含铟的铜基补口合金对 925 银性能的影响

于 奇，马 佳，钟素娟，龙伟民，潘世师，董宏伟
(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)

摘 要：添加质量分数为 0%、2%和 4%的铟制备铜基补口合金，随后采用失蜡铸造工艺制备 925 银饰品合金。通过测试 925 银合金铸态物理性能、对比研究微观组织。结果表明，采用添加铟元素的铜基补口合金制备的 925 银合金熔点降低，液固相线温差缩小，流动性提高；微量铟对 925 银合金起到变质作用，细化组织晶粒，促进生成初生枝晶，拉伸强度及显微硬度均略有提高；微观组织中枝晶被高铟相圈包裹，当补口合金中铟含量为 4%时，枝晶底部产生颈缩，形成游离孪晶组织。

关键词：金属材料；铜基补口合金；铟；925 银；变质作用
中图分类号：TG293，TG146.3^{+}1 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2018)03-0067-05

Effect of Copper-base Master Alloy Contain Indium on the Properties of 925 Silver

YU Qi, MA Jia, ZHONG Sujuan, LONG Weimin, PAN Shishi, DONG Hongwei
(State Key Laboratory of Adbanced Brazing Filler Metals and Technology,
Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering Co. Ltd., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The copper-based master alloy for precision casting was prepared by adding indium in mass fraction of 2% and 4%. 925 silver jewelry alloy was manufactured by using the lost wax casting process, and then was tested for its physical property and microstructure. The results show that the addition of indium will lower the melting point of 925 silver alloy and narrow the temperature difference between liquid and solid phase lines and increase the fluidity. Traces of indium play a role in metamorphism of 925 silver alloy, and will refine the grain structure, promot the formation of primary dendrites. The tensile strength and micro-hardness are improved slightly by using the copper-based master alloy added with indium element and the dendrite is wrapped by high indium-phase circle. If the indium content in master alloy is increased to 4%, the dendrite bottom will contract, producing a free twinning structure.

Key words: metal materials; copper-base master alloy; indium; 925 silver alloy; metamorphism

白银具有优良的导热和导电性，被最早应用于装饰、货币和餐具，目前银及银合金制品在首饰饰品、电气电子、电镀、医疗、工具中有着越来越广泛的应用[1]，我国珠宝首饰行业每年需要消耗近千吨白银[2]。纯银在珠宝首饰行业设计及制造加工过程中受到强度低，抗变色性能差的应用限制，通过在纯银中加入铜、硅、铬、钼和铂等合金元素实现固溶强化、沉淀强化、弥散强化、细晶强化和有序强化，可以提高银合金的硬度、强度等综合性能[3-4]。

提高合金化学稳定性一般通过将热力学稳定性高的合金元素加入到本来不耐腐蚀的金属或合金中进行合金化，使之成为固溶体，进而提高其耐蚀性。在纯银中加入贵金属铂、钯、金，形成的固溶体服从塔曼定律，这种方法早期在国外报道中[5-6]比较常见，但由于成本高，应用越来越少。稀土合金是改善银合金综合性能的有效手段，但是稀土合金一般

收稿日期：2018-02-28
基金项目：国家重点研发计划项目(2017YFB0305701)。
第一作者：于 奇，男，硕士研究生，工程师，研究方向：贵金属合金及金属粉末材料。E-mail：yuqi686@163.com

与纯银固溶度低，易生成大量金属间脆性化合物，恶化性能[7]。将以铜为基体加入锌、锡、硅、铟等非贵金属制备铜基补口合金，成本低廉、性能可靠，并被广泛用于 925 银饰品行业中，用于改善银合金铸造性能并取得了比较成功的发展。国外厂家如德国贺利氏、意大利潘多拉、美国沃美达等贵金属企业对饰品用铜基补口合金有着深入的研究，针对 925 银饰品市场，开发了成熟的铜基补口合金产品并掌握了自主知识产权。我国 925 银饰品起步较晚，行业受限于来料加工，尤其对于铜基补口合金研发投入较少，利润大部分被国外厂家获取。郑州机械研究所近年来对 925 银性能进行了较多研究。

