

AgCuZnNi 合金的显微组织与性能研究

陈永泰^{1,2}, 谢 明^{1,2*}, 杨有才², 张吉明^{1,2}, 王 松², 王塞北^{1,2}, 胡洁琼², 李爱坤²

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 对 AgCuZnNi 合金的物相以及变形过程中合金的显微组织、力学、电学性能进行了研究。研究表明: 合金主要由富 Ag 固溶体以及富 Cu 相组成, Zn 与 Ni 主要存在于富 Cu 相中。变形量较小时, 基体中的富 Cu 相发生位移、转动和破碎, 随着变形量的继续增加, 大颗粒的富 Cu 相先产生变形, 最后全部转变为纤维组织。抗拉强度和硬度随变形量的增加而增加, 是形变强化、晶界强化和纤维强化共同作用的结果。电阻率随变形量的增加而增加, 晶体缺陷及界面增多是电阻率增加的主要原因。

关键词: 金属材料; AgCuZnNi 合金; 物相分析; 显微组织; 力学性能; 电学性能

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)03-0049-06

Research on Microstructure and Properties of AgCuZnNi Alloy

CHEN Yongtai^{1,2}, XIE Ming^{1,2*}, YANG Youcai², ZHANG Jiming^{1,2},
WANG Song², WANG Saibei^{1,2}, HU Jieqiong², LI Aikun²

(1. School of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

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

Abstract: The phase composition and microstructure, mechanical properties, electrical properties during deformation of AgCuZnNi alloy were analyzed. The results show that the AgCuZnNi alloy is mainly composed of silver-rich phase and copper-rich phase, Zn and Ni mainly exist in copper-rich phase. The displacement, rotation and broken of the copper-rich phase take place only when the deformation is small. With the increase of deformation, large particles of copper-rich phase first produce deformation, finally, all particles of copper-rich phase completely convert to fibrous tissue. Tensile strength and hardness increase with the increase of deformation, which attributed to the joint actions of deformation strengthening, grain boundary strengthening and fiber strengthening. Resistivity decreases with the increase of deformation, due to the increase of crystal defects and grain boundary.

Key words: metal materials; AgCuZnNi alloy; phase analysis; microstructure; mechanical properties; electrical properties

直流微电机是视听电子设备、办公自动化设备、通信设备、汽车及家用电器制造业不可或缺的电子器件^[1]。大部分直流微电机都是采用三极换向器与电刷的滑动接触来实现电力传输, 维持电机运转的。

因此换向器与电刷的工作状况对电机的稳定性和使用寿命有着举足轻重的影响。换向器是直流微电机的核心元件, 它与电刷配合, 实现电流换向, 推动电机运转。目前广泛采用的是导电导热性能较好、

收稿日期: 2014-12-17

基金项目: 省科研院所技术开发专项(2013DC016)、NSFC-云南联合基金(u1302272)、省应用基础研究计划项目(2011FB126)、云南省科技创新人才计划(2012HC027)、昆明市科技创新团队(2012-01-01-A-R-07-005)。

第一作者: 陈永泰, 男, 博士研究生, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属电接触材料。E-mail: cyt@ipm.com.cn

*通讯作者: 谢 明, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 贵金属新材料。E-mail: powder@ipm.com.cn

价格低廉的无氧铜作为基带;也有用黄铜作基带的,可以获得较高的硬度和较低的成本。由于银具有导电性优异、接触电阻稳定等特点,表面贵金属复层大部分用 Ag 基合金。早期主要使用含 Cd 合金如 AgCd、AgCuCd^[2]等,随着技术的进步和环保法规的健全,尤其是欧盟 RoHS 指令的强制实施,含 Cd 合金退出市场,现已开发出多种环保型新型换向器材料,常用的有 AgCu、AgCuNi、AgCuZnNi、AgCuRE、AgMgNi、AgSnO₂、AgZnO^[3-11]等系列的材料。AgCu 系合金的硬度高,导电、导热性能好,而且价格较低,在滑动电接触领域已得到广泛应用。近年来,随着微电机制造业的迅猛发展,其在小型化、低噪音、运转速度稳定和使用寿命等方面的性能指标要求越来越高,为了提高换向器材料的可靠性和使用寿命,进一步提高材料的耐磨性能,因此开发高耐磨长寿命的换向器材料势在必行。

