DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4005

中图分类号: TG146.11

电弧熔炼与热挤压复合工艺对 Cu-15Sn-0.3Ti 合金组织及性能的影响

白云飞¹,邹军涛¹,孙利星^{1,2},张 喆¹,王宇轩¹

(1. 西安理工大学材料科学与工程学院陕西省电工材料与熔(浸)渗技术重点实验室导电材料与复合技术教育部工程研究中心,陕西西安710048; 2. 西安智通自动化技术开发公司,陕西西安710048)

摘 要:CuSnTi 合金是青铜法制备 Nb₃Sn 超导线材的关键材料,常规铸造法制备的 CuSnTi 合金晶粒粗大,反偏析 现象严重,无法满足制备 Nb₃Sn 线材高伸长率的要求。本研究采用热-力协同强化的思路,通过调控电弧熔炼及热挤压 工艺参数,使 Cu-15Sn-0.3Ti 合金发生再结晶行为,成功制备出组织为细小等轴晶,力学性能良好的高溶质 Cu-15Sn-0.3Ti 合金。结果表明,在热-力协同作用下,铸态 Cu-15Sn-0.3Ti 合金中粗大的树枝晶演化为细小的等轴晶,存 在于枝晶间隙的富锡相发生回溶,合金组织转变为单一的 α 相;合金的极限抗拉强度达到 387.2 MPa,伸长率达到 42.5%,强度与伸长率超过了进口铜锡合金的性能指标。

关键词:Cu-15Sn-0.3Ti 合金;电弧熔炼;热挤压;微观组织;力学性能

文献标识码:A 文章编号:1000-8365(2024)01-0056-05

Influence of Arc Melting and Hot Extrusion Composites on the Microstructure and Properties of Cu-15Sn-0.3Ti Alloy

BAI Yunfei¹, ZOU Juntao¹, SUN Lixing^{1,2}, ZHANG Zhe¹, WANG Yuxuan¹

(1. Engineering Research Center of Conducting Materials and Composite Technology, Ministry of Education, Shaanxi Key Laboratory of Electrical Materials and Infiltration Technology, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Xi'an Zhitong Automation Technology Development Company, Xi'an 710048, China)

Abstract: A CuSnTi alloy is the key material for the preparation of Nb₃Sn superconducting wires by the bronze method. Coarse grains and anti-segregation occurred in the Cu-15Sn-0.3Ti alloy prepared by conventional casting, which cannot meet the requirements of high elongation of Nb₃Sn wires. In this work, the recrystallization of a Cu-15Sn-0.3Ti alloy was successfully induced by adjusting the process parameters of arc melting and hot extrusion composite processes, and a high-Sn content Cu-15Sn-0.3Ti alloy with fine equiaxed grains and good mechanical properties was prepared by using the idea of thermal-mechanical synergistic strengthening. The results show that under thermal-mechanical synergy, the coarse dendrites in the as-cast Cu-15Sn-0.3Ti alloy evolve into fine equiaxed crystals, the tin-rich phase in the dendrite gap dissolves, and the microstructure of the alloy transforms into a single α phase. The ultimate tensile strength of the alloy reaches 387.2 MPa, and the elongation reaches 42.5%, which exceeds the performance indices of imported CuSn alloys. **Key words**: Cu-15Sn-0.3Ti alloy; arc melting; hot extrusion; microstructure; mechanical properties

Nb₃Sn 超导线材是一种应用于 11~20 T 场强的 低温超导材料,在核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)光谱、医学磁共振成像(magnetic resonance imaging, MRI)系统和高能物理装置中有着广

泛应用^[1-3]。青铜法是制备 Nb₃Sn 超导线材的方法之一,需将多根 Nb 棒与 CuSnTi 合金进行复合,经多 道次变形后制成 CuSnTi/Nb 前驱体,最终通过成相 处理在 CuSnTi/Nb 界面处生成 Nb₃Sn 超导相^[45]。因

BAIYF, ZOUJT, SUNLX, et al. Influence of arc melting and hot extrusion composites on the microstructure and properties of Cu-15Sn-0.3Ti alloy[J]. Foundry Technology, 2024, 45(1): 56-60.

