

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0741-09

热压致密化块体纳米晶 Ag₅₀Ni₅₀ 合金的显微组织^①

王崇琳¹, 林树智¹, 赵泽良^{1, 2}, 牛焱^{1, 2}, 吴维叟^{1, 2}

(1. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学院金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

[摘要] 采用机械合金化, 随后在 620 °C, 58 MPa 下热压制备了致密的块体亚稳态纳米晶 Ag₅₀Ni₅₀ 合金, 用 X 射线衍射仪、扫描电镜和透射电镜研究了其组织结构。晶格常数的精确测定结果表明, 球磨 200 h 后 Ag 在 Ni 中固溶度为 4.96% ± 0.21% (摩尔分数), Ni 在 Ag 中固溶度为 0.84% ± 0.30% (摩尔分数), 热压以后仍具有过饱和固溶度, Ag 在 Ni 中为 0.45% ± 0.11% (摩尔分数), 在相近温度下稳定化处理进一步脱溶。600~700 °C 时 Ag 在 Ni 中固溶度为 (0.21~0.24)% ± 0.11% (摩尔分数), Ni 在 Ag 中固溶度小于 0.1% (摩尔分数)。机械合金化粉末的晶粒度约为 6 nm, 热压后长大至 40~60 nm, 退火后又长大至 100~110 nm。探讨了晶粒度与内应力同时作用下 X 射线衍射峰的展宽问题和纳米晶结构对快速致密化的作用。

[关键词] 块体纳米晶合金; 过饱和; 快速致密化; Ag₅₀Ni₅₀

[中图分类号] TB 383; TF 12

[文献标识码] A

机械合金化作为一种达到原子级水平合金化的方法已得到广泛应用^[1~6], 这对于制备偏晶合金是很重要的, 在此系统中两组元在液态下不能完全互溶, 固态下溶解度甚低, 例如作为电触头的重要材料 Ag-W, Ag-Ni 和 Cu-Cr 等均属此种体系, Cu-W 系甚至在液固态下均不互溶^[7]。热压是制备纳米晶合金的一种有效方法, 用热压法成功地制备了 Al-Ti, M50, Fe-B 和 TiO₂ 等材料^[8~10], 但是其动力学过程尚不清楚。

Ag-Ni 为偏晶平衡, 该两组元在液态下不完全互溶, 700 °C 下几乎无溶解度^[11], 因此, 选用该偏晶系合金作为研究对象, 了解其在机械合金化、热压和退火过程中固溶度、晶粒度及内应力的变化规律, 对制备致密的纳米晶材料很有意义。

1 实验

1.1 样品制备和热处理

选用纯度 99.9%、粒度为 100 μm 的 Ag 和 Ni 粉, 按 $x(\text{Ag}):x(\text{Ni})$ 为 1:1 配料, 将其与 GCr15 钢球放入不锈钢料罐中, 球料比 10:1, 先抽真空至约 10 Pa, 再充纯氩保护。将样品置于 QM-1SP 行星式球磨机, 用一时间继电器控制运行时间, 每磨 1 h 停 15 min 以避免料粉过热, 球磨时间为 200 h。采

用真空热压法制备致密的样品, 高强石墨模具的内径为 20 mm, 热压温度 620 °C, 压力 58 MPa, 时间约 10 min, 高温时真空度约 0.06 Pa。热压时所有参数, 如温度、位移及应变等输入计算机, 以进一步得到变形和致密化曲线, 详见文献[12]。为判断热压致密的样品是否处于亚稳状态, 部分样品在与热压相近的温度下稳定化处理, 即在氩气中退火处理, 600 °C 退火 100 h, 退火后样品淬于水中, 700 °C 退火 24 h, 随炉冷却。热压和退火的样品经切割后抛光, 再用加 CrO₃ 的浓硫酸腐蚀, 以去除表面的应变层。

1.2 显微组织观察

采用 Philips XL30 热场发射和 JSM-6301F 扫描电子显微镜的二次电子像(SEI)和背散射像(BEI)观察其显微组织, 用能谱仪 EDAX 测定其元素分布, 用 Philips 420 透射电子显微镜观察其高倍纳米晶组织。

