

文章编号: 1004-0609(1999)04-0677-06

多级雾化 Cu-Cr 合金粉末成形后的 组织和性能^①

刘平^{1,2} 康布熙² 曹兴国² 黄金亮² 顾海澄¹

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049; 2. 洛阳工学院 材料工程系, 洛阳 471039)

摘 要: 采用多级雾化快速凝固方法制取 Cu-Cr 合金粉末, 经热挤压使其固结成形; 对合金粉末和挤压后的组织进行了观察和分析, 研究了时效处理对挤压后合金组织和性能的影响。结果表明: 多级雾化法制备的 Cu-Cr 合金粉末颗粒呈球状或类球状, 颗粒平均尺寸为 10~15 μm , 晶粒尺寸可达 1~2 μm 。粉末在包套中经真空封装后, 在 390 $^{\circ}\text{C}$ 温度下, 按 10:1 的挤压比挤压成形, 挤压合金经时效处理后可使其导电率达到 82% (IACS) 以上, 显微硬度达 HV170, 抗拉强度为 540 MPa。

关键词: 多级雾化; Cu-Cr 合金; 热挤压; 时效硬化

中图分类号: TG146.11

文献标识码: A

Cu-Cr 合金为典型的弥散强化型合金, 具有强度高和导电好的特点。通常的处理方式是固溶后时效, 它通过大量 Cr 相的弥散析出来提高其强度, 但是由于 Cr 在 Cu 中的极限溶解度有限, 阻碍了其强度的进一步提高。采用快速凝固的方法不仅可以细化晶粒, 也使 Cr 在 Cu 中的固溶度进一步提高^[1,2], 时效处理后可以增强弥散强化的效果。目前所采用的快速凝固方法主要有旋转急冷法^[3,4]和气体雾化或水雾化法^[5,6]。旋转急冷法得到的 Cu-Cr 合金薄带厚度一般都小于 80 μm , 这种方法虽然可以得到很好的综合性能, 但由于产品尺寸受到限制, 其应用前景并不乐观。采用气体雾化或水雾化法制备 Cu-Cr 合金粉末, 经固结成形后可以做成各类产品, 但这种方法所能实现的冷速较低, 一般为 $10^3 \sim 10^4$ $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ^[7]; 不仅颗粒较粗, 且粉末颗粒的形状不规则, 影响了其产品的性能。本研究采用可以获得更高冷速的多级雾化方法制备 Cu-Cr 合金粉末^[8,9], 不仅使

粉末颗粒圆整、细小、均匀, 而且晶粒尺寸很小, 经热挤压成形后时效可以得到较好的综合性能。

1 实验方法

图 1 所示为本试验所采用的多级雾化快速凝固制粉装置。将熔炼好的 Cu-0.80Cr 母合金在电炉中熔化, 然后将其倾入漏包中, 金属熔体通过漏包底部的小孔流进气体喷嘴, 首先在 0.8 MPa 的高速氮气流中雾化, 经雾化形成的熔体液滴在未完全凝固前随即冲撞高速旋转盘的表面, 从而再次被破碎。这时, 这些更细小的液滴则向圆盘外方向飞行, 并被高速的流体冷却介质强制冷却而凝固, 获得所需的粉末颗粒。

将粉末 ($\leq 50 \mu\text{m}$) 装入由纯铜做成的包套中。抽真空后封装, 在 390 $^{\circ}\text{C}$ 温度下加热保温 1 h, 按 10:1 的挤压比挤压成 $d=15 \text{ mm}$ 的棒材。

