文章编号: 1004-0609(2009)02-0286-06

超音速电弧喷雾 Ag-Ni、Ag-Fe 粉末的快速凝固组织特征

秦国义1,王剑华2,赵怀志3,宁远涛3,许思勇1,郭锦新1

(1. 云南大学 先进材料工程研究中心,昆明 650091;2. 云南省新材料制备与加工重点实验室,昆明 650093;

3. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘 要:采用超音速电弧喷射雾化制备 Ag-10Ni、Ag-5Fe 合金粉末,采用 SEM 对合金粉末的快速凝固组织特征 进行研究。结合相图和 X 射线能谱(EDS)对快速凝固组织形成机制进行分析。结果表明: Ag-10Ni、Ag-5Fe 粉末 的快速凝固组织特征为 $\alpha(Ag)+\beta(Ni)+Ni \sim \alpha(Ag)+\beta(Fe)+Fe, \alpha(Ag) \sim \beta(Ni) \sim \beta(Fe)$ 为亚稳扩展固溶体: $\alpha(Ag)$ 为树枝 晶组织,二次枝晶间距约 0.2 μ m: $\beta(Ni) \sim \beta(Fe)$ 是弥散分布在 $\alpha(Ag)$ 中的微纳米球形粒子; 直径较大的 $\beta(Ni) \sim \beta(Fe)$ 中互弥散分布着纳米 $\alpha(Ag)$ 和 Ag。

关键词: Ag-Ni; Ag-Fe; 超音速电弧喷射雾化; 快速凝固组织 中图分类号: TG 146.4 文献标识码: A

Rapid solidification texture of Ag-Ni and Ag-Fe powders by ultrasonic arc spray

QIN Guo-yi¹, WANG Jian-hua², ZHAO Huai-zhi³, NING Yuan-tao³, XU Si-yong¹, GUO Jin-xin¹

(1. Research Centre of Advanced Material Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China;
 2. Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming 650093, China;

3. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming, 650106, China)

Abstract: Ag-10Ni and Ag-5Fe alloy powders were prepared by ultrasonic arc spray atomization process. The microstructure of the rapidly solidified alloy powders was investigated by SEM. The mechanism of the microstructure formation in RS powders was discussed according to phase diagram with EDS. The results show that the rapid solidification textures of Ag-10Ni and Ag-5Fe powders are $\alpha(Ag)+\beta(Ni)+Ni$ and $\alpha(Ag)+\beta(Fe)+Fe$, respectively. $\alpha(Ag)$, $\beta(Ni)$ and $\beta(Fe)$ are metastable expansion solutions. $\alpha(Ag)$ is dendritic structure. $\beta(Ni)$ and $\beta(Fe)$ are tiny ball particles dispersed in $\alpha(Ag)$ matrix, and $\beta(Ni)$ and $\beta(Fe)$ particles with larger diameter contain dispersed $\alpha(Ag)$ particles. **Key words:** Ag-Ni; Ag-Fe; ultrasonic arc spray atomization; rapid solidification texture

Ag-Ni、Ag-Fe 是两类电器领域广泛使用的电接触 材料,但由于它们存在很宽的偏晶反应区间、固态不 互溶而液态互溶度很小^[1],故只能用粉末冶金工艺生 产,目前的制粉方法主要采用化学共沉淀和机械混粉 两种工艺。近 20 年来,就 Ag-Ni、Ag-Fe 材料电接触 特性、性能和工艺的改进开展了不少研究^[2-11]。文献 [6-8]采用高压水雾化、气雾化制备 Ag-Ni(Fe)粉末, 因存在熔化温度不够高、坩埚漏嘴污染、粉末颗粒粗 大等问题,未得到工业应用。文献[9-11]采用机械合 金化工艺获得具有较大亚稳固溶度、高度弥散和均匀 分布的 α(Ag)+β(Ni)(Fe)复合粉末,使材料性能得到很 大提高,但机械合金化法周期长、效率低,规模化生

基金项目: 云南省应用基础研究基金资助项目(2003E0082M)

