

电磁搅拌频率对 Cu-0.3Sn 合金组织及 Sn 偏析的影响

段鑫荣^{1,2} 张士宏^{1,2,3} 陈 岩⁴ 王松伟³ 宋鸿武³ 陈帅峰³

(1.中国科学技术大学稀土学院; 2.中国科学院赣江创新研究院;

3.中国科学院金属研究所师昌绪先进材料创新中心; 4.江西铜业技术研究院有限公司)

摘 要 为了优化 Cu-Sn 合金丝线坯,改善 Cu-Sn 合金组织及成分不均匀的问题,以 Cu-0.3Sn 合金为研究对象,研究了电磁搅拌频率对下引连铸 Cu-0.3Sn 合金杆坯组织及性能的影响。通过扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)、光学显微镜(OM)和电导率分析仪等研究了不同电磁搅拌频率下 Cu-0.3Sn 合金的显微组织、偏析和电导率。结果表明,随着电磁搅拌频率的增加,合金的平均晶粒尺寸和枝晶间距呈现先减小后增大的趋势,合金的晶界偏析得到改善,电导率有所提升。

关键词 电磁搅拌; Cu-Sn 合金; 电导率; 下引连铸; 微观偏析

中图分类号 TG146.1⁺1; TG27; TG249.7

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.04.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Electromagnetic Stirring Frequency on Microstructure and Segregation of Cu-0.3Sn Alloy

Duan Xinrong^{1,2}, Zhang Shihong^{1,2,3}, Chen Yan⁴, Wang Songwei³, Song Hongwu³, Chen Shuaifeng³

(1.School of Rare Earths, University of Science and Technology of China; 2.Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences; 3.Shichangxu Advanced Materials Innovation Center, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences; 4.Jiangxi Copper Technology Research Institute Co., Ltd.)

Abstract: In order to optimize the Cu-Sn alloy wire blanks and modify the microstructure and composition inhomogeneity of Cu-Sn alloys, the effects of different electromagnetic stirring frequencies on the microstructure and properties of the downward continuous casting alloy rod blanks were investigated. The microstructure, segregation and electric conductivity of Cu-0.3Sn alloy with different electromagnetic stirring frequencies were investigated by scanning electron microscopy(SEM), energy dispersive spectroscopy(EDS), optical microscopy(OM) and conductivity analyzer. The results indicate that with the increase of electromagnetic stirring frequency, the average grain size and dendrite spacing of the alloy is firstly decreased and then increased, where the grain boundary segregation of the alloy is modified, and conductivity is enhanced slightly.

Key Words: Electromagnetic Stirring, Cu-Sn Alloy, Electric Conductivity, Downward Continuous Casting, Microsegregation

Cu-Sn 合金线材生产工艺简单、成品率高、成本低廉、导电性好等,常用于高端电子产品、新能源汽车、无人机和智能机器人、载人航天、探月工程、卫星导航等领域,对推动我国高端技术发展至关重要^[1-4]。Cu-Sn 合金线材初始杆坯通常采用下引连铸生产,要求得到具有定向凝固的柱状晶组织,且要求铸杆表面光洁,内部组织纯净并且成分均匀,有利于后续加工成微细丝线材^[5-8]。由于该合金结晶温度范围宽,低熔点的 Sn 扩散

速度慢,所以合金凝固时易出现反偏析,成为影响铸坯组织及成分均匀性的重要缺陷^[9]。

研究发现,施加电磁搅拌可以引起金属液的快速流动,加快溶质的扩散速率,从而细化晶粒组织,改善元素的偏析^[10]。董彦非等^[11]发现电磁搅拌可以细化 Cu-10Fe 合金的晶粒,同时破碎细化铸态的 Fe 枝晶,但是较大的电磁力作用也会造成合金的宏观偏析。郭伟等^[12]研究了电磁搅拌频率与电流对 Cu-2Ag 合金组织

