晶粒形态、尺寸对 Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝加工及电学性能的影响

牛海东[1]，武海军[1,2]，陈家林[2]，左孝青[1]，周 芸[1]，刘 毅[2]

(1. 昆明理工大学，云南 昆明 650093)

(2. 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室，云南 昆明 650106)

摘 要：为诠释柱状晶贵金属兼具优良超细丝加工性能及高电阻率的原因，采用水平连铸、水冷铜模铸造及石墨模铸造，分别获得了具有 20 μm×60 μm 柱状晶、10 μm 等轴晶、以及 5 μm 表面细晶+长/径比约为 3 的柱状晶+30 μm 芯部等轴晶三晶区的 3 种 Ag-28Cu-0.75Ni（质量分数，%，下同）合金棒材。研究了晶粒形态、尺寸对 Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝加工性能及电阻率的影响。结果表明：与等轴晶和三晶区 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材相比，柱状晶棒材由于其较低的位错密度（Ag 相 1.78×10^{15} m^{-2}、Cu 相 1.34×10^{15} m^{-2}）及最低的显微硬度变化率（33.3%）、铸态断口无解理台阶，表现出了最低的加工硬化率，且铸态轴向抗拉强度高达 384.6 MPa，可实现长度 100 m 以上、直径 0.05 mm 超细丝高效不断丝加工；加工态及退火态的柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝均表现出了较高的电阻率，经两次连续退火后电阻率高达 3.68 μΩ·cm，这与其较低的位错密度及最低的加工硬化率有关。

关键词：Ag-28Cu-0.75Ni 合金；晶粒形态；晶粒尺寸；超细丝加工；电阻率

中图法分类号：TG146.3^{+}2；TG356.4^{+}7 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2020)10-3590-07

以 Au、Pd、Pt、Ag 等为主构成的贵金属超细丝（直径小于 0.1 mm[1]）具有耐腐蚀[2]、抗氧化、高电阻率等特性，广泛应用于高精密绕阻电位计和电阻器[3]中，是航天航空、国防军工、电子工业等领域的关键高阻材料。目前，关于贵金属的超细丝加工性能及其电学性能的研究报道较少，Yang 等[4]通过添加 Zr、Mo 和 Y 等微量元素，细化了 Au、Pd 合金的组织、提高了材料的抗拉强度，采用精密拉丝机制备出了直径 0.1 mm、电阻率 60 μΩ·cm 的 Au、Pd 合金超细丝；闫琳等[5]成功制备了直径 0.01 mm 和 0.008 mm，长度超过 45 m 的 Pt、W 合金超细丝，其电阻率高达 65.8 μΩ·cm；侯智超等[6]采用非自耗真空电弧熔炼获得了无组织偏析的 Pt、Ag 合金铸锭，并制备出了直径 0.02 mm 的 Pt、Ag 合金超细丝。

随着国防军工、电子通讯和计算机等向精密化、灵敏化、小型化方向发展，要求贵金属高阻超细丝的直径更小、长度更长、电阻率更高。目前，欧美日等发达国家在贵金属超细丝加工方面对中国进行了技术封锁，虽然中国已经具备了一定的贵金属超细丝生产能力，但加工技术相对落后，贵金属超细丝加工至直径 0.1 mm 及以下时断丝现象严重，无法实现稳定的高效批量生产。贵金属超细丝的不断丝加工，是贵金属高阻材料需要解决的重要问题。

在非贵金属超细丝加工性能及电阻率研究方面，张鸿等[7]通过连续定向凝固技术，获得了沿[001]晶向生长的柱状晶铜棒，其表现出了更好的拉丝加工性能；郭昌阳等[8]的研究发现，柱状晶材料由于其轴向晶界、气孔、夹杂等铸造缺陷少，塑性变形能力优异，不需中间退火，可将直径 8 mm 的铝硅合金（Si 含量<1%）棒材直接进行拉丝加工成直径 0.02 mm 的超细丝；夏天东等[9]的研究表明，晶粒粗大时，加工后晶界的畸变程度大，可使材料的电阻率大幅度提升；Tong 等[10]的研究表明，大晶粒经加工后易生成大量的亚晶，可明显提高材料的电阻率。由此可见，通过获得柱状晶可改善非贵金属材料的超细丝加工性能、提高其电阻率。但现有研究并未对其中的机理进行深入分析，更未涉及贵金属高阻超细丝材料，特别是有关贵金属高阻超细丝材料晶粒形态、尺寸与加工硬化率[11]及铸态轴向抗拉强度的关系，以及该关系对其超细丝加工性能、电学性能影响的研究还未见报道。