① 国家自然科学基金资助项目 59671043 收稿日期: 1998-12-03; 修回日期: 1999-04-29

刘平(1963-), 男, 博士, 教授

电阻测量在 QJ42 型双臂电桥上进行, 试样直接从棒材上截取, 测量尺寸约为 $50.0\text{ mm} \times 2.00\text{ mm} \times 0.04\text{ mm}$, 测量误差为 $\pm 0.0002\ \Omega$ 。显微硬度测量在国产 71 型显微硬度计上进行, 载荷为 0.25 N , 每个试样的测量次数不少于 5 次, 测量误差 $\pm 5\%$ 。抗拉强度在日产津岛万能电子拉伸试验机上进行, 快淬带的抗拉强度试样直接从微晶带上剪取, 制成非标准的薄带试样, 拉伸速度为 0.33 mm/min 。

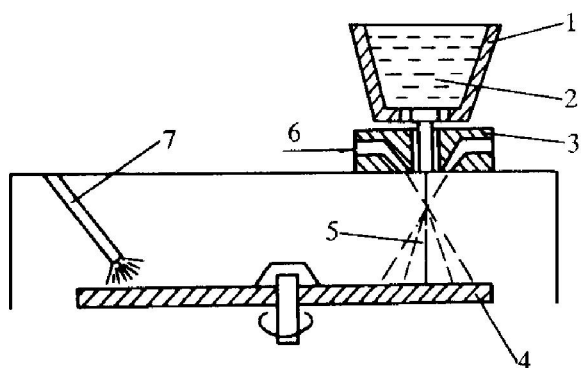


图 1 多级雾化装置原理图

Fig. 1 Schematic of multistage atomization apparatus

1—Crucible; 2—Melt; 3—Gas nozzle; 4—Rotating disk; 5—Metal drop; 6—High speed gas; 7—Cooling medium

用 TSM-I 型扫描电镜进行扫描电镜分析, 试样经过机械抛光、化学抛光(抛光液 $3\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{CH}_3(\text{OOH})$)后浸蚀。在日产 H-800 型透射电镜上进行微观组织观察, 其试样在 JIT-100 型氩离子减薄仪上进行减薄, 电压为 4.0 kV , 单枪束流 0.45 mA 。初始束入射角为 15° , 最终减薄时, 选用 $10^\circ \sim 12^\circ$ 的入射角。

2 实验结果与分析

图 2 所示为扫描电镜观察到的粉末颗粒的形貌, 可见粉末基本上呈球状, 平均颗粒直径约 $10 \sim 15\ \mu\text{m}$ 。进一步观察发现每个颗粒内部是由许多细小的树枝颗粒组成, 如图 3 所示, 可以测出二次枝晶的平均间距(DAS)为 $0.3 \sim$

$1.0\ \mu\text{m}$ 。按照 Matyia^[10] 提出的 DAS 与冷却速度的经验公式, 可以推算出合金凝固时的冷却速度为 $10^5 \sim 10^6\ ^\circ\text{C/s}$ 。

