金银铜合金的相结构分析

吴庆伟,柳 青,武海军,李 强,张 杨,王 健,孙绍霞,卢绍平* (贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,昆明贵金属研究所,昆明 650106)

摘 要:对 Au-20Ag-10Cu 合金进行了 X 射线衍射、差热分析和扫描电子显微镜观察。结果表明, 合金在 280~300℃时效发生有序化转变,形成 AuCu 有序相;在 400℃时效发生调幅分解,形成富 金固溶体和富银固溶体。计算获得了各物相的晶格常数,测得有序化和调幅分解反应的开始温度分 别为 245.4℃和 321.0℃。

关键词:金属材料;金银铜合金;X射线衍射分析;差热分析;相结构 中图分类号:TG146.3 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2017)02-0026-04

Phase Structural Analysis of Au-Ag-Cu alloy

WU Qingwei, LIU Qing, WU Haijun, LI Qiang, ZHANG Yang, WANG Jian, SUN Shaoxia, LU Shaoping^{*} (State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The Au-20Ag-10Cu alloy was studied by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and scanning electron microscopy (SEM). The analytical results showed that the ordering transition took place at the aging temperature from 280° C to 300° C, forming a AuCu ordered phase. The alloy spinodal decomposition occurred at 400° C, producing a gold-rich solid solution and a sliver-rich solid solution. The lattice constants were calculated. And the starting temperature required for the ordered phase transition and spinodal decomposition were determined to be 245.4° C and 321.0° C, respectively. **Key words:** metal materials; Au-Ag-Cu alloy; XRD; DTA; phase structure

金银铜合金具有优良的电学和化学性能,其接触电阻低而稳定、噪音电平低、抗有机气氛污染能 力较好,被广泛用于精密仪表中作为电位计绕组、 电刷、导电环和轻负荷接点材料,还用于真空钎料、 弹簧材料、齿科用铸造合金和饰品等^[1-6]。

金银铜系合金中的主体元素 Au、Cu、Ag 在时 效硬化过程将发生相的分解,由单相分解为含富 Ag 相的 Au 和 AuCuI 或 AuCuII 等。研究^[7-9]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 Cu 和富 Ag 相有关,分解 形成的相(或亚稳相)或许再转化成具有四方性的有 序相,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。这是因为 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。

常见的金银铜合金牌号(质量分数)有 Au-20Ag-10Cu、Au-24Ag-6Cu、Au-24Ag-10Cu、Au-35Ag-5Cu 等。在很多应用场合,合金需要有足够的抑制表面 氧化膜形成的能力,又要有良好的机械性能。金银 铜合金中,金含量影响合金的化学稳定性;在温度 高于 100℃时,含铜量较高的合金会有氧化物生成 而引起接触电阻升高。银和铜的比例影响合金的硬 度、强度、时效硬化程度和熔化温度等。

收稿日期: 2016-11-03

第一作者:吴庆伟,男,工程师,研究方向:物理性能测试。E-mail:wqw@ipm.com.cn

^{*}通讯作者:卢绍平,男,高级工程师,研究方向:贵金属合金及其复合材料开发。E-mail: Lusp@ipm.com.cn

本文利用 X 射线衍射分析(XRD)和差热分析 (DTA),研究了 Au-20Ag-10Cu 金材料时效处理后的 相结构演变特征,计算合金中各相的晶格常数。

1 实验

1.1 时效处理

将纯度(质量分数)为 99.99%金、银和铜原料, 按 Au-20Ag-10Cu 的名义成分配料,用高频感应炉 熔炼,炉料全部熔化后精炼除气片刻,浇注于水冷 铜模成铸锭,后经冷轧加工变形,制成片状试样, 在真空环境中,进行不同条件下的时效处理。

1.2 测定和表征

用 Bruker AXS D8 Advance 型多晶 X 射线衍射

仪对试样进行 XRD 分析,测定使用 Cu-K_α射线,2θ 范围 25°~85°。在 Mettler Toledo DSC Q100 型热分 析仪上测试加热过程中 DSC 曲线,加热速度为 10 ℃/min,加热温度范围 20~450℃。试样用离子束截 面切割技术制备,用 FEI Sirion 200 型扫描电子显微 镜观察其显微组织。