铜是 925 银饰品中最重要的添加元素，添加一定量铜起到固溶强化作用，可显著提高银合金强度和硬度[8]。添加锌对 925 银合金有明显的增亮和增白效果，提高银合金铸造性能，降低铸造气孔率[9]。微量锡可提高 925 银时效效果，提高抗汗液腐蚀能力[10]。铟元素熔点低仅为 156.6℃，可显著降低合金熔点，添加铟元素可提高银合金润湿性，细化晶粒并改善银合金铸造性能。中国拥有世界上最大的铟储量，也是全球最大的铟生产国和出口国，产量占世界铟总产量的 30%以上[11]。本文研究铟元素对 925 银铸造性能的影响，以期为铜基补口合金的生产制备提供参考。

1 实验

1.1 合金样品制备

首饰铸造用铜基补口合金原材料使用 1 号电解铜板(ω(Cu)≥99.95%)，0 号电解锌板(ω(Zn)≥99.995%)，1 号金属锡锭(ω(Sn)≥99.95%)，高纯铟带(ω(In)≥99.999%)，高纯镧铈复合稀土合金。采用保护气氛洁净冶炼成形，在造粒机中制备粒径 2~5 mm 的均匀球形合金颗粒，所制备的 3 种牌号的铜基补口合金成分见表 1。

I 号首饰用银珠采用国家标准方法[12]以纯银(ω(Ag)≥99.99%)制备。将表 1 中的 3 种铜基补口合金和 I 号首饰用银珠，按 7.5%~92.5%的比例配料，通过失蜡铸造工艺制备 Ag-ZJ310、Ag-ZJ310a 和 Ag-ZJ310b 共 3 种 925 银饰品合金。

失蜡铸造工艺采用市场常用首饰蜡件制作蜡树。将蜡树植于石膏模中，石膏模具在电焗炉中 750℃脱蜡，随后降温至 610℃并进行保温。配料合金在熔金机中熔化，保持熔体浇注温度 980℃，将石膏模放置在真空吸索机中完成浇注。待石膏模自然冷却 30 min 后炸水，取出银合金试样用高压水枪去除试样表面残留石膏粉，在氢氟酸中浸泡 180 s[13]，获得的失蜡铸造银饰品试样用于后续试验和测试。

表 1 铜基本补口合金成分

Tab.1 Components of the copper-based master alloys /%

牌号	ω(Cu)	ω(Zn)	ω(Sn)	ω(In)	ω(RE)
ZJ-310	余量	30	1	0	2
ZJ-310a	余量	30	1	2	2
ZJ-310b	余量	30	1	4	2

1.2 银合金试样测试

取银合金试样 5 mg 在综合差热分析仪(耐驰 STA-449F3)上分析测量银合金液固相线。将 100 g 银合金熔化，960±5℃保温 60 s，在螺旋状石墨模具中浇铸成蚊香盘状，冷却拉直后用钢板尺测量流铺长度。

通过浇铸并加工获得拉伸标准试样，用万能力学试验机(E45.105 MTS)测试银合金拉伸强度。用数字式显微硬度计(华银 MH-5)测试不同银合金铸态显微硬度，其中压力设置 0.2 kN，保压时间 30 s。

通过失蜡铸造制备 925 银饰品合金采用双氧水:浓氨水=2:1 (V/V)配置新鲜腐蚀液，浸泡 30 s 后用蒸馏水冲洗，烘干。用高倍显微镜(蔡司 Axio Scope A1)观察银合金金相组织；用台式扫描电镜(飞纳 Phenmo XL)观察微观组织并利用设备自带的能谱分析软件检测组织成分。

