

Ag-Mg-Ni合金内氧化后结构与性能研究

朱绍武

(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)

摘要: 通过金相组织分析、X射线衍射分析、硬度测试、差热分析等方法研究了Ag-Mg-Ni合金在不同内氧化处理条件下的组织、性能变化。研究表明, Ag-Mg-Ni合金在大气气氛中进行内氧化, 360℃时再结晶完毕, 高于360℃时合金中的Mg和Ni开始氧化成MgO和NiO颗粒, 弥散分布在晶粒中, 使合金的硬度开始升高; 760℃时内氧化完毕, 此时合金的硬度达到最大值。

关键词: 金属材料; Ag-Mg-Ni合金; 内氧化; 弥散强化; 差热分析

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)01-0029-04

The Property and Microstructure of Ag-Mg-Ni Alloy after Internal Oxidation

ZHU Shaowu

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The property and related microstructure of an Ag-Mg-Ni alloy in different internal oxidation conditions were studied by means of hardness test, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and differential thermal analysis (DTA). The results show that, in the process of internal oxidation in atmosphere, recrystallization process was ended at 360℃. When the temperature exceeded 360℃, Mg and Ni were oxidized to MgO and NiO particles, which were distributed in the grains, and made the hardness increase. At 760℃, the internal oxidation finished, and the Vicker's hardness reached the peak 161 Hv_{0.1}.

Key words: metal materials; Ag-Mg-Ni alloy; internal oxidation; dispersion strengthening; differential thermal analysis (DTA)

银在所有金属中具有最高的导电率, 因此经常作为基体材料用在电接触中。通过添加微量元素可以使合金在保持高电导率的情况下经过内氧化处理使机械性能大大提高。所谓内氧化合金是指含有低浓度非贵金属并能在合金相中自行氧化的合金。这种合金的内氧化速度取决于氧在合金中的溶解度及扩散状况。最典型的如Ag-CdO合金, CdO的高温稳定性使合金具有非常好的抗熔焊性能和稳定的接触电阻, 既可以应用于小电流也可用于大电流。然而, 因为Cd对人的身体有害, 人们逐渐选择除Cd以外其它的金属制作这种类型的材料, 如锌、锡、铟、铜、

铋、铍、镁、镍和镧等^[1-2]。

Ag-Mg-Ni合金便是典型的代替材料, 合金经内氧化后具有良好的弹性、导电性、导热性和耐蚀性, 其硬度不受工作温度的影响, 并有很小的蠕变速度, 因此被广泛应用于微型继电器的弹簧接点元件。又由于这种合金可在制成零件后进行内氧化, 因而可用在承受机械应力作用的大型开关中作分流接点元件。氧在银中的溶解度较大, 合金中的镁在内氧化之前以固溶态存在, 但在空气中加热时, 由于氧由表面往里扩散的速度大于镁由里向外的扩散速度, 使镁氧化成氧化镁, 并以微粒状态弥散在基体中,

收稿日期: 2012-09-08

基金项目: 云南省自然科学基金重点项目(2010ZC253)资助。

作者: 朱绍武, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属精密合金及材料检测。E-mail: zshw@ipm.com.cn