2 结果与讨论

2.1 相结构的 X 射线衍射分析

80%加工变形态的 Au-20Ag-10Cu 合金样品经 200℃、300℃和 400℃时效 0.5 h, 280℃时效 1 h、2 h 和 3 h 后的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。





Fig.1 XRD patterns of 80% deformed Au-20Ag-10Cu alloy under different aging conditions

从图 1(a)可见, Au-20Ag-10Cu 合金主要以无序 的单相固溶体(用 α_0 表示, fcc 结构)形式存在。200 ℃时效 0.5 h 后的 X 射线衍射谱变化不大。在 300 ℃时效 0.5 h 后,出现了明显的 AuCu 有序相(L1₀ 结构)的(110)衍射峰,同时无序固溶体的衍射峰向 小角度方向移动。300℃时效 0.5 h 后出现固溶体(α_0 ') 和 AuCu 有序相。400℃时效 0.5 h 后,AuCu 有序 相衍射峰消失,固溶体的衍射峰向左移动,并在右 侧形成了一个较小的衍射峰,说明合金在 400℃时 发生了调幅分解,形成了富金固溶体(α_0 ')和富银固 溶体 α_2 相。

从图 1(b)可以看出, 280℃时效 1~3 h 后 Au-

20Ag-10Cu 合金均有明显的(110)超结构峰, 衍射谱 变化不大, 说明合金在 280℃时效主要发生 AuCu 有序相的析出。

2.2 晶格常数计算

采用 A. Taylor 和 H. Sinclair 的外推函数求合金 中各相的晶格常数:

 $\Delta d/d = K(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta) = \Delta a/a$ (1) 式(1)中 d 为晶面间距, a 为晶格常数。

当 $(\cos^2\theta/\sin\theta+\cos^2\theta/\theta)$ 趋于零时,晶格常数的相 对误差 Δa 也趋于零,用图解外推法^[10]可以得到比 较准确的晶格参数值。利用 X 射线衍射测定所得数 据,采用外推法计算了 Au-20Ag-10Cu 合金在不同

时效条件下主要物相的晶格常数,结果如表1所列。

表 1 不同时效条件下 Au-20Ag-10Cu 合金中物相的晶格常 数计算

Tab.1	Calculation	of lattice	constants	of	phases	in	Au-20Ag-
	10Cu aged u	nder diffe	rent condit	ion	c		

Aging	Phase	hkl	20	$\cos^2\theta/\sin\theta$ + $\cos^2\theta/\theta$	<i>d</i> /nm	a/nm
		111	39.04	5.26618	0.23053	0.39930
80%	solid	200	45.32	4.36358	0.19994	0.39988
as	solution	220	66.30	2.49343	0.14087	0.39843
deformed	(α_0)	311	79.36	1.78295	0.12064	0.40013
				$\rightarrow 0$		0.39945
		110	31.55	6.77012	0.2833	0.40071
	AuCu	111	40.04	5.10516	0.2250	0.38972
300℃	ordered	201	52.75	3.55040	0.1734	0.38772
	phase	202	69.81	2.27937	0.1346	0.38075
				$\rightarrow 0$		0.37146
		111	39.06	5.26239	0.2304	0.39907
	solid	200	45.07	4.39524	0.2010	0.40199
300℃	solution	220	65.47	2.54699	0.1425	0.40291
	(α_0')	311	79.08	1.79616	0.1210	0.40133
				$\rightarrow 0$		0.40354
		111	38.82	5.30263	0.23179	0.40147
	solid	200	45.00	4.40400	0.20129	0.40258
400°C	solution	220	65.68	2.53333	0.14204	0.40176
	(α_0')	311	78.90	1.80438	0.12123	0.40207
				$\rightarrow 0$		0.40212
		111	40.00	5.11146	0.22522	0.39009
	solid	200	46.40	4.23088	0.19554	0.39107
400°C	solution	220	67.65	2.40878	0.13838	0.39140
	(α_2)	311	81.55	1.68392	0.11795	0.39119
				$\rightarrow 0$		0.39193

2.3 差热分析

为了明确 Au-20Ag-10Cu 合金样品的 AuCu 有 序相转变和调幅分解的反应温度,对加工态样品进 行差热分析,所得 DSC 曲线结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看到合金的 DSC 曲线上有 2 个 明显的吸热峰(箭头所示),结合 X 射线衍射相结构 分析结果,可以断定这 2 个吸热峰分别对应有序化 和调幅分解 2 个反应。经切线法确定有序化和调幅 分解反应的开始温度分别为 245.4℃和 321.0℃。