本研究通过向 AgCu 合金中添加少量 Ni 和 Zn 制得 Ag-6Cu-1Zn-0.5Ni 合金,并对其组织与性能进行了研究。

1 实验

1.1 试样制备

选用纯度 $\geq 99.5\%$ 的 Ag、Cu、Zn、Ni 为原料,

先熔炼制备 CuNi、CuZn 中间合金,然后按化学成分要求配制 Ag-6Cu-1Zn-0.5Ni,采用真空熔炼制备 Ag-6Cu-1Zn-0.5Ni 合金锭,后经均匀化热处理,轧制,拉拔,中间热处理等方式制备出 $\Phi 1.06$ mm 的丝材,对 $\Phi 1.06$ mm 的丝材进行 $500^{\circ}\text{C}\times 1$ h 真空退火,后经拉拔制备出不同变形量的丝材。对合金锭进行成分分析,Cu、Zn 和 Ni 的含量分别为:6.03%,0.91%和 0.44%,其实际成分与名义成分基本接近。

1.2 组织性能表征

显微组织观察及能谱分析在菲利普 XL30 ESEM-TMP 扫描电镜(SEM)和美国 EDAX 公司的 phoenix-OIM 一体化能谱仪(EDS)上进行;金相观察及维氏硬度测定在 HXS-1000A 数字式智能显微硬度计上进行;采用 AG-IC10kN 型拉力试验机进行丝材的力学性能测试;用 SB2230 型直流数字电阻测试仪测量电阻。

2 结果与讨论

2.1 AgCuZnNi 合金的 SEM 及能谱分析

图 1 为 AgCuZnNi 合金 SEM 及能谱表征图(数据见表 1)。从图 1(a) AgCuZnNi 合金 $\Phi 1.06$ mm 丝材经 $600^{\circ}\text{C}\times 1$ h 退火后的 SEM 图像,可清晰看到组织由长条型或类圆形的黑色颗粒及白色区域组成。

