

# 梯度热处理制备技术加速合金最佳热处理工艺参数筛选

方继恒<sup>1,2</sup>, 谢明<sup>1</sup>, 马洪伟<sup>1</sup>, 胡洁琼<sup>1</sup>, 刘国化<sup>1</sup>, 赵上强<sup>1</sup>, 陈永泰<sup>1</sup>, 张吉明<sup>1\*</sup>

(1. 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;

2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

**摘要:** AgCuNiInSn 系列电接触合金的合金化程度要求高, 需要对合金铸锭进行均匀化热处理来消除铸锭组织中的低熔点非平衡相和枝晶偏析。对于热处理最佳工艺参数的摸索, 传统的“试错法”存在实验量巨大、研发周期长、研发效率低等不足。本研究提出一种梯度温度场均匀化热处理高通量制备方法, 用于 Ag-6Cu-0.5Ni-0.5In-0.5Sn 合金最佳均匀化热处理条件筛选。结果表明, 经过 608.13 °C/1 h 的梯度均匀化热处理, 再经过 75% 的塑形变形后, 硬度达到最大值为 168.7, 合金组织晶粒和第二相体积较小, 点状第二相弥散分布较多且均匀, 细晶强化效应和弥散强化效应最为显著。

**关键词:** 电接触材料; AgCuNiInSn 合金; 均匀化处理; 高通量筛选

中图分类号: TG146.3<sup>+1</sup> 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2024)02-0026-09

## Gradient heat treatment accelerates the screening of optimal process parameters for the heat treatment of an alloy

FANG Jiheng<sup>1,2</sup>, XIE Ming<sup>1</sup>, MA Hongwei<sup>1</sup>, HU Jieqiong<sup>1</sup>,

LIU Guohua<sup>1</sup>, ZHAO Shangqiang<sup>1</sup>, CHEN Yongtai<sup>1</sup>, ZHANG Jiming<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;

2. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** A high alloying degree is required for AgCuNiInSn series electrical contact materials and it is necessary to perform homogenizing heat treatment on the alloy ingot to eliminate non-equilibrium phases with low melting-point and dendritic segregation in the ingot microstructure. The traditional “trial-and-error” method for finding the optimal process parameters for heat treatment has the defects of huge number of experiments, long cycle and low efficiency. A high-throughput preparation method for homogenizing heat treatment with gradient temperature field was proposed in this paper to screen the optimal treatment conditions for Ag-6Cu-0.5Ni-0.5In-0.5Sn. The experimental results show the maximum hardness of the alloy obtained after 75% plastic deformation by gradient homogenization heat treatment is 168.7, a value corresponding to the optimum homogenization heat treatment temperature of 608.13 °C/1 h. Under the optimal annealing conditions, the volume of grains and the second phase are small, and the distribution of point-like second phase dispersion is more and uniform. At this point, the strengthening effects both from fine grains and dispersions are most significant.

**Key words:** electrical contact materials; AgCuNiInSn alloy; homogenization treatment; high-throughput screening

收稿日期: 2023-07-26

基金项目: 国家自然科学基金(52101040, 5196016); 云南省科技人才与平台计划(202105AC160002, 202105AE160027); 中央引导地方科技发展项目(202207AA110034); 云南省基础研究专项-重点项目(202201AS070339); 云南贵金属实验室有限公司研究项目(YPML-2022050226、YPML-2023050230、YPML-20222050229)

第一作者: 方继恒, 男, 硕士, 工程师; 研究方向: 稀贵金属材料; E-mail: fangjiheng@ipm.com.cn

\*通信作者: 张吉明, 男, 硕士, 高级工程师; 研究方向: 贵金属合金功能材料; E-mail: zjm@ipm.com.cn

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，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<sup>[1-3]</sup>。换向器材料一般采用廉贵复合的方法制备，基层金属一般为廉价金属 Cu 或 Cu 合金，起结构作用，面层金属为 Ag 基合金，起导电、耐磨的功能作用<sup>[4-5]</sup>。由于 AgCu 系合金的硬度高，导电导热性能好，价格较低广泛用于换向器材料的面层材料<sup>[6-7]</sup>。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，开发高耐磨长寿命的换向器材料势在必行。为了满足上述需求，本课题组提升 AgCu 系合金的综合性能，开发 Ag-6Cu-0.5Ni-0.5In-0.5Sn 合金(以下简称 AgCuNiInSn 合金)。

AgCuNiInSn 系列合金的合金化程度较高，铸造成形后合金微观组织中成分分布不均匀，存在大量非平衡凝固组织，影响合金的服役性能。因此，必须对合金铸锭进行均匀化热处理，消除铸锭组织中的低熔点非平衡相和枝晶偏析，使溶质原子分布均匀，为后续塑性加工做准备<sup>[8-9]</sup>。对于热处理最佳工艺参数的摸索，传统方式多采用“试错法”，首先根据已有的理论和经验，对新材料的显微组织提出预测，接着利用预设的热处理参数对材料进行处理，然后根据材料的显微组织和力学性能对预设的热处理工艺参数进行优化，再使用一批新样品进行热处理和表征，经过多次循环得到满足要求的热处理工艺和材料<sup>[10-11]</sup>。“试错法”面临实验量巨大，研发周期长，研发效率低等问题<sup>[12-13]</sup>。为了提高功能材料的开发和合成效率，满足市场的需求，以美国为首的发达国家和发展中国家相继提出了“材料基因组”计划，旨在以理论指导实验开发和合成功能材料。主要目标是打破常规的“炒菜式”的材料开发模式，加速新材料的研发<sup>[14-15]</sup>。因此，采用材料基因工程的方法加速热处理工艺的探索是十分必要的，而高通量实验是实现该目标的关键环节之一。高通量实验即在短时间内完成大量样品的制备和表征，其核心思想是以量变引起质变，将传统实验中采用的顺序迭代方法转变为高通量实验的并行处理方法，从而有效地提高材料研发效率，大大地缩短研发周期，从而逐步推荐材料“按需设计”的终极目标<sup>[16]</sup>。