本工作通过水平连铸、水冷铜模铸造和石墨模铸

收稿日期：2019-11-10

基金项目：稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题（SKL-SPM-2018014）；国家自然科学基金（51861020）

作者简介：牛海东，男，1995 年生，硕士生，昆明理工大学材料科学与工程学院，云南 昆明 650093，电话：0871-65109952，E-mail: 1246461409@qq.com

造获得了不同晶粒形态、尺寸的 Ag-Cu-Ni 合金棒材，对不同晶粒形态、尺寸的 Ag-Cu-Ni 合金棒材的微观组织、力学性能、超细丝加工性能及其电学性能的相互关系进行了研究，以期为高电阻率贵金属超细丝加工技术的发展提供有益的参考。

1　实　验

采用 Ag-28Cu-0.75Ni 合金（昆明贵研铂业股份有限公司）为原材料，将其加热至 900 ℃熔化、保温 15 min 后，通过冷却水流速度 80~120 mL/min，拉坯速度 120~140 mm/min 的水平连铸制备直径 8 mm 的柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材；采用真空高频感应炉熔炼、底漏的方法，分别将合金熔体浇铸到水冷铜模和石墨模中，水冷铜模铸造获得直径 8 mm 的等轴晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材，石墨模铸造获得直径 8 mm 的三晶区 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材。采用相同的拉丝工艺对 3 种 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材进行单模拉丝加工，加工至直径 2 mm 时，进行位错密度计算和显微硬度测试；柱状晶棒材不断丝一次性拉丝加工至直径 0.1 mm，等轴晶棒材和三晶区棒材出现加工断丝后，进行 400 ℃/10 min 真空退火，再进一步拉丝加工至直径 0.1 mm。最后，采用相同拉丝工艺（直径 0.5 mm 时，进行 400 ℃/10 min 真空退火）获得直径 0.1 mm 的 3 种超细丝，并对其进行加工态和连续退火态的电阻率测试。

通过加工硬化率（位错密度、显微硬度及断口形貌）、铸态轴向抗拉强度、断丝直径表征 3 种 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的超细丝加工性能；通过直径 0.1 mm 的 3 种超细丝的电阻率（晶粒尺寸、位错密度）表征 Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝的电学性能。采用金相显微镜（OM, Leica DM4000M）对铸态样品进行显微组织观察。利用 X 射线衍射仪（XRD, D/ax-RC）对加工态样品进行位错密度计算。通过图像分析自动转塔显微硬度计（HV-1000IS）对铸态、加工态样品进行显微硬度测试。采用扫描电子显微镜（SEM, HITACHIS-3400N）对铸态样品进行断口形貌分析。通过万能试验机（AG-X100KN）对铸态样品进行拉伸性能测试。利用数字直流电桥（QJ84）对加工态、连续退火态的超细丝进行电阻率测试。

2　结果与分析

2.1　铸造工艺对 Ag-28Cu-0.75Ni 合金晶粒形态、尺寸的影响

图 1 为水平连铸、水冷铜模铸造和石墨模铸造得到的 3 种铸态 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材轴向剖面的金相组织。表 1 为 3 种铸造工艺制得的 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的晶粒形态、尺寸数据。由图 1 及表 1 可见，水平连铸在凝固过程中通过控制散热方向与轴向成 40°~50°角，使晶粒沿散热的相反方向生长，最终得到了与轴向成 40°~50°角、沿[001]晶向（fcc 晶体的优先生长方向）、大小约为 20 μm×60 μm 的柱状晶组织（图 1a）（以下简称柱状晶）；水冷铜模铸造可以产生较大的过冷度，从而提高形核率、降低晶粒的长大速率，得到了粒径约为 10 μm 的等轴晶组织（图 1b）（以下简称等轴晶）；石墨模铸造得到铸造三晶区组织（图 1c）（以下简称三晶区）：首先，合金熔体刚接触铸模型壁瞬间，型壁对熔体产生了激冷作用，使合金熔体形核率极高、晶粒来不及长大，在合金棒材表面得到了粒径约为 5 μm、宽度约为 50 μm 的细小等轴晶组织；随后，合金熔体依附表面细晶区形核，晶核沿散热的相反方向向内生长，形成了长/径比约为 3、宽度约为 120 μm 的柱状晶组织；最后，剩余合金熔体在形核率最低的石墨模芯部凝固得到了粒径约为 30 μm、宽度约为 7660 μm 的等轴晶组织。

