

微量 Mg 对纯 Ag 的性能影响*

杨富陶, 周世平, 王文祥, 林德仲, 张勇, 张明德
(贵研铂业股份有限公司, 云南 昆明 650221)

摘要:在 99.995% Ag 中添加 8×10^{-5} Mg 制成 99.99% 纯 Ag, 进行机械性能测试试验。当 $\epsilon = 98\%$ 时, 在 25℃ 下保存 200 d, 其强度和硬度稳定不变。即在 99.995% 的高纯 Ag 中存在有微量镁, 使 Ag 在结晶过程中出现少量 Ag 溶 Mg 的固溶体颗粒, 细化 Ag 的晶粒, 晶界增多, 变形抗力增大, 起到强化和稳定机械性能的作用。

关键词:自然时效; 细晶粒; 固溶体颗粒

中图分类号: TF 832 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2002)05-0354-04

银材“自然时效软化”曾引起不少人关注^[1~4,8]。如 Lux B^[6]指出, 冷变形后银材强度的变化与材料纯度, 变形量, 时效温度和放置时间有关; Harmsen U^[7]等人的研究指出, 多晶体纯 Ag 在 20℃ 以下的温度也会产生自然时效软化, 其软化速率取决于变形量大小和纯 Ag 中的杂质含量; Hofmann W^[9]等人的研究认为银材的时效软化, 其中 Cu 的杂质含量影响尤其大。加工变形量的大小对时效软化影响也极大^[8,10], 纯度为 99.999% 的纯 Ag 经 99% 变形在 20℃ 仅保持 10 h 便开始软化; 而经过 50% 变形, 在 20℃ 就可保持 100 h 后才开始软化。但 Ag 以优良的电学性能和良好的塑性, 在常温下不氧化, 深受人们的欢迎, 但必须指出, 在实践应用中无论是对纯 Ag 材的生产或使用均不能忽视它的“自然时效软化”特性。

但以前几乎所有有关纯 Ag 材自然时效软化的文献都是从纯度、变形量、时效温度、存放时间等方面进行的, 但就其杂质含量的影响也只有有限的研究了 Cu, Ti, Al 元素。本文重点研究了微量镁对纯度为 99.99% 以上的高纯 Ag 材性能影响。

1 实验方法

1.1 样品制备 99.995% Ag 和 99.99% Mg 作原料, 熔炼 2 个扁锭, 未添加 Mg 的标为 1# Ag, 添加 8×10^{-5} Mg 的 Ag 标为 2# Ag。为了保证 Mg 的有效添加, 采用 399.966×10^{-4} Pa 高真空对 Ag 进行多次除气, 并充氩气保护。2 铸锭的杂质光谱定量分析结果见表 1。铸锭经常规热、冷加工程序制成 10.00, 2.00, 0.62, 0.40, 0.30 mm 的片材, 经 400~30 min 保温热处理, 再分别冷加工制成厚度为 0.19~0.20 mm 的带材, 以得到不同变形率的样品; 将样品剪切成尺寸为 0.19 mm \times 1.5 mm \times 180 mm 作为力学性能测试样品。

1.2 样品的储存及性能测试 将 98%, 90%, 70%, 50%, 30% 变形率的拉力试验试样, 除将每种变形率的试样各抽出一组(3 条)立即测出其加工后的抗拉强度、延伸率和硬度外, 其余样品全部保存在室温下, 每间隔一段时间测试一次抗拉强度 σ_b , 硬度 Hv 和延伸率 δ 。

表 1 光谱分析结果

Tab. 1 Spectrum analysis

质量分数 w/ %

| No. | Cu | Pt | Ir | Pd | Sb | Fe | Au | Ni | Pb | Bi | Al | Mg | Sn | 总量 |
|-----|--------|--------|--------|----------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| 1# | <0.002 | <0.001 | <0.001 | <0.000 2 | <0.001 | <0.000 5 | <0.000 5 | <0.000 5 | <0.000 5 | <0.000 2 | <0.000 2 | <0.000 1 | <0.000 5 | 0.007 3 |
| 2# | <0.002 | <0.001 | <0.001 | <0.000 2 | <0.001 | <0.000 5 | <0.000 5 | <0.000 5 | <0.000 5 | <0.000 2 | <0.000 2 | <0.002 | <0.000 5 | 0.009 5 |

