

Ag-6Cu-1Zn-0.5Ni 合金变形行为的高通量研究

陈永泰^{1,2}, 谢 明^{1*}, 王 松¹, 方继恒¹, 胡洁琼^{1,2}, 杨有才¹, 张吉明^{1,2}, 王塞北^{1,2}

(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: 对 Ag-6Cu-1Zn-0.5Ni 合金楔形试样进行轧制, 获得了变形量从 33%-80%连续变化的高通量实验样品, 并对合金显微组织和性能进行了表征。结果表明, 合金塑性变形后, 晶粒发生变形, 沿形变方向被压扁并拉长, 最后全部转变为纤维组织。合金内晶粒从不均匀变形逐渐转变为均匀变形, 晶界为滑移带的发射源。随着变形量的增大了, 出现了交叉滑移和平行四边形的亚结构。硬度的变化分为 4 个阶段, 呈台阶形式上升, 其强化机制为固溶强化和位错强化的共同作用的结果。

关键词: 金属材料; Ag-6Cu-1Zn-0.5Ni 合金; 高通量; 显微组织; 硬度

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0035-05

High Throughput Study on Deformation Behavior of Ag-6Cu-1Zn-0.5Ni Alloy

CHEN Yongtai^{1,2}, XIE Ming^{1*}, WANG Song¹, FANG Jiheng¹,

HU Jieqiong^{1,2}, YANG Youcai¹, ZHANG Jiming^{1,2}, WANG Saibei^{1,2}

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

Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;

2. School of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The high throughput experimental samples of Ag-6Cu-1Zn-0.5Ni alloy with the deformation amount was between 33% ~ 80% was prepared by rolling the wedge specimen, then the microstructure and properties of the alloy were characterized. The results show that the grains are deformed, squashed and elongated along the deformation direction after plastic deformation, and finally transformed into fiber structure. The grain gradually changed from uneven deformation to uniform deformation, and the grain boundary was the emission source of the slip bands. The sub-structure of cross-slip and parallelogram appeared as the deformation increases. The change of hardness was divided into four stages and hardness raised in the form of steps, the strengthening mechanism is the result of the combined action of solid solution strengthening and dislocation strengthening.

Key words: metal materials; Ag-6Cu-1Zn-0.5Ni alloy; high throughput; microstructure; hardness

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^[1-2]。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, 由于 AgCu 系合金的硬度高, 导电、导热性能好, 价格较低,

收稿日期: 2019-09-30

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305700)、国家自然科学基金(U1602271, U1602275)、云南省科技计划项目(2018ZE011, 2018ZE012, 2018ZE022, 2018ZE026, 2015IB012, 2016HB026)

第一作者: 陈永泰, 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属电接触材料。E-mail: cyt@ipm.com.cn

*通讯作者: 谢 明, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 贵金属新材料。E-mail: powder@ipm.com.cn

广泛用于换向器材料的面层材料。为了满足微电机向小型化、低噪音、运转速度稳定和使用寿命长等方面发展,进一步提升 AgCu 合金的综合性能,一般添加 Ni、Pd、Zn、RE(稀土)等元素。Ni 可以改善 Ag-Cu 合金的偏析问题和时效软化,提高材料硬度,转移损耗小^[3];添加 Pd 能提高材料的硬度、耐硫化性等;添加少量的 Zn,可使 AgCu 合金保持优良的导电、导热性能和较高机械性能的同时,又提高了灭弧性能^[4];添加的少量的 RE,可以促使第二相颗粒生成,弥散分布于基体中,改善了基体的硬度、电导率、耐电蚀性和使用寿命^[5-6]。由于贵金属 Pd 价格昂贵,一般不选用。复合材料面层贵金属厚度只有 10 μm 左右,RE 元素加入形成硬质的第二相颗粒,颗粒大小难以控制,容易导致面层顶破,生产难度大。因此添加 Ni 和 Zn 的 AgCuNi 和 AgCuZnNi 合金成为换向器材料的主流。硬度是衡量材料耐磨性能的一个非常重要指标,而对于换向器材料,加工形变提升硬度,是一个非常重要的手段,因此本项目开展了 AgCuZnNi 合金形变行为的研究。

