

## 银钇合金组织研究

陈昊, 周龙海, 薛晶晶, 赵涛

(西安诺博尔稀贵金属股份有限公司, 西安 710201)

**摘要:** 采用真空感应炉熔炼制备 Ag-9.89%Y 二元合金棒, 借助金相显微镜、扫描电镜、X 射线衍射仪和电子探针研究分析合金的铸态组织特征。结果表明, Ag-Y 合金中存在块状和方形环状的初生  $Ag_{51}Y_{14}$  化合物相, 以初生  $Ag_{51}Y_{14}$  相为中心形成向四周发散呈鱼鳞状交替分布的共晶组织。初生  $Ag_{51}Y_{14}$  相中的钇含量高于共晶  $Ag_{51}Y_{14}$  相。初生  $Ag_{51}Y_{14}$  相边界局部直接生长出共晶组织, 局部围绕银固溶体组织, 环状初生  $Ag_{51}Y_{14}$  组织里侧和外侧组织结构相似。共晶组织片层细小, 平行生长方向组织呈层片状, 垂直生长方向组织呈点状, 2 种区域含有相同的银和钇含量。

**关键词:** 金属材料;  $Ag_{51}Y_{14}$  化合物相; 铸态组织; 共晶组织

**中图分类号:** TG146.3<sup>+2</sup> **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)03-0006-05

### Study on the Microstructure of Ag-Y Alloy

CHEN Hao, ZHOU Longhai, XUE Jingjing, ZHAO Tao

(Xi'an Noble Rare Metal Materials Co. Ltd., Xi'an 710201, China)

**Abstract:** Ag-9.89%Y binary alloy bar was prepared by vacuum induction furnace melting. The as-cast microstructure of the alloy was characterized by metallographic microscope, scanning electron microscope, X-ray diffraction and electron probe. The results showed that there were block-like and square-ring primary  $Ag_{51}Y_{14}$  compound phases in the Ag-Y alloy. The eutectic structure around the primary  $Ag_{51}Y_{14}$  phase as the center formed with fish-scale alternately distributing. The content of yttrium in the primary  $Ag_{51}Y_{14}$  phase was higher than that in the eutectic  $Ag_{51}Y_{14}$  phase. The eutectic structure was directly grown at the boundary of primary  $Ag_{51}Y_{14}$  phase, and partially surrounded by Ag solid solution. The inner and outer structures of annular primary  $Ag_{51}Y_{14}$  phase were similar. The eutectic structure was fine, and the parallel growth direction was lamellar, and the vertical growth direction was dot-like. The two areas contained the same Ag and Y content.

**Key words:** metalmaterials;  $Ag_{51}Y_{14}$  compound phase; as-cast microstructure; eutectic structure

稀土元素具有很强的化学活性和特殊的物理化学性能<sup>[1]</sup>, 在银及银合金中添加稀土元素能够细化晶粒、改善力学性能和热稳定性、提高电触点的耐磨性及抗电弧性能、优化电学性能、提高再结晶温度等。昆明贵金属研究所于 1970 年代, 在国内开展了银与钇、镧、铈等稀土的相图与中间相、扩展的机制研究, 开发银-稀土合金电接触材料<sup>[2]</sup>。Gschneidner 等<sup>[3-4]</sup>系统研究了银-稀土合金中稀土在

银中的溶解范围, 富银化合物相的化学量和晶体结构, 确定银-稀土系合金的共晶成分和共晶温度。

研究者对钇与银的二元相图和相结构, 还有钇对银及银合金的组织 and 性能影响进行了广泛研究。Wang 等<sup>[5]</sup>在 Ag-Y 二元相图的基础上, 利用热力学模型与实验数据相结合, 对 Ag-Y 相图进行了热力学描述。Niyomsoan 等<sup>[6]</sup>研究了不同钇含量的 Ag-Y 合金快速凝固的相组成及热力学参数。吴春莺等<sup>[7]</sup>