收稿日期:2022-05-31;修改稿收到日期:2022-06-22
基金项目:中国科学院重点部署资助项目(ZDRW-CN-2021-3);中国博士后科学基金资助项目(2019M662276);中国科学院科技服务网络计划区域重点资助项目(KFJ-ST-S-QYZD-145);江西省重大科技研发专项资助项目(20203ABC28W004)
第一作者简介:段鑫荣,男,1996 年出生,硕士研究生,江西赣州(341000),E-mail:duanxinrong176@163.com
通信作者:张士宏,男,1962 年出生,研究员,沈阳(110000),E-mail:shzhang@imr.ac.cn
引用格式:段鑫荣,张士宏,陈岩,等. 电磁搅拌频率对 Cu-0.3Sn 合金组织及 Sn 偏析的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(4):479-483.
DUAN X R, ZHANG S H, CHEN Y, et al. Effects of electromagnetic stirring frequency on microstructure and segregation of Cu-0.3Sn alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(4):479-483.

的影响,发现电磁搅拌可以明显细化合金组织,同时合金的硬度也得以提高。余辉辉等^[13]在 Cu-10Sn 合金水平连铸的过程中添加电磁搅拌,通过电磁搅拌实现了合金晶粒细化,降低成分偏析。郭鑫等^[14]研究表明,施加电磁搅拌产生的电磁场强制促使合金溶液循环流动,强化了固液界面的传热,促进了成分分布更加均匀。但是搅拌频率太大会增大电磁扭矩,导致柱状晶折断形成大量的等轴晶。电磁搅拌在铜合金中有比较广泛的应用,对其微观组织和成分均匀性影响显著,因此选择合适的电磁搅拌频率十分重要。然而,目前针对下引连铸制备 Cu-Sn 合金铸杆施加电磁搅拌的研究较少,电磁搅拌对 Cu-Sn 合金的晶粒组织及成分均匀性的影响规律仍不明晰。因此,本研究以 Cu-0.3Sn 合金为对象,研究电磁搅拌频率对 Cu-0.3Sn 铸杆晶粒尺寸及形貌、Sn 偏析以及电导率的影响,以期为后续的挤压、拉拔工艺设计提供参考。

1 试验材料与方法

试验采用旋转磁场型电磁搅拌器,见图 1。施加交流电激发磁场且使其绕铸坯做变速旋转运动来增强金属液的对流传质,同时随着搅拌频率增大,产生的感应电流增加,从而提高了电磁力,使得熔体搅拌更加充分,Sn 分布更加均匀。试验采用的原料为 99.99% (质量分数,下同) 的电解 Cu 板和 99.9% 的纯 Sn 锭,按 Cu-0.3Sn 配料。将原材料加入坩埚中,在 1 200 ℃ 的真空感应炉中熔化后,保温 30 min,并进行电磁搅拌处理。电磁搅拌频率分别为 20、25、30 和 35 Hz,交变电流为 120 A。真空下引连铸引出速度为 0.5 mm/s,获得 $\phi 16$ mm 的合金铸杆,对 4 种不同搅拌频率的铸坯试样进行成分分析,结果见表 1。熔炼过程中 Sn 烧损约为 12%, Sn 含量控制在 0.26% 左右。

用电火花切割机分别截取尺寸为 $\phi 16$ mm $\times$ 10 mm 和 16 mm $\times$ 10 mm $\times$ 10 mm 的试样进行磨抛,使用配比为 5 g 的 FeCl₃+2 mL 无水乙醇+95 mL H₂O

的腐蚀液进行腐蚀,采用激光共聚焦显微镜 (LEXT OLS4000) 观察宏观组织形貌。采用 Image-pro-plus 软件对统计晶粒尺寸及枝晶间距^[15]。使用场发射扫描电镜 (SEM, Apreo-2) 分别对不同搅拌频率的铸坯组织进行整个横截面线扫描,通过将每个试样线扫描的部分图像拼接,可以得到 Sn 在基体中的分布规律,然后通过 SEM 进一步观察微观组织形貌。使用 TX-300A 金属电导率仪测量每个试样 ($\phi 16$ mm $\times$ 10 mm) 的电导率,并进行温度校准,检测 5 次取其平均值。