因此本研究基于上述考虑，提出一种梯度温度场均匀化热处理高通量制备方法：通过将金属材料

放置在温度梯度变化的温度场中进行梯度热处理后，既可以得到沿纵截面方向上组织性能梯度变化的金属材料，与一次只能制备一种热处理工艺参数下的金属材料的传统方法相比，该方法可以一次批量完成不同热处理工艺参数下的热处理试验，从而快速筛选最优热处理工艺参数，这样一来不仅大大缩短时间，还减少成本，提高了资源利用率。

## 1 实验

### 1.1 实验样品的制备

选用纯度 $\geq 99.9\%$ (质量分数，下同)的 Ag、Cu、Ni、In、Sn 为原料，先熔炼制备 CuNi、AgIn、AgSn 中间合金合金，然后按化学成分要求配制 Ag-6Cu-0.5Ni-0.5In-0.5Sn，其中 In 和 Sn 为易烧损元素，适当增加 In 和 Sn 的添加量(实际添加量均为 0.53%)。采用真空定向凝固设备制备  $\phi 8$  mm 的棒材，定向凝固工艺为：将金属放入石墨坩埚内，抽真空至  $1 \times 10^{-1}$  Pa 以下，然后充氩气保护，先将金属熔化，升温至 1300 °C，精炼 5 min，使各合金均匀混合，然后降温至 1150 °C，开始定向凝固，牵引速度为 0.5 mm/s，结晶器冷却水量为 400 L/h。将制备的棒材拉拔至  $\phi 4$  mm 的棒材备用(单道次变形量为 5%，无中间退火)。对定向凝固的合金棒材进行化学成分分析，Cu、Ni、In、Sn 的含量分别为：6.01%，0.48%，0.46%，0.44%，其实际成分与名义成分基本接近。

### 1.2 均匀化热处理的高通量样品制备

本研究首次提出一种梯度热处理高通量制备技术，并设计出开展实验的装置，且装置的示意图如图 1 所示。装置的基本原理为：加热方式为采用单股感应线圈加热，将适当长度的实验样品横穿感应线圈，并置于正中间，两端用绝热性较好的氧化铝陶瓷片支撑，缓慢升高感应加热功率，使试样在感应线圈位置的温度达到设定的温度，然后保持加热功率不变，试样中间位置局部加热，通过热传递，

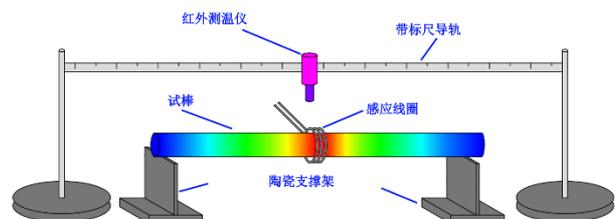


图 1 高通量均匀化热处理装置的示意图

Fig.1 Schematic diagram of a high-throughput homogenization heat treatment device

温度从中间位置到两端逐渐降低,从而实现了试样内部温度连续变化,通过一定时间的加热,相当于同一个试样的不同部位进行相同时间不同温度的热处理。温度通过红外测温仪测量,以感应线圈位置为中心,每次向两端移动固定距离,获得温度值并记录。通过此加热装置,可以获得温度梯度连续变化的试样,并且一次可以获得两个热处理状态一样的样品。

设计本文实验的出发点主要是利用了长度方向的温度梯度,但不可避免的引入直径方向的温度梯度以及成分不均匀问题。因此,本文的实验设计更多的从扬长避短的角度去改善实验。1) 对于直径方向的温度梯度,主要通过减少加热棒材的直径(棒材直径控制为  $\varphi 4$  mm)和测试样品的取样位置(统一从接近表面位置取样)来减少直径方向温度梯度的影响。2) 棒材成分不均匀的问题,主要通过控制棒材加热时间来减少元素扩散引发成分不均匀的影响,相较 5~10 h 的常规均匀化热处理时间,加热时间设定为 1 h,可以尽量减少宏观区域的成分不均匀。此外,当确定性能表现最佳的位置及对应的均匀热处理参数时,对该位置进行了成分分析,合金的成分的偏差相对于原始合金没有表现得特别大,说明了成分的宏观不均匀并不是很明显。因此,主要通过缩短均匀化热处理时间以及合金成分再次确认的方法来尽量降低以及确定成分不均匀的影响。最后,解决氧化铝支撑架导致散热边界条件不同这个问题,主要通过实测不同间隔点的实际温度,分段拟合温度公式来解决长度方向的温度梯度问题。

本实验中,实验样品为所制备的  $\varphi 4$  mm 的棒材,截取长度为 14 cm,并校直,试样中心的温度设定为 780 °C,加热时间为 1 h,待温度稳定后,每隔 5 min 测量一次温度,测量点的位置间隔 1 cm。试样温度的分布情况如图 2 所示。

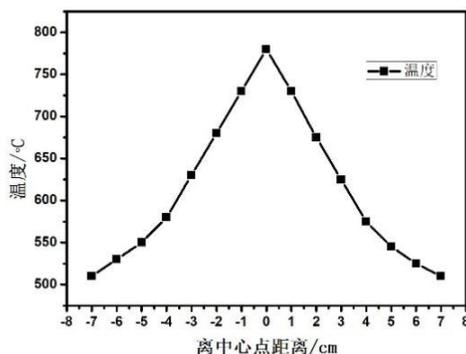


图 2 试样温度分布图

Fig.2 Temperature distribution of the specimen

从图 2 中可以看出,左右两边的温度分布基本一致,在离中心点距离 0~4 cm 的位置,温度几乎呈线性变化,温度范围为 780~580 °C,拟合曲线为:  $y=780-50|x|$ ,其中  $y$  为温度,  $|x|$  为离中心位置距离。在离中心点距离 4~7 cm 的位置,由于受氧化铝陶瓷支撑片传热的影响,温度不满足线性变化,拟合的曲线为:  $y=3x^2-55.8|x|+754.9$ 。

高通量均匀化热处理的金相样品及轧制加工的金相样品通过以下方式获得:1) 高通量均匀化处理样品的金相样品:选取图 1 中左半部分试样,沿半径将试样一分为二,然后将其截成长度均为 1 cm 的试样,其中一半用于制备横截面金相试样,另一半用于制备纵截面金相试样。2) 轧制金相样品:选取图 1 中右半部分试样,将其轧制,获得厚度为 1 mm 的片材,从片材中间位置剖开,镶制金相试样。

