

Ag-Cu-Zn 合金凝固行为的研究

陈永泰, 谢 明*, 杨有才, 张吉明, 刘满门, 王 松, 王塞北, 胡洁琼, 李爱坤
(稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘要: 对 Ag-6Cu-xZn($x=0, 1, 2$)合金铸态显微组织、物相及凝固行为进行了研究, 结果表明, Zn 对 Ag-Cu 合金的二次枝晶间距有细化作用; Ag-6Cu-xZn 合金主要由 α 相(富 Ag 固溶体相)和少量的 β 相(富 Cu 和 Zn 固溶体相)组成, β 相弥散分布于二次枝晶间; Zn 的添加降低了合金及第二相的熔化温度, 且 Zn 含量越高, 合金熔化温度降低趋势越大, 其凝固特征是一个典型的固溶体合金的非平衡凝固过程。

关键词: 金属材料; Ag-Cu-Zn 合金; 铸态组织; 凝固行为

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0050-04

Research on Solidification Behavior of Ag-Cu-Zn Alloys

CHEN Yongtai, XIE Ming*, YANG Youcai, ZHANG Jiming,

Liu Manmen, WANG Song, WANG Saibei, HU Jieqiong, Li Aikun

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metal, Kunming 650106, China)

Abstract: The as-cast microstructure, chemical phase and solidification behavior of Ag-6Cu-xZn ($x=0, 1, 2$) alloys were investigated. The results indicate that, the Zn in Ag-Cu alloy could refine the secondary dendrite arm spacing, but its refining effect is limited. The Ag-Cu-Zn alloy is mainly composed of α phase (silver-rich phase) and little β phase ((copper, zinc)-rich phase). β phases are dispersively distributed in secondary dendrite, they will help to improve the abrasion resistance properties of materials. Adding Zn can reduce the melting temperature of the alloy and the second phase, the higher content of Zn, the greater tendency to reduce the melting temperature of the alloy, the solidification feature of Ag-Cu-Zn alloy is a typical of non-equilibrium solidification of Solid Solution

Key words: metal materials; Ag-Cu-Zn alloy; as-cast microstructure; solidification behavior

直流微电机是视听电子设备、办公自动化设备、通信设备、汽车及家用电器制造业不可或缺的电子器件^[1]。换向器是直流微电机的核心元件, 它与电刷配合, 实现电流换向, 推动电机运转。银具有导电性优异、接触电阻稳定等特点, 在低电流的微电机中得到广泛的应用^[2]。从成本和实际使用条件的考虑, 还将银合金复合在铜合金基层表面得到层状复合材料^[3], 常用的银合金有 Ag-Cu 系合金。

随着机电设备和电器产品的更新换代, 换向器材料的应用越来越广泛, 同时也对换向器材料的性能提出了更高的要求。通过向 Ag-Cu 合金中添加其他微量元素, 如: Ni, Zn, Sn, In, Cd、Pt、Pd 等, 可以增加银合金硬度和提高换向器的耐磨性和耐电弧等性能^[4-7]。Zn 是一种最常用的 Ag-Cu 合金添加元素^[8-9], Zn 可降低 Ag-Cu 合金的熔点, 作脱氧剂, 改善合金的铸造性能与加工性能, 还具有漂白效

收稿日期: 2014-12-17

基金项目: 云南省科研院所技术开发专项(2013DC016)、NSFC-云南联合基金(u1302272)、云南省应用基础研究计划项目(2011FB126)、云南省科技创新人才计划(2012HC027)、昆明市科技创新团队(2012-01-01-A-R-07-005)。

第一作者: 陈永泰, 男, 博士研究生, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属电接触材料。E-mail: cyt@ipm.com.cn

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

果。Ag-Cu-Zn 合金铸锭组织与结构直接关系到材料的加工性能、热处理工艺和使用性能,因此研究合金铸态显微组织、物相及凝固行为对合金成分的选择、热处理工艺的选择以及提高材料使用性能具有重要意义。

