

Au-15Cu-10Ni 合金时效强化机制研究

杨 涛^{1,2}, 袁晓虹², 武海军^{2*}

(1. 贵研金属(上海)有限公司, 上海 200050;

2. 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 650106)

摘 要: 常用作电接触材料的 AuCuNi 合金在时效过程中会得到强化, 硬度明显增加。采用真空高频熔炼得到 Au-15Cu-10Ni 合金, 对轧制得到的片材进行不同条件下的时效处理, 研究其微观组织、晶体结构和力学性能变化。结果表明, 150~250℃ 范围内时效硬化效果显著, 并且随温度升高硬度值提高, 时效过程中生成的 AuCu₁ 有序相是造成硬度提高的主要原因。在 200℃ 的条件下时效 2.78 h 后, 晶粒表面出现了明显的条纹状, 组织发生有序转变; 时效时间延长至 5 d 后有序转变完成, 晶体结构由 fcc 转变为 fct 结构, 晶胞发生体积收缩, 导致晶界明显宽化。

关键词: 金属材料; AuNiCu 合金; 有序化转变; AuCu₁ 有序相

中图分类号: TG146.3⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)02-0039-04

The Aging Hardening Mechanism of Au-15Cu-10Ni Alloy

YANG Tao^{1,2}, YUAN Xiaohong², WU Haijun^{2*}

(1. Sino-Platinum Metals Shanghai Co. Ltd., Shanghai 200050, China; 2. State Key Laboratory of Advance Technologies for Comprehensive Utilization of Rare Precious Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: AuCuNi alloy, a kind of commonly used electric contact material, can be strengthened, as indicated by an obvious increase of hardness after the aging process. Au-15Cu-10Ni alloy was prepared by high-frequency vacuum smelting. Its sheets directly obtained by rolling were subjected to an aging treatment under various conditions. The changes in microstructure, crystal structure and mechanical properties were observed. The results show hardening effect of the sheet is apparent after aged at 150~250 °C and the hardness increases with temperature rising, mainly due to the formation of AuCu₁ ordered-phase during the aging process. An obvious stripes of grain surface develop after aged at 200 °C for 2.78 hours, because of an ordering transformation of the microstructure. If the aging time is extended to 5 days, the crystal structure will be transformed from fcc to fct structure through the ordering transformation. And the transformation is accompanied by a shrink in the volume of the crystal cell, resulting in significant broadening of the grain boundary.

Key words: metal materials; AuCuNi alloy; ordering transformation; AuCu₁ ordered-phase

Au-Cu-Ni 合金是常用的轻负荷滑动电接触材料^[1-2], 具有明显的时效强化效应。合金中的 Au 和 Cu 在时效过程中会发生有序化转变, 造成合金的硬度大幅增加, 而电阻率却明显下降。这对高可靠、

长寿命滑动电接触的应用非常有益, 但 Au-Cu 有序化转变过程中产生的脆性有序相会对使用可靠性影响严重^[3]。因此如何抑制 Au-Cu 合金体系相转变过程中脆性相的产生成为国内外学者的研究重点^[4-7]。

收稿日期: 2018-03-02

基金项目: 云南省科技创新人才计划(2015HC034)、云南省应用基础研究重大项目(2016FC006)、云南省院所技术开发专项(2014DC018)。

第一作者: 杨 涛, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属材料分析。E-mail: yangtao@ipm.com.cn

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

Ni 元素是金基合金的重要添加元素,通过固溶强化和调幅分解对 Au 基体形成强化^[8],不同的 Ni 添加量也会对 Au-Cu 合金的相变产生明显影响。以 $\text{Au}_{0.5}\text{Cu}_{0.5-x}\text{Ni}_x$ 合金为例,当 Ni 含量 x (摩尔分数)小于 3% 时,三元的 Au-Cu-Ni 合金与二元的 Au-Cu 合金相变过程相似:当温度降至 410°C 左右, AuCu_{II} 相开始生成;在 $385\sim 410^\circ\text{C}$ 之间的温度区域,主要为 AuCu_{II} 有序相,在一些小范围内存在 AuCu_{II} 、无序相混合区域及 AuCu_{II} 、 AuCu_{I} 相、无序相三相混合区域;而温度低于 385°C , AuCu_{II} 完全消失,生成 AuCu_{I} 有序相。当 Ni 含量大于 3% 时,相转变温度降低,析出相为 AuCu_{I} 有序相。当 Ni 含量高于 6.3% 时,除了会析出 AuCu_{I} 有序相还会有富 Ni 相析出^[9-11]。