收稿日期: 2002-03-11

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(2000E0084M)。

作者简介: 杨富陶(1944-), 男, 四川人, 正高工, 主要从事贵金属材料研究。

硬度在 Hv - 1 型低负荷硬度计上、抗拉强度在 ZL - 10 型纸张拉力试验机上、金相组织照片在奥地利 Mef - 2 型万能金相显微镜上。

2 实验结果与分析

2.1 材料的物理性能 1[#]和 2[#]Ag 材的有关物理性能测试结果,见表 2。从表 2 中可以看出,添加微量

Mg 对纯 Ag 的密度、熔点、晶体结构、晶格常数、电阻率、电阻温度系数等物理性能没有多大影响。

2.2 微量 Mg 对纯 Ag 加工硬化影响 图 1 为 1[#]Ag 和 2[#]Ag 经不同变形率的冷加工后,测得的硬度、抗拉强度和延伸率的变化曲线。从图 1 曲线可看出,添加微量 Mg 后,纯 Ag 硬度和强度均有一定提高,而延伸率略有下降。

表 2 材料的物理性能

Tab. 2 The physical properties of the silver materials

| No. | 密度/(g cm ⁻³) (20) | 熔点/ 沸点/ | 晶体 结果 | 晶格常数/ 10 ⁻¹⁰ m | 电阻率/ (10 ⁻⁶ cm) | 电阻温度系数/10 ⁻³ (0~100) | 弹性模量/ (kg cm ⁻²) | |
|----------------|-----------------------------------|------------|----------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------|
| 1 [#] | 10.49 | 961 | 2 210 | 面心立方 | 4.086 2 | 1.59 | 4.1 | 8 100 |
| 2 [#] | 10.485 | 962 | 2 210 | 面心立方 | 4.084 0 | 1.59 | 4.1 | 8 150 |

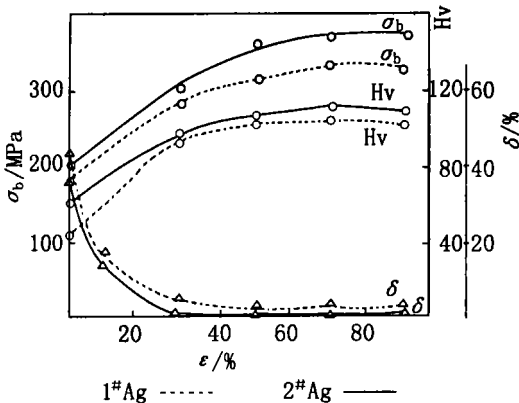


图 1 Hv, σ_b , 随变形量的变化图

Fig. 1 The effect of cold deformation on tensile strength and elongation

2.3 微量 Mg 对纯 Ag 的自然时效特性影响 图 2,图 3 分别为 1[#],2[#]纯 Ag 经过 30%,50%,70%,90%和 98%冷加工变形样品,放在室温下保存,间隔不同时间所测得的硬度、抗拉强度和延伸率绘制的变化曲线。从图 2 可看出,1[#]Ag 随保存时间的延长,硬度、强度均有不同程度下降,变形率越大,不仅下降速度快,而且下降幅度也越大,随着保存时间的再次延长,下降速度逐渐趋于平缓;而延伸率随保存时间延长均有一定幅度的增加,变形率越大,不仅增加速度快,而且上升幅度也越大。从图 3 可以看出,2[#]Ag 的硬度、强度和延伸率随存放时间延长至 200 d,甚至到 365 d 仍保持不变,这表明在纯 Ag 里添加微量 Mg 后,可以有效消除纯 Ag 材的自然时效软化。