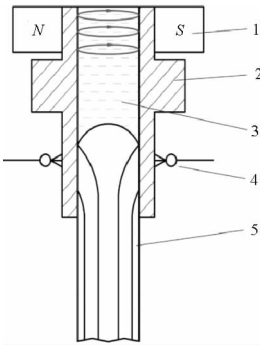


图 1 下引连铸装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of downward continuous casting device

1.电磁搅拌器 2.结晶器 3.熔体 4.冷却水 5.引出杆

表 1 不同频率下 Cu-0.3Sn 合金 Sn 含量和烧损量
Tab.1 Sn content and burning loss of Cu-0.3Sn alloy rod under different frequencies

频率/Hz	$w(\text{Sn})/\%$	烧损率/%
20	0.264	12.0
25	0.262	12.7
30	0.267	11.0
35	0.264	12.0

2 试验结果与讨论

2.1 电磁搅拌频率对 Cu-0.3Sn 合金铸态组织的影响

图 2 为连铸 Cu-0.3Sn 合金杆坯横截面组织形貌。可以看出,随着搅拌频率增加,铸坯边缘处开始产生沿

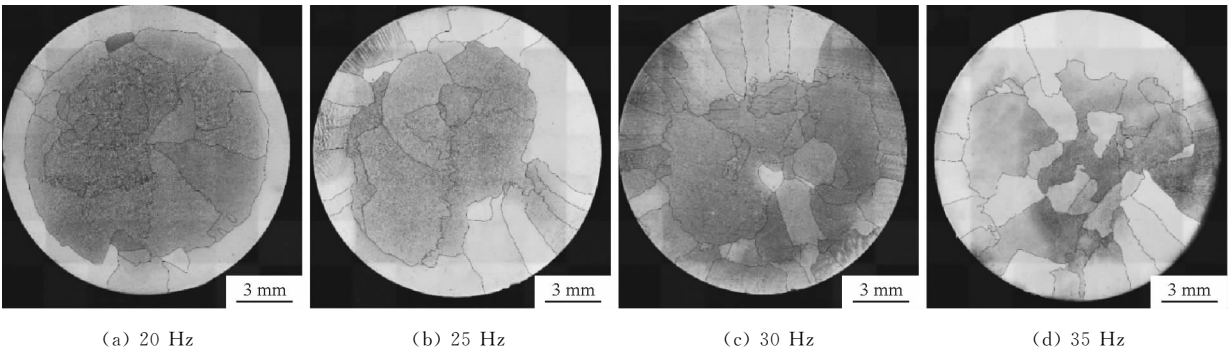


图 2 不同搅拌频率下 Cu-0.3Sn 合金横截面的宏观组织

Fig.2 Macrostructure of the cross section of Cu-0.3Sn alloy under different stirring frequencies

径向生长的柱状晶。通过 Image-pro-plus 软件计算各个晶粒的面积,然后取平均值,计算得到平均晶粒尺寸,结果见图 3。可以看出,随着电磁搅拌频率增加,平均晶粒尺寸先减小后增加。当搅拌频率为 25 Hz 时平均晶粒尺寸为 1.85 mm,平均晶粒直径在 3 mm 以下,分布比较均匀。当搅拌频率为 30 Hz 时平均晶粒尺寸最小,为 1.45 mm,大部分晶粒尺寸在 3 mm 以下。当搅