从而使合金大大强化,而且由于MgO颗粒的热稳定性很好,使合金的高温性能非常好。镍在合金中则可阻止加热时晶粒长大,起到细化晶粒、提高塑性的作用^[3]。20世纪60年代Ag-Mg-Ni合金开始普遍使用,国内外许多学者开始了这方面的详细研究工作,包括内氧化原理、内氧化速度、氧化物颗粒的形状及分布状态、氧化物的结构等。郑月秋等人利用电子显微镜观察证明了Ag-Mg合金内氧化后的氧化物颗粒为面心立方结构的球形MgO,氧化物相与基体间为准共格型关系,氧化物粒子尺寸随溶质含量的增加而变大,内氧化温度的升高和加热时间的延长可使粒子变大^[4]。但随着科学技术的发展,人们对Ag-Mg-Ni合金的性能提出了更高的要求,比如要求更好的塑性等。林永新等人经过对比分析不同的添加元素、不同的内氧化工艺对Ag-Mg-Ni合金的脆性影响证明,合金在内氧化时晶界优先氧化,MgO会聚集在晶界处,Mg含量高于0.32%时会引起合金的脆化,加入少量的Ni可以减少MgO在晶界处的析出,从而减少或避免合金脆性的发生^[5-6]。阎景贤、张丕承等人通过控制铋的含量研究了铋对Ag-Mg-Ni合金性能的影响,结果证明铋是Ag-Mg-Ni合金的有害杂质,随含铋量的增加,合金的强度、延伸率、弯曲次数和电阻率等均下降,铋存在于晶界处,并且易形成NiBi和NiBi₃化合物,导致合金内氧化后沿晶界产生断裂^[7-8]。邱义浪等研究了Ag-Mg-Ni合金的热处理工艺,结果表明合金的最佳热处理工艺跟Mg的含量有直接关系,Mg含量在0.22%~0.23%时,热处理工艺宜采取660~700℃保温2 h;Mg含量在0.23%~0.24%时,热处理工艺宜采取700~750℃保温1.5~2 h;Mg含量在0.25%~0.26%时,宜采取750~800℃保温1.5 h^[9]。

本实验利用差热分析对Ag-Mg-Ni合金的内氧化过程进行表征,并结合显微硬度测试、金相组织分析、X射线衍射等分析方法研究合金的内氧化过程,并以此制定出合理的内氧化工艺。

1 实验

1.1 材料制备

采用纯度 $\geq 99.99\%$ 的Ag、Mg和Ni配制合金,名义成分为Ag-0.24Mg-0.29Ni(质量分数)。合金采用真空充高纯氩气中频感应炉熔炼,浇铸在石墨模中成型。再将 $\Phi 30$ mm铸锭冷加工到0.17 mm厚的带材,无需中间退火。

采用化学分析法分析了合金中各元素的成分,实际含量如表1所示。

表1 实验合金的化学成分/(质量分数)

Table 1 Chemical composition of the used alloy/(mass fraction)

成份	Ag	Mg	Ni
含量	余量	0.28	0.32

1.2 分析与测试

将加工态0.17 mm厚的带材在马弗炉中分别在350、400、500、600、700、800℃下进行0.5 h的内氧化处理,并取样进行显微硬度测试和金相组织分析。

取0.17 mm厚的加工态带材进行差热分析(使用Netzsch STA 409PC热分析仪),加热气氛为大气,升温速率为10℃/min。对不同温度内氧化处理的样品进行硬度测试和扫描电镜分析。硬度测试采用维氏硬度测试仪,设备型号HMV-FA2,负载为100 g,加载时间15 s,分别测试3次取平均值。扫描电镜分析采用日立S-3400N,放大倍数分别为200、500和1000倍。为了观察内氧化处理前后材料的相变以及晶格常数的变化情况,取加工态和800℃内氧化30 min的0.17 mm带材样品,在D/MAX-RC型X射线衍射仪上,用Cu靶K α 1谱线进行物相分析和晶格常数测定。

2 结果与讨论

2.1 差热分析

图1为实验合金在加工状态下的差热分析(DTA)结果。

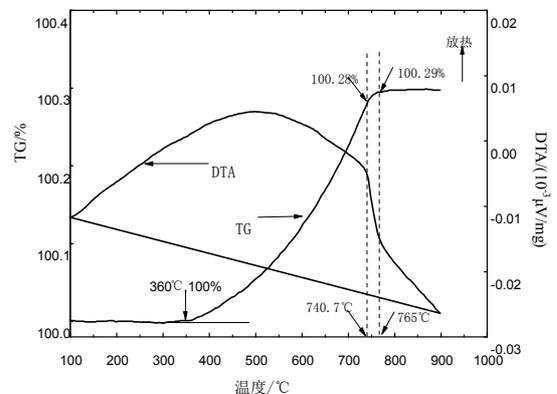
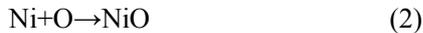