1.3 X 射线衍射分析

采用带石墨单色器的理光 D/max-rA 衍射仪测定其 X 射线衍射曲线, 电压 50 kV, 电流 80 mA, Cu 靶, 环境温度(26 ± 2) °C。所得衍射曲线用清华大学提供的一种计算程序处理, 其原理为: 先拟合一光滑曲线, 它为 $K_{\alpha 1}$ 与 $K_{\alpha 2}$ 之叠加, 设定其两峰值

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59725101, 59871050)
[作者简介] 王崇琳(1939-), 男, 研究员。

[收稿日期] 2001-03-01; [修订日期] 2001-04-16

的合理比例, 将 K_{a1} 与 K_{a2} 分开, 得到纯 K_{a1} 的曲线, 由此确定所测 2θ 的数值, 并按 Bragg 衍射公式算出晶格常数及其每次测定的误差^[13~15]。

$$d_{hkl} = \lambda_{CuK_{a1}} / 2\sin \theta \quad (1)$$

$$a = d_{hkl} / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (2)$$

$$\Delta a = a \times \cot \theta \times \Delta \theta \quad (3)$$

式中 d_{hkl} — (hkl) 之面间距, nm; a — 晶格常数, nm; Δa — 晶格常数之误差, nm。 $\sigma_1 =$

$\sqrt{\sum (X_i^2 - \bar{X}^2) / (n - 1)}$ — 标准差。在多次测定中, 需计算其标准差 σ_1 , 若标准差 σ_1 大于多次测定时误差 Δa 的平均值 $\overline{\Delta a}$, 则取它为试验误差。

为精确测定晶格常数, 采用 99.99% 纯 Si 粉末为内标^[14], 其具体做法为: 测粉末样品时将 Si 粉混于其中, 测片状试样时, 取与试样面积相近的 Si 片, 该片是用 PVC 与 Si 粉混合压制而成, 它与样品片合成一块联合试样, 其表面应在同一高度上, 来回颠倒作多次测定, 以避免位置对峰形的影响, 采用峰尖法确定 2θ 位置, 铜靶之取值为 0.154 051 nm^[13], 本实验测定了 Si 标的 (331), (422), (511), (531), (620) 及 (533) 面, 其标准峰位应为 76.375°, 88.023°, 94.950°, 114.088°, 127.540° 及 136.886°, 每次 Ag-Ni 试样的测定值按相近角度的两 Si 标用内插法修正。

晶粒细化或内应力均导致 X 射线衍射峰展宽, 在仅考虑晶粒细化导致宽化时, 其晶粒度(相干块尺寸)与峰展宽的关系为 Scherrer 公式^[14]。

$$L = 0.89 \lambda / 4\Delta\theta_{1/2} \cos \theta \quad (4)$$

$$L = 1.00 \lambda [(F/h) \times \cos \theta] \quad (5)$$

$$\frac{dL}{L} = \frac{d(4\Delta\theta_{1/2})}{4\Delta\theta_{1/2}} + \tan \theta \times d\theta \quad (6)$$

式中 L — 晶粒度, nm; $4\Delta\theta_{1/2}$ — X 衍射曲线的半高峰展宽(弧度); F/h — 积分宽度; F — 衍射曲线面积; h — 衍射峰高。

式(4)是按曲线的半高峰全宽, 即按 FWHM 计算, 而式(5)是按积分宽度, 即 Integral Width 计算。

若仅考虑内应变和内应力导致宽化时, 其应变及应力与峰展宽的关系为:

$$\varepsilon = \delta d / d = 4\Delta\theta_{1/2} / 4\tan \theta \quad (7)$$

$$\sigma = E\varepsilon \quad (8)$$

式中 ε — 应变; E — 弹性模量, MPa; σ — 内应力, MPa。

这里应注意半高展宽值应是在物理宽化曲线上测得, 而不是直接从衍射曲线测得。为此用 Stokes

法处理实测曲线, 具体处理时为避免实验点的强度起伏对计算产生影响, 在实测曲线所在位置上制作 K_{a1} 和 K_{a2} 两条曲线, 通过改变线形参数, 使两条曲线相加后与实测曲线达到最佳拟合, 如离散度达到 10^{-6} , 再将 K_{a1} 曲线通过富氏变换作仪器宽化修正, 得到物理宽化曲线, 此曲线的半高峰全宽才是用以计算晶粒度的数据, 但是该曲线的峰尖 2θ 位置可能有微小改变, 它不能用以计算晶格常数^[15]。

