

Sc、Zn、B 等元素对 Ag-4Cu-0.5Ni 合金力学与电学性能的影响

王洪凯^{1,3}, 王春新^{2,3}, 孙宏志^{1,3}, 韩庆^{2,3}, 李斌川^{2,3}

(1. 辽宁新都黄金有限责任公司, 辽宁 朝阳 122000; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

3. 沈阳市有色金属资源循环利用重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

[摘要] 本文以高真空感应炉制备 Ag-4Cu-0.5Ni 电接触合金, 并对其显微结构、硬度和电导率进行了表征与分析。研究表明, Sc、Zn、B 等元素的加入可以细化合金的晶粒; XRD 计算表明, 随着 Sc、Zn、B 等元素的加入, 合金的晶格常数降低; 由于细晶强化和第二相强化的作用, Sc、Zn、B 元素的加入可提高 Ag-4Cu-0.5Ni 合金硬度; 另一方面, 添加 Sc、Zn、B 产生了更多的晶界和缺陷, 使电子传输过程中的散射增强, 导致 Ag-4Cu-0.5Ni 的电导率有所降低。

[关键词] AgCuNi; 合金; 力学性能; 电学性能

[中图分类号] TG166.7

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2022)05-0005-05

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2022.05.002

0 引言

银 (Ag) 具有优良的导热性、较低的接触电阻、优异的化学稳定性、较高的塑性变形能力、良好的耐电弧侵蚀和抗熔焊性等优势, 广泛用于电触点材料的制备^[1-3], AgCuNi 常用作导电环、开关定触片和钎料^[3]。随着电力电子设备微型化、高性能、长寿命发展, 现有电接触材料的品质也需要不断改善, 以满足需求。周章桥采用新型自动化连续钝化技术对银合金键合丝进行处理, 获得了一种高致密、包覆均匀的防硫化银合金键合丝, 结果表明, 防硫化薄膜 (3nm) 的形成可提供良好的防硫化性能^[4]。吴春莺等研究了钇元素的掺杂对银合金硫化腐蚀及其对力学性能的影响, 研究发现, 钇元素的添加使银合金在硫化溶液中形成两层腐蚀层: (i) 外层为 Cu_2O , (ii) 内层为 Cu_2S ; 同时, 相较于未腐蚀的银合金, 室温拉伸性能的抗拉强度提高至 275 MPa, 延伸率未出现

明显的变化^[5]。沈丁杰等研究了热处理工艺对 Ag-Cu-Zn(-Sn) 系 925 合金力学性能与显微组织的影响, 研究提出, 含适量 Zn、或 Zn 和 Sn 的 925 银合金经热处理之后, 硬度显著提升, 且显微组织中出现大量退火孪晶^[6]。

弥散分布的稀土颗粒可以改善银合金的硬度、电导率、耐电蚀性和使用寿命^[7-9]。现有文献研究表明, Zn 元素的加入可降低银合金的熔点, 也可用作脱氧剂及改善熔体的流动性^[10-11]; 此外, 还可有效改善合金的抗硫化性能。B 元素的加入可减少银熔体的表面张力, 使熔体混合更为均匀^[10]; 同时, B 元素作为高熔点非金属相, 可以形成异质形核核心, 起到细化晶粒的作用。基于现有研究结果, 本文通过向 Ag-4Cu-0.5Ni 合金中添加 Sc、Zn、B 元素, 制备了 (S1) Ag-4Cu-0.5Ni; (S2) Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc; (S3) Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn; (S4) Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn-0.03B 四种合金。考察了四种合金的力学与电学性能, 并结合 X 射线衍射 (XRD) 和光学显微镜 (OM) 检测分析其作用机理。

1 实验材料与实验方法

1.1 实验材料及合金成分

实验用原材料 Ag 和 Cu 质量分数均高于 99.99% (辽宁新都黄金有限责任公司生产)。Ni、Sc、B 三种元素的添加方式均以含铜中间合金的形

[收稿日期] 2022-06-10

[作者简介] 王洪凯 (1968—), 男, 辽宁铁岭人, 选矿高级工程师, 大学学历, 主要从事含金矿物选冶工作, 现任辽宁新都黄金有限责任公司副总经理。

[引用格式] 王洪凯, 王春新, 孙宏志, 等. Sc、Zn、B 等元素对 Ag-4Cu-0.5Ni 合金力学与电学性能的影响 [J]. 有色设备, 2022, 36(5): 5-9.