图1 Ag-Mg-Ni合金的差热分析
Fig.1 DTA curves of Ag-Mg-Ni alloy

如图 1 所示, 以样品初始状态为重量的参照点 ($TG_0=100\%$), 合金在升温过程中可以明显分为 4 个阶段: 第一阶段为低于 360°C , 合金在升温的初始阶段重量没有随着温度的升高而增加, 该阶段末的参照数为 $TG_1=100\%$; 第二阶段为 $360\sim 740.7^\circ\text{C}$ 之间, 随着温度的升高重量开始增加, 而且重量增加的幅度也逐渐增大, 该阶段末的参照数为 $TG_2=100.28\%$; 第三阶段为 $740.7\sim 765^\circ\text{C}$ 之间, 该阶段随温度的上升重量增加的幅度开始减小, 而合金的吸热也突然增加, 该阶段末的参照数为 $TG_3=100.29\%$; 第四阶段为高于 765°C , 此阶段合金的重量不会随着温度的升高而增加。

由上述分析可知, 加工状态下实验合金在进行内氧化处理时, 低于 360°C 合金的重量不会增加, 说明合金没有发生内氧化反应; 高于 360°C 时合金开始氧化, 重量增加, 而且随着温度的升高氧化速率也逐渐增大, 主要体现在图 1 中 TG 曲线斜率的增加; 740°C 时内氧化速率减小, 765°C 以上温度时合金的重量没有增加, 说明内氧化已进行完全。

根据文献报道, 合金在内氧化时主要发生 Mg 氧化成 MgO, Ni 氧化成 NiO, 弥散分布在 Ag 基体中, 使得合金的强度和弹性明显提高。氧化反应如式(1)和(2)所示:



其中 Mg 和 Ni 在氧化过程中重量增加百分比的计算方程式如式(3)所示:

$$\begin{aligned} \Delta Q_O &= (Q_{\text{Mg}}/M_{\text{Mg}} + Q_{\text{Ni}}/M_{\text{Ni}}) \times M_O \times 100\% \\ &= (0.28/24 + 0.32/59) \times 16 \times 100\% \\ &= 0.28\% \end{aligned} \quad (3)$$

其中: ΔQ_O 为氧的重量增加百分数; Q_{Mg} 和 Q_{Ni} 分别为 Mg 和 Ni 的重量百分数; M_{Mg} 、 M_{Ni} 和 M_O 分别为 Mg、Ni 和 O 的原子量。

通过计算可知, 合金内部的 Mg 和 Ni 全部氧化完后重量增加的百分比为 0.28%, 与 DTA 结果非常相近。

由上述分析可知, 实验用的 Ag-Mg-Ni 合金在 360°C 开始氧化, 765°C 氧化基本结束, 温度越高, 氧化的速率越大, 氧化物为 MgO 和 NiO。

2.2 维氏硬度测试

图 2 为实验合金在加工状态下经 $350\sim 800^\circ\text{C}$ 内氧化处理后维氏硬度的变化曲线, 保温时间为 0.5 h。

从图 2 中可以看出, 硬度变化以 $\approx 360^\circ\text{C}$ (设该点温度为 T_0) 和 $\approx 650^\circ\text{C}$ (设该点温度为 T_1) 为分界点。当

$T < T_0$ 时, 相对于加工态材料的硬度, 随着温度的升高硬度逐渐降低, 这说明在这个温度区间内热处理起到了一个回复再结晶的作用, 晶粒长大, 硬度相应地降低; 当 $T_0 < T < T_1$ 时, 随着温度的升高硬度逐渐增加, 相应于图 1 中此阶段氧化后重量增加, 硬度的增加正好验证了材料发生内氧化的现象, 随着温度升高, 内氧化过程更加激烈, 氧化物颗粒的强化效果更加明显, 硬度就更高。当 $T > T_1$ 时, 随着温度的升高硬度基本不发生变化, 说明在此温度区间内内氧化后氧化物颗粒弥散强化对基体的强化效果已达到最佳效果。

