

[文章编号] 1004-0609(2002)05-0891-06

Cu-Cr 二元过共晶合金的深过冷及快速凝固^①

朱定一¹, 杨晓华¹, 魏炳波²

(1. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350002; 2. 西北工业大学 应用物理系, 西安 710072)

[摘 要] 采用 3 m 落管实验装置, 研究了 Cu-5% Cr(摩尔分数)过共晶合金深过冷快速凝固组织的演变规律。研究表明, 随着过冷度增大, Cr 的组织转变有 3 个阶段: 首先初生相 Cr 由长条状转变为球状, Cr 颗粒的直径被细化至 2 μm ; 其次当过冷度进一步增大, 初生相 Cr 的结晶被完全抑制, 结晶进入扩展共晶区形成完全的共晶组织, Cr 颗粒的直径被细化至 0.5 μm ; 最后当过冷度进一步增大, Cu-5% Cr 过共晶合金获得绝对稳定平界面生长, 生成超饱和的单相 Cu-Cr 固溶体合金。随着 Cr 颗粒的细化, Cr 中固溶 Cu 组元含量不断增大, 实际上形成了富 Cr 和富 Cu 的两个区域。

[关键词] Cu-Cr 合金; 落管; 深过冷; 共晶组织; 绝对稳定平界面生长

[中图分类号] TG 111.4

[文献标识码] A

Cu-Cr 合金是具有重要应用价值的电触头材料^[1, 2], 广泛应用于大功率高电压的开关元器件。在电触头材料中加入 Cr 元素可以有效减弱开关在接触或断开瞬间由于放电对电触头的烧损。然而从 Cu-Cr 合金相图(见图 1)中共晶转变部分可以看到, Cu-Cr 合金的共晶点强烈偏向于相图中 Cu 的一侧, $x(\text{Cr}) = 1.56\%$, 因而在形成的共晶组织中, Cr 量很少, 不能满足工业用合金的需要, 必须使用过共晶合金。但大量实验表明^[3~5], 在普通铸造条件下, 过共晶合金中的 Cr 在凝固时往往以粗大的初生相首先结晶, 不能在 Cu 基体中形成细小分布, 严重降低了电触头材料的使用性能, 而 Cr 粒子的细化可以提高触头材料的耐电压强度, 降低最大载流值^[6, 7]。因此目前在工业生产中, Cu-Cr 电触头合金常采用粉末冶金烧结方法制作^[1, 6, 7]。但其使用性能一方面受到 Cr 粉的制备及其颗粒尺寸和形状的影响^[6], 另一方面也会受到杂质、氧化物、气孔及 Cu/Cr 界面结合等问题的影响^[8]。液态金属的深过冷及快速凝固是获得非平衡态凝固组织以及细化初生相和共晶组织的有力手段^[9]。研究表明, 在无容器接触的洁净环境中, 液态金属在凝固时可以避免异质晶核的早期诱发形核作用, 使过共晶合金获得完全的共晶生长, 使偏晶合金抑制两液相的大体积分离^[10, 11], 从而获得均匀细小分布的弥散化组织。Cu-Cr 合金相图兼有共晶转变部分和偏晶转变部分, 目前对其非平衡凝固条件下的组织演变规

律研究很少。本文作者采用 3 m 落管实验方法, 着重研究了 Cu-5% Cr 过共晶合金(摩尔分数)在无容器接触的洁净环境中凝固组织的演化规律。通过控制凝固液滴尺寸的不同, 获得了不同过冷度下的细化组织, 并首次获得绝对稳定平界面生长的 Cu-5% Cr 单相固溶体合金, 为 Cu-Cr 合金的凝固基础研究及工业应用提供了有益的参考数据。

1 实验

采用纯度(质量分数)为 99.99% 的纯 Cu 和 99.98% 的纯 Cr, 按摩尔比配制 Cu-5% Cr 合金。先将配好的金属放入真空电弧炉中熔炼。电弧炉内抽真空至 2.5×10^{-4} Pa 后, 充入 Ar 气至 101.3 kPa。将熔炼均匀的合金作落管无容器接触深过冷快速凝固实验。落管实验是将熔炼好的 Cu-5% Cr 合金取出 1 g 放置于底部带有直径 0.5 mm 小孔、直径为 15 mm 的石英玻璃试管中, 然后装置在 3 m 落管的顶端, 采用高频感应加热熔炼。落管内首先进行真空处理, 当真空度达到 2.5×10^{-4} Pa 后, 充入 Ar 和 He 的混合气体进行保护, 待金属熔化后, 用 Ar 气将其吹落, 最后在落管底部收集凝固后的金属粒子。组织形貌用 XA-840 型扫描电镜和 XJG-05 光学显微镜进行分析。微区组织成分分析用能谱仪(EPS)进行半定量分析。