### 1.3 组织性能表征

晶粒组织分析采用 Nikon-MA100N 光学显微镜,金相试样先进行机械研磨、抛光,再用金相腐蚀剂腐蚀,其中腐蚀剂的体积比为  $H_2O:NH_3 \cdot H_2O:H_2O_2=4:4:2$ 。第二相的分布、形貌及成分测定采用装配有能谱仪(EDS)的 HITACHI S-3400N 电子扫描显微镜。用电子探针微分析仪(EPMA, 1720H)分析不同相的元素分布。采用 Image-Pro Plus 6.0 软件对每种工艺超过 5 张以上随机选取的组织形貌进行晶粒或第二相的尺寸及数量统计。使用 HXS-1000A 型数字式智能显微硬度计对不同试样的维氏硬度(HV0.2)进行测试,加载载荷为 200 g,持续时间为 10 s,硬度值取 5 次的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 定向凝固铸态组织

制备的 AgCuNiInSn 合金定向凝固铸态( $\varphi 8$  mm)组织横、纵截面的金相和扫描电镜照片如图 3 所示。从图 3(a)宏观金相组织横截面照片可以看到,合金为典型的枝晶形貌生长,浅色的枝晶基体相呈无定向均匀分布,而深色相呈孤岛状均匀分布在晶体间。图 3(b)纵截面金相照片表明定向凝固制备的合金棒材中形成的柱状晶晶界平直,但晶界的边界与竖直的牵引方向存在  $5^\circ \sim 15^\circ$  的角度偏差。由背散射照片(图 3(d)、(e))可知,合金主要由基体灰色相和不连续黑色相组成。横截面的黑色相呈孤岛状随机分布,纵截面的黑色相也呈孤岛状分布,但黑色相整体沿着牵引方向排列,并且灰色相呈柱状垂直分布。图 3(c)基体灰色相和黑色相选区的能谱数据列于表 1。

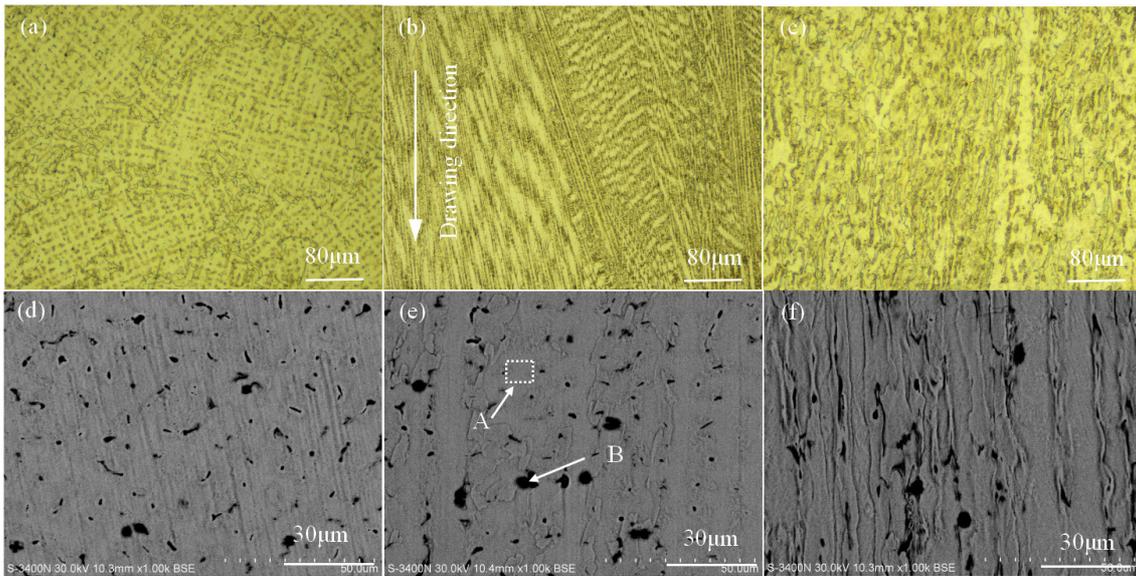


图 3 合金定向凝固和加工组织金相和 SEM 背散射照片

Fig.3 Metallographic and SEM backscattering photographs of the alloy directional solidification and processing microstructure

表 1 图 3(e)中合金定向凝固组织 EDS 分析结果(质量分数)

Tab.1 EDS analysis results (mass fraction) of directional solidification structure of the alloy in Fig.3(e)

区域	Ag/%	Cu/%	Ni/%	In/%	Sn/%
灰色相 A	92.26	4.33	0.36	1.64	1.41
黑色相 B	37.79	12.46	46.12	1.18	2.45

由表 1 可知，合金的基体灰色相为银基体，不连续黑色相也为富银相，但 Cu 元素在黑色 Ag 基体中的固溶度 12.46%，大于灰色 Ag 基体中的固溶度 4.33%。固溶度存在差异的原因：实际凝固过程为非平衡凝固过程，在快速冷却条件下偏聚的 Cu 元素来不及扩散，局部形成元素偏析。由 Ag-Cu 二元相图知，Cu 在 Ag 元素中的最大固溶度约为 13%，最大固溶度的温度大约是 790 °C，非平衡凝固时偏析的 Cu 在大于 790 °C 的条件下，尽可能的固溶于 Ag 基体中。Ag 与 Ni 元素互不固溶，而 Cu 与 Ni 相互形成置换固溶体，所以 Ni 元素在 Cu 含量高的黑色相中的含量远高于在灰色相中的含量。此外，根据 In 和 Sn 元素在 Cu 含量高的黑色相中以及在灰色相中的含量差别，说明 In 元素更倾向于与 Ag 元素结合，而 Sn 元素更倾向于与 Cu 元素结合。由能谱分析可知灰色相为富 Ag 固溶 α 相，黑色相为富 Cu 的 β 相，β 相的硬度高于 α 相，α 相的塑形变形能力强于 β 相，而 β 相分散在富 Ag 基体中起到弥散强化和第二相强化的作用。

