# 银镁合金内氧化组织及断裂特征

周龙海1,郑学军1,2\*,陈 吴1,赵 涛1

(1. 西安诺博尔稀贵金属材料股份有限公司, 西安 710201; 2. 西部金属材料股份有限公司, 西安 710201)

摘 要:采用真空感应熔炼法制备 Ag-0.2Mg 合金,用金相显微镜、扫描电镜、维氏硬度仪和电子 万能试验机分析合金内氧化的组织及力学性能,研究合金拉伸断裂特征。结果表明,在小于 550℃ 处理后,组织为细小等轴晶粒;大于 650℃处理时,表面存在细晶区,内部晶粒逐渐长大,氧化界 面向中心移动。内氧化温度升高,硬度逐渐降低,强度增加,延伸率降低。650℃和 750℃内氧化后, 细晶区断口平滑,内氧化组织为沿晶断裂,未氧化组织为准解理断裂;750℃内氧化后断裂末端区出 现微孔聚合型断裂;850℃时断口为小平面状沿晶断裂,不同晶粒及不同晶面的微观断裂特征不一 致。同一晶粒两个晶面的微观韧窝中有 MgO 团簇,形状主要为方形,两个晶面的 Mg 原子、MgO 团簇分布不同。

关键词:银镁合金;显微组织;维氏硬度;沿晶断裂;准解理断裂 中图分类号:TG146.3<sup>+</sup>2 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2021)02-0009-06

#### Internal oxidation structure and fracture characteristics of Ag-Mg alloy

ZHOU Long-hai<sup>1</sup>, ZHENG Xue-jun<sup>1, 2\*</sup>, CHEN Hao<sup>1</sup>, ZHAO Tao<sup>1</sup>

(1. Xi'an Noble Rare Metal Materials Co. Ltd., Xi'an 710201, China; 2. Western Metal Materials Co. Ltd., Xi'an 710201, China)

**Abstract:** The Ag-0.2Mg alloy was prepared by a vacuum induction melting method. Its microstructure and mechanical properties were characterized by metallographic microscope, scanning electron microscope, Vickers hardness tester and electronic universal testing machine. The tensile fracture characteristics of the alloy were studied. The results showed that the microstructure consisted of fine equiaxed grains after treatment at less than 550°C. When the treatment temperature was higher than 650°C, there was a fine grain zone on the surface. The sizes of inner grains gradually increased and the oxidation interface moved to the center part. Its hardness and elongation decreased with the increase of internal oxidation temperature, while its strength increases with internal oxidation temperature. After oxidation at 650°C and 750°C, the fracture of fine grain zone was smooth. The internal oxidation at 750°C, microporous polymerization fracture occured at the end of fracture. After oxidation at 750°C, the fracture was small plane intergranular fracture, and the micro fracture characteristics of different grains and different crystal planes were not consistent. There were MgO clusters in the micro dimples of two crystal faces of the same grain, which were mainly square in shape. The distribution of Mg atoms and MgO clusters on the two planes was different. **Key words:** Ag-Mg alloy; microstructure; Vickers hardness; intergranular fracture; quasi cleavage fracture

银在大于 400℃时能够对氧进行解离吸附,氧 原子能够很容易地溶解在银基体中,由表面逐渐向 里扩散,并且银的晶格畸变较小<sup>[1-2]</sup>。银中加入少量 与氧亲和力强的镁等元素,在氧环境中加热而发生 内氧化,产生大量弥散的氧化物粒子,使材料的硬 度、耐磨性及电接触性能提高。内氧化合金的硬度、

收稿日期: 2020-09-02

第一作者:周龙海,男,硕士,工程师,研究方向:贵金属材料研究与制备。E-mail: zhoulonghai666@126.com

<sup>\*</sup>通讯作者: 郑学军, 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属材料研究与开发。E-mail: zxj@c-nin.com