① [收稿日期] 2001-12-18; [修订日期] 2002-02-27

[作者简介] 朱定一(1958-), 男, 副教授, 博士。

2 结果及分析

2.1 凝固组织

图 1 所示为 Cu-Cr 合金的共晶转变部分相图。Cu-5% Cr 合金属过共晶合金，熔点温度为 1 503 K，平衡结晶组织由初生相 Cr 和 (Cu+Cr) 共晶组成。从相图可以看到，Cu 和 Cr 彼此之间的固溶度很小，在 1 349.6 K 共晶温度，Cu 只能固溶 0.89% 的 Cr，而 Cr 仅能固溶 0.2% 的 Cu。过共晶 Cr 的液相线温度梯度很大，造成 Cu-5% Cr 合金的初生相结晶温度间距较大，由熔点至共晶温度约 153.4 K。因此，要获得深过冷，首先要阻止初生相 Cr 在此温度区间的形核与长大。图 1 中阴影区为近似的扩展共晶区，A、B、C 三点分别为 Cu-5% Cr 合金发生共晶转变、热力学无溶质偏析凝固及单相 Cu 固溶体的温度。图 2 所示为 Cu-5% Cr 过共晶合金在不同过冷度下形成的组织。图 2(a) 所示为 Cu-5% Cr 合金在石英管中以 20 K/s 的慢速凝固条件下形成的组织。过冷度为 23 K，可以看到在小过冷度时，初生相 Cr 生成条状的枝晶组织，长度约 25 μm 。图 2(b) 所示为落管中无容器接触的合金凝固组织，液滴直径为 0.48 mm，图中白色小球是初生相 Cr，表明过冷尚未进入扩展共晶区， $\Delta T < 173$ K。但由于过冷度增大，初生相 Cr 显著细化，Cr 颗粒的平均直径为 2 μm ，比缓慢凝固组织细化了 10 倍以上，Cr 颗粒呈球状均匀分布在 Cu 的基体上。图 1 中阴影线区域是 Cu-Cr 共晶组织的扩展共晶区。Cu-5% Cr 过共晶合金若过冷度小于 173 K，就会在结晶时首先结晶出初生相 Cr。一旦液态合金过冷至 A 点以下温度，液态合金就会发生 $L \rightarrow (Cu+Cr)$ 共晶转变。图 3 所示为一组 Cu-5% Cr 过共晶合金在落管无容器接触快速凝固条件下形成的共晶组织形貌。实验结果表明，当过冷度增大至 173 K，液态合金将进入 Cu-Cr 合金的两相共晶区中，发生共晶转变，而一旦发生共晶转变后，两相组织又大幅度细化。经测定富 Cr 粒子的平均直径为 0.5 μm ，大约是共晶转变前粒子直径的 1/4。形成的组织有粒状共晶和长尾状共晶。如图 3(a) 和(b) 所示。

经能谱成分分析，随着过冷度的增大，Cr 粒中固溶 Cu 的量已远远超过了平衡时的量，发生了显著的溶质截留效应。因此，共晶组织中的 Cr 颗粒相对于 Cu 基体而言，它仅仅是富 Cr 组元的区域。图 4 所示为对不同直径富 Cr 颗粒成分能谱的分析结果。当 $d = 2.5 \mu\text{m}$ 时，富 Cr 的小粒子中含 Cu 组元的量已超过了 Cr 量。可以进一步推断，当 $d <$