本论文通过向 Ag-6Cu 合金中添加少量 Zn, 制得 Ag-6Cu-xZn ($x=0, 1, 2$)合金, 系统研究合金铸态显微组织、物相及其凝固行为, 旨在为合金成分和热处理工艺的选择提供实验依据。

1 实验

1.1 试样制备

选用质量分数 $\geq 99.95\%$ 的 Ag、Cu、Zn 为原料, 用真空中频感应熔炼并浇铸到 $\Phi 20\text{ mm}$ 石墨模内, 制备了 Ag-6Cu-xZn ($x=0, 1, 2$)合金圆锭, 经化学成分分析, 具体成分如表 1 所示。从距离铸锭底部 30 mm 处截取厚度为 5 mm 的圆片进行相关实验。

1.2 组织表征

金相观察在 Olympus PMG3 型金相显微镜上进行。显微组织观察及能谱分析在菲利普 XL30 ESEM-TMP 扫描电镜(SEM)和美国 EDAX 公司的 phoenix-OIM 一体化能谱仪(EDS)上进行; 采用 D8

型 X 射线衍射仪分析进行合金物相分析; 差示扫描量热分析在 Netzsch STA 409PC 型综合热分析仪上进行, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 保护气氛为高纯氮气。

表 1 Ag-Cu-Zn 合金化学成分

Tab.1 Chemical composition of Ag-Cu-Zn alloys /%				
编号	名义成分	Cu	Zn	Ag
1 [#]	Ag-6Cu	6.06	—	余量
2 [#]	Ag-6Cu-Zn	6.01	0.95	余量
3 [#]	Ag-6Cu-2Zn	5.99	2.03	余量

2 结果与分析

2.1 Zn 含量对 Ag-Cu-Zn 铸态组织的影响

不同 Zn 含量的 Ag-Cu-Zn 合金铸态组织如图 1 所示。从图 1 可以看出, 3 种合金的二次枝晶均比较发达, 随着 Zn 含量的增加, 二次枝晶间距有减小的趋势。采用定量金相截线法测得平均二次枝晶间距依次为 13.68、12.98、11.7 μm 。说明 Zn 对 AgCu 合金的二次枝晶间距有一定程度的细化作用。这与韩青有^[10]等人采用实验与理论分析得出的, 对于多元合金, 提高溶质溶度有利于减少二次枝晶臂间距的观点一致。

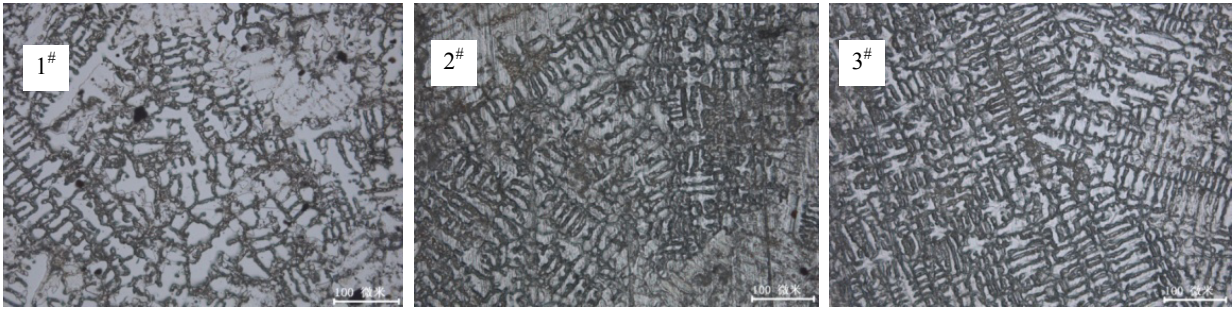


图 1 Ag-6Cu-xZn ($x=0, 1, 2$)合金铸态组织
Fig.1 The cast structure of Ag-6Cu-xZn ($x=0, 1, 2$) alloy