### 2.2 拉拔加工态组织

图 3(c)为放大拉拔态合金棒材(φ4 mm)纵截面

的金相照片。可以看出，合金经拉拔变形后，组织中的浅色基体相呈不规则的长条状。图中浅色的组织晶粒原本在铸态组织中是大的柱状晶，柱状晶中间由许多沿定向凝固牵引方向密集排列的小条状的深色树枝晶构成，经拉拔后，试样径向压缩变形，浅色与深色的柱状晶交织在一起，呈现条纹状，由此可以看出晶粒的分裂与拉长的变形过程。相较于铸态宏观组织而言，拉拔加工态宏观组织更加均匀。由图 3(f)纵截面背散射图像可知，相较于铸态纵截面组织而言，加工态条状浅色相的边界更加平直，其平均宽度为 11.6 μm，而铸态柱状浅色相平均宽度为 8.4 μm。同时，深色相也由孤岛状演变为椭球状或者长条状，并沿塑形拉拔方向分布。

采用电子探针分析拉拔加工态合金棒材的元素面分布。其结果与能谱分析结果相符，即 Ag 元素为基体元素，主要分布在灰色基体相中，在黑色相中的分布减少。Cu 元素主要分布在黑色相中，并部分固溶均匀分布在富 Ag 灰色基体相中。Ni 元素富集在黑色相中，在灰色相中几乎没有分布。In 和 Sn 在灰色相以及黑色相中均有分布，但 In 更倾向于 Ag 结合，而 Sn 更倾向于与 Cu 结合。

由上述拉拔加工态的宏观组织和微观组织分析可知，材料整体宏观组织均匀，但微观组织不均匀，表现为典型的银铜合金微观偏析组织：灰色相为富 Ag 的固溶 α 相，黑色相为富 Cu 的 β 相。后续材料退火处理只会对 α 相和 β 相的分布状态有所改变，并不能消除微观偏析组织，并且时间较短的材料退火处理不会造成宏观组织不均匀。α 相和 β 相的分

布状态改变从而影响材料的性能。后续进行高通量处理时，宏观均匀而微观不均匀的组织通过缩短均匀化热处理时间的方法来尽量降低宏观组织不均匀对性能的影响。

2.3 拉拔态合金经梯度热处理后的横截面组织

图 4 所示为合金不同温度退火横截面组织的背散射图像，分别截取离中心不同距离并对应不同退火温度的区域。由图 4 可见，晶粒尺寸受退火温度影响较大，随退火温度的升高，晶粒尺寸逐渐增大。

图 5 为不同温度下的晶粒尺寸以及第二相的尺寸、数量以及面积分数

寸、数量以及面积分数。从图 5(a)可知，平均晶粒尺寸从 550.9、580、630、680、730、780 °C 分别为 41.312、81.325、111.936、124.258、294.183、506.688  $\mu\text{m}^2$ 。观察在不同加热温度下变化的特点，可以将退火过程分为再结晶和晶粒长大两个阶段。在再结晶阶段，畸变度大的区域产生新的无畸变晶粒的核心，然后逐渐消耗周围的灰色富 Ag 基体区而长大，直到形变组织完全改组为新的、无畸变的细等轴晶粒为止。最后，在晶界表面能的驱动下，新晶粒互相吞食而长大，从而得到一个在该条件较为稳定的

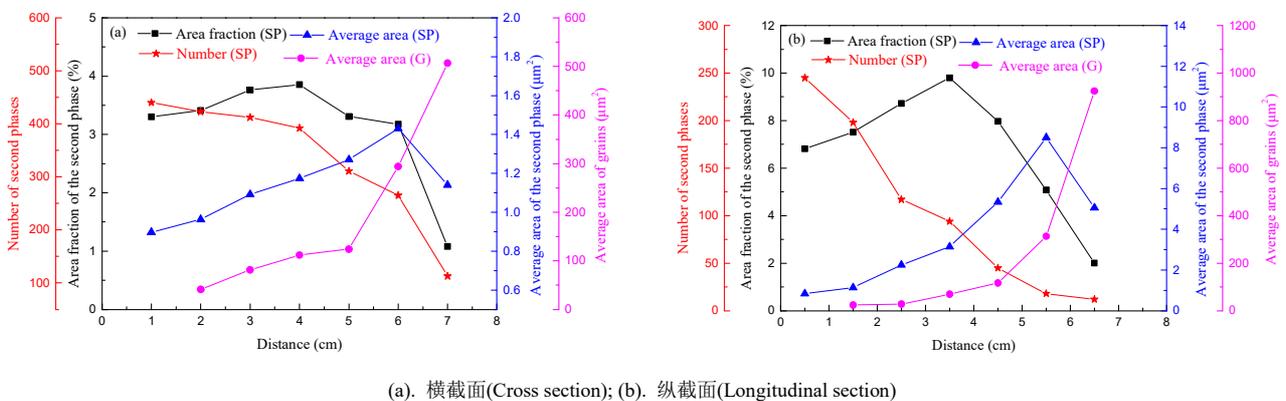
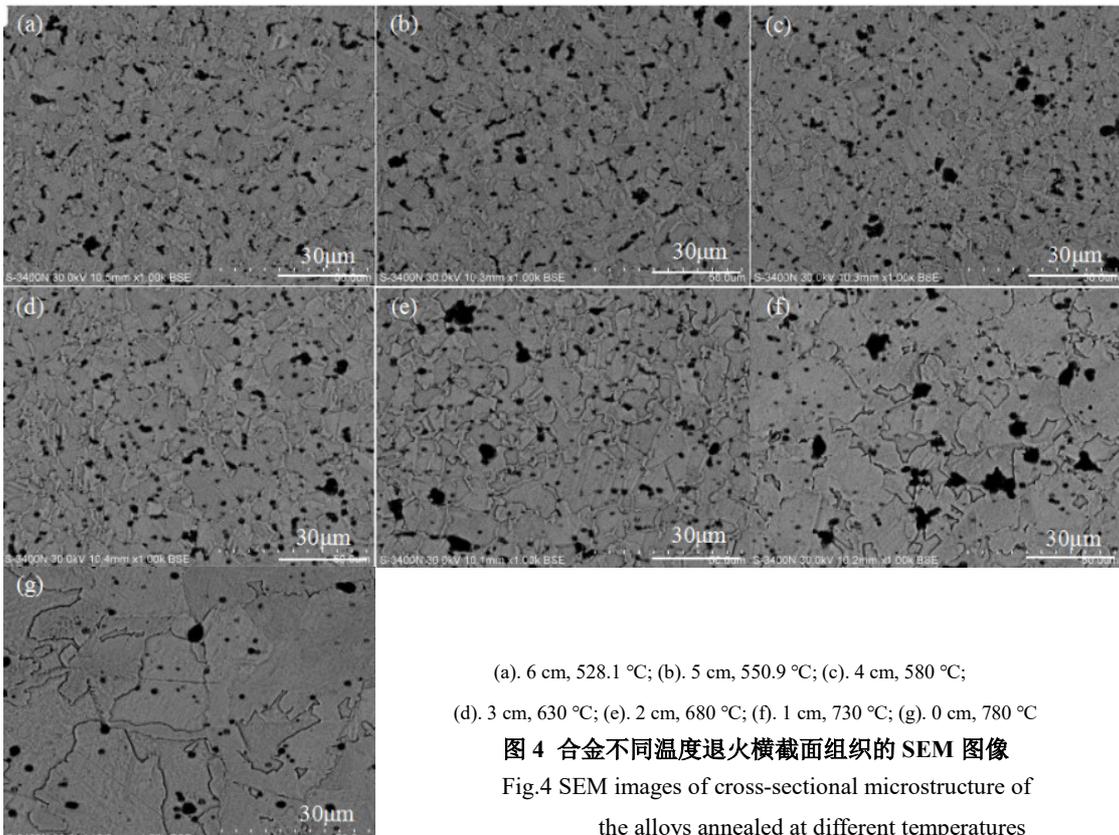


