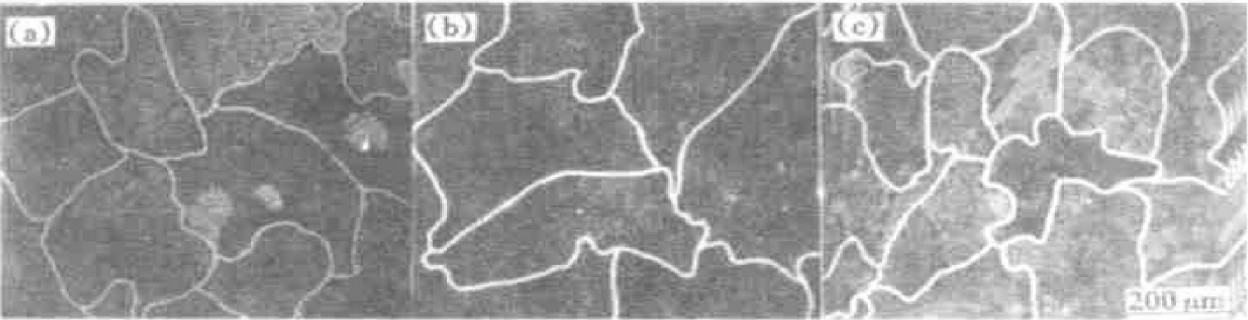


图 2 铜合金铸锭晶粒大小的模拟图

Fig. 2 Simulated figure of samples grains with different lithium contents

in equiaxed structure region of Cu-Li alloys

(a) —Sample 08[#]; (b) —Sample 10[#]; (c) —Sample 16[#]

而凝固温度随着溶质浓度增加而降低, 所以靠近凝固界面的熔液的凝固温度降低, 成分过冷较大, 易于内生生长及等轴晶的形成, 同时, 锂会选择性地吸附在晶核面上, 降低晶格界面的长大速度, 有利于等轴晶的形成^[9]。其次, 铜的导热系数为 $3.869 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$, 而锂的导热系数仅为 $0.727 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$, 两者的差异很大, 因此锂加入到铜中后, 可能对铜的导热性影响很大。尤其是随着凝固界面的推进, 由于锂的偏析, 生成熔液的凝固温度降低, 当晶粒某部分长得快而突出时, 由于突出根部溶质的扩散特别困难, 引起突出根部很快就熔断而成为游离晶; 或者突出部分的生长受到抑制而滞后, 而原来生长较迟的部分就会变得生长较快, 甚至会赶上生长较早的部分, 从而使得晶粒表面始终保持稳定又均匀的形态而向周边熔液生长, 不易长成择优生长的枝晶^[10, 11]。铜锂合金在凝固过程中, 结晶潜热主要是通过固相而散出, 造成合金凝固界面前沿存在较小的温度梯度, 不易形成枝晶。另外, 锂降低铜液的粘度和表面张力, 在一定程度上改变了铜液中的温度分布, 有利上述增殖的游离晶充分分散, 当这些游离晶以等轴晶形态成长时, 便消除了枝晶形成的可能性。

未加锂的工业纯铜由于原料本身含有杂质, 铜液中存在氧化物、硫化物等夹杂, 这将增加铜结晶的非均质形核率。同时, 当铜液凝固时, 其液固界面前沿正结晶的液相会排出杂质、造成偏聚, 杂质富集达到共晶成分时, 就会在界面处形成共晶区, 给晶粒长大带来阻力。这些共晶区连成网状, 就会将各个长大中的晶粒分隔开来, 阻碍晶粒继续长大。

工业纯铜中加入微量锂后, 锂对其铸造晶粒的粗化效应是由于锂在铜液中具有极其显著的净化作用^[12], 大幅度降低了铜中氧、硫含量, 所加入的微量锂几乎都消耗在脱氧脱硫和除气(包括锂的挥发), 仅有微量锂残留在铜液中。由于铜和锂不能形成第二相产物^[9], 故铜液中成为非均质形核核心的第二相质点数量大为降低。虽然锂在铜液中由于脱氧脱硫而形成大量的氧化锂、硫化锂等杂质颗粒, 但其密度远小于铜液, 浇铸时易于浮到铜液表面, 因此残存于铜液中的氧化锂等杂质就极少, 对非均质形核率的贡献甚微。铜液中残余极微量的锂, 在液固界面附近能产生吸附, 而远离界面的铜液中锂的成分起伏又小, 对形核率的贡献极小, 所以铜液中形成的少量晶核可以不断长大, 最终使铸态晶粒粗大。

