# Cu对 Ag-Ce 合金组织与结构之影响

俞建树<sup>1</sup>, 贺晓燕<sup>1</sup>, 周世平<sup>1</sup>, 卢绍平<sup>1</sup>, 安盈志<sup>1</sup>, 王佳丽<sup>2</sup>, 王 健<sup>1\*</sup> (1. 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; 2. 云南瑞升烟草技术有限公司, 昆明 650106)

摘 要:利用扫描电子显微镜和能谱仪分析Cu对Ag-Ce合金组织与结构的影响。结果表明: Ag-Cu-Ce 合金基体为银铜固溶体,晶粒较小,基体上弥散分布着许多共生析出的β-Cu和Ag<sub>4</sub>Ce颗粒,Cu的加 入改善了Ag<sub>4</sub>Ce的偏析现象。Ag-Ce和Ag-Cu-Ce合金的拉伸断口呈锥形,有明显的韧窝组织,为典 型的韧性断裂。 关键词:金属材料;银铈合金;银铜铈合金;显微组织;断口形貌

中图分类号: TG146.3<sup>+</sup>2 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2013)03-0037-04

## Effect of Cu Addition on the Microstructure of Ag-Ce Alloys

YU Jianshu<sup>1</sup>, HE Xiaoyan<sup>1</sup>, ZHOU Shiping<sup>1</sup>, LU Shaoping<sup>1</sup>, AN Yingzhi<sup>1</sup>, WANG Jiali<sup>2</sup>, WANG Jian<sup>1\*</sup>
(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals
Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. Yunnan Reascend Tobacco Technology Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The effects of Cu addition on the microstructure of Ag-Ce alloy were studied by SEM and EDS. The results showed that the main body of Ag-Cu-Ce alloys is silver-copper solid solution with smaller crystal grains, in which many symbiotically separated  $\beta$ -Cu and Ag<sub>4</sub>Ce particles were distributed diffusively. Cu addition segregation. Tensile fracture of Ag-Ce and Ag-Cu-Ce alloys was shown cone and left distinct tough pit, which is typical tough break.

Key words: metal materials; silver-cerium alloy; silver-copper-cerium alloy; microstructure; fracture morphology

Ag-Ce 合金相对于纯 Ag 具有较好的抗电弧侵 蚀和抗熔焊性能、灭弧能力强、接触电阻稳定,广 泛用于轻负荷和中等负荷电路中,作一般空气断路 器、电压控制器、电话继电器、接触器、起动器的 触点<sup>[1-3]</sup>。但 Ag-Ce 合金由于硬度和抗拉强度低、耐 磨性差,使其在实际应用中受到一定的限制。

在文献[4-5]中,作者报道了 Cu 对 Ag-Ce 合金

机械性能、再结晶温度和触头电弧侵蚀形貌特征的 影响。研究表明: Ag-Ce 合金中添加 Cu 后,使合 金的硬度提高 48,强度提高 178 MPa,再结晶温度 提高 150℃左右,同时提高了 Ag-Ce 触头的抗裂纹 扩展能力、抗转移能力和耐磨性能,减少了溅射损 耗,增加了使用寿命。本文重点分析 Cu 对 Ag-Ce 合金的铸态组织、退火态组织及拉伸断裂的影响。

收稿日期: 2012-11-06

基金项目: 云南省科研院所技术开发专项(2006KFZX-13)和 2009 年国家科技部科研院所技术开发专项资助。

第一作者: 俞建树, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属合金材料研究。E-mail: yujshu@ipm.com.cn

<sup>\*</sup>通讯作者: 王 健, 男, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属合金及其复合材料研究。E-mail: WJ@ipm.com.cn

## 1 实验部分

#### 1.1 样品制备

以99.99% Ag和99.95% Cu、Ce作原料(合金的理 论成分设计如表1所示),用高频感应炉真空熔炼、 浇铸锭坯,经过热轧或冷轧、冷拉等加工工艺,最 终得到片材或丝材样品。

表1 Ag-Ce和Ag-Cu-Ce试样理论成分含量 /(质量分数%) Tab.1 Compositions of Ag-Ce and Ag-Cu-Ce samples /wt%

合金	Ag	Cu	Ce
Ag-Ce	余量	_	0.4~0.6
Ag-Cu-Ce	余量	4~8	0.4~0.6

#### 1.2 实验方法及仪器

显微组织观察及能谱分析在荷兰菲利普 XL30 ESEM-TMP 型扫描电镜(SEM)和美国 EDAX 公司 Phoenix+OIM 一体化能谱仪(EDS)下进行。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 Cu对 Ag-Ce 合金铸态组织的影响