2 结果与讨论

2.1 铸态物理性能

使用表 1 成分的铜基补口合金制备的 3 种 925 银合金，根据 925 银饰品行业要求进行铸态的熔点、流动性、强度和硬度的物理性能测试，结果见表 2。

表 2 三种 925 银物理性能

Tab.2 Physical properties of three kinds of 925 silver

牌号	液固相线/℃	流动性/mm	抗弯强度/MPa	显微硬度($HV_{0.2}$)
Ag-ZJ310	895~938	85	190	80
Ag-ZJ310a	888~930	87	194	82
Ag-ZJ310b	881~920	94	205	83

铟是低熔点元素，铸态中微量的铟元素可降低合金熔点，其中液固相线同时降低，且固液相温差缩小。添加铟元素可改变银合金流动性，尤其使用添加 4%的铜基补口合金制备 925 银合金流动性提高约 10%。在浇铸过程中，石墨模具可视为导热性差的绝热模，925 银熔体浇铸模具过程中流动并发生凝固，在凝固过程中温度为合金熔体凝固温度，由于成分差异液固相线温差 ΔT 分别为 43、42、39，理想状态下冷却凝固厚度 M 遵循平方根定律可由下式[14]表示：

$$M=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{T_m-T_0}{\rho_s L}\right)\left(\sqrt{\lambda_m C_m \rho_m}\right)\sqrt{t}=K\Delta T\sqrt{t} \quad (1)$$

式(1)中，λ_m 为模壁导热系数，C_m 模壁为热容，ρ_m 模壁为密度，ρ_s 为合金密度，L 为结晶潜热，K 为常数。3 种 925 银合金以上参数相同可视为常数 K，凝固时间 $\sqrt{t}$ 相差较小，流动性主要影响因素是 ΔT。而熔体在凝固过程中并非始终遵循平方根定律，在凝固后期凝固速度明显加快，因此 Chvorinov 提出用铸锭或铸件的体积 V 与其表面积 A 代替凝固厚度 M，可表示为：

$$M=V/A \quad (2)$$

添加铟元素制备的铜基补口合金可降低合金 925 银液固相线温度，质量相同的银合金熔体体积 V 相同，熔体表面积 A 提高，925 银合金熔体流动性与固液相温差呈正比关系，理论上应符合公式：

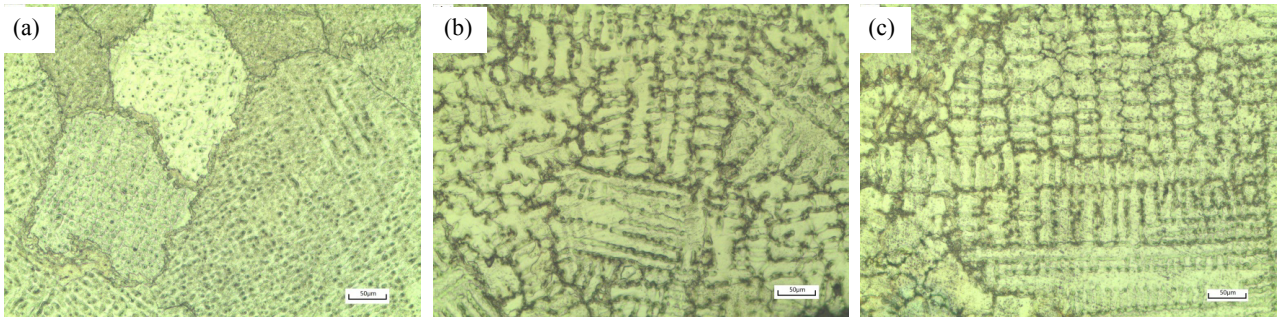
$$A_y/A_x=\Delta T_x/\Delta T_y \quad (3)$$

以表 2 中流动性数据代表铸件表面积 A，不同成分温差 ΔT，分别进行计算与正比公式相符合。

925 银饰品在铸造过程中对流动性及润湿性有严苛要求。流动性越好，合金填缝能力越强，在铸造过程中越不容易出现未充满等铸造缺陷，减少饰品铸件次品率。添加微量 2%和 4%铟元素的铜基补口合金制备的 925 银合金熔体液固相线温差缩小，提高银合金流动性，直接提高铸造银饰品成品率。同时，添加微量铟元素后，合金显微硬度和拉伸强度提高，有利于饰品蜡镶工艺对硬度和强度的要求。对比综合物理性能，添加微量铟元素可提高 925 银合金综合性能。