对于合金形变行为的研究,一般研究路线为:先制备不同变形的多个试样,然后再分别进行分析检测。这一方式实验量大,研发周期长,主要原因在于传统的材料实验研究方法绝大部分是“炒菜式”的材料开发模式,材料的发现及性能的优化需要经历很多样品制备、结构和性能表征等多步过程,因此这种方法很难提高材料从设计到应用的速度^[7]。

美国在 2011 年首次提出采用材料基因工程概念进行材料研发,材料基因工程核心在于运用高通量实验在短时间内完成大量样品的制备与表征,用并行处理的方式替代顺序迭代方法,从而引起材料研究效率的质变^[8]。本文采用高通量制备的思路,一次制备出不同变形量的实验样品,然后再进行分析检测,加速 AgCuZnNi 合金的研究,为生产提供指导。

1 实验

1.1 实验样品制备

选用纯度(质量分数,下同)为 99.95% 的 Ag、Cu、Zn 和 Ni 为原料,按 Ag-6Cu-1Zn-0.5Ni 合金名义成分配料,总质量为 1 kg。Ni 和 Zn 以 Cu-10Ni 和 Cu-10Zn 中间合金的形式加入,采用氩气中频熔炼、浇注获得 $\phi 30$ mm 的铸锭,经 $700^\circ\text{C}\times 2$ h 真空均匀化退火后、轧制成厚度 4 mm 板材,再经 $650^\circ\text{C}\times 1$ h 退火,备用。对合金板材进行化学成分分析,测得 Cu、Ni、Zn 含量(质量分数,下同)分别为: 5.98%, 0.45%, 0.88%, 其实际成分与名义成分基本接近。

1.2 样品的高通量制备

截取长度为 35 mm 的板材,通过机加工,加工成一端厚度为 1.2 mm,另一端厚度为 4 mm 的楔形试样,然后轧制成厚度 0.8 mm 的片材,其高通量的制备示意图如图 1 所示。



图 1 不同变形量样品的高通量制备示意图

Fig. 1 The high throughput preparation schematic diagram of samples with different deformation

通过体积不变原理,可以推算出不同位置的变形量,具体推算过程如下:

如图 2 中长度为 x , 宽度为 w , 高度为 T_4 的板材的体积 V_1 为:

$$V_1 = T_4 \cdot w \cdot x \quad (1)$$

如图 2 中长度为 L_2 , 宽度为 w , 两头高度分布为 T_2 、 T_3 的楔形体积 V_2 为:

$$V_2 = w \cdot L_2 \cdot (T_2 + T_3) / 2 \quad (2)$$

$$\tan\theta = (T_3 - T_2) / L_2 \quad (3)$$

式(3)通过移项可得,

$$L_2 = (T_3 - T_2) / \tan\theta \quad (4)$$

形变量:

$$y = (T_3 - T_4) / T_3 \quad (5)$$

式(5)通过移项可得:

$$T_3 = T_4 / (1 - y) \quad (6)$$

通过体积不变原理,令 $V_1 = V_2$, 可得:

$$T_4 \cdot w \cdot x = (T_2 + T_3) / 2 \cdot w \cdot L_2 \quad (7)$$

将式(4)和(6)代入(7)式,并整理可得:

$$y = 1 - T_4 / (T_2^2 + 2T_4 \cdot x \cdot \tan\theta)^{1/2} \quad (8)$$

式中 T_2 、 T_3 、 T_4 、 L_2 、 θ 和 w 如图 2 中所标识。

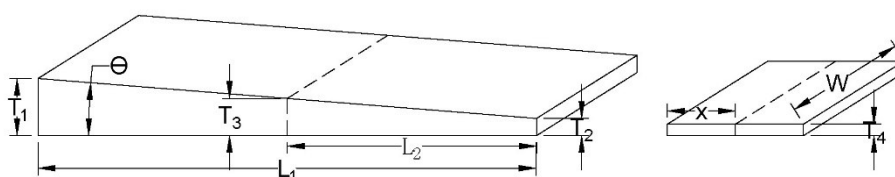


图 2 参数标识 Fig.2 Parameter identification

在本实验中, 已知 $T_2=1.2 \text{ mm}$, $T_4=0.8 \text{ mm}$, $\theta=4.57^\circ$, 代入式(8)可得,

$$y=1-0.8/(0.128 \cdot x+1.414)^{1/2} \quad (9)$$

本实验中, 最小的变形量为 33%, 最大变形量为 80%, 为了简化实验, 本次只选取变形量为 5% 的整数倍的位置。通过式(9), 可以计算出不同变形

量的对应位置, 如表 1 所列。

1.3 分析检测

维氏硬度(HV0.2)测定在 HXS-1000A 数字式智能显微硬度计上进行, 负荷为 200 g。金相腐蚀剂为 90% NH_3 +10% H_2O_2 , 金相观察在 Nikon-MA100N 上进行, 金相镶样采用 S 型镶样, 如图 3 所示。

