

添加元素对 Au-Cu 合金强化影响的研究进展

孔令娇, 李 强, 李 翔, 万吉高, 武海军*

(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)

摘 要: 介绍了金基合金的强化方式以及 Au-Cu 合金的强化特点, 特别是添加元素对 Au-Cu 合金的有序化转变和时效硬化等的影响。探讨了 Au-Cu 系多元合金的各方面性能、应用及其最新的研究情况。

关键词: 金属材料; Au-Cu 合金系; 强化机制; 有序化; 时效硬化

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)04-0070-05

Research Progress in the Effects of Addition Elements on Strengthening of Au-Cu Alloys

KONG Lingjiao, LI Qiang, LI Xiang, WAN Jigao, WU Haijun*

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The strengthening methods of Au-based alloys and the characteristics of Au-Cu alloys, especially the effects of the addition components on ordering and age-hardening of Au-Cu alloys are introduced in the present article. The current and emerging applications of Au-Cu alloys and the new researches are also provided.

Key words: metal materials; Au-Cu alloys; strengthening mechanism; ordering; age-hardening

金基合金具有优良的化学和电学性能, 低而稳定的接触电阻, 低的噪音电平以及良好的抗有机气氛污染能力。但金基二元合金的电阻温度系数较高, 硬度、强度低, 不耐磨。因此, 在实际应用中均会添加合金元素, 提高金基合金的硬度、强度和耐磨性, 降低电阻温度系数和对铜热电势。Au 合金的发展主要是在原有二元、三元合金基础上实现多元合金化和微合金化。传统 Au 合金的合金化元素有 Cu、Ag、Pd、Pt、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V 等。按其主要功能, 前 6 个元素主要为强化元素, 而 Fe、Mn、Cr、V 则主要为电阻敏感元素^[1]。其中的 Au-Cu 系合金就具有广泛应用。

Au-Cu 系合金作为电刷及导电环材料已经得到较好的应用, 具有良好的耐腐蚀、耐磨性, 强度和弹性高, 接触应力松弛小, 使接触元件具有较长的

工作寿命、高的工作可靠性和输出精度等优点。由于 Au-Cu 合金具有有序-无序转变特性, 经过有序化热处理后可以获得较高硬度, 同时获得理想的电阻性能。此外, 国内外学者在此基础上还开发出多种具有 Au-Cu 有序转变特性的金基精密合金, 如 AuCuAg、AuCuPtAg、AuCuPtAgZn、AuCuNi、AuCuPtNi、AuCuNiZn、AuCuAgZn 等, 以及在这些合金的基础上进行改良后的合金^[2]。此外, 作为生物材料, 添加 Ag、Pt、Pd 等元素的 Au-Cu 系合金是很重要的 Au 基牙科材料; Au-20Cu 合金(熔点最低, 有时添加 Ni 或 Pt 等金属)是优良的钎焊合金, 用于钎焊可伐类材料; 还有很多国家用 Au-Cu 系合金作货币材料以及首饰制作; 以金为基的形状记忆合金如 Au-Cu-Zn-Al、Au-Cu-Zn 具有较好的形状记忆功能等^[3-4]。因此, Au-Cu 系合金具有广阔的发展

收稿日期: 2014-01-14

基金项目: 云南省自然科学基金项目(2010ZC253)。

第一作者: 孔令娇, 女, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属精密合金。E-mail: xfyhlxy@126.com

*通讯作者: 武海军, 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属精密合金。E-mail: whj@ipm.com.cn

前景。

本文对金基合金的强化方式、第三组元对 Au-Cu 合金时效强化的影响及发展趋势进行了简要的归纳和总结。

1 金基合金的强化方式

金基合金的强化方式主要有固溶强化、沉淀强化、有序强化、调幅分解及马氏体转变强化、弥散强化、加工硬化等。

固溶强化是最主要的强化方式，通过合金元素溶入基体中产生晶格畸变，阻碍位错运动，从而达到提高合金强度的目的^[5-6]。但强化效果一般，例如 Au-Ni、Au-Ag 等合金，硬度普遍较低。

