DOI：10.16410/j.issn1000-8365.2019.12.008

银镁合金内氧化的组织特征

郑学军[1,2]，周龙海[2]，董　璞[2]，韩吉庆[2]

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

摘　要：采用真空感应熔炼制备含镁 0.2%的银镁合金，冷加工成管材。在大气环境中对合金进行内氧化处理，研究不同氧化温度和时间的组织特征。结果表明，500 ℃处理后，合金组织为细小的等轴晶粒。大于 700 ℃处理时，表面形成一层细晶区，内部晶粒显著长大，氧化界面向中心移动。内氧化温度小于 600 ℃时，合金晶粒呈线性长大，趋势较平缓；大于 600 ℃时，晶粒快速长大。随着温度升高，内氧化深度呈下抛物线增加。在 800 ℃时，随着氧化时间增加，细晶区和内部晶粒没有明显变化，内氧化深度呈上抛物线增大。

关键词：银镁合金；内氧化；微观组织；氧化界面

中图分类号：TG146.3　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-8365(2019)12-1266-04

Microstructure Characteristics of Internal Oxidation of Ag–Mg Alloy

ZHENG Xuejun[1,2], ZHOU Longhai[2], DONG Pu[2], HAN Jiqing[2]

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

Abstract: The Ag-Mg alloy containing 0.2% Mg was prepared in vacuum induction melting and cold-machined into tube. The internal oxidation of the alloy was carried out in the atmosphere. The microstructure characteristics of different oxidation temperature and time were studied. The results show that the microstructure of Ag-Mg alloy is fine equiaxed grains after treatment at 500 ℃. When the temperature is higher than the 700 ℃, a fine-grained zone is formed on the surface. The inner grains grow up significantly, and the oxidation interface moves to the center. When the internal oxidation temperature is less than 600 ℃, the grain size of the Ag-Mg alloy grows linearly and the trend is relatively flat. When the temperature is above 600 ℃, the grains grow up rapidly. As the temperature increases, the depth of internal oxidation increases in a lower parabola. At 800 ℃, with the increase of oxidation time, the fine crystal region and internal grains is not change significantly, and the internal oxidation depth increases in a parabola.

Key words: Ag-Mg alloy; internal oxidation; microstructure; oxidation interface

银中加入少量与氧亲和力强的元素，通过在氧环境中加热而发生内氧化，银基体中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，内氧化银基合金大量用作触点材料[1,2]。银镁合金是典型的内氧化合金，是一种优良的电触点材料，其电接性能与氧化物的结构和状态相关。合金中内氧化形成的 MgO 氧化物能与超导体的化学性质相对兼容，在长时间高温退火过程中的硬度趋于恒定，因此还应用于高温超导线的包套材料[3]。合金的硬度和电阻率的变化是溶质含量、氧化温度及时间的函数。对银镁内氧化机理和氧化物结构进行了大量研究[4-6]，但对合金的微观组织没有系统的报道。本研究制备含镁 0.2%(质量分数)的银镁合金，在大气环境中对合金进行内氧化处理，研究合金经不同氧化温度和时间内氧化处理后的组织特征。

1　试验材料与方法

试验用纯度大于 99.99%的银、99.99%的镁，在真空感应炉熔炼成含镁 0.2%的合金铸锭，再轧制冷加工成外径 20 mm，壁厚 1.5 mm 的管材。用马弗炉在大气环境中对合金管材分别进行内氧化处理，处理温度为 450~850 ℃，时间为 2 h；处理温度 800 ℃，处理时间为 0.5~2.5 h。用光学显微镜观察管材截面纵向的显微组织，测量晶粒尺寸，测量发生内氧化的深度。

