DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.02.007

电磁搅拌参数对 Cu-6%Ag 合金凝固组织及性能的影响

李贵茂,柳　艳,刘常万,马　壮
(辽宁科技学院,辽宁 本溪 117000)

摘　要:为了细化 Cu-Ag 合金,进一步提高合金性能,在不同电磁搅拌参数下制备了 Cu-6%Ag 合金。结果表明,随着电磁搅拌频率和电流增加,合金晶粒明显细化。初生 Cu 枝晶转变成等轴晶和胞晶,并且胞晶中的 Ag 元素含量降低明显。枝晶状初生 Cu 相有利于合金硬度升高,等轴晶状 Cu 相有利于提高合金的电导率。

关键词:Cu-Ag 合金;电磁搅拌参数;凝固组织;显微硬度;电导率

中图分类号:TG146.1;TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)02-0165-06

Influence of Electromagnetic Stirring Parameter on the Solidified Structure and Properties of Cu-6%Ag Alloys

LI Guimao, LIU Yan, LIU Changwan, MA Zhuang
(Liaoning Institute Science and Technology, Benxi 117000, China)

Abstract: In order to refine Cu-Ag alloy and further improve the properties, Cu-6%Ag alloy was prepared under different electromagnetic stirring parameters. The results show that with the increase of electromagnetic stirring frequency and current, the grain size of the alloy is obviously refined. The primary Cu dendrites are transformed into equiaxed and cellular crystals, and the Ag content in the cellular crystals decrease significantly. Dendritic Cu phase is beneficial to increase the hardness of the alloy, and equiaxed Cu phase is beneficial to increase the conductivity of the alloy.

Key words: Cu-6% Ag alloy; electromagnetic stirring parameter; solidified structure; micro-hardness; electrical conductivity

高强高导 Cu-Ag 合金是一种功能材料,主要应用于制备脉冲强磁场线圈、高速列车导线、集成电路引线框架等领域[1],高强高导 Cu-Ag 合金主要是通过原位变形方法复合而得[2-8],该方法能有效细化合金的显微组织,并形成强化效果较好的纤维状微观组织结构,从而实现 Cu-Ag 合金的强度和电导率的良好匹配。然而在变形量相同条件下,Cu-Ag 合金的铸态显微组织决定着合金线材的最终组织,制备细小、均布的铸态组织是获得高强高导性能的关键[9,10]。

为了研究不同电磁搅拌参数对 Cu-Ag 合金凝固组织及性能的影响规律,本文以 Cu-6%Ag 合金为研究对象,采用不同电磁搅拌参数对 Cu-6%Ag 合金的凝固组织进行控制,获得最优化的电磁搅拌参数和性能优良的 Cu-6%Ag 母合金。

1　试样制备与试验方法

将纯度为 99.97%的无氧 Cu 和纯度为 99.996%的电解 Ag 原料分别配比成 Cu-6%Ag 成分,将配好的合金原料装入内径为 ϕ15 mm 的高纯石英管内,抽真空至真空度为小于 10^{-3} Pa 后密封,将密封试样置入 TG100A-25 型晶体管式超音频感应加热炉内熔炼,熔炼温度 1 000～1 200 ℃,保温 10 min 后将石英管夹到线性电磁搅拌器磁体中心进行电磁搅拌,合金在搅拌过程中连续空冷至室温,试样尺寸为 ϕ15 mm×160 mm,整个试样的凝固过程中施加了不同的搅拌参数,具体试验参数见表 1。

将铸态 Cu-6%Ag 合金试样沿着径向剖开,经过研磨、抛光和腐蚀后用 SZX16 型体视镜进行宏观组织观察,用 LEICA DMLM 型光学显微镜和 SSX-550 扫描电镜进行微观组织观察,宏观腐蚀用

收稿日期:2018-05-15
基金项目:辽宁省自然科学基金指导计划项目(20180550265);辽宁省教育厅一般项目(1506141)
作者简介:李贵茂(1981-),辽宁本溪人,博士,高级工程师.研究方向:高强高导材料制备技术以及铸造工艺数值模拟研究.E-mail:253734104@qq.com
通讯作者:柳　艳(1979-),女,辽宁葫芦岛人,硕士,副教授.研究方向:高强高导材料制备技术以及热处理工艺研究.E-mail:87191441@qq.com