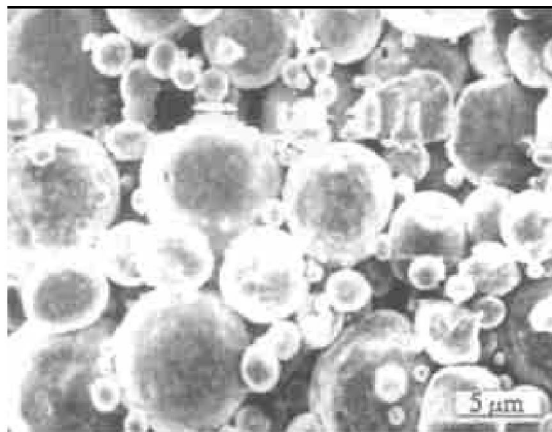


图 2 Cu-Cr 多级雾化粉末颗粒的形态

Fig. 2 Particle morphology of multistage atomized Cu-Cr alloy powders

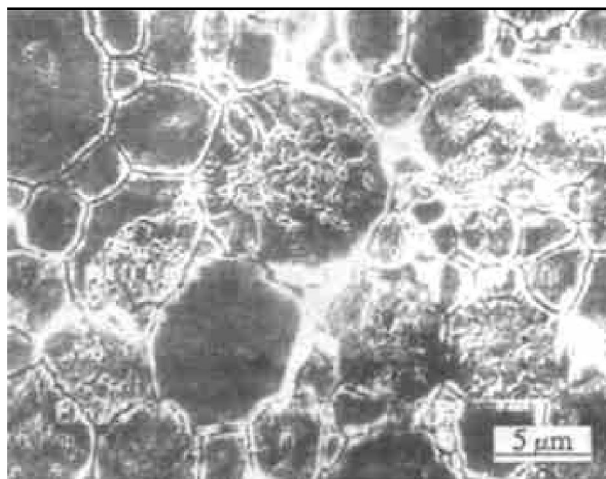


图 3 多级雾化粉末颗粒内部枝晶形貌

Fig. 3 Dendritic morphology inside multistage atomized powder

图 4、图 5 为热挤压合金棒纵截面和横截面合金的扫描电镜照片, 纵截面基本上是由被拉长的颗粒所组成, 横截面则基本上由等轴的颗粒所组成, 颗粒内部仍由细小等轴的晶粒所组成, 这说明在挤压过程中并没有改变快速凝固产生的微晶结构。

图 6 所示为热挤压 Cu-0.8Cr 合金显微硬度和抗拉强度随时效时间和温度的变化曲线。可见热挤压后的合金具有较高的显微硬度

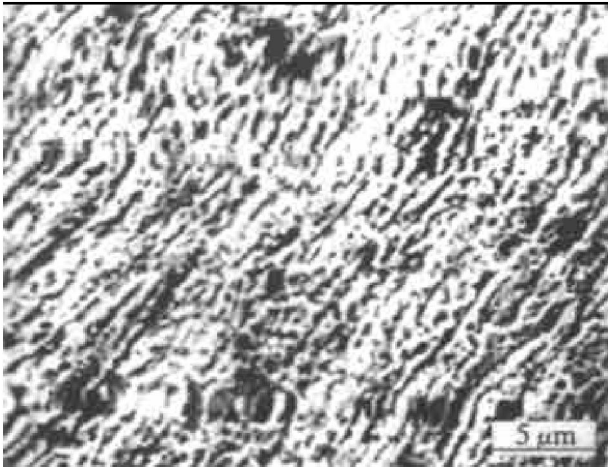


图 4 热挤压后的纵截面组织

Fig. 4 Longitudinal sectional micrography of extruded alloy

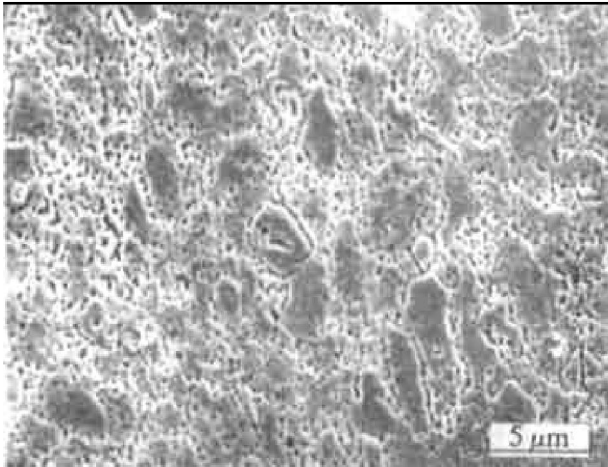


图 5 热挤压后的横截面组织

Fig. 5 Cross sectional micrography of extruded alloy

HV150, 在 400~ 600 ℃时效, 在显微硬度与时效时间的曲线上均有硬度峰值出现, 如在 600 ℃时效 20 min, 其峰值为 HV170。在 700 ℃时效, 其硬度随时效时间延长而下降, 但下降的幅度很小, 时效 2 h 后, 其显微硬度仍为 HV140。抗拉强度的变化规律与显微硬度的变化基本一致, 其峰值强度为 540 MPa (500 ℃)。图 7 所示为热挤压 Cu-0.8Cr 合金电阻率随时效时间的变化曲线。可见, 快速凝固粉末经热挤压后的电阻率较淬态组织已明显降低。如采用单辊旋转急冷法制备 Cu-0.8Cr 合金, 淬态时的电阻率为 $8.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}^{[11]}$, 而粉末经热挤压成形后, 合金的电阻率下降到

