

银铂合金的制备及性能研究

戎 万¹, 操齐高^{1*}, 党进锋², 田小涛², 郑 晶¹, 贾志华¹, 姜 婷¹

(1. 西北有色金属研究院, 西安 710016; 2. 西安现代控制技术研究所, 西安 710065)

摘 要: 采用真空感应熔炼法制备得到了4种不同铂含量的银铂合金材料。测定了合金的密度并分析其物相, 研究了铂含量对铸态银铂合金致密性、组织形貌、晶粒取向和硬度的影响。结果表明, 在快速升温 and 冷却的熔铸条件下, 所制备的银铂合金铸锭致密、有光泽; 铂含量对银铂合金的组织形貌和性能有着显著的影响, 随着铂含量的增大, 银铂合金的组织由枝晶变为等轴晶, 晶粒更小, 且硬度逐渐增大。

关键词: 金属材料; 银铂合金; 真空感应熔炼; 微观结构; 物相; 硬度

中图分类号: TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)03-0023-04

Preparation and Properties of the Ag-Pt alloys

RONG Wan¹, CAO Qigao^{1*}, DANG Jinfeng², TIAN Xiaotao², ZHENG Jing¹, JIA Zhihua¹, JIANG Ting¹

(1. Northwest Institute For Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China;

2. Xi'an Modern Control Technology Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Four silver-platinum alloys with various platinum contents were prepared by vacuum induction melting method. Their density were determined, and their phases were analyzed. The impact of platinum content on compactness, micro-structure, grain orientation and hardness of as-cast silver-platinum alloys were investigated. The results indicated that the prepared silver-platinum alloy ingots were dense and shiny under the conditions of rapid heating and cooling. Platinum content had a significant effect on the micro-structure and properties of the silver-platinum alloys. With the increase of platinum content, the micro-structure of the silver-platinum alloy changed from dendritic crystals to isometric crystals with smaller grains, and the hardness was gradually increased.

Key words: metal materials; silver-platinum alloys; vacuum induction melting; micro-structure; phase; hardness

纯银具有优良的导电性、导热性和耐蚀性, 被广泛应用于航空航天、兵工、医疗、首饰、电子信息等领域中^[1-4]。银制品在作为纯金属使用时, 其抗拉强度、硬度等性能往往达不到要求, 有时候也需要适当降低其导电性和导热性, 通过添加合金元素、第二相颗粒来解决这一问题^[5-6]。

银和其他金属元素的合金化中, 镍、铂、铜、镓是应用较多的添加元素, 已经有大量关于银镍合

金和银铜合金的研究^[7-9]。在银铂类合金的研究方面, 赵君辙等^[10]研究了铸造工艺对银铂合金铸锭组织形貌的影响, 解决了银铂合金加工困难的问题; 万吉高等^[11]利用特殊的定向凝固装置制备了组织均匀、加工性能优异的银铂合金, 并对银铂合金带材的加工工艺进行了探索。但这些与银铂合金相关的研究都是以铂为主元, 截至目前, 尚未有以银为主元的银铂合金材料的相关研究。

收稿日期: 2019-01-08

基金项目: 国家重点研发计划重点专项(2017YFB0305700)

第一作者: 戎 万, 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 贵金属材料制备技术。E-mail: 1518645926@qq.com

*通讯作者: 操齐高, 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属功能材料。E-mail: caoqigao@c-nin.com

本文以银为主元,采用真空熔炼法制备 4 种不同铂含量的银铂合金铸锭,研究铂元素含量对铸态银铂合金的致密性、组织形貌、物相和硬度的影响。

1 实验

1.1 实验材料及设备

实验材料:银粒(质量分数 $\geq 99.99\%$),铂粒(质量分数 $\geq 99.99\%$)。

实验设备:电子天平、分析天平、中频感应炉(锦州电炉有限责任公司,ZG-0.01Q 型)、光学显微镜(奥林巴斯,PMG3 型)、X 射线衍射仪(Philips PW1700 型 XRD)、显微硬度计(上海集敏,MVS-10001MT2 型)等。

1.2 银铂合金的制备

按所需配比准确称量银粒和铂粒,将其混合均匀后放入炉内的坩埚中。采用真空感应熔炼法,制备得到 4 种不同铂含量(分别命名其牌号为:Ag-1Pt、Ag-2Pt、Ag-3Pt、Ag-4Pt,其铂含量质量分数依次为 1%、2%、3%和 4%)、尺寸为 $\phi 25\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 的银铂合金铸锭。为了控制铸锭的成分,尽量阻止银的挥发和比重偏析的产生,熔炼时采用快速升温 and 冷却,在熔炼温度达到能将原料完全融化的温度后精炼 20 min。将成分合格的铸锭进行扒皮和切除冒口处理,取试样片进行密度、金相、物相和硬度等测定分析。