研究了微量钇对 925 银合金的组织 and 性能的影响，一定范围内的微量钇对 925 银合金有明显的细化晶粒效果。文献表明 Ag-Y 合金具有明显的内氧化特征，高温氧化后合金中为银和  $Y_2O_3$  相，并对其内氧化热动力学、相结构和微观组织，以及在高低氧压环境中的氧化行为进行系统研究<sup>[8-9]</sup>。

目前钇在银中的作用机理，钇在银的分布、形态的研究不够深入。本文研究真空感应熔炼 Ag-Y 合金的铸态组织、钇在银的分布和形成的相种类。

### 1 实验

实验用纯度(质量分数,下同)大于 99.99%的银、99.95%的钇按共晶成分进行配料，采用真空感应炉进行熔炼。合金熔化后，升温至 1250℃，然后浇注钢模中凝固成  $\phi 30$  mm、高度为 150 mm 的圆棒坯。

在棒坯距底部 50 mm 位置取样，测试合金成分和分析微观组织，合金化学成分见表 1。

表 1 Ag-Y 合金化学成分(质量分数)

元素	Y	O	C	Al	Fe	Ag
含量	9.89	0.015	0.004	0.010	<0.005	余量

试样用混合双氧水和氨水腐蚀，用 Neophot-21 型光学显微镜观察显微组织，D/max 2200VPC X 射线衍射仪(XRD)分析合金相组成，Phenom Pure 扫描电子显微镜(SEM)观察组织形貌，JXA-8230 型电子探针分析合金组织、相成分和元素分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金相显微组织观察

图 1 为 Ag-9.89%Y 合金铸态的显微组织照片。

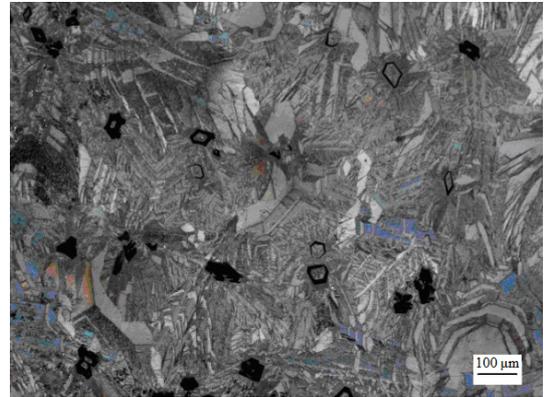


图 1 Ag-Y 合金显微组织

Fig.1 The microstructure of Ag-Y alloy

由图 1 可见，合金微观组织呈现不同的腐蚀衬度，表明合金中有多种组织结构。合金中存在块状和方形环状的黑色相，以黑色相为中心向四周发散的灰色组织，其它组织是白色和灰色呈鱼鳞状交替分布的枝晶结构。

