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<sup>[1]</sup>,高强高导 Cu-Ag 合金主要是 通过原位变形方法复合而得<sup>[28]</sup>,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<sup>[9,10]</sup>。

为了研究不同电磁搅拌参数对 Cu-Ag 合金凝

- **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

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<sup>3</sup> 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

	表1 Cu-6%Ag	合金电磁搅拌试验者	参数
Tab.1	Cu-6%Ag alloy	<b>EMS</b> experimental	parameters

				-		
最高熔炼	保温时	出炉温	搅拌频	搅拌电	搅拌时	停止搅拌
温度 /℃	间 /min	度 /℃	率 /Hz	流 /A	间 /min	温度 /℃
1 1 1 2	2	1 100	2	100	3	615
1 152	2	1 1 2 0	2	200	3	627
1 117	2	1 100	2	350	3	654
1 163	2	1 1 2 0	16	100	3	630
1 1 3 0	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



Fig.2 Macrostructure of Cu-6%Ag alloy with EMS, f=16 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;





(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,









#### 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

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

*** *** #\$5 \$\$\$ / TT_		搅拌电流 / A	350
搅扦频平/Hz —	100	200	
2	9.3	3.1	3.4
16	4.6	3.4	5.1
32	3.8	3.2	6.5

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。

#### 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<sup>[11]</sup>。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<sup>[12]</sup>。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<sup>[13]</sup>;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。



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 °C [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]. Journal 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

## (上接第169页)

#### 参考文献:

- 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.

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.
- [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.



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

\*\*\*\*\*\*\*\*