晶格常数、电阻率的变化与氧化的温度和时间、溶质含量有关。内氧化银镁合金主要应用于高温超导线的包套材料、开关及触点材料<sup>[3-4]</sup>。

瓦格纳定律(Wagner's theory)基于氧化物瞬时 形成、氧化物具有明确的化学计量假设,建立了微 量合金元素的内氧化模型,氧化深度与氧化时间呈 抛物线关系,与氧化环境中的氧溶解度和扩散系数 呈正相关,且是温度相关的函数,与合金中的 Mg 溶质浓度和氧化物比例呈反相关<sup>[5]</sup>。

银镁合金内氧化时 Mg 首先占据晶格位置, O 原子随后填充相邻的间隙位置,对于包含一个溶质 原子的团簇,最多可以有6个O原子围绕其相邻的 间隙位置<sup>[6]</sup>。Jang 等<sup>[7]</sup>研究了内氧化的条件和机理, 首先形成低化学计量的 MgO 相,再通过结合大量 氧而聚结成团簇,这些团簇含有的氧比 MgO 多,形 状不规则,然后通过释放过剩氧,从而向更紧凑和 更稳定的 MgO 团簇转变[8]。Combe 等[9-10]研究了低 温和高温内氧化的特征,并分析了 MgO 的结构和 晶格参数以及 Mg-O 团簇在银基体中的结构。 Douglass 等[11]和 Charrin 等[12]研究了银镁合金氧化 带的形成,在高温和相对较高镁含量合金中,氧与 镁的应力效应、成核、聚集形成阻挡层,使内部氧 化带形成,试样表面形成富银的无氧化带区域。郑 学军等<sup>[13]</sup>研究了 Ag-Mg 合金不同温度和时间内氧 化的组织,内氧化深度与温度呈下抛物线关系,与 时间呈上抛物线关系。对银镁合金的内氧化和未内 氧化的断裂特性没有相关研究和报道。

本研究通过制备含镁 0.2%的 Ag-0.2Mg 合金管 材,在不同温度的大气环境中对合金进行内氧化, 研究不同温度内氧化的组织特性,测试不同温度内 氧化合金的力学性能,分析拉伸断裂特征。

# 1 实验

用纯度大于 99.99%的银、99.99%的镁,在真空 感应炉熔炼成含镁质量分数为 0.2%的合金铸锭;将 铸锭轧制冷加工成外径 20 mm,壁厚 1.5 mm 的管 材。用 SX 型马弗炉在大气环境中对合金管材进行 内氧化处理,内氧化温度为 450°C~850°C,时间为 2h。对内氧化温度为 650°C、750°C和 850°C的合金 测试维氏硬度和拉伸性能。 用 Neophot-21 型光学显微镜观察管材的显微 组织,并测量发生内氧化的深度。在维氏硬度仪上 进行显微硬度试验,负荷 50 mg,保压时间 20 s, 沿管材外表面向内表面逐渐测试硬度值,测试间距 0.5~0.8 mm,在与外表面等同距离的位置测试 3 次, 取硬度值的平均值。采用 UTM5205 电子万能试验 机测试内氧化处理后室温拉伸性能,拉伸速度为 2 mm/min,用 JSM-6460 型扫描电子显微镜(SEM)观 察断口形貌,对特定位置进行能谱分析。

# 2 结果与讨论

## 2.1 显微组织

合金试样经不同温度内氧化处理后,沿管材纵 向截面的显微组织如图1所示。

如图 1(a, b)所示,在 450°C~550°C处理后,截 面整体组织为细小均匀的等轴再结晶晶粒。经腐蚀 后,发生氧化和未氧化组织的界限明显且平直。在 650°C处理时(图 1(c)),合金表面存在一层细晶区, 内部未内氧化区域组织晶粒较粗大,含有完全孪晶 和半孪晶结构。750°C处理时(图 1(d)),表面细晶区 不变化,内部晶粒长大,晶粒内出现大量退火孪晶。 850°C处理时(图 1(d)),细晶区面积减少,内部晶粒 进一步长大,氧化界面向中心移动。450°C的内氧化 深度为 0.05 mm,随着温度增加至 850°C,内氧化深 度 0.735 mm。