表1 Cu-6%Ag合金电磁搅拌试验参数
Tab.1 Cu-6%Ag alloy EMS experimental parameters

最高熔炼温度/℃	保温时间/min	出炉温度/℃	搅拌频率/Hz	搅拌电流/A	搅拌时间/min	停止搅拌温度/℃
1 112	2	1 100	2	100	3	615
1 152	2	1 120	2	200	3	627
1 117	2	1 100	2	350	3	654
1 163	2	1 120	16	100	3	630
1 130	2	1 100	16	200	3	646
1 105	2	1 050	16	350	3	653
1 063	2	1 080	32	100	3	639
1 073	2	1 100	32	200	3	653
1 120	2	1 080	32	350	3	630

36%的盐酸水溶液，微观腐蚀用2 g三氯化铁、100 mL乙醇和5 mL硝酸混合溶液。利用SEM的EDX扫描对Cu枝晶内的Ag元素进行扫描，对试样从边缘至中心5个不同位置的Cu枝晶进行扫描，取平均值作为枝晶内的Ag含量。

利用452SVD宏观硬度仪测试了试样上、中、下3个不同位置合金的Vickers硬度，加载载荷9.80 N，加载时间20 s，每个位置测试5个硬度值，取平均值作为该位置的硬度值。用ZY9858型微欧计在室温下对铸态合金电阻值进行测定，试样标距为100 mm，采用对试样不同位置进行多次测量取平均值办法确定试样的电阻，由平均电阻值求出电阻率。

2 试验结果与分析

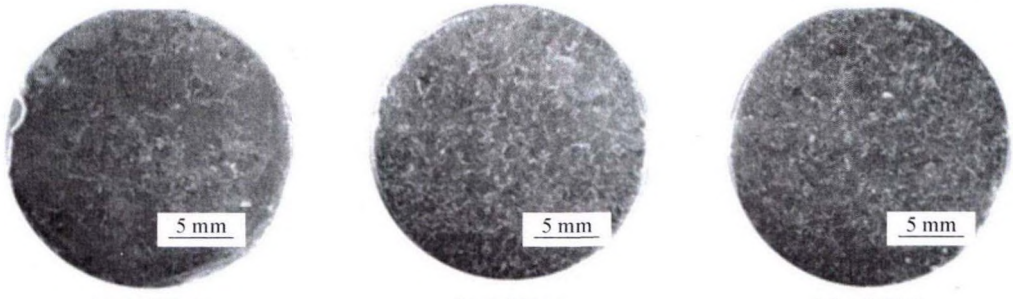
2.1 搅拌参数对Cu-6%Ag合金宏观组织的影响

图1为搅拌频率f=2 Hz时，不同搅拌电流下Cu-6%Ag合金的宏观组织。搅拌频率f=2 Hz条件下，当搅拌电流I=100 A时，合金的晶粒较粗大，大小分布不均匀，合金外部晶粒较细小，内部晶粒粗大；搅拌电流I=200 A时，晶粒有所细化，分布也较均匀；搅拌电流增大到I=350 A时，合金的晶粒进一步细化、均匀化。

图2为搅拌频率f=16 Hz时，不同搅拌电流下Cu-6%Ag合金的宏观组织。当搅拌频率增加时，Cu-6%Ag合金的宏观组织晶粒明显比搅拌频率f=2 Hz时更加细小，并且随着搅拌电流的增加，晶粒逐渐细化，但是各个电流条件下合金的晶粒差别在减小。

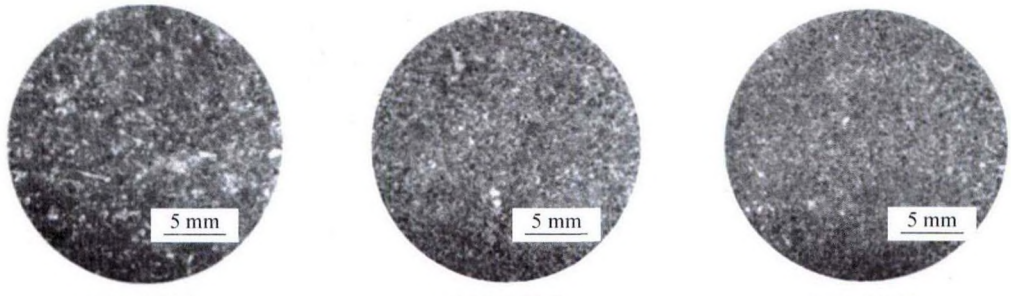
图3为搅拌频率f=32 Hz时，不同搅拌电流下Cu-6%Ag合金的宏观组织。搅拌频率f=32 Hz条件下，合金的晶粒大小进一步细化、分布更加均匀，但是随着搅拌电流的增加，晶粒略有细化，高搅拌频率下搅拌电流对合金宏观组织的影响进一步减弱。