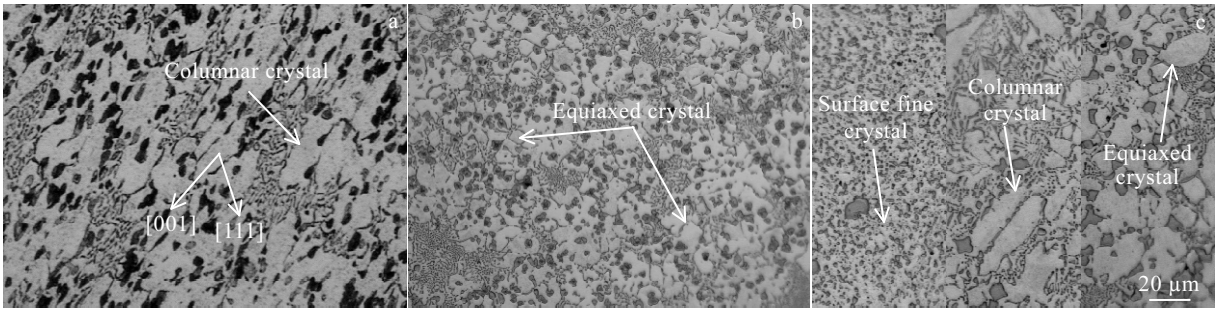


图 1　不同工艺制备的铸态 Ag-28Cu-0.75Ni 合金的金相组织

Fig.1　Metallographic microstructures of as-cast Ag-28Cu-0.75Ni alloys: (a) horizontal continuous casting, (b) water-cooled copper die casting, and (c) graphite die casting

表 1　不同工艺制备的铸态 Ag-28Cu-0.75Ni 合金的晶粒形态、尺寸

Table 1　Grain morphology and size of as-cast Ag-28Cu-0.75Ni alloy obtained by different processes

Casting process	Grain morphology	Average grain size
Horizontal continuous casting	Columnar crystal	20 μm×60 μm
Water-cooled copper die casting	Equiaxed crystal	10 μm
Graphite die casting	Casting tri-crystal zone	5 μm surface fine crystal+20 μm×60 μm columnar crystal+ 30 μm equiaxed crystal

2.2　铸态 Ag-28Cu-0.75Ni 合金的断口形貌

图 2 为 3 种晶粒形态、尺寸的铸态 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材拉伸试验的断口形貌。由图 2a、2d、2g 可见，3 种 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材断裂前均发生了明显的颈缩，断口呈现出杯锥状；由图 2c、2f、2i 可见，3 种 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的断口均由大量尺寸不均匀的等轴韧窝组成，且韧窝底部存在孔洞，表明 3 种棒材的断裂方式均为微孔聚集型断裂，即塑性断裂。由图 2b、2e、2h 可见，柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的断口无解理台阶生成，而等轴晶以及三晶区 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的断口均出现了解理台阶，表明这 2 种合金棒材在拉伸试验过程中伴随有脆性断裂发生，且解理台阶处伴随有裂纹源产生，是其断裂失效的根源，其中，以三晶区 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的解理台阶最为明显。

2.3　晶粒形态、尺寸对 Ag-28Cu-0.75Ni 合金加工硬化率的影响

通过位错密度、显微硬度，结合上述铸态断口形貌，对 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的加工硬化率进行了分析。