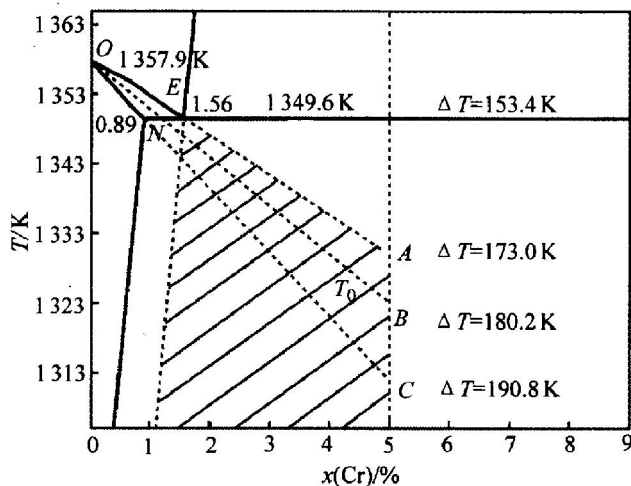


图 1 Cu-Cr 合金相图的共晶部分

Fig. 1 Eutectic region of Cu-Cr phase diagram

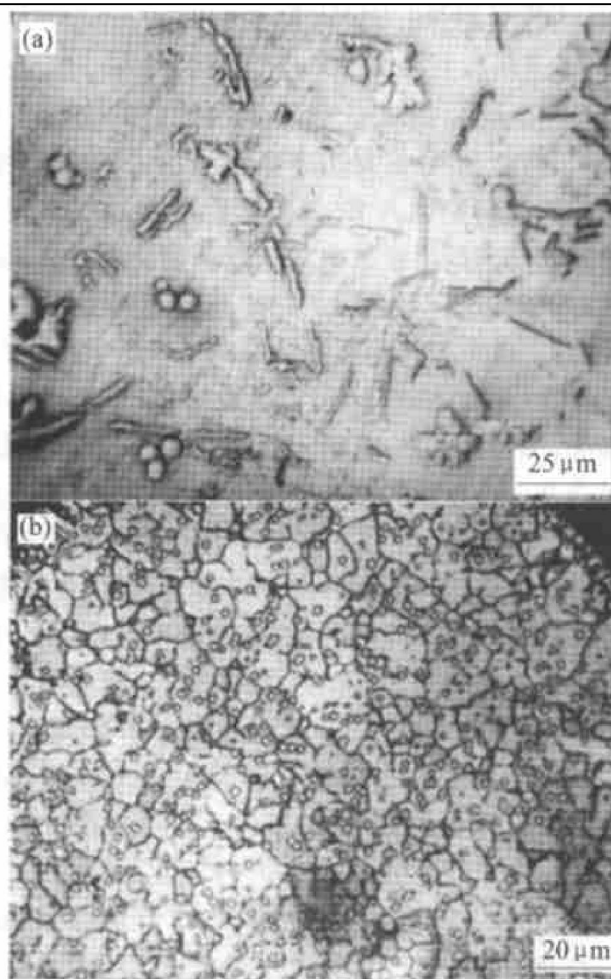


图 2 Cu-5% Cr 过共晶合金在不同过冷度下形成的组织

Fig. 2 Microstructures of Cu-5% Cr hypereutectic alloys at different undercoolings

- (a) $-\Delta T = 23$ K, slow solidification structures;
(b) $-\Delta T < 173$ K, $d = 0.48$ mm, rapid solidification structures