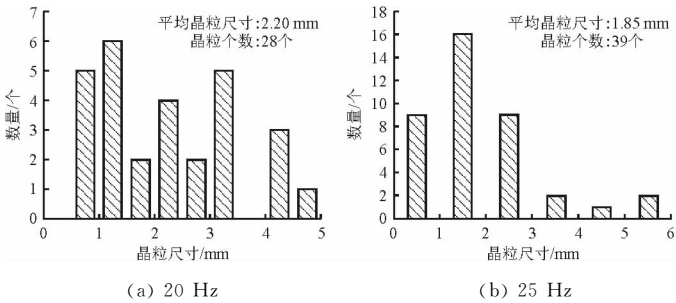


图 3 不同搅拌频率下 Cu-0.3Sn 合金横截面的晶粒尺寸与数量统计

Fig.3 Statistics of grain size and quantities of cross section of Cu-0.3Sn alloy under different stirring frequencies

拌频率为 35 Hz 时,晶粒尺寸增大至 1.69 mm,开始出现较大的晶粒。为了保证合金杆坯在后续连续挤压、拉拔等变形工序中具有较好的塑性成形性能,获得组织均匀、成分均匀的铸态组织,合适的搅拌频率为 25 Hz 和 30 Hz。

图 4 为不同搅拌频率下纵截面的宏观组织。纵截面组织主要是沿着下引方向的定向凝固柱状晶组织^[16]。

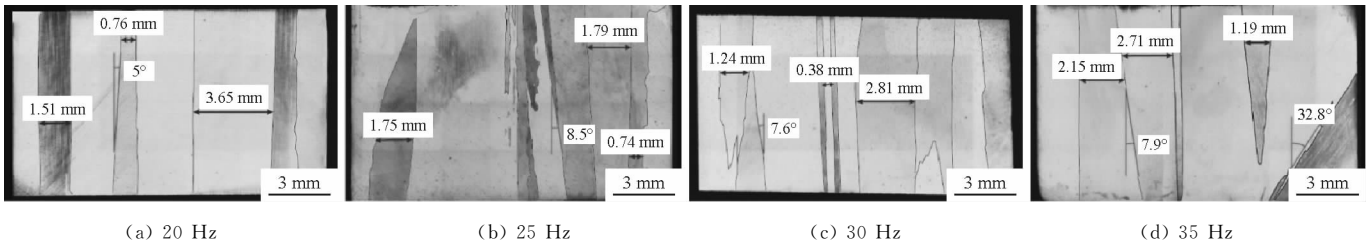
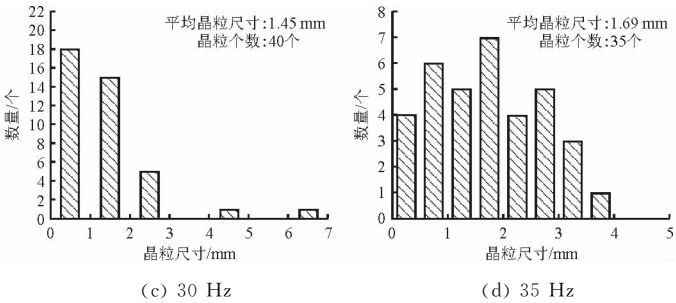


图 4 不同电磁搅拌频率下 Cu-0.3Sn 合金纵截面的宏观组织

Fig.4 Macrostructure of longitudinal section of Cu-0.3Sn alloy under different electromagnetic stirring frequencies

对柱状晶宽度及角度进行分析发现,当搅拌频率为 20 Hz 时,产生的柱状晶尺寸相差 2.89 mm 左右。但是随着搅拌频率的增加,柱状晶尺寸逐渐变均匀,在搅拌频率为 35 Hz 时的晶粒尺寸相差在 1.52 mm 左右。同时,柱状晶的角度也逐渐增加,且从边缘开始变为等轴晶^[12,17]。