细晶区由于氧化物沉淀和团簇的晶界钉扎,粗 晶区是在氧扩散之前已发生晶粒长大,晶粒长大速 度大于氧扩散速度<sup>[14]</sup>。因此,温度大于 650℃时, 表层细晶层很小,内部晶粒粗大。在银镁合金内氧 化过程中,氧由合金表面逐渐向里扩散,与镁结合 形成氧化界面。O/Mg 值由小逐渐增大,形成 MgO\* 超化学量化合物。随着氧扩散,MgO\*释放过剩氧, 向更紧凑和更稳定 MgO 团簇转变。活化能随着温 度升高而增加,氧扩散和 Mg-O 反应速率增加,合 金内氧化深度与温度呈下抛物线关系<sup>[13]</sup>。

## 2.2 力学性能

由于 450°C、550°C内氧化深度较小,不进行维 氏硬度和拉伸分析。测试 650°C、750°C、850°C内 氧化的合金表面至中心的维氏硬度和拉伸性能,结 果如图 2 和表 1 所列示。



(a). 450°C; (b). 550°C; (c). 650°C; (d). 750°C; (e). 850°C

图1 银镁合金纵向内氧化显微组织

Fig.1 The longitudinal internal oxidation microstructure of Ag-0.2Mg alloys

由图 2 可知,内氧化后硬度显著升高,硬度值 105~137,未内氧化区域的再结晶组织硬度低,平均 维氏硬度值为 48。内氧化产生的 MgO 团簇使合金 晶格参数膨胀,残余应力增加,硬度增加。发生内 氧化组织,合金表面硬度高,由表面至中心的硬度 逐渐降低,这是由于表面至中心的组织逐渐粗化导 致的。随着内氧化温度升高,氧化后的硬度逐渐降 低。当温度大于 750℃时,大于临界氧化速度,MgO 团簇发生粗化,使粒子半径变大,晶格常数和硬度 下降。

由表1可见,随着内氧化温度升高,合金的强 度逐渐增加,屈强比增加,延伸率降低。合金的力 学性能变化,与合金的内氧化深度是主要影响因素。 MgO粒子及团簇的存在,在变形开始时产生大量位 错,阻碍或者降低了位错运动,改变了滑移系的方 向,使得合金强度增加,而延伸率降低。合金屈强 比增加和延伸率降低,表明合金脆性增大。

#### 2.3 断裂形貌特征

图 3 为不同温度内氧化处理后的拉伸断口纵向 的微观组织;图 4 所示为在不同温度内氧化合金的 拉伸端口低倍和局部高倍形貌照片。

由图 3 可见,发生内氧化后组织发生沿晶断裂, 未发生内氧化组织成对称剪切断裂,晶粒产生明显 的塑性变形。由图 3(b)可以看出,裂纹由表面萌生,



#### 图 2 不同温度内氧化的银镁合金维氏硬度

Fig.2 The Vickers hardness of Ag-0.2Mg alloys internal oxidized at different temperatures

#### 表1 不同温度内氧化的银镁合金拉伸性能

Tab.1 The tensile properties of Ag-0.2Mg alloys internal oxidized at different temperatures

_					
	内氧化	抗拉强度	屈服强度	延伸率	屈强比
	温度/℃	<i>R</i> <sub>m</sub> / MPa	$R_{\rm p0.2}/{\rm MPa}$	A/ %	$R_{\rm p0.2}/R_{\rm m}$
	650	170	131	7.5	0.77
	750	247	219	5.0	0.89
	850	315	282	3.5	0.90