1 μm 时，含 Cu 量更高。过冷度再大，则将发生无溶质偏析凝固。

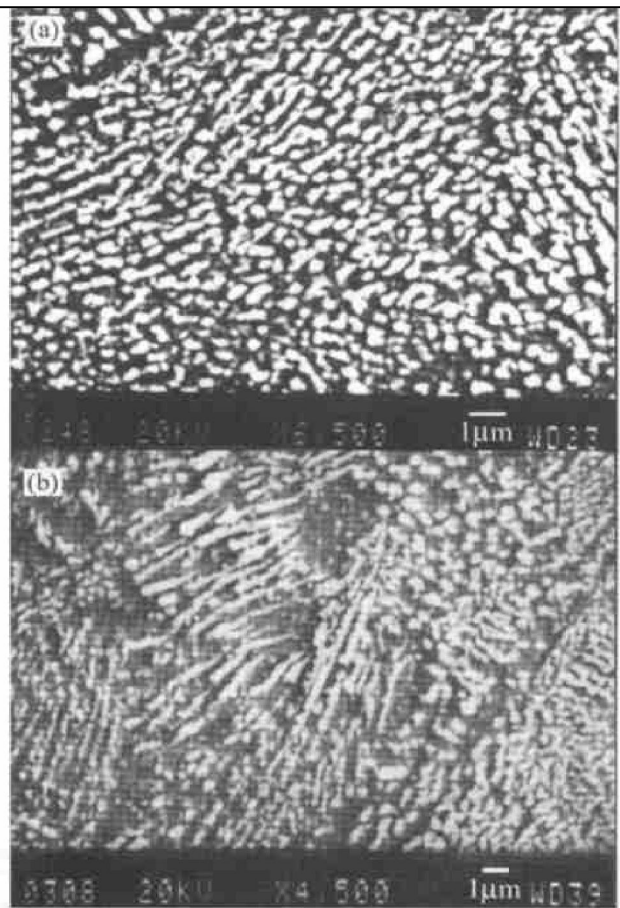


图 3 Cu-5%Cr 合金在大过冷度下的共晶组织形貌

Fig. 3 Coupled growth structures of Cu-5%Cr hypereutectic alloy at high undercooling

- (a) — $d = 0.22$ mm, $\Delta T > 173$ K, coupled growth structures of granular;
 (b) —Eutectic structures of long tail shape

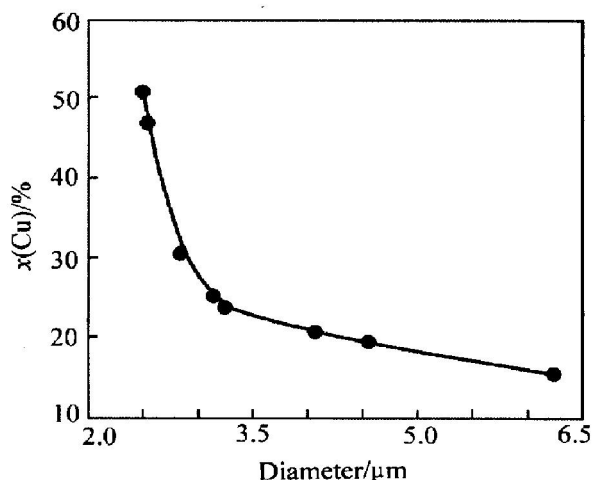


图 4 富 Cr 颗粒的直径与 Cu 含量的关系曲线

Fig. 4 Relationship between diameter of Cr particles and content of Cu

2.2 Cu-5%Cr 过共晶合金的绝对稳定平界面生长

2.2.1 T_0 线

所谓 T_0 线是指液态合金的自由能与固相自由

能相等时的温度线。从热力学上分析, 当某一成分的合金过冷至 T_0 线温度时, 就有可能实现完全的无溶质偏析凝固。此时液相和固相的成分完全相同, 液/固界面实际的溶质分配系数 $k \rightarrow 1$ 。

在非平衡凝固条件下, 由于液/固界面实际的溶质分配系数 k 发生着变化, 所以液相线实际的斜率 m_L 随之而发生变化, 两者之间遵循如下关系^[12]:

$$m'_L = m_L \left[1 + \frac{k_e - k(1 - \ln \frac{k}{k_e})}{1 - k_e} \right] \quad (1)$$

式中 m_L 为平衡相图中液相线的斜率; m'_L 为在非平衡凝固条件下, 液相线的实际斜率; k_e 为平衡分配系数, k 为非平衡凝固条件下液固界面处实际的溶质分配系数。

根据式(1), 可以推出当 $k \rightarrow 1$ 时, 液相线与固相线重合。而这条重合线就是 T_0 线。对于 Cu-5%Cr 合金, 固溶体 Cu 的液相线斜率 $m_L = -40.2$, $k_e = 19.8$ 。当 $k \rightarrow 1$ 时, 求得 $m'_L = -6.38$ 。据此, 可在相图上画出 T_0 线, 如图 1 所示。 T_0 线与 Cu-5%Cr 合金成分线相交于 B 点。它与合金熔点温度之差为 180.2 K。即热力学要求 Cu-5%Cr 合金发生无溶质偏析凝固的最小过冷度为 180.2 K。实际上在结晶过程中, 由于结晶潜热的释放, 液态合金过冷至 T_0 线往往不能发生无溶质偏析凝固。一般要达到“超过冷”状态, 对于连续散热的凝固过程, 超过冷的过冷度 ΔT_h 可近似表示为^[14]:

$$\Delta T_h = \Delta H_m / C_{pl} \quad (2)$$

对于 Cu-5%Cr 合金, $\Delta H_m = 13\,235.4$ J/mol, $C_{pl} = 32.3$ J/(mol·K), 计算得 $\Delta T_h = 409.8$ K。

