

新型银稀土合金的制备工艺及性能研究

庄滇湘¹, 孙绍霞^{1*}, 杜 静², 魏明霞², 邱红莲³, 陈 力¹, 陈家林¹

(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. 沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司, 沈阳 110043; 3. 昆明贵金属研究所 云南省贵金属材料重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 采用石膏模精密浇注工艺技术, 成功制备了银稀土合金铸锭, 并确定了合理的浇注工艺技术参数, 分析了稀土元素的作用机理。结果表明, 在银中添加多元稀土元素(La、Ce、Sm、Y), 改善了银合金的物理、力学、焊接性能、抗氧化和耐腐蚀性能。研发的新型银多元稀土合金具有良好的抗氧化、耐腐蚀性能及可铸性能, 在银饰品材料领域具有明显的应用市场前景。

关键词: 银稀土合金; 制备工艺; 物理力学性能; 抗氧化; 耐腐蚀

中图分类号: TG113.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0015-04

Study on Preparation Technology and Performance of New Silver Rare Earth Alloy

ZHUANG Dianxiang¹, SUN Shaoxia^{1*}, DU Jing², WEI Mingxia², QIU Honglian³, CHEN Li¹, CHEN Jialin¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. Shenyang Liming Aero-engine (Group) Co. Ltd., Shenyang 110043, China; 3. Yunnan Key Lab of Precious Metallic Materials, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: By adopting plaster mold casting technology, the silver alloy ingot were successfully casted, and the reasonable casting technology parameters were determined, and the function mechanism of rare earth elements was analyzed. The results showed that, by adding multiple rare earth elements (La, Ce, Sm, Y) in the silver, effectively improved the physical, mechanical, welding performance, oxidation resistance and corrosion resistance properties of alloy. The silver alloy has good oxidation resistance and corrosion resistance properties and discoloration resistance. The casting performance of silver multiple rare earth alloy is good, can satisfy the requirement of jewelry casting.

Key words: silver rare earth alloy; preparation technology; physical and mechanical performance; oxidation resistance; corrosion resistance

银是人类最早发现的几种金属之一, 银对可见光谱有高的反射率, 这不仅使它呈白色光泽, 而且具有特殊美学价值的色泽。银具有优异的化学稳定性和贵重性, 容易加工成各种形态的材料和器具, 这些特性使得银自古以来就成为制作饰品的材料。银作为饰品材料有着悠久的历史, 它是人类文明的见证与标志之一, 银饰品大体可以分为银器具饰品、人体首饰和餐具 3 大类^[1-5], 在首饰、装饰、建筑及

人们的日常生活中得到广泛使用。

但是, 银在固态或液态均能有选择地吸附和溶解氧气, 并有透氧作用。在常温常压下银在空气中不被氧化, 当有臭氧存在时生成氧化银, 200℃以上时分解, 温度越高, 分解速度越快, 到 400℃时分解明显, 所以在高温时实际上不存在氧化银。氧在固态银中的溶解度与压力平方成正比。400℃以下氧以氧化银形式存在, 更高温度时以原子状态存在

收稿日期: 2016-08-30

基金项目: 国家自然科学基金(u1302272)、云南省应用基础研究重大项目(201401LE00002)。

第一作者: 庄滇湘, 男, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属粉末冶金材料。E-mail: zdx@ipm.com.cn

*通讯作者: 孙绍霞, 女, 工程师, 研究方向: 贵金属新材料。E-mail: sunshaoxia@ipm.com.cn

[6-8]。银在潮湿的空气中与硫蒸汽或硫化物气体(如 H_2S 、 SO_2)等发生反应,生成黑色的硫化银,极大地降低了银的光泽性能。银不与有机物气体及惰性气体反应,银是贵金属中耐蚀性最差的金属。在潮湿空气中,它容易被硫和硫化物腐蚀,生成硫化银[9-11]。银加热时溶于盐酸、硫酸、硝酸、王水等。因此,开展抗氧化、抗变色、耐腐蚀新型银合金的研究,以寻找抗变色性能良好,成本低廉,浇注性能好,无毒无公害的银合金,具有重要的现实意义[12-14]。

我国稀土元素的储量。稀土被人们称为新材料的宝库,是国内外科学家,尤其是材料专家最关注的一组元素,被美国、日本等国家有关部门列为发展高技术产业的关键元素。稀土的应用一般可分为传统应用和高技术应用,所谓传统应用是指应用于冶金、机械、玻璃、陶瓷、化工和装饰等行业,其消费量占总消费量的 90%。高技术应用主要指荧光、永磁材料、特种玻璃、精密陶瓷、超导材料等。该市场消费量仅占 10%。

