

Au-Cu-Pt-Ag合金带材组织和性能的研究

刘开强, 沈大吉, 马小龙, 马晓东, 何兴群

西安诺博尔稀贵金属材料股份有限公司 陕西西安 710201

摘要: 使用真空感应熔炼制备Au-Cu-Pt-Ag母合金, 然后使用冷轧制备了Au-Cu-Pt-Ag合金带材。研究了30%~70%加工率和300~700℃热处理后合金带材的显微组织和力学性能。随着冷加工率由30%增加至70%, 合金硬度由257HV增加至282HV。当加工率为70%时, 硬度达最大值282HV。当热处理温度为600℃以上时, 合金发生完全再结晶, 形成均匀的等轴晶组织, 合金硬度显著降低。在300℃进行0.5h、1h、2h、4h的时效处理, 合金相发生有序转变, 晶胞体积收缩, 晶界逐渐粗化; 随着时效时间由0.5h延长至4h, 合金硬度先升高后降低, 在2h时硬度最大值为323HV。

关键词: Au-Cu-Pt-Ag合金; 显微组织; 硬度; 热处理

Study on the microstructure and properties of Au-Cu-Pt-Ag alloy strip

LIU Kaiqiang, SHENG Daji, MA Xiaolong, MA Xiaodong, HE Xingqun

Xi'an Noble Rare Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710201, Shaanxi, China

Abstract: In this work, Au-Cu-Pt-Ag master alloy were prepared by vacuum induction melting and then the alloy strips were prepared by cold rolling. The microstructure and mechanical properties of Au-Cu-Pt-Ag alloy strips with a processing rate of 30%~70% and heat treatment at 300~700℃ were studied. As the cold working rate increases from 30% to 70%, the alloy hardness increases from 257HV to 282HV. When the processing rate was 70%, the hardness reaches the maximum value of 282HV. When the heat treatment temperature was above 600℃, the alloy undergoes complete recrystallization, forming uniform equiaxed crystal structure, and significantly reducing the hardness of the alloy. Aging treatment at 300℃ for 0.5h, 1h, 2h and 4h resulted in ordered transformation within the alloy phases, shrinkage of grain cell volume, and gradual coarsening of grain boundaries; As the aging time increases from 0.5 hours to 4 hours, the hardness of the alloy first increases and then decreases, the maximum hardness was 323HV at 2 hours.

Keywords: Au-Cu-Pt-Ag alloy; microscopic organization; hardness; heat treatment

1 序言

近年来, 随着电子信息和高端装备产业的快速发展, 金铜基合金被越来越多地应用到精密仪表、弹性电刷、电接触材料和导电滑环等场景。电接触

材料、导电滑环材料等要承受电弧侵蚀、摩擦磨损、高温熔焊和负载变形等外部环境的影响, 因此对选用的金基合金材料有较高的要求。Au-Cu-Pt-Ag合金在传统高硬度Au-Cu合金的基础上添加了可显

基金项目: 西安市科技计划项目 (2022JH-JSGGJQ-0018)。

著提升相变温度的Pt元素^[1]，以及降低成本、影响时效析出的Ag元素^[2-6]，合金在Au-Cu基合金中具有成本更低、硬度更高、更耐磨、接触电阻低而稳定，以及化学稳定性更好的显著优势。

材料的特性与加工过程密切相关，因此，对Au-Cu-Pt-Ag合金体系轧制工艺和热处理制度的研究具有重要意义。在本项目中，使用30%~70%轧制量和300~700℃的热处理制度对Au-Cu-Pt-Ag合金进行加工研究。

2 试验材料和方法

2.1 Au-Cu-Pt-Ag合金的制备

使用纯度≥99.99%的金、银、铜和铂颗粒，按设计名义成分进行称重配料，设计的母合金化学成分见表1。

表1 Au-Cu-Pt-Ag合金的化学成分(质量分数)(%)

Au	Cu	Pt	Ag
73±1	14±1	9±0.5	4±0.5

按照表1化学成分要求配置好的纯金属颗粒，首先放入真空中频感应熔炼炉中熔炼为一个整体，然后将样品反转再次熔炼，并重复上述过程反复熔炼8次，以减少宏观偏析，熔炼完成后的合金经浇注后得到Au-Cu-Pt-Ag合金铸锭，采用刨床去除表面氧化皮、疏松等缺陷。光锭经两辊轧机冷加工80%，然后热处理以消除加工硬化带来的残余应力。热处理后的合金经修料打磨等表面处理，再进行中间轧制和中间热处理，最终经60%压下量的冷轧加工制备成0.5mm厚的成品片材。

