热处理工艺对 Ag-Mg-Ni 合金内氧化的影响

马小龙,余建军,李永娣,赵 涛 (西安诺博尔稀贵金属材料有限公司,西安 710065)

摘 要: Ag-Mg-Ni 合金的内氧化影响其显微组织和力学性能。研究了 Ag-0.3Mg-0.2Ni 合金在不同 热处理条件下的显微组织和力学性能变化。结果表明,随着热处理温度增加,合金的显微硬度先降 后升,金相显微组织由典型的纤维状特征转变为等轴晶;随着保温时间延长,晶粒逐渐长大,硬度 提高;热处理温度在 400℃以上时, Ag-Mg-Ni 合金开始发生内氧化,升高温度能够加速内氧化过程, 600℃保温 6 h 或 800℃保温 2 h 可获得显微硬度(Hv_{0.02})在 140 以上的 Ag-0.3Mg-0.2Ni。 关键词:金属材料; Ag-0.3Mg-0.2Ni 合金;内氧化;热处理;显微组织;显微硬度 中图分类号: TG146.3⁺2 文献标识码:A 文章编号: 1004-0676(2017)01-0027-04

Effect of Heat-treatment Process on the Internal Oxidation of Ag-Mg-Ni Alloy

MA Xiaolong, YU Jianjun, LI Yongdi, ZHAO Tao (Xi'an Noble Rare Metal Materials Co. Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: Internal oxidation is very important for achieving desired microstructure and mechanical properties of Ag-Mg-Ni alloy. The microstructure and mechanical properties of Ag-0.3Mg-0.2Ni alloy were studied under different heat treatment conditions. The results indicate that the micro hardness of the alloy decreased first and then increased as the heat treatment temperature went up, accompanied by the transformation of the microstructure from typical fibrous structure to equiaxed grains. With the heat preservation time prolonged, the grains grew larger and the hardness was enhanced. When the heat treatment temperature exceeded 400°C, the internal oxidation of Ag-Mg-Ni alloy began to occur, and the oxidation process could be accelerated by raising temperature. Ag-0.3Mg-0.2Ni with a value of $Hv_{0.02}$ more than 140 was yielded when heated at 600°C for 6 h or 800°C for 2 h.

Key words: metal materials; Ag-0.3Mg-0.2Ni alloy; internal oxidation; heat-treatment; microstructure; micro hardness

Ag-Mg-Ni 合金是一种以Ag为基体并含有少量的 Mg 和 Ni 元素,通过真空熔炼而成的弹性材料,素有"弹簧银"之称,具有良好的导电导热性和高温下弹性不变的特点,同时还具备优越的抗电侵蚀能力及很好的电接触性能^[1-5]。Ag-Mg-Ni 合金广泛应用于航空、航天、航海等高技术和国防领域,以及民用工业的各种交直流接触器、断路器、继电器和转换开关中微型继电器的弹簧接点元件^[6-12]。

内氧化是指氧通过扩散进入合金内部,在合金

次表面层中实现选择性氧化形成内氧化物的过程。

在 Ag-Mg-Ni 合金制备过程中,内氧化对其显微组 织和力学性能影响较大^[13-15]。Mg 在合金内氧化处 理过程中生成 MgO 质点弥散分布在合金中导致合 金强化,而 Ni 能细化晶粒,减少合金的脆性,二者 共同作用使得 Ag-Mg-Ni 合金成为优异的弹性材 料。研究热处理工艺对内氧化的影响,对指导合金 的生产具有重要的意义。

本文将 Ag-Mg-Ni 合金采用不同的热处理工艺

收稿日期: 2016-07-15

第一作者:马小龙,男,工程师,研究方向:有色金属材料。E-mail: ajwmxl@163.com

进行处理,分析合金的显微组织和显微硬度的变化,确定合金内氧化的温度条件,为 Ag-Mg-Ni 合金的 热处理工艺提供实验数据。

1 实验

1.1 样品的热处理

试验用 Ag-0.3Mg-0.2Ni 合金含 Mg(质量分数, 下同)为 0.30%、含 Ni 为 0.20%,余量 Ag 为 99.5%, 由西安诺博尔稀贵金属材料有限公司提供。在四辊 可逆精密冷带轧机设备(安泰科技股份有限公司公 司 JM250 型)上将加工率为 80%的 Ag-0.3Mg-0.2Ni 合金进行热处理。其中一组试样分别在 300、400、 600 和 800℃保温 2 h; 另一组试样分别在 300、400 和 600℃保温 6 h。

1.2 显微组织观察

金相制样使用的腐蚀剂为 30%双氧水、25%氨 水和无水乙醇均购于天津市富宇精细化工有限公 司,分析纯。用 OLYMPUS XJZ-6 型金相显微镜观 察各样品的的金相显微组织。