稀土类元素为化学元素周期表中从 57 至 71 的 15 个镧系元素,往往把稀土分为轻、重稀土。两组的分法以钆为界,钆以前的镧、铈、镨、钕、钷、铽、钆 7 个元素为轻稀土元素,亦称铈组元素。钆、铽、镱、铈、钕、钷、铽、钆等 9 个元素称为重稀土。稀土元素化学性质很相似,通常价态下一般呈+3 价,它们的电负性很低,极易形成正离子,很容易与氧形成较为稳定的化合物。稀土元素性质较活泼,其活性仅次于碱金属元素,稀土在空气中就会被氧化得到稀土氧化物,除 Ce、Pr、Tb 外可用 RE_2O_3 通式表示,在 2000℃ 以下,稀土氧化物有 3 种不同的结构,氧化物的结构主要决定于金属离子的大小和生成的温度。

稀土在饰品材料中的应用也有长期研究的历史,通过贵金属-稀土合金的结构、性能研究的结果表明,稀土能抑制合金的回复过程和提高再结晶温度,提高材料的稳定性,显著强化合金,微量稀土元素也能明显影响贵金属的高温强度性质;另外稀土元素在合金熔炼过程中起到净化杂质的作用,有利于提高银合金的抗氧化能力;同时,添加稀土元素容易形成薄而致密的氧化膜,能够显著提高合金的抗氧化、耐腐蚀性能,并且无公害,有益于环保。

本论文通过添加多元系稀土元素(La、Ce、Sm、Y),在制备抗氧化、抗变色、耐氧化银合金方面取

得良好的效果。

1 实验部分

1.1 银合金的制备

选用纯度(质量分数)大于 99.95%的混合稀土(La、Ce、Sm、Y)和银为原料,在 100 kW 真空中频熔炼炉中进行熔炼,混合稀土的添加量(质量分数,下同)为 3%~5%。在真空条件下(真空度 $<1 \times 10^{-2}$ Pa),采用石墨坩埚熔炼,采用石膏型为浇铸模。当金属银放入石墨坩埚以后,缓慢升温,待金属银熔化以后再加入混合稀土元素,银稀土合金在电磁力的作用下得到充分搅拌和均匀化。最佳浇注温度为 1150~1280℃。当浇注温度在 1300℃ 以上时,浇注的银合金会与石膏模造型材料发生反应,使铸件表面产生很多气孔,铸件会出现冷隔。因此,采用 2 个浇口同时浇铸,以缩短操作时间;当保温 10 min 左右即可进行真空浇铸,并获得表面光滑、致密、无冷隔、外形逼真的饰品。

1.2 合金性能表征

采用 MM-4XC 金相显微镜、S-3400 型扫描电镜对合金的显微组织进行观察和分析;采用 TA-200 型差热分析仪测量合金的熔点;采用排水法测量合金的密度;采用 MTS-1 型电子拉力试验机测量合金的力学性能和焊接强度;采用 HBRV- I 型布罗维硬度仪检测合金的硬度;采用盐雾箱进行材料的抗硫化性、抗烟尘、耐汽车尾气污染和耐盐雾腐蚀等实验。

2 结果与讨论

2.1 银稀土合金的物理、力学性能分析

将银稀土合金铸态棒材分别进行物理、力学性能及焊接性能实验,并与纯银铸态棒材进行比较,具体结果如表 1 所示。表 1 的比较结果说明,银稀土多元合金的熔点与纯银相比有所增加;抗拉强度、屈服强度、硬度和焊接强度等均有一定的提高,而延伸率降低。

2.2 银稀土合金的耐腐蚀性能

银稀土铸态合金棒材在盐雾箱内进行抗氧化、耐腐蚀等性能实验,并与纯银铸态棒材进行比较,具体结果如表 2 所示。

表 1 银稀土合金和纯银铸态材料的物理、力学性能比较

Tab.1 Comparison of physical and mechanical performance of silver as-cast material and silver rare earth alloy

材料	密度/(g/cm ³)	熔点/℃	抗拉强度/MPa	硬度 HBS	延伸率/%	屈服强度/MPa	焊接强度/MPa
银稀土合金	10.4	965	130	32	20	35	130
纯银	10.5	960	110	15	30	25	110

表 2 银稀土合金和纯银铸态材料抗氧化、耐腐蚀性能比较

Tab.2 Comparison of oxidation resistance, corrosion resistance performance of silver as-cast material and silver rare earth alloy