当锂的加入量增大时, 除净化铜液中杂质及挥发等方面的损耗外, 大部分的锂仍残存在铜液中, 当铜锂合金液处于非平衡凝固时, 从固相到液相其温度呈正温度梯度分布, 合金凝固时锂的偏析易使晶粒的缩颈处熔断而形成新的非均质晶核, 大大增强了合金液非均质形核的能力。其次合金液中一部分锂与工业纯铜中微量杂质(Fe, Si 等)反应生成一定数量处于动态平衡^[13]的锂化物(Li_4Si , Li_3P 等), 这些质点将成为凝固过程中大量的结晶核。再次, 由于铜液中存在大量的锂, 在远离凝固界面的铜锂合金液中, 锂的成分起伏增大, 对形核率的贡献起着正面效应。根据结晶动力学方程^[14]:

$$Z = k(N/G)^{3/4}$$

晶粒组织的大小与形核率和生长速度有关, 随过冷度增大, 合金液在非平衡凝固时获得的形核率增大幅度远大于生长速度, 最终导致细晶组织。

4 结论

1) 锂加入铜液后, 改变了合金的温度分布, 增大了成分过冷, 减缓了合金凝固界面的温度梯度, 从而不利于枝晶的形成, 合金凝固时形成等轴晶。

2) 工业纯铜液中加入微量锂后, 由于锂具有优异的脱氧除气作用, 大大减少了非均质形核数量, 同时, Li 在固液界面的偏析改变了熔液的过冷条件且锂的成分起伏对形核率贡献又小, 所以微量 Li 对工业纯 Cu 具有粗化晶粒的效应。锂加入量较高时, 易于形成处于动态平衡的锂化物质点, 锂的成分起伏对形核率起着正面效应, 大大增加了非均质形核数目, 从而使晶粒得到细化。

[REFERENCES]

- [1] The Synchronous Indicator Device of Radio Communication [P]. Japan patent 85- 233921/ 38 T60152644- A.
- [2] Schorn R P. The suitability of copper/lithium alloy for application as wall material in OKOMAKS [J]. J Nucl Matter, 1989, 162- 164: 924- 931.
- [3] Baretzky B J. Cu/ Li alloys conditions for their application in fusion reactors focussing on the interaction of segregation and sputtering phenomena [J]. J Nucl Matter, 1995, 224(1): 50- 70.
- [4] ZHANG Cheng-pu(张承甫). The Purification and Modification of Metal Liquid (液态金属的净化与变质) [M]. Shanghai: Shanghai Press of Science and Technol

- ogy, 249– 317, 451– 467.
- [5] Reif W. The effect of trace element on refining grain of super pure copper [J]. Metall German, (in German), 1993, 47(11): 1005– 1014.
- [6] Sohn H Y. The metallurgical behavior of trace element in copper [A]. EMC 91: Non-Ferrous Metallurgy-Resent and Future [C]. London: IMM, 1991: 205– 219.
- [7] London & Scand Met Co. Refining of Copper-based Alloys [P]. US4786469 (Patent, Britain).
- [8] YU Jueqi, YI Wenzhi. Binary Alloy Phase Diagram (二元合金状态图集) [M]. Shanghai: Shanghai Press of Science and Technology, 1987. 337.
- [9] Atomic Nuclear Committee of Chinese Science Academy, The Characteristics of Lithium (锂的性质) [M]. Beijing: The Chinese Industrial Press.
- [10] An Geying(安阁英). The Theory of Castings Solidification (铸件形成理论) [M]. Harbin: Harbin Industry University Press, 1985.
- [11] XIAO Jimei(肖纪美). The Phase and Phase Transformation of Alloys [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987.
- [12] CHEN Jiazhao(陈家钊), ZHU Darchuan(朱达川), LI Ning(李 宁). 锂对工业纯铜中非金属夹杂的净化作用及热力学分析[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(Suppl. 1): 111– 114.
- [13] XIAO Jimei(肖纪美). The Theory of Alloy Energy (合金能量学) [M]. Shanghai: Shanghai Press of Science and Technology, 1987.
- [14] LI Chao(李 超). The Theory of Metals (金属学原理) [M]. Harbin: Harbin Industry University Press, 1989.

Effect of lithium on solidification characteristics of pure copper

ZHU Darchuan¹, CHEN Jiazhao¹, ZHOU Xiuli¹, LI Ning¹,

TU Mingjing¹, ZHANG Ziming², HU Zhao-min²

(1. Department of Metallic Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China;

2. Jianzhong Chemical Company of State Owned, Yibin 644000, P. R. China)

[Abstract] A series of Cu-Li alloys with different contents of lithium have been obtained by means of vacuum induction furnace at Ar atmosphere. The results show that the dendrite crystal area of alloy is diminished and then become equiaxed structures after lithium is added; the industrial copper grain size become bigger with the increase of lithium content when the content is very small, but when the content reaches a special value, the grain size decreases sharply and then become smaller gradually with the increase of lithium content, even much smaller than pure copper.

[Key words] lithium; copper; solidification characteristic

(编辑 何学锋)