图 5 不同温度下的晶粒尺寸以及第二相的尺寸、数量以及面积分数

Fig.5 Grain size at different temperatures; size, number and area fraction of the second phase at different temperatures

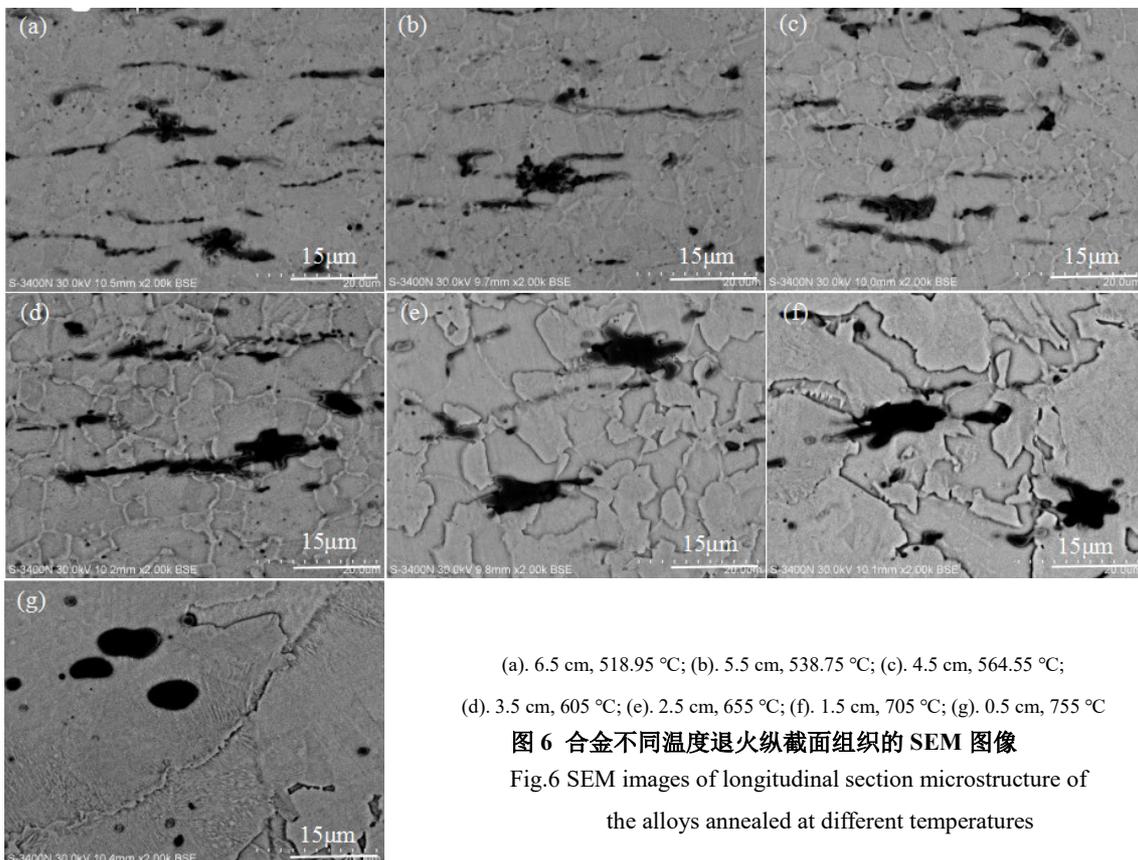
尺寸,此为晶粒长大阶段。528.1、550.9 °C时处于再结晶阶段,形变组织逐渐完全变成新的等轴晶粒,其他 580 °C及以上的温度属于晶粒长大阶段,其中 528.1 °C时,等轴晶的晶界不清晰,未能对晶粒大小进行准确测量。当温度达到 730 °C时,晶粒长大的速度明显加快,退火态组织较为粗大。温度越高,晶粒的长大速度越快。这是因为晶粒长大过程是通过大角度晶界的移动来进行的。温度越高,晶界移动的激活能就越低,晶界平均迁移率就越高,晶粒长大速率就越快,在相同保温时间下,退火后的晶粒越粗大。