2.4 材料组织结构 图 4,图 5 分别为 1[#],2[#]纯

Ag 经 400^o,60 min 固溶处理金相图,从 2 幅图中可以看出,图 5 比图 4 晶粒明显细小。这说明添加微量 Mg 能细化纯 Ag 晶粒。图 6,图 7 为 1[#],2[#]纯 Ag 400^o,60 min 固溶处理的 TEM 照片图,从图 6,1[#]Ag 电镜图可以看出,有大量孪晶和位错,为单相固溶体组织。从图 7 的 2[#]Ag 的电镜照片图上看,有层错滑移痕迹,晶内或晶界上均可看到黑色颗粒,这些颗粒是否就是添加 Mg 后带来的呢?可进一步分析确定。

2.5 微量 Mg 对纯 Ag 强化机理 在铸锭熔化过程中,Ag 首先熔化,Ag 熔体经过真空多次除气,此时 Ag 熔体中 O₂ 含量甚微,可以忽略,Mg 加入到 Ag 熔体中,Mg 熔入 Ag 固熔体形成含有 Mg 的 (Ag) 溶液。在电磁涡流作用下,含有 Mg 的 (Ag) 溶体,均匀分布于整个 Ag 熔体中。在冷却结晶过程中,Ag 熔体有部分首先凝固形核,随着继续快速冷却,出现小集团的 Ag 熔体凝固,结晶时出现分布在 Ag 熔体内的含 Mg 的 (Ag) 溶液来不及排出,就被分割包围在纯 Ag 熔体所形成的固溶体中。随着再次冷却凝固过程的进行,含有 Mg 的 (Ag) 熔体,就从 Ag 固溶体中凝固析出来,形成含 Mg 黑色微粒。又由于 Ag 和 Mg 的原子半径有差异,微量 Mg 又使纯 Ag 的点阵参数发生变化,使纯 Ag 的晶格产生畸变。综上所述,Mg 对纯 Ag 的强化为固溶强化机制。由于晶格畸变,晶粒细化,晶界增多,使纯 Ag 回复再结晶所需能量增加,在室温条件下,回复再结晶,难以进行,这正是添加微量 Mg 后,纯 Ag 的机械性能得以长期稳定的原因。