$2.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, 即导电率为 65% (IACS)。在 400 ℃以下的温度时效, 电阻率继续下降, 500 ℃时效 2 h 后, 导电率可达 82% (IACS)。对挤压态合金进行的透射电镜观察发现, 不仅原来呈球状的粉末颗粒被拉长, 而且在部分取向有利的颗粒内部出现了非等轴的胞状结构剪切变形带, 如图 8 所示。在剪切带内部位错密度很低, 带与带的界限鲜明。透射电镜观察发现, 相邻剪切带之间的位向差很小, 而在大部分晶粒内部仍可观察到由位错组成的胞状亚结构, 但亚结构的界限并不鲜明, 在胞的内部仍有较高的位错密度, 如图 9 所示。进一步的观察发现, 在挤压态合金中已有大量细小的

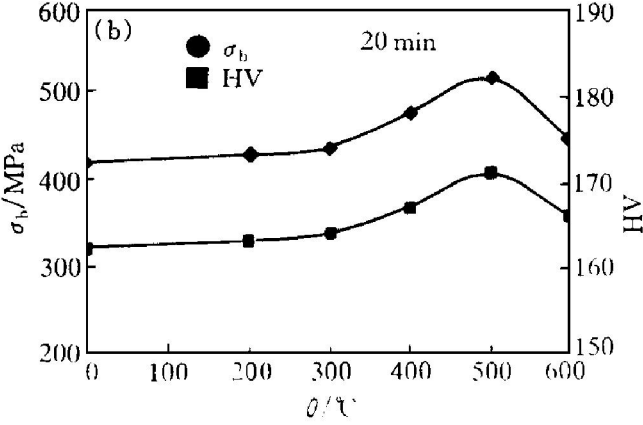
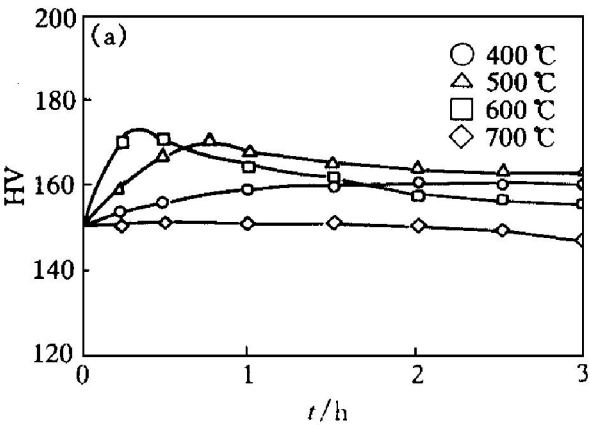


图 6 热挤压 Cu-0.8Cr 合金 HV 和抗拉强度 σ_b 与时效时间(a)和时效温度(b)的关系

Fig. 6 Variation of HV and σ_b vs aging time and aging temperature for extruded Cu-0.8Cr alloy

