

稀土元素对 AgCuNi 合金材料组织性能影响研究

魏明霞¹, 柳青², 高勤琴², 赵通明³, 郑旭阳³, 龙小庆³, 谢明^{2*}, 陈永泰²

(1. 中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司, 沈阳 110043; 2. 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; 3. 贵研中希(上海)新材料科技有限公司, 上海 201603)

摘要: 银铜镍系合金主要用作直流微电机换向器材料。采用金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、显微硬度仪、拉力试验机, 以及真空熔炼等分析技术手段, 研究了 La、Ce 等稀土元素对 Ag-4Cu-0.5Ni-0.5 合金组织和性能的影响。结果表明, 混合稀土的加入可对合金的显微组织进行细化和第二相球化, 产生细晶强化和弥散强化的作用, 合金的硬度、强度、摩擦磨损性能得到进一步提高, 有助于改善合金材料的耐磨性。

关键词: AgCuNiRE 合金; 显微组织; 第二相球化; 强化; 耐磨性

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0031-04

Study the Influence of Rare Earth Elements on Microstructure and Property of AgCuNi Alloy

WEI Mingxia¹, LIU Qing², GAO Qinqin², ZHAO Tongming³,
ZHENG Xuyang³, LONG Xiaoqing³, XIE Ming^{2*}, CHEN Yongtai²

(1. AECC Shenyang Liming AERO-engine Co. Ltd., Shenyang 110043, China; 2. Sate Key Laboratory of Advanced Technologies for
Comprehensive Utilization of Platinum Metal, Sino-platinum metals Co. Ltd., Kunming 650106, China;
3. Guiyan Zhongxi (Shanghai) New Material Technology Co. Ltd., Shanghai 201603, China)

Abstract: Ag-Cu-Ni alloys are mainly used in DC micromotor as the commutator materials. The influence of La and Ce on the structure and properties of Ag-4Cu-0.5Ni alloy was studied by means of metallographic microscope (OM), scanning electron microscopy (SEM), microhardness tester, tension tester and vacuum melting. The results show that the addition of mixed rare earth elements can refine the microstructures and spheroidize the second phase of the alloys, resulting in fine grain strengthening and dispersion strengthening. The hardness, strength and friction and wear properties of the alloys are further improved, which is helpful to improve the wear resistance of the alloys.

Key words: AgCuNiRE alloy; microstructures; second-phase spheroidization; strengthen; wear resistance

AgCuNi/Cu 复合材料主要应用于直流微电机行业, 是视听电子、办公自动化、无人机、机器人及家用电器等设备不可或缺的关键换向器材料, 承担着直流微电机三极换向器与电刷的滑动接触, 传输电力和维持电机的稳定运转的作用, 同时, 还承担着在短路线圈中进行电流换向的任务^[1]。

随着市场需求量的增加, 直流电机也在向着微型化、高性能、长寿命、低成本等方向的发展, 对换向器材料提出了高硬度和高耐磨性, 增强抗环境腐蚀能力和环保等要求^[2-3]。因此, 改善材料的电接触特性和延长使用寿命已是当务之急。目前, 国内外使用的换向器材料主要有 Ag-4Cu-0.5Ni/Cu、

收稿日期: 2019-10-11

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305700)、国家自然科学基金(U1602275, U1602271); 云南省重大科技专项(2018ZE011, 2018ZE012, 2018ZE022, 2018ZE026)

第一作者: 魏明霞, 女, 高级工程师, 研究方向: 金属材料。E-mail: weimingxia@163.com

*通讯作者: 谢明, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 粉末冶金新材料与新技术。E-mail: powder@ipm.com.cn

Ag-4Cu-1Zn-0.5Ni/Cu、Ag-10Ni/Cu 等,开发低成本、耐磨银基滑动电接触材料,提高微型电机的使用寿命及运行可靠性,已是国内外贵金属材料行业的发展趋势^[4-6]。

本文拟在 Ag-4Cu-0.5Ni 合金中添加稀土元素,提高材料的基体硬度,改善合金中第二相的形态、分布,使第二相变得细小、均匀,形成新的强化和耐磨机制,从而提高合金材料的硬度和耐磨性能。