2.2.2 绝对稳定平界面生长的临界过冷度和生长速度

图 5 所示为 Cu-5%Cr 合金在落管实验中, $d = 0.1$ mm 时, 获得了无溶质偏析凝固组织, 形成了带状单相组织。经能谱成分分析, 每个条带的 Cr 含量与合金的 Cr 含量相同, 表明凝固过程中发生了完全的“溶质截留”效应。生成带状晶的原因是由于小液滴在下落过程中, 粒子底部和上部存在一定的温差, 因此结晶组织具有定向生长特点。我们可以用 Sekerka Mullins^[13] 绝对稳定平界面生长公式对这一组织形成的临界生长速度进行计算。

$$v_c = \frac{m_L^2 \cdot x_0 \cdot x_L \cdot (1 - k) \cdot D_L}{k^2 \cdot T_L \cdot \Gamma} \quad (3)$$

式中 m_L 为液态金属的液相线斜率, x_0 为合金成分, x_L 为液相线摩尔分数(随温度变化), k 为平衡分配系数, T_L 为合金的熔点温度, Γ 为 Gibbs-Thomson 系数, D_L 为溶质原子在液态金属中的扩

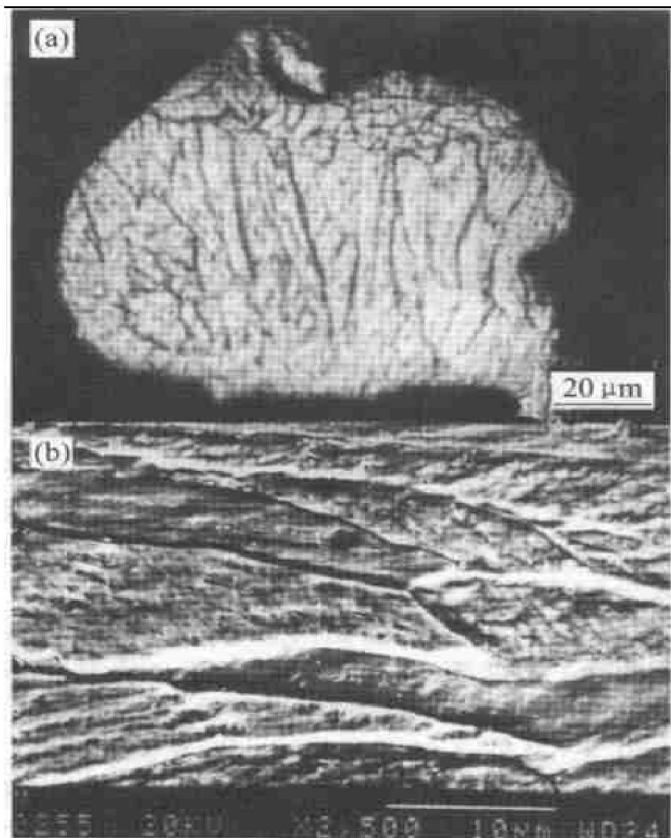


图 5 Cu-5% Cr 合金快速凝固过程中的绝对稳定平界面生长组织形貌

Fig. 5 Morphology in growth way of absolute stable planar interface at deep undercooling in Cu-5% Cr hypereutectic alloy

(a) $-\Delta T > 190.8\text{ K}$, $d = 0.1\text{ mm}$;
(b) — Morphology by SEM, there are contracted grooves between lathes resulting from rapid solidification

散系数。

$$D_L = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

表 1 Cu-5% Cr 合金参数

Table 1 Physical properties of Cu-5% Cr alloy

Parameter	Numerical value
T_L/K	1 503
$x_0/\%$	5
$x_L/\%$	$3.4 \times 10^{-3}T - 3.07$
m_L	105.9
k	0.12
$D_L/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$2.3 \times 10^{-7} \exp\left[-\frac{37.7 \times 1\,357.87}{8.314(1\,503 - \Delta T)}\right]$
$\Gamma/(\text{m} \cdot \text{K})$	2.25×10^{-7}