2　试验结果及讨论

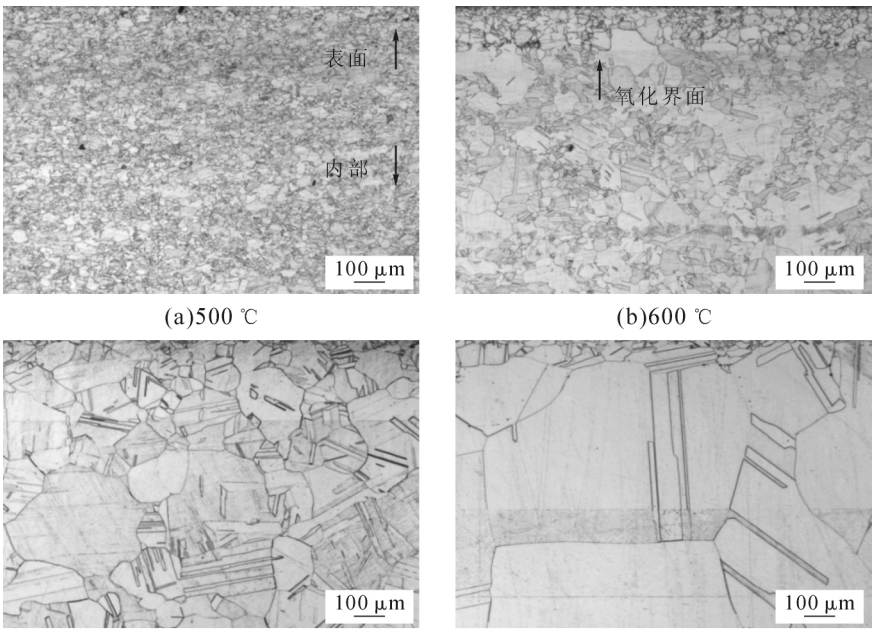
2.1　内氧化温度的影响

图 1 为不同温度氧化处理后管材纵向截面显微组织。可以看出，在 500 ℃处理后，截面整体组织为细小均匀的等轴再结晶晶粒，晶粒平均大小为 32 μm，

收稿日期：2019-11-18

作者简介：郑学军(1969-)，江苏姜堰人，硕士，教授. 主要从事稀贵金属材料研究与开发. 电话：029-86968688，E-mail：zxj@c-nin.com

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a)500 ℃　(b)600 ℃

(c)700 ℃　(d)800 ℃

图 1　不同温度内氧化的微观组织

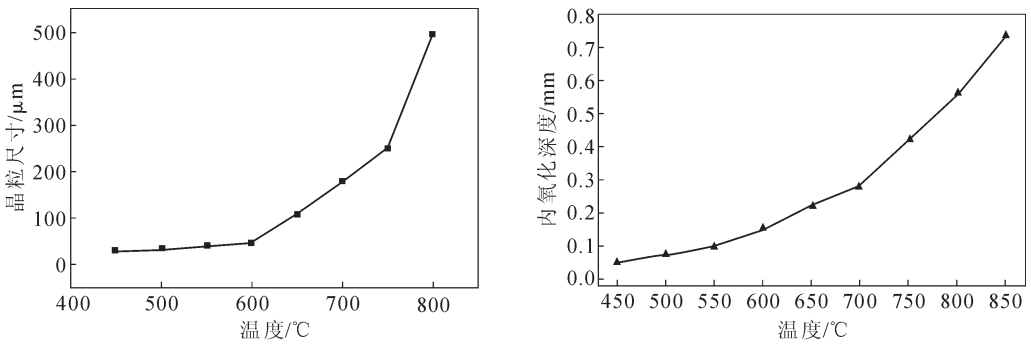
Fig.1　Microstructure of internal oxidation at different temperatures

氧化界面不明显。经 600 ℃内氧化处理时，在相同的腐蚀程度下，发生氧化的组织更易腐蚀出晶粒形貌，氧化界面明显。表面内氧化区域的组织晶粒较细小，内部未内氧化区域组织晶粒不均匀，为退火孪晶结构组织，存在细小晶粒和异常长大的粗大晶粒。700 ℃处理时，表面形成一层细晶区，内部晶粒长大，晶粒内出现大量退火孪晶。800 ℃处理时，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，内氧化深度达到 0.56 mm。