式加入,其中 Ni、B 中间合金的成分分别为 CuNi50 和 CuB4,采购于锦州市金属材料研究所,Sc 中间合金为东北大学自制的 CuSc8.5。实验所用 Zn 粒为化学纯锌粒,采购于天津市申泰化学试剂有限公司。

实验合金设计成分为 Ag-4Cu-0.5Ni、Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc、Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn 和 Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn-0.03B,分别将其命名为 S1、S2、S3 和 S4。其化学成分如表 1 所示。

表 1 实验用材料化学成分表 (wt%)

编号	合金	Cu	Ni	Sc	Zn	B	Ag
S1	Ag-4Cu-0.5Ni	4	0.5	—	—	—	Bal
S2	Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc	4	0.5	0.3	1	—	Bal
S3	Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn	4	0.5	0.3	1	—	Bal
S4	Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn-0.03B	4	0.5	0.3	1	0.03	Bal

1.2 合金制备过程

按设计成分进行配料,在 30 kW 真空中频感应炉(锦州远腾电炉厂)内进行熔炼,熔炼前将感应炉抽真空至真空度 10^{-2} Pa 以下,再通入氩气,往复 2 次,在甘醇氩气气氛下进行熔炼,熔炼温度为 1 200 °C;合金熔化后,继续熔炼 0.5 h,浇铸得到厚度为 9 mm 的合金铸锭。合金铸锭表面各铣去 1 mm 的表面氧化层,720 °C 均匀化退火 4 h。经热轧,依次轧至 3 mm(每次形变量不超过 20%),随之进行 600 °C 中间退火 0.5 h,终冷轧至 1 mm。700 °C 固溶 0.5 h,250 °C 时效处理 4 h,采用冲片器得到直径 10 mm 样品若干。

1.3 性能测试及显微表征

本实验采用显微维氏硬度计(HV-1000BZ)进行硬度测试,试样应经 600#、1 000#和 2 000#砂纸上下打磨平整,对待测面进行抛光,然后用维氏硬度计测试。把待测样品放在样品托盘上,调整镜头到合适的视野,每个样品选取不同的 7 个合适位置(位置不要过于集中)进行打点。施加 10 kgf 载荷持续 10 s 后卸载力,记录下测试后的硬度值,每个试样测试 7 次。数据处理时,为了提高实验准确度去掉最小值和最大值,取剩余 5 个数据的平均值,作为测试后的硬度值。采用涡流电导率仪(SIGMASCOPE SMP350)测试合金的电导率;合金的物相组成利用 XRD 表征。XRD 测试时需要将样品待测面用砂纸磨平,并将样品打磨到 2 000#。为了防止样品沾染杂质,造成测试误差,测试前用酒精棉将试样的待测面擦拭后吹干。由于待测样是金属样品,利用特制的橡皮泥把试样固定在金属样品支架上,使待测样品表面与试样支架的表面保持平行,使用橡皮泥固

定样品时,应注意橡皮泥不能超过待测表面,否则测试图谱上会增加橡皮泥的衍射峰,给实验结果带来误差。实验参数为:采用 Cu 靶材 $K\alpha$ 射线,扫描范围为 $20^\circ \sim 100^\circ$ 、电压为 45 kV、步长 0.08° 、扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。选用奥特光学 MDS400 倒置金相显微镜对样品进行组织形貌观察。将待测样品用砂纸打磨,依照 180#、600#、1 000#、1 500#、2 000#和 3 000#的次序进行。当样品表面磨平整均匀,用颗粒度为 1.5 的金刚石研磨膏在尼布上抛光,待抛至表面没有划痕用酒精喷洗并使用吹风机将其吹干。将吹干后的样品浸在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 溶液中腐蚀约 1 min,把腐蚀后的样品用酒精喷洗干净,待吹风机吹干后放在显微镜下观察,观察面为轧材长度的侧面。