2.2 电磁搅拌频率对 Sn 偏析的影响

图 5 为不同电磁搅拌频率下 Cu-0.3Sn 合金线扫描结果。从试样的横截面一端开始沿着径向扫向另一端进行整体线扫描,由于试样直径较大,需要进行 7 次线扫描(见图 5a),然后将每一部分的扫描曲线拼接起来,得到了 Sn 的整体分布情况。可以看出,Sn 的分布均匀度差别较明显,当搅拌频率为 20 Hz 和 25 Hz 时 Sn 的波动范围较小。整体来看,4 种频率下,Sn 分布比较均匀,波动范围在 25~45 Roi 之间,随着搅拌频率增加,Sn 随着距离的增加波动范围有所增大,当搅拌频率增大至 35 Hz 时,部分区域 Sn 偏析加重(见图 5e 虚线框处)。

Cu 的熔点为 1 083.4 ℃,Sn 的熔点为 231.9 ℃,Cu 和 Sn 的熔点相差较大,这就导致 Cu 基体开始凝固的时候,Sn 为液态,在 Cu 基体凝固成骨架之后,没有固溶

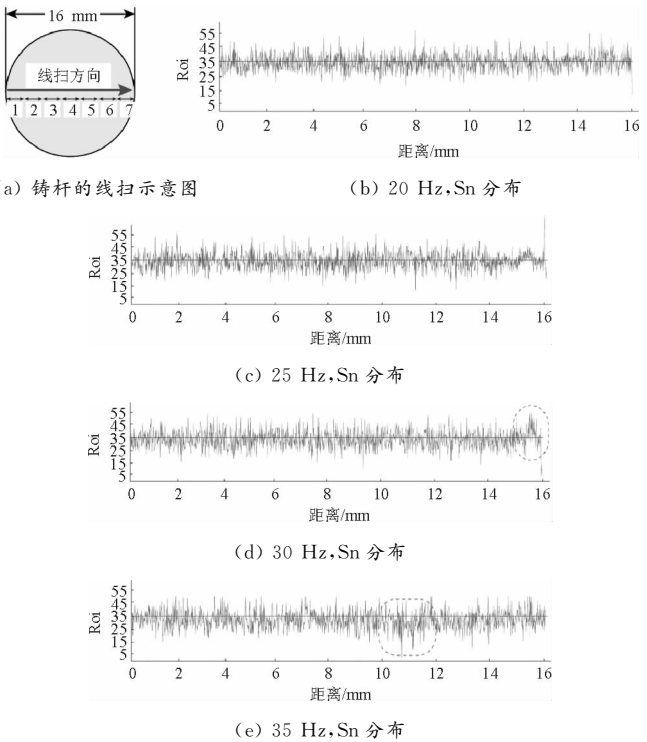


图 5 不同电磁搅拌频率下 Cu-0.3Sn 合金的线扫描结果
Fig.5 Linear scanning results of Cu-0.3Sn alloy under different electromagnetic stirring frequencies

到 Cu 基体中的 Sn 聚集在 Cu 骨架的间隙处,也就是枝晶界处,随着温度继续降低,Sn 在枝晶界处凝固,产生枝晶偏析。图 6 为 Cu-0.3Sn 合金在不同搅拌频率下的