2 实验结果与分析

2.1 银铂合金的致密性

为了分析不同铂含量银铂合金铸锭的致密性,需要计算该成分下合金的理论密度,并测试其实际密度,通过理论与实际的对比来分析其致密性。银与铂之间可形成固溶体,其理论密度可以用平均密度法计算:

$$\rho_{\text{理论}} = \rho_{\text{Ag}} \cdot \rho_{\text{Pt}} / [(1 - \omega_{\text{Pt}}) \rho_{\text{Pt}} + \omega_{\text{Pt}} \rho_{\text{Ag}}] \quad (1)$$

式中, ρ_{Ag} 为纯银在常温下的密度,取 10.53 g/cm^3 ; ρ_{Pt} 为纯铂在常温下的密度,取 21.45 g/cm^3 ; ω_{Pt} 为银铂合金中铂的质量分数。

银铂合金铸锭的实际密度按照 GB/T 3850-2015 进行测定,所用仪器为 XS205 分析天平。测试温度为 24.2°C ,该温度下液体的密度为 ρ_1 ,分别测定试

样在空气中的质量 m_1 和在液体中的质量 m_2 ,由式(2)算出各成分合金的密度:

$$\rho_{\text{实际}} = m_1 \cdot \rho_1 / (m_1 - m_2) \quad (2)$$

由式(1)和式(2)计算出银铂合金的理论密度和实际密度,并计算出实际密度相对于理论密度的偏差,其结果如表 1 所示。

表 1 不同铂含量银铂合金的密度偏差

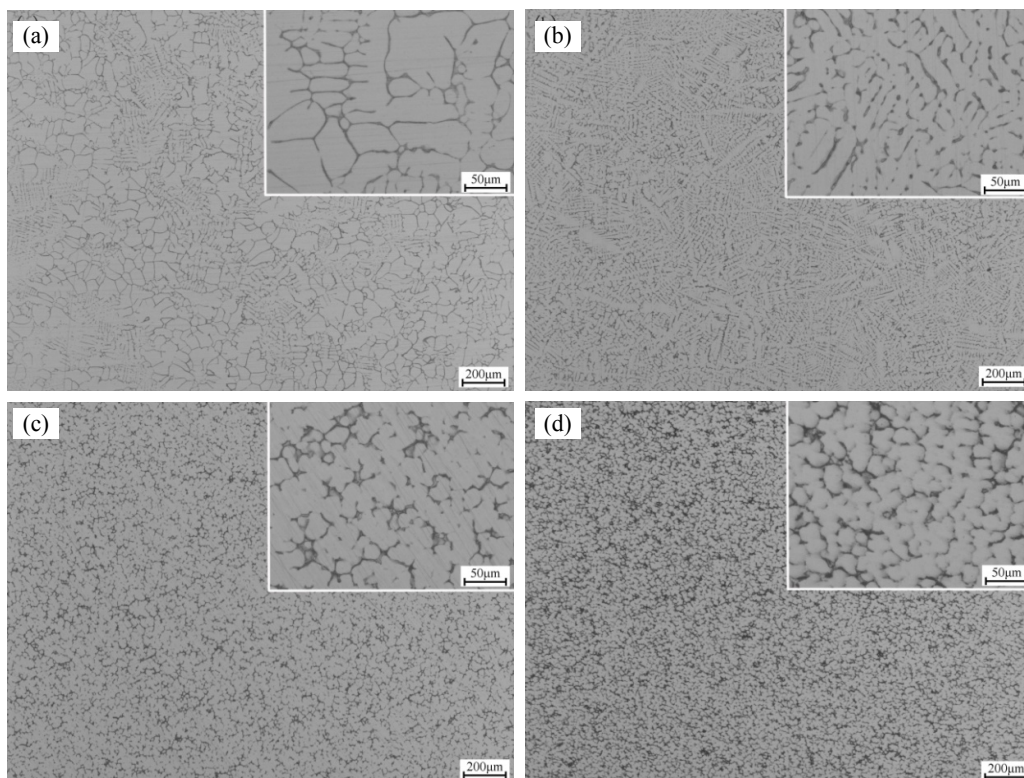
Tab.1 Density's deviation of the Ag-Pt alloys with various platinum concents

牌号	理论密度/ (g/cm^3)	实际密度/ (g/cm^3)	偏差/%
Ag-1Pt	10.584	10.537	0.444
Ag-2Pt	10.638	10.567	0.667
Ag-3Pt	10.693	10.621	0.673
Ag-4Pt	10.749	10.660	0.828