(a). 650°C; (b). 750°C; (c). 850°C

图 3 拉伸断口纵向微观组织 Fig.3 The longitudinal microstructure of tensile fracture



(a)/(b): 650°C; (c)/(d): 750°C; (e)/(f): 850°C 图 4 拉伸断口 SEM 图像 Fig.4 The SEM images of tensile fracture

沿晶界向里扩展,在氧化界面遇到阻碍而停止。同 一个晶粒中,只有孪晶发生滑移,不同取向的孪晶 滑移方向不一致。退火孪晶是在晶粒生长过程中形 成的, 晶粒生长时, 原子层在晶界角在堆垛顺序的 意外障碍,如果原子在一个孪晶带,恢复原来的表 面发生错误的叠层顺序,则形成第二个共格孪晶界 构成了孪晶。孪晶为不同的晶面,合金不均匀滑移 导致具有相同晶面的孪晶出现滑移带。图 3(c)中, 内氧化晶粒内部有很多滑移带,晶粒越粗大,滑移 带越多,表明晶粒在拉伸过程中发生协调变形。

由图 4 可知, 650°C内氧化后, 表面细晶区断口 平滑,内氧化组织呈结晶状沿晶断裂,晶界开裂。 未发生氧化的区域组织存在解理小平面及台阶状撕 裂棱, 断裂特征为准解理断裂(图 4(a)、4(b))。在 750℃ 裂纹源。未氧化组织的晶界强度高, 银镁合金有大

内氧化组织的断裂呈石块状,有大量的放射条纹, 氧化界面附近的未内氧化组织发生准解理断裂,而 在试样中心的断裂末端区有大量撕裂韧窝,为微孔 聚合型断裂(图 4(c)、4(d))。850℃时组织基本发生 内氧化,断口为小平面状形貌的沿晶断裂,不同晶 粒及不同晶面的微观断裂特征不一致,分别存在光 滑平面、撕裂韧窝、微小撕裂棱断裂形貌(图 4(e)、 4(f)).

晶界上的原子空位, 使 MgO 团簇在晶界沉淀 析出,集聚长大,降低了晶界强度。合金在拉伸变 形时,晶内的运动位错受阻于晶界,在晶界处造成 应力集中,裂纹在晶界形成,并沿晶界扩展。裂纹 扩展至氧化界面时,成为未氧化组织晶界处的解理

量滑移系,裂纹在位错滑移受阻,通过小平面扩展 相遇发生塑性撕裂,形成台阶状撕裂棱(图 4(b))。这 种准解理断裂特征反映了解理裂纹和已发生塑性变 形晶粒之间的扩展和作用<sup>[15]</sup>。随着内氧化温度升高, 合金晶粒组织粗大,晶界的比例减少,MgO 团簇形 貌和尺寸变化,氧化组织的晶界有放射条纹,裂纹 在晶界扩展阻力增加。在 750℃未发生内氧化试样 中心的出现大量断裂韧窝,表明由于裂纹源数量随着晶界比例减少而降低,解理裂纹完全被抵消,裂纹重新在硬质点形核,发生微孔聚合塑性断裂。

# 2.4 断裂区微观组织

850℃内氧化断口中,同一晶粒的不同晶界面 的断裂组织不相同,其断裂晶面高倍照片如图 5 所 示,具有特征位置的能谱分析结果列于表 2。



(a). 断口晶粒形貌(Fracture morphology of grain); (b). 晶面 1 (Lattice plane 1); (c). 晶面 2 (Lattice plane 2)
 图 5 850℃内氧化断口微观组织 Fig.5 The Micro-morphology of internal oxidation fracture at 850℃

### 表 2 图 5 中能谱分析(质量分数)数据

Tab.2 Energy spectrum analysis (mass fraction) data in Fig.5 /%

位置	0	Mg	Ag	
1	3.73	2.02	94.26	
2	/	0.67	99.33	
3	/	/	100.00	
4	/	0.33	99.67	
5	1.64	1.41	96.96	
6	4.20	2.64	93.17	