图1、2是Ag-Ce合金和Ag-Cu-Ce合金的铸态组 织结构。从图可以看出,添加Cu后,Ag-Ce合金的 铸态组织发生了明显变化。Ag-Ce合金基体为纯Ag, 结晶时晶体呈树枝状生长,Ag4Ce在枝与枝最后凝 固的地方(晶界)偏聚,以薄层状包裹于晶界上<sup>[6-7]</sup>, 故从图1中不能明显看出颗粒状析出相。



图 1 Ag-Ce 合金的铸态组织 Fig.1 Cast structure of Ag-Ce alloy



图 2 Ag-Cu-Ce 合金的铸态组织 Fig.2 Cast structure of Ag-Cu-Ce alloy

而Ag-Cu-Ce合金已没有明显的枝晶网状结构, 取而代之的是胞状树枝晶和不规则的胞状晶结构, 在Ag-Cu-Ce合金的晶内和晶界上,弥散分布着许多 细小的颗粒,这些颗粒是Ag<sub>4</sub>Ce和β-Cu析出相。

## 2.2 Cu对 Ag-Ce 合金组织结构的影响

图3是退火态的Ag-Cu-Ce合金扫描图片。从图 中可以清晰地看出,基体由大量退火孪晶组成,根 据二次电子像的形貌衬度原理<sup>[8]</sup>,基体上弥散分布 的高亮度颗粒为合金的析出相,这些颗粒在样品表 面凸起,大多数分布在孪晶晶界上(图3a)。同时研 究了样品的背散射电子像(图3b),根据背散射原理, 样品表面上平均原子序数较高的区域,在背散射电 子像上显示较高的亮度。由于颗粒中亮度高低不同, 根据Z<sub>Cu</sub><Z<sub>Ag</sub><Z<sub>Ce</sub>,可知颗粒中亮度较高部位含Ce 或Ag元素较多,亮度较低的部位含Cu较多,Cu与 Ce元素大多数分布在第二相颗粒中。图3c显示了能 谱成分分析结果,结果证明Ag-Cu-Ce合金中的第二 相颗粒比基体含有更多的Cu和Ce元素。由于 Ag-Cu-RE合金中没有三元化合物<sup>[9-10]</sup>,Ce的化学性 质活泼,则在合金中通常以Ag<sub>4</sub>Ce形式存在。由 Ag-Cu合金相图和图3c的成分分析结果可知, Ag-Cu-Ce合金的相结构应为 $\alpha$ -Ag(Cu)固溶体+ $\beta$ Cu(Ag) +Ag<sub>4</sub>Ce。图3d显示了Ag-Cu-Ce合金经700℃/0.5 h退 火后的组织形貌,图中的晶粒异常长大,在晶内和 晶界处出现片状析出相,颗粒聚集粗化。



**图 3 退火态 Ag-Cu-Ce 合金的扫描图片** (a. 600℃/二次电子像; b. 600℃/背散射电子像; c. 能谱成分分析; d. 700℃/背散射电子像) **Fig.3 SEM scanned picture of annealed Ag-Cu-Ce alloy** 

(a. 600°C/Secondary electron image; b. 600°C/Backscattered electron image; c. Energy spectroscopic analysis; d. 700°C/Secondary electron image)

以上分析可知, Ag-Cu-Ce合金中Ce元素主要存 在于第二相颗粒中,以Ag<sub>4</sub>Ce与β-Cu共生析出,此 共生相边界清晰,呈圆形颗粒状,大多数分布在晶 界上,在高温下不稳定。Ce元素在Ag-Ce合金中则 以Ag<sub>4</sub>Ce化合物析出相存在<sup>[7]</sup>,对阻止合金二次再结 晶有显著作用。可是,在对Ag-Ce合金作扫描电镜 及能谱分析时并未发现Ce元素(图4),这可能是因为 Ce的质量分数太小或Ag<sub>4</sub>Ce分布广而不易检测出。