2.2　微观组织分析

在高倍显微镜下对比观察 3 种 925 银合金的金相组织，如图 1 所示。



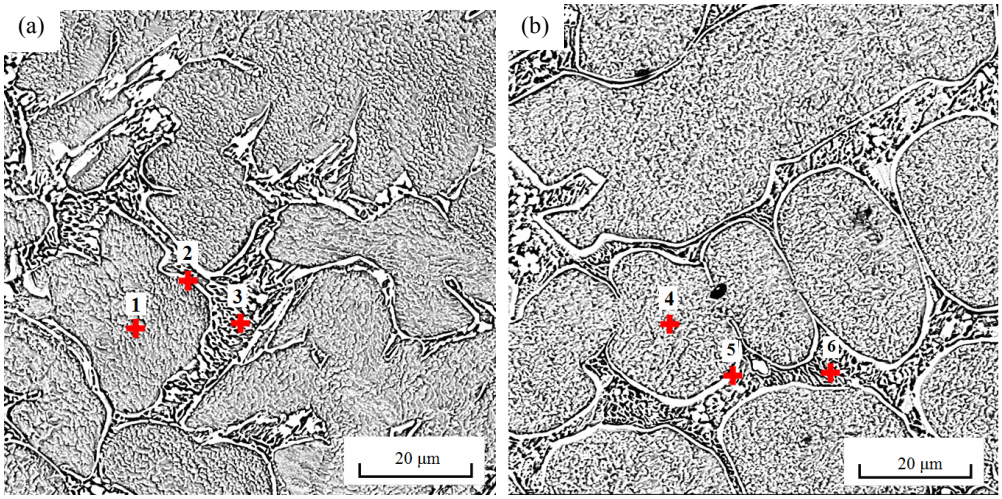
(a). Ag-ZJ310; (b). Ag-ZJ310a; (c). Ag-ZJ310b

图 1　制备的 3 种 925 银的金相照片　　Fig.1 Metallographic of three kinds of 925 silver

图 1(a)为 Ag-ZJ310 银合金金相照片，组织内晶粒粗大，晶界观察到明显的晶界析出，溶质原子在冷却凝固过程中在晶界偏析产生晶界吸附。合金晶界物质的物理化学状态与晶粒存在较大差异，且晶界能量高，刃型位错和空位聚集，新相极易在晶界产生，晶界析出影响合金强度和加工性能[15]。由于晶界析出物与晶粒内部电化学性能差异较大，合金极易出现晶间腐蚀，腐蚀会沿着合金的晶粒边界或它的临近区域进行，使晶粒之间丧失结合力[16]。Ag-ZJ310 银合金粗大晶粒及明显的晶界偏析影响了银合金机械性能与抗腐蚀能力。图 1(b)和 1(c)为添加铟元素的铜基补口合金制备的 925 银合金，其中在银合金中铟元素质量百分比仅为 0.15%、0.3%，添加微量铟元素可显著细化 925 银合金晶粒，提高物理机械性能，在银合金中起到变质剂作用。从图 1(b)可观察到，制备 Ag-ZJ310a 银合金的铜基补口中含 2%铟元素，可阻碍初生枝晶的长大。在银合金凝固过程中，随着温度的降低，过冷度达到一定温度，在凝固区首先出现初生枝晶析出；同时由于铟元素的作用，初生枝晶长大受到限制，凝固区不断形成枝晶，大量枝晶的形成影响熔体内枝晶流动和长大，最终形成大量初生枝晶组织。从图 1(c)可

观察到，制备 Ag-ZJ310b 银合金的铜基补口中含 4%的铟元素，枝晶组织进一步细化，且枝晶臂大量游离断裂，形成大量孪晶晶粒组织。由于溶质原子铟元素的添加，初生枝晶在凝固过程中，枝晶臂断裂，并在原来初生枝晶处的晶格面形成孪晶。