图 2 为 Ag-Y 二元合金相图。在相图的富银区域，钇在银中的最大溶解度为 1.08%，共晶成分为 9.7%，共晶反应温度为 799℃。

### 2.2 X 射线衍射分析

用 X 射线衍射分析 Ag-Y 合金物相种类，衍射图谱如图 3 所示。

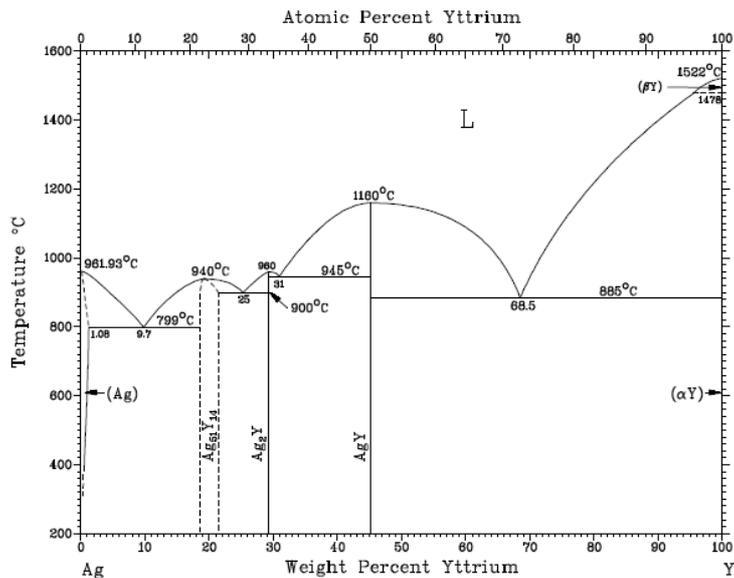


图 2 Ag-Y 二元合金相图

Fig.2 Phase diagram of Ag-Y binary alloy

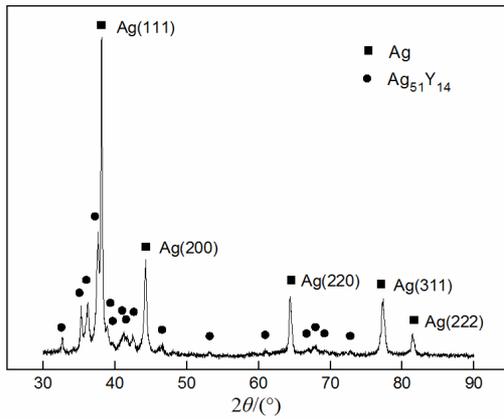


图 3 Ag-Y 合金 X 射线衍射谱

Fig.3 XRD pattern of Ag-Y alloy

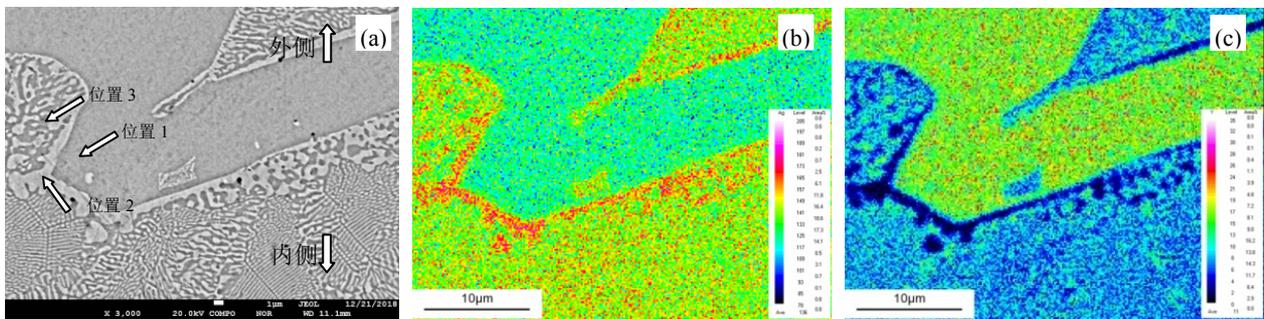
由图 3 可见,合金中 Ag 和  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  两种物相的衍射峰明显,室温组织是 Ag 和  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  化合物相的混合物,表明合金组织中的黑色相由  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  组成,其他组织为 Ag 和  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  化合物相的共晶体。 $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相是以该化学计量成分为基体的,具有一个钇溶解度范围的中间固溶体,钇浓度范围 18.4%~22.0%,具有  $\text{Ag}_{51}\text{Gd}_{14}$  相同的六方晶体结构<sup>[10]</sup>。

Ag-9.89%Y 合金中的钇含量稍微大于共晶成

分,合金在凝固时先直接从液体中结晶出初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相,周围的银、钇原子依附于初生相,沿一定晶面堆积长大。初生相的形态取决于其固-液界面的微观结构,初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相呈规则的多边形,主要为四边形及少量的六方型,具有  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  化合物的晶体结构特征,这表明  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相为光滑界面的小晶面特征,液体中的银、钇原子容易环绕着初生相表面沿一定的晶面生长。合金在凝固过程中,用金属模具且浇注金属较少,冷却速度大,初生相发达,更有利于初生相  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  堆积长大,导致初生相  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  的体积分数大于平衡凝固的数量<sup>[11]</sup>。随着银相的析出形核,在银相界面上排出钇原子,促使共晶  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相析出,两相通过横向扩散不断竞争形核和协同生长,形成银和  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相的混合共晶组织。