2.3.1　位错密度

图 3 为 3 种晶粒形态、尺寸的 Ag-28Cu-0.75Ni 合

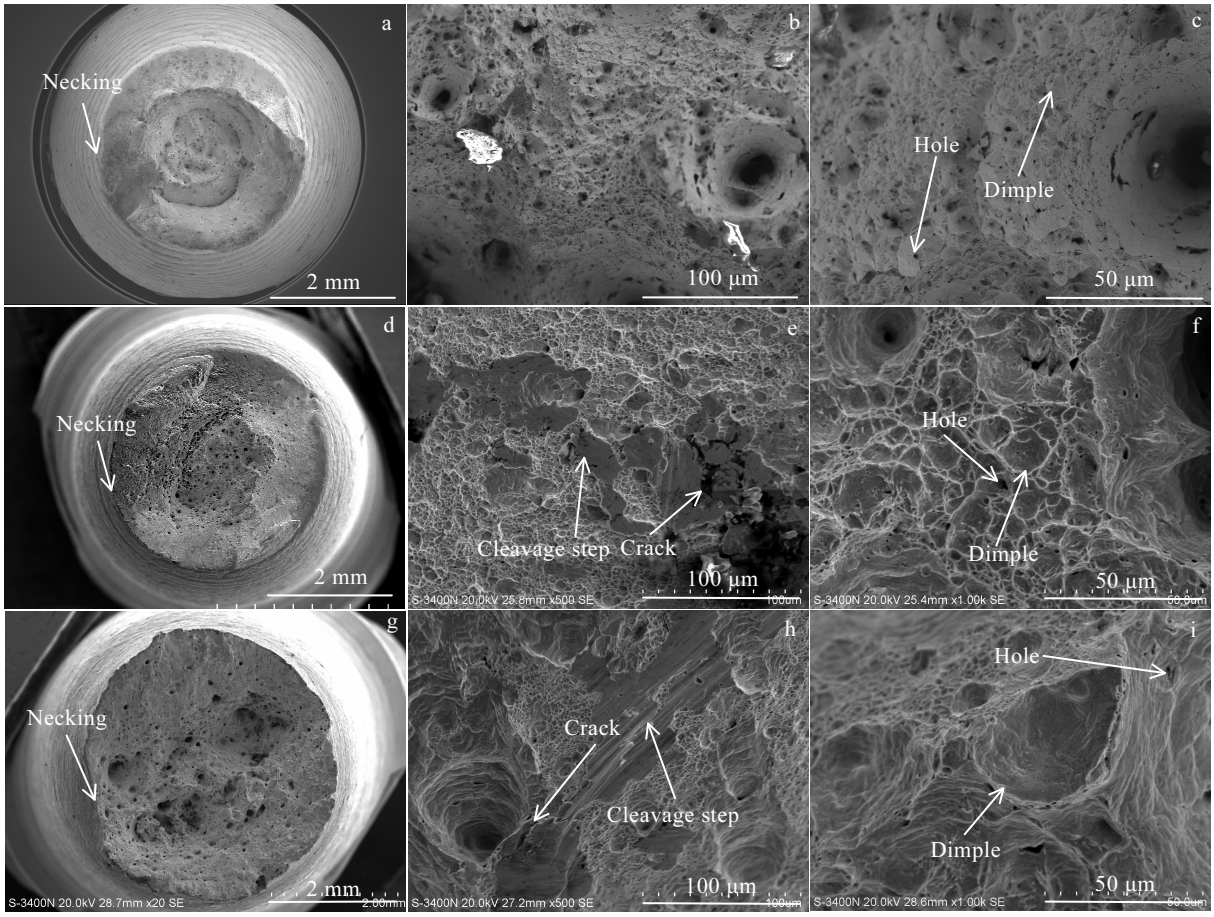


图 2　3 种晶粒形态、尺寸的铸态 Ag-28Cu-0.75Ni 合金的断口形貌

Fig.2　Fracture morphologies of as-cast Ag-28Cu-0.75Ni alloys: (a~c) columnar crystal of 20 μm×60 μm; (d~f) equiaxed crystal of 10 μm; (g~i) tri-crystal zone

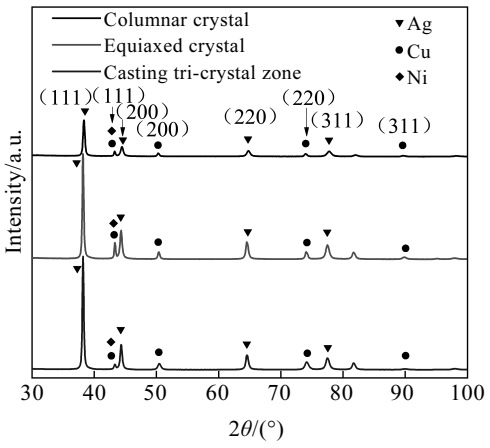


图 3　加工态（直径 2 mm）Ag-28Cu-0.75Ni 合金的 XRD 图谱

Fig.3　XRD patterns of processed (diameter 2 mm) Ag-28Cu-0.75Ni alloy

金棒材加工至直径 2 mm 丝材（加工态）的 XRD 图谱。通过加工态 Ag-28Cu-0.75Ni 合金丝材的 XRD 图谱中的 Ag 相、Cu 相衍射峰的半高宽、衍射角及靶材衍射波长等参数，利用 Williamson-Hall（W-H）公式[12,13]定量计算其位错密度：

$$B\cos\theta_{\mathrm{B}}=\frac{K\lambda}{d_{\mathrm{XRD}}}+\varepsilon\sin\theta_{\mathrm{B}} \qquad (1)$$

$$\rho=\frac{2\sqrt{3}\varepsilon}{d_{\mathrm{XRD}}b} \qquad (2)$$

式中，ρ 为位错密度、B 和 θ_{B} 分别为 X 射线衍射峰的半高宽和衍射角、K 为谢乐系数（0.89）、λ 为 Cu 靶 Kα 射线的波长（0.154 056 nm）[14]、b 为伯格斯矢量。图 4a、4b 分别为 Ag 相和 Cu 相的 $B\cos\theta_{\mathrm{B}}$ 与 $\sin\theta_{\mathrm{B}}$ 在 Williamson-Hall 公式中的线性拟合关系。图中斜率为 ε，截距与 d_{XRD} 有关。