收稿日期: 2024-01-08

基金项目:国家重点研发计划(2022YFB3804001);国家自然科学基金面上项目(52071259);陕西省科技重大专项(2020zdzx04-04-01子题);西安市重大科技成果就地转化资助项目(2021SFGX0004)

作者简介:白云飞,1999年生,硕士研究生.研究方向为高溶质铜锡钛合金制备及组织调控.Email:19829369321@163.com

通讯作者: 邹军涛, 1979 年生, 教授. 研究方向为异质双金属复合材料及高溶质多元铜合金. Email: zoujuntao@xaut.edu.cn

引用格式:白云飞,邹军涛,孙利星,等.电弧熔炼与热挤压复合工艺对 Cu-15Sn-0.3Ti 合金组织及性能的影响[J].铸造技术,2024,45(1): 56-60.

此,兼具良好塑性变形能力和充足 Sn 源的 CuSnTi 合金是制备 Nb₃Sn 超导线的关键。通过对市场现有 超导用 CuSnTi 合金检测分析,合金的 Sn 含量(质量 百分数)约为13.5%,抗拉强度为320 MPa,伸长率 为28%,而目前我国自主研制超导用CuSnTi合金 技术尚不成熟,主要依赖进口^[5]。国内外研究学者发 现,常规铸造法制备的CuSnTi合金在冷却过程中 会出现反偏析现象[68],一方面会导致铜锡合金基体中 Sn 含量大幅降低,影响 Nb₃Sn 的成相质量;另一方面 在 CuSnTi 合金的基体中形成大量硬脆的金属间化 合物,恶化合金的塑性变形能力,增加线材成型的难 度。为解决上述问题,Song 等^[9]采用梯度凝固技术制 备了 Cu-15Sn-0.3Ti 合金, 但铸态 Cu-15Sn-0.3Ti 合 金组织中富锡相粗大,需要进行长时间的均匀化处 理才能消除。而自耗电弧熔炼是一种能够实现快速 熔炼和凝固的技术手段[10-12],可以通过调整熔炼工 艺,实现对晶粒尺寸和富锡相体积分数的调控,这 为制备超导用 Cu-15Sn-0.3Ti 合金提供了研究思 路。热挤压作为一种变形技术,可以使得样品发生 动态再结晶行为,能够有效调控合金的微观组织和 力学性能[13-14]。Ren 等[15]研究发现,热挤压 Al 合金 能够使其产生较高位错密度,经过动态回复再结 晶后可以显著提高 Al 合金的抗拉强度和塑性变形 能力。冯巧丽^[16]的研究表明经过热挤压的 Cu-14Sn-0.3Ti 合金更加致密, 该过程伴随着位错的引入,在 动态再结晶过程中 Sn 原子被强制固溶进 Cu 基体 中,并且出现了形变孪晶。热挤压态的 Cu-14Sn-0.3Ti 合金的抗拉强度和塑性变形能力显著提升。综 上所述,采用电弧熔炼及热挤压的复合工艺实现超 导用 CuSnTi 合金的制备是可行的。

本文旨在采用热-力协同作用,制备出高强度 高伸长率的 Cu-15Sn-0.3Ti 合金,通过调控电弧熔炼 及热挤压的工艺参数,使合金组织中晶粒细化,富锡 相体积分数减少。研究不同熔炼电流下铸锭的凝固 行为及 Cu-15Sn-0.3Ti 合金在热挤压前后微观组织 与力学性能的变化,为制备高溶质 CuSnTi 合金提 供参考。

1 实验材料与方法

1.1 试样成分

将高纯电解 Cu 粉、Sn 粉和 Ti 粉按照84.7:15.0: 0.3 的质量比进行配比。采用卧式球磨机将配比好 的粉末混合 8 h,转速为 120 r/min,球料比为 1:1。通 过冷等静压设备将混合粉末压制成冷压棒材,保压 压力为 200 MPa,保压时间 3 min。使用真空烧结炉 对冷压棒材进行烧结,烧结温度为 700 ℃,烧结时间 为 1 h,得到 Cu-15Sn-0.3Ti 合金自耗电极。采用自耗 电弧熔炼设备得到 Cu-15Sn-0.3Ti 合金,熔炼电流为 500~600 A。通过热挤压设备对铸态 Cu-15Sn-0.3Ti 合金棒材进行热挤压,挤压温度为 650 ℃,挤压比 为4:1。