1 实验

1.1 实验材料制备

实验用原材料 Ag 的纯度(质量分数,下同)为 99.99%, Cu、Ni、La、Ce 的纯度为 99.95%;按合金成分设计配料,在 100 kW 真空中频熔炼炉内合金化,温度 1100~1200℃、真空度 $<6\times 10^{-3}$ Pa,AgCuNi 和 AgCuNiRE 合金铸锭的成分如表 1 所示;合金铸锭在 600~700℃保温固溶处理 2~3 h,再通过轧制加工成厚度为 2.0 mm,宽度为 20 mm 的实验片材样品,进行各项显微组织和物理、力学性能的检测。

1.2 组织性能分析表征

用 S-3400N 型扫描电子显微镜(日本日立公司)

表 1 AgCuNi 和 AgCuNiRE 合金成分(质量分数)对比

合金名称	Ag	Cu	Ni	RE
AgCuNi	余量	4.5	0.3	-
AgCuNiRE	余量	4.2	0.3	0.4

对合金形貌、材料表面的组织形貌情况进行观察和分析;用 DMI8 型金相显微镜(德国徕卡公司)进行合金的横向组织分析和研究;用 HXS-1000A 型显微硬度计(上海昊微光电科技有限公司)测量合金的硬度;用 AG-IC 10kN 型万能材料试验机(日本岛津公司)测量合金的抗拉强度和延伸率;采用 MM-03P 型载流摩擦磨损试验机(济南恒旭试验机技术有限公司)测量合金的耐磨性能。

2 实验结果与分析

2.1 铸锭和复合材料组织分析

AgCuNi 和 AgCuNiRE 合金的铸态显微组织如图 1 所示。制成的复合材料 AgCuNi/Cu 和 AgCuNiRE/Cu 的显微组织如图 2 所示。

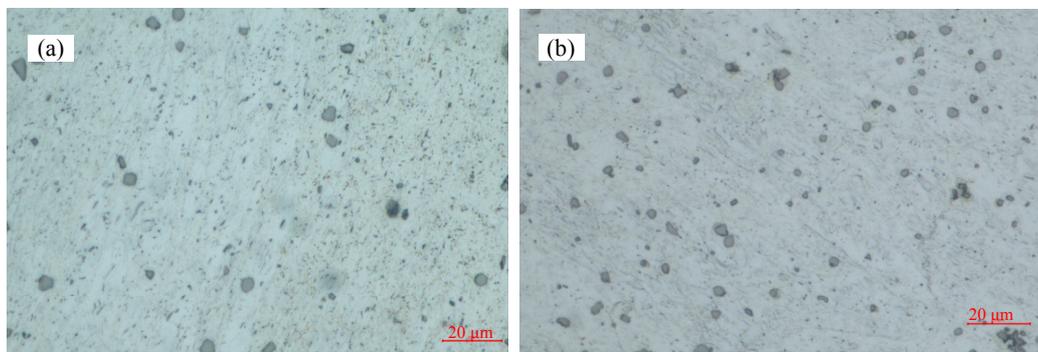


图 1 AgCuNi(a)和 AgCuNiRE(b)合金铸态组织 Fig.1 As-cast structure of AgCuNi (a)and AgCuNiRE alloy (b)