2 结果与讨论

2.1 合金的显微结构

Ag-4Cu-0.5Ni、Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc、Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn 和 Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn-0.03B 合金金相显微照片如图 1 所示。Ag-4Cu-0.5Ni 合金由粗大的组织构成,加入少量的 Sc、Zn 和 B 元素后,晶粒得到明显的细化。原因在于 Sc 元素的加入可以在熔体凝固过程中优先生成 Ag_4Sc 高温相,起到异质形核的作用,进而促使晶粒细化。Zn 元素的加入使 Ag-4Cu-0.5Ni 熔体的流动性增加,易于获得晶粒细小且致密的组织。B 元素的加入在合金中产生高温异质质点,有益于细化晶粒。

2.2 合金的 XRD 物相组成分析

由图 2 合金的 XRD 谱图可以发现,无论 Ag-4Cu-0.5Ni 还是加入 Sc、Zn、B 元素后所制备的合金,均未发现第二相析出,其图谱均与 Ag 标准图谱

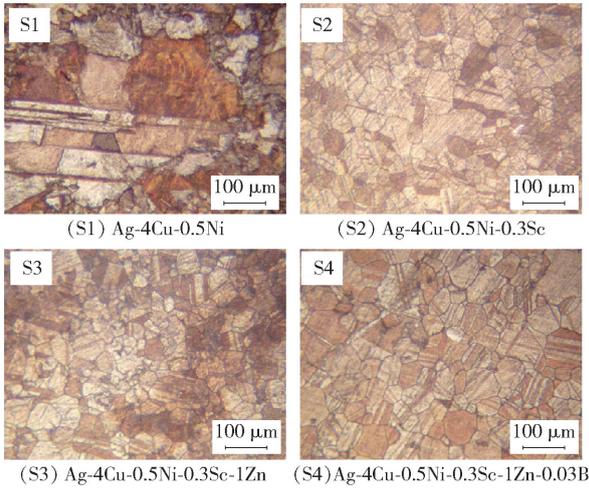


图1 合金金相显微照片

(PDF COD 96-901-1609) 几乎一致,但相较于 Ag 图谱,其衍射峰较宽。这是合金元素固溶到银基体,形成固溶体的原因,而 Sc、Zn、B 元素的加入量较少,因此未检出相关的衍射峰。从图 2 中还可看出,加入 Sc、Zn、B 元素后,合金的衍射峰出现了明显的右移,此时晶格常数有所降低。

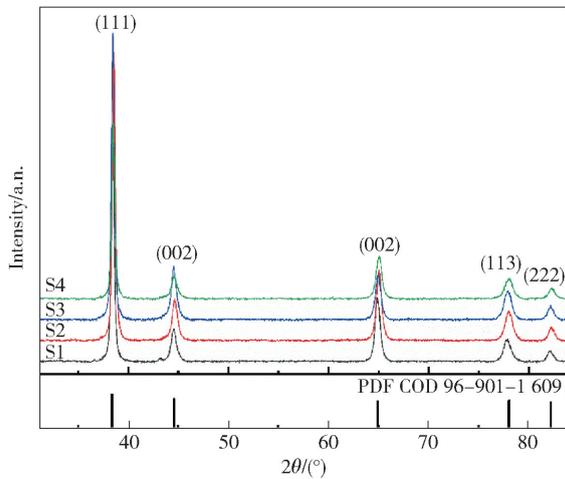


图2 合金 XRD 谱图

(S1) Ag-4Cu-0.5Ni、(S2) Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc、(S3) Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn、(S4) Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn-0.03B

为定量确定晶粒细化的效果,在此计算了试样合金的晶格参数。由于 Ag 为立方晶系,故可采用公式(1)计算其晶格参数。

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

式中 d —晶面间距,Å
 h 、 k 、 l —晶面指数;