图4为不同搅拌参数下Cu-6%Ag合金的晶粒直径统计结果。可见，随着搅拌电流的增加，合金的晶粒直径不断减小，但是在搅拌频率较小时，搅拌电流的增加对晶粒细化明显。随着搅拌频率的增加，搅



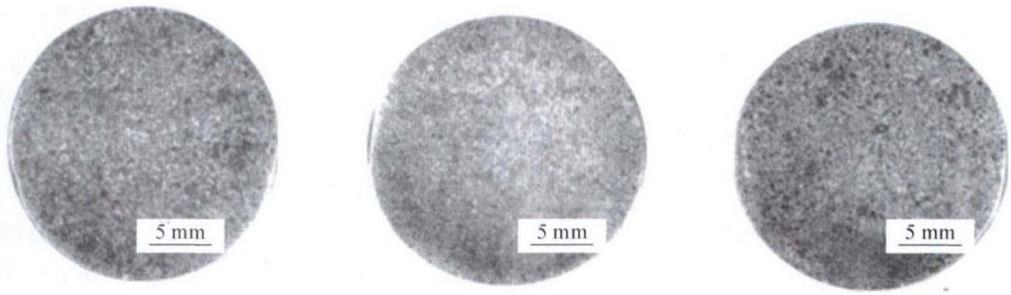
(a)I=100 A　(b)I=200 A　(c)I=350 A

图1 电磁搅拌下Cu-6%Ag合金的宏观组织，f=2 Hz
Fig.1 Macrostructure of Cu-6%Ag alloy with EMS, f=2 Hz



(a)I=100 A　(b)I=200 A　(c)I=350 A

图2 电磁搅拌下Cu-6%Ag合金的宏观组织，f=16 Hz
Fig.2 Macrostructure of Cu-6%Ag alloy with EMS, f=16 Hz



(a)I=100 A　　(b)I=200 A　　(c)I=350 A

图 3 电磁搅拌下 Cu-6%Ag 合金的宏观组织，f=32 Hz

Fig.3 Macrostructure of Cu-6%Ag alloy with EMS, f=32 Hz

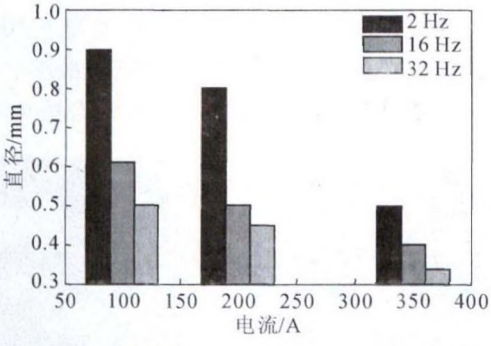


图 4 不同搅拌参数下 Cu-6%Ag 合金的晶粒直径

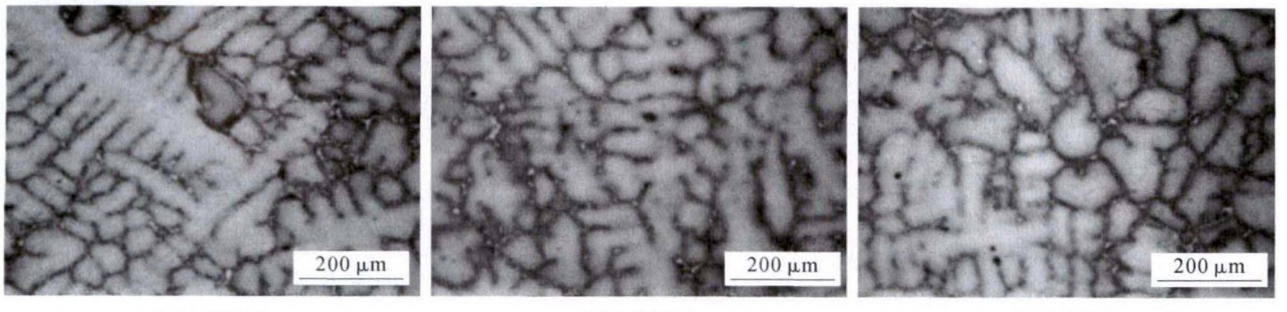
Fig.4 Diameter size of Cu-6%Ag alloy grain under different electromagnetic stirring parameters