1.2 组织与性能表征

采用电火花线切割设备将 Cu-15Sn-0.3Ti 合金 加工成 10 mm×10 mm×5 mm 的金相试样,经过磨 制、抛光后采用体积比 FeCl₃:HCl:H₂O=1:1:2 的试 剂对金相试样进行刻蚀。使用 OLYMPUS GX71/50-2000X 型光学显微镜对样品的组织形貌进行观察, 使用 TESCAN VEGA3 XMU 扫描电子显微镜对试 样的显微组织进行分析,结合 X 射线能谱仪对样品 进行成分分析。使用万能力学实验机对 Cu-15Sn-0.3Ti 合金的力学性能进行考察,拉伸试样标距长度为 10 mm,标距宽度为 2.6 mm,拉伸速率为 1 mm/min, 使用扫描电子显微镜对样品的断口形貌进行观察。

2 实验结果及讨论

2.1 不同熔炼电流对合金组织的影响

不同电弧熔炼工艺(I=500、550、600 A)对 Cu-15Sn-0.3Ti 合金微观组织的影响如图 1a~d 所示,铸 态 Cu-15Sn-0.3Ti 合金的组织为树枝晶形貌。由图 1a的扫描照片可以看出,当熔炼电流为500A时, 组织中形成了细小的树枝晶,二次枝晶臂形貌明显, 灰色衬度的析出相沿着凝固方向定向排列, 定向排 列性明显。图 1b 为 500 A 下 SEM 图像的放大图,对 图中A、B区域进行 EDS 检测分析,结果如表1所 示。区域 A 中的 Cu 元素含量(原子百分数,下同)为 97.3%, Sn 元素含量为 2.6%, Ti 元素含量为 0.1%, 表明黑色的树枝晶区域为α相;区域 B 中 Cu 元素 含量为 82.0%, Sn 元素含量为 17.9%, Ti 元素含量 为 0.1%, 组织中灰色相为富锡相。随着熔炼电流的 增大,组织中的一次枝晶臂长度减小,二次枝晶臂间 距增加,富锡相体积分数明显减小。通过 Image Pro Plus 软件对富锡相的体积分数统计结果如图 1e 所 示,随着熔炼电流增大,富锡相体积分数从 32.2%减 小到 26.9%,组织中富锡相体积逐渐减小。图 1f 是

表1 区域A、BEDS检测结果 Tab.1 EDS analysis results for regions A and B

	(atomic fraction/%)		
区域 -	元素		
	Cu	Sn	Ti
А	97.3	2.6	0.1
В	82.0	17.9	0.1



图 1 不同熔炼工艺制备 Cu-15Sn-0.3Ti 合金微观组织及二次枝晶臂间距和富锡相体积分数变化曲线:(a~d) 500、550 和 600 A 下的 OM 图及 SEM 图,(e) 富锡相体积分数变化图,(f) 二次枝晶臂间距变化图

Fig.1 The microstructure of the Cu-15Sn-0.3Ti alloy and the variation curves of the secondary dendrite arm spacing and volume fraction of the tin-rich phase prepared by different melting processes: (a~d) OM and SEM images at 500, 550 and 600 A, (e) change in the volume fraction of the tin-rich phase, (f) change in the secondary dendrite arm spacing

不同熔炼工艺 Cu-15Sn-0.3Ti 合金组织中二次枝晶 臂间距变化的统计结果,二次枝晶臂间距从 21 μm 增加到 43 μm。

Cu-15Sn-0.3Ti 合金在快速凝固条件下,凝固过 程为非平衡凝固,此时合金的凝固行为、结晶方式 取决于溶质再分配。由于铸锭凝固时间短,为简化 问题不考虑固态扩散,通常合金元素的偏析系数 *k* 用下式估算:

$$k = \frac{C_{\rm S}}{C_{\rm L}} \tag{1}$$

式中,*C*s为固-液界面上的固体成分;*C*L为指凝固后期液相成分。

*C*_L 为凝固过程中含 Sn 元素较多的液相, 当熔 炼电流为 500 A 时,*k*_{Sn1}=0.15, Sn 元素的偏析系数小 于 1,为负偏析元素,凝固结晶过程中更易于在残余 液相中分配,当*k* 值越小时,元素的偏析倾向越严 重。当熔炼工艺为 550 A 时,*k*_{Sn2}=0.32;当熔炼工艺 为 600 A 时,*k*_{Sn3}=0.35。随着熔炼电流增大,*k*_{Sn}逐渐 增大, Sn 元素的偏析越小,导致富锡相的体积逐渐降低。 相较于粉末冶金(*k*_{Sn}=0.18)^[16]、梯度凝固(*k*_{Sn}=0.24)^[17] 和半固态流变挤压铸造法(*k*_{Sn}=0.08)^[18],采用电弧熔 炼制备 Cu-15Sn-0.3Ti 合金,凝固过程中形成了较 大的 *k*_{Sn},未凝固的液相中含 Sn 元素较少,因此富锡 相体积分数较低。当熔炼电流较大时,水冷铜坩埚 中滴落 Cu-15Sn-0.3Ti 合金液滴的速度加快,导致 坩埚中铸锭的冷却速度降低,从而树枝晶(α相)获得了 充足的生长时间,减少了富锡相的生长空间。综上 所述, 熔炼电流为 600 A 时获得的 Cu-15Sn-0.3Ti 合 金组织中树枝晶生长充分, 富锡相体积分数较低。

2.2 热挤压对 Cu-15Sn-0.3Ti 合金组织的影响

在熔炼电流 600 A 下得到的 Cu-15Sn-0.3Ti 合 金组织中富锡相最少,力学性能较为优异,为了进一 步提升该参数下制备的 Cu-15Sn-0.3Ti 合金的力学 性能,对其采用热挤压的方式进行强化。从图 2a 中 可知,挤压态 Cu-15Sn-0.3Ti 合金组织由动态再结晶 区域和非动态再结晶区域组成,在热应变作用下, Cu-15Sn-0.3Ti 合金的组织发生动态再结晶,微观组 织由树枝晶转变为细小的等轴晶,平均晶粒尺寸为 15 μm。而原始晶粒在挤压初期形成了变形孪晶和 块状亚结构,上述结构虽然可以协调原始晶界附近 的动态再结晶过程,但动态再结晶很少发生在这些 区域¹⁰⁹;随着变形不断进行,这些退火孪晶和块状亚 结构沿着挤压方向被拉长,从而形成了非动态再结 晶区域。

图 3 为热挤压前后 Cu-15Sn-0.3Ti 合金的 EDS 检测结果,由图 3a 可知,Cu-15Sn-0.3Ti 合金的树枝 晶间隙存在 Sn 元素的偏聚;挤压态 Cu-15Sn-0.3Ti 合金中的 Sn 元素分布如图 3b 所示,分布较为均匀, 没有出现偏析现象。这是由于在热挤压过程中,受热 驱动力作用,Sn 原子小范围的重新分配导致了富锡 相溶解,因此热挤压态的 Cu-15Sn-0.3Ti 合金组织 已经接近单相固溶体。

2.3 Cu-15Sn-0.3Ti 合金的力学性能分析

图 4 为 Cu-15Sn-0.3Ti 合金的应力-应变曲线。



图 2 热挤压后 Cu-15Sn-0.3Ti 合金的组织形貌:(a) OM 图像,(b) SEM 图像 Fig.2 The microstructure and morphology of the Cu-15Sn-0.3Ti alloy after hot extrusion: (a) OM image, (b) SEM image







当熔炼工艺为 500 A 时, 合金的极限抗拉强度为 211.5 MPa, 伸长率仅有 0.8%; 当熔炼电流提高至 600 A, 合金的极限抗拉强度提升到 350.8 MPa, 伸 长率提高至 4.8%。熔炼电流的增加导致 Cu-15Sn-0.3Ti 合金中富锡相有所减少,降低了裂纹的萌生的 几率和扩展的速度,合金强度和伸长率得到小幅度 提升。但是相较于挤压态 Cu-15Sn-0.3Ti 合金,铸态 合金的强度和塑性相对较低,挤压态 Cu-15Sn-0.3Ti