A —晶格常数,Å。

其计算结果如表 2 所示。

表 2 S1-S4 样品的晶格常数计算表

样品编号	(h k l)	$d/\text{Å}$	$\alpha/\text{Å}$	$\bar{\alpha}/\text{Å}$
S1 Ag-4Cu-0.5Ni	(1 1 1)	2.341 23	4.055 13	
	(0 0 2)	2.030 36	4.060 72	
	(0 2 2)	1.437 43	4.065 67	4.064 26
	(1 1 3)	1.227 89	4.072 45	
	(2 2 2)	1.174 14	4.067 34	
S2 Ag-4Cu-0.5Ni- 0.3Sc	(1 1 1)	2.339 67	4.052 43	
	(0 0 2)	2.034 18	4.068 36	
	(0 2 2)	1.435 08	4.059 02	4.062 49
	(1 1 3)	1.227 90	4.072 48	
	(2 2 2)	1.172 06	4.060 13	
S3 Ag-4Cu-0.5Ni- 0.3Sc-1Zn	(1 1 1)	2.335 70	4.045 55	
	(0 0 2)	2.027 10	4.054 2	
	(0 2 2)	1.434 99	4.058 76	4.057 36
	(1 1 3)	1.226 12	4.066 58	
	(2 2 2)	1.172 51	4.061 69	
S4 Ag-4Cu-0.5Ni- 0.3Sc-1Zn-0.03B	(1 1 1)	2.338 68	4.050 71	
	(0 0 2)	2.031 22	4.062 44	
	(0 2 2)	1.432 56	4.051 89	4.056 67
	(1 1 3)	1.223 87	4.059 12	
	(2 2 2)	1.171 79	4.059 2	

由表 1 可得,Ag-4Cu-0.5Ni 合金的平均晶格常数为 4.064 26;加入 Sc、Zn、B 元素后,晶格常数为 4.062 49Å、4.057 36Å、4.056 67Å,晶格常数依次呈现降低的趋势;进一步表明,Sc、Zn、B 元素的加入有利于晶粒细化。

2.3 合金的电学与力学性能

从图 3 S1-S4 的电导率和硬度关系图中可以看出,虽然加入合金化元素,使 Ag-4Cu-0.5Ni 的硬度得到提高,但是 Sc、Zn、B 等元素的加入均可导致合金的电导率有所下降。原因在于,加入合金化元素使电子波在传输过程中的散射增强,进而导致电导率的降低^[12]。需要注意的是,Zn 元素对合金的电导率下降幅度较大,而 B 元素的加入只小幅降低合金的电导率,但具有相对较高的硬度。综上所述,

Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn-0.03B 具有较好的综合性能,电导率为 71.33% IACS、硬度为 96.27 HV。

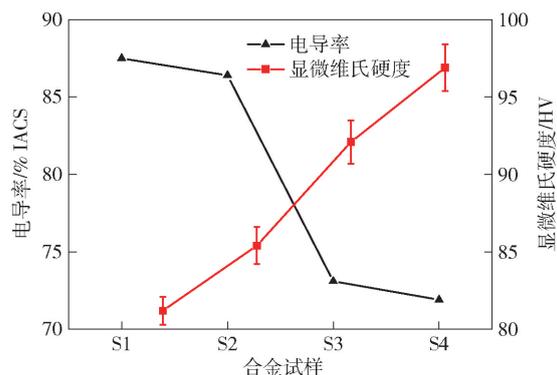


图 3 S1-S4 的电导率和硬度关系图

(S1) Ag-4Cu-0.5Ni、(S2) Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc、(S3) Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn、(S4) Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn-0.03B

3 结论

本文利用高真空感应炉制备了 Ag-4Cu-0.5Ni 电接触合金,并研究了 Sc、Zn、B 元素的加入对所制备合金力学性能和电学性能的影响,主要结论如下:

- (1) Ag-4Cu-0.5Ni 中添加 Sc、Zn、B 等元素可以细化合金的晶粒,且晶格常数降低;
- (2) Ag-4Cu-0.5Ni 中添加 Sc、Zn、B 元素,细晶强化和第二相强化共同作用使合金的硬度增加;
- (3) 由于电子波在传输过程中散射增强,Ag-4Cu-0.5Ni 中添加 Sc、Zn、B 元素可导致合金电导率降低。
- (4) Ag-4Cu-0.5Ni-0.3Sc-1Zn-0.03B 具有良好的综合性能,电导率为 71.33% IACS、硬度为 96.27 HV。