拌电流增加，不同搅拌频率下合金的晶粒直径差别不大，相差约 0.1～0.2 mm，搅拌电流对晶粒细化作用减弱。搅拌参数为 I=100 A，f=2 Hz 时，合金晶粒尺寸最大，直径约为 0.9 mm；搅拌参数为 I=350 A，f=32 Hz 时，合金晶粒最细小，直径约为 0.35 mm。

2.2 搅拌参数对初生 Cu 枝晶的影响

图 5 为搅拌频率 f=2 Hz 时，不同搅拌电流下 Cu-6%Ag 合金初生 Cu 枝晶的形貌。搅拌频率 f=2 Hz 条件下，搅拌电流 I=100 A 时，初生 Cu 枝晶一次晶主干较长、较细，二次枝晶较发达；随着搅拌电流增加至 I=200 A 时，初生 Cu 枝晶一次枝晶主干变短、变粗，二次晶变短，形成尺寸较小的花瓣状等轴晶；当搅拌电流增加至 I=350 A 时，初生 Cu 枝晶进一步变短，部分 Cu 枝晶一次晶主干很短，呈胞晶形态。

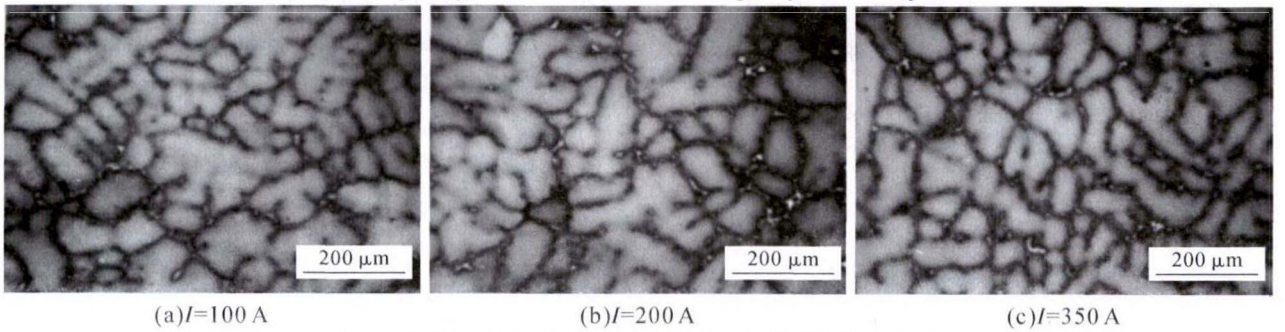
图 6 为搅拌频率 f=16 Hz 时，不同搅拌电流下 Cu-6%Ag 合金初生 Cu 枝晶的形貌。当搅拌频率增加时，初生 Cu 枝晶一次枝晶和二次枝晶均变短，直径有所粗化。搅拌电流 I=100 A 时，初生 Cu 枝晶大部分为短小花瓣状的等轴晶；当搅拌电流 I=200 A 时，枝晶进一步变短、细化，部分等轴晶转变成胞晶；



(a)I=100 A　　(b)I=200 A　　(c)I=350 A

图 5 电磁搅拌下 Cu-6%Ag 合金的初生 Cu 枝晶形貌，f=2 Hz

Fig.5 Morphology of Cu dendrite of Cu-6%Ag alloy with EMS, f=2 Hz



(a)I=100 A　　(b)I=200 A　　(c)I=350 A

图 6 电磁搅拌下 Cu-6%Ag 合金的初生 Cu 枝晶形貌，f=16 Hz

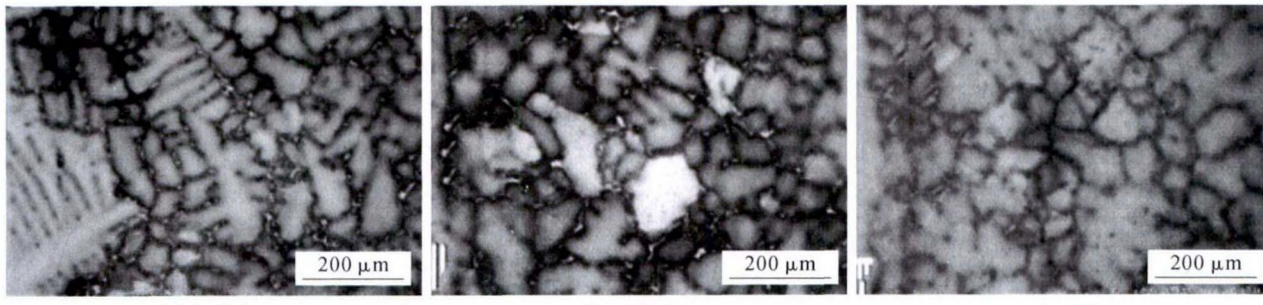
Fig.6 Morphology of Cu dendrite of Cu-6%Ag alloy with EMS, f=16 Hz