由表 1 可以看出,银铂合金铸锭的实际密度基本接近理论密度。随着铂含量增大,偏差值略有增大,但均小于 1%。这表明铸锭在熔炼过程中极少甚至没有产生气孔等缺陷,真空感应熔炼法可以用来制备高质量的银铂合金。

2.2 银铂合金的组织形貌

图 1 为不同银铂合金铸锭的内部金相照片。从图 1 可以发现,采用真空熔炼法制备的银铂合金铸锭内部组织均匀致密,基本没有孔洞等缺陷。由图 1(a)和图 1(b)可以看出,在铂含量较低的时候,银铂合金铸锭的组织形貌为粗大且致密的枝晶。这是由于在合金凝固时,银铂合金的铂含量越低,其结晶温度间隔较大,物质传输的时间比较充足,故比较容易形成枝晶,铂含量越低,晶粒的尺寸越大。由图 1(c)和图 1(d)可以看出,当铂含量增大后,银铂合金铸锭的组织形貌为细小的等轴晶,但是结构不如枝晶致密^[12]。这是由于在合金凝固时,银铂合金中铂含量越高,其结晶温度间隔相对越小,故形成枝晶的趋势变小,而铂原子所在的位置形核功更小,有利于形成晶核,使得晶核形成速率增大,出现更多的晶体生长位置,这种多个位置的快速结晶能够阻止枝晶的形成和长大,从而形成尺寸更小的等轴晶粒,并且晶界面积的增大使得晶粒之间的空隙增大。



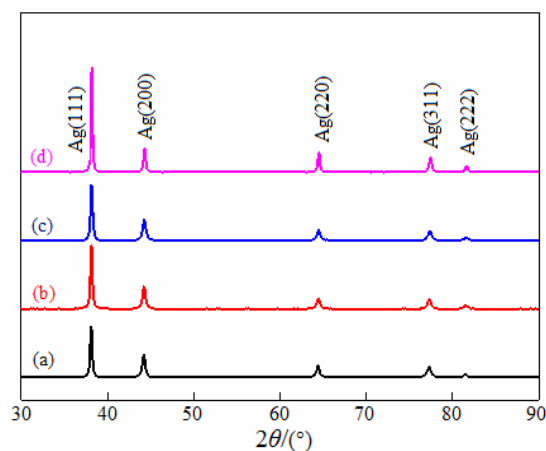
(a). Ag-1Pt; (b). Ag-2Pt; (c). Ag-3Pt; (d). Ag-4Pt

图1 不同铂含量银铂合金的内部金相照片

Fig.1 Internal metallographic images of the Ag-Pt alloys with various platinum contents

2.3 银铂合金的 XRD

图2为不同铂含量银铂合金铸锭的XRD图谱。由图2可以看出,4种不同铂含量银铂合金的XRD图谱中只有银的衍射峰,且在(111)晶面上的衍射峰强度最大。这一情况表明,4种铂含量的银铂合金中只有以银为基体的单一物相,这与银铂相图是相符的,在合金凝固发生相变时,铂含量低于5%的



(a). Ag-1Pt; (b). Ag-2Pt; (c). Ag-3Pt; (d). Ag-4Pt

图2 不同铂含量银铂合金的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of the Ag-Pt alloys with various platinum contents

银铂合金只能形成银基单相固溶体^[13]。晶粒取向主要与晶体的生长过程有关,晶体沿(111)晶面生长可以减少在其他晶面上形成的缺陷。

将XRD的测定数据代入式(3)中,可计算得到点阵常数 a (平均值):

$$4a^2 \cdot \sin^2 \theta = \lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

式(3)中, λ 为X射线的波长, (hkl) 为晶面指数, θ 为衍射角。由Jade 6的XRD分析软件可计算出银铂合金中银的点阵常数,如图3所示。

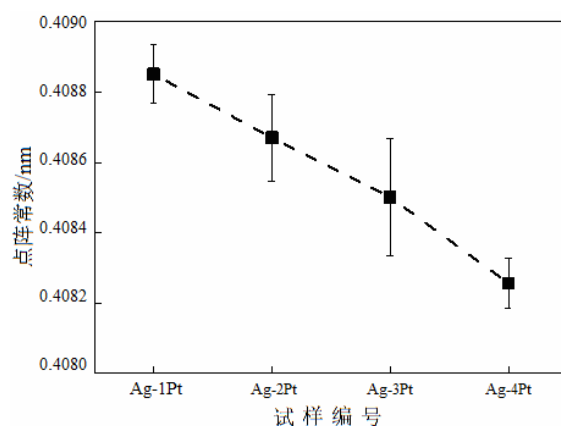


图3 不同铂含量银铂合金中银的点阵常数

Fig.3 Lattice constant of silver in the Ag-Pt alloys with various platinum contents