收稿日期: 2008-03-26; 修订日期: 2008-10-16

通讯作者: 秦国义, 教授, 博士; 电话: 13888508216; E-mail: guoyi_qin@yahoo.com.cn

产成本高,难于推广应用。秦国义等^[12-14]开展了超音速电弧喷射雾化制备难互溶 Ag 合金粉末的研究,为 Ag-Ni、Ag-Fe 等高熔点难互溶偏晶合金粉末高性能 化、高纯净化、高效率制备开辟了新的途径。然而, 有关快速凝固 Ag-Ni、Ag-Fe 粉末组织结构及其形成 机制的研究鲜见报道。本文作者采用超音速电弧喷射 雾化制备 Ag-10Ni、Ag-5Fe 粉末,对粉末的快速凝固 组织特征进行研究。这对于 Ag-Ni、Ag-Fe 快速凝固 粉末组织结构的调控和工艺优化具有重要意义,对超 音速电弧喷射雾化其它高熔点难互溶偏晶合金粉末的 研究开发也有重要参考价值。

1 实验

将纯度99.95%的Ag-10Ni、Ag-5Fe电极丝(直径为 2 mm)分别分成正、负极装配到超音速电弧喷射雾化 装置上^[15]。在直流电压30伏、电流140安下,引燃电 弧熔化Ag-10Ni、Ag-5Fe电极丝;在0.8 MPa的氮气氛 下经由拉伐尔喷嘴产生的超音速气流,不断把 Ag-10Ni、Ag-5Fe合金熔滴喷射到水中而制备急冷粉 末。将制得的粉末颗粒镶样、抛光并进行喷碳处理, 并用带能谱的PhilipsXL30SEM对Ag-10Ni、Ag-5Fe粉 末颗粒快速凝固组织进行观察分析。

2 结果分析

2.1 Ag-10Ni、Ag-5Fe 粉末凝固组织

平衡凝固时, Ag-Ni、Ag-Fe 在大部分成分范围、 液相存在不互溶区^[1],而且液相分离反应温度区间很 大,不同相之间表面张力梯度和密度梯度必然导致液 相分离出的溶质液相和偏晶反应形成的溶质固相迁 移、聚积、长大、分层,从而形成两组元分层的凝固 组织。在快速凝固条件下,液相分离反应、溶质液相 和溶质固相在母液中的迁移将受到抑制,从而形成亚 稳快速凝固组织。图 1(a)所示为 50 μ m 的 Ag-10Ni 粉 末颗粒的 SEM 像,可以看出,快速凝固粉末颗粒的 组织是由 α (Ag)基体(灰色部分)和弥散在基体中的 β (Ni)(黑色粒子)组成, β (Ni)的尺寸在微米到纳米之间 分布,并在较大的 β (Ni)颗粒中又弥散分布着纳米级 α (Ag)粒子。如图 1(b)所示, α (Ag)相是树枝晶结构, 二次枝晶间隔约 0.2 μ m;图 2(a)所示为 Ag-5Fe 较大粉 末颗粒的 SEM 像,其快速凝固组织与 Ag-10Ni 粉末 颗粒相似,仍由 α(Ag)基体(灰色部分)和弥散在基体中 的 β(Fe)(黑色粒子)组成,β(Fe)的尺寸在微米到纳米之 间分布,并在较大的 β(Fe)颗粒中又弥散分布着纳米级 α(Ag)粒子。SEM 观察表明:随粉末直径减小,β(Fe)、



