

连续铸造 Ag-28Cu 合金的组织形貌表征

谢明¹, 杜静², 魏明霞², 高琴琴¹, 庄滇湘^{1*}, 陈家林¹, 朱绍武¹,
张吉明¹, 杨有才¹, 陈永泰¹, 胡洁琼¹, 李爱坤¹, 刘满门¹, 侯攀¹

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;
2. 中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司, 沈阳 110043)

摘要: 采用连续铸造技术制备了 Ag-28Cu 合金棒材, 用金相显微镜(OM)与扫描电镜(SEM)对其组织形貌进行了分析表征。结果表明, Ag-28Cu 连铸合金的组织均为典型的三区结构: 细等轴晶区、柱状晶区和中心的等轴晶区, 在铸锭中还散落着形貌清晰、形态规整的白色枝晶。

关键词: 银铜合金; 组织结构; 表征

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0024-04

Microstructure Characterization of Ag-28Cu Alloy Prepared by Continuous Casting

XIE Ming¹, DU Jing², WEI Mingxia², GAO Qinqin¹, ZHUANG Dianxiang^{1*}, CHEN Jialin¹, ZHU Shaowu¹,
ZHANG Jiming¹, YANG Youcai¹, CHEN Yongtai¹, HU Jieqiong¹, LI Aikun¹, LIU Manmen¹, HOU Pan¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;
2. Aero Engine Corporation of China Shenyang Liming Aero Engine Co., Ltd., Shenyang 110043, China)

Abstract: The continuous casting technology was used to prepare the Ag-28Cu alloy bars, metallographic microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the microstructure of alloy. The results show that the microstructure of Ag-28Cu casting alloy are the typical structure of three zones: fine equiaxed crystal zone, columnar grain zone and center equiaxed crystal zone. In addition, there are some white dendrite in the ingot with clear morphology and regular morphological characters.

Key words: Ag-Cu alloy; microstructure; characterization

银铜合金钎料具有适宜的熔点、良好的润湿性和流淌性、优良的工艺性能, 异质材料钎缝的强度、耐蚀性和导电性能优良, 可用于钎焊不锈钢、低碳钢、可伐合金、高温合金、难熔合金、铜及铜合金等^[1-2]。随着电子、电器、电工、机械等行业的飞速发展, 器件的小型化、多功能化等, 对银铜合金钎料的性能提出了更高的要求。除了添加 Zn、Ni、Mn、Sn、In、Ga、P 等合金元素外, 还引入快速凝固、连铸铸造、粉末冶金等先进加工技术, 以提高

钎料的焊接综合性能^[3-4]。传统银铜合金采用真空熔炼和浇铸的方法, 具有合金组织成分均匀、清洁性和溅散性好、含氧量低等特点, 但是此方法也存在着单炉熔炼重量轻、生产效率低、受人为影响因素大等缺点。

连续铸造技术制备的 Ag-28Cu 合金棒材具有诸多优点^[5-6]: 1) 合金凝固时的温度梯度大、化学成分均匀、合金成分可控且一致性较好; 2) 实现了密封浇铸, 防止了合金的二次氧化, 提高了铸坯的洁净

收稿日期: 2017-08-23

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC-云南联合基金: U1602271, U1602275, U1302272)、国家基金-地区基金(51267007, 51461023)、云南省院所技术开发专项(2013DCC016)、稀贵金属材料协同创新基金(2014XT02)。

第一作者: 谢明, 男, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属材料。E-mail: powder@ipm.com.cn

*通讯作者: 庄滇湘, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属材料。E-mail: zdx@ipm.com.cn

度; 3) 锭坯横向与纵向的性能差异小, 性能一致性好; 4) 可连续化生产, 无缩孔、无疏松, 大大缩短了生产流程, 提高了生产效率, 降低了生产成本, 节能降耗效果显著; 5) 连续铸造产品表面质量好、生产工序简化, 可实现自动化生产。