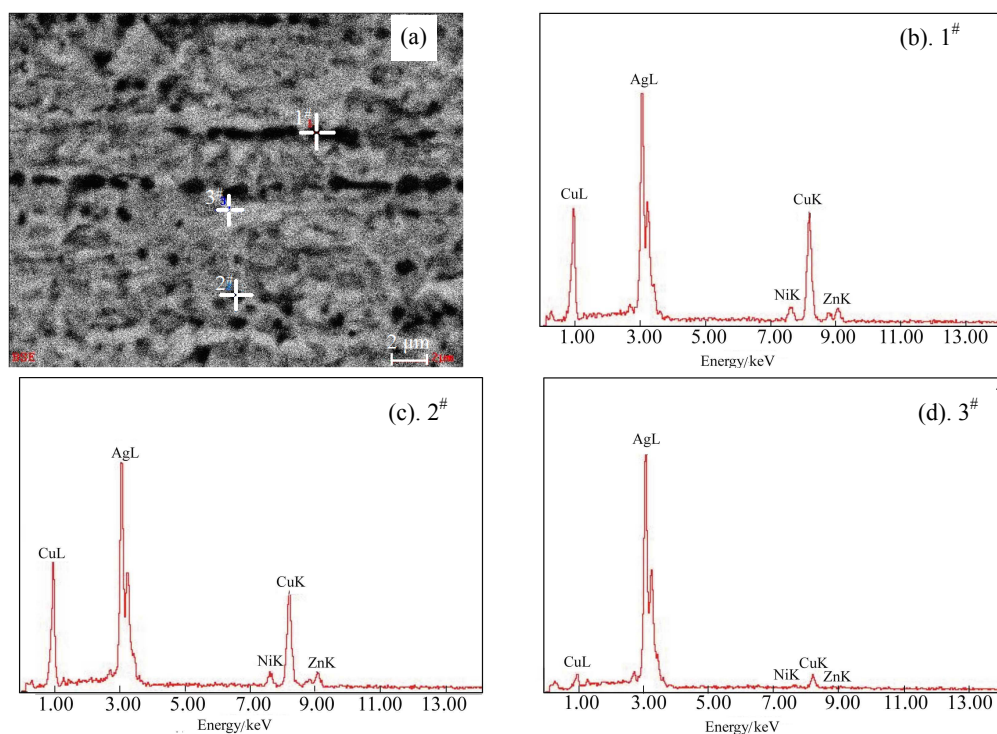


图 1 AgCuZnNi 合金的扫描电镜[SEM, (a)]及能谱[EDS, (b~d)]图

Fig.1 SEM image (a) and EDS (b~d) patterns of AgCuZnNi alloy

表 1 AgCuZnNi 合金的能谱数据 /%
Tab.1 The X-ray energy spectrum data of AgCuZnNi alloy

元素	1 [#]	2 [#]	3 [#]
Ag	63.25	64.99	92.38
Cu	29.57	28.34	5.87
Zn	4.07	3.86	0.83
Ni	3.11	2.81	0.92

结合能谱图及表 1 的能谱数据，可知长条型黑色颗粒(1[#]点)中 Cu 含量达到 29.57%，Zn 含量为 4.07%，Ni 含量为 3.11%，远高于合金中实际成分 6.03%、0.91%和 0.44%。类圆形黑色颗粒(2[#]点)中的 Cu、Zn、Ni 含量和条型黑色颗粒(1[#]点)中的含量比较接近，但稍微偏低。白色区域(3[#]点)中各含量成分

与标配成分很接近。由此可以判断，白色区域主要成分是 α 固溶体(Ag(Cu)固溶体)，黑色区域主要成分是 β 固溶体(Cu(Ag)固溶体)。

对于这 4 种合金，根据二元相图以及本实验中各成分含量关系，Zn 与 Cu 形成固溶体，Ni 与 Cu 完全互溶，形成固溶体；Zn 与 Ag 形成固溶体，Ni 与 Ag 完全不溶。从表 1 的能谱数据可以看出，富 Ag 固溶体(3[#]点)中的 Zn 和 Ni 含量明显低于富 Cu 固溶体(1[#]、2[#]点)。说明在合金中，Zn 与 Ni 主要固溶于 β 固溶体内，只有少量固溶于 α 固溶体内。