本研究报道了 Au-15Cu-10Ni 合金时效过程中的硬度、微观组织和结构的变化,分析了合金的时效强化机制。

1 实验材料及方法

采用真空高频感应熔炼方法制备 Au-15Cu-10Ni 合金(质量分数,%)。铸锭在 $700^\circ\text{C}/4\text{ h}$ 均匀化处理后进行冷轧、中间退火等工序后获得 2 mm 厚的板材并切片。试样在氩气保护下 $700^\circ\text{C}/30\text{ min}$ 固溶处理后淬入冰盐水中,随后在马弗炉中进行不同温度、不同时间的时效处理,时效温度分别为 150°C 、 200°C 和 250°C ,时效时间分别为 10 min、30 min、1.5 h、2.78 h、14 h、27.78 h、5 d 和 20 d。

硬度测试在 HMV-FA2 维氏显微硬度计上进行(负荷为 200 g);X 射线衍射分析在日本理学 Rigaku DMAX-RB 旋转阳极衍射仪上进行;显微组织使用 Hitachi 3400 扫描电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 时效硬化特性

图 1 为 Au-15Cu-10Ni 合金不同温度条件下时效不同时间硬度($HV_{0.2}$)变化曲线。

由图 1 可见,在不同温度下时效,随着时间的

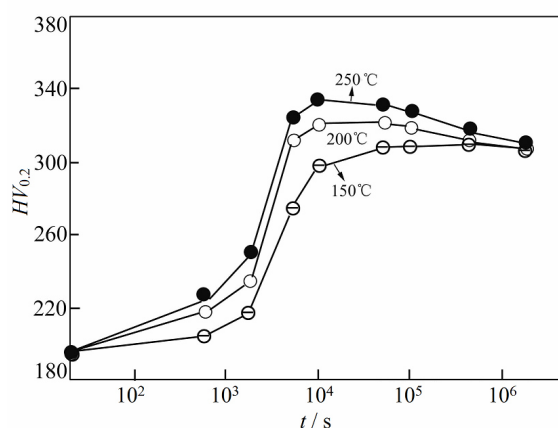


图 1 不同温度下 Au-15Cu-10Ni 合金时效硬化曲线

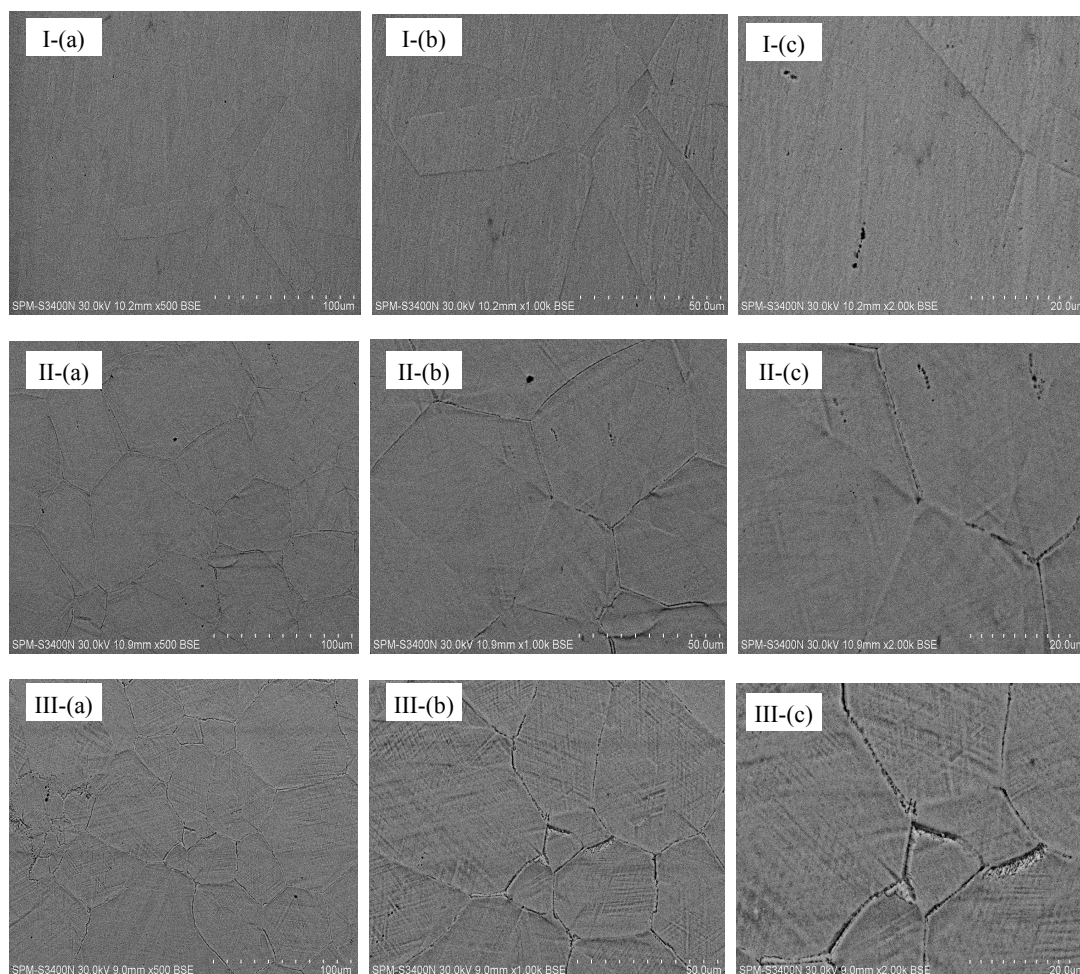
Fig.1 Isothermal age-hardening curves of the Au-15Cu-10Ni alloy aged at different temperature