图1 Ag-10Ni 粉末的快速凝固组织

Fig.1 Rapid solidification structure of Ag-10Ni powders: (a) 50 μm; (b) 15 μm





Fig.2 Rapid solidification structure of Ag-5Fe powders: (a) 50 μm; (b) 20 μm

β(Ni)尺寸减小,对于小颗粒粉末,芯部较大的 β(Fe)、 β(Ni)粒子将消失,如图 2(b)所示;较大的 Ag-10Ni、 Ag-5Fe 熔滴快速凝固过程中芯部形成较大的 β(Ni)、 β(Fe)粒子,表明大熔滴内的温度梯度比小熔滴内的温 度梯度大,因熔滴液相分离形成的弥散 L_{Ni} 、 $L_{Fe}液滴$ 会在温度梯度作用下向 L_{Ag} 熔滴芯部迁移、其迁移速 度随温度梯度增大而增大、导致 L_{Ni} 、 $L_{Fe}液滴的碰撞$ 与凝并从而在熔滴芯部形成较大的 β(Ni)、β(Fe)粒子; β(Ni)、β(Fe)都为球形粒子,表明熔滴快速凝固时的传 热是球对称的。

2.2 Ag-10Ni、Ag-5Fe 相组织的 EDS 分析

Ag-10Ni、Ag-5Fe快速凝固粉末的EDS分析表明: 随着粉末直径的减小,基体中的 Ni、Fe 亚稳固溶度有 一定增加;随 β (Fe)、 β (Ni)尺寸的减小,Ag 在 β (Fe)、 β(Ni)中的固溶度有比较大的增加。图 3 和 4 所示分别 当图 1(a)中 Ag-10Ni、图 2(a)中 Ag-5Fe 的 EDS 分析结 果。结果表明: 大粉末颗粒基体中的 Ni 含量(摩尔分 数)为 3.55%, 如图 1 中 A 区所示; Fe 含量为 2.08%, 如图 2 中 A 区所示,这比 XRD 分析的亚稳固溶度^[15] 结果大得多,这说明 a(Ag)相组织中有更细小的 Ni、 Fe 析出相存在; β (Ni)粗粒子基体(图 1(a)中如 B 区)的 Ag 含量为 1.76%, β(Fe)粗粒子基体(如图 2(a)中 B 区) 的 Ag 含量为 0.43%, 这表明 Ag 在 Ni 和 Fe 中获得一 定的亚稳固溶扩展;而图 1(a)中细小的 β(Ni)C 粒子(~3 μm)的 Ag 含量为 7.34%, 图 2(a)中细小的 β(Fe)C 粒子 (~0.5 µm)的 Ag 含量为 16.16%(包含了基底的 Ag), 这 说明 Ag 的亚稳固溶度随 β (Ni) 、 β (Fe)粒子直径减小 而增大。EDS分析还表明: Ag-10Ni、Ag-5Fe快速凝 固粉末颗粒外层的 Ni、Fe 含量低于其内部,这种现象 说明凝固过程中发生了 β(Fe)、β(Ni)粒子向熔滴芯部 迁移,从而导致芯部较大 *β*(Fe)、*β*(Ni)粒子的形成。

综合前面的讨论,可以看出,Ag-10Ni、Ag-5Fe 粉末的快速凝固组织特征分别是: $\alpha(Ag)+\beta(Ni)+Ni$ 、 $\alpha(Ag)+\beta(Fe)+Fe,其中 \alpha(Ag)、\beta(Ni)、\beta(Fe)为具有亚$ $稳固溶扩展的相组织;<math>\alpha(Ag)$ 为树枝晶组织,二次枝晶 间距约 0.2 µm; $\beta(Ni)$ 、 $\beta(Fe)$ 是弥散在 $\alpha(Ag)$ 中的微纳 米球形粒子;直径较大的 $\beta(Ni)$ 、 $\beta(Fe)$ 中又弥散分布 着液相分离形成的细小 $\alpha(Ag)$ 粒子和凝固过程中析出 的 Ag 质点;由于冷却速度高达 10⁵~10⁷ K/s^[15],故 $\beta(Fe)$ 、Fe 的晶体结构可能是 γ -Fe。超音速电弧喷射雾 化 Ag-10Ni、Ag-5Fe 粉末形成的上述特殊快速凝固组 织是熔滴具有大过冷度的必然结果。







3 讨论

Ag-10Ni、Ag-5Fe 熔滴的快速凝固组织与熔滴过 冷度关联。Ag-10Ni和 Ag-5Fe 的凝固需要经历液相分 离反应区、偏晶反应区、直到冷却到 Ag 的熔点才能