表 1 变形量与位置的对应关系

Tab.1 Relationship between deformation and position

变形量/%	33	45	50	55	60	65	70	75	80
位置/mm	0.0	5.5	9.0	13.6	20.2	29.8	44.5	69.0	114

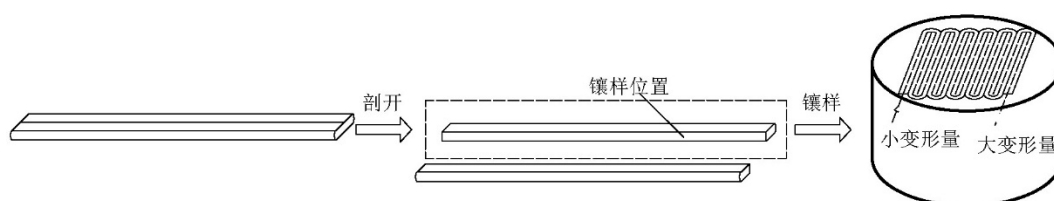


图 3 金相镶样示意图 Fig.3 The diagram of metallographic

2 结果与讨论

2.1 变形量对显微组织的影响

图 4 为 Ag-6Cu-1Zn-0.5Ni 合金不同变形量的显微金相组织。从图 4 中可以看出, 合金塑性变形后, 晶粒发生变形, 沿形变方向被压扁并拉长, 当变形量很大时(>75%), 晶粒变成细条状, 沿加工方向形成纤维组织。当变形量较小时, 各晶粒的变形先后不一, 如图 4(a)中 A 晶粒和 B 晶粒。Ag-6Cu-1Zn-0.5Ni 合金经均匀化退火后, 为面心立方晶格的 AgCuZnNi 的固溶体合金。由于合金中每个晶粒的晶格位向不同, 在轧制过程中, 每个晶粒中不同滑移面和滑移方向上受到的切向分应力不相同, 滑移面和滑移方向通常是原子排列最密集的平面和方向。面心立方金属原子排列最密集的面是 {111} 面, 原子最密集的方向是 [110] 方向。当滑移面和滑移方