表 2 为 3 种晶粒形态、尺寸的 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材经拉丝加工至直径 2 mm（加工态）时，通过 Williamson-Hall 公式计算得到 Ag 相和 Cu 相的位错密度数据。由表 2 可见，柱状晶以及三晶区的 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材经拉丝加工后，Ag 相及 Cu 相均表现出了较低的位错密度，分别为 1.78×10^{15}、1.34×10^{15} 及 1.71×10^{15}、8.02×10^{14} $\mathrm{m^{-2}}$，等轴晶的 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材经拉丝加工后，Ag 相及 Cu 相则表现出了较高的位错密度，分别为 2.29×10^{15} 及 1.42×10^{15} $\mathrm{m^{-2}}$。

2.3.2　显微硬度

表 3 为 3 种晶粒形态、尺寸的 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材铸态（直径 8 mm）以及加工态（直径 2 mm）的显微硬度数据。由表 3 可见，经拉丝加工后，3 种 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的显微硬度均呈上升趋势，柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的显微硬度变化率最低，为 33.3%，等轴晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的显

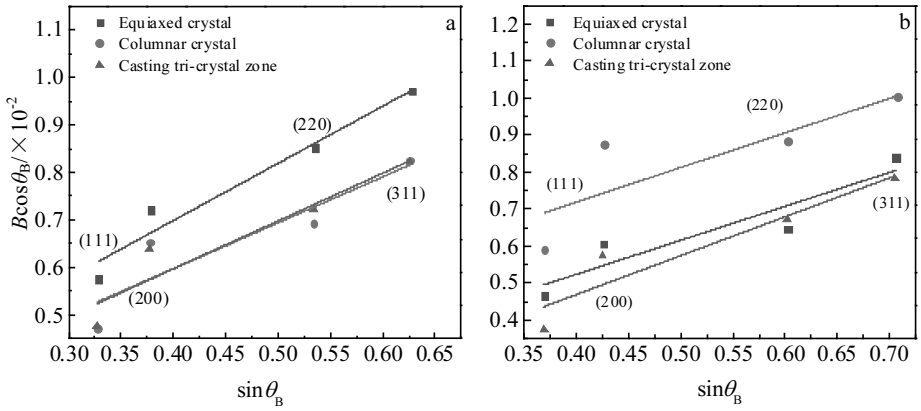


图 4　Ag 相和 Cu 相的 $B\cos\theta_{\mathrm{B}}$ 与 $\sin\theta_{\mathrm{B}}$ 在 Williamson-Hall 公式中的线性拟合

Fig.4　Linear fitting of $B\cos\theta_{\mathrm{B}}$ and $\sin\theta_{\mathrm{B}}$ of Ag phase (a) and Cu phase (b) in Williamson-Hall formula

表 2　Ag-28Cu-0.75Ni 合金丝材中（加工态，直径 2 mm）Ag 相和 Cu 相的位错密度

Table 2　Dislocation density of Ag-28Cu-0.75Ni alloy wire (processing state, diameter 2 mm) in Ag phase and Cu phase

Grain morphology	Average grain size	Dislocation density/$\mathrm{m^{-2}}$	
		Ag phase	Cu phase
Columnar crystal	20 μm×60 μm	1.78×10^{15}	1.34×10^{15}
Equiaxed crystal	10 μm	2.29×10^{15}	1.42×10^{15}
Casting tri-crystal zone	5 μm surface fine crystal+20 μm×60 μm columnar crystal+30 μm equiaxed crystal	1.71×10^{15}	8.02×10^{14}

表 3　铸态(直径 8 mm)及加工态(直径 2 mm)Ag-28Cu-0.75Ni 合金的显微硬度及变化率

Table 3　Micro-hardness $HV_{0.2}$ and increase rate of as-cast (diameter 8 mm) and processed (diameter 2 mm) Ag-28Cu-0.75Ni alloy

Grain morphology	As-cast/ ×10 MPa	Deformed/ ×10 MPa	Increase rate/%
Columnar crystal	121.3	151.7	33.3
Equiaxed crystal	101.2	162.5	60.6
Casting tri-crystal zone	95.8	179.8	87.7

微硬度变化率居中，为 60.6%，三晶区 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的显微硬度变化率最高，为 87.7%。