### 2.3 电子探针分析

合金的电子探针组织分析及元素分布照片如图 4 所示。图 4(a)是环状初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相及其内侧和外侧的组织,用电子探针分析组织不同位置的银、钇含量,结果如表 2 所列。利用面扫描分析元素的分布,图 4(b)和图 4(c)分别为银和钇的元素分布图。



(a). 环状组织(Square-ring primary microstructure); (b). 银元素分布图(Distribution of Ag elements); (c). 钇元素分布图(Distribution of Y elements)

图 4 环状组织及元素分布 Fig.4 The square-ring primary microstructure and element distribution

表 2 图 4(a)不同位置组织的元素含量

Tab.2 The element content of different position in Fig.4(a) %

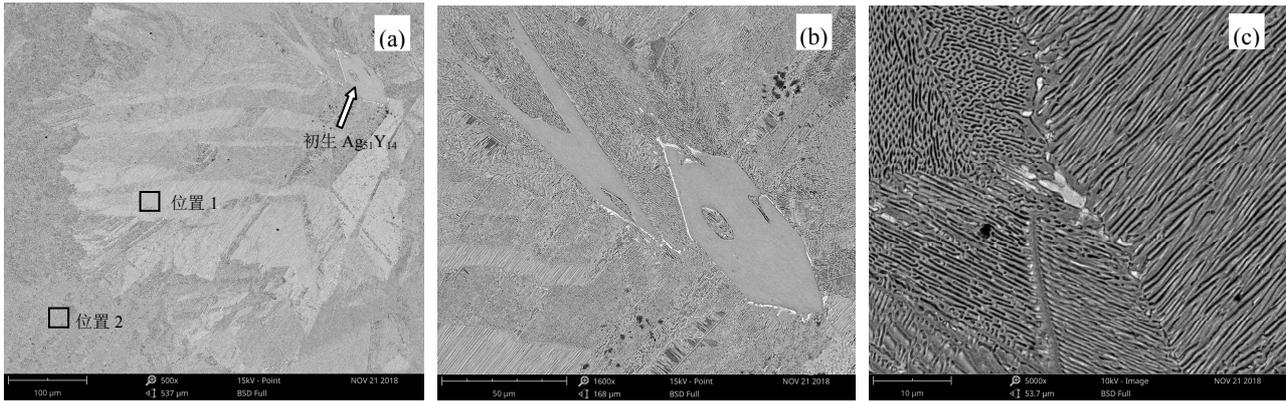
位置	元素	$\omega$	$x$
1	Y	17.58	20.56
	Ag	82.42	79.44
2	Y	0.21	0.25
	Ag	99.79	99.75
3	Y	13.66	16.10
	Ag	86.34	83.90

由图 4(a)和表 2 可见,初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相中钇的含量为 17.58%,其中的钇成分低于相图中  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相的化学计量比,这可能是由于检测存在一定误差。环状初生相围绕一层白色组织,成分分析主要为银,其中溶解钇 0.21%。环状初生相内侧和外侧组织结构相似,为银和  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  两相交替分布的共晶组织,交替分布的  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相钇含 13.66%,低于环状初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相的钇含量。

由图 4(b)和 4(c)的元素面分布扫描图像可以看出, 银分布在共晶组织和初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相周围, 钇分布在共晶组织和初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相中, 环状  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相中的钇含量明显高于交替分布共晶  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相, 这一结果与点元素分析结果一致。环状  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  组织中钇呈点状分布, 表明钇元素偏聚成团, 因此钇含量较高。