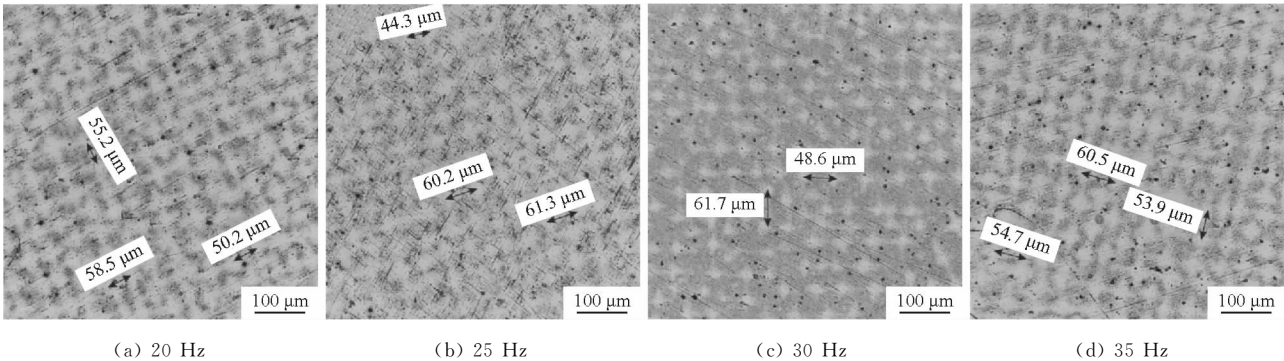


图 6 不同电磁搅拌频率下 Cu-0.3Sn 合金横截面微观组织

Fig.6 Microstructure of cross section of Cu-0.3Sn alloy under different electromagnetic stirring frequencies

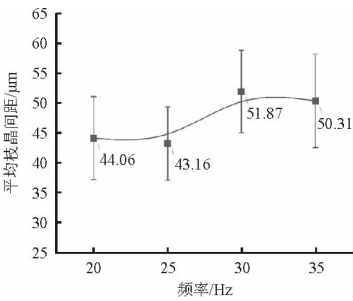


图 7 不同电磁搅拌频率下 Cu-0.3Sn 合金横截面平均枝晶间距

Fig.7 Average dendrite spacing of cross section of Cu-0.3Sn alloy under different electromagnetic stirring frequencies

说明搅拌频率太大会进一步促进枝晶偏析的产生。根据平均磁力密度来表征搅拌力(F_e)的大小^[18],计算如下:

$$F_e = \frac{1}{2} \sigma B^2 \omega_s R_1$$

式中, σ 为电导率; B 为磁感应强度; ω_s 为速度转差率,即角速度的速度差; R_1 为熔体半径。

由上式可知,随着速度转差率的增大,平均磁力密度也会增加。由于转差率随着搅拌频率的增大而增大,

横截面微观组织。对不同搅拌频率的试样横截面进行枝晶间距的统计,每个试样测 35 组,统计结果见图 7。可以看出,随着搅拌频率增加,枝晶间距先减小后增大,

所以搅拌频率的增大会使得平均磁力密度值增加。另外,由于搅拌频率与集肤深度成反比,搅拌频率为 20 Hz 时,频率较小,磁力线能够渗透到熔体中的深度较大,但是搅拌力较小,对于杆坯的晶粒尺寸影响较小。当搅拌频率为 25 Hz 和 30 Hz 时,虽然渗透到熔体的深度减少,但是搅拌力增大,对于促进熔体的对流作用更好,当搅拌频率进一步增加至 35 Hz 时,磁力线渗透到熔体中的深度进一步减小,只能作用于熔体的表面,对于熔体内部的组织影响较小,熔体的尺寸又开始长大^[19]。这也是搅拌频率为 25 Hz 时枝晶偏析改善的原因。

图 8 为不同电磁搅拌频率下 Cu-0.3Sn 合金的 SEM 形貌。可以看出,组织中存在许多由于脱落产生的坑状,初步认为是 Sn 偏析到晶界处形成的小颗粒^[20-21],腐蚀时伴随着晶界脱落,随着搅拌频率的增加,晶界处的脱落小坑逐渐减少。因为具有一定的表面效应,溶质原子处于晶界处的能量比处于晶内的能量要低,溶质原子有自发向晶界处偏聚的趋势,但是搅拌频率的增加,促进了 Sn 固溶到 Cu 基体中,减少了晶界处