综上，由位错密度（表 2）可见，柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材经拉丝加工后，其 Ag 相及 Cu 相的位错密度均较低，导致了较低的加工硬化率。其原因是：（1）在位错密度较低的柱状晶中，位错缠结的趋势减小，对可动位错的阻碍作用小，从而产生的强化效应低；（2）柱状晶的轴向晶界少，可提供位错运动的距离长，位错不容易塞积，与 Yang 等[15]、莫永达等[16]的研究结果相符。由显微硬度（表 3）可见，柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材经拉丝加工后的显微硬度变化率最低，表现出了低的加工硬化率。其原因是：与以 30 μm 等轴晶为主的三晶区相比，柱状晶的径向尺寸为 20 μm，其径向尺寸小，经相同变形量的拉丝加工后，柱状晶径向的真应变小，故产生的加工硬化作用低。结合铸态断口形貌（图 2）可见，柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材经拉伸试验后断口无解理台阶产生，为塑性断裂，无脆性断裂产生。因此，柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材，由于其拉丝加工后的位错密度较低、显微硬度变化率最低，以及铸态断口无解理台阶，呈现出了最低的加工硬化率。

2.4　晶粒形态、尺寸对铸态 Ag-28Cu-0.75Ni 合金抗拉强度的影响

图 5 为 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的拉丝加工示意图。由图 5 可见，Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材拉丝加工过程中受拉应力 F_1 和阻力 F_2 的作用，只有 $F_1>F_2$ 时，才能顺利进行拉丝加工。设 P 为 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材能承受的极限拉应力，当 $F_2>P$ 时，就会出现加工断裂现象；另外，为了提高生产效率，拉丝加工初期往往需采用大变形加工，因此，具有高轴向抗拉强度的铸态 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材，有利于实现其高效的超细丝加工。

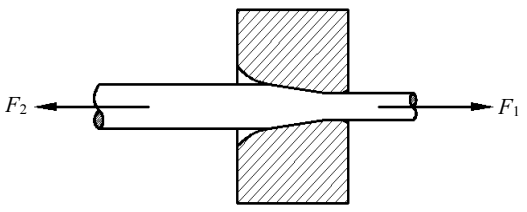


图 5　Ag-28Cu-0.75Ni 合金的拉丝加工示意图

Fig.5　Drawing processing diagram of Ag-28Cu-0.75Ni alloy

图 6 为 3 种晶粒形态、尺寸的铸态 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材拉伸试验的应力-应变曲线。由图 6 可见，柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的轴向抗拉强度最高，为 384.6 MPa，等轴晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的轴向抗拉强度次之，为 336.1 MPa，三晶区 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的轴向抗拉强度最低，为 284.0 MPa。

本实验所用的 Ag、Cu 及 Ni 均为 fcc 结构，水平连铸凝固时优先沿温度梯度生长得到[001]晶向的柱状晶，最终得到了与轴向成 40°~50°角、沿[001]晶向生长的柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材，由图 1a 晶粒取向关系可见，该棒材的轴向与柱状晶的[111]硬取向[17,18]相近，从而有效提高了其轴向抗拉强度。

2.5　晶粒形态、尺寸对 Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝加工性能的影响

表 4 为 3 种晶粒形态、尺寸的 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的加工断丝直径数据。由表 4 可见，柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材，不需中间退火，可将直径 8 mm 的棒材直接拉丝加工至直径 0.1 mm 的超细丝，呈现出了最好的超细丝加工性能；对直径 0.1 mm 的超细丝进行 400 ℃/10 min 真空退火后，可进一步拉丝加工至直径 0.05 mm、长度达 100 m 以上的超细丝。而等轴晶以及三晶区 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材，其超细丝加工性能较差，分别在直径 0.15 和 0.21 mm 时出现加工断丝现象。出现断丝后，需对这 2 种丝材进行 400℃/10 min

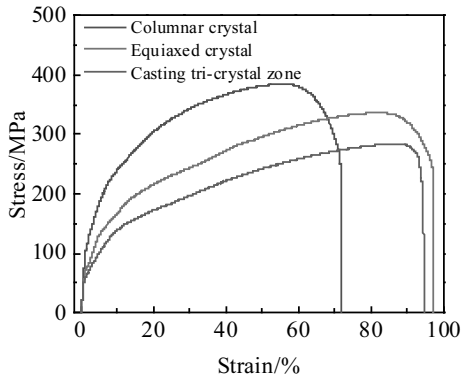


图 6　不同晶粒形态、尺寸的铸态 Ag-28Cu-0.75Ni 合金的拉伸应力-应变曲线

Fig.6　Tensile stress-strain curves of as-cast Ag-28Cu-0.75Ni alloy with different grain morphologies and sizes

表 4　不同晶粒形态、尺寸的 Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝加工的断丝直径

Table 4　Broken wire diameter of ultra-fine wire processing of Ag-28Cu-0.75Ni alloy with different grain morphologies and sizes

Grain morphology	Average grain size	Broken wire diameter/mm
Columnar crystal	20 μm×60 μm	<0.1
Equiaxed crystal	10 μm	0.15
Casting tri-crystal zone	5 μm surface fine crystal + 20 μm×60 μm columnar crystal + 30 μm equiaxed crystal	0.21