当搅拌电流 I=350 A 时，初生 Cu 一次枝晶进一步变短，球化，枝晶直径变细，二次晶减少，Cu 枝晶主要以胞晶形式存在。

图 7 为搅拌频率 f=32 Hz 时，不同搅拌电流下 Cu-6%Ag 合金初生 Cu 枝晶的形貌。搅拌频率增加到 f=32 Hz，搅拌电流 I=100 A 时，初生 Cu 枝晶主二次晶较发达，初生 Cu 枝晶主要以等轴晶方式存在；当搅拌电流增加至 I=200 A 时，初生 Cu 一次枝晶，二次枝晶变短，球化，胞晶和球状晶占主要地位；搅拌电流进一步增加至 I=350 A 时，枝晶转变成了花瓣状等轴晶，枝晶比较粗大。

图 8 统计了不同搅拌参数下初生 Cu 枝晶的直径。搅拌频率为 f=2 Hz 和 f=32 Hz 条件下，随着搅拌电流强度的增加，初生 Cu 枝晶的直径逐渐增加；搅拌频率 f=16 Hz 条件下，随着搅拌电流增加，初生 Cu 枝晶直径逐渐减小。并且在搅拌频率增加时，初生 Cu 枝晶的直径逐渐粗化。

可见，搅拌电流和搅拌频率都比较小时，初生 Cu 枝晶为细长的等轴晶，枝晶直径最细小，长度较大，当搅拌频率和搅拌电流同时增加到中等强度下，初生 Cu 枝晶转变成花瓣状等轴晶，直径有所粗化；当搅拌电流和搅拌频率达到最大值时，Cu 枝晶转变成胞晶或球晶，晶粒直径进一步增加。根据不同参数下 Cu 枝晶尺寸分析可知，搅拌参数为 I=100 A，f=2 Hz 时，初生 Cu 为等轴晶，枝晶直径最细。搅拌参数为 I=350 A，f=32 Hz 时，Cu 枝晶为胞晶或球晶，



(a)I=100 A　(b)I=200 A　(c)I=350 A

图 7 电磁搅拌下 Cu-6%Ag 合金的初生 Cu 枝晶形貌，f=32 Hz

Fig.7 Morphology of Cu dendrite of Cu-6%Ag alloy with EMS, f=32 Hz

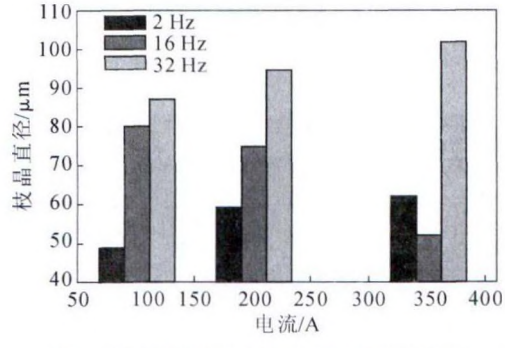


图 8 不同搅拌参数下初生 Cu 枝晶的直径

Fig.8 Diameter size of primary Cu dendrites under different electromagnetic parameter

晶粒直径最粗大。

2.3 搅拌参数对初生 Cu 枝晶内 Ag 成分的影响

表 2 为 Cu-6%Ag 合金初生 Cu 枝晶内 Ag 含量的 EDX 分析结果。可见，搅拌电流和频率较小时，细长的等轴晶中 Ag 含量较高；搅拌电流和频率为中等强度时，粗化的花瓣状等轴晶中 Ag 含量较低；搅拌电流和频率最大时，初生 Cu 枝晶转变成胞晶或球晶时，枝晶中的 Ag 含量又有所升高。在搅拌电流和频率都较低时，电磁搅拌作用较弱，溶质 Ag 在初生 Cu 枝晶内对流运动较弱，被固溶在枝晶内部，所以 Ag 含量相对较高，随着搅拌强度增加，溶质的对流运动加强，初生 Cu 枝晶内固溶的 Ag 含量降低，当搅拌强度增加最大时，初生 Cu 枝晶变成胞晶或者球晶，晶粒非常细小，结晶速度较快，Ag 溶质还没来得及排出即被固溶在枝晶内部，所以含量升高。