图 2 位不同温度氧化处理后试样晶粒尺寸和内氧化深度。可以看出，450 ℃处理时，组织发生了再结晶，平均晶粒尺寸为 27 μm，在大于 600 ℃处理时，内部晶粒随着温度升高逐渐长大，晶粒平均尺寸为 45 μm。在 450 ℃至 600 ℃区间，晶粒呈线性长大，趋势较平缓，拟合出的线性斜率 k 为 0.12。在 600 ℃至 750 ℃温度区间，晶粒快速长大，拟合出的线性斜率 k 为 1.4。温度在 800 ℃时，晶粒显著长大，平均晶粒尺寸大于 500 μm。在 450 ℃处理后，合金的内氧化深度为 0.05 mm，随着温度升高，内氧化深度呈下抛物线增加，700 ℃处理后的内氧化深度为 0.28 mm，温度大于 700 ℃时，内氧化深度增加较快，850 ℃内氧化深度达 0.737 mm。

银镁内氧化大致可分为 3 个过程[7]：①银在大于 400 ℃时通过对氧的解离吸附，氧原子固溶在银基体中，由表面逐渐向里扩散。扩散的氧原子与银中的镁原子接触时，立即发生内氧化过程，首先形成低化学计量的 MgO 相；②接着，通过结合大量氧而聚结成团簇，最初形成的团簇非常小，位于表面附近[8]。这些团簇含有的氧比 MgO 多，形成形状不规则的超化学计量的 MgO 相；③最后通过部分释放多余的氧，它们最终趋向于向 MgO 化合物相进化，从而变得更紧凑和更稳定 MgO 团簇[9]。

合金组织的再结晶和内氧化过程同时进行，表层组织发生内氧化形成稳定的 MgO 颗粒，能够阻



(a)晶粒尺寸　(b)内氧化深度

图 2　不同温度的晶粒尺寸和内氧化深度

Fig.2　Grain size and internal oxidation depth at different temperatures

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

碍晶界移动，内部组织在大于 600 ℃时快速长大。因此，温度大于 700 ℃时，表层细晶层很小，内部晶粒粗大。根据瓦格纳内氧化理论，热力学稳定性氧化物的溶质易形成球形颗粒[10]，镁对氧的沉淀诱导、成核和聚集在内部能带形成中起着重要作用。弥散细小的 MgO 氧化物使银基体畸变，腐蚀程度不一致，所以金相组织能观察到氧化界面的氧化带[8]。氧在 Ag-Mg 合金内氧化过程中，氧的扩散系数与纯银中的氧扩散基本一致，温度是影响 Ag-Mg 合金中氧的扩散和氧与镁结合速率的重要因素。氧化带厚度的动力学在小于 700℃遵循抛物线规律，在大于 700℃偏离抛物线规律[11]，这与本研究一致。

