

银铜合金再结晶过程组织性能演变研究

侯江涛¹, 郝庆乐¹, 张 雷¹, 钟素娟¹, 朱 坤¹, 谢 明², 曲文卿³

(1. 郑州机械研究所有限公司 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 郑州 450001;

2. 昆明贵金属研究所, 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;

3. 北京航空航天大学 机械工程及自动化学院, 北京 100191)

摘 要: 银铜合金广泛应用于电工行业, 通过硬度检测、电阻率检测、扫描电镜观察, 研究了 Ag-10Cu 在退火过程析出行为对合金组织性能的影响。结果表明, 300~500℃退火阶段, 合金中铜基体颗粒开始析出, 材料硬度及电阻率随退火温度增加而减小; 500~700℃退火阶段, 合金再结晶过程基本结束, 析出铜颗粒长大, 并向晶界生长, 材料电阻率随退火温度的增加而增加, 硬度逐渐趋于平缓。
关键词: 银铜合金; 晶粒尺寸; 显微硬度; 电阻率

中图分类号: TG453.9 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2019)S1-0040-04

Study on the Evolution of Microstructure and Properties during Recrystallization of Ag-Cu alloy

HOU Jiangtao¹, HAO Qingle¹, ZHANG Lei¹, ZHONG Sujuan¹, ZHU Kun¹, XIE Ming², QU Wenqing³

(1. Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering Co. LTD., Zhengzhou 450001, China;

2. Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China;

3. School of Mechanical Engineering & Automation, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: AgCu alloy is widely used in electrical industry. The effect of precipitation behavior of Ag-10Cu during annealing on the structure and properties of Ag-10Cu alloy was studied by hardness testing, resistivity testing and scanning electron microscopy. The results show that during annealing at 300~500℃, the grain size of the alloy increases gradually, the defects decrease, the alloy copper particles precipitate, and the hardness and resistivity decrease with the increase of annealing temperature. During annealing at 500~700℃, the recrystallization process of the alloy basically ends, the precipitated copper particles grow up and grow to the grain boundary, and the resistivity of the alloy decreases with annealing temperature. With the increase of temperature, the hardness gradually tends to be flat.

Key words: AgCu alloy; grain size; micro-hardness; resistivity

银铜合金具有优异的导电导热性、良好的加工性能及适宜的熔点等优点, 被广泛应用于真空断路器、电气工程开关触桥等电子电工制造领域^[1-6]。

已公开银铜合金研究多围绕显微组织与力学性能以及时效处理过程进行, 主要以显微结构和力学

性能的分析为主, 而关于银铜合金加工过程中组织变化对电性能影响研究报道较少。本研究采用经过真空熔炼-洁净挤压-冷拉拔的银铜合金为实验对象, 后续的施以不同退火温度的退火处理, 使合金显微组织、导电性能与力学性能发生显著变化, 以

期发现导电性能、机械性能与显微组织变化的内在联系,同时为银铜合金成形技术的开发和应用提供参考。

1 实验

1.1 样品制备

以纯银($\omega_{\text{Ag}} \geq 99.95\%$)和纯铜($\omega_{\text{Cu}} \geq 99.95\%$)为原料,配制 Ag-10Cu(质量分数%),进行真空熔铸,获得铸锭,并洁净挤压获得丝状坯料,对丝材进行冷轧-减径拉拔后获得 3 mm 成品,300~700℃之间每隔 100℃进行等时退火,退火时间 30 min,之后对其进行电阻率及硬度进行测量,并对微观组织进行观察。实验流程如图 1 所示。

1.2 实验方法及仪器

在 20℃实验环境下采用 QJ84 型数字直流电桥测对样品进行米电阻测量,为了消除接触电势的影响,采用电流换向法,取一个正向读数及一个反向读数,取两次电阻测量值的算术平均值。最后利用电阻率计算公式:

$$\rho = R_T \pi r^2 / T_0 \quad (1)$$

式中, ρ 为电阻率, R_T 为 20℃温度下的米电阻值, r 为丝径, T_0 为温度系数。算出各试验样品的电阻在 20℃对应的电阻率。

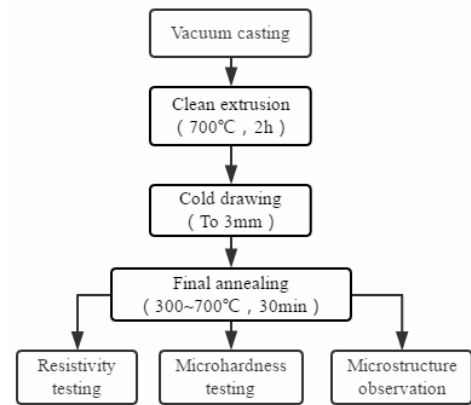


图 1 实验流程图

Fig.1 Flow chart of experiment

从每个样品横截面截取试样进行显微组织观察及显微硬度实验,利用 15 mL 氨水(25%~28%), 15 mL 双氧水(3%)配制腐蚀剂,对试样进行腐蚀,腐蚀 20 s 后利用 SEM 扫描电镜对不同退火状态样品进行组织观测,并利用 HV-1000A 显微硬度计对试样进行显微硬度(HV0.1)测量。

2 结果与讨论

2.1 显微组织分析

图 2 为不同退火温度 Ag-10Cu 的 SEM 图像。

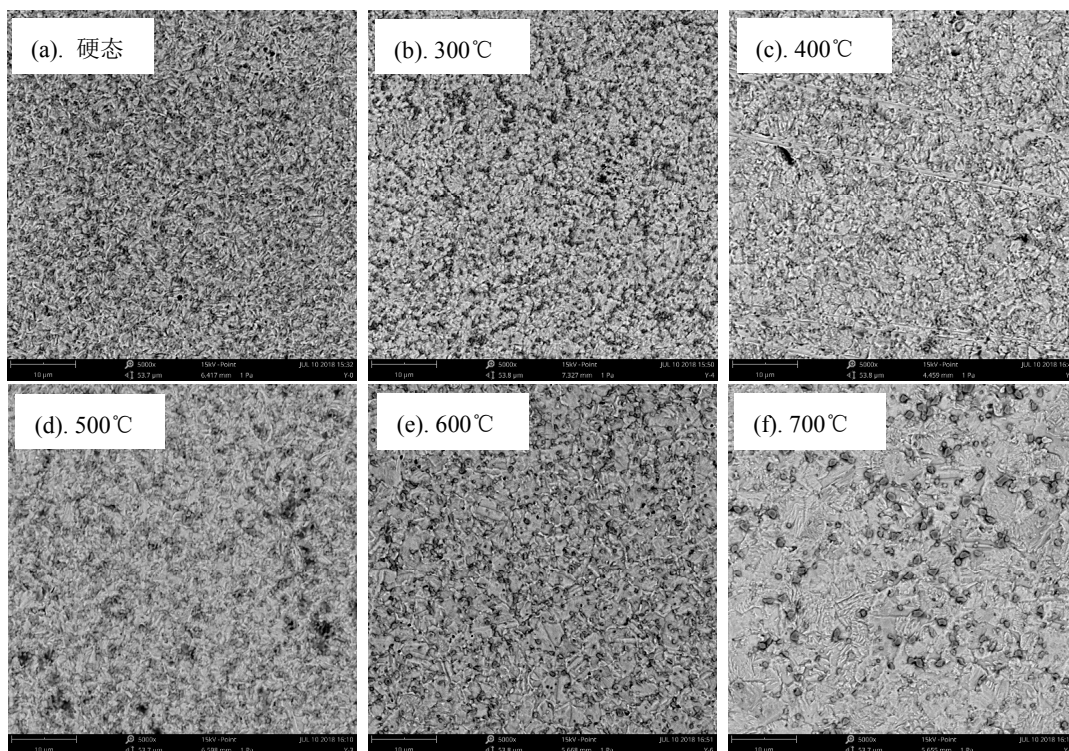


图 2 不同退火温度 Ag-10Cu 的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of Ag-10Cu at different annealing temperature

从 Ag-10Cu 合金丝材硬态图像(图 2(a))可以看出,合金丝经过冷变形后材料内部出现大量的变形组织,此时晶粒较为细小。300℃退火后(图 2(b)),颗粒开始析出,形状为等轴状,析出颗粒尺寸约为 1 μm ,此时合金基体开始再结晶过程。500℃退火后(图 2(d)),颗粒大量析出,析出颗粒尺寸无明显变化,均匀分布在晶粒中,尺寸约为 1~2 μm 。由图 2(e)和 2(f)可知,析出颗粒数量开始减小,析出晶粒长大。