图 4 退火态 Ag-Ce 合金的扫描图片 Fig.4 SEM scanned picture of annealed Ag-Ce alloy

#### 2.3 Cu对 Ag-Ce 合金拉伸断口的影响

图5和图6是Ag-Cu-Ce和Ag-Ce合金的拉伸断口 形貌。由两图可知2种合金的拉伸断口呈锥形,有明 显的韧窝组织,为典型的韧性断裂。合金在大于分 断力的外力作用下,产生塑性形变,在材料内部的 夹杂物、析出相、晶界或亚晶界处产生应力集中, 形成显微孔洞。随着应力的不断增大,显微孔洞不 断扩大,直到材料发生破断,所以在断口上留下许 多微孔状韧窝<sup>[11]</sup>。合金内部组分均匀性越高,应力 分布越均匀,形成的孔洞大小越均匀。Ag-Cu-Ce合 金的韧窝大小较均匀,这与合金中弥散分布的尺寸 较均匀的颗粒状析出相有关。而Ag-Ce合金韧窝大 小不均匀,深浅不一,说明Ag<sub>4</sub>Ce在合金中的分布 不均匀。Cu的加入改善了Ag4Ce的偏析现象,因为 脱溶析出的β-Cu呈弥散状均匀分布于基体中,而 Ag4Ce易于与之共生析出,所以使Ce在Ag-Cu-Ce合 金均匀分布。





图 5 Ag-Cu-Ce 合金的拉伸断口形貌 (a. 断口外形; b. 局部放大) Fig.5 Tensile fracture of Ag-Cu-Ce alloy

(a. Appearance of fracture; b. Large magnification)





图 6 Ag-Ce 合金的拉伸断口形貌 (a. 断口外形; b. 局部放大)

Fig.6 Tensile fracture of Ag-Ce alloy

(a. Appearance of fracture; b. Large magnification)

## 3 结论

(1) Ag-Cu-Ce合金基体为银铜固溶体, 晶粒较

小,基体上弥散分布着许多共生析出的β-Cu和 Ag<sub>4</sub>Ce颗粒,Cu的加入改善了Ag<sub>4</sub>Ce的偏析现象。

(2) Ag-Cu-Ce和Ag-Ce合金的拉伸断口呈 锥形,有明显的韧窝组织,为典型的韧性断裂。

### 参考文献:

- [1] 黄子高. 银铈合金应用实践[J]. 贵金属, 1985, 6(4): 49-51.
- [2] 杨应魁,费家祥,王永根. Ag-Ce 电触头线材的制备[J]. 电工材料, 2005(3): 15-17.
  Yang Yingkui, Fei Jiaxiang, Wang Yonggen. Preparation of AgCe alloy wire for electrical contact materials[J]. Electrical Engineering Alloy, 2005(3): 15-17.
- [3] 赵怀志, 卢邦洪, 刘雄. 銀铈电接点材料的研究[J]. 稀 土, 1981(1): 28-32.
- [4] 贺晓燕,周世平,王健,等. Cu对 AgCe 合金机械性能及再结晶温度的影响[J]. 贵金属, 2008, 29(2): 11-14.
  He Xiaoyan, ZhouShiping, Wang Jian, et al. Effect of Cu on mechanical properties and recrystallization temperature of AgCe alloy[J]. Precious Metals, 2008, 29(2): 11-14.
- [5] 贺晓燕,周世平,王健,等. Cu对 Ag-0.5Ce 触头电弧侵 蚀形貌特征的影响[J].贵金属,2009,30(1):17-21.
  He Xiaoyan, Zhou Shiping, Wang Jian, et al. Effect of Cu on surface morphology after arc erosion of Ag-0.5Ce contact[J]. Precious Metals, 2009, 30(1):17-21.
- [6] 石路,李晋霞,王佳夫,等.复合稀土银合金组织与性能的研究[J].铸造,2003,52(1):28-32.
  Shi Lu, Li Jinxia, Wang Jiafu, et al. Research on structure and property of composite RE-Ag alloy[J]. Foundry, 2003, 52(1):28-32.
- [7] 杨玉璐. 银铈合金的金相与分析[J]. 贵金属, 1985, 6(2): 11-14.
- [8] 左演声,陈文哲,梁伟. 材料现代分析方法[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2003: 173.
- [9] 张康候,陈黎莉,何纯孝. Ag-Cu-Ce 三元系相图的 500℃等温截面[J]. 中国稀土学报, 1993, 11(3): 268-270.
- [10] 何纯孝,张康候,陈黎莉. Ag-Cu-RE 合金相图中的固 溶度及成相规律[J]. 贵金属, 1994, 15(3): 26-28.
  He Chunxiao, Zhang Kanghou, Chen Lili. The solid solubility and formation rule in Ag-Cu-RE alloy phase diagram[J]. Precious Metals, 1994, 15(3): 26-28.
- [11] 赵品,谢辅洲,孙振国,等.材料科学基础教程[M].哈 尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2002:142.