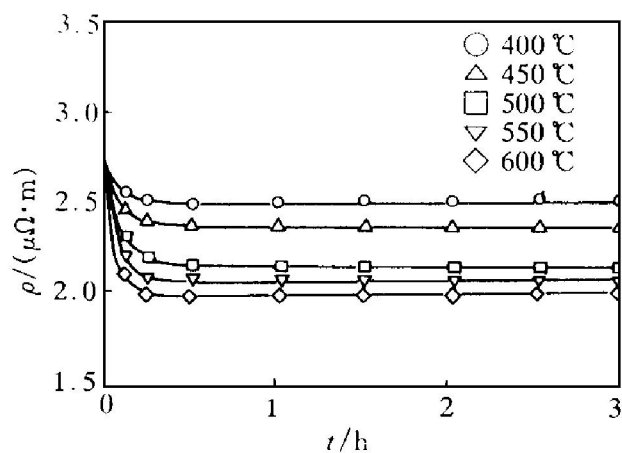


图 7 热挤压 Cu-0.8Cr 合金 ρ 与时效时间的关系

Fig. 7 Variation of resistivity ρ vs aging time for extruded Cu-0.8Cr alloy

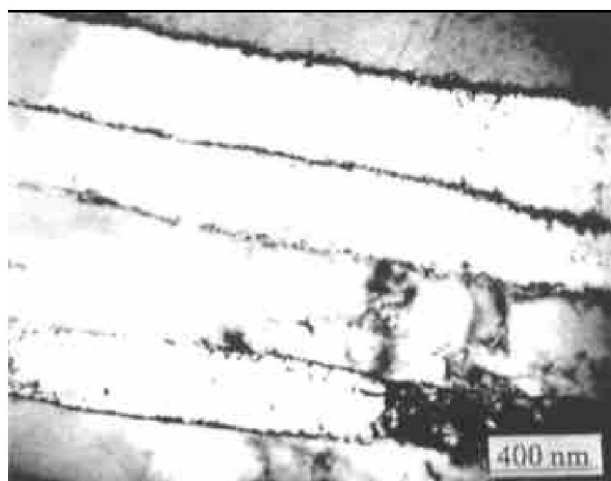


图 8 挤压态合金粉末颗粒内的剪切变形带

Fig. 8 Shear band inside particles of extruded alloy powder

析出相存在, 如图 10 所示。由于热挤压是在数秒钟内完成, 可以认为大量细小的析出物在挤压前的粉末加热中就已经出现。这些细小的析出相对变形过程中位错运动产生阻碍作用, 同时铜合金低的层错能也不利于位错的交滑移, 因而导致了并不明显的胞状亚结构, 并使胞内的位错密度升高。经组织观察, 挤压后的合金仅有动态回复发生, 没有发现再结晶核心的形成。

由于挤压后的合金中, 尚未发生动态再结晶, 晶内的位错密度较高, 且有大量的细小析出物, 因而挤压后的合金具有较高的显微硬度。从合金电阻率的影响来看, 主要是过饱和