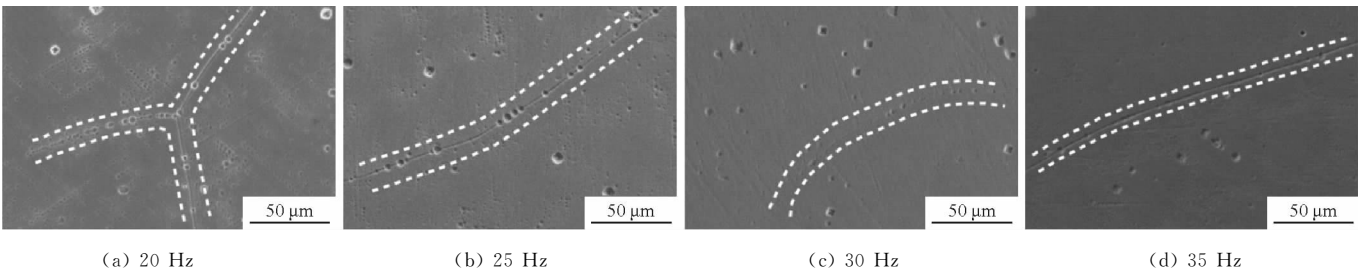


图 8 不同电磁搅拌频率下 Cu-0.3Sn 合金的 SEM 形貌

Fig.8 SEM morphologies of Cu-0.3Sn alloy under different electromagnetic stirring frequencies

的偏析。

2.3 电磁搅拌频率对 Cu-0.3Sn 合金铸杆电导率的影响

图 9 为不同的电磁搅拌频率对合金电导率的影响。

可以看出,Cu-0.3Sn 合金横截面的电导率随着电磁搅拌频率的增大而略微增加。主要是因为铸杆的组织是沿着轴向的柱状晶组织,电子在运动过程中穿过晶界会

造成一定的散射作用,更倾向于沿着晶粒进行运动^[22]。随着电磁搅拌频率增加,晶界处 Sn 元素的偏析得到了改善,电子在沿晶界运动的过程中阻碍减少,所以电导率有一定提高。

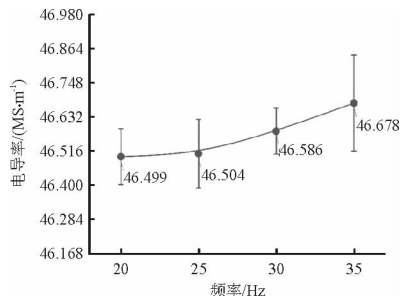


图9 电磁搅拌频率对 Cu-0.3Sn 合金电导率的影响

Fig.9 Effects of different electromagnetic stirring frequencies on the electric conductivity of Cu-0.3Sn alloy

3 结 论

(1)随着电磁搅拌频率增加,Cu-0.3Sn 合金中下引连铸杆坯晶粒尺寸先减小后增加,在搅拌频率为 30 Hz 时,平均晶粒尺寸最小,为 1.45 mm;纵截面处柱状晶的尺寸随着搅拌频率的增加变得更加均匀,柱状晶宽度差由 2.89 mm 变为 1.52 mm;枝晶间距在 25 Hz 时最小,为 43.16 μm ,枝晶偏析情况得到改善。

(2)施加电磁搅拌有利于 Cu-0.3Sn 合金中 Sn 元素均匀分布,减小偏析。当搅拌频率为 20 Hz 和 25 Hz 时,Sn 分布比较均匀;当搅拌频率达到 35 Hz 时,Sn 分布范围增大,分布不均匀。

(3)电磁搅拌使 Cu-0.3Sn 合金晶界偏析得到改善,电导率略微增加。

参 考 文 献

- [1] 李周,肖柱,姜雁斌,等.高强导电铜合金的成分设计、相变与制备[J].中国有色金属学报,2019,29(9): 2 009-2 049.
- [2] HANAZAKI K, SHIGEIRI N, TSUJI N. Change in microstructures and mechanical properties during deep wire drawing of copper[J]. Materials Science and Engineering, 2010, A527 (21-22): 5 699-5 707.
- [3] KARTHIK M, ABHINAV J, SHANKAR K V. Morphological and mechanical behaviour of Cu-Sn alloys-A review[J]. Metals and Materials International, 2021(11): 1 915-1 946.
- [4] WU T, YUAN D, HUANG H, et al. Enhanced mechanical strength of Cu-Sn alloy by Mg addition[J]. Materials Research Express, 2021, 8(1): 016 541.
- [5] 朱学峰,肖柱,宋克兴,等.下引连铸 Cu-Ag 合金拉拔过程中组织与性能演变[J].中国有色金属学报,2021,31(5): 1 176-1 187.
- [6] 宋克兴,周延军,米绪军,等.铜基丝线材制备和组织性能研究进展[J].中国有色金属学报,2020,30(12): 2 845-2 874.
- [7] 谢建新,王宇,黄海友.连续柱状晶组织铜及铜合金的超延展变形行为与塑性提高机制[J].中国有色金属学报,2011,21(10): 2 324-