本论文采用连续铸造的方法, 制备了 Ag-28Cu 合金锭坯, 研究了合金的组织形貌的变化规律。

1 实验

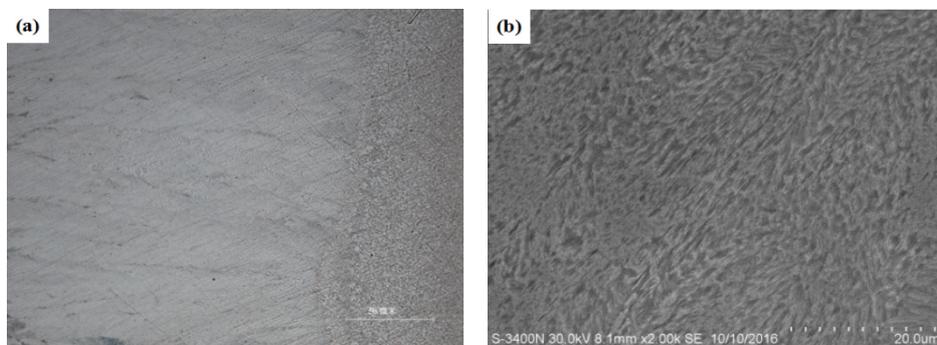
1.1 材料制备

用 LTMD-100 型水平连铸炉制备 Ag-28Cu 合金锭坯。连续铸造工艺技术参数为: 连铸温度: 1200 °C; 连铸速度: 100 mm/min; 连铸气氛: 氩气。合金锭坯直径均 $\Phi 8.0$ mm。

用轧制、拉拔、退火处理等材料加工工艺, 制备直径 $\Phi 1.5$ mm 的合金丝材, 进行组织性能检测和实验数据分析对比。

1.2 形貌分析表征

采用 S-3400N 型扫描电子显微镜对合金材料的表面组织形貌情况进行观察和分析; 采用 MM-4XC 型金相显微镜进行合金的横向组织分析和研究。



(a). 金相组织(metallographic microscope); (b). SEM 图像(SEM)

图 2 连铸 Ag-28Cu 合金组织的表面细晶区组织

Fig.2 Fine crystalline zone on surface of ingot of Ag-28Cu alloy by continuous casting

由图 2 可见, 该区域为连续铸锭晶粒组织的激冷晶区, 紧靠连铸设备的结晶器壁, 由均匀分布的无定向细小等轴晶体组成, 区域宽度较小。当过热的金属液开始接触到结晶器时, 金属液的冷却速率最大, 水冷结晶器壁的换热强度最高, 靠近结晶器壁的液态金属就会产生过冷现象, 由于结晶潜热的释放, 形成的再焯热现象受到抑制和结晶器壁形核的综合作用, 促使结晶器壁附近的过冷液体中产生

2 结果与讨论

2.1 铸态金相组织

图 1 为连续铸造 Ag-28Cu 合金铸态的金相组织图像。从图 1 中可以看出, 连铸 Ag-28Cu 合金的金相组织分为典型的三区结构: 细等轴晶区、柱状晶区和中心等轴晶区。



图 1 连铸 Ag-28Cu 合金的金相组织

Fig.1 The microstructure of Ag-28Cu alloy by continuous casting

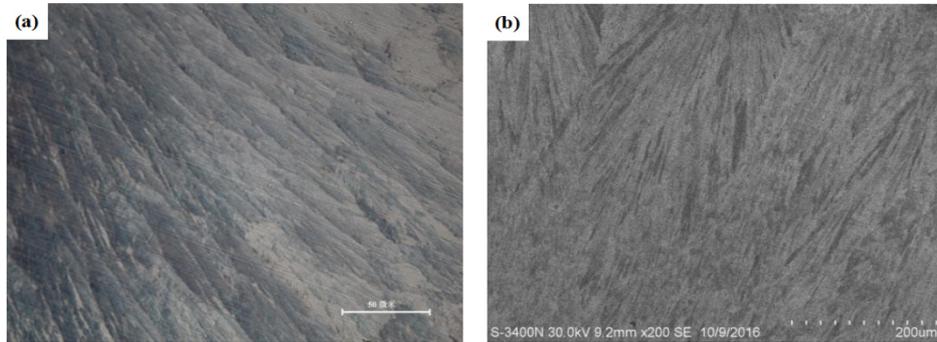
2.2 等轴晶区的显微组织

图 2 为 Ag-28Cu 合金表面细等轴晶区的显微组织图像。

大量的晶核, 同时也有许多细等轴晶粒长大生成。晶核的成长速度以及数量主要取决于水冷结晶器壁所能传导出热量与结晶过程中释放出的潜热之间的平衡, 其中结晶潜热既可以由结晶器壁散发出去, 也可以向邻近的液体中传导。晶粒的一次取向有的与器壁垂直, 有的则有一定的倾斜角度, 所以这些细等轴晶粒呈杂乱方向生长, 形成细的等轴晶区。