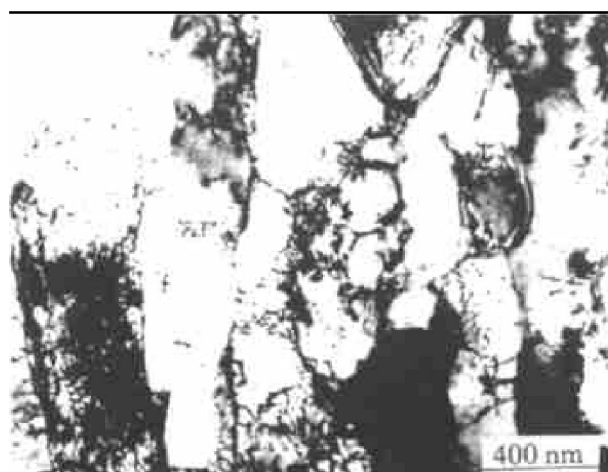


图 9 挤压态合金的晶内亚结构

Fig. 9 Submicrostructure in grains of extruded alloy

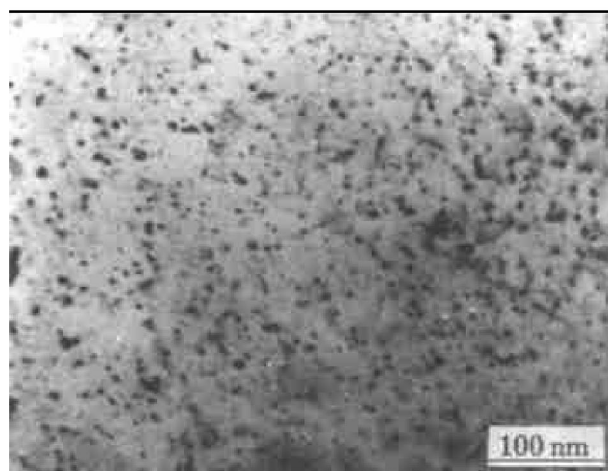


图 10 挤压态合金中的析出相

Fig. 10 Morphology of precipitates in extruded alloy

固溶体中的 Cr 原子的数量, 而位错等晶体缺陷对电阻的影响相对较小, 所以对已有大量析出的挤压态合金, 电阻率已变得很低。

挤压合金在时效过程中, 由于析出物不断增多, 弥散强化作用增强, 导致了在时效初期显微硬度升高, 同时也使电阻率进一步下降。经 550 °C 时效 30 min 后, 进行组织观察, 发现已形成部分再结晶核心, 并且这些核心的形成分两种情况: 一是在剪切带中间, 出现了许多有明显位向差的亚晶, 如图 11 所示; 另一类为在形变亚胞的基础上, 通过位错的滑移使胞内

位错密度降低, 胞壁上的位错变得清晰而与周围产生了越来越大的位向差, 见图 12。再结晶晶粒长大过程, 由于受到细小弥散第二相的阻碍, 长大速度非常缓慢, 图 13 为 600 °C 时效 30 min 时的再结晶组织, 可见并未发现有明显的晶粒长大现象, 所以挤压合金在较高的温度下时效, 仍能保持较高的显微硬度。