延长,合金发生明显的时效硬化现象。硬度变化的规律基本一致:时效 30 min 内,硬度缓慢上升;30 min 后,硬度呈现快速增长;在一定时间达到最大值后,随着时间的延长硬度缓慢下降,并在最终达到同一值附近。这一结果说明不同处理温度对于相变最终产物的影响不大。不同的是,随着温度升高,硬度的最大值相对提高: 250°C 时效, $HV_{0.2}$ 最大值达到了 334;而 150°C 时效, $HV_{0.2}$ 最大值仅为 310。由此可知,时效温度越高,相同时间内相变进行的速度加快,从而导致材料塑性变形的抗力增大。

2.2 时效组织分析

选择时效过程较为典型的 200°C 时效样品进行不同时效时间的组织观察,图 2 为得到的 SEM 图像。其中图 2-I(a~c)为固溶态样品,图 2-II(a~c)和图 2-III(a~c)分别为时效 2.78 h (硬度最高)和 5 d (硬度降低)的样品。

由图 2 可以看出,固溶状态下基体为单相固溶体,随着时效时间的延长,晶粒尺寸没有发生变化,但相对于固溶态而言,硬度最高时晶粒表面出现了明显的条纹状,可以推知时效过程中组织发生有序转变。当时效时间延长到 5 d 时,晶粒表面条纹更加清晰,且晶界明显宽化,并伴随有晶界析出,晶界的宽化可能与有序转变产生新相后基体发生体积收缩有关。



I. 700°C/30 min 固溶处理(solution-treated), II. 200°C/2.78 h 时效(aged), III. 200°C/5 d 时效(aged); (a). 500×, (b). 1000×, (c). 2000×

图 2 不同时效条件处理的 Au-15Cu-10Ni 合金不同放大倍率的 SEM 图像

Fig.2 SEM images with different magnifications of Au-15Cu-10Ni alloy aged under different conditions

2.3 XRD 分析

为了分析合金时效过程中的相结构变化, 对 Au-15Cu-10Ni 合金从固溶状态到 200°C 下长时间时效的样品进行 XRD 测试, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 合金样品经过 700°C/30 min 固溶处理之后, 合金为面心立方(fcc)结构的 α 固溶体。根据布拉格定律计算得到基体的晶格常数为: $a=0.38834$ nm。时效 30 min 及 1.5 h 样品的峰形、峰位与固溶态的没有太大的变化, 只是衍射峰有略微的宽化, 强度略微减小。可见在时效初期, 样品的结构及组成并没有发生太大的转变, 这即为时效的第一阶段。当时效时间达到 2.78 h 之后, 合金的衍射峰峰位开始发生明显的变化, 分化形成 2 个峰即 (001)和(110)峰, 说明新相开始形成。当时效时间达到 14 h 时, (001)和(110)的衍射峰完全可以分辨,