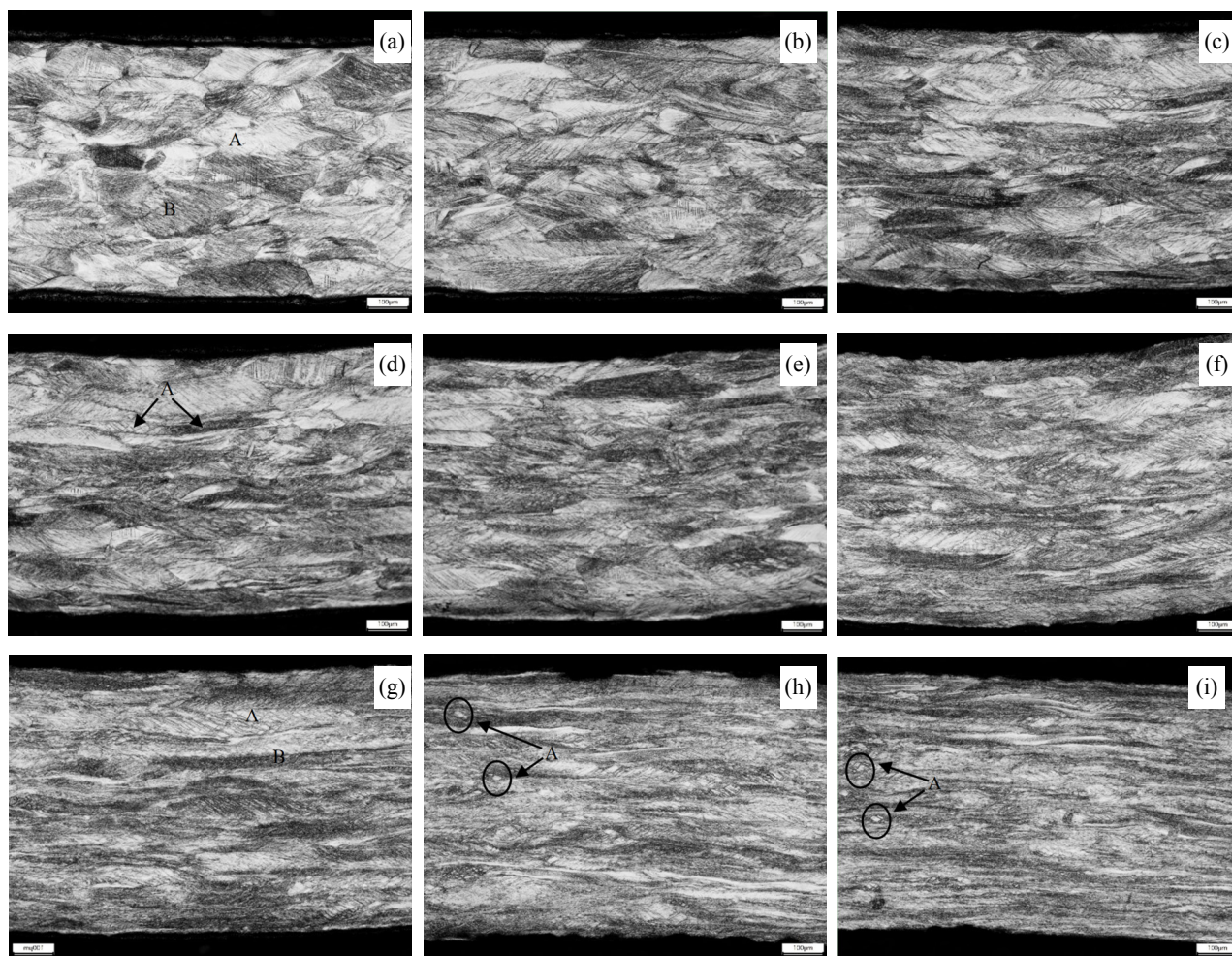
向位于或接近于与外力成 45° 方位(软位向)的晶粒将首先发生滑移变形^[9], 如图 4(a)中 B 晶粒。图 4(a)中 A 晶粒变形最小, 可以猜测, A 晶粒的滑移面和滑移方向与最大切应力方向相差较大, 处于硬位向, 较难发生滑移。因此, Ag-6Cu-1Zn-0.5Ni 合金塑性变形过程中, 不同位向的晶粒分批启动滑移。随着变形量的增大, 滑移从少量晶粒开始逐步扩大到大量晶粒, 从不均匀变形逐步过渡到较均匀的变形, 图 4(i)全部转变为均匀的纤维组织。对于同一个晶粒而言, 变形也不均匀, 如图 4(d)中 A 晶粒, 为了与周边的晶粒协调变形, 右边的变形程度明显大于左边。

晶界为滑移带的发射源, 对于变形量大的晶粒, 容易出现贯彻晶粒的滑移带, 对于变形量较小的晶粒, 滑移带从晶界处开始向晶粒中心延伸。对于早期滑移变形的晶粒的滑移带宽度明显小于后期变形

的晶粒的滑移带宽度,如图 4(g)中 A 晶粒和 B 晶粒。

当变形量大于 50%时, 出现大量的交叉滑移。这是因为, 当变形量达到一定程度, 单方向的滑移

变形越来越困难, 处于滑移有利方位的其它滑移系开始启动, 形成大量的交割方块^[10], 如图 4(d)中 A 晶粒和图 4(g)中 A 晶粒。



(a). 33%; (b). 45%; (c). 50%; (d). 55%; (e). 60%; (f). 65%; (g). 70%; (h). 75%; (i). 80%

图 4 不同变形量的显微组织

Fig.4 The microstructure with different deformation

从图 4(h)和(i)可以看出, 合金内部出现了大量的亚结构, 呈平行四边形, 这是由于 Ag-6Cu-1Zn-0.5Ni 合金经大的塑性变形后, 位错的密度增大并发生交互作用, 大量位错堆积在局部地区, 并相互缠结, 形成不均匀分布, 使晶粒分化成许多位向略不相同的小晶块, 从而在晶粒内产生亚结构^[11]。