2.3 柱状晶区的显微组织

图 3 为连铸 Ag-28Cu 合金的柱状晶区的显微组织图像。



(a). 金相组织(metallographic microscope); (b). SEM 图像(SEM)

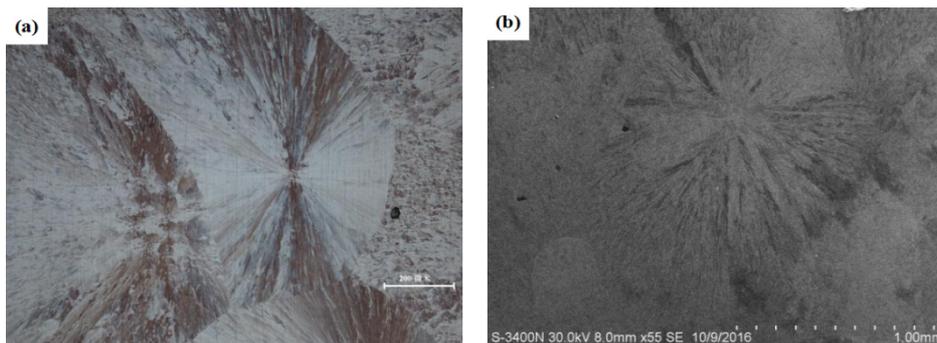
图 3 连铸 Ag-28Cu 合金组织的柱状晶区 Fig.3 Columnar crystal area of Ag-28Cu alloy by continuous casting

由图 3 可见, 该区域合金凝固时铸锭晶粒的生长方向与散热方向平行的晶粒优先生长, 而与散热方向不平行的晶粒的长大受到抑制, 不同取向晶粒的方向生长速率存在较大的差异和竞争生长, 使晶粒的数量和形态大小沿着不同的方向发生变化, 其中优先长大的晶粒沿着散热方向单向生长, 各晶粒长大相互接触而形成柱状晶区。温度梯度大、金属的纯度高, 以及抑制金属液内的对流均可以促进柱状晶的形成。由于不靠近结晶器壁, 凡是能阻止固-液截面前沿形核和减少晶体脱离金属模壁的因素, 均有利于形成或扩大柱状晶区; 以上柱状晶的形成

是基于凝固前沿相对处于静止的条件下形成的。当连续铸锭发生时, 结晶器壁与凝固壳之间的间隙稳定之后, 结晶器壁上的凝固壳震动频率较小, 凝固前沿有利于形成柱状晶, 因此, 可以认为柱状晶在连续铸锭过程中形成稳定的间隙之后产生的, 以一部分晶粒为形核中心, 生长方向与散热方向平行的晶粒依附在等轴晶碎片上以柱状晶的形态向铸件中心生长。

2.4 中心等轴晶区的显微组织

图 4 为连铸 Ag-28Cu 合金中心等轴晶区的显微组织图像。



(a). 金相组织(metallographic microscope); (b). SEM 图像(SEM)

图 4 连铸 Ag-28Cu 合金中心的等轴组织

Fig.4 Center of equiaxed lamellar crystal region of Ag-28Cu alloy by continuous casting

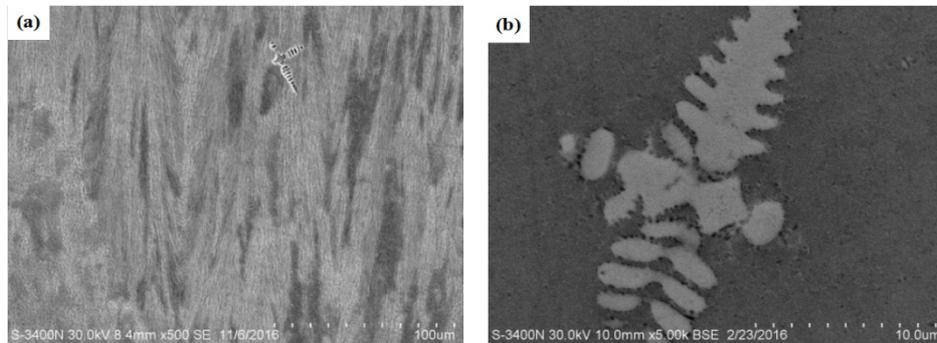
由图 4 可见, 连续铸锭中心部分的组织由等轴形状、无定向取向的层片状晶粒组成, 尺寸较边缘激冷晶区的细等轴晶粒要大得多。这些等轴晶在金相显微镜下形貌较清晰, 其晶粒呈圆形或椭圆形胞状, 晶界互相交织, 晶粒内部以形核点为中心, 以