材料	硫化环境(6 个月)	烟尘环境(6 个月)	汽车尾气环境(6 个月)	盐雾环境(6 个月)	空气环境(12 个月)
银稀土合金	未变色	未变色	未变色	未变色	未变色
纯银	发黑	发黑	发黑	发黑	发黑

表 2 结果说明，新型银稀土合金与纯银相比，具有良好的化学稳定性，如抗硫化性、抗烟尘和汽车尾气污染，耐盐雾腐蚀等，表现出良好的抗变色能力，是一类在首饰、装饰品等领域具有应用前景的新型银稀土合金材料。

2.3 理论分析

银稀土合金的金相显微组织如图 1 所示，由于混合稀土(La、Ce、Sm、Y)元素在银基体中弥散分布，降低了银基体金属的层错能，增大了位错密度，强化了合金基体组织。实际上具有一定固溶度的稀土金属加入面心立方银基体金属中，使基体金属的层错能降低。

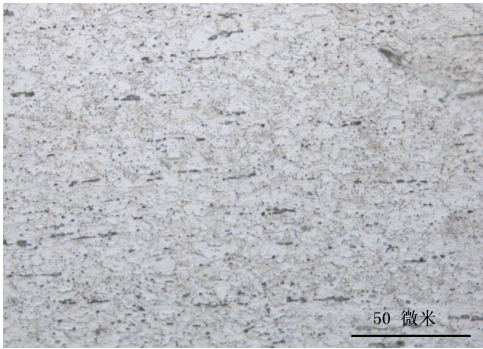


图 1 银稀土合金的金相组织

Fig.1 OM microstructure of silver rare earth alloy

由于 La、Ce、Sm、Y 稀土元素均为+3 价，银为+1 价，稀土元素加入银中可降低基体金属的堆垛层错能，这就导致位错组态发生变化，并使其处于更加稳定的低能状态，从而提高了位错密度，强化了合金基体组织。稀土元素的活性大，多与基体金属或杂质元素形成稳定分散的第二相等金属间化合物或稀土氧化物，这些第二相的抗氧化和耐腐蚀性能好，强烈地钉扎层错和晶界的运动，有效地强化

了合金、提高了性能。当稀土元素含量达到 3%左右时，铸造时形成完整的晶粒边界，细化了晶粒组织。另外，合金的晶界强度是纯银晶界强度的 3 倍。这正是由于晶界上稀土化合物和氧化物稳定性作用的效果，可见稀土元素具有细化晶粒、强化了晶界，提高合金抗氧化、耐腐蚀性能的功能。

银稀土合金 600℃的退火组织如图 2 所示。

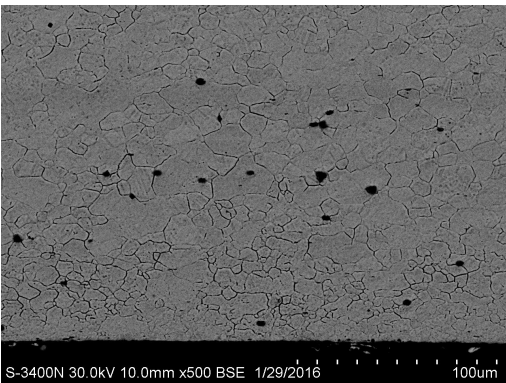


图 2 退火态银稀土合金的扫描电镜照片

Fig.2 SEM image of silver rare earth alloy by annealing

由图 2 可知，添加混合稀土元素后，稀土细化晶粒的效果明显。添加的稀土元素 La、Ce、Sm、Y 的原子半径比银的原子半径大 25%以上，少量的稀土存在增加了层错的数量，比较大的稀土原子钉轧了层错缺陷，有效地阻碍了再结晶晶粒的长大，因而使铸态的银稀土合金的组织晶粒明显细化。当稀土含量超过其在银中固溶度时，铸态组织就会有稀土化合物析出，在后续的变形、再结晶退火过程中，稀土化合物受到强烈地破碎、分散，如合金的铸态组织原为分散的球状化合物变成更为分散、细小的颗粒；合金铸态组织原为网状稀土化合物分布，经过强烈地破碎、变形后，成为分散的团絮状化合物。