2.2 加工形变过程中显微组织的演变

图 2 为 AgCuZnNi 合金不同形变量的显微组织照片。

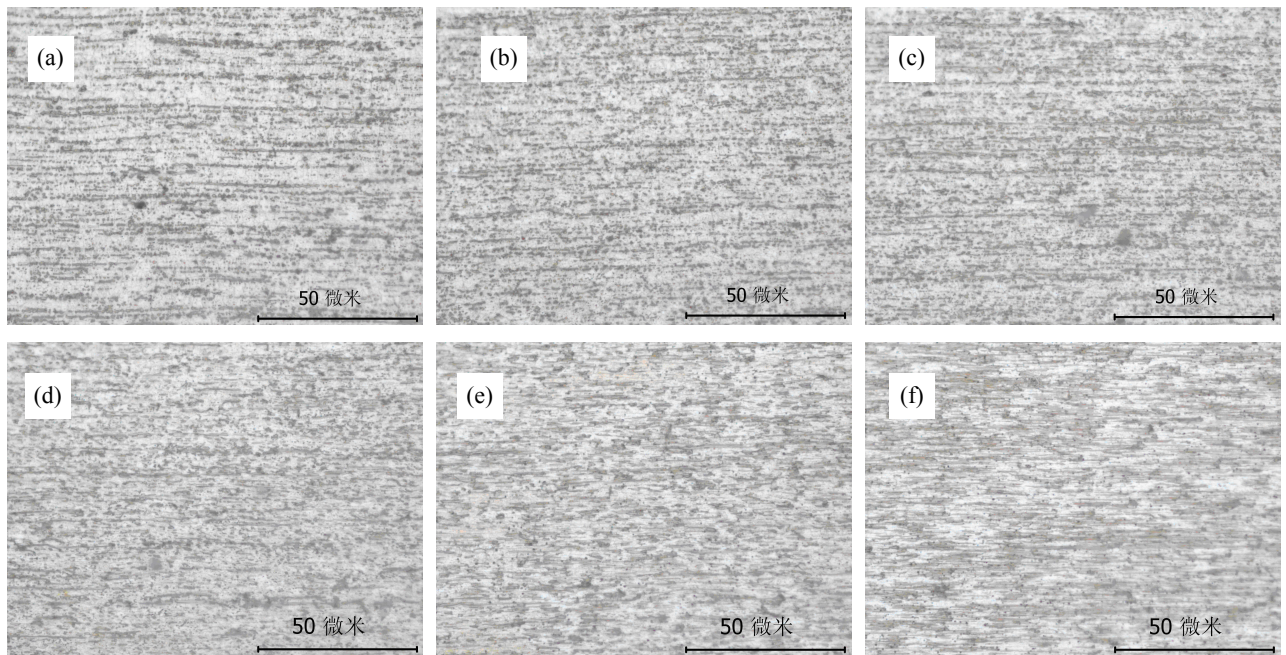


图 2 AgCuZnNi 合金不同形变量的显微组织

[(a). 退火态; (b). 20%变形量; (c). 40%变形量; (d). 60%变形量; (e). 80%变形量; (f). 90%变形量]

Fig.2 Metallographic Microstructure of AgCuZnNi alloy with different deformation

[(a). as annealed; (b). 20% deformation; (c). 40% deformation; (d). 60% deformation; (e). 80% deformation; (f). 90% deformation]

图 2(a)为 AgCuZnNi 合金加工成 $\Phi 1.06$ mm 丝材后经 $500^{\circ}\text{C} \times 1$ h 退火后的显微金相组织，结合图 1 及表 1，图中黑色颗粒主要成分是 β 固溶体(Cu(Ag)固溶体)，经退火后， β 固溶体纤维组织出现了熔断和球化，形成一个类球形的 β 固溶体，连接成链珠状，仍沿纤维方向规则排布。图 2(b)为 AgCuZnNi 合金冷变形 20%后的显微组织， β 固溶体链珠状组织分散开来，均匀分布于基体中，但其形状没有发生变化，这是由于富 Cu 固溶体相的硬

度高于基体 α 固溶体，不容易变形，当变形量比较小时，分布于基体中的富 Cu 固溶体相随着基体变形而发生位移、转动和破碎，以利于丝材的变形。图 2(c)为 AgCuZnNi 合金冷变形 40%后的显微组织，大约 15%左右的黑色颗粒发生了变形，并沿加工方向伸长。

AgCuZnNi 合金变形 40%的 SEM 图像如图 3 所示，其能谱数据列于表 2。

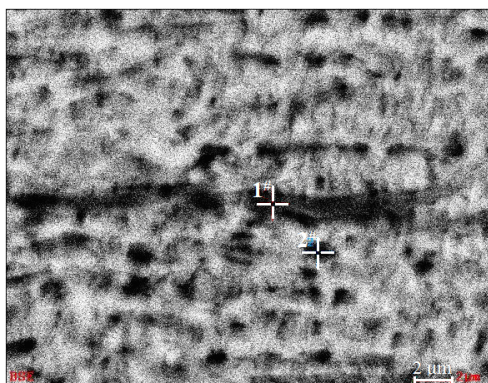


图 3 AgCuZnNi 合金变形 40% 的 SEM 图片

Fig.3 Scanning electron microscope photograph of AgCuZnNi alloy with 40% deformation