沉淀强化的过程是溶质原子的固溶度随着温度的降低而下降，因此沉淀相就会从固溶体中析出，从而起到沉淀硬化的效果，沉淀相析出分量越大，沉淀强化效果越好。特别是过渡金属 Ti、Zr 和稀土金属等^[7]。

有序强化是 Au-Cu 系合金的主要强化方式，特别是有序转变过程中形成的 AuCu 和 AuCu₃ 有序相使强度明显提高，会出现最大硬度值。

调幅分解强化方式是合金发生调幅分解，形成溶质原子浓度呈周期性变化偏聚区的调幅结构，可使合金得到强化。如 Au-Ni 合金等。

马氏体转变主要发生在存在马氏体和类马氏体

转变的合金中，形成精细孪晶结构，如 Au-Cu-Al 和 Au-Cu-Zn 等合金。

弥散强化是指通过在材料中加入硬质颗粒的一种材料强化手段，用不溶于基体金属的超细第二相（强化相）强化的方法，此种方法往往可以达到意外的效果，既可以提高合金的强度又增加耐磨性和高温持久强度，在一些特殊应用场合提高综合性能。此外，弥散强化相还可以提高合金的再结晶温度，起到细化晶粒的作用。例如加入 TiO₂、ZrO₂ 和 Al₂O₃ 等^[3]。

加工硬化依靠金属材料在再结晶温度以下塑性变形时金属内部产生了残余应力等方式来提高合金的强度和硬度，晶粒内发生位错滑移、缠结，使晶粒拉长、破碎和纤维化。对于大部分金基合金来说采用大变形量加工都可以使合金得到显著的强化。

2 第三组元对 Au-Cu 合金时效强化的影响

Au-Cu 系多元合金由于有序化反应，使合金的导电性（电阻率）、硬度、强度、弹性模量等性能发生明显变化。在时效处理过程中生成的 AuCu 或 AuCu₃ 有序相使合金的强度和硬度值明显增大、电阻率降低。在二元 Au-Cu 合金中，时效过程中更倾向于形成单一的 AuCuI 有序相^[8]，但随着添加合金元素的不同，生成的相和产生的时效强化效果也不同。表 1 列出了 Au-Cu 基合金添加各个元素的特点。

表 1 Au-Cu 基合金添加第三组元的特点

Tab.1 Characteristics of Au-Cu alloys by adding the third element

添加元素	主要强化机制	作用特点	主要用途
Ag	有序强化、 调幅分解强化	使原有基体的强化方式增多； 调幅分解的强化速率更快	电接触材料、精密电阻材料、 牙科材料、首饰用合金
Zn	有序强化、 马氏体转变强化	影响加工性能，提高时效硬化速率和延迟过时效； 使合金具有形状记忆效应	牙科材料、形变记忆合金
Al	有序强化、 马氏体转变强化	强化材料；由马氏体转变产生的表面浮突 而呈现斯班效应	形变记忆合金、贵金属饰品材料
Ni	固溶强化、 有序强化	一定程度上减小有序化驱动力，延迟过时效	轻负载的电接触材料、精密绕组材料、 首饰用合金
Pd	有序强化	提高合金强度及耐腐蚀性、增大基于有序相 AuCu 和 AuCu ₃ 的稳定性、低的过敏性	电接触材料，时效硬化型牙科材料
In	有序强化	降低合金熔点；延迟合金过时效	牙科修复材料
Pt	有序强化	高耐腐蚀性，优异强化效果	精密合金，牙科材料