晶界和晶粒内可以清晰地看到黑色的第二相,第二相呈椭球状或不规则块状。由图 5(a)可知,从 528.1 °C升高至 780 °C的过程中,第二相的数量分别从 440、423、412、392、311、265 减小至 113。由于 Cu 元素在 Ag 基体中的固溶度随温度的升高而增加,且与 Cu 结合紧密的 Ni 和 Sn 随着 Cu 在 Ag 基体中的均匀固溶而均匀扩散分布,所以第二相的数量随温度的升高而减少。并且当温度达到 730 °C时, $\beta$ 相向 $\alpha$ 相的转化加快,第二相数目减少的速度增加。而第二相的尺寸随着温度的升高与晶粒再结晶长大协同长大,从 528.1 °C升高至 730 °C的过程中,第二相的平均面积由 0.897、0.963、

1.0912、1.174、1.271 逐渐增大至 1.431  $\mu\text{m}^2$ ,但当温度为 780 °C时,第二相的平均面积减小为 1.14  $\mu\text{m}^2$ 。此温度下 Cu 在 Ag 基体中固溶度急剧增大,第二相的尺寸减小。第二相占微观组织中的面积分数从 3.303、3.409、3.763、3.852、3.309、3.174 变化至 1.078%,第二相所占比例先增加,到达 630 °C以后再减小。温度较低时,第二相的固溶速度较小,第二相随晶粒协同长大,所以第二相所占面积分数比例增加。当温度增加后,固溶速度增加,第二相消失的速度大于第二相长大的速度,所以面积分数比例减小,且当温度达到 730 °C后,第二相固溶的速度加大,所以第二相面积分数所占比例减小得更快。此外,从背散射图像可知,680 °C以下时,大小尺寸的第二相共存,且第二相在基体中均匀分布,弥散强化效应明显,温度高于 680 °C时,小尺寸第二相比例减少,第二相随机分布,弥散强化效应减。

#### 2.4 拉拔态合金经梯度热处理后的纵截面组织

图 6 为合金不同温度退火纵截面组织的背散射图像,纵截面截取了离中心不同距离并分别对应不同退火温度的区域。由位错密度较小的新的无畸变晶粒取代了位错密度很高的冷变形晶粒,加工组织中的长条状的晶粒转化为等轴状晶粒。随退火温度的升高,晶粒尺寸逐渐增大。



(a). 6.5 cm, 518.95 °C; (b). 5.5 cm, 538.75 °C; (c). 4.5 cm, 564.55 °C;  
(d). 3.5 cm, 605 °C; (e). 2.5 cm, 655 °C; (f). 1.5 cm, 705 °C; (g). 0.5 cm, 755 °C

图 6 合金不同温度退火纵截面组织的 SEM 图像

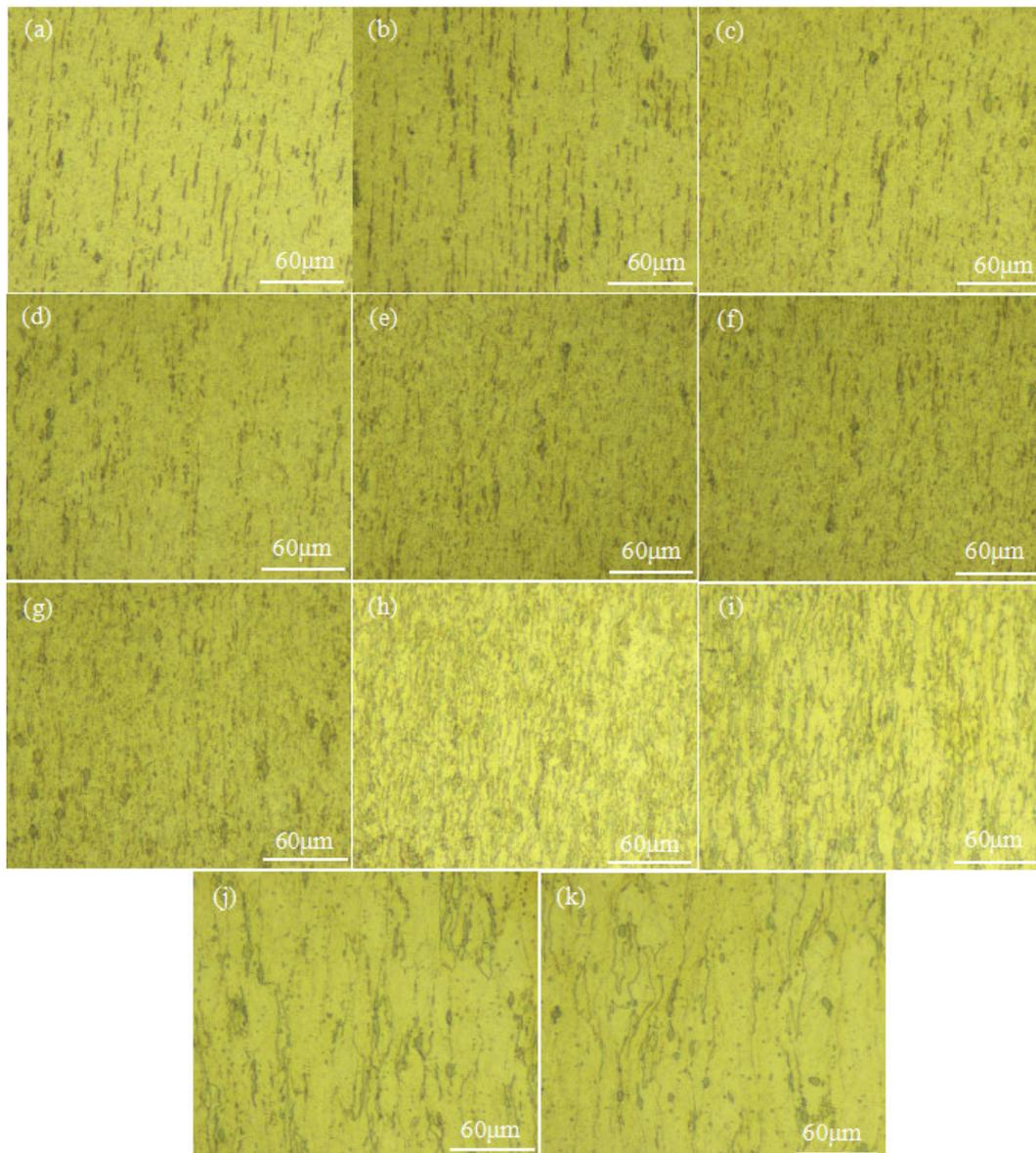
Fig.6 SEM images of longitudinal section microstructure of the alloys annealed at different temperatures