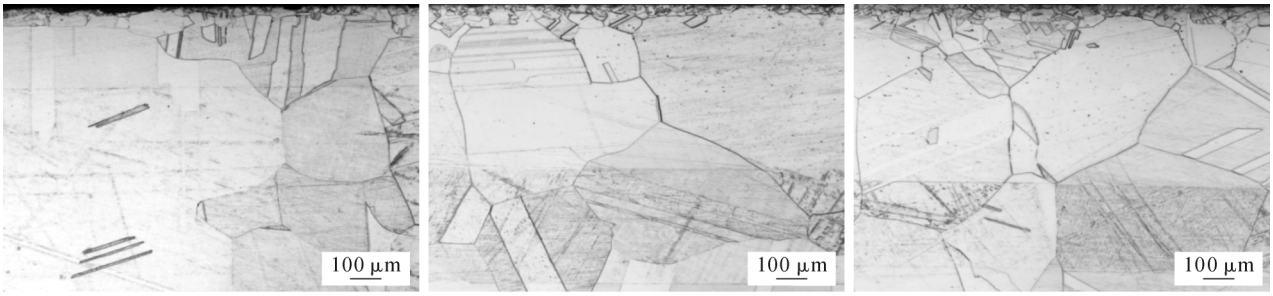
2.2 内氧化时间的影响

图 3 为 800 ℃不同时间的内氧化显微组织。可以看出，合金经 0.5 h 处理后，表面形成的细晶区层厚度较小，内部晶粒显著长大。氧化时间增加至 2.5 h 时，细晶区和内部晶粒没有发生明显变化，氧化界面向中心移动。表明在 800 ℃时，合金中的原子热震动大，晶界迁移和合并速率高，晶粒快速长大并达到稳定状态，随着氧化时间增加，组织没有明显变化。

图 4 为 800 ℃内氧化处理的氧化深度。可以看出，在 0.5 h 处理后，合金的内氧化深度为 0.282 mm，随着处理时间增加，内氧化深度呈上抛物线增大。Ag-0.2%Mg 合金的内氧化符合瓦格纳模型（Wagner's theory），见公式（1）。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[8]。氧化过程中，氧原子向合金中的渗透随时间呈抛物线形，内氧化完成后，氧原子通过合金的传输与纯银中的传输相同。

$$\xi^2=\frac{2D_O c_O^0}{\nu c_{Mg}}t \quad (1)$$

式中，ξ 为氧化深度（cm）；t 为氧化时间（s）；D_O 为氧在银中的扩散系数（cm^2/s）；C_O 为氧在银中的溶解度（mol）；CMg 为合金中合金元素 Mg 的原始浓度（mol）；ν 为氧化物中氧原子数与金属原子数比。



(a)0.5 h　(b)1.5 h　(c)2.5 h

图 3 不同时间内氧化的微观组织

Fig.3 Microstructure of oxidation in different time

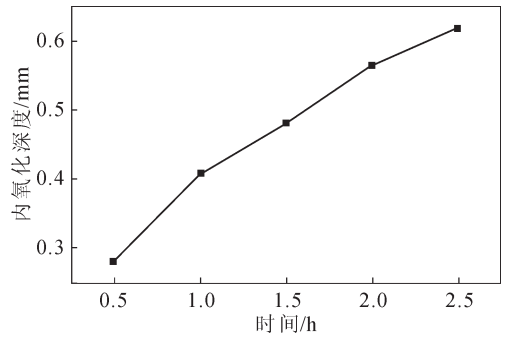


图 4 不同时间处理后的内氧化深度

Fig.4 Internal oxidation depth after different time treatment

3 结论

（1）在 500 ℃处理后，组织为细小均匀的等轴晶粒，600 ℃时，内氧化区域的组织晶粒细小，未内氧化区域组织晶粒不均匀。大于 700 ℃处理时，表面形成一层细晶区，内部晶粒长大，氧化界面向中心移动。

（2）内氧化温度小于 600 ℃时，晶粒呈线性长大，趋势较平缓，大于 600 ℃时，晶粒快速长大。随着温度升高，内氧化深度呈下抛物线增加。

（3）在 800 ℃时，0.5 h 处理后的表面形成细晶层较小，内部晶粒显著长大。随着氧化时间增加，细晶区和内部晶粒没有发生明显变化，内氧化深度呈上抛物线增大。

参考文献：

[1] 刘承峰. 银合金内氧化动力学分析[J]. 电工材料, 1997(1): 1-9.

[2] Jožica Bezjak A. The formation of passivation in internally oxidized Ag-based alloys [J]. International Journal of Scientific & Engineering Research, 2012, 3 (1): 1-7.

[3] 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, 2002, 370 (1): 31-38.

[4] Charrin L, Combe A, Cabane J. Oxide particles in Ag-Mg alloys formed by internal oxidation [J]. Oxidation of Metals, 1992, 37

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(1-2): 65-80.