式中 D_0 为扩散常数, R 为气体常数, Q 为溶质原子在液相中的扩散激活能, Cu-5% Cr 合金的各项

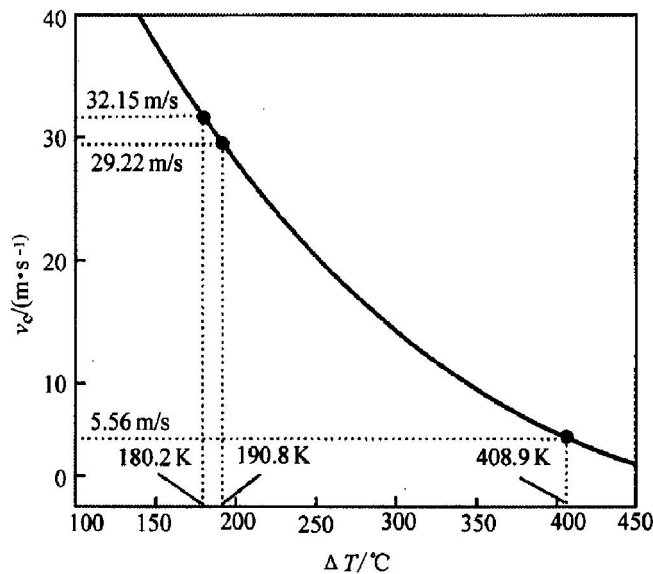


图 6 Cu-5% Cr 合金发生绝对稳定平界面生长的临界生长速度 v_c 与过冷度 ΔT 之间的关系曲线

Fig. 6 Relationship between critical growth speed at which Cu-5% Cr hypereutectic alloys growth in way of absolute stable planar interface and undercooling

参数列于表 1 中。通过式 (3), 可以计算出 Cu-5% Cr 合金发生绝对稳定平界面生长的临界生长速度 v_c 与过冷度 ΔT 之间的关系, 如图 6 所示。结果表明, 随着过冷度 ΔT 的增大, 发生绝对稳定平界面生长的临界生长速度变小。通常液态金属的结晶速度随过冷度的增大而增大, 因此, 过冷度越大, 越容易获得绝对稳定平界面生长组织。当过冷至 T_0 线时 ($\Delta T = 180.2\text{ K}$), v_c 为 32.5 m/s 。而当过冷度增大至“超过冷”时 ($\Delta T = 409.8\text{ K}$), v_c 仅为 5.56 m/s 。

3 结论

1) Cu-5% Cr 过共晶合金在落管无容器快速凝固条件下, 可以获得富 Cr 颗粒细小均匀分布的组织, 初生相富 Cr 颗粒的直径可细化至 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。

2) 当 Cu-5% Cr 过共晶液态合金凝固时的过冷度增大至 173 K 以上时, 可以抑制初生相 Cr 的结晶, 而结晶出完全的共晶组织, 组织大幅度细化, 富 Cr 粒子的平均直径细化至 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

3) Cu-5% Cr 合金在非平衡快速凝固条件下, 溶质截留效应非常明显, 过冷度越大, Cr 颗粒中固溶的 Cu 量越高, 当 Cr 颗粒的直径细化至 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 时, 固溶 Cu 量高达 50%, 因此, Cr 颗粒仅仅是相对 Cu 基体而言的富 Cr 区。

4) 当液滴直径为 0.1 mm 时, 液/固界面以绝对稳定平界面形态生长, 发生了无溶质偏析凝固, 生成了单相超饱和固溶体合金。

[REFERENCES]