由图 5(b)可知,平均晶粒尺寸从 538.75、564.55、605、655、705、755 °C 分别为 24.193、28.235、69.654、116.772、313.488 和 924.27  $\mu\text{m}^2$ 。退火温度较低时,第二相的组织在轧制方向上仍然保持一定的伸长状态,当温度升高至 564.55 °C 时,第二相也由细长条状变为不规则短条状,当温度达到 755 °C 时,形状变为规则的椭球状。由图 5(b)可知,从 518.95 °C 升高至 755 °C 的过程中,第二相的数量分别从 245、198、117、94、45、18 逐渐减少至 12 个。中间退火温度较低时,Ag 基体中还弥散分布着尺寸较小的第二相,当温度升高后这些小尺寸的第二相逐渐消失,且大尺寸的第二相也随着减少。从 518.95 °C 升高至

705 °C 的过程中,第二相的平均面积由 0.839、1.144、2.248、3.144、5.338 逐渐增加至 8.503  $\mu\text{m}^2$ 。随后,温度增加至 755 °C,平均面积减少为 5.057  $\mu\text{m}^2$ 。第二相占组织中的面积分数从 6.819、7.514、8.725、9.803、7.968、5.077 变化至 2.013%,第二相所占比例先增加,到达 605 °C 以后再减小。纵截面第二相的变化规律以及变化原因与横截面相似。

## 2.5 梯度热处理后经冷轧加工的片材组织

经梯度热处理退火后的  $\phi 4 \text{ mm} \times 7 \text{ cm}$  棒材继续冷轧制至厚  $1 \text{ mm} \times 16.8 \text{ cm}$  片材,距离中心不同位置的冷轧组织如图 7 所示。



(a). 15.75 cm; (b). 14.25 cm; (c). 12.75 cm; (d). 11.25 cm; (e). 9.75 cm; (f). 8.25 cm; (g). 6.75 cm; (h). 5.25 cm; (i). 3.75 cm; (j). 2.25 cm; (k). 0.75 cm

图 7 梯度退火后不同中心距的冷轧组织

Fig.7 Cold rolled microstructures with different center distances after gradient annealing

对于  $\phi 4$  mm 棒材，在离中心点距离 0~4 cm 的位置，温度呈线性变化，拟合的直线为： $y=780 - 50|x|$  (其中  $y$  为温度， $|x|$  为离中心位置距离)。在离中心点距离 4~7 cm 的位置，由于受氧化铝陶瓷支撑片传热的影响，温度不满足线性变化，拟合的曲线为： $y=3x^2 - 55.8|x|+754.9$ 。

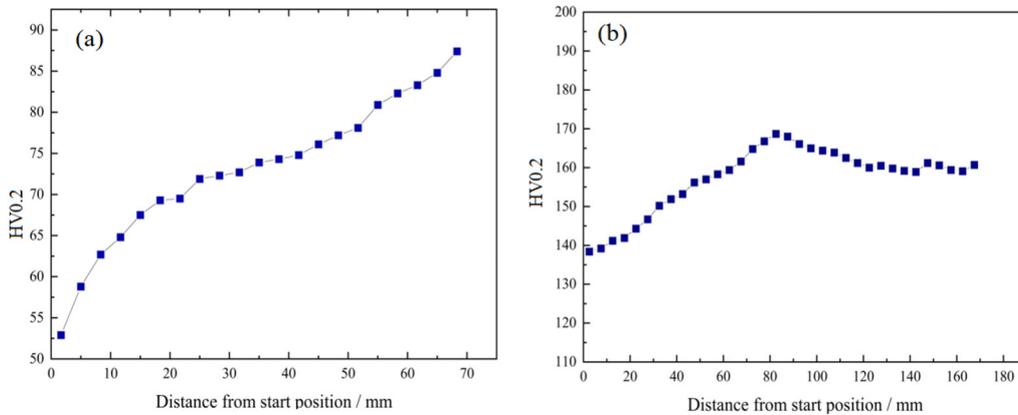
对于 16.8 cm 长的 1 mm 厚片材，在离中心点距离 0~9.6 cm 的位置，温度呈线性变化，拟合的直线为： $y= - 20.833|x|+780$ ；在离中心点距离 9.6~16.8 cm 位置，温度不满足线性变化，拟合的曲线为： $y=0.52x^2 - 23.25|x|+754.9$ 。所以根据后两个公式，分别计算出图 7(a)~(k)的温度为：517.71、529.18、543.99、559.15、577.65、608.13、639.38、670.63、701.88、733.13 和 764.38 °C。

片材经不同中间退火温度处理的组织差异较大。当退火温度从 517.71 °C 增加至 608.13 °C 时，未能清晰看到晶粒的晶界，金相组织中只能看出第二相的分布及形状变化。当温度为 517.71 °C 和 529.18 °C，第二相沿着轧制方向呈细长的纤维状分布，温度越低纤维组织越细，且分布也较均匀。当

退火温度从 543.99 °C 增加至 608.13 °C 时，第二相逐渐由短纤维状演变为短纤维状和不规则块状共存、最后演变为不规则块状以及少量均匀分散的点。当退火温度从 639.38 °C 增加至 764.38 °C 时，晶粒的晶界比较清晰，晶粒沿轧制方向呈长条状变形结构分布，随着温度升高，其变形晶粒的宽度变大，长径比也大于退火温度低的板材。当温度为 733.13 °C 和 764.38 °C 时，变形晶粒的宽度迅速变大，其平均宽度分别为 17.6 和 27.8  $\mu\text{m}$ 。当温度从 639.38 °C 增加至 733.13 °C 时，第二相中不规则的块状相随晶粒协同长大，平均大小逐渐增加。当温度继续升高至 764.38 °C，第二相中不规则的块状相平均大小减小。从 639.38 °C 至 764.38 °C 的整个温度区间内，不规则的块状相以及弥散分布的点状第二相的数量逐渐减少。且温度较高时，固溶效应强烈，导致相的尺寸和数目减小的更快。此温度区间第二相的变化趋势及变化原理与上述退火态相似。