将 600℃退火的样品 SEM 图像放大,可以清晰地看见析出颗粒(如图 3 所示)。由图 3 可见析出颗粒晶粒尺寸约为 2 μm ,析出晶粒开始向晶界处生长。对析出颗粒(图中 A 点标识)进行能谱分析,结果列于表 1。根据表 1 数据,该析出物相颗粒为含银 8.93%(摩尔分数)的铜基固溶体。

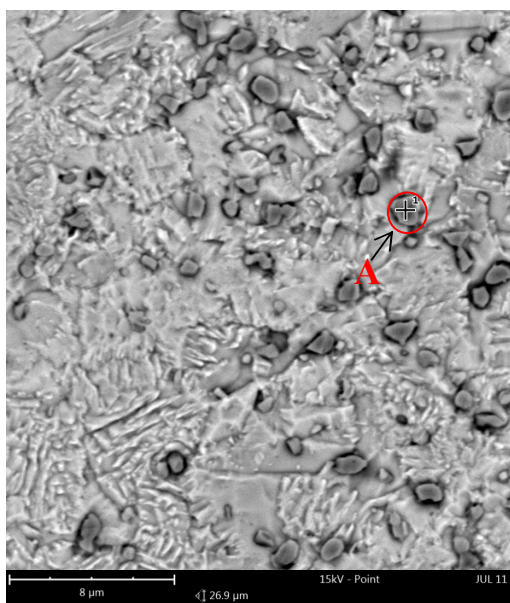


图 3 600℃退火后 Ag-10Cu 合金晶粒的 SEM 图像

Fig.3 SEM image of Ag-10Cu alloy grain after annealing at 600℃

表 1 图 3 中 A 点析出颗粒的能谱分析

Tab.1 EDS analysis of precipitated particles of point A in fig. 3

Element	$x/\%$	$\omega/\%$
Cu	91.07	85.73
Ag	8.93	14.27

2.2 导电性能分析

图 4 所示硬态及不同退火温度下 Ag-10Cu 合金电阻率变化。

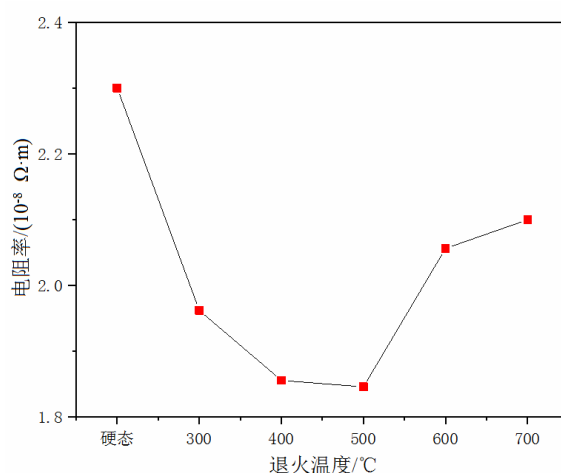


图 4 Ag-10Cu 合金不同退火温度下电阻率变化

Fig.4 Resistivity variation of Ag-10Cu alloy at different annealing temperatures

由图 4 可以看出,硬态下 Ag-10Cu 合金电阻率为实验所测电阻率最大值。低温退火阶段,300℃下退火态合金电阻率较硬态显著下降 15%,至 $1.95 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 。400℃及 500℃下退火态合金电阻率趋于稳定,500℃/30 min 退火后合金电阻率下降到最低,电阻率为 $1.83 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 。高温退火阶段,600℃及 700℃下退火态合金电阻率较 500℃下退火态合金电阻率显著上升。

硬态下,随着冷变形程度的增加,合金内部大量的塑性变形不但使点阵产生缺陷和畸变,而且金属内部也会存在大量空位和位错,从而使电子波的散射作用增强,使得硬态下电阻率为最大值。

Ag-10Cu 再结晶退火过程中,电阻率的变化取决于两个方面,即合金中点阵缺陷的消失以及第二相粒子的析出。且由溶质原子从基体中析出引起的电阻率的降低远远大于由于其他点阵缺陷的消失而引起的电阻率的降低^[7-9]。