这种被破碎又重新再聚集的银稀土化合物,以更分散的第二相形式钉扎层错和晶界,有利于提高合金的抗氧化、耐腐蚀和力学性能。

由于少量稀土元素固溶于基体中,或者析出第二相稀土化合物,这都有利于钉扎层错和晶界的热运动,显著提高了银合金的再结晶温度,增强了冷变形银稀土合金制品的热稳定性,对于银稀土合金材料可以提高其稳定性;对于银稀土合金饰品材料,可以改善其抗自然时效软化和变色特性,使之能较长期地保持银合金材料的物理、力学和化学性能。因此,有选择性地添加混合稀土元素可以有效地抑制纯银制品材料有电子迁移现象的弱点,有效地显示出银稀土合金材料的优异综合性能。

稀土元素在银合金中通过其性质、分布和第二相结构发挥各自的影响,改善了银基体金属的性能,二种性质和结构差异较大的添加元素(如银与轻稀土元素)往往对基体金属的影响会有较好的互补性,表现出具有良好的耐热性、抗氧化性和耐腐蚀性能。

3 结论

1) 研发了一种新型银多元稀土合金材料,该材料具有良好的化学稳定性,如抗硫化性、抗烟尘和汽车尾气污染,耐盐雾腐蚀,以及抗变色性能等,在首饰、装饰品等方面具有应用前景。

2) 银稀土合金新材料具有良好的浇注性能,流动性好、成形性好、填充性好等。合理的熔炼和铸造工艺技术参数,是获得银稀土合金制品的关键控制因素。

参考文献:

- [1] 李永涛,熊帷皓,杨青青. 首饰用抗变色银合金研究进展[J]. 材料导报, 20106, 20(5): 67-69.
LI Y T, XIONG W H, YANG Q Q. The studying status of the tarnish-resistant silver alloys for jewelry[J]. Materials review, 2006, 20(5): 67-69.
- [2] PALOMAR T, OUJJA M, LIORENTE I, et al. Evaluation of laser cleaning for the restoration of tarnished silver artifacts[J]. Applied surface science, 2016, 387: 118-127.
- [3] PALOMAR T, BARAT B R, GARCIA E, et al. A comparative study of cleaning methods for tarnished silver[J]. Journal of cultural heritage, 2016, 17: 20-26.
- [4] GORKUNOV M V, ARTEMOV V V, YUDIN S G, et al. Tarnishing of silver subwavelength slit gratings and its effect on extraordinary optical transmission[J]. Photonics and nanostructures-fundamentals and applications, 2014, 12(2): 122-129.
- [5] AMOR Y B, SUTTER E, TAKENOUTI H, et al. Electrochemical study of the tarnish layer of silver deposited on glass[J]. Electrochimica acta, 2014, 131: 89-95.
- [6] PAUSSA L, GUZMAN L, MARIN E, et al. Protection of silver surfaces against tarnishing by means of alumina/titania-nanolayers[J]. Surface and coatings technology, 2011, 206(5): 976-980.
- [7] LIANG C H, YANG C J, HUANG N B, et al. Tarnish protection of silver by octadecanethiol self-assembled monolayers prepared in aqueous micellar solution[J]. Surface and coatings technology, 2009, 203(8): 1034-1044.
- [8] NISARANAPORN E, WONGSRIRUKSA S, PONGSUKITWAT S, et al. Study on the microstructure, mechanical properties, tarnish and corrosion resistance of sterling silver alloyed with manganese[J]. Materials science and engineering A, 2007, 445-446: 663-668.
- [9] FREY T, KOGEL M. Tarnish protection of silver jewels by plasmapolymer coatings[J]. Surface and coatings technology, 2003, (174/175): 902-904.
- [10] HALLETT K, THICKETT D, MCPHAIL D S, et al. Application of SIMS to silver tarnish at the British Museum[J]. Applied surface science, 2003, (203/204): 789-792.
- [11] BERNARD M C, DAUVERGNE E, EVESQUE M, et al. Reduction of silver tarnishing and protection against subsequent corrosion[J]. Corrosion science, 2005, 47(3): 663-679.
- [12] EVESQUE M, KEDDAM M, TAKENOUTI H. The formation of self-assembling membrane of hexadecane-thiol on silver to prevent the tarnishing[J]. Electrochimica acta, 2004, 49(17/18): 2937-2943.
- [13] DOWSETT M G, ADRIAENS A, SOARES M, et al. The use of ultra-low-energy dynamic SIMS in the study of the tarnishing of silver[J]. Nuclear instruments and methods in physics research section B: beam interactions with materials and atoms, 2015, 239(1/2): 51-64.
- [14] OZAKI K, NISHIYAMA F, TAKAHIRO K. Plasma-induced brightening and coarsening of tarnished Ag nanoparticles[J]. Applied surface science, 2015, 357: 1816-1822.