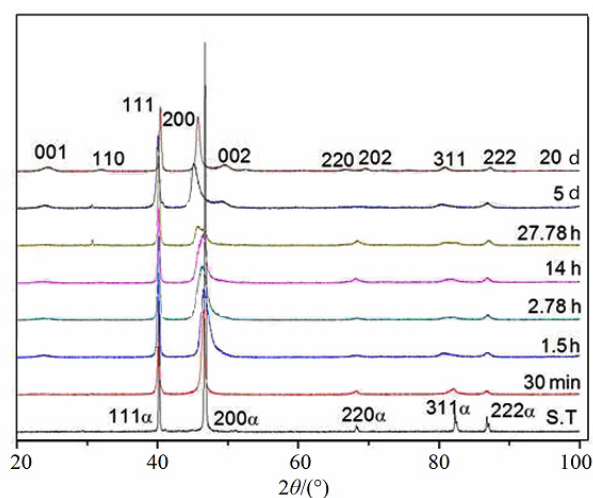


图 3 Au-15Cu-10Ni 合金 200°C 时效 XRD 图谱随时间的变化

Fig.3 Changes in the XRD patterns of Au-15Cu-10Ni alloy aged at 200°C for various periods

新的峰位确定,即 AuCu_1 相生成。之后, α 相的(200)峰位劈裂成(200)峰和(002)峰,而(220)峰则劈裂成(220)峰和(202)峰,新相结构转变为 fct 正方结构。经过标定,所生成的新相为 AuCu_1 有序相,其晶格常数为 $a=0.3962\text{ nm}$, $c=0.36883\text{ nm}$ ($c/a=0.931$)。通过计算有序转变前后基体与新相的晶胞体积可知,时效处理前基体 α 固溶体的晶胞体积为 0.05856 nm^3 ,新相形成后,晶胞体积减小为 0.05789 nm^3 ,晶胞收缩导致在时效 5 d 后晶界发生明显的宽化,验证了上述推断。

3 结论

1) 150~250℃ 范围内时效,硬度提高非常明显。温度越高硬度的最大值越大,时效过程中生成的 AuCu_1 有序相是造成硬度提高的主要原因。

2) 200℃ 时效 2.78 h 后,晶粒表面出现了明显的条纹状,组织发生有序转变。时效时间延长到 5 d 后,晶粒表面条纹更加清晰,且晶界明显宽化,并伴随有晶界析出。

3) 经 X 射线衍射分析,时效时间达 2.78 h 时,新相 AuCu_1 有序相形成。随着时效时间的延长,基体峰劈裂为 2 个新相峰。晶体结构由 fcc 转变为 fct 结构,晶胞发生体积收缩,导致在时效 5 d 后晶界明显宽化。

参考文献:

- [1] GOODMAN P. Current and future uses of gold in electronics [J]. Gold bulletin, 2002, 35(1): 21-26.
- [2] 沈其峰, 林永新, 张银双, 等. 金基电位计电刷材料的研究[J]. 功能材料, 1980, 11(6): 69-70.
SHEN Q F, LIN Y X, ZHANG Y S, et al. Study on brush material of Au-based potentiometer[J]. Journal of functional materials, 1980, 11(6): 69-70.
- [3] WINN H, UDOH K, TANAKA Y, et al. Phase transformations and age-hardening behaviors related to Au_3Cu in Au-Cu-Pd alloys[J]. Dental materials journal, 1999, 18(3): 218.
- [4] SEOL H J, NOH D J, LEE S H, et al. Age-hardening by the formation of metastable phases in an In-added Au-Ag-Cu-Pd alloy[J]. Materials characterization, 2008, 59(9): 1190-1195.
- [5] HISATSUNE K, SHIRAISHI T, TAKUMA Y, et al. Two different types of age-hardening behaviors in commercial dental gold alloys[J]. Journal of materials science: Materials in medicine, 2007, 18(4): 577-581.
- [6] 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.
- [7] HISATSUNE K, NAKAGAWA M, UDOH K, et al. Age-hardening reactions and microstructures of a dental gold alloy with palladium and platinum[J]. Journal of materials science materials in medicine, 1990, 1(1): 49-54.
- [8] HERNANDEZ R I, UDOH K, TANAKA Y, et al. Phase transformation mechanisms in $(\text{AuCu})_{1-x}\text{Pd}_x$ pseudobinary alloys by direct aging method[J]. Dental materials journal, 1999, 18(3): 235-247.
- [9] 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.
- [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.