2.2 试样制备

在合金精轧过程中，分别在加工率为30%、40%、50%、60%、70%时各取一组数据，每组分别经300℃×1h、450℃×1h、600℃×1h、700℃×1h热处理，以确定在相同加工率下，不同热处理温度对合金硬度的影响程度，以及在不同加工率下合金硬度变化的规律。Au-Cu-Pt-Ag合金具有很强的时效性质，取一组加工率为50%的合金试样，在300℃下经不同时间进行时效处理，研究不同时效时长对合金硬度的影响规律。将所取的试样采用冷镶树脂粉进行冷镶，用砂纸和抛光布对镶嵌的试样进行处理，最后采用显微维氏硬度计检测合金硬度，载荷

200mg(0.00196N)，保压时间20s。采用扫描电子显微镜(SEM)对不同热处理工艺的试样进行显微组织观察。

3 试验结果与讨论

3.1 变形量、固溶温度和时效时间对合金硬度的影响

合金加工硬化曲线如图1所示。由图1可看出，合金的硬度随加工率(变形量)的增加而增加，当加工率<40%时，合金硬度与加工率呈线性关系，曲线斜率大，表面冷加工初期，合金加工硬化速率较快；当加工率>40%时，合金硬化速率趋于平缓；当加工率达到70%时，硬度达到最大值，为282HV。

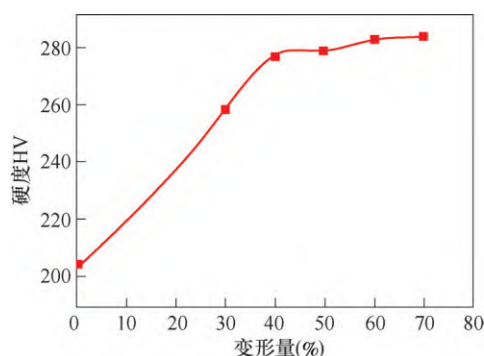


图1 不同加工率下Au-Cu-Pt-Ag合金的硬度

图2所示为Au-Cu-Pt-Ag合金不同加工率下及不同热处理温度下的硬度。由图2可看出，加工态合金经300℃/1h热处理，硬度显著增加，比对应不同加工率下硬态试样硬度平均高41HV；低温热处理时，时效型合金Au-Cu-Pt-Ag发生有序化转变，而有序化的进程伴随点阵畸变，增加塑性变形阻力，合金硬度显著增加。450℃热处理时，与不同加工率下的硬态合金硬度对比可发现，当加工率<50%时，热处理态合金硬度略高于加工态；当加工率>50%时，加工态合金硬度略高。这是由于450℃热处理时，合金的有序转变和回复软化相互作用，前期加工率低，合金形变内能低，回复动力不足，回复软化效果低于有序硬化，后期加工率大，形变能较大，回复动力增加，回复软化占主导。600℃热处理时，合金硬度显著降低，这是因为合金晶粒内部位错发生迁移合并后消失，发生完全再结晶，晶粒逐渐长大，且随着固溶温度升高，合金硬度变化不明显。

图3所示为Au-Cu-Pt-Ag合金在300℃下时效不

同时时间的硬度变化。由图3可看出,随着时效时间的延长,合金发生明显的时效硬化现象,且硬度先增加后降低。时效前1h内,合金硬度快速上升,后随时效时间延长,硬度缓慢上升,在时效时间为2h时,合金硬度达最大值323HV。单相固溶体合金经