[参考文献]

- [1] LI G, MA Y, ZHANG X, et al. Interface strengthening and fracture characteristics of the Ag-based contact materials reinforced with nanoporous SnO₂ (Cu, CuO) phases [J]. Applied Surface Science, 2021, 543 (148812).
- [2] WANG J, TIE S, KANG Y, et al. Contact resistance characteristics of Ag-SnO₂ contact materials with high SnO₂ content [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 644 (438-43).
- [3] 赵燕燕. Ag-Cu-Ni-Ce 合金系二元稀土化合物的第一性原理计算研究[D]. 重庆:重庆理工大学, 2014.
- [4] 周章桥. 银合金键合丝防硫化性能分析及其在 LED 中的应用[D]. 广州:广东工业大学, 2021.
- [5] 吴春莺, 易丹青, 周宏明, 等. 含钇银合金硫化腐蚀行为的研究及其力学性能的影响[J]. 稀有金属, 2009, 33(4): 521-525.
- [6] 沈丁杰, 熊惟皓, 杨青青, 等. 热处理对 Ag-Cu-Zn(-Sn) 系 925 银合金力学性能和显微组织的影响[J]. 材料导报, 2007(S1): 436-438.
- [7] 乔勋, 王健, 周世平, 等. 微量 Ce 对 AgCuNi 合金电接触性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008(7): 1309-1312.
- [8] 王洪奎. 稀土元素与表面处理技术[J]. 表面工程资讯, 2014, 14(1): 13-15.
- [9] 郭忠全. 高性能铜基电接触复合材料的研制及强化机理研究[D]. 济南:山东大学, 2011.
- [10] 杨珍. 合金元素 Zn、Sn、In 对 925 银组织和性能的影响[D]. 武汉:华中科技大学, 2007.
- [11] 匡纲要, 徐永红, 王永, 等. 利用稀土银合金开发高性能车用微电机[J]. 微特电机, 2010, 38(4): 8-10.
- [12] ROSSITER, PAUL L. The electrical resistivity of metals and alloys [M]. The Electrical Resistivity of Metals and Alloys, 1987.

Effects of Sc, Zn and B on the Mechanical and Electrical Properties of Ag-4Cu-0.5Ni Alloy

WANG Hong-kai, WANG Chun-xin, SUN Hong-zhi, HAN Qing, LI Bin-chuan

Abstract: This paper discusses the production of Ag-4Cu-0.5Ni electrical contact alloy using high vacuum induction furnace, and characterizes and analyzes its microstructure, hardness and conductivity. Research shows that the addition of Sc, Zn and B can refine the grains of the alloy; XRD calculations show

that the lattice constant of the alloy decreases with the addition of Sc, Zn and B; the addition of Sc, Zn and B elements enhances the hardness of Ag-4Cu-0.5Ni due to the effect of fine grain strengthening and second phase strengthening. On the other hand, the addition of Sc, Zn and B produces more grain boundaries and defects, which enhances the scattering during electron transport and leads to a decrease in the conductivity of Ag-4Cu-0.5Ni.

Key words: AgCuNi; alloy; mechanical properties; electrical properties



(上接第 4 页)

Study of BP Neural Network for Predicting Original Emission Concentration of Acid Gas of Waste Incineration Based on Optimal Selection of Input Parameters

ZHANG Ying-hua, WANG Ming-feng, LIU Bo-yang, ZHANG Ming-yang

Abstract: In order to accurately predict the original emission concentrations of SO₂ and HCl acid gases from waste-to-energy incineration plants, a BP neural network prediction model for original concentrations of acid gas was established by using the Copula function to explore the magnitude of correlation between multiple operating parameters and acid gas emissions, and the parameters with greater correlation as input parameters for original concentration prediction were selected. The effectiveness of the above analysis method and prediction model is demonstrated by an example analysis with actual measured operational data of a waste incineration plant.

Key words: waste incineration; acid gas; Copula function; BP neural network