- [1] 周武平. 铜铬系真空触头材料制工艺[J]. 高压电气, 1993, 5: 7- 12.
ZHOU Wu-ping. Technology of production of CuCr vacuum contact materials [J]. High Voltage Apparatus, 1993, 29(5): 7- 12.
- [2] FU Guang-yan, NIU Yan, WU Wei-tao, et al. Oxidation of two-phase Cu-Cr alloys with different microstructures[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(3): 333- 336.
- [3] 朱定一. 复相合金在落管中快速凝固研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2001.
ZHU Ding-yi. Rapid solidification of multiphase alloys during free fall[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2001.
- [4] 赵 峰, 杨志懋, 丁秉钧. 真空熔炼合金及其性能研究[J]. 高压电气, 1999, 3: 12- 14.
ZHAO Feng, YANG Zhi-mao, DING Bing-jun. CuCr25 alloys prepared by melting in vacuum and its behavior [J]. High Voltage Apparatus, 1999, 37(3): 12- 14.
- [5] WANG Jiang, ZHANG Cheng-yu, ZHANG Hui, et al. CuCr25W1Ni2 contact material of vacuum interrupter [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(2): 226- 230.
- [6] 周武平. 关于 CuCr 触头材料几个问题的探讨[J]. 高压电气, 1997, 32(5): 22- 26.
ZHOU Wu-ping. Discussion on CuCr contact material [J]. High Voltage Apparatus, 1997, 32(5): 22- 26.
- [7] 严 群, 杨志懋, 丁秉钧. 真空触头材料显微组织对饱和蒸气压及载流值的影响[J]. 高压电气, 1995, 31(6): 28- 31.
YAN Qun, YANG Zhi-mao, DING Bing-jun. Influence of microstructure in vacuum contact materials on saturated vapor pressure and chopping current [J]. High Voltage Apparatus, 1995, 31(6): 28- 31.
- [8] 王亚平, 张丽娜, 杨志懋, 等. 细晶超细晶 CuCr 触头材料的研究进展[J]. 高压电气, 1997, 33(2): 34- 39.
WANG Ya-ping, ZHANG Li-na, YANG Zhi-mao, et al. Advances in the investigation of CuCr contact materials with fine-ultrafine grain [J]. High Voltage Apparatus, 1997, 33(2): 34- 39.
- [9] 李金平, 罗守靖, 纪 松, 等. 爆炸烧结 CuCr 触头材料的性能[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(1): 98- 101.
LI Jin-ping, LUO Shou-jing, JI Song, et al. Characteristics of CuCr contact materials made by explosive sintering [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(1): 98- 101.
- [10] Dong C, Wei B. Dendritic solidification of undercooled Cu-Pb hypomonotectic alloy [J]. Scripta Materialia, 1996, 34(10): 1523- 1528.
- [11] 沈宁福, 汤亚力, 关绍康, 等. 凝固理论进展与快速凝固[J]. 金属学报, 1996, 32(7): 673- 684.
SHEN Ning-fu, TANG Ya-li, GUAN Shao-kang, et al. Solidification theory and rapid solidification [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(7): 673- 684.
- [12] Kurz W, Fisher D J. Fundamentals of Solidification [M]. Switzerland: Trans Publications Ltd, 1998. 138.
- [13] 魏炳波, 董长星. 液态 Ni-Fe 合金的过冷与热力学性质[J]. 金属学报, 1996, 32(4): 357- 362.
WEI Bing-bo, DONG Chang-xing. Hypercooling and thermodynamic properties of liquid Ni-Fe alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(4): 357- 362.
- [14] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇. 凝固技术[M]. 北京: 机构工业出版社, 1998. 23.
ZHOU Yao-he, HU Zhuang-qi, JIE Wan-qi. Freezing Technology[M]. Beijing: Mechanical industrial publishing company, 1998. 234.

Rapid solidification microstructures of Cu-Cr binary hypereutectic alloy at deep undercooling

ZHU Ding-yi¹, YANG Xiao-hua¹, WEI Bing-bo²

(1. School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

2. Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

[Abstract] The rapid solidification microstructures of Cu-5% Cr (in mole fraction) hypereutectic alloy at deep undercooling were studied by using three meters drop tube facility. The results show that there are three stages for the microstructures evolution of Cr with the increase of undercooling. Firstly, proeutectic Cr is formed from rod-like shape to spherical shape, with the diameter of Cr particle thinned down to 2 μm ; then the formation of proeutectic phase stops with the increase of undercooling, the crystallization is in the enlarged eutectic composition region of Cu-Cr phase diagram and the complete eutectic structure forms, with the diameter of Cr particle thinned down to 0.5 μm ; finally, the monophasic supersaturation solid solution of Cu-5% Cr hypereutectic alloy develops in growth way of absolute stable planar interface with the further increase of undercooling. It is found that with the thinning of Cr particle, the content of Cu solved in Cr particle increases and the two regions of Cu-rich and Cr-rich form.

[Key words] Cu-Cr alloy; drop tube; deep undercooling; eutectic structure; absolute stable planar interface growth

(编辑 何学锋)