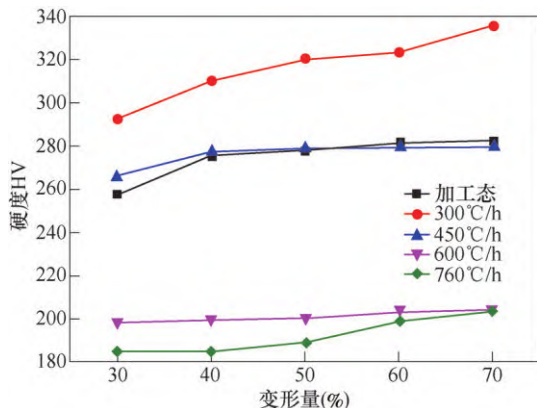


图2 不同热处理温度下Au-Cu-Pt-Ag合金的硬度

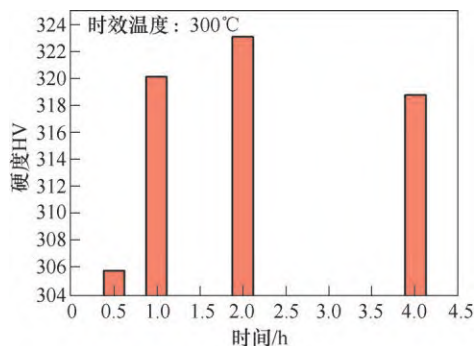


图3 300℃时效不同时间下Au-Cu-Pt-Ag合金硬度

冷加工变形后,再经300℃低温时效处理,其组织时效行为为条幅分解和回复软化。时效初期,合金的组织由单相固溶体通过条幅分解为Au相(富Ag和富Pt)和AuCu I或AuCu II等,分解形成的相再转化成具有四方性的有序相,有序化的进程伴随点阵畸变,合金硬度显著增加^[7]。时效后期,随着时效时间的延长,合金组织发生回复软化,合金硬度略有下降,但仍明显大于加工态的硬度值。

3.2 热处理温度和时效时间对合金组织的影响

(1) 热处理温度对合金组织的影响 图4所示为合金经50%的冷加工后在250~700℃温度下进行热处理的显微组织。加工态的组织沿轧制方向呈纤维状,合金经250℃和300℃热处理后,组织仍有明显的轧制取向,为纤维状低温回复组织,未发生再结晶形核;450℃热处理时,轧制取向不明显,组织回复更彻底,伴有少许回复再结晶组织;合金经600℃热处理后,由显微形貌可观察到细小的等轴晶粒,局部伴有退火孪晶,表明合金在此温度下发生完全再结晶;图4f与图4e比较,晶粒尺寸明显增大,退火孪晶数量增多,并有贯穿晶粒的退火孪晶形成。

在450~600℃之间,合金存在再结晶温度的起始点,而600℃为合金的完全再结晶温度。在≤450℃下热处理时,合金组织为回复退火组织,有明显轧制取向,组织内部主要发生位错重新组合,

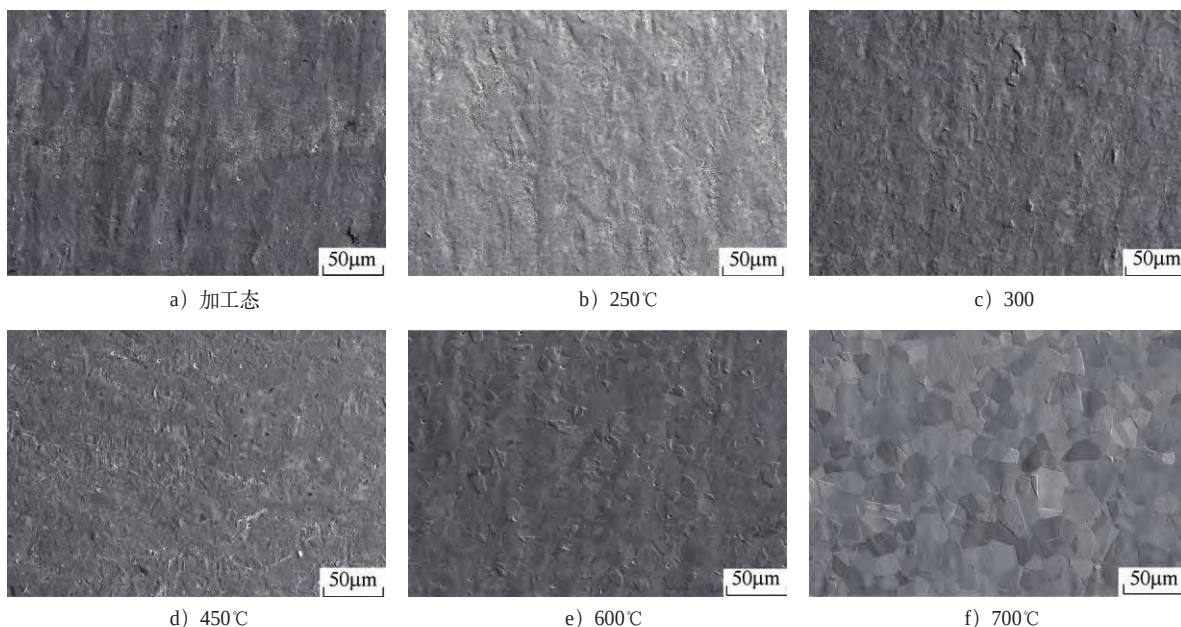


图4 Au-Cu-Pt-Ag合金在不同温度热处理后的微观组织 (500×)