表 2 初生 Cu 枝晶内 Ag 含量的 EDX 分析结果 w(%)

Tab.2 EDX analysis results of Ag element in pro-eutectic Cu dendrites

搅拌频率 / Hz	搅拌电流 / A		
	100	200	350
2	9.3	3.1	3.4
16	4.6	3.4	5.1
32	3.8	3.2	6.5

2.4 搅拌参数对初生 Cu 枝晶影响机制

初生 Cu 枝晶生长过程中，由于枝晶根部溶质的排放和富集而使其附近的凝固温度降低，阻止根部的长大，在枝晶臂根部产生缩颈现象，如图 9。由于缩颈部位的表面张力比其他部位大，因此是不稳定的，在强烈地电磁搅拌过程中由于过热熔体的不断冲刷，该处将被重新熔化，使搅拌前已形成的 Cu 枝晶变为枝晶碎块[11]。另外，在液相和固相的流速差和固相的旋转运动作用下，在 Cu 枝晶根部产生弯曲应力，也促进了枝晶根部的折断[12]。另外，因为搅

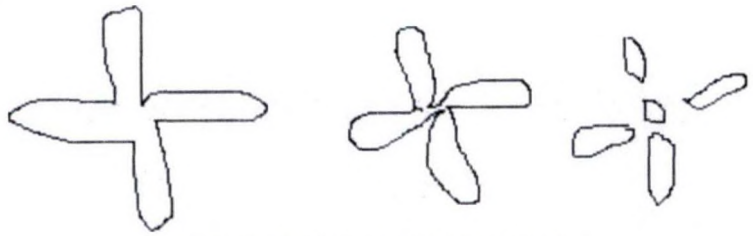


图 9 电磁搅拌下 Cu 枝晶熔断示意图

Fig.9 Schematic diagram of Cu dendrites melted to detach under EMS

拌强度与搅拌频率和搅拌电流成正比，随着搅拌频率和搅拌电流的不断增加，电磁力不断增加，强迫对流非常剧烈，导致了初生 Cu 枝晶开始出现球化，主要是因为强烈地对流运动使 Cu 枝晶或 Cu 枝晶碎片相互摩擦，导致了 Cu 枝晶变成了椭圆形胞晶或球晶[13]；此外，当冷却温度继续降低在 Cu-Ag 共晶反应以下时，Cu 枝晶的熟化长大也是其球化的主要原因。

2.5 搅拌参数对 Cu-Ag 合金硬度的影响

图 10 为不同搅拌电流下 Cu-6%Ag 合金的宏观显微硬度。搅拌频率 f=2 Hz 和 f=32 Hz 条件下，随着搅拌电流的增加，合金的硬度逐渐下降；搅拌频率 f=16 Hz 条件下，随着搅拌电流增加，合金的硬度逐渐升高。而在三种搅拌电流条件下，合金的硬度均随着搅拌频率增加，先降低，后增加。根据以上结果，发现搅拌频率 f=2 Hz，电流 I=100 A 时，合金硬度最高；搅拌频率 f=16 Hz，电流 I=100 A 时，合金硬度最低。可见细长的等轴晶有利于合金的强化，而短小的花瓣状等轴晶不利于 Cu-Ag 合金的强化，胞晶和球晶的强化作用位于二者中间。

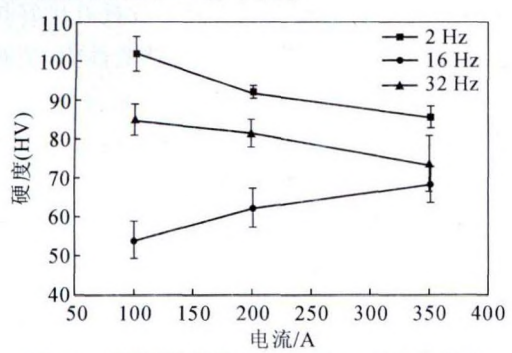


图 10 不同搅拌参数下 Cu-6%Ag 合金的硬度

Fig.10 Microhardness of Cu-6%Ag alloy under different electromagnetic parameters

2.6 搅拌参数对合金导电率的影响

图 11 为不同搅拌参数下 Cu-6%Ag 合金的电导率。搅拌频率 f=2 Hz 时，随着搅拌电流的增加，合金的电导率升高；搅拌频率 f=16 Hz，随着搅拌电流的增加合金的电导率先下降，后升高；搅拌频率 f=32 Hz，随着搅拌电流的增加合金的电导率变化不大，另外，搅拌电流 I=100 A 时，随着搅拌频率增加，