合金的抗拉强度由 350.8 MPa 增加到 387.2 MPa,伸 长率由 4.8%提高至 42.5%。这是由于在热挤压过程 中,富锡相中 Sn 原子的溶解会导致 Cu-15Sn-0.3Ti 合金的晶格畸变增大。同时,热挤压过程中发生动态 再结晶诱导合金组织中粗大的树枝晶演化为细小的 等轴晶,晶界数量显著提高,增强了霍尔-佩奇效应, 使得合金的强度得到提升。此外,富锡相体积分数的 降低减少了合金变形过程中受到的阻碍,降低了形 变过程中微裂纹产生的几率,合金的塑性得以提升。 热挤压后 Cu-15Sn-0.3Ti 合金的强度和塑性得到了 协同提升。

• 59 •

图 5 为热挤压前后 Cu-15Sn-0.3Ti 合金的断口 形貌,通过观察图 5a 可知,热挤压前 Cu-15Sn-0.3Ti 合金的断口组织呈现出树枝晶形貌,断裂方式为沿 晶断裂。结合铸态组织分析可知,由于富锡相存在于 枝晶间隙,试样受到应力作用时,富锡相会阻碍基体 的变形,导致应力在富锡相处集中,从而萌生微裂 纹,裂纹沿着晶界不断扩展,最终导致试样发生断



图 5 热挤压前后 Cu-15Sn-0.3Ti 合金试样的断口形貌:(a) 热挤压前,(b) 热挤压后 Fig.5 Fracture morphology of the Cu-15Sn-0.3Ti alloy specimens before and after hot extrusion: (a) before hot extrusion, (b) after hot extrusion

裂。图 5b 为热挤压后 Cu-15Sn-0.3Ti 合金断口组织,组织中有大量的韧窝存在,韧窝相连成蜂窝状, 表面的韧窝较深,这表明挤压态 Cu-15Sn-0.3Ti 合 金的断裂方式由脆性断裂转变为韧性断裂。

3 结论

(1)通过改变电弧熔炼工艺可以实现对 Cu-15Sn-0.3Ti 合金组织和力学性能的调控,当熔炼电流为600 A 时,合金中富锡相的体积分数为 25.9%,极限抗拉强度为 350.8 MPa,伸长率为 4.8%。

(2)挤压态 Cu-15Sn-0.3Ti 合金的组织趋近于单 一 α 相,富锡相基本回溶,合金的强度和伸长率得 到协同提升,极限抗拉强度为 387.2 MPa,伸长率为 42.5%。

(3)热挤压过程中发生动态再结晶行为使Cu-15Sn-0.3Ti 合金组织由粗大的树枝晶演化为细小的 等轴晶,晶界数量显著增加,增强了霍尔-佩奇效 应,合金的强度得到提升;富锡相的溶解增强了合 金的塑性变形能力,合金的伸长率得到提升。

参考文献:

- [1] 张平祥,李建锋,唐先德,等.国际热核聚变(ITER)用低温超导线研究进展[J].中国材料进展,2009,28(4):10-15.
 ZHANG P X, LI J F, TANG X D, et al. R&D of low temperature superconducting wire for ITER[J]. Materials China, 2009, 28(4): 10-15.
- [2] 张科. ITER 用 Nb₃Sn 超导线材微结构与电磁特性的研究[D]. 西安:西北工业大学,2016.
 ZHANG K. Study on mricrostructure and superconducting properties of Nb₃Sn strands for ITER project [D]. Xi'an: Northwestern

Polytechnical University, 2016.[3] BANNO N. Low-temperature superconductors: Nb₃Sn, Nb₃Al, and