2.2 合金物相分析

图 2 为 Ag-6Cu 合金 SEM 及能谱表征图(数据 见表 2)。

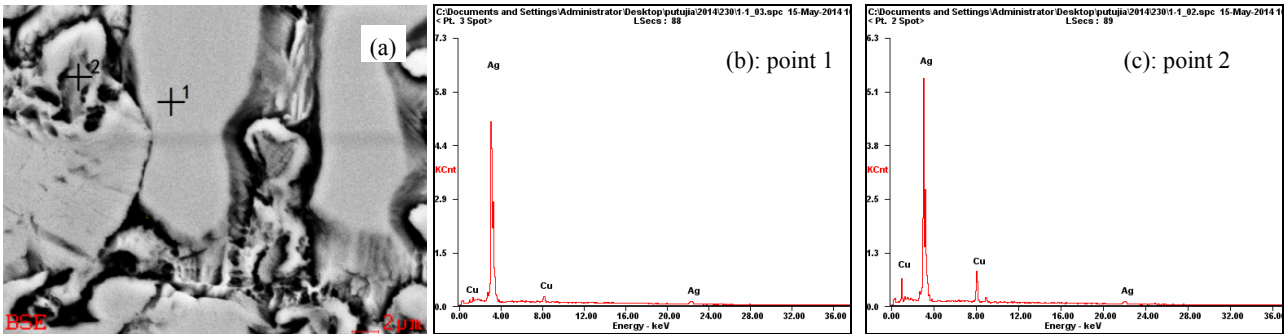


图 2 Ag-6Cu 合金的扫描电镜图像(a)及能谱图[EDS, (b~c)] Fig.2 SEM (a) and EDS (b~c) images of Ag-6Cu alloy

表 2 Ag-6Cu 合金的能谱数据

Tab.2 The X-ray energy spectrum data of Ag-6Cu alloy /%

元素	1 [#]	2 [#]
Ag	95.23	77.24
Cu	4.77	22.76

图 2 中二次枝晶臂(点 1)的 Cu 含量 4.77%，比实际成分稍微偏低，而二次枝晶间深灰色颗粒(点

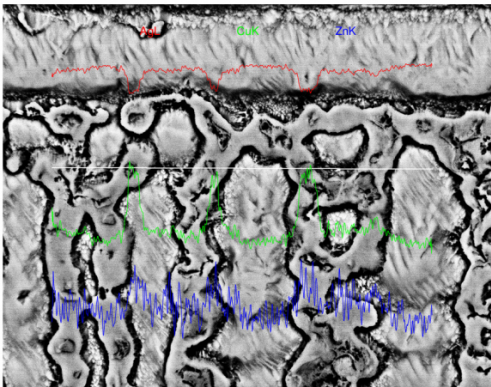


图 3 Ag-6Cu-2Zn 线扫描

Fig.3 The EDS line scan of Ag-6Cu-2Zn alloy

从图 3 可知，二次枝晶间存在许多深灰色颗粒，即 β 相(富 Cu 和 Zn 固溶体)，其 Cu 和 Zn 含量明显高于基体含量，说明，Cu 和 Zn 强烈偏析于二次枝晶间，形成微观偏析。Cu 含量高的区域，Zn 含量也高，说明在合金中，Zn 主要固溶于 β 相内，只有少量固溶于 α 相。从图 3 可以看出， β 相弥散分布于二次枝晶间。通过后续加工， β 相将全部转变为纤维状，分布于基体中， β 相由于含有较高的铜含

2)中 Cu 含量高达 22.76%，说明合金锭中主要由 α 相(富 Ag 固溶体相)和 β 相(富 Cu 固溶体相)组成，这是合金的不平衡凝固所造成。

根据二元相图以及本实验中各成分含量关系，Ag、Cu 和 Zn 两两之间均形成固溶体。图 3 为 Ag-6Cu-2Zn 合金的线扫描图谱，图 4 为 Ag-6Cu-2Zn 合金的 X 射线衍射图谱。