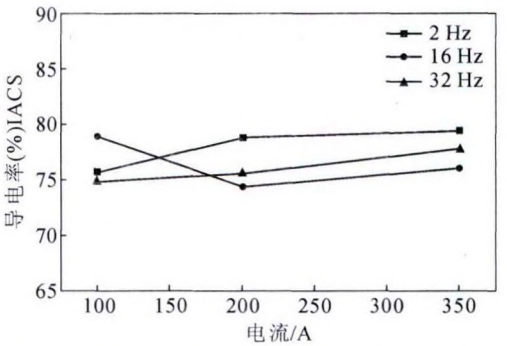


图 11 不同搅拌参数下 Cu-6%Ag 合金的电导率

Fig.11 Electrical conductivity of Cu-6%Ag alloy under different electromagnetic parameters

合金的电导率先增加，后降低。而搅拌电流为 I=200 A 与 I=350 A 时，随着搅拌电流增加，电导率先降低，后升高。搅拌频率 f=16 Hz，电流 I=100 A 时，合金电导率最高；搅拌频率 f=16 Hz，电流 I=200 A 时，合金电导率最低。可见粗化的花瓣状等轴晶或球晶有利于提高合金电导率，而细长的等轴晶不利于提高电导率。

3 结论

通过对不同电磁搅拌参数下 Cu-6%Ag 凝固组织、显微硬度和导电率进行分析发现：

(1)随着搅拌电流和搅拌频率的增加，合金的晶粒逐渐细化；搅拌频率 f=32 Hz，搅拌电流 I=350 A 时，合金的晶粒最细小。

(2)随着搅拌电流和频率的增加，初生 Cu 枝晶转变成短粗的花瓣状等轴晶，枝晶直径较大，花瓣状等轴晶中 Ag 含量降低；搅拌电流和频率达到最大值时，初生 Cu 枝晶转变成球晶，晶粒直径增大，共晶组织增加，枝晶内的 Ag 含量升高。

(3)搅拌频率 f=2 Hz，搅拌电流 I=100 A 时，合金硬度最高，分析表明，初生 Cu 为枝晶或胞晶时有利于合金硬度升高。

(4)搅拌频率 f=2 Hz 时，搅拌电流 I=350 A 时，合金电导率最高，分析表明初生 Cu 枝晶为短粗的花瓣状等轴晶有利于提高合金的电导率。

(下转第 172 页)

ing isothermal Aging at 250 ℃ [J]. Scripta Materialia, 1999, 40 (10): 1089-1094.

[12] Negishi Y, Nishimura T, Kiryuu M. Phase diagrams of magnesium-rich portion, aging characteristics and tensile properties of Mg-heavy rare-earth metal(Gd, Dy)-Nd alloys[J]. Joumal of Japan Institute of Light Metals, 1995,45 (2): 57-63.

[13] Anyanwn I A, Kamado S, Kojima Y. Creep properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys [J]. Materials Transations, 2001,42 (7): 1212-1218.

[14] Humble P. Towards a cheap creep resistant magnesium alloy[J]. Materials Forum, 1997, 21: 51-46.

[15] Liu H M, Chen Y G, Tang Y B, et al. The microstructure, tensile properties,and creep behavior of as-cast Mg- (1-10)%Sn alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 440 (1-2): 122-126.

[16] Han L H, Hu H, Northwood D O. Effect of Ca additions on the microstructureal stability and mechanical properties of Mg-5%Sn alloy[J]. Materials Letters , 2008,62: 381-384.

[17] Kozlov A, Ohno M, Abuleil T, et al. Phase equilibria, thermodynamics and solidification microstructures of Mg-Sn-Ca alloys, Part2: Prediction of phase formation in Mg-rich Mg-Sn-Ca cast alloys[J]. Intermetallics , 2008,16 (2): 316-321.

[18] Kim D H, Lee J Y, Lim H K, et al. The effect of microstructure evolution on the elevated temperature mechanical properties in Mg-Sn-Ca system [J]. Materials Transactions, 2008, 49 (10): 2405-2413.