采用电子显微镜及能谱对银合金微观组织进行分析，进一步讨论微观组织变化机理。利用电子显微镜对 Ag-ZJ310 银合金进行组织成分分析，发现晶界析出含有较多锡和复合稀土元素。在冷却凝固过程中，随着过冷度降低高熔点相发生凝固，低熔点溶质锡、复合稀土元素逐渐向外排出，即向晶界富集析出。对比添加铟元素的铜基补口合金 ZJ-310a 和 ZJ-310b 制备的 Ag-ZJ310a、Ag-ZJ310b 925 银合金电子微观组织(图 2(a)和图 2(b))可以看出，枝晶析出周围出现亮色相圈，将初生枝晶及游离枝晶外部进行包裹。对图 2 中枝晶内部成分、亮色包裹相圈及枝晶外部相进行点成分分析，结果如表 3 所列。结合图 2、表 3 可见，相圈中铟、锡含量明显升高，在晶界处铟、锡含量有所降低，但仍高于晶粒内部。



(a). Ag-ZJ310a; (b). Ag-ZJ310b

图 2 制备 925 银背散射电子显微照片 Fig.2 Backscattered electron micrograph of 925 silver

表 3 图 2 中各点能谱分析成分结果

Tab.3 Component results of energy spectrum analysis at each point in Fig.2 /%

牌号	ω(Ag)	ω(Cu)	ω(Zn)	ω(Sn)	ω(In)	ω(RE)
1	92.94	3.96	1.97	0.55	0.18	0.40
2	92.47	3.85	1.77	0.89	0.45	0.57
3	92.89	3.80	1.75	0.74	0.37	0.45
4	92.96	4.22	2.05	0.51	0.21	0.35
5	92.41	3.57	1.62	0.85	0.94	0.61
6	92.57	3.86	1.63	0.75	0.66	0.53

添加铜基补口合金的银合金熔体凝固过程中，首先出现枝晶析出，添加微量铟元素在初生枝晶表面富集析出，形成低熔点相圈并包裹初生枝晶，防止枝晶粗化熔合成较大晶粒组织。随着银合金中铟元素含量由 0.15%增加至 0.3%，枝晶出现游离的现象，并在原晶格面形成孪晶组织，这种现象表明最初的枝晶晶臂是不稳定的。当枝晶顶部有足够的组分过冷使晶臂生成，但在顶部后边组成过冷很小，且随着包裹相圈中铟元素增加，表面张力降低，晶臂重熔驱动力降低，枝晶粗化趋势减弱，初生枝晶组织细化。枝晶臂底部是颈缩区[17]，随着铟元素含量增加，枝晶在底部产生颈缩，并在枝晶底部共格面形成孪晶组织。

3 结论

1) 含铟元素的铜基补口合金制备的 925 银合金熔点降低，流动性提高，其中 925 银合金熔体流动性与固液相温差呈正比关系，当铜基补口合金中铟含量为 4%时，银合金流动性提高 10%。

2) 微量铟元素对 925 银合金起到变质作用，细化组织晶粒，促进生成初生枝晶。

3) 含微量铟元素的 925 银微观组织中枝晶被高铟相圈包裹，当铜基补口合金中铟含量升高至 4%时，枝晶底部产生颈缩，形成游离孪晶组织。

参考文献：

[1] 蒋鹤麟, 祁更新, 夏文华, 等. 银合金及银复合材料的技术发展[J]. 贵金属, 2000, 21(3): 56-63.
JIANG H L, QI G X, XIA W H, et al. Development and prospect of silver alloy sand their composites[J]. Precious metals, 2000, 21(3): 56-63.

[2] 夏才俊. 白银行业现状及发展趋势[J]. 中国金属通报, 2010(21): 32-33.
XIA J C. Current situation and development trend of silver industry[J]. China metal bulletin, 2010(21): 32-33.