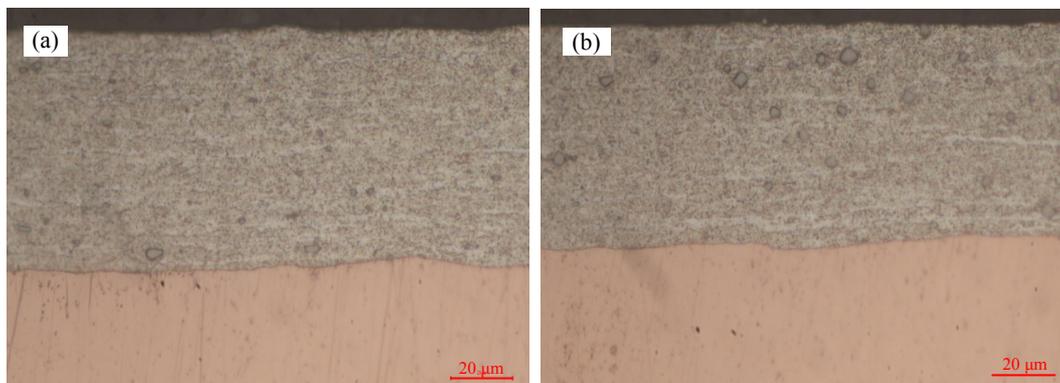


图 2 AgCuNi/Cu(a)和 AgCuNiRE/Cu(b)复合材料的金相组织

Fig.2 Metallographic image of AgCuNi/Cu (a) and AgCuNiRE/Cu (b) composite

由图 1 和图 2 可知, AgCuNi、AgCuNiRE 合金的铸态显微组织和复合态的显微组织细小、组织致密, 无宏观偏析、气孔、疏松等缺陷。比较两类合金的铸态和复合态的显微组织可知, 混合稀土(La、Ce) 添加入合金后, 在液态中形成 Ag+RE、AgCu+RE、CuNi+RE 熔体, 增加了冷却凝固过程中形核结晶的核心数量; 在冷却凝固过程中, 高熔点的 CuNi+RE 熔体首先凝固形核, 并且将部分 Ni、RE 包围在 CuNi 固溶体内; 当温度继续降低时, Ag+RE、AgCu+RE 熔体分别凝固形核结晶, 把 Ag 熔体分散包围在 AgCu 和 CuNi 固溶体内, 合金熔体就全部被分散凝固形成微小颗粒, 第二相被均匀分布在 AgCuNi 合金内, 实现对 AgCuNi 合金的组织细化和弥散强化。同时, 混合稀土的加入, 净化了合金的熔体组成和结构, 有效降低了 AgCu 相和 CuNi 相的表面张力, 有利于稀土化合物第二相球形化的形成, 因此, 有利于改善合金的物理、力学性能、耐磨性及使用寿命^[7-8]。

2.2 合金的物理、力学性能测量分析

表 2 列出了 AgCuNi 和 AgCuNiRE 合金的主要物理、力学性能。从表 2 数据可以看出, 混合稀土元素的加入, 对合金的密度和延伸率影响较小, 合金的硬度和强度得到提高, 但电阻率有一定的增加。

表 2 AgCuNi 和 AgCuNiRE 合金的主要性能比较

Tab.2 Main performance comparison of AgCuNi and AgCuNiRE alloy

性能	AgCuNi		AgCuNiRE	
	硬态	软态	硬态	软态
密度/(g/cm ³)	10.15	—	10.22	—
熔点/°C	1068	—	1052	—
维氏硬度(HV0.1)	125	78	145	88
抗拉强度/MPa	432	218	470	232
延伸率/%	6.1	13	3.2	11
电阻率/(μΩ·cm)	2.25	2.05	3.51	3.12

2.3 合金的摩擦磨损性能测量

采用摩擦磨损试验机, 进行了 AgCuNi 和 AgCuNiRE 合金的摩擦磨损性能检测, 具体实验条件为: 样品尺寸直径 φ5 mm、长度 15 mm, 数量 3 根; 摩擦副半径 20 mm、转速 500 r/min; 工作压力 10 N; 对磨材料 CuZnNi; 每摩擦 30 min 称重一次。结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, AgCuNiRE 合金的磨损量低于 AgCuNi 合金。说明混合稀土元素