[5] Semega B M, Charrin L, Combe A, et al. Evolution of the structure of precipitates during internal oxidation of Ag-0.4 at.% Mg alloy [J]. Philosophical Magazine A, 1992, 66(6): 1139-1148.

[6] Rikel M O, Goldacker W. Kinetics and mechanism of low-temperature internal oxidation of Ag-2 and 4 at.% Mg alloys [J]. Journal of Materials Research, 1999, 14(6):2436-2445.

[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, 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.

[9] 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.

[10] 苏明文，郭学茹，沈其峰. 银基合金内氧化研究概述[J]. 稀有金属合金加工, 1980(3)：27-34.

[11] Douglass D L, Zhu B, Gesmundo F. Internal-oxide-band formation during oxidation of Ag-Mg alloys [J]. Oxidation of Metals, 1992, 38(5-6): 365-384.

（上接第 1260 页）

[5] Malekan A, Emamy M, Rassizadehghani J, et al. The effect of solution temperature on the microstructure and tensile properties of Al-15% Mg_2Si composite [J]. Materials & Design, 2011,32 (5): 2701-2709.

[6] Li Z, Li C, Liu Y, et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical property of Al-10% Mg_2Si alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 663: 16-19.

[7] Li C, Sun J, Li Z, et al. Microstructure and corrosion behavior of Al-10%Mg2Si cast alloy after heat treatment [J]. Materials Characterization. 2016, 122: 142-147.

[8] Hadian R, Emamy M, Varahram N, et al. The effect of Li on the tensile properties of cast Al-Mg_2Si metal matrix composite [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 490:250-257.

[9] Yu H C, Wang H Y, Chen L, et al. Spheroidization of primary Mg_2Si in Al-20Mg2Si-4.5Cu alloy modified with Ca and Sb during T6 heat treatment process [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 685: 31-38.

[10] Qin Q D, Zhao Y G, Zhou W, et al. Effect of phosphorus on microstructure and growth manner of primary Mg_2Si crystal in Mg_2Si/Al composite [J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 447(1-2): 186-191.

[11] Mohanty P S, Gruzleski J E. Grain refinement mechanisms of hypoeutectic Al-Si alloys [J]. Acta Materialia,1996, 44 (9): 3749-3760.

[12] 李小松，蔡安辉，周勇，等. B 对 Al-7Si 合金 α 相形态和力学性能的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(5):34-37.

[13] Zhou S, Zhang K, Wang Y, et al. Rong, High strength-elongation product of Nb-microalloyed low-carbon steel by a novel quenching-partitioning-tempering process[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011,528 (27):8006-8012.

[14] Liu W J. An introduction to advanced hot-formed steel for automobile[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 27 (3): 373-382.

[15] 史志红，文九巴，马景灵，等. B 含量对 Al -Zn -Sn 系阳极材料组织与性能的影响[J]. 热加工工艺, 2010, 39(2) : 24-26.

[16] Wang L, Bian X F, Yuan S J. Refining effect of boron on eutectic silicon in subeutectic AlSi alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica(English letters), 1999, 12(4): 611-616.

[17] Azarbarmas M, Emamy M, karamouz M, et al. The effects of boron additions on the microstructure, hardness and tensile properties of in situ Al-15% Mg_2Si composite [J]. Materials & Design, 2011, 32 (10): 5049-5054.

技术资料邮购

《铸件均衡凝固技术及应用实例》

本书由西安理工大学魏兵教授编著。共8章：1、铸铁件均衡凝固与有限补缩；2、铸铁件冒口补缩设计及应用；3、压边浇冒口系统；4、浇注系统大孔出流理论与设计；5、铸件均衡凝固工艺；6、铸钢、白口铸铁、铝、铜合金铸件的均衡凝固工艺；7、浇注系统当冒口补缩设计方法；8、铸件填充与补缩工艺定量设计实例。全书320页。

特快专递邮购价：226元。

邮购咨询：李巧凤　　电话/传真：029-83222071　　技术咨询：13609155628

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net