相互抵消,亚晶晶粒开始形核,位错密度降低;在600℃下热处理时,位错集聚发生多变化形成的亚晶合并长大形成细小的晶粒,并通过大角度晶界迁移发生长大。合金在回复阶段的亚晶长大过程中形成退火孪晶,退火孪晶在再结晶的初期形核与晶界,晶界移动而长大时,原子层在晶界角处(111)面上形成层错^[8, 9],层错向长度及宽度方向生长,到一定的尺寸后,可以转化成退火孪晶的晶核,退火孪晶是一种低能态共格晶界然后晶核随晶界迁移而长大^[10]。

(2) 时效时间对合金组织的影响 选择时效温

度为300℃的试样进行不同时间时效并对其组织进行观察,扫描电镜观察结果如图5所示。图5a~c、图5d~f和图5g~i,分别为时效0.5h(硬度升高)、2h(硬度最高)和4h(硬度降低)的样品。

由图5可看出,随着时效时间的延长,晶粒尺寸没有发生明显变化,但位错重新组合,相互抵消,组织回复程度更大,组织的形状由纤维状缓慢回复;且随着时效时间的持续增加,晶界逐渐宽化,并伴有析出物,这可能与固溶态合金经冷加工后在300℃低温时效,组织发生条幅分解,形成新相并沿晶界析出,以及晶粒体积发生收缩等有关。