问题在于衍射曲线的展宽是晶粒细化与内应力的共同作用, 将其区分开是有一定难度的, 在衍射曲线符合科西分布的前提下, 两者的作用有以下关系式

$$\beta = \frac{0.89\lambda}{L \times \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (9)$$

它可改写为线性关系式

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{0.89}{L} + \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (10)$$

若取 X 轴为 $\sin \theta / \lambda$, Y 轴为 $\beta \cos \theta / \lambda$, 则直线截距为 $0.89/L$, 由此算出晶粒度 L ; 而直线斜率为 4ε , 由此算出 ε 及 σ , 衍射法区分晶粒细化与内应力还可以有别的方法, 但在实际操作上还会遇到一些困难。

2 结果与讨论

2.1 致密化曲线

图 1 所示为 MA Ag50Ni 合金的等温致密化曲线, 可见在很短时间内, 即约 2~3 min 就实现了致密化, 相对密度达到 98.6%, 仅在样品的周边区域存在少量空洞, 它是因模壁对粉末运动的阻滞而形成的。由于纳米晶存在大量晶界, 在相对高的温度下呈现粘性, 致使致密化过程能较快实现, 文献 [12] 已讨论了塑性和粘性流动在此过程中的作用, 并得到在 620 °C 时 MA Ag-Ni 合金两阶段的表现黏度为: $\eta_1 = 1.9 \times 10^{10} \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$, $\eta_2 = 9.0 \times 10^{10} \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。

2.2 机械合金化和热压 Ag-Ni 合金的显微组织

图 2 所示为球磨 200 h 粉末经 400 MPa 压型后的端面结构, 图 2(a) 为二次电子像, 图 2(b) 为背散射像, 可见经球磨后已不能区分 Ag 与 Ni 相。

为进一步了解两相的分布状况, 对其中一颗粒进行高倍观察, 并用能谱测定该两元素的分布, 见图 3, 由此可以断定, 在 100 nm 的尺度上两相是混合均匀的。而在热压后, 则出现富 Ag 网, 网中间则分布有均匀的亚微米 Ag-Ni 两相结构, 其 Ag 相和 Ni 相的颗粒尺寸为 200~300 nm, 见图 4。文献