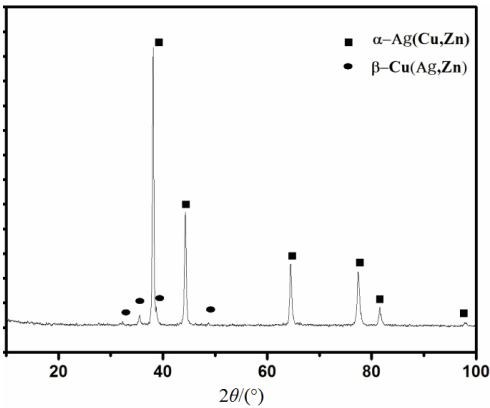


图 4 Ag-6Cu-2Zn XRD

Fig.4 The XRD of Ag-6Cu-2Zn alloy

量，其硬度要远高于基体， β 相的存在将有利于提高材料的耐摩擦性能。从图 4 可以看出，合金中只存在 α 相和 β 相， β 相的特征峰值不明显，说明其体积分数较低。

2.3 Ag-Cu-Zn 合金凝固行为

图 5 所示为不同 Zn 含量时 Ag-Cu-Zn 合金的 DSC 熔化曲线。

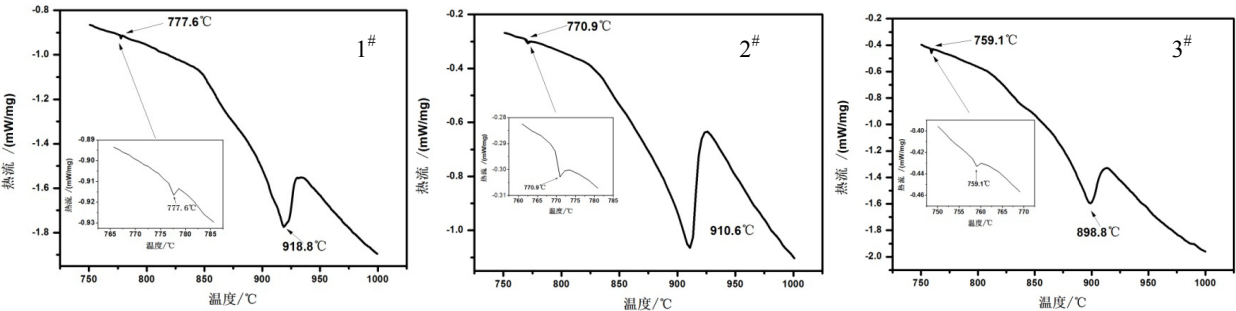


图 5 Ag-Cu-Zn 合金 DSC 曲线

Fig.5 DSC heating curve of Ag-Cu-Zn alloy

从图 5 可以看到，不同 Zn 含量的实验合金的 DSC 熔化曲线均含有两个吸热峰，分别与 α 相和 β

相对应， β 相熔化所对应的吸热峰很小，说明 β 相的含量比较少。此外，从图 5 还可以看出，1[#]合金

的 β 相的熔化温度峰值较 2[#]合金和 3[#]合金的 β 相熔化峰值高 6.7℃和 18.5℃, α 相熔化温度峰值分别高 8.2℃和 20℃, 说明 Zn 的添加降低了合金及第二相的熔化温度, 且 Zn 含量越高, 合金熔化温度降低趋势越大。对于这三种实验合金, 其凝固特征基本相识, 是一个典型的固溶体合金的非平衡凝固过程^[11], 本实验采用的浇注模为石墨模, 冷却速度较快, 凝固过程中, 液、固两相的成分偏离平衡相图中的液相线和固相线, 导致先结晶的枝干和后结晶的二次枝晶间的成分不同, 形成枝晶偏析。其凝固过程可以描述如下: 初生的 α 相在基体凝固开始温度开始形核, 初生 α 相中 Cu、Zn 含量低于合金标配成分, 从而发生 $L \rightarrow L1 + \alpha$, 二次枝晶间是最后凝固的地方, 将发生 $L1 \rightarrow \beta$ 。很显然, 实验合金凝固过程的分析结果与前面组织分析结果是吻合的。