2.1 添加 Ag 元素对 Au-Cu 系合金的影响

Au-Cu-Ag 系合金广泛应用于精密仪表中作精

密电阻材料和轻负荷电接触材料，也可用于牙科材料等。Au-Cu-Ag 合金具有明显的时效硬化效应，

随着合金组元含量增大,强度和硬度值逐渐增大,延伸率降低。

在主要含 Au、Cu、Ag 的合金中,时效硬化联系着相的分解,由单相分解为含富 Ag 相的 Au 和 AuCuI 或 AuCuII 等。系列研究^[9-14]表明:加入 Ag 的 Au-Cu 合金的时效硬化行为,与合金通过调幅分解将母相分解为富 Ag 和富 Cu 相有关,分解形成的相(或亚稳相)或许再转化成有序相(或具有四方性),调幅分解一般伴随着原子的快速扩散和硬度的快速上升。上述 2 个相转化过程均伴随硬度上升,但速率不同。因此,Ag 的存在及含量影响着 Au-Cu 的时效强化过程及效果,与原 Au-Cu 合金依靠生成有序组织 AuCuI 或 AuCuII 等不同。在饰品应用中,Ag 对调节 Au-Cu 合金的颜色使之成为艳丽的金黄色起了重要作用^[15]。

2.2 添加 Zn 元素对 Au-Cu 合金的影响

在 Au-Cu-Zn 系合金中,Zn 的含量极大地影响合金的加工性能,Zn 的含量过高时其加工性能变差。因此在实际应用中,Zn 的含量不是很高,作为少量添加的合金元素,Zn 主要影响 Au-Cu 合金的有序化的相变及进程。Seol H J 等人^[16-18]的研究表明:在伪二元系合金(AuCu)_{1-x}Zn_x中($x \leq 0.2$),Zn 的加入极大提高了时效硬化速率和延迟过时效。在同一时效温度下,随着 Zn 含量的提高,硬度的最大值减小,但时效硬化速率增大(即表现为时效温度降低)。当 Zn 含量大于 5%时,AuCuII 的相区被扩展到更低温度,使得在较低温度下 AuCuII 相也稳定。并且当稳定的有序相是 AuCuII 而不是 AuCuI 相时,过时效就被延迟,能保持较长时间的高硬度。由于 Zn 的加入降低了 Au-Cu 的熔点,淬火产生的过多空位更易形成和扩展,这与伪二元合金 Au-Cu-Zn 的时效硬化有很大关联。综上所述可以看出:Zn 加入对 Au-Cu 合金时效硬化有很大影响,有利于稳定合金的机械性能。

Au-Cu-Zn 系合金由于具有热弹性和伪弹性,因此也具有形状记忆效应。Au-Cu-Zn 母相为有序体心立方结构,合金具有马氏体相转变。张如祥等^[19]研究了化学成分为 Au-27.4Cu-18.8Zn-3.6Al 合金的形状记忆效应,该合金可用常规方法加工成形,具有较好的加工性能、良好的单程和双程形状记忆性能以及良好的抗腐蚀性能。

2.3 添加 Al 元素对 Au-Cu 合金的影响

与单纯的 Au-Cu 合金的有序化转变不同,添加 Al 元素的 Au-Cu-Al 合金,由于其 A2→B2→L21 化

学有序转变均在液相线以下,化学有序转变过程又没有磁有序干扰,是研究 Heusler 合金化学有序转变及其对马氏体相变影响的理想材料。Au₇Cu₅Al₄ 合金由于马氏体转变产生的表面浮突而呈现斯斑效应,成为新兴的贵金属饰品材料。顾一嘉^[20-21]对 AuCu₂Al、Au₇Cu₅Al₄ 以及 Au₂CuAl 等 3 种成分的合金进行了研究,分析了 Au-Cu-Al 合金的有序化转变 A2→B2→L21、室温马氏体的结构、以及 Au-Cu-Al 合金中的 BCC→BCT 转变,得到 Au-Cu-Al 合金中的马氏体转变的条件为:与母相的有序化类型及热处理温度有很大关系。由此看出 Au-Cu-Al 合金的有序化及相变类型与 Au-Cu 合金不同。黄拔帆^[22]的研究表明:少量 Al 元素的加入对 AuCu 合金有一定的强化作用,明显地提高了合金的硬度。不同 Al 含量的 Au-Cu-Al 合金经过低温短时效,硬度能保持在一个较高的水平,合金的抗拉强度、延伸率都随着 Al 含量的增加而增加。