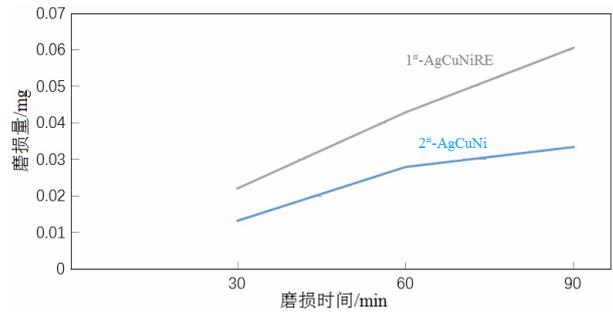


图 3 添加稀土元素对 AgCuNi 合金耐磨性能的影响

Fig.3 Effect of rare earth elements on friction resistance of AgCuNi alloy

的加入, 原位生成球化和均匀弥散分布的第二相颗粒, 颗粒与基体是完全共格, 在摩擦过程中, 不会与基体剥离, 有利于改善合金的耐磨性能。

2.4 合金的强化机制分析

由于稀土元素 La、Ce 的原子半径小于 Ag、Cu、Ni 元素的原子半径, 稀土金属的原子进入 Ag、AgCu、CuNi 的原子点阵中, 使周围的原子结合变松弛, 使有稀土原子的周围的 Ag、AgCu 和 CuNi 原子间距变大, 点阵参数发生畸变, 导致合金的强度、硬度得到提高^[9-10]。同时, 稀土元素的加入, 细化了合金的组织晶粒, 增加了晶界对位错滑移的阻滞效应, AgCuNiRE 合金再通过固溶处理获得过饱和固溶体, 再以时效处理使细小的沉淀相弥散析出, AgRE、AgCuRE、CuNiRE 等第二相均匀弥散地分布于基体中, 可有效地阻止位错的运动, 使合金得到进一步强化。第三, 由于第二相的球化和均匀镶嵌于银铜合金的基体中, 大大改善了合金的摩擦磨损性能, 降低了合金的燃弧能量, 增加了合金的热容, 提高了耐电弧的烧蚀性能, 使其使用寿命得到较大地改善; 第四, 由于稀土元素的添加量有限, 对合金的加工性能和电阻率没有较大的影响。

3 结论

1) 在 Ag-4Cu-0.5Ni 合金材料中添加稀土 La 和 Ce, 增加了凝固过程中的形核结晶数量, 在合金组织细化的同时, 有效降低了 AgCu、CuNi 等第二相的表面张力, 有利于第二相的球化和弥散分布。

2) La、Ce 混合稀土元素加入 Ag-4Cu-0.5Ni 合金中, 对合金的密度和延伸率影响较小、合金的硬度和强度得到提高, 但电阻率有一定的增加。

3) 由于第二相的球化和均匀镶嵌于银铜合金

的基体中,大大改善了合金的摩擦磨损性能,降低了合金的燃弧能量,增加了合金的热容,提高了耐电弧的烧蚀性能和使用寿命。

参考文献:

- [1] 宁远涛,赵怀志. 银[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2006: 60-62.
- [2] 孟亮,周世平,杨富陶,等. 轧制及扩散温度对 Ag/Cu 层状复合材料结合性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 982-987.
- [3] 孟亮,张雷,周世平,等. 退火温度对 Ag/Cu 层复合板分离强度的作用[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(3): 31-34.
- [4] 刘勇,倪泽胜. 微电机换向器用 Ag-Cu-Cd 材料的研究[J]. 电工材料, 2001(4): 13-16.
- [5] 于朝清,王丽琼. 微电机用新型换向器材料[J]. 微特电机, 2003(2): 31-35.
- [6] 章应,徐永红,廖国君,等. 微电机用环保复合金属材料现状及发展趋势[J]. 电工材料, 2008(3): 33-37.
- [7] 张国全,巫小飞,王剑平,等. 内氧化型 AgCuONiO 电接触材料的组织与性能研究[J]. 贵金属, 2017, 38(2): 30-34.
- [8] 石路,王继周,陈祖锦. 稀土镧在银中的作用研究[J]. 矿业工程, 2000, 20(1): 56-58.
- [9] 陈永泰,王松,谢明,等. 银基滑动电接触材料的研究进展[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 68-74.
- [10] 高亚伟,杨佩,杜媛媛,等. 足金首饰的硬化机制与维氏硬度试验[J]. 贵金属, 2018, 39(S1): 178-184.