2.2 变形量对力学性能的影响

图 5 为不同变形量时合金的维氏硬度(HV0.2)。从图 5 可以看出, 变形量<80%时, 硬度的变化分为 4 个阶段, 呈台阶形式上升。第一阶段变形量<40%, 此阶段处于不均匀变形阶段, 溶质原子(Cu、Zn、Ni)溶入基体中, 形成固溶体, 晶格发生畸变, 对滑移面上运动的位错有阻碍作用, 增加了位错运动的阻力, 从而提高了硬度, 由于晶粒分批启动滑

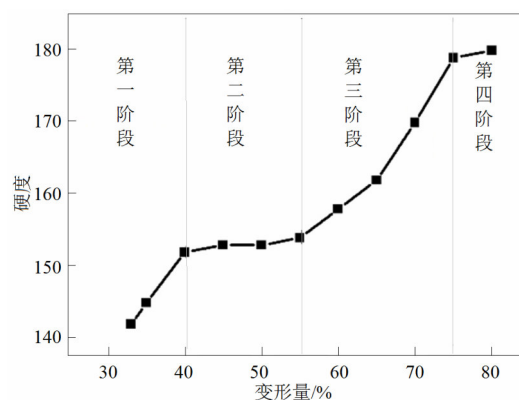


图 5 变形量与硬度的关系

Fig.5 The relationship between deformation and hardness

移, 硬度急剧上升, 具有较高的硬化率, 是固溶强化和位错强化共同作用的结果。第二个阶段是变形量为 40%~55%, 虽然变形量在增长, 但硬度基本保持 152 左右, 具有较低的应变硬化率, 这是因为此阶段为易滑移阶段, 处于各晶粒滑移分批启动阶段。第三阶段为变形量为 55%~75%, 随着变形量增加, 硬度急剧增加, 变形量与硬度呈线性关系, 具有很高的硬化效率, 是线性硬化阶段, 这是因为此阶段多个滑移系开动, 产生大量的交叉滑移, 位错之间相互缠结, 加工硬化率较高, 位错强化起主导作用。第四阶段变形量 > 75%, 随着变形量的继续增加, 硬度上升趋于平缓, 基本保持在 180 左右, 在此阶段, 产生位错的交滑移, 形成大量的亚结构, 加工硬化不明显。

3 结论

1) 通过对楔形试样进行轧制, 获得了变形量从 33%~80% 连续变化的高通量实验样品, 并实现了显微组织和性能的高通量的表征。

2) 合金塑性变形后, 晶粒发生变形, 沿变形方向被压扁并拉长, 最后全部转变为显微组织。合金内晶粒从不均匀变形逐渐转变为均匀变形, 晶界为滑移带的发射源, 随着变形量的增大了, 出现了交叉滑移和平行四边形的亚结构。

3) 塑性变形过程中, 硬度的变化分为 4 个阶段, 呈台阶形式上升, 塑性变形早期的强化机制为固溶强化和位错强化的共同作用结果。线性硬化阶段的强化机制主要为位错强化。

参考文献:

- [1] 杨贤军, 王勇, 徐永红, 等. 直流微电机电刷与换向器早期接触失效的常见原因[J]. 微特电机, 2019, 47(5): 68-71.
- [2] 陈永泰, 王松, 谢明, 等. 银基滑动电接触材料的研究进展[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 68-74.
- [3] 陈永泰, 谢明, 杨有才, 等. AgCuZnNi 合金的显微组织与性能研究[J]. 贵金属, 2015, 36(3): 49-54.
- [4] 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.
- [5] 王书晗, 李丘林, 刘伟, 等. 稀土元素对 AgCuNi 合金铸态显微组织的影响[J]. 功能材料, 2011, 42(S5): 799-802.
- [6] 乔勋, 王健, 周世平, 等. 微量 Ce 对 AgCuNi 合金电接触性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008(7): 1309-1312.
- [7] 陈松, 吴先月, 毕亚男, 等. 高通量实验技术发展现状及在贵金属研究中的应用分析[J]. 贵金属, 2018, 39(S1): 72-84.
- [8] 张学习, 郑忠, 高莹, 等. 金属基复合材料高通量制备及表征技术研究进展[J]. 金属学报, 2019, 55(1): 109-125.
- [9] 郑子樵. 材料科学基础[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- [10] 陈全明. 金属材料及强化技术[M]. 上海: 同济大学出版社, 1992.
- [11] 杨德庄. 位错与金属强化机制[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1991.