[3] 李永涛, 熊惟皓, 杨青青. 首饰用抗变色银合金研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(5): 67-69.
LI Y T, XIONG W H, YANG Q Q. The studying status of the tarnish-resistant silver alloys of jewelry[J]. Materials review, 2006, 20(5): 67-69.

[4] 马孟骅. 抗变色银合金及其制备方法[J]. 中国钼业, 2003, 27(1): 65-65.
MA M H. A non-rusting silver-alloy and its preparation[J]. China molybdenum industry, 2003, 27(1): 65-65.

[5] JENO B W, KIM S M, KIM H I, et al. Hardening effect of pre- and post-firing heat treatment for a firing-simulated Au-Pd-In metal-ceramic alloy[J]. Gold bulletin, 2014, 47(4): 255-261.

[6] OTA M, HISATSUNE K, YAMANE M. Study on the age-hardenable silver alloy on the ageing process of dental Ag-Pd-Cu-Au alloy[J]. Journal of the Japan Society for Dental Apparatus & Materials, 1975, 16(35): 144-149.

[7] 薄海瑞, 袁军平, 马春宇. Ce 对 925 银组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2013(6): 586-590.
BO H R, YUAN J P, MA C Y. Efects of Ce on the microstructure and properties of 925Ag alloy[J]. Special-cast and non-ferrous alloys, 2013(6): 586-590.

[8] SAKAI Y, INOUE K, ASANO T, et al. Development of a high strength, high conductivity copper-silver alloy for pulsed magnets[J]. IEEE transactions on magnetics, 1992, 28(1): 888-891.

[9] 汤有正, 向雄志, 白晓军, 等. 锌 925 银抗变色性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(5): 929-931.
TANG Y Z, XIANG X Z, BAI X J, et al. Effects of Zn addition on the anti-tarnishing of 925 silver alloys[J]. Rare materials and engineering, 2012, 41(5): 929-931.

[10] 杨珍. 合金元素 Zn、Sn、In 对 925 银组织和性能的影响[D]. 华中科技大学, 2007.
YANG Z. Effect of alloying element Zn, Sn, In on microstructure and properties of 925Ag[D]. Huazhong University of Science & Technology, 2007.

[11] 王顺昌, 齐守智. 铟的资源、应用和市场[J]. 世界有色金属, 2000(12): 22-24.
WANG S C, QI S Z. Indium resources, applications and markets[J]. World nonferrous metals, 2000(12): 22-24.

[12] 全国有色金属标准化技术委员会. 银锭: GB/T 4135-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
SAC/TC 243. Silver ingot: GB/T 4135-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.

[13] 于奇, 钟素娟, 马佳, 等. 锡元素对 925 银性能影响的研究[J]. 贵金属, 2017, 38(S1): 63-69.
YU Q, ZHONG S J, MA J, et al. Effect of tin addition on the properties of 925 silver alloys[J]. Precious metals, 2017, 38(S1): 63-69.

[14] 陈存中. 有色金属熔炼与铸锭[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 73-75.
CHEN C Z. Nonferrous metal smelting and ingot[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 73-75.

[15] 贤福超, 郝启堂, 李新雷, 等. ZL205A 合金晶界偏析行为研究[J]. 铸造技术, 2012(12): 1391-1393.
XIAN F C, HAO Q T, LI X L, et al. Study on grain boundary segregatin behavior of ZL205A alloy[J]. Foundry technology, 2012(12): 1391-1393.

[16] 苏景新, 张昭, 曹发和, 等. 铝合金的晶间腐蚀与剥蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(3): 187-192.
SU J X, ZHANG Z, CAO F H. et al. Review on the intergranular corrosion and exfoliation corrosion of aluminum alloys[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2005, 25(3): 187-192.

[17] 于艳梅, 杨根仓, 赵达文, 等. 过冷熔体中枝晶生长的相场法数值模拟[J]. 物理学报, 2001, 50(12): 2423-2428.
YU Y M, YANG G C, ZHAO D W, et al. Numerical simulation of dendritic growth in undercooled melt using phase-field approach[J]. Acta physica sinica, 2001, 50(12): 2423-2428.