## 2.4 SEM 及能谱分析

用腐蚀后的金相试样进行 SEM 背散射分析, 研究 Ag-9.89%Y 合金不同组织结构的元素分布, 如图 5 所示。图 5(a)为低倍组织照片, 初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相附近的元素能谱分析结果列于表 3; 图 5(b)为块状结构的初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相组织; 图 5(c)为 Ag-Y 共晶组织。



(a). 低倍组织(Macrostructure); (b). 初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相(Primary  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  phases); (c). 共晶组织(Eutectic structure)

图 5 Ag-Y 合金扫描背散射图像

Fig.5 The backscattered electron image of Ag-Y alloy

表 3 能谱分析图 5(a)不同位置的元素含量

Tab.3 The element content of different position in Fig.5(a) %

位置	元素	$\omega$	$x$
1	Y	6.72	8.04
	Ag	93.28	91.96
2	Y	6.50	7.78
	Ag	93.50	92.22

由图 5(a)可知, 合金组织以块状初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相为中心向四周发散, 形成不同元素分布的枝晶组织结构。初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相附近组织呈亮白色片层状, 外层组织为灰色点状。表 3 结果表明, 2 个区域的银、钇含量相同。由图 5(b)块状结构的初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相组织可以看出, 其边界一部分围绕银固溶体相, 另一部分生长出  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  共晶组织。图 5(c)的 Ag-Y 共晶组织片层细小, 层状共晶组织与点状共晶组织的交汇处存在少量银固溶体相。

合金凝固过程中, 初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相形核并沿一定晶面生长, 共晶组织同时形核生长。初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相长大过程中排出多余的银相于界面富集, 促使银相析出, 周围产生一层银组织。银相析出后又促进  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相形核, 在银的界面上形成共晶组织。由于过冷度大, 原子不能充分扩散, 初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  组织

界面产生的  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相与银相共同形核, 生长界面与液体接触, 向液体内生长, 所以在初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  表面直接形成共晶组织。在共晶结晶时, 两相垂直于固-液界面以相同的速度耦合生长, 形成层片枝晶状共晶组织, 表明银和  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  共晶固-液界面在原子尺度上是粗糙界面<sup>[12]</sup>。共晶组织生长方向存在差别, 平行生长方向组织呈层片状, 垂直生长方向组织呈点状, 共晶片层细小均匀, 因此 2 种区域含有相同的银、钇含量。

## 3 结论

1) Ag-Y 合金中存在块状和方形环状的初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  化合物相, 以初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相为中心形成向四周发散的共晶组织, 共晶组织呈鱼鳞状交替分布的枝晶结构。

2) 初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相中的钇含量高于共晶  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相。初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  相边界局部直接生长出共晶组织, 局部围绕银固溶体组织, 环状初生  $\text{Ag}_{51}\text{Y}_{14}$  组织里侧和外侧为相似的共晶结构。