真空退火后，才能进一步加工至直径 0.1 mm 的超细丝。

加工硬化率低，拉丝加工过程中的塑性变形能力强；铸态轴向抗拉强度高，有利于拉丝加工初期进行大变形量加工。由表 2、表 3、图 2 及图 6 可见，与等轴晶以及三晶区 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材相比，柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的加工硬化率最低，且铸态轴向抗拉强度最高，故呈现出了最好的超细丝加工性能，并能实现高效不断丝加工。

2.6　晶粒形态、尺寸对 Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝电阻率的影响

通常情况下，贵金属超细丝需退火消除加工硬化、稳定电阻率后使用。图 7 为直径 0.1 mm、不同状态下 Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝的电阻率。由图 7 可见，加工态的柱状晶以及三晶区 Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝，其电阻率均比等轴晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝的高，第 1 次连续退火后，柱状晶、等轴晶以及三晶区的 Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝的电阻率均出现了明显降低，第 2 次连续退火后，3 种超细丝的电阻率变化较小，并趋于稳定；二次连续退火态柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝的电阻率最高，为 3.68 μΩ·cm，较等轴晶（3.19 μΩ·cm）以及三晶区（3.50 μΩ·cm）Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝分别提高了 15.4%及 5.1%。

Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材经超细丝加工后，由于晶格畸变、位错密度增加等因素，对电子的散射能力增强，导致其电阻率提高；超细丝经连续退火后产生回复及再结晶、位错密度降低，导致其电阻率降低。柱状晶以及三晶区 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的晶粒尺寸大，经超细丝加工后，单个晶粒的真应变大、易生成大量亚晶[19]，对电子的散射能力增强；另外，柱状晶较低的位错密度及最低的加工硬化率，使其拉丝加工过程温升导致的回复作用减弱，也是加工态柱状晶超细丝具有较高电阻率的原因；柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝，同样由于其较低的位错密度及最低的加工硬化率，在退火过程中，回复及再结晶驱动力减小，位错密度及晶粒尺寸变化率较小，因此，经两次连续退火后依然保持了高的电阻率。

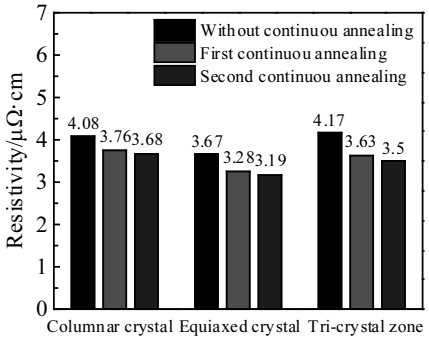


图 7　Ag-28Cu-0.75Ni 合金超细丝（直径 0.1 mm）连续退火前后的电阻率变化

Fig.7　Resistivity change of Ag-28Cu-0.75Ni alloy ultra-fine wires (diameter 0.1 mm) before and after continuous annealing

3　结　论

1) 通过水平连铸的散热方向控制，得到了与轴向成 40°~50°角、沿[001]晶向生长、大小约为 20 μm×60 μm 的柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材；利用大过冷度的水冷铜模铸造，得到了粒径约为 10 μm 的等轴晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材；基于缓慢冷却的石墨模铸造，得到了由粒径约为 5 μm 的表面细晶区、长/径比约为 3 的柱状晶区、以及粒径约为 30 μm 的芯部等轴晶区组成的三晶区 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材。

2) 柱状晶 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材，由于其较低的位错密度（Ag 相 1.78×10^{15} m^{-2}、Cu 相 1.34×10^{15} m^{-2}）及最低的显微硬度变化率（33.3%）、铸态断口无解理台阶，表现出了低的加工硬化率，并具有高的铸态轴向抗拉强度（384.6 MPa），以上是其可实现 100 m 以上、直径 0.05 mm 超细丝高效不断丝加工的原因所在；而等轴晶以及三晶区 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材由于其高的加工硬化率、低的铸态轴向抗拉强度，导致其超细丝加工性能较差，分别在直径 0.15 和 0.21 mm 时出现断丝。

3) 与等轴晶棒材相比，柱状晶及三晶区 Ag-28Cu-0.75Ni 合金棒材的晶粒尺寸较大，超细丝加工后易生成大量亚晶，对电子的散射能力增强；另外，柱状晶经超细丝加工后的位错密度较低及加工硬化率最低，拉丝加工和退火过程中的回复及再结晶作用减弱，使其在加工态及两次连续退火态均保持了较高的电阻率，分别为 4.08 和 3.68 μΩ·cm。