2.4 添加 Ni 元素对 Au-Cu 合金的影响

Au-Cu-Ni 合金可用来作轻负荷电接触材料和精密绕组材料,如 Au-15Cu-10Ni 等。部分添加 Ni 的 Au-Cu 合金,Ni 元素影响着合金的 AuCuI 有序化和时效硬化效应。从扩散的角度说,Ni 在 Au 和 Cu 中的扩散系数均很低,尽管 Ni 在合金中的含量很低,但这些过低的扩散系数会导致 Au-Cu-Ni 三元合金中原子有序化被延迟。而从有序化能量的角度讲,Ni 的加入会降低 Au-Cu 合金有序化的能量,减少有序化的驱动力。Shiraishi T 等^[23]通过研究 Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x($x \leq 0.12$)合金,发现合金电阻率下降的量随 Ni 的增加而减小。由于电阻率是衡量有序化的重要因素,这也说明在合金中原子有序化随 Ni 的增加变迟缓,即 Ni 延迟了 Au-Cu 合金的有序化。并且在过时效阶段,孪晶片中反相畴的长大会使硬度下降,但 Ni 的增加会使反相畴的长大速率下降而延迟过时效,使合金能保持一定时间的较高硬度。

2.5 其他合金元素对 Au-Cu 合金的影响

Au-Cu-Pd 合金可用做电接触材料和时效硬化型牙科材料等。在 Au-Cu 合金中添加 Pd 元素,主要基于以下原因:可以增大有序相 AuCu 和 AuCu₃ 的稳定性;提高合金的强度和抗腐蚀性;在生物材料方面还有低的过敏反应。从 Winn H 等^[24-25]的研究可知:样品中加入一定量的 Pd 元素,再加上一定 Au-Cu 成分配比之后,经过时效处理,样品中就存在 Au₃Cu 和 AuCuI 两种有序相共存的情况,并且这种情况能使高硬度保持较长的时间。Luciano R H

等^[26]研究了 $(\text{AuCu})_{1-x}\text{Pd}_x$ ($x \leq 0.10$)的显微结构和相分布情况后确定:在 Au-Cu 合金中加入 Pd 元素超过 1.0%(摩尔分数),能消除长程有序相 AuCuII,稳定了 AuCuI 超晶格结构。

由于 In 的熔点(156.61℃)低,向 Au-Cu 合金中加入 In 使合金的临界温度降低,AuCuII 有序相能稳定在室温下,而 AuCuI 相则消失或转移到更低的温度区域。并且 In 元素使时效硬化被延迟,合金时效时所能达到的最大硬度降低^[27]。与添加 In 元素相反,将 Pt 添加到 Au-Cu 合金中,可以提高合金中的有序-无序临界转变温度,并且随着 Pt 的含量改变,时效时生成的有序相不同^[28]。而在生物牙科材料中,添加微量的 Pt 是由于其高的耐腐蚀性能及强化效应^[29]。

3 展望

随着技术的发展,二元或三元金基合金已不能满足所需的性能要求,需要发展四元及以上金基合金,以提高合金的综合性能。在以 Au-Cu 为基的合金中,作为电接触材料使用时,主要采用在 Au-Cu-Ni 的基础上添加微量 Zn、Mn、Pd、Rh、In 等元素,或在 Au-Cu-Ag 的基础上添加 Ni、Pt 等元素;作为牙科材料使用时,Au-Cu 系合金通常为五元到八元合金,需要添加更多的合金元素来满足不同的性能需求,强化的方式也是多种方式共同作用^[30-31]。在时效处理方面,处理的时间和温度需要控制得更加精确,较好的控制有序化过程中生成的相及相的含量。除了考虑合金硬度、电阻等方面的性能,耐磨性也是现在电接触材料,特别是滑动电接触材料研究的一个重点及难点。