图 4 Ag-5Fe 粉末图 2(a)的 EDS 谱

Fig.4 EDS patterns of Ag-5Fe in Fig.2(a): (a) Area A in Fig.2(a); (b) Area B in Fig.2(a); (c) Particle C in Fig.2(a)

凝固完毕,从液相互溶临界温度到 Ag 的熔点、温度 区间1000 K 以上,因此要获得大的亚稳固溶度,熔滴 必须冷却到偏晶反应温度以下,抑制相分离和偏晶反 应。以 Ag-Ni、Ag-Fe 的合金生成热^[16]22 和 39 kJ/mol 分别作为 Ag-Ni、Ag-Fe 的熔解热ΔH,且 Ag-10Ni、 Ag-5Fe 在 1 600 K 的定压比热容 *c*_p分别为^[17] 31.34 和 31.1 J/(K·mol), 按 $\Delta T_{st}=\Delta H/c_p$ 估算临界过冷度^[18],则 Ag-10Ni、Ag-5Fe 形成完全亚稳固溶体的临界过冷度 分别为 702 和 1 254 K。由于体系熔解热比合金生成热 大得多^[16],因此,Ag-10Ni、Ag-5Fe 的实际临界过冷 度比上述估算值要大得多,所以即使冷却速率很高的 条件下,Ag-Ni、Ag-Fe 的亚稳固溶扩展也很小。这与 本研究的实验结果是一致的。

根据 Ag-10Ni、Ag-5Fe 粉末颗粒的快速凝固组织特征及 EDS 分析,结合 Ag-Ni、Ag-Fe 相图^[1](见图 5 和 6),可以看出其超高温熔滴深过冷到偏晶反应温度附近,使液相不互溶隙高度降低到偏晶反应温度附近,有效抑制了富 Ni、Fe 液相更早地形核长大,而是在深过冷作用下,在偏晶反应温度附近,在富 Ag 液相中大量随机形核和生长,从而形成大量弥散分布于富 Ag 液相中的 *L*_{Ni}、*L*_{Fe} 液滴;尺寸较大的液滴在偏晶反应 温度附近形核生长、凝固完毕,并且过饱和的 Ag 析







图 6 Ag-Fe 系相图

Fig.6 Phase diagram of Ag-Fe system

出弥散分布在 β (Ni)、 β (Fe)固态颗粒中,如图 1(a)、2(a) 所示,而 Ag 的亚稳固溶成分为相图上偏晶反应温度 附近对应的成分、如图 1(a)中 B 区和 2(a)中 B 区及图 3和4所对应的 EDS 结果。尺寸小的液滴在偏晶反应 温度以下凝固完毕,因而 β (Ni)、 β (Fe)中有更高的Ag 亚稳固溶度,液滴尺寸小于临界尺寸时 Ag 亚稳固溶 度超过偏晶温度对应的合金成分,如图 1(a)中 C 粒子 和 2(a)中 C 粒子及图 3 和 4 所对应的 EDS 结果。图 1(a)*A* 区和 2(a)*A* 区的 EDS 分析表明, Ni、Fe 在 α(Ag) 中的亚稳固溶度为相图约1500K对应的溶质浓度, 说明β(Ni)、β(Fe)凝固过程中,富Ag液相仍有很大的 冷却速率并快速过冷到 Ag 的熔点附近,以 β (Ni)或 β (Fe)为非均匀形核点大量快速形核生长凝固,但溶质 分配系数较小,因而形成细树枝晶结构如图1(b)所示。 较大粉末颗粒芯部出现的 β(Ni)、β(Fe)粗化粒子与凝 固过程中熔滴的温度梯度、密度梯度和相界面表面张 力梯度等因素有关^[19]。Ag-10Ni、Ag-5Fe 熔滴快速凝 固时, L_{Ni} 、 L_{Fe} 、 β (Ni)、 β (Fe)与 L_{Ag} 液相间存在表面张 力梯度、密度梯度及溶滴内部的温度梯度。这将引起 L_{Ni} 、 L_{Fe} 、 β (Ni)、 β (Fe)的对流,导致 L_{Ni} 、 L_{Fe} 、 β (Ni)、 β (Fe)的碰撞、聚集、凝并、粗化。对于直径较大的 Ag-10Ni、Ag-5Fe 粉末,快速凝固速度小于 β (Ni)、 β (Fe) 的迁移速度,没有实现对第二相粒子的有效捕获,而 表面张力、温度梯度引起的迁移是朝向温度高的方向, 如图 1(a)所示,从而在较大粉末芯部形成如图 1(a)所 示的 $\beta(Ni)$ 、 $\beta(Fe)$ 粗化粒子。随粉末直径减小,内部 温度梯度越小,过冷度越大,凝固速度越快,β(Ni)、 B(Fe)的迁移被有效抑制,从而形成如图 2(b)所示的无 粗化粒子的弥散组织。