Fig.2 DSC curve of Au-20Ag-10Cu alloy

2.4 显微组织的 SEM 表征

采用化学蚀刻技术制备金合金样品时,不易清 楚显示显微组织的本来面目。本文尝试采用离子束 截面切割技术制备 400℃时效 0.5 h 后的 Au-20Ag-10Cu 合金,图 3 为试样横切面扫描电镜背散射电子 图像。从图中可见冷变形产生的纤维组织特征和由 于调幅分解造成的化学成分衬度。



(a). 10000×; (b). 50000×
 图 3 400℃时效 0.5 h 后试样横切面扫描电镜背散射电子图像
 Fig.3 BSE images on a horizontal section of the alloy

after aged at 400 $^\circ\!\mathrm{C}\,$ for 0.5 h

3 结论

 Au-20Ag-10Cu 合金经 80%加工变形后,在 280~300℃时效发生有序化转变,形成 AuCu 有序 相,在 400℃进行时效时发生调幅分解,形成富金 固溶体(*a*₀')和富银固溶体(*a*₂),采用外推法获得了 各物相的晶格常数。

2) DSC 曲线上的 2 个吸热峰,分别对应有序 化和调幅分解反应,有序化开始温度为 245.4℃, 调幅分解开始温度为 321.0℃。

离子束截面切割技术制样后在背散射电子
 图像上可以观察到纤维组织特征和化学成分衬度。

参考文献:

[1] 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.
LI D X, ZHANG Y L, YUAN H M. Material science of

precious metals[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1991.

[2] 宁远涛,赵怀志.金[M].长沙:中南大学出版社, 2003.

NING Y T, ZHAO H Z. Aurum[M]. Changsha: Central South University Press, 2003.

- [3] 宁远涛. Au 与 Au 合金材料近年的发展与进步[J]. 贵金属, 2007, 28(2): 57-64.
 NING Y T. Development and progress of gold and gold alloy materials[J]. Precious metals, 2007, 28(2): 57-64.
- XIE X L, ZHANG L, XIAO J K, et al. Sliding electrical contact behavior of AuAgCu brush on Au plating[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2015, 25(9): 3029-3036.

[5] 宁远涛. Au-Ag-Cu 系开金合金的颜色与色度图[J]. 贵 金属, 2012, 33(3): 65-71.

NING Y T. The colors and chromatic charts of gold-silver-copper carat alloys[J]. Precious metals, 2012, 33(3): 65-71.

- [6] 刘军涛. 导电滑环接触材料摩擦磨损特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
 LIU J T. Research on the friction and wear characteristics of contact materials for the conductive slip ring[D].
 Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [7] 孔令娇,李强,李翔,等. 添加元素对 Au-Cu 合金强化 影响的研究进展[J]. 贵金属, 2014, 35(4): 70-74.
 KONG L J, LI Q, LI X, et al. Research progress in the effects of addition elements on strengthening of Au-Cu alloys[J]. Precious metals, 2014, 35(4): 70-74.
- [8] 赵华人,陈昌图. 电接触和电接触材料[M]. 北京: 机 械工业出版社, 1993.
 ZHAO H R, CHEN C T. Electrical contact and electrical contact materials[M]. Beijing: China Machine Press, 1993.
- [9] 谢佑卿. Au-Cu 系中无序和有序相的晶格常数[J]. 金属 学报, 1998, 34(12): 1233-1242.
 XIE Y Q. Lattice constants of disordered and ordered phases in Au-Cu system[J]. Acta metallurgica sinica, 1998, 34(12): 1233-1242.
- [10] 周玉,武高辉.材料分析测试技术-材料 X 射线衍射与 电子显微分析[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2007.

ZHOU Y, WU G H. Materials analysis and testing techniques–X-ray diffraction and electron microanalysis [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2007.

本刊声明

凡本刊登载的文章,将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群、维普中文科技期刊数 据库和超星期刊域出版平台等全文收录,并供本刊授权和合作媒体使用,本刊支付的稿酬已包 含作者著作使用费。作者向本刊投稿,即视为同意将文章编入以上数据库。

投稿文稿需通过所在单位保密审查,相关手续由作者自行办理。本刊不承担技术秘密被公 开的责任。

> 《贵金属》编辑部 2017 年 5 月