从图 5 可以看出,同一晶粒的两个晶界面的微 观形貌呈圆形微坑的等轴韧窝花样,合金断裂过程 中沿晶界发生了一定的塑性变形,形成沿晶韧窝。 晶面 1 韧窝底部有致密的块状氧化物,氧化物周围 光滑,韧窝壁为光滑的撕裂棱。晶面 2 韧窝底部有 多种状态氧化物,韧窝壁发生塑性变形,大韧窝之 间布满小韧窝。

由表 2 的能谱分析结果可知,两个晶面的韧窝中的氧化物都含有 O、Mg 元素,证明是银镁合金内氧化产生的 MgO 团簇。图 5(b)和 5(c)中的位置 1、位置 5、位置 6 的 O、Mg 元素分析表明,O、Mg 元素含量越高,MgO 团簇越致密,形状越规则。其中,O/Mg 原子比都大于 1,这是由于试样表面的影响,能谱分析的 O 含量会偏高。晶面 1 中, 韧窝底部位置 2 的 MgO 团簇周围组织中含有少量 Mg 元素,

位置3的韧窝壁中只有Ag。晶面2中,位置4的小 初窝组织中含有更少量的Mg元素。

在 850℃内氧化后,合金组织基本完成内氧化 且晶粒粗大,拉伸时裂纹起源于晶界,并快速扩展 造成断裂,同一晶粒的不同晶界面应力状态为垂直 于晶面的拉伸正应力,断口为等轴韧窝形貌。此时 合金的断裂微观特征由合金元素及分布决定。 Combe 等<sup>[9-10]</sup>研究表明在高温下,Mg 原子及 MgO 的迁移性显著增加,MgO 团簇尺寸增大,向紧凑结 构转化成电镜可观察的微尺寸球形。本研究中,由 拉伸断口微观组织可直观发现,MgO 团簇形状为方 形,而不是其他研究中的球形,团簇尺寸大于 10 µm, 团簇周围存在没有完全氧化的 Mg 原子。报道指出 MgO 等氧化物与基体呈简单立方取向关系<sup>[7]</sup>。本研 究发现同一晶粒的内氧化状态一致,但 Mg、MgO 团簇在不同晶面的分布存在差异,导致合金出现混 合型沿晶断裂(如图 4(f)所示)。

# 3 结论

 Ag-0.2Mg 合金在 550℃处理时,组织为细 小的等轴晶粒,氧化界面平直。650℃时表面存在细 晶区,未内氧化区域组织较粗大;750℃温度以上处 理时,内部晶粒长大,氧化界面向中心移动。随着 内氧化温度升高,合金硬度逐渐降低,强度逐渐增 加,延伸率降低。

2) 合金内氧化后组织为沿晶断裂,未内氧化组织成对称剪切塑性断裂。650℃和750℃内氧化后, 表面细晶区断口平滑,未发生氧化组织为准解理断裂,在750℃内氧化后断裂末端区出现微孔聚合型断裂。

3) 合金在 850℃时断口为小平面状形貌的沿 晶断裂,不同晶粒及不同晶面的微观断裂特征不一 致。同一晶粒两个晶面的微观韧窝中有 MgO 团簇, 形状主要为方形,团簇周围存在未氧化的 Mg,2 个 晶面的 Mg 原子、MgO 团簇分布不同。