3) 共晶组织片层细小, 平行生长方向组织呈层片状, 垂直生长方向组织呈点状, 2 种区域含有相同的银、钇含量。

## 参考文献:

- [1] 徐永红, 张恒飞, 王勇, 等. 稀土银基材料的发展现状[J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(9): 811-815.  
XU Y H, ZHANG H F, WANG Y, et al. Present status of Ag based materials containing RE[J]. Special casting & nonferrous alloys, 2011, 31(9): 811-815.
- [2] 李敏, 黄福祥, 李司山, 等. 含稀土的银基电触头材料的研究与发展[J]. 电工材料, 2009(3): 30-35.  
LI M, HUANG F X, LI S S, et al. Research and development of silver-based electrical contact materials with rare earth[J]. Electrical engineering material, 2009 (3): 30-35.
- [3] MCMASTERS O D, GSCHNEIDER K A, VENTEICHER R F. Crystallography of the silver-rich rare-earth-silver intermetallic compounds[J]. Acta crystallographica, 1970, 26(9): 1224-1229.
- [4] GSCHNEIDNER K A, MCMASTERS O D, ALEXANDER D G, et al. Factors influencing the formation of silver-rich solid solutions in rare-earth-silver alloy systems[J]. Metallurgical and materials transactions B, 1970, 1(7): 1961-1971.
- [5] WANG S L, WANG C P, LIU X J, et al. Thermodynamic assessments of the Ag-Y and Sc-Y systems[J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 476(1/2): 187-192.
- [6] NIYOMSOAN S, GARGARELLA P, STOICA M, et al. Phase formation in rapid solidified Ag-Y alloys[J]. Journal of applied physics, 2013, 113(10): 263-591.
- [7] 吴春莺, 易丹青, 周宏明, 等. 稀土钇对银合金组织和性能的影响[J]. 贵金属, 2009, 30(2): 18-21.  
WU C Y, YI D Q, ZHOU H M, et al. Effects of Y addition on the microstructure and performance of silver alloys[J]. Precious metals, 2009, 30(2): 18-21.
- [8] NIU Y, GESMUNDO F, AL-OMARY M, et al. The high temperature oxidation of a two-phase Ag-Y alloy under 1 and 10-20 atm O<sub>2</sub>[J]. Journal of alloys and compounds, 2001, 317: 573-577.
- [9] WU C P, YI D Q, CHEN J, et al. Internal oxidation thermodynamics and microstructures of Ag-Y alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(2): 262-266.
- [10] 宁远涛. 贵金属与稀土金属的相互作用(II): Ag-RE 系[J]. 贵金属, 2000, 21(2): 46-56.  
NING Y T. Interaction between precious metals and rare-earth metals (II): Ag-RE systems[J]. Precious metals, 2000, 21(2): 46-56.
- [11] ABBASCHIAN R, LIPSCHUTZ M D. Eutectic solidification processing via bulk melt undercooling[J]. Materials science & engineering A (Structural materials: properties, microstructure and processing), 1997, 226: 13-21.
- [12] WINEGARD W C, MAJKA S, THALL B M, et al. Eutectic solidification in metals.[J]. Canadian journal of chemistry-revue canadienne de chimie, 1951, 29(4): 320-327.
- [11] SHENG H W, KRAMER M J, CADIEN A, et al. Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals[J]. Physical review B, 2011, 83(13): 134118.
- [12] DAW M S, BASKES M I. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals[J]. Physical review B, 1984, 29(12): 6443-6453.
- [13] BASKES M I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities[J]. Physical review B, 1992, 46(5): 2727-2742.
- [14] SWOPE W C, ANDERSEN H C, BERENS P H, et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters[J]. The journal of chemical physics, 1982, 76(1): 637-649.
- [15] YERMAKOV A, PANFILOV P, ADAMESKU R. The main features of plastic deformation of iridium single crystals[J]. Journal of materials science letters, 1990, 9(6): 696-697.

\*\*\*\*\*

## 【上接第 5 页】

- [7] 刘珂, 胡丽娟, 冯炫凯, 等. Fe-1.24%Cu-0.62%Ni 合金拉伸性能的分子动力学模拟[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(10): 150-158.  
LIU K, HU L J, FENG X K, et al. Molecular dynamics simulation of tensile properties of Fe-1.24%Cu-0.62%Ni alloy[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2017, 38(10): 150-158.
- [8] YANG Z L, YANG Q Y, ZHANG G W, et al. Void effect on mechanical properties of copper nanosheets under biaxial tension by molecular dynamics method[J]. Physics letters A, 2018, 382: 781-786.
- [9] ZHANG B W, ZHOU L C, SUN Y, et al. Molecular dynamics simulation of crack growth in pure titanium under uniaxial tension[J]. Molecular simulation, 2018, 44(15): 1252-1260.
- [10] 张璠, 薛祥义, 胡锐, 等. 纳米级铱单晶不同温度拉伸的分子动力学解析[J]. 贵金属, 2015, 36(2): 9-14.  
ZHANG F, XUE X Y, HU R, et al. Molecular dynamics simulation of the nano-sized single crystal iridium under tension at different temperatures[J]. Precious metals, 2015,