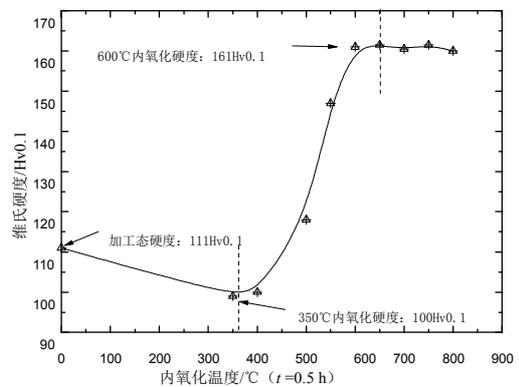


图 2 Ag-Mg-Ni 合金不同温度下内氧化后的硬度变化曲线
Fig.2 Hardness curves of Ag-Mg-Ni alloy after internal oxidation at different temperatures

2.3 X 射线衍射分析

图 3 为 Ag-Mg-Ni 合金在加工状态和 800°C 下经内氧化处理后的 X 射线衍射图谱。

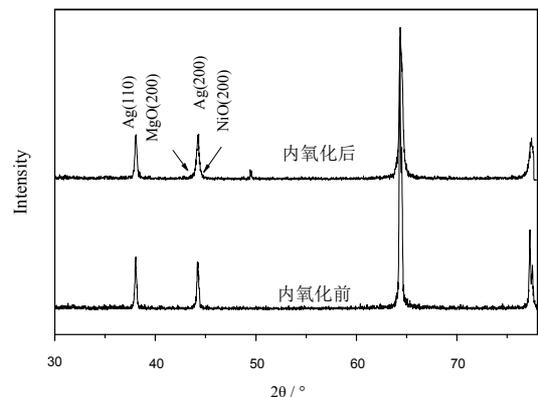


图 3 内氧化前后 Ag-Mg-Ni 合金的 X 射线衍射图谱
Fig.3 XRD patterns of Ag-Mg-Ni alloy before and after internal oxidation

从图 3 可以看出, 与文献中报道的一样, 内氧

化后在基体 $\text{Ag}\{200\}$ 衍射峰两傍有很小的衍射小峰值, 相当于 MgO 和 NiO 的衍射强度最高的(200)衍射峰。由此可以断定, Ag-Mg-Ni 合金内氧化后氧化产物为面心立方结构的 MgO 和 NiO 。氧化物相与基体间的关系是准共格型^[4, 10-13]。

2.4 显微组织分析

图 4 为实验合金在加工状态下经不同温度内氧化处理后的金相显微组织。从图 4 可以看出, 相对于加工态合金(见图 4(f)), 在 400°C 以上温度内氧化后合金晶粒长大, 出现了黑色的氧化物颗粒(见图 4(a)~(e)), 温度越高, 出现的氧化物颗粒越多。