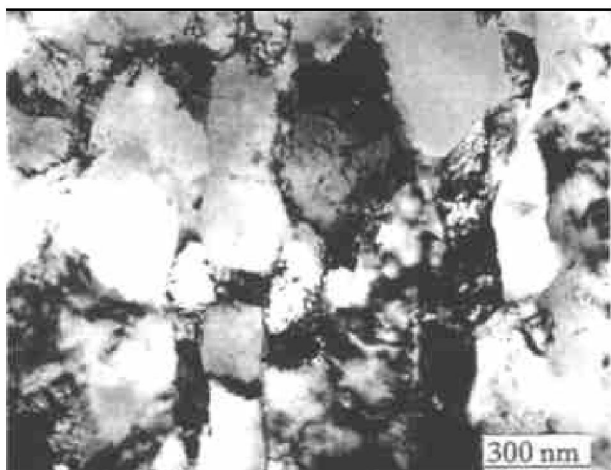


图 11 剪切带中的再结晶核心

Fig. 11 Recrystallization nuclei in shear band

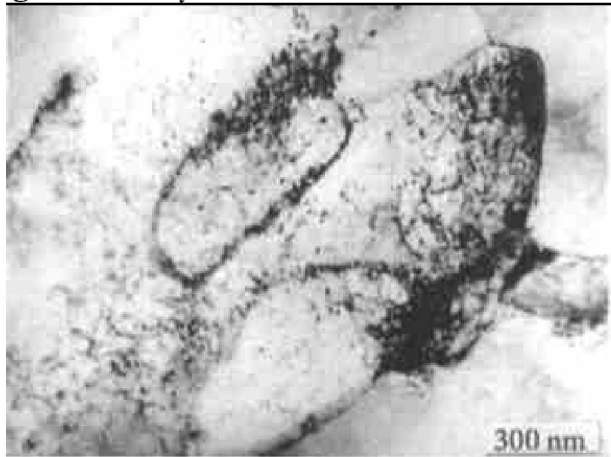


图 12 亚形变胞中形成的再结晶核心

Fig. 12 Recrystallization nuclei formed in deformed subcell

3 结论

(1) 采用多级雾化方法制备 Cu-0.8Cr 合金粉末, 粉末颗粒呈球状, 颗粒平均尺寸为 10 ~ 15 μm, 晶粒尺寸为 1~ 2 μm。

(2) 粉末经真空封装后, 在 390 °C 温度

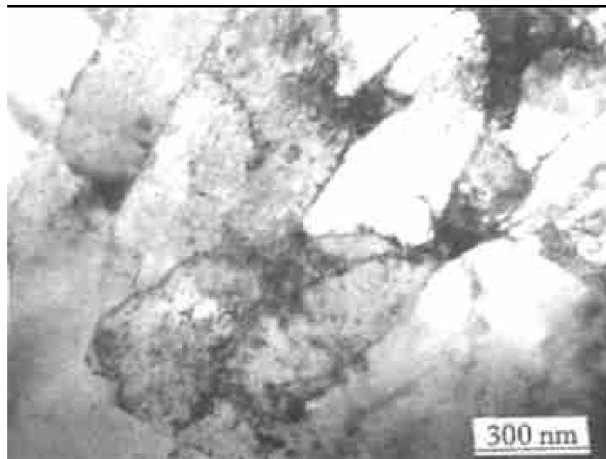


图 13 600 °C 时效 30 min 再结晶组织

Fig. 13 Recrystallization grains after aged at 600 °C for 30 min

下, 以 10: 1 的挤压比挤压成形, 挤压后合金的显微硬度为 HV 150, 导电率达 65% (IACS)。

(3) 挤压后合金经 500 °C 时效 1h 处理, 其显微硬度为 HV 170, 抗拉强度为 540 MPa 导电率为 81% (IACS)。

REFERENCES

- 1 Wright R N. Mater Sci and Eng, 1989, A114: 167.
- 2 Rishi P Singh and Alan Lauley. Mater Sci and Eng, 1991, A145: 243.
- 3 Bell A and Davies H A. Mater Sci and Eng, 1997, A226: 1039.
- 4 Stobrawa J, Ciura L and Rdzawski Z. Script Mater, 1996, 34: 1759.
- 5 Correia J B, Davies H A and Sellars C M. Mater Sci and Eng, 1991, A133: 265.
- 6 Correia J B, Davies H A and Sellars C M. Acta Mater, 1997, 45: 177.
- 7 Chen Zhenhua(陈振华), Jiang Xiangyang(蒋向阳), Wang Yun(王云) et al. Journal of Central South University of Technology (中南工业大学学报). 1991, 22(6): 654.
- 8 Liu Ping(刘平), Kang Buxi(康布熙), Cao Xingguo(曹兴国) et al. Nonferrous Metals(有色金属), 1999, 51(4): 71.
- 9 Chen Zhenhua(陈振华) and Huang Peiyun(黄培云). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报). 1994, 4(1): 43.

10 Matyia H *et al.* Journal of Institute of Metals, 1968, 96: 30.

11 Szablewski J and Kuzhicka B. Mater Sci and Tech, 1991, 7: 407.

Microstructure and Property of Multistage Atomized Cu-Cr Alloy

Liu Ping^{1,2}, Kang Buxi², Cao Xingguo², Huang Jinlian², Gu Haicheng¹

1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University,
Xi'an 710049, P. R. China

2. Department of Materials Engineering, Luoyang Institute of Technology,
Luoyang 471039, P. R. China

Abstract: Cu-Cr alloy powder was produced by multistage atomization RS and was consolidated by hot extrusion. The microstructures of the powder and the extruded alloy were investigated. The microstructure and properties of the extruded bars after aging treatment were studied. The results show that the powder particle of the multistage atomized Cu-Cr alloy has the granular shape with a mean size about 10~15 μm and a grain size about 1~2 μm , and the density of the extruded bars can be over 98% of the theoretical one under the condition of vacuum seal and preheating temperature about 390 $^{\circ}\text{C}$ and extrusion ratio 10:1. After aging treatment, the electrical conductivity and the microhardness can reach 82% (IACS) and HV170, tensile strength 540 MPa, respectively.

Key words: multistage atomization; Cu-Cr alloy; hot extrusion; age hardening

(编辑 黄劲松)