参考文献:

- [1] 宁远涛. Au 与 Cu 合金材料近年的发展及进步[J]. 贵金属, 2007, 28(2): 57-64.
Ning Y. Development and progress of gold and gold alloy materials[J]. Precious Metals, 2007, 28(2): 57-64.
- [2] 黎鼎鑫, 张永俐, 袁弘鸣. 贵金属材料学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991.
- [3] 宁远涛, 赵怀志. 金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003.
- [4] 李银娥, 姜婷, 马光, 等. 金及金合金的主要应用现状[J]. 稀有金属快报, 2008, 27(12): 1-6.
- [5] 周新铭, 李曲波. 金的微量元素合金化[J]. 贵金属, 1994, 15(2): 1-9.
Zhou X, Li Q. The alloying of gold with trace element[J]. Precious Metals, 1994, 15(2): 1-9.
- [6] 李英龙. 金基微合金强化研究[J]. 黄金学报, 1999, 1(1): 26-29.
- [7] 宁远涛. 合金元素对 Au 的强化效应与应用[J]. 贵金属, 2002, 23(3): 51-56.
Ning Y. Strengthening of gold via alloying element[J]. Precious Metals, 2002, 23(3): 51-56.
- [8] Hisatsune K, Tanaka Y, Udoh K, et al. Three stages of ordering in CuAu[J]. Intermetallics, 1995, 3(4): 335-339.
- [9] Pan L G, Wang J N. Age-hardening behavior of a low-gold dental alloy[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2007, 18(1): 171-177.
- [10] Park M G, Yu C H, Seol H J, et al. Age-hardening behaviour of a spinodally decomposed low-carat gold alloy[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(5): 1539-1545.
- [11] Udoh K I, Fujiyama H, Hisatsune K, et al. Age-hardening associated with ordering and spinodal decomposition in a AgCu-40at% Au pseudobinary alloy[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(2): 504-510.
- [12] Hisatsune K, Udoh K I, Sosroedirdjo B I, et al. Age-hardening characteristics in an AuCu-14at.% Ag alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1991, 176(2): 269-283.
- [13] Kim H I, Kim T W, Kim Y O, et al. Age-hardenability and related microstructural changes during and after phase transformation in an Au-Ag-Cu-based dental alloy[J]. Materials Research, 2013, 16(1): 71-87.
- [14] Lee J H, Yi S J, Seol H J, et al. Age-hardening by metastable phases in an experimental Au-Ag-Cu-Pd alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 425(1): 210-215.
- [15] 宁远涛. Au-Ag-Cu 系合金合金的颜色与色度图[J]. 贵金属, 2012, 33(3): 65-72.
Ning Y. The colors and chromatic charts of gold-silver-copper carat alloys[J]. Precious Metals, 2012, 33(3): 65-72.
- [16] Seol H J, Shiraishi T, Tanaka Y, et al. Ordering behaviors and age-hardening in experimental AuCuZn pseudobinary alloys for dental applications[J]. Biomaterials, 2002, 23(24): 4873-4879.
- [17] Seol H J, Shiraishi T, Tanaka Y, et al. High resolution transmission electron microscopy of age-hardenable Au-Cu-Zn alloys for dental applications[J]. Biomaterials, 2003, 24(12): 2061-2066.