4 结论

1) 超音速电弧喷射雾化 Ag-10Ni、Ag-5Fe 粉末的 快速凝固组织为: $a(Ag)+\beta(Ni)+Ni$, $a(Ag)+\beta(Fe)+Fe$ 。 $a(Ag)、\beta(Ni)、\beta(Fe)为具有亚稳固溶扩展的相组织;$ <math>a(Ag)为树枝晶组织,二次枝晶间距约 0.2 μm; $\beta(Ni)$ 、 $\beta(Fe)$ 是弥散在 a(Ag)中的微纳米球形粒子; 直径较大 的 $\beta(Ni)、\beta(Fe)$ 中弥散分布着纳米 a(Ag)和 Ag。

2) 上述快速凝固组织的形成机制是超音速电弧 喷射雾化 Ag-10Ni、Ag-5Fe 熔滴获得很大过冷度,导 致液相不互溶隙降低到偏晶温度附近;在偏晶反应温 度附近在富 Ag液相中形成大量弥散分布于富 Ag液相 中的 L_{Ni}、L_{Fe}液滴;尺寸较大的 L_{Ni}、L_{Fe}液滴在偏晶 反应温度附近形核生长、凝固,尺寸较小的 L_{Ni}、L_{Fe}

液滴在偏晶反应温度以下凝固;同时富 Ag 液相快速 过冷到 Ag 的熔点附近,以 β(Ni)或 β(Fe)为非均匀形 核点大量快速形核生长凝固。

REFERENCES

 [1] 何纯孝. 贵金属合金相图及化合物结构参数[M]. 北京: 冶金 工业出版业, 2007: 35.
 HE Chun-xiao. Phase diagrams of precious metal alloys and

structure parameters of theirs compounds[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 35.

- [2] YANAGIHARA N, SAKAGUCHI O, YAMAMOTO T. Development of AgNi contact material[C]// Proceedings of 23th ICEC, Piscateway IEEE, 2006: 217–222.
- [3] 荣命哲,王长明.小容量控制电器用新型AgNi基触头材料的研究[J].中国电机工程学报,1999,19(1): 62-66.
 RONG Ming-zhe, WANG Chang-ming. Research on the development of a new AgNi-based contact material for control apparatus with small capacity[J]. Proceedings of the CSEE, 1999, 19(1): 62-66.
- [4] BEHRENS V, MICHAL R. MINKENBERG J, SAEGER K. Erosion mechanism of different types of Ag/Ni 90/10 materials [C]// Proceedings of 14th ICEC, Piscateway IEEE, 1988: 417–422.
- [5] LIANG B J, ZHANG W S. Influence of Different Microstructure of AgNi Material on their Switching Behavior [C]// Proc of 1st ICEC AAA, Xi'an: IEEE, 1989: 197–201.
- [6] TUJI K, INADA H, KOJIMA K L. Manufacturing process and material characteristics of Ag-Ni contacts consisting of nikel-compounded particles[J]. Journal of Material Science, 1992, 27: 1179–1183.
- [7] TSUJI K, TAKEGAWA Y, INADA H, YAMADA S. Silver base electrical contact material and method of making the same. US 5338505[P]. 1994–08–16.
- [8] INADA H, TSUJI K, NARA. Silver base electrical contact material. US 5591926[P]. 1997–01–07.
- [9] 郑福前,谢 明,刘建良,吕贤勇. Ag-10Ni 合金的机械合金 化[J]. 贵金属, 1998, 19(4): 1-3.
 ZHENG Fu-qian, XIE Ming, LIU Jianliang, LÜ Xian-yong. Mechanical alloying of Ag-10Ni alloy[J]. Precious Metals, 1998, 19(4): 1-3.
- [10] 赵泽良,赵 越,王崇琳,牛 焱,吴维叟. 纳米晶二元双相 Ag50Ni50合金的制备及其显微组织[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 361-364.
 ZHAO Ze-liang, ZHAO Yue, WANG Chong-lin, NIU Yan, WU Wei-tao. Synthesis of two-phase nanocrystalline Ag50Ni50 alloy bymechanical alloying and its microstructure[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(3): 361-364.
- [11] 罗群芳, 刘丽琴, 王亚平, 丁秉钧. 机械合金化方法制备银镍