1.3 显微硬度测定

采用TUKON 2100显微维氏硬度计测定样品的 显微硬度。测试施加载荷为 20g,保持时间为 10s, 每个试样测 5个点,结果取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对 Ag-Mg-Ni 合金显微组织的影响 图 1 为不同热处理温度下保温 2 h 的 Ag-Mg-Ni

合金显微组织图像。



由图 1 可以看出热处理温度为 300℃时(图 1(b)),金相组织仍与加工态(图 1(a))类似,具有较为典型的纤维状组织特征,说明此温度下组织尚未发生变化,Ag-Mg-Ni 合金还没开始进行内氧化(内氧化发生时能够从金相显微组织中看到优先分布于晶界处的黑色颗粒状物质);热处理温度为 400℃时(图 1(c)),虽然仍能看到明显的带状组织特征,但晶粒开始发生再结晶转化,趋于等轴化;热处理温

度为 600℃时(图 1(d)),带状组织基本消失,晶粒完 全等轴化;继续增加温度至 800℃(图 1(e)),晶粒尺 寸明显增加。

2.2 保温时间对 Ag-Mg-Ni 合金显微组织的影响

为了研究保温时间对合金内氧化性能的影响, 将 Ag-Mg-Ni 合金样品在不同热处理温度下的保温 时间延长至 6 h,观察其金相组织,结果如图 2 所示。



(a). 300°C; (b). 400°C; (c). 600°C

图 2 Ag-Mg-Ni 合金在不同热处理温度下保温 6 h 的金相组织图像

Fig.2 Metallographic image of Ag-Mg-Ni alloy heat preservation for 6 h under different heat treatment temperature

由图 2 可见,随着热处理温度的升高,显微组 织仍然十分相似,但晶粒明显长大,黑色氧化物颗 粒增多,并且变粗。将图 2 与与图 1 对比,在相同 内氧化温度下,保温时间越长,晶粒的尺寸更大。 样品在 300℃保温 6 h 的显微组织(图 2(a))与保温 2 h 的显微组织(图 1(b))相比,没有了典型的纤维状组 织特征,证明保温时间延长促进晶界运动,并产生 多边化,拉长的晶粒完全等轴化。

2.3 热处理条件对 Ag-Mg-Ni 合金显微硬度的影响 经不同温度和保温时间热处理的 Ag-Mg-Ni 合

金样品的显微硬度(HV_{0.02})测定结果如表 1 所列。

表 1 Ag-Mg-Ni 合金经不同温度和保温时间热处理后的显 微硬度

Tab.1 $Hv_{0.02}$ of Ag-Mg-Ni alloy heat-treated at different temperature and holding time

<i>T</i> /°C	As-cast	300	400	600	800
Hv _{0.02} (holding for 2 h)	111.6	82.84	56.02	73.06	146.4
Hv _{0.02} (holding for 6 h)	_	82.98	80.68	143.4	_

由表1可以看出,当保温时间为2h时,随着 热处理温度增加,合金的显微硬度先降低后增加。 400℃热处理时,显微硬度最低,Hv_{0.02}由加工态 (As-cast)的116.6 降至56.02;随着热处理温度的继 续增加,显微硬度逐渐增加,至800℃处理时,显 微硬度Hv_{0.02}高达146.4。结合图1的金相组织图像 可知,随着热处理温度的增加,Ag-Mg-Ni合金发 生再结晶转变,晶粒尺寸逐渐增加,其显微硬度应 该有所下降^[16],而实际测量值随着热处理温度增加 而明显增加。这说明在高于400℃热处理后,Mg 发生了内氧化,形成MgO,提高了合金的显微硬度。 将保温时间延长为6h,与保温2h对比。热处 理温度为 300℃时,显微硬度基本没有变化,说明 此时 Mg 和 Ni 元素在此温度下并未发生内氧化,硬 度不变;400℃时,显微硬度随保温时间的增加有所 增加;600℃增加非常明显。这说明 Mg 元素在400 ℃已经开始发生内氧化;内氧化速率随着热处理温 度的增加而提高。600℃保温 6 h 和 800℃保温 2 h 时 Ag-Mg-Ni 合金的显微硬度非常接近,继续延长 保温时间,显微硬度不再增加,说明此工艺条件下 该合金的内氧化基本完成。