参考文献 References

[1] Li Jiong(李 窘), Kuang Chunjiang(况春江), Fang Wei(方威). *Hebei Metallurgy*(河北冶金)[J], 2002, 129(3): 23

[2] Zhong Zhaowei, Goh Kay Soon. *Journal of Electronics Manufacturing*[J], 2000, 10(4): 211

[3] Zhang Shuren(张书仁). *Journal of Instrument Materials*(仪表材料)[J], 1980, 11(4): 62

[4] Yang Youcai, Xie Ming, Zhang Jiming *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(5): 901

[5] Yan Lin(闫 琳), Li Yongjun(李勇军), Ouyang Lili (欧阳莉莉) *et al*. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2005, 29(4): 461

[6] Hou Zhichao(侯智超), Luo Yao(罗 瑶), Teng Haitao(滕海涛) *et al*. *Precious Metals*(贵金属)[J], 2018, 39(S1): 42

[7] Zhang Hong(张 鸿), Xie Jianxin(谢建新), Wang Zidong(王自东) *et al*. *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2004, 28(2): 31

[8] Guo Changyang(郭昌阳), Wang Zidong(王自东), Bo Xihui (薄希辉) *et al*. *Foundry*(铸造)[J], 2005, 54(2): 126

[9] Xia Tiandong(夏天东), Yang Jian(杨 健), Wang Xiaojun(王晓军) *et al*. *Materials Review B*(材料导报 B：研究篇)[J], 2014, 28(2): 4

[10] Tong Yunxiang, Li Siyuan, Zhang Diantao *et al*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29(3): 595

[11] Li Yong, Shi Zhusheng, Lin Jianguo *et al*. *Department of Mechanical Engineering*[J], 2019, 183(5): 108

[12] Shin S E, Bae D H. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*[J], 2015, 78: 42

[13] Ni Xiong, Bao Rui, Yi Jianhong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 770: 204

[14] Ping Yang, Xin You, Yi Jianhog *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 752: 431

[15] Yang Ming, Weng Lin, Zhu Hanxing *et al. Carbon*[J], 2017, 118: 250

[16] Mo Yongda(莫永达), Jiang Yanbin(姜雁斌), Liu Xinhua(刘新华) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(11): 1367

[17] Li Jilin(李继林), Chang Lili(常丽丽), Li Shengli(李胜利) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2018, 42(5): 457

[18] Wang Tao, Guo Hongzhen, Wang Yanwei *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2011, 528(6): 2370

[19] Wang Yingmin(王英民), Mao Dali(毛大立). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(4): 295

Effects of Grain Morphology and Size on Processing and Electrical Properties of Ag-28Cu-0.75Ni Alloy Ultra-fine Wire

Niu Haidong[1], Wu Haijun[1,2], Chen Jialin[2], Zuo Xiaoqing[1], Zhou Yun[1], Liu Yi[2]

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. State Key Laboratory of Advance Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: In order to explain the reason why the columnar crystal precious metal has excellent ultra-fine wire processing property and high resistivity, three kinds of Ag-28Cu-0.75Ni alloy bars, columnar crystal of 20 μm×60 μm, equiaxed crystal of 10 μm, and tri-crystal zone with surface fine crystal of 5 μm + columnar crystal with length diameter ratio of around 3+core equiaxed crystal of 30 μm, were obtained by horizontal continuous casting, water-cooled copper die casting, and graphite die casting, respectively. The effects of grain morphology and size on the ultra-fine wire processability and resistivity of Ag-28Cu-0.75Ni alloy bars were studied. The results show that compared with the equiaxed crystal bar and the tri-crystal zone bar, the columnar crystal bar has the lower dislocation density (Ag phase is 1.78×10^{15} m^{-2}, Cu phase is 1.34×10^{15} m^{-2}), the lowest ratio of micro-hardness change (33.3%), and no cleavage step after the tensile test; thus, it presents the lowest work hardening rate. Besides, the axial tensile strength of as-cast columnar crystal bar is up to 384.6 MPa. Therefore, the ultra-fine wire with the diameter of 0.05 mm and the length of 100 meters or more can be obtained by the high-efficiency continuous drawing wire of the columnar crystal bar. The resistivity of processed and annealed Ag-28Cu-0.75Ni alloy ultra-fine wires drawn from the columnar crystal bar is higher; after twice continuous annealing, the resistivity of columnar crystal Ag-28Cu-0.75Ni alloy ultra-fine wire is up to 3.68 μΩ·cm, which is related to the lower dislocation density and work hardening rate.

Key words: Ag-28Cu-0.75Ni alloy; grain morphology; grain size; ultra-fine wire processing; resistivity

Corresponding author: Zuo Xiaoqing, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65109952, E-mail: zxqdzhhm@163.com