2 336.

- [8] 谢建新,王自东,张鸿.一种制备无氧铜超细丝材工艺.中国专利,02116581.5[P]. 2004-08-11.
- [9] 重有色金属材料加工手册编写组.重有色金属材料加工手册第一分册[M].北京:冶金工业出版社,1979.
- [10] NAFISI S, GHOMASHCHI R. Microstructural evolution of electromagnetically stirred feedstock SSM billets during reheating process[J]. Metallography Microstructure & Analysis, 2013, 2 (2): 96-106.
- [11] 董彦非,石磊,刘力铭.电磁搅拌对 Cu-Fe 合金铸锭凝固组织和性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2021,41(10): 1 234-1 237.
- [12] 郭伟,洪志远,陈岩,等.电磁搅拌对 Cu-2Ag 合金凝固组织及性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2022,42(1): 73-77.
- [13] 余辉辉,刘昆,曾延琦,等.电磁搅拌对高锡青铜 C5240 反偏析和组织的影响[J].热加工工艺,2021,50(19): 15-17, 22.
- [14] 郭鑫,马忠存,岳峰,等.电磁搅拌参数对电磁扭矩的影响[J].中国重型装备,2014(4): 27-29.
- [15] YANG Z, SEO P K, KANG C G. Grain size control of semisolid A356 alloy manufactured by electromagnetic stirring[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2005, 21(2): 219-225.
- [16] 李勇,郑碰菊,张建波,等.定向凝固技术的研究现状及发展趋势[J].材料导报,2014,28(23): 108-112.
- [17] 李贵茂,柳艳,王海波.电磁搅拌对 Cu-Ag 合金凝固组织及性能的影响[J].铸造,2017,66(3): 290-293.
- [18] 陈莉娟,金青林,蒋业华,等.电磁搅拌下铝铜合金初生晶生长机理的初步探讨[J].热加工工艺,2009(11): 24-27.
- [19] 赵鸿金,孔军,陆晟,等.电磁搅拌方式对 Al-Mn 合金显微组织的影响[J].铸造技术,2014,35(11): 2 646-2 650.
- [20] LUO J, LIU X, YANG K. Formation mechanism of microstructure in two-phase zone continuous casting Cu-Sn alloy[J]. Ferroelectrics, 2018, 529(1): 33-42.
- [21] LIU X Y, THAM D, YATES D, et al. Evidence for the intergranular segregation of tin to grain boundaries of a Cu-Sn alloy and its consequences for dynamic embrittlement[J]. Materials Science and Engineering, 2007, A458(1-2): 123-125.
- [22] YANG F, DONG L, CAI L, et al. Effect of cold drawing strain on the microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of low-oxygen copper wires[J]. Materials Science and Engineering, 2021, A818: 141 348.

(编辑:刘晨辉)

欢迎关注
“特种铸造”
微信公众号



- | | | |
|--------|---------|--------|
| ● 微官网 | ● 行业动态 | ● 联系我们 |
| ● 微商城 | ● 铸造前沿 | ● 免费推广 |
| ● 本刊会议 | ● 经典案例 | ● 铸造职场 |
| ● 收录动态 | ● 铸造学堂 | ● 产品库 |
| ● 稿件系统 | ● 专利与发明 | ● 企业库 |