3 结论

(1) Zn 对 Ag-Cu 合金的二次枝晶间距有一定程度的细化作用。

(2) Ag-Cu-Zn 合金主要由 α 固溶体和少量的 β 固溶体(富 Cu、Zn 固溶体)组成, β 相弥散分布于二次枝晶间, 将有利于提高材料的耐磨擦性能。

(3) Zn 的添加降低了合金及第二相的熔化温度, 且 Zn 含量越高, 合金熔化温度降低趋势越大, 其凝固特征是一个典型的固溶体合金的非平衡凝固过程。

参考文献:

- [1] 于朝清, 徐孝德, 兰慧, 等. 微电机用新型换向器材料[J]. 电工材料, 2002(4): 25-30.
Yu Chaoqing, Xu Xiaode, Lan Hui, et al. The new type commutator materials in micro-motor[J]. Electrical Engineering Materials, 2002(4): 25-30.
- [2] 陈亮维, 罗锡明, 谢明, 等. 银基二氧化铈和银基氧化铝合金的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2009(1): 1-4.
Chen Liangwei, Luo Ximing, Xie Ming, et al. Research of Ag-based CeO₂ and γ -Al₂O₃ alloys[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2009(1): 1-4.
- [3] 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.
Chen Yongtai, Wang Song, Xie Ming, et al. Research progress in silver based sliding electrical contact materials[J]. Precious Metals, 2015, 36(1): 68-74.
- [4] 卢绍平, 杨红梅, 杨富陶, 等. Zn 对 AgCuNi4-0.5 合金性能的影响[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 21-24.
Lu Shaoping, Yang Hongmei, Yang Futao, et al. The effect of Zn on the properties of AgCuNi4-0.5 Alloy[J]. Precious Metals, 2013, 34(1): 21-24.
- [5] 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.
Liu Yong, Ni Zesheng. Study on Ag-Cu-Cd materials for micromotor commutators[J]. Electrical Engineering Materials, 2001(4): 13-16.
- [6] 王健, 周世平, 杨富陶, 等. 微量 Sn、Ce 对 AgCu 合金的显微组织结构与力学性能影响[J]. 稀有金属, 2007, 31(S1): 21-23.
Wang Jian, Zhou Shiping, Yang Futao, et al. Effects of mini-elements (Sn, Ce) on microstructure and mechanical properties of AgCu alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(S1): 21-23.
- [7] 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.
Zhang Ying, Xu Yonghong, Liao Guojun, et al. Status and development trends clad metal used in of environment-friendly micro-motor[J]. Electrical Engineering Materials, 2008(3): 33-37.
- [8] Yang Qingqing, Xiong Weihao, Yang Zhen, et al. Effects of Zn Content on Microstructures and Hardness of Ag925CuZn Alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(6): 947-951.
- [9] 汤有正, 向雄志, 白晓军, 等. 锌对 925 银抗变色性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2012(5): 929-931.
Tang Youzheng, Xiang Xiongzhi, Bai Xiaojun, et al. Effects of Zn Addition on the anti-tarnishing of 925 silver alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012(5): 929-931.
- [10] 韩青有, 胡汉起. 多元合金中溶质浓度对二次枝晶臂间距的影响[J]. 北京钢铁学院学报, 1985(1): 1-11.
Han Qingyou, Hu Hanqi. Influence of solute concentration of multicomponent alloy on the secondary dendrite arm spacing[J]. Journal of Beijing University of Iron and Steel Technology, 1985(1): 1-11.
- [11] 郑子樵. 材料科学基础[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.