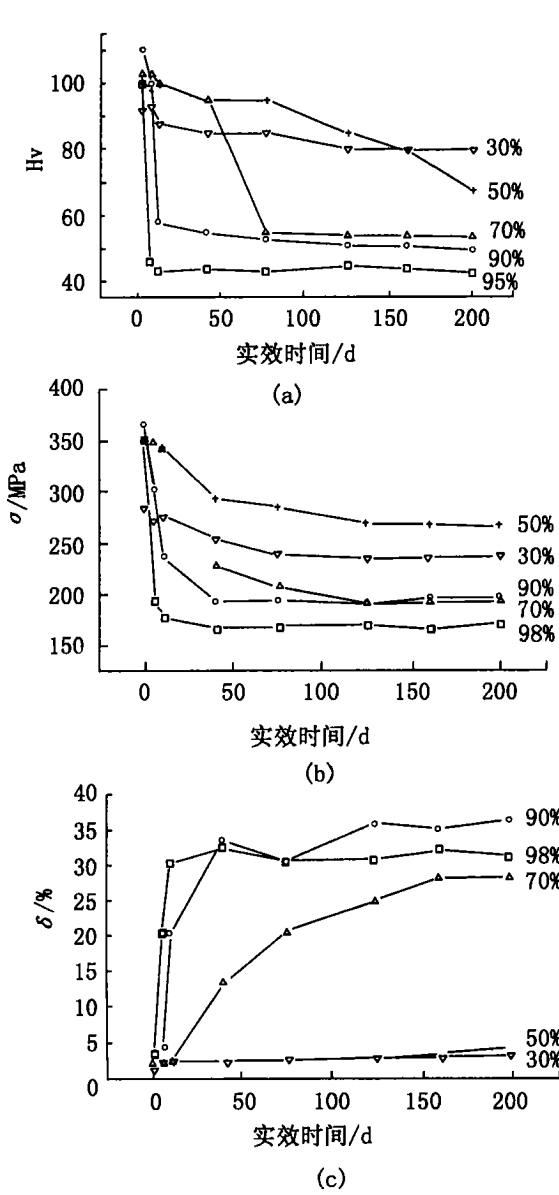


图 2 1# Ag 时效时间与 Hv, σ , δ 的关系

Fig. 2 The relation between ageing time and Hv, σ , δ , for 1# Ag

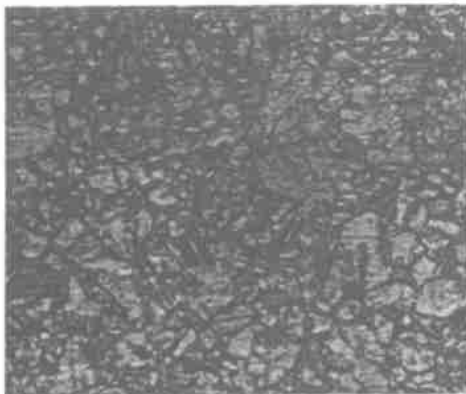


图 4 1# Ag 固溶处理金相图(300 ×)

Fig. 4 Metallograph photo of annealing of 1# Ag

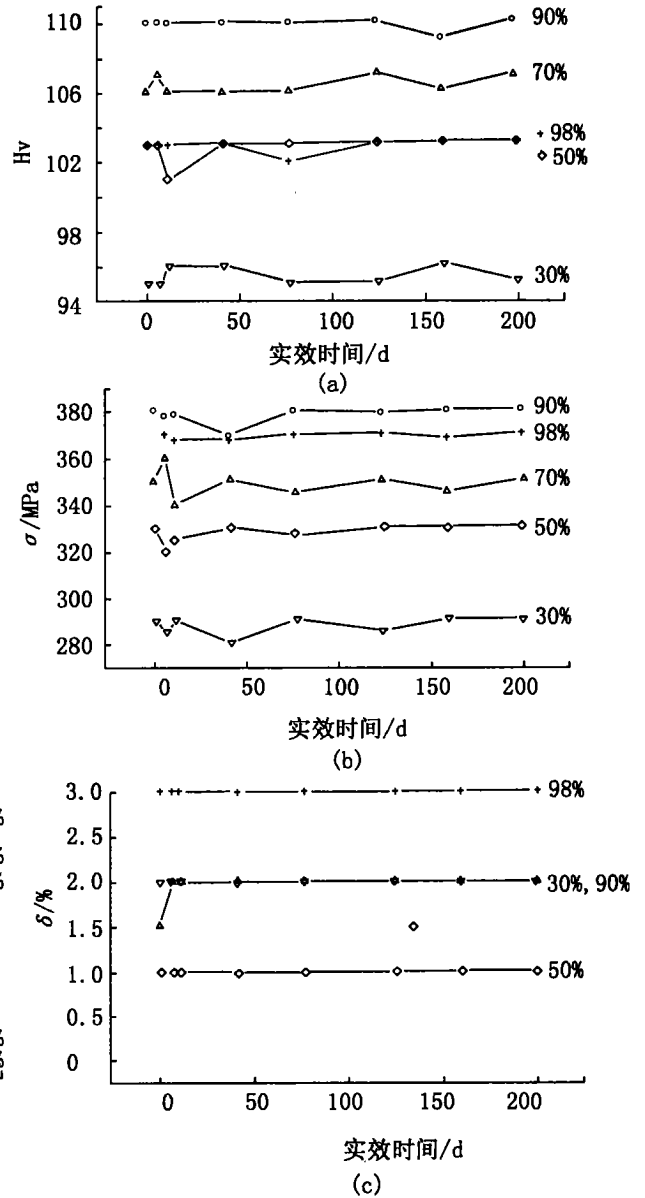


图 3 2# Ag 时效时间与 Hv, σ , δ 的关系

Fig. 3 The relation between ageing time and Hv, σ , δ , for 2# Ag



图 5 2# Ag 固溶处理金相图(300 ×)