## 参考文献:

- SALANOV A N, SAVCHENKO V I. Oxygen thermodesorption and role of oxygen diffusion in bulk silver[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1997, 61(2): 323-330.
- [2] WHITE M G, BEUHLER R J. State-resolved dynamics of oxygen atom recombination on polycrystalline Ag[J]. Journal of Chemical Physics, 2004, 120(5): 2445-2455.
- [3] APPERLEY M H, ZENG R, DARMANN F, et al. Properties of Ag-Mg alloy sheathed Bi-2223 tapes[J]. Cryogenics, 2000, 40(4-5): 319-324.
- [4] 朱绍武. Ag-Mg-Ni 合金内氧化后结构与性能研究[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 29-32.
  ZHU S W. The property and microstructure of Ag-Mg-Ni alloy after internal oxidation[J]. Precious Metals, 2013, 34(1): 29-32.
- [5] CHARRIN L, COMBE A, CABANE J. Oxide particles in Ag-Mg alloys formed by internal oxidation[J]. Oxidation of Metals, 1992, 37(1/2): 65-80.
- [6] PROROK B C, GORETTA K C, PARK J H, et al. Oxygen diffusion and internal oxidation of Mg in Ag/1.12at.%Mg
   [J]. Physica C Superconductivity & Its Applications, 2015, 370(1): 31-38.

\* \* \* \* \* \* \* \* \* \* \* \* \* \*

## 【上接第8页】

- [14] LIU M M, CHEN J L, CUI H, et al. Ag/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> composites with high hardness, high strength and high conductivity[J]. Materials Letters, 2018, 213: 269-273.
- [15] LIN Z, FAN S, LIU M, et al. Excellent anti-arc erosion performance and corresponding mechanisms of a nickelbelt-reinforced silver-based electrical contact material[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 788: 163-171.
- [16] YANG R, LIU S, CHEN J, et al. Porous Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiber-

- [7] JANG H, CHAN D K, SEIDMAN D N, et al. Atomic scale studies of the mechanisms of internal oxidation[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1993, 29(1): 69-74.
- [8] CHARRIN L, COMBE A, CABANE F, et al. Evidence for the formation of substoichiometric species during internal oxidation of Ag-Mg alloys[J]. Oxidation of Metals, 1993, 40(5/6): 483-501.
- [9] COMBE A, CABANE J. Mechanism of internal oxidation in silver alloys[J]. Oxidation of Metals, 1984, 21(1/2): 21-37.
- [10] COMBE A , CHARRIN L , MOYA G, et al. Residual resistivity of clusters during internal oxidation of silver alloys[J]. Acta Metallurgica, 1983, 31(7): 1019-1023.
- [11] DOUGLASS D L, ZHU B, GESMUNDO F. Internaloxide-band formation during oxidation of Ag-Mg alloys[J]. Oxidation of Metals, 1992, 38(5/6): 365-384.
- [12] CHARRIN L, BECQUART-GALLISSIAN A, COMBE A, et al. Key experimental parameters for internal-band formation: Relationship between stress and oxidation kinetics in silver–magnesium alloys[J]. Oxidation of Metals, 2002, 57(1/2): 81-98.
- [13] 郑学军,周龙海,董璞,等. 银镁合金内氧化的组织特征[J]. 铸造技术, 2019(12): 1266-1269
  ZHENG X J, ZHOU L H, DONG P, et al. Microstructure characteristics of internal oxidation of Ag-Mg alloy[J]. Foundry Technology, 2019(12): 1266-1269.
- [14] PARK J H, PROROK B C, GORETTA K C, et al. Hightemperature internal oxidation of Ag/1.2at.% Mg and Ag/0.25at.% Mg-0.25at.% Ni[J]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, 1999: 1-11.
- [15] 廖乾初, 孙福玉, 蓝芬兰. 准解理断裂的本质[J]. 金属 学报, 1979, 15(2): 259-313.
   LIAO Q C, SUN F Y, LAN F L. An investigation of quasicleavage fracture in steel[J]. Acta Metallrugica Sinica, 1979, 15(2): 259-313.

reinforced silver composite exhibiting enhanced mechanical and electrical properties[J]. Ceramics International, 2019(45): 1881-1886.

[17] 林智杰. Ag-SnO2和 Ag-Ni 电触头材料微结构调控与性能研究[D]. 沈阳:东北大学, 2016.
LIN Z J. Microstructure control and properties of Ag-SnO2 and Ag-Ni electrical contact materials[D]. Shenyang: Northeastern University, 2016