- [18] Seol H J, Shiraishi T, Tanaka Y, et al. Effects of Zn addition to AuCu on age-hardening behaviors at intraoral temperature[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2002, 13(2): 237-241.
- [19] 张如祥, 张进修, 林光明. 可加工变形的 Au-Cu-Zn-Al 形状记忆合金[J]. 贵金属, 1993, 14(2): 13-18.
Zhang R, Zhang J, Lin G. A series of new deformable Au-Cu-Zn-Al shape memory alloys[J]. Precious Metals, 1993, 14(2): 13-18.
- [20] 顾一嘉. Au-Cu-Al 合金有序化转变的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [21] 顾一嘉, 金明江, 金学军. Au-Cu-Al 合金中的马氏体转变[J]. 上海交通大学学报, 2010(1): 36-39.
Gu Y, Jin M, Jin X. Martensitic transformation in Au-Cu-Al alloy system[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2010(1): 36-39.
- [22] 黄拔帆. Al 对 AuCu 合金性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 1989(4): 34-38.
- [23] Shiraishi T, Fujii K, Ohta M, et al. Ordering behaviors and age-hardening in $\text{Cu}_{0.5}\text{Au}_{0.5-x}\text{Ni}_x$ alloys[J]. Materials Characterization, 1993, 30(2): 137-145.
- [24] Winn H, Tanaka Y, Shiraishi T, et al. Two types of checkerboard-like microstructures in Au-Cu-Pd ternary alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 306(1): 262-269.
- [25] Winn H, Shiraishi T, Tanaka Y, et al. Characteristic microstructures associated with order-disorder transition in Au-Cu-Pd ternary alloys[J]. Scripta Materialia, 2000, 43(4): 313-317.
- [26] Luciano R H, Shiraishi T, Udoh K, et al. Microstructures and coherent phase diagram for the pseudobinary system $(\text{AuCu})_{1-x}\text{Pd}_x$ with $x \leq 0.10$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 392(1): 142-148.
- [27] Hisatsune K, Udoh K, Shiraishi T, et al. Effects of indium addition to CuAu alloy on phase transformation behaviors[J]. Gold Bulletin, 2009, 42(3): 190-194.
- [28] Klay E, Diologent F, Arnéodo J, et al. Solid state transformations of Au-Cu-Pt alloys studied by *in-situ* X-ray synchrotron radiation and DSC[J]. Intermetallics, 2011, 19(5): 726-737.
- [29] Seol H J, Park J H, Ku R M, et al. Age-hardening by miscibility limit in a multi-purpose dental gold alloy containing platinum[J]. Gold Bulletin, 2010, 43(1): 42-48.
- [30] Lee S H, Lim I S, Cho M H, et al. Age-hardening and overaging mechanisms related to the metastable phase formation by the decomposition of Ag and Cu in a dental Au-Ag-Cu-Pd-Zn alloy[J]. Gold Bulletin, 2011, 44(3): 155-162.
- [31] Seol H J, Kweon S W, Cho S Y, et al. Age-hardening characteristics of a dental low-carat gold alloy with dual hardener system of In and Cu[J]. Gold Bulletin, 2011, 44(4): 223-230.

(上接第 69 页)

- [16] 张玉萍, 鞠鹤, 武宏让, 等. 铌基镀铂电极的研制[J]. 材料保护, 2006, 39(4): 36-38.
Zhang Y, Ju He, Wu H, et al. Preparation of Pt/Nb electrode from niobium-based platinum electroplating and performance study of the Pt-Nb electrode[J]. Materials Protection, 2006, 39(4): 36-38.
- [17] 孙传富, 刘新庆, 邵忠财. 铂丝表面镀铂工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2013, 33(2): 26-28.
Sun C, Liu X, Shao Z. A study of platinum plating on molybdenum wire surface[J]. Electroplating & Pollution Control, 2013, 33(2): 26-28.
- [18] 庄祥麟. 金属卤化物灯钨片镀铂及钨片引出线研究通过技术鉴定[J]. 科技简讯, 1993(1): 53-53.
- [19] 奚兵. 电器接触件的钨片镀铂[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(9): 398-399.
Xi B. Molybdenum piece plating Pt of contact[J]. Corrosion and Protection, 2003, 24(9): 398-399.