2.4 内氧化工艺的确定

将表1数据以显微硬度曲线(图3)的形式表述,可以更直观地分析内氧化进度。





由图 3 可以看出,热处理温度为 300℃时,延 长保温时间对 Ag-Mg-Ni 合金的显微硬度几乎没有 影响,结合图 1(b)及图 2(a),说明在 300℃时,合 金并未发生再结晶转变,晶粒仍具有纤维状特征, 且内氧化还没开始,晶界处并未出现黑色颗粒状。 400℃时,随着保温时间的增加,其显微硬度明显提高,根据文献[16],发生再结晶转变时,显微硬度应该有所下降,而此合金显微硬度明显提高,说明此温度下 Ag-Mg-Ni 合金已经发生了内氧化;结合图 1(c)和图 2(b)也可发现晶界处出现了黑色颗粒状物质,应该是内氧化颗粒。600℃时,显微硬度提高幅度增大,样品保温 6 h 与 800℃保温 2 h 的显微硬度接近,内氧化基本完成。

基于显微硬度测定结果和金相组织分析的结 果,合适的热处理工艺为:600℃保温6h,或800℃ 保温2h。

3 结论

1) 热处理温度和保温时间对 Ag-Mg-Ni 合金 金相显微组织有明显影响。热处理温度越高,保温 时间越长,晶粒再结晶越充分,尺寸越大。

2) Ag-Mg-Ni 合金显微硬度随热处理温度增高 先降后升,400℃时显微硬度最低。随着保温时间的 延长,硬度增大。

3) Ag-Mg-Ni 合金显微硬度变化是内氧化作用 和再结晶共同影响的结果,合金发生再结晶转变后 显微硬度降低,而内氧化发生后显微硬度增加,两 者共同作用使得热处理后 Ag-Mg-Ni 合金显微硬度 先降低后增加。

4) 热处理温度为 400℃时,内氧化已经开始; 热处理条件为 600℃保温 6 h,或 800℃保温 2 h, Ag-Mg-Ni 合金的内氧化基本完成,合金显微硬度 Hv_{0.02}达到 140 以上。

参考文献:

- 供名.可硬化 Ag-Mg-Ni 弹性合金[J].功能材料, 1971(3): 65-66.
 Anon. Curable Ag-Mg-Ni elastic alloy[J]. Journal of functional materials, 1971(3): 65-66.
- [2] 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.
 CUI H, XIE M, YANG Y C, et al. Analysis of phase composition and properties of Ag-Mg-Ni alloy[J].
 Precious metals, 2011, 32(1): 20-24.
- [3] 何纯孝,李关芳.贵金属合金相图及化合物结构参数
 [M].北京:冶金工业出版社,2007:70-71.
 HE C X, LI G F. Phase diagrams of precious metal alloys and structure parameters of precious metal compounds
 [M]. Beijing: Metallurgical industry press, 2007: 70-71.

- [4] 林永新. 微量 Ni 在 Ag-Mg 内氧化合金中的行为[J]. 稀 有金属材料与工程, 1975(4): 9-14.
 LIN Y X. Behavior of trace Ni in Ag-Mg alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 1975(4): 9-14.
- [5] 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.

QIU Y L. Heat treatment of elastic material Ag-Mg-Ni alloy[J]. Aeronautical manufacturing technology, 1981(6): 26-28.

[6] 崔浩,谢明,刘满门,等. 压铸 Ag-Mg-Ni 合金导电环 的组织与性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(1): 20-24.
CUI H, XIE M, LIU M M, et al. Microstructure and properties of die casting Ag-Mg-Ni alloy ring[J]. Special

[7] 宁远涛. 贵金属-稀土合金的结构、性能和新材料研究
[J]. 贵金属, 1994, 15(2): 61-71.
NING Y T. Research on shructure, properties and new materials of RE-precious metal alloys[J]. Precious metals, 1994, 15(2): 61-71.

casting & nonferrous alloys, 2011, 31(1): 20-24.

- [8] 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 Y T, WANG S, XIE M, et al. Research progress in silver based sliding electrical contact material[J]. Precious metals, 2015, 24(1): 68-74.
- [9] 王继周, 许永昌, 石路. 稀土贵金属电接触材料的进展
 [J]. 有色矿冶, 1995(5): 35-39.
 WANG J Z, XU Y C, SHI L. Development of rare earth precious metal electrical contact materials[J]. Non-ferrous mining and metallurgy, 1995(5): 35-39.
- [10] 堵永国, 张为军, 鲍小恒, 等. AgMeO 触电材料成分与 组织的优化设计理论[J]. 电工材料, 2006(4): 8-15.
 DU Y G, ZHANG W J, BAO X H, et al. Optimal design theory of composition and microstructure of AgMeO shock absorption material[J]. Electrical engineering materials, 2006(4): 8-15.
- [11] 张为军, 堵永国, 胡军遂. AgReO 触头材料耐电弧侵蚀 行为研究[J]. 电工材料, 2000(3): 11-14.
 ZHANG W J, DU Y G, HU J S. Research on arc erosion resistance of AgREO contact materials[J]. Electrical engineering materials, 2000(3): 11-14.