**2.6 梯度热处理后棒材及冷轧加工态片材硬度**

图 8 为沿轧制方向的维氏硬度(HV0.2)分布，其中(a)、(b)相邻点的间隔分别为 10/3 mm 和 5 mm。



(a). 退火态棒材(Annealed state); (b). 加工态片材(Process state)

**图 8 沿轧制方向的维氏硬度分布**

Fig.8 HV0.2 distributions along roll direction

由图 8(a)可见，为经梯度退火热处理后拉拔合金棒材的硬度的变化分为 3 个阶段，呈台阶形式上升。离中心位置距离 18.33~0 mm 时，即温度 688.35~780.00 °C 时，温度越高，退火后的硬度值越低，最小值为 52.9。此阶段由于晶粒粗化速率加剧，硬度变化范围随之明显增加。离中心位置距离 48.33~18.33 mm 时，即温度 555.29~688.35 °C 时，合金处于晶粒长大阶段，晶粒长大的速率低于高温时的速率，且生长速度接近于线性变化，所以，此阶段

的硬度呈线性缓慢变化。当离中心位置距离为 68.33~48.33 mm，即温度 513.69~555.29 °C 时，变形金属中仍然保持着一定的位错密度，随着温度增加，位错密度下降。又因为此阶段中第二相强化及弥散强化效应明显，所以此阶段硬度的变化较第二阶段更加平缓。

由图 8(b)可见，经过梯度退火工艺处理后冷轧合金片材硬度的变化分为 2 个阶段。离中心位置距离 82.5~0 mm 时，即温度 608.13~780 °C 时，随着温

度的增加,硬度不断减小。而离中心位置距离 167.5~82.5 mm 时,即温度 511.36~608.13 °C 时,硬度呈现在一个平台上,其平台值大约为 160,平台值的出现,表明在此热处理温度区间内,其硬度达到了瓶颈值,除非改变其热处理方式或改善其微观组织结构,否则,硬度将不会明显变化。当温度接近 608.13 °C 时,硬度达到最大值 168.7。对于换向器材料的面层材料而言,硬度是评价其综合性能的关键指标,相同加工条件下,硬度值越高,其性能越优异。经过一系列的热处理温度筛选,在此工艺条件下,最佳均匀化退火温度为 608.13 °C, AgCuNiInSn 合金达到最大硬度值 168.7。

### 2.7 热处理条件、组织结构与性能之间的联系

第二相在基体中的分布形式决定 AgCuNiInSn 合金材料的性能。第二相的硬度大于基体,当第二相呈现所占面积分数较大的块状与长条状分布时,第二相的区域与非第二相的基体区域出现硬度表现不均匀的现象,不利于合金整体硬度性能表现。此外,第二相体积较大时削弱了弥散强化效应,且较大体积的第二相对应着较大的晶粒,粗化晶粒削弱了细晶强化效应。但是,当通过 608.13 °C 退火处理并经过 75% 的塑形变形后,其晶粒边界未能显现,说明晶粒已经通过大的塑形变形完全破碎细化,细晶强化效应明显。而第二相呈短纤维状,点状第二相较多且分布均匀,弥散强化效应显著,此时的硬度性能表现最佳。因此,最佳退火条件下,晶粒和第二相体积较小,且点状第二相弥散分布较多且均匀。退火条件决定了组织结构,组织结构的分布最终决定了材料性能。梯度温度处理诱发梯度组织结构,梯度组织结构呈现非均匀的性能。通过最佳性能的特征筛选,反过来寻找最佳热处理条件。传统实验寻找最佳热处理条件需要几十组实验,而通过本研究提出的梯度温度热处理高通量技术,可以将实验次数缩短至一次,极大的缩短了材料成本、人力成本、研发时间和能源消耗等,最终实现合金最佳均匀化热处理条件的高效率低成本筛选。

## 3 结论

1) 通过梯度均匀化热处理后的 AgCuNiInSn 合金,经过 75% 的塑形变形后维氏硬度(HV0.2)达到最大为 168.7,比应用较广的 AgCu 系列合金为 150 左右的硬度值更高。最大硬度值对应最佳均匀化热处理温度为 608.13 °C(时间固定为 1 h)。

2) 晶粒尺寸及第二相分布等组织结构决定了合金的最终性能,最佳退火条件下,晶粒和第二相体积较小,且点状第二相弥散分布较多且均匀。此时,细晶强化效应和弥散强化效应最为显著。

3) 与一次只能制备一种热处理工艺参数下的金属材料的传统方法相比,梯度温度热处理高通量技术成功实现一次批量完成不同热处理工艺参数下热处理试验,并快速筛选出最优热处理工艺参数,极大的缩短时间,人员材料成本并节约了能源消耗。

### 参考文献:

- [1] XU M, ZHU S, DING H, et al. Influence of electric contact strengthening on the microstructure and properties of electro brush plating Ni-P/nano-WC composite coatings[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 62: 70-77.
- [2] WANG Y, XU Y H, KUANG G Y, et al. Wear behavior of AuAg/AgCuNiCe/Cu commutator in DC micromotor: A case study[J]. Advanced Materials Research, 2010, 146: 825-828.
- [3] ZHANG W M, MENG G. Friction and wear study of the hemispherical rotor bushing in a variable capacitance micromotor[J]. Microsystem Technologies, 2006, 12(4): 283-292.
- [4] LI Y H, LIANG X J, LI J G, et al. Effect of annealing on properties of AgCuNiCe/TU1 rolling clad sheet[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2018(71): 253-256.
- [5] XUN Q, JIAN W, SHI P Z, 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] 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 S P, YANG H M, YANG F T, et al. The effect of Zn on the properties of AgCuNi4-0.5 alloy[J]. Precious Metals, 2013, 34(1): 21-24.
- [7] 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.  
YONG L, NI Z S. Study on Ag-Cu-Cd materials for micro-motor commutators[J]. Electrical Engineering Materials, 2001(4): 13-16.