玩」卷第2期

触头合金的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(4): 298-300.

LUO Qun-fang, LIU Li-qin, WANG Ya-ping, DING Bing-jun. Preparation of silver-nickel contact materials by mechanical alloying[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(4): 298–300.

- [12] 张富文,秦国义,张 婕,宁远涛. 超音速电弧喷射成形技术 在贵金属领域中的应用展望[J].贵金属,2004,25(2):59-60. ZHANG Fu-wen, QIN Guo-yi, ZHANG Jie, NING Yuan-tao. The ultrasonic arc spray forming and its applicational prospect in the field of precious metals[J]. Precious Metals, 2004, 25(2): 59-60.
- [13] 张富文,秦国义,王文静. 超音速气雾化AgNi10粉末的微观 分析[J]. 稀有金属,2005,29(2):211-213.
 ZHANG Fu-wen, QIN Guo-yi, WANG Wen-jing. Morphologies and microstructures of AgNi10 powders by ultrasonic gas atomization[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 29(2): 211-213.
- [14] 俞 龙,万 雯,秦国义,陈南光,陈 松,宁远涛.超音速 气雾化Ag-5Fe粉末的微观分析[J].稀有金属材料与工程, 2007, 36(8): 1416-1419.

YU Long, WAN Wen, QIN Guo-yi, CHEN Nan-guang, CHEN Song, NING Yuan-tao. Morphologies and microstructures of Ag-5Fe powders by ultrasonic gas atomization[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(8): 1416–1419.

- [15] 秦国义. 超音速电弧喷射快速凝固银合金组织结构与性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
 QIN Guo-yi. The research for the structure and properties of rapid solidification Ag alloys by ultrasonic arc spray[D].
 Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008.
- [16] 宁远涛,赵怀志.银[M].长沙:中南大学出版社,2005: 102-125.
 NING Yuan-tao, ZHAO Huai-zhi. Silver[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 102-125.
- [17] IIDA T, GUTHRIE R I L. 液态金属的物理性能[M]. 冼爱平, 王连文,译. 北京:科学出版社,2006:97,117,204,222.
 IIDA T, GUTHRIE R I L. The physical properties of liquid metals[M]. XIAN Ai-ping, WANG Lian-wen, transl. Beijing: Science Press, 2006: 97, 117, 204, 222.
- [18] 陈 光,傅恒志.非平衡凝固新型金属材料[M].北京:科学 出版社,2004:26-45.
 CHEN Guang, FU Heng-zhi. Advanced metal materials with inequilibrium solidification[M]. Beijing: Science Press, 2004: 26-45.
- [19] 郭景杰,傅恒志. 合金熔体及其处理[M]. 北京: 机械工业出版社,2006:264-307.
 GUO Jin-jie, FU Heng-zhi. Alloy melts and their treatment[M]. Beijing: China Machine Press, 2006: 264-307.

(编辑 何学锋)