Fig. 5 Metallograph photo of annealing of 2# Ag

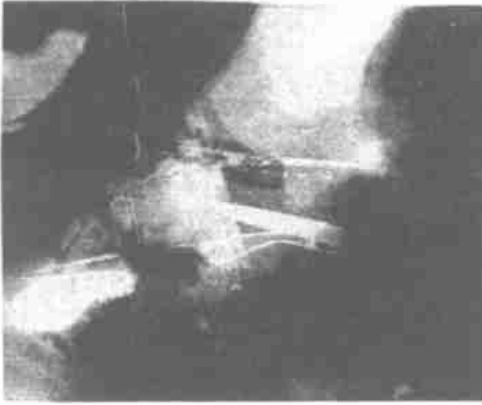


图 6 1# Ag 电镜照片图(5 万倍)

Fig. 6 Electronic microscope analysis of 1# Ag (50 000 x)

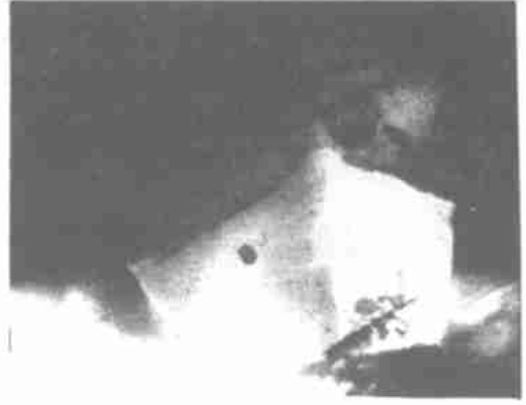


图 7 2# Ag 电镜照片图(5 万倍)

Fig. 7 Electronic microscope analysis of 2# Ag (50 000 x)

3 结 论

添加微量 Mg 后,在冷却结晶过程中,由于有 Mg 在 Ag 内的固溶,能细化纯 Ag 晶粒,晶界增多,晶格点阵产生畸变,起到强化和稳定机械性能的作用.使纯 Ag 硬度和抗拉强度提高,延伸率略有下降,在室温下能保持纯 Ag 机械性能长期稳定.

参考文献:

- [1] 宁远涛,文 飞.纯 Ag 和 Ag - Ce 合金在回复过程中的结构变化[J].贵金属,1999,20(3):1—8.
- [2] 宁远涛,文 飞,赵怀志,等.痕量稀土元素对 Ag 回复效应的影响[J].贵金属,1999,20(4):1—7.
- [3] 杨富陶,刘泽光.抗时效软化的银材[J].贵金属,1992,13(2):22—25.
- [4] 刘泽光,杨富陶.纯 Ag 自然时效的软化特性[J].贵金属,1991,12(2):25—33.
- [5] 金娅秋,朱利亚.测定银合金中的微量镁[J].贵金属,1997,18(4):41—44.
- [6] LUX B. Haptersammlung[D]. DGM:Villich,1973.
- [7] HARMSSEN U. Metall wissenschaft and technic [J]. Metall,1974,28(7):683—684.
- [8] MAITIN J W,DOHERTY R D. Stability of microstructure in metallic system[M]. Cambridge:Cambridge University Press,1976.
- [9] HOFMANN W, KIRSCH U J Z F. Metallkunde [J]. Metall,1966,57:305—310.
- [10] KEIL A. Werkstoffe fur elektrische [M]. Kontakte: Springer,1960.
- [11] 虞觉奇.二元合金状态图集[M].上海:上海科技出版社,1987.
- [12] 贾正琨.白银的深加工调查[M].北京:科技出版社,1996.

Influence of trace magnesium on properties of pure silver

YANG Fu-tao, ZHOU Shi-ping, WANG Wei-xiang, LIN De-zhong, ZHANG Yong, ZHANG Ming-de
(Sino-Platinum Metals Co., Ltd. Kunming 650221, China)

Abstract: A 99.99% silver material is manufactured by adding 8×10^{-5} Mg to the 99.995% Ag. The test measurement of mechanical properties for this material shows that the strength and hardness of the silver kept at 25 °C for 200 days do not change with time if $\sigma = 98\%$. By adding trace magnesium to 99.995% silver, the pellets of solid solution of Mg dissolved by Ag are produced with fine crystal grains of Ag, increased crystal interfaces and higher strength.

Key words: natural aging; fine crystal grain; pellet of solid solution