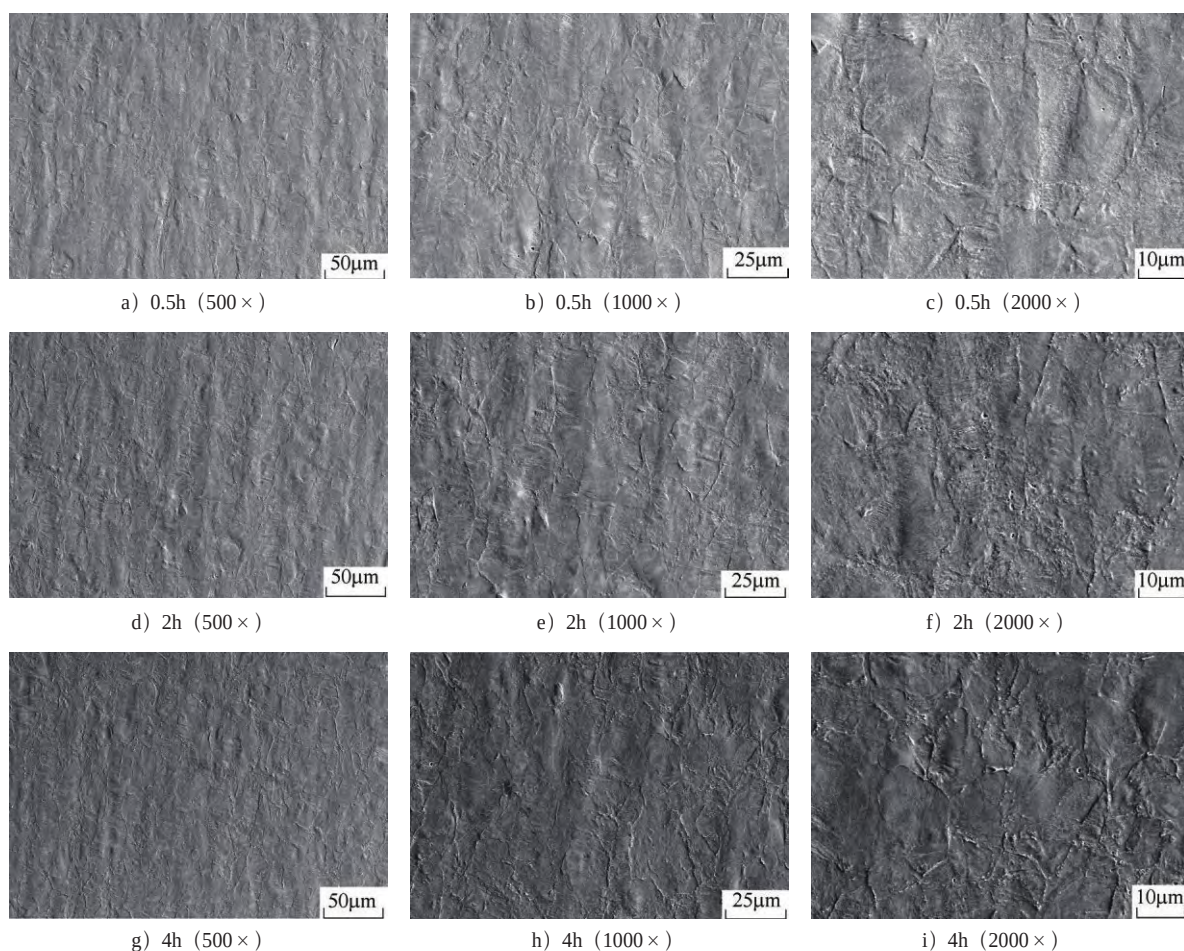


图5 Au-Cu-Pt-Ag合金在300℃下固溶不同时间后的显微组织

4 结束语

1) 合金硬度随加工率增加而快速增加,当合金变形量达到50%时,硬度增加变缓,形变量达到70%时硬度达最大值282HV。当固溶温度<450℃时,合金发生时效硬化,硬度升高;当固溶温度>450℃时,随固溶温度增加,合金硬度显著降低。

2) 合金在450℃热处理时,合金组织为纤维状,发生了回复和再结晶;600℃热处理时,合金显微组织由等轴晶粒取代纤维状组织,发生完全再结晶;700℃热处理后,晶粒尺寸增大,并有贯穿晶粒的完整退火孪晶形成。

3) 合金在300℃进行不同时间时效,随时效时

间延长硬度先升高后降低,在2h达到峰值323HV。且随着时效时间的延长,合金回复程度增大,晶界逐渐明显粗化,并伴随有晶界析出。

参考文献:

- [1] 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: 726-737.
- [2] PAN L G, WANG J N. Age-hardening behavior of a lowgold dental alloy[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2007, 18 (1): 171-177.
- [3] 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.
- [4] 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.

- [5] HISATSUNE K, UDOH K I, SOSROEDIRDJO B I, et al. Agehardening characteristics in an AuCu-14at.% Ag alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1991, 176 (2): 269-283.
- [6] AMIOUR L, MERMOUL S, HAMANA D. Study of the influence of silver addition on the order-disorder transformations in Cu-Au system[J]. Physics Procedia, 2014, 55: 30-34.
- [7] 赵涛,周龙海,马小龙,等. AuAgCu合金组织与性能研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46 (22): 215-217.
- [8] FULLMAN R L, FISHER J C. Formation of annealing twins during grain growth[J]. Journal of Applied Physics, 1951, 22 (11): 1350-1355.
- [9] GLEITER H. The formation of annealing twins[J]. Acta Metallurgica, 1969, 17 (12): 1421-1428.
- [10] 杨钢,孙利军,张丽娜,等. 形变孪晶的消失与退火孪晶的形成机制[J]. 钢铁研究学报, 2009, 21 (2): 39-43.

MW 20240715

(上接第91页)

从表1、表2可看出,试样和工件在空冷和炉冷后硬度均能满足加工要求,表2中炉号6124/6.0、727/6.0、747/6.0均进行了三次高温回火,硬度较二次高温回火硬度略有下降,但对实际操作意义不大。

5 结束语

1) 工件和试样在空冷和炉冷后的硬度均能满足技术要求,三次高温回火硬度略有下降,但实际意义不大。

2) 从金相组织来看,炉冷优于空冷,两次空冷相当于一次炉冷效果。

3) 炉冷不耗能,能有效利用炉膛温度进行组织转变,并可适当减少回火频次。

4) 实际生产过程中,可根据具体情况合理选择高温回火冷却方式。

综上所述,对于深层渗碳可以采用回火炉冷来代替传统回火空冷。

参考文献:

- [1] 王晓亮,刘忆. 18Cr2Ni4WA钢的渗碳后热处理[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2005 (12): 227-229.
- [2] 刘向艳,崔鸿,李刚,等. 回火温度对渗碳钢 18Cr2Ni4WA 组织和硬度的影响[J]. 特殊钢, 2019, 40 (5): 57-59.
- [3] 唐富生. 18Cr2Ni4WA钢齿轮的热处理工艺制定[J]. 金属加工(热加工), 2017 (3): 18-20.
- [4] 马茂元,常铁军,刘肇域,等. 中低温回火对 18Cr2Ni4WA 渗碳层残余奥氏体的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 1988 (6): 18-22.

MW 20240720