- NbTi[J]. Superconductivity, 2023, 6: 100047.
- [4] 张科,张平祥,郭建华,等. 青铜法 Nb₃Sn 超导线材的性能优化 研究[J]. 低温物理学报,2016,38(1): 8-12.
 ZHANG K, ZHANG P X, GUO J H, et al. The performance optimization of Nb₃Sn strands by bronze route[J]. Chinese Journal of Low Temperature Physics, 2016, 38(1): 8-12.
- [5] TANIGUCHI H , KIKUCHI A. Practical bronze alloy for Nb₃Sn superconductors [J]. Journal of Cryogenics and Superconductivity Society of Japan, 2012, 47(8): 526-533.
- [6] LI X, IVAS T, SPIERINGS A B, et al. Phase and microstructure formation in rapidly solidified Cu-Sn and Cu-Sn-Ti alloys[J]. Journal of Aolly and Compounds, 2018, 735: 1374-1382.
- [7] 李灿灿. Cu-Sn 合金熔体的微观不均匀性及其结构演化[D]. 济南:济南大学,2013.
 LI C C. Microheterogeneity and structure evolution of Cu-Sn alloy melts[D]. Jinan: University of Jinan, 2013.
- [8] 肖恩奎. 铜锡合金铸件的反偏析[J]. 特种铸造及有色合金, 1987(2): 6-9, 20.

XIAO E K. Inverse segregation of copper-tin alloy castings [J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 1987(2): 6-9, 20.

- [9] SONG D Z, ZOU J T, ZHANG Z W, et al. Enhanced strength-ductility synergy in CuSn alloy via tuning Ti content [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 3382-3394.
- [10] 葛国秋.真空自耗电弧炉电极控制系统研究[D].重庆:重庆大学,2008.

GE G Q. Study on the electrode control system of vacuum arc furnace[D]. Chongqing: Chongqing University, 2008.

- [11] FENG J , SONG K X, LIANG S H, et al. Electrical wear of TiB₂ particle-reinforced Cu and Cu-Cr composites prepared by vacuum arc melting[J]. Vacuum, 2020, 175: 109295.
- [12] HEKİMOĞLU A P, ÇALIŞ M. Effect of arc re-melting on microstructure, mechanical and tribological properties of commercial 390A alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(8): 2264-2276.
- [13] JIN S X, WANG A D, WANG K, et al. Significant strengthening effect in ultra-fine grained Al alloy made by fast solidification and hot extrusion processes[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 16: 1761-1769.
- [14] LUO L, CHENG W L, YU H, et al. Dynamic recrystallization behavior and strengthening mechanism of quasi-precipitate-free dilute Mg-Bi-Sn alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 850: 143553.
- [15] REN J, WANG R C, FENG Y, et al. Hot deformation behavior and microstructural evolution of as-quenched 7055 Al alloy fabricated by powder hot extrusion[J]. Materials Characterization, 2019, 156: 109833.
- [16] 冯巧丽. 高固溶度 Cu-Sn 合金的制备及组织与性能研究[D]. 西安: 西安理工大学,2020.

FENG Q L, Study on preparetion, microstructure and properties of high-solid solution copper-tin alloy[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2020.

[17] 王宇轩. Cu-15Sn-0.3Ti 合金组织调控及强韧化机理研究[D]. 西 安:西安理工大学,2022.

WANG Y X. Study on microstructure control and strenghthening and toughening mechanism of Cu-15Sn-0.3Ti alloy [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology.

[18] 何子龙. CuSn10P1 合金半固态流变挤压铸造工艺设计研究[D].
 昆明:昆明理工大学,2022.
 HE Z L. Research on process design of semi-solid rheological

squeeze casting of CuSn10P1 alloy[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.

- [19] XU S W, ZHENG M Y, KAMADO S, et al. Dynamic microstructural changes during hot extrusion and mechanical properties of a Mg-5.0Zn-0.9Y-0.16Zr (wt.%) alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(12): 4055-4067.
- [20] 汤晓漪,应韬,杨剑英,等. Zn 与 Mg 质量比对热挤压 Al-Zn-Mg-Sc 显微组织及力学性能的影响[J]. 铸造技术,2020,41(3): 208-213.

TANG X Y, YING T, YANG J Y, et al. Effect of mass ratio of Zn to Mg on microstructure and mechanical properties of hot-extruded Al-Zn-Mg-Sc alloys[J]. Foundry Technology, 2020, 41(3): 208-213.