表 2 AgCuZnNi 合金变形 40% 的能谱数据 /%

Tab.2 X-ray energy spectrum data of AgCuZnNi alloy with deformation 40%

元素	Ag	Cu	Zn	Ni
1 [#]	63.74	29.23	4.01	3.02
2 [#]	64.26	28.84	3.94	2.96

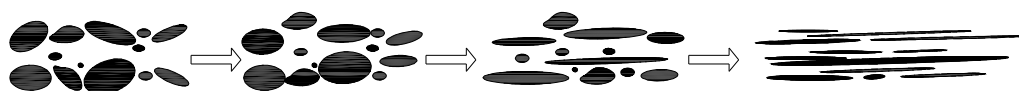


图 4 AgCuZnNi 合金变形过程中组织演变示意图

Fig.4 Microstructure evolution schematic diagram of AgCuZnNi alloy

2.3 加工形变过程中合金力学性能的变化

图 5、6 分别为抗拉强度、硬度与变形量的关系曲线。

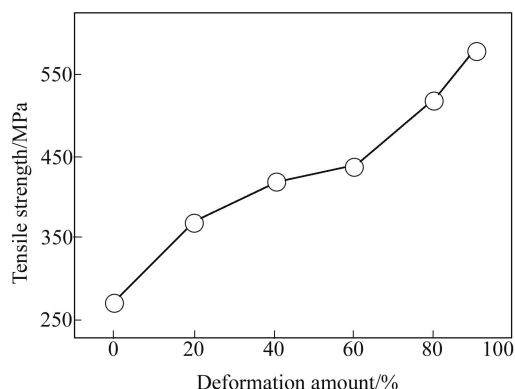


图 5 抗拉强度与变形量的关系

Fig.5 Relationship between tensile strength and deformation

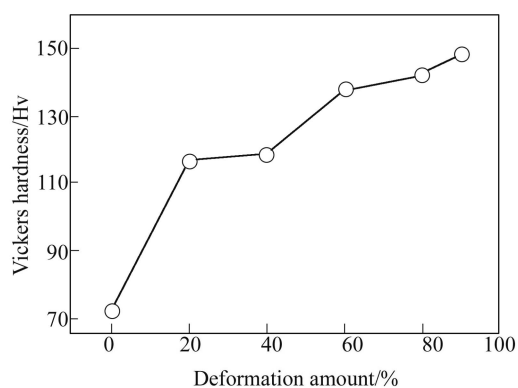


图 6 硬度与变形量的关系

Fig.6 Relationship between vickers hardness and deformation

从图 5 和图 6 可以看出, 随着变形量的增加, 抗拉强度和硬度逐渐上升, 但不同变形时对应的抗拉强度和硬度上升幅度不一样。在变形量较小时

结合图 3 和表 2 可见, 变形的大颗粒和未变形的小颗粒在成分上基本相同, 均为富 Cu 固溶体相。这是由于随着变形量的增加, 材料出现了加工硬化, 变形抗力增加, 基体中富 Cu 固溶体相的颗粒越大, 对材料的变形阻力越大, 由于富 Cu 固溶体相是塑性粒子, 随着基体流动发生滑移变形而伸长, 而小颗粒继续发生位移、转动和破碎, 以利于丝材的变形。随着变形量的继续增加, 纤维状组织逐渐增多 (如图 2(d)、(e)所示); 当变形量达到 90% 时 (如图 2(f)所示), 所有的富 Cu 固溶体相均沿加工方向延长, 全部转变为纤维组织。

AgCuZnNi 合金加工形变过程中显微组织的演变规律如图 4 所示。由图 4 可见, 变形量较小时, 基体中的富 Cu 固溶体相随着基体变形而发生位移、转动和破碎, 然后, 大颗粒的富 Cu 固溶体相随着基体流动发生滑移变形而伸长, 随着变形量的继续增加, 纤维状组织逐渐增多, 最后全部转变为纤维组织。

(20%的变形), 抗拉强度上升幅度比较大, 上升了100个单位, 变形量在20%到60%时, 抗拉强度上升幅度较小, 趋于平缓上升, 当变形量超过60%以后, 抗拉强度又急剧增加。硬度随变形量的变化趋势与抗拉强度基本相似。

在变形量较小时(变形量为20%), 基体中的富Cu固溶体相硬度比较大, 随着基体的变形而发生位移、转动和破碎, 以利于在后续的加工过程中和基体协同变形; 基体的滑移必然集中在颗粒周围, 晶粒内部产生大量位错; 位错阻力增加, 从而引起抗拉强度和硬度上升^[12-13], 这是形变强化作用的结果。随着变形量逐渐增加(变形量在20%~60%), 晶粒内部的位错运动到晶界附近。受到晶界的阻碍, 产生位错塞积, 如要使变形继续增加, 必须增加外力, 在一定程度上使得抗拉强度和硬度上升, 这是晶界强化作用的结果。但此阶段是富Cu固溶体相产生变形的初级阶段, 晶界强化效果被减弱, 从而抗拉强度和硬度的上升比较平缓; 变形量继续增加到80%以上时, 富Cu固溶体相转变为纤维组织, 界面增多, 在界面或相界处产生位错塞积群, 变形抗拉增加, 这是晶界强化作用的结果, 同时富Cu固溶体相转变为纤维组织, 起到纤维强化的作用^[14]。