[19] Luo A A, Michael P, Powell B R. Creep and microstructure of magnesium-aluminum-calcium Based Alloys[J]. Metallyrgical and Materials Transactions A, 2002, 33 (3): 567-574.

[20] 中国机械工程学会,中国材料研究学会,中国材料工程大典编委会. 材料工程大典第 4 卷[M]. 北京:化学工业出版社,2006.

[21] 屠海令,干勇. 金属材料理化测试全书[M]. 北京:化学工业出版社 2006.

[22] Wei S, Chen Y, Tang Y, et al. Compressive creep behavior of as-cast and aging-treated Mg-5wt%Sn alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 492 (1-2): 20-23.

[23] 郭瑞华,樊易,李慧琴, 等. 热处理对 Mg-2.6Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金微观组织及晶粒度的影响 [J]. 热加工工艺, 2017, 46 (2): 218-222.

[24] Rolletta D, Srolovitz D J, Anderson M P. Simulation and theory of abnormal grain growth-anisotropic grain boundry energies and mobilities[J]. Acta Metallurgica, 1989, 37 (4): 1227-1240.

[25] 彭冠乔. Mg-5Al-5Ca-xSn 合金组织与蠕变性能研究 [D]. 沈阳:沈阳工业大学,2018.

(上接第 169 页)

参考文献:

[1] 李贵茂,王恩刚,张林,等. 形变原位 Cu-Ag 复合材料的研究进展[J]. 材料导报,2010,24 (3): 80-85.

[2] Sakai Y, Schneider-Muntau H-J. Ultra-high strength, high conductivity Cu-Ag alloy wires[J]. Acta Metall, 1997, 45(3): 1017-1023.

[3] Hong S I, Hill M A. Mechanical stability and electrical conductivity of Cu-Ag filamentary microcomposites[J]. Mater Sci Eng, 1999, A264(1-2): 151-158.

[4] Sakai Y, Inoue K, Maeda H. New high-strength, high-conductivity Cu-Ag alloy sheets[J]. Acta Metall, 1995, 43(4): 1517-1522.

[5] 张雷,孟亮. 合金元素对 Cu-Ag 合金组织、力学性能和电学性能的影响[J]. 中国有色金属学报,2002,12(6): 1218-1223.

[6] 张晓辉,宁远涛,李永年,等. 大变形 Cu-10Ag 原位纤维复合材料的结构和性能[J]. 中国有色金属学报,2002,12(1): 115-119.

[7] Han K, Embury J D, Sims J R,et al. Fabrication, properties and microstructure of Cu-Ag and Cu-Nb composite conductors[J]. Mater Sci Eng ,A, 1999, 267(1): 99-114.

[8] Han K, Vasquez A A, Xin Y, Kalu P N. Microstructure and tensile properties of nanostructured Cu-25 wt% Ag [J]. Acta Mater, 2003, 51: 767-780.

[9] 李贵茂, 王恩刚, 张林, 等. 强磁场对 Cu-25Ag 合金凝固、拉拔组织及导电性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程,2012,41(4): 701-704.

[10] G M Li, Y Liu, Y Su, et al. Influence of high magnetic field on as-cast structure of Cu-25wt%Ag alloys [J]. China Foundry, 2013, 10 (3): 162-167.

[11] 曹志强,杨森,任振国. 电磁搅拌下 Al-6.6%Si 合金非枝晶组织形成机制探讨[J],铸造,2006,55(11):1126-1129.

[12] Li D N, Luo J R, Wu S S. Study on the semi-solid rheocas-ting of magnesium alloy by mechanical stirring [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 129: 431-434.

[13] Nirounmand B, Xia K. 3D study of the structure primary crystalsin a rheocast Al-Cu alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 283: 70-75.

书讯

《铸造缺陷及其对策》

由日本铸造工学会编写，由大连理工大学张俊善教授和尹大伟先生翻译成中文,机械工业出版社出版。通俗易懂地解说各种铸造缺陷，能够帮助现场的铸造技术人员及时判断他所遇到的缺陷属于何种类型的缺陷，找出缺陷产生的原因及解决方案,是铸造相关人员的好帮手。全书分 8 部分,247 页,234 千字。16 开,精装,定价 58 元,特快专递邮购价:80 元。

邮购地址:铸造技术杂志社
(710048 西安理工大学 608 信箱)
联 系 人:李巧凤 029-83222071