由图 3 可以看出,随着铂含量的增加,点阵常数依次减小。铂含量低于 5%时,银与铂之间形成的固溶体是置换型固溶体。银的原子半径为 0.144 nm,铂的原子半径为 0.138 nm,根据固溶置换理论可知,银铂合金中银的点阵常数会比纯银的点阵常数小^[13-14]。随着铂含量的增大,银的点阵中被铂原子置换的阵点数量增多,使得点阵的畸变程度逐渐增大,从而导致银的点阵常数逐渐减小。

2.4 银铂合金的硬度

表 2 为不同银铂合金铸锭样品的显微硬度。

表 2 不同铂含量银铂合金的硬度

Tab.2 Hardness ($HV_{0.2}$) of the Ag-Pt alloys with various platinum contents

牌号	Ag-1Pt	Ag-2Pt	Ag-3Pt	Ag-4Pt
$HV_{0.2}$	51.6	60.1	55.3	44.3

由表 2 可以看出,随着铂含量的增加,银铂合金的显微硬度先增大后减小。在银与铂形成的合金中,铂元素的存在能够起到固溶强化的作用,阻碍位错的滑移以提高硬度。随着铂含量的增加,这种强化作用加强,故硬度会逐渐增大。当铂含量增大到一定程度时,银铂合金中的组织以等轴晶为主。这种等轴晶的致密性比枝晶的致密性差,合金内部缺陷增多,从而导致硬度减小。

3 结论

1) 采用真空感应熔铸法可以制备得到结构致密均匀的银铂合金。

2) 随着铂含量的增大,银铂合金的晶粒变得细小,铂含量较低时,其组织以枝晶为主;而铂含量较高时,其组织以等轴晶为主。

3) 铂含量低于 5%的银铂合金为单相的银基置换型固溶体,随着铂含量的增大,银铂合金中银的点阵常数减小。

4) 对于铂含量较低的银铂合金,随着铂含量的增大,其显微硬度先增大后减小。

参考文献:

- [1] 蒋太祥, 胡信国, 王殿龙, 等. 新型节银电接触材料的研究[J]. 材料保护, 1994, 27(1): 23-26.
JIANG T X, HU X G, WANG D L, et al. Research on new Ag-saving electrical contact materials[J]. Materials

protection, 1994, 27(1): 23-26.

- [2] 文姗, 常丽丽, 尚兴军, 等. 铜银合金导线的显微组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1655-1661.
WEN S, CHANG L L, SHANG X J, et al. Microstructure and properties of Cu-Ag alloy wire[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2015, 25(6): 1655-1661.
- [3] 薄海瑞, 袁军平, 周永恒. 饰用银合金的开发及应用现状[J]. 铸造技术, 2011, 32(3): 400-404.
BO H R, YUAN J P, ZHOU Y H. Present situation on research and applications of the silver alloys for jewelry [J]. Foundry technology, 2011, 32(3): 400-404.
- [4] 李秀敏, 高洁. 钯银合金烤瓷牙成分分析与临床应用分析[J]. 临床合理用药杂志, 2014, 7(8): 95.
LI X M, GAO J. Composition analysis and clinical application analysis of palladium silver alloy porcelain teeth[J]. Chinese journal of clinical rational drug use, 2014, 7(8): 95.
- [5] 吴春萍, 易丹青, 许灿辉, 等. 银基合金研究现状与发展趋势[J]. 电工材料, 2012(2): 56-65.
WU C P, YI D Q, XU C H, et al. Present research situation and development trend of silver alloys[J]. Electrical engineering materials, 2012(2): 56-65.
- [6] SHIBATA A. Silver-metal oxide composite material and process for producing the same: EP435655B1[P]. 1998-02-25.
- [7] 闫杏丽, 陈敬超, 于杰, 等. 合金内氧化法在制备银氧化铜(AgCuO)电触头材料中的应用[J]. 电工材料, 2003(2): 28-31.
YAN X L, CHEN J C, YU J, et al. Application in preparation of AgCuO electrical contact materials by internal oxidation[J]. Electrical engineering materials, 2003(2): 28-31.
- [8] 钱宝光, 耿浩然, 郭忠全, 等. 电触头材料的研究进展与应用[J]. 机械工程材料, 2004, 28(3): 7-9.
QIAN B G, GENG H R, GUO Z Q, et al. Development and application of electrical contact materials[J]. Materials for mechanical engineering, 2004, 28(3): 7-9.
- [9] 郑福前, 谢明, 刘建良, 等. Ag-10Ni 合金的机械合金化[J]. 贵金属, 1998, 19(4): 1-3.
ZHENG F Q, XIE M, LIU J L, et al. Mechanical alloying of Ag-10Ni alloy[J]. Precious metals, 1998, 19(4): 1-3.