因此, 在变形初期抗拉强度和硬度上升主要是形变强化的作用, 而变形量达到80%以上后, 抗拉强度和硬度的上升主要是晶界强化和纤维强化共同作用的结果。

2.4 电阻率随变形量的变化

AgCuZnNi 合金的电阻率随变形量的增加而增加, 不同变形程度范围内变化趋势有所不同。在变形初期(变形量0%~40%), 电阻率的上升幅度比较小, 当变形量逐渐增加时, 电阻率急剧增加, 如图7所示。

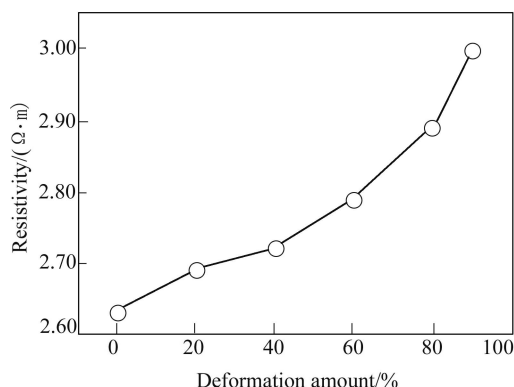


图7 电阻率与变形量的关系

Fig.7 Relationship between resistivity and deformation

已有研究^[15-16]结果表明, 纤维原位复合材料的电阻率主要由以下四部分组成:

$$\rho_{\text{CuAg}} = \rho_{\text{pho}} + \rho_{\text{imp}} + \rho_{\text{dis}} + \rho_{\text{int}} \quad (1)$$

式中 ρ_{pho} 、 ρ_{imp} 、 ρ_{dis} 和 ρ_{int} 分别为热振动、固溶原子(杂质、空位)、位错及界面对电阻率的贡献。未变形时, AgCuZnNi 合金的电阻率主要是受 Ag 基体中固溶原子(Cu、Zn)、界面(富 Cu 固溶体相)的影响。在变形初期(变形量0%~40%), 基体中的富 Cu 固溶体相主要是发生了位移、转动和破碎, 其界面增加不是很多, 所以界面对电阻率的影响比较小, 即 ρ_{int} 比较小, 电阻率的增加主要是在冷变形过程中, 会产生各种晶体缺陷, 如位错、空位等, 晶体中存在缺陷时, 破坏了原子的排列, 晶格畸变大, 给自由电子的运动造成了一定程度的干扰, 使电子传导时的散射增加, ρ_{imp} 和 ρ_{dis} 增大, 但位错和空位对电阻率的影响比较小, 其上升趋势比较平缓。随着变形量的继续增加, 富 Cu 固溶体相逐渐转变为纤维组织, 相界面急剧增加, 对电子的散射作用急剧增加, 使得 ρ_{int} 急剧增加, 同时各种晶体缺陷也在增加, 使得 ρ_{imp} 、 ρ_{dis} 增加, 造成合金材料电阻率急剧增加。

3 结论

(1) AgCuZnNi 合金主要由富 Ag 的 α 固溶体和少量的富 Cu 固溶体组成, Zn 与 Ni 主要存在于富 Cu 固溶体中。

(2) 变形量较小时, 基体中的富 Cu 固溶体相发生位移、转动和破碎, 以利于后续加工过程中与基体协同变形, 随着变形量的增加, 大颗粒的富 Cu 固溶体相先产生变形, 最后全部转变为纤维组织。

(3) 抗拉强度和硬度随着变形量的增加而增加。抗拉强度和硬度上升, 在变形初期主要是形变强化的作用, 而变形量达到80%以上后, 主要是晶界强化和纤维强化共同作用的结果。

(4) AgCuZnNi 合金的电阻率随变形量的增加而增加, 晶体缺陷及界面增多是电阻率增加的主要原因。

参考文献:

- [1] 于朝清, 徐孝德, 兰慧, 等. 微电机用新型换向器材料[J]. 电工材料, 2002(4): 25-30.
Yu Chaoqing, Xu Xiaode, Lan Hui, et al. The new type commutator materials in micro-motor[J]. Electrical Engineering Materials, 2002(4): 25-30.