500℃下退火随着退火温度的增加,材料内缺陷减少,铜基体颗粒明显析出,电阻率显著下降。500℃以上退火,析出铜颗粒长大并向晶界生长。导致材料内部的相界面面积增大,加强了对传导电子的散射,导致材料的电阻率增大。

2.3 力学性能分析

不同退火温度下银铜合金的显微硬度变化如图 5 所示。由图 5 可以看出,试样经 300℃/30 min 退火后,硬度迅速降低,表明此时再结晶在此温度下开始进行,500℃,30 min 退火后硬度趋于平缓,

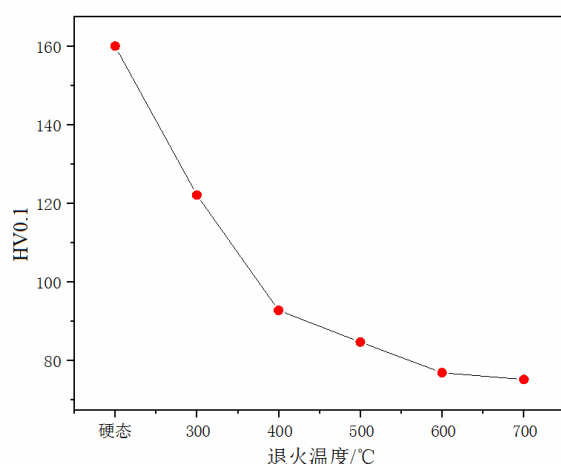


图 5 不同退火温度下 Ag-10Cu 合金显微硬度变化

Fig.5 Microhardness change of Ag-10Cu alloy at different annealing temperatures

表明此时再结晶已基本完成。显微硬度变化是软化和析出共同作用的结果，由于 Ag-10Cu 合金热处理中析出过程持续进行，因此，Ag-10Cu 合金显微硬度对析出过程并不敏感，它只反映再结晶软化过程。

3 结论

1) 退火温度低于 500℃退火时，Ag-10Cu 合金有大量第二相粒子析出，随着退火温度的增加，第二相粒子向晶界迁移并形核长大。

2) Ag-10Cu 合金随着退火温度的升高电阻率降低，500℃/30 min 退火后合金电阻率下降到最低。退火继续温度升高，则合金电阻率显著上升。

3) Ag-10Cu 合金 300℃退火，硬度迅速降低，再结晶在此温度下开始进行，500℃退火后硬度趋于平缓，再结晶基本完成。

参考文献：

- [1] 宋友宝, 龙伟民, 马佳, 等. 轧制变形量对高纯银组织和电阻率的影响[J]. 电工材料, 2016(2): 7-9.
- [2] 侯江涛, 孙华为, 刘洁, 等. 表面粗糙度对高纯银带抗腐蚀及电阻率的影响[J]. 贵金属, 2017, 38(S1): 60-62.
- [3] 杨有才, 符世继, 黎玉盛, 等. 银基电工合金的研究现状及发展趋势[J]. 贵金属, 2007, 28(S1): 71-74.
- [4] 杨有才, 付作鑫, 沈月, 等. Ag-Cu 合金凝固微观组织模拟数学模型[J]. 贵金属, 2012, 33(4): 33-39.
- [5] WEN M, CIZEK P, WEN C, et al. Microstructural characteristics of a nanoeutectic Ag-Cu alloy processed by surface mechanical attrition treatment[J]. Scripta materialia, 2013, 68(7): 499-502.
- [6] 宁远涛, 张晓辉, 吴跃军. 热处理对 Cu-Ag 合金原位复合材料结构与性能的影响[J]. 材料导报, 2006, 11(20): 137-140.
- [7] 宁远涛, 张晓辉, 吴跃军. 某些因素对 Cu-Ag 合金原位复合材料的结构和性能的影响[J]. 贵金属, 2008, 29(1): 19-25.
- [8] HAMANA D, BOUMAZA L. Precipitation mechanism in Ag-8wt.% Cu alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 477(1/2): 217-223.
- [9] 张新明, 吴文祥, 蹇雄, 等. 退火过程中 AA3003 铝合金的析出行为[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(5): 675-679.