发散状的方式向外生长。这是由于 Ag-28Cu 合金连续铸锭在凝固时, 柱状晶的根部缩颈处表面张力大并且熔点低, 枝晶粗化过程中释放的结晶潜热熔断了枝晶的颈缩, 离析的颈缩在热对流的作用下, 游离至铸锭中心, 在一定的过冷条件下成为中心等轴

晶;而那些由于强烈的过冷生成的细小枝晶,由于结晶潜热将其熔断为极为细小的晶粒,离析后也能成为中心等轴晶。

2.5 枝晶组织形貌

图 5 为连铸 Ag-28Cu 合金的枝晶组织形貌。



(a). SEM-100 μm ; (b). SEM-10 μm

图 5 连铸 Ag-28Cu 合金的枝晶组织 Fig.5 Dendritic crystal of Ag-28Cu alloy by continuous casting

由图 5 可见,枝晶组织多位于表面等轴晶区与柱状晶区交汇处以及柱状晶区内。这是由于 Ag-28Cu 合金的液态金属在凝固过程中,晶粒以树枝状结晶的方式生长成骨架,依次出现初级、次级和三级枝晶,枝晶的初级枝晶轴平行于晶粒择优生长方向,即柱状晶方向,次级枝晶之间的层间距较为均匀(平均为 2 μm)。由于铸锭冷却速率较高,固/液两相中溶质来不及扩散均匀,枝晶内部先后结晶部分的成分也不相同,从而造成枝晶偏析,它属于合金元素的微观成分偏析,主要表现为晶粒内部的合金成分在结晶条件不平衡时发生变化,出现元素的再分配,破坏了铸锭成分统计上的均一性,它与结晶过程中固相内和固/液相之间发生不完全扩散有关。

3 结论

1) 通过对连续铸造 Ag-28Cu 合金的组织分析发现,Ag-28Cu 合金的连续铸锭横截面上的晶粒组织为典型的三区结构-细等轴晶区、柱状晶区和中心等轴晶区;此外,在铸锭中还散落着形貌清晰、形态规整的白色枝晶,且枝晶周围出现胞状和条状的黑色及白色偏析相,发生组织的偏析现象。

2) 通过金相显微镜(OM)和扫描电镜(SEM)的协同分析,可实现 Ag-28Cu 合金连续铸锭不同区域组织的形貌表征。

参考文献:

- [1] 张涛,薛松柏,马超力. Ag-Cu-Zn 系钎料的研究现状[J]. 焊接, 2014(10): 10-15.
- [2] 吴春萍,易丹青,吴小波,等. 银基合金研究现状与发展趋势[J]. 贵金属, 2011, 22(2): 56-65.
- [3] LI L F, QIU T, YANG J, et al. Synthesis of Ag-Cu-Sn nanocrystalline alloys as intermediate temperature solder by high energy ball milling[J]. Advanced materials research, 2009(79/82): 449-452.
- [4] CAO J, ZHANG L, WANG H, et al. Effect of silver content on microstructure and properties of brass/steel induction brazing joint using Ag-Cu-Zn-Sn filler metal[J]. Journal of materials science & technology, 2011, 27(4): 377-381.
- [5] 李德富,胡捷,刘志国,等. 连铸法制备银基真空焊料的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(6): 478-480.
- [6] 张国全,巫小飞,赵君,等. 连铸工艺参数对 AgCu₄Ni_{0.5} 铸坯组织的影响[J]. 贵金属, 2016, 37(S1): 32-35.
- [7] SISAMOUTH L, HAMDY M, ARIGA T. Investigation of gap filling ability of Ag-Cu-In brazing filler metals[J]. Journal of alloys & compounds, 2010, 504(2): 325-329.
- [8] 马幼平,许云华. 金属凝固原理及技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.