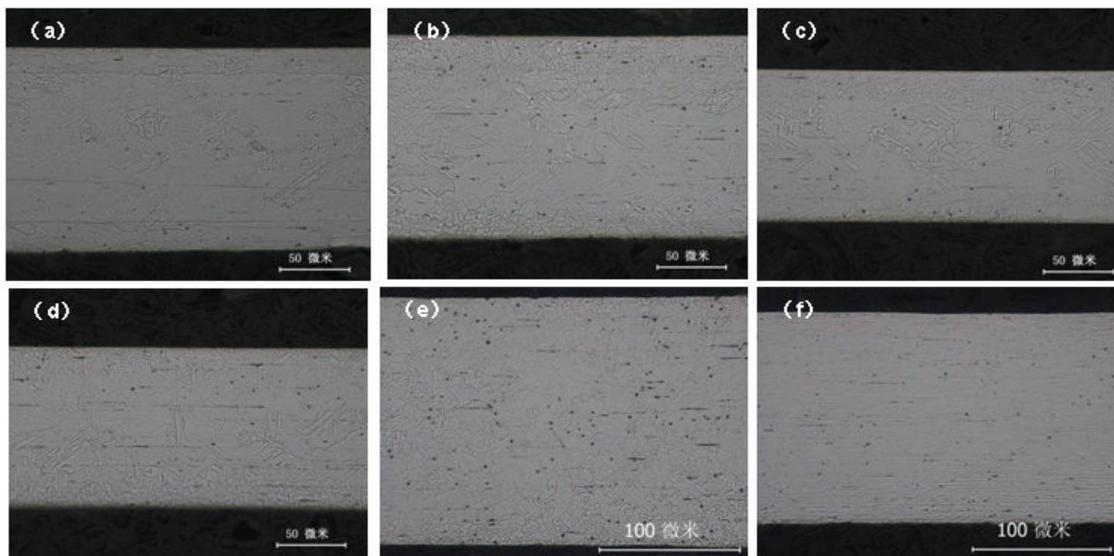


图 4 Ag-Mg-Ni 合金不同温度下内氧化后合金的显微组织

Fig.4 SEM photographs of Ag-Mg-Ni alloy after internal oxidation at different temperatures

(a) 400°C ; (b) 500°C ; (c) 600°C ; (d) 700°C ; (e) 800°C ; (f) as working, 加工态)

3 结论

对名义成分为 Ag-0.24Mg-0.29Ni (质量分数)的合金进行内氧化处理, 并进行差热分析、硬度测试、金相显微组织分析, 得出如下结论:

(1) Ag-Mg-Ni 合金从 360°C 开始内氧化, 重量增加, 在 765°C 时内氧化基本完毕。

(2) Ag-Mg-Ni 合金的内氧化产物主要是 MgO 和 NiO 。

(3) Ag-Mg-Ni 合金的最佳内氧化温度为 $765\sim 800^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] Watanabe S, Yonemitsu K, Tanuma S, et al. Precious Metals: Science and Technology[M]. United States: International Precious Metals Institute, 1991.
- [2] 黎鼎鑫, 张永利. 贵金属材料学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991.
- [3] 熊易芬. 银及银合金的内氧化[J]. 贵金属, 1990, 11(2): 39-47.
- [4] 郑月秋, 张廷杰, 沈其峰, 等. Ag-Mg 内氧化合金的电镜观察[J]. 稀有金属材料与工程, 1981(4): 18.
- [5] 贵金属材料加工手册编写组. 贵金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.
- [6] 林永新. 关于银镁镍合金的脆性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1973(1): 3-6.
- [7] 阎景贤, 沈其峰, 王永林. 铋对银镁镍合金性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 1981(1): 17-19.
- [8] 张丕承. 银镁镍合金弯折试验的探讨[J]. 稀有金属材料与工程, 1984(4): 47-49.
- [9] 邱义浪. 弹性材料 Ag-Mg-Ni 合金的热处理[J]. 航空制造技术, 1981(6): 26-28.
- [10] 崔浩, 谢明, 杨有才, 等. 银镁镍合金的物相及性能分析[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 20-24.
- [11] 崔浩, 谢明, 刘满门, 等. 压铸 Ag-Mg-Ni 合金导电环的组织及性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(1): 35-37.
- [12] 任晓莉. 银镁镍线材轧制工艺的研究与应用[C]//第七次全国继电器学术交流会会议论文集, 2003: 62-66.
- [13] 杨应魁, 张明江, 万岱, 等. 银-镁-镍合金在 50A 大功率接触器中的试用[J]. 电工材料, 2007(2): 3-6.