- [2] 刘勇, 倪泽胜. 微电机换向器用 Ag-Cu-Cd 材料的研究[J]. 电工材料, 2001(4): 13-16.
Liu Yong, Ni Zesheng. Study on Ag-Cu-Cd materials for micromotor commutators[J]. Electrical Engineering Materials, 2001(4): 13-16.
- [3] 陈永泰, 谢明, 杨有才, 等. 银铜钒合金耐磨损性能研究[J]. 贵金属, 2010, 31(1): 17-21.
Chen Yongtai, Xie Ming, Yang Youcai, et al. Study on the wear-resisting property of the AgCuV alloy[J]. Precious Metals, 2010, 31(1): 17-21.
- [4] 黎鼎鑫, 张永俐, 袁弘鸣, 等. 贵金属材料学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 1991.
- [5] 乔勋, 王健, 周世平, 等. 微量 Ce 对 AgCuNi 合金电接触性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(7): 1309-1312.
Qiao Xun, Wang Jian, Zhou Shiping, et al. Effect of trace cerium on the electrical contact properties of AgCuNi alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(7): 1309-1312.
- [6] 王健, 周世平, 杨富陶, 等. 微量 Sn、Ce 对 AgCu 合金的显微组织结构与力学性能影响[J]. 稀有金属, 2007, 31(S1): 21-23.
Wang Jian, Zhou Shiping, Yang Futao, et al. Effects of mini-elements (Sn, Ce) on microstructure and mechanical properties of AgCu alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(S1): 21-23.
- [7] 章应, 徐永红, 廖国君, 等. 微电机用环保复合金属材料现状及发展趋势[J]. 电工材料, 2008(3): 33-37.
Zhang Ying, Xu Yonghong, Liao Guojun, et al. Status and development trends clad metal used in of environment-friendly micro-motor[J]. Electrical Engineering Materials, 2008(3): 33-37.
- [8] 叶家健, 熊惟皓, 徐坚, 等. 低压继电器用 AgSnO₂ 触头材料的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(2): 87-90.
Ye Jiajian, Xiong Weihao, Xu Jian, et al. Research progress in AgSnO₂ contact material in low-voltage relay[J]. Materials Review, 2007, 21(2): 87-90.
- [9] 许灿辉, 易丹青, 吴春萍, 等. 机械球磨 Ag-Zn 合金粉末显微组织及内氧化性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(1): 85-89.
Xu Canhui, Yi Danqing, Wu Chunping, et al. Microstructure and internal oxidation property of ball-milled Ag-Zn alloy powder[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(1): 85-89.
- [10] 卢绍平, 杨红梅, 杨富陶, 等. Zn 对 AgCuNi4-0.5 合金性能的影响[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 21-24.
Lu Shaoping, Yang Hongmei, Yang Futao, et al. The effect of Zn on the properties of AgCuNi4-0.5 alloy[J]. Precious Metals, 2013, 34(1): 21-24.
- [11] 陈永泰, 王松, 谢明, 等. 银基滑动电接触材料的研究进展[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 68-74.
Chen Yongtai, Wang Song, Xie Ming, et al. Research progress in silver based sliding electrical contact materials[J]. Precious Metals, 2015, 36(1): 68-74.
- [12] 郑子樵. 材料科学基础[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- [13] 陈全明. 金属材料及强化技术[M]. 上海: 同济大学出版社, 1992.
- [14] 杨德庄. 位错与金属强化机制[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1991.
- [15] Hong S I, Hill M A. Mechanical stability and electrical conductivity of Cu-Ag filamentary micro composites[J]. Mater Sci Eng A, 1999, 264: 151-155.
- [16] Heringhaus F, Schneider-Muntau H J, Gottstein G. Analytical modeling of the electrical conductivity of metal matrix composites: application to Ag-Cu and Cu-Nb[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 347: 9-12.