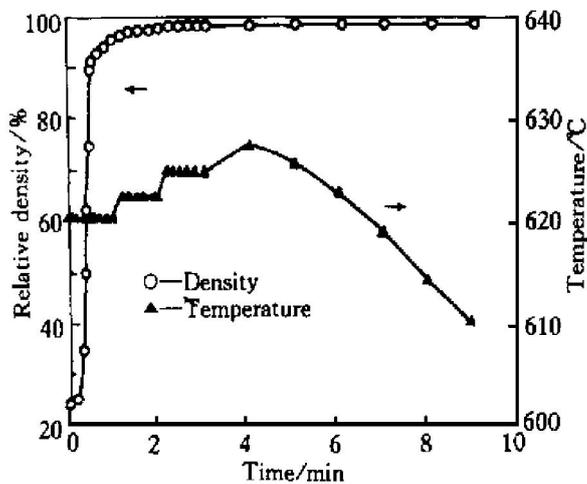


图 1 机械合金化 Ag50Ni 合金的等温热压致密化曲线

Fig. 1 Densification curve of isothermal hot pressing MA Ag50Ni alloy

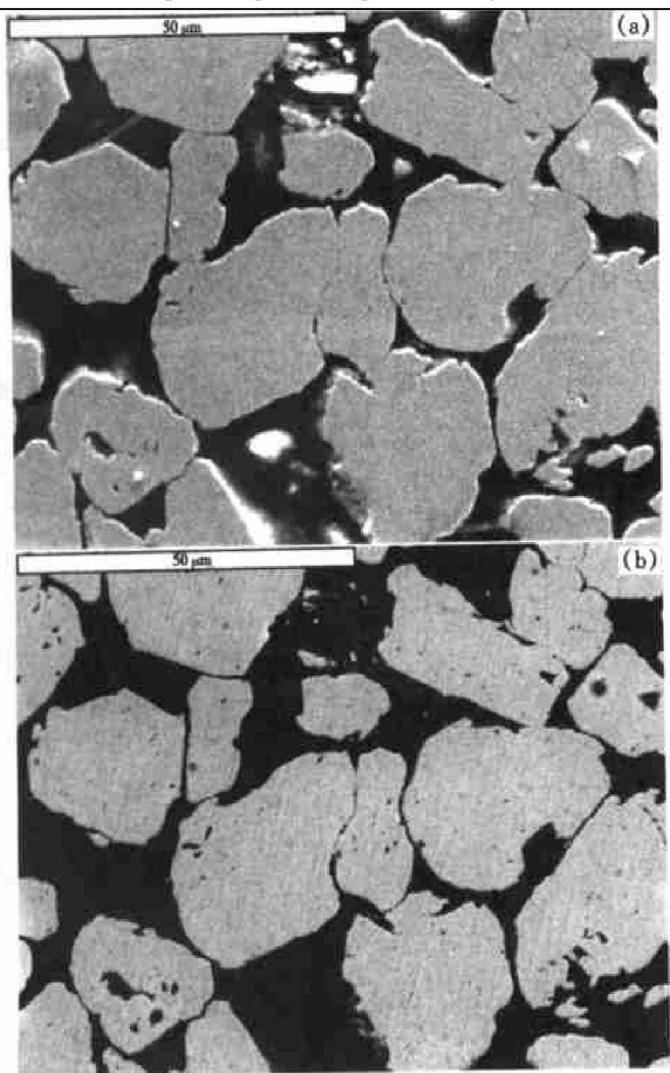


图 2 Ag-Ni 粉末 MA 200 h 后的组织

Fig. 2 Microstructures of Ag-Ni powder mechanically alloyed for 200 h

[16] 讨论了生成 Ag 网状结构的原因, 它是由于晶界扩散系数甚高, Ag 从过饱和固溶体中析出所致。

2.3 Ag 与 Ni 晶格常数及互溶度的变化

2.3.1 测定误差分析

测定晶格常数时有 2 种误差来源, 一是测定 2θ 的误差, 二是因环境和样品温度变化产生的波动。

2θ 的误差来自两方面: 仪器系统及峰值定位误差。前者可用内标克服, 后者与峰位和峰形有关, 2θ 愈大, 峰形愈平缓, 峰位愈难测准, 因而 2θ 误差愈大。

本次试验中共测定了 10 批 38 次 Si 标, 其测定值与标准峰位的最大偏差为 0.03° , 即 0.0052 弧度。若以 Ag 之 (222) 面、Ni 之 (311) 面来计算晶格常数值, 按式 (3) 其绝对误差分别为 0.0025 和 0.0017 nm, 相对误差可能高达 0.60% 及 0.49% , 这就难于研究 Ag 与 Ni 之互溶度的变化。文献[6]报道了机械合金化法致使 Ag-Ni 系晶格常数的变化, 但是未说明是否采用内标, 未给出误差。采用内标后, 可将 $\Delta 2\theta$ 减少到 0.01° 以下, 甚至达到 0.005° , 这远小于峰值定位误差。

除仪器系统误差外还存在峰值定位误差, 晶粒度愈小, 内应力愈大, 衍射角 2θ 愈大, 则峰值定位愈困难。

测定原始粉末样时, 其峰形较尖, 2θ 定位误差不超过 0.01° , 测热压样品时, 高角度峰值定位误差稍大, 如 6 次测 134.7° 处 Ag 之 (422) 面, 2θ 最大相差达 0.063° , 标准差为 0.0209° , 3 次测量 121.7° 处 Ni 之 (400) 面, 2θ 最大差 0.08° , 标准差为 0.0337° 。而在测定机械合金化粉末样品时, 因衍射曲线明显宽化, 峰值定位误差更大, 高角度的 Ag (422) 和 Ni (400) 无法准确定位, 只能测定较小衍射角的 Ag (222), (311) 及 Ni (311), 几次测定最大相差达 $0.049 \sim 0.069^\circ$ 。

由此可见, 为精确测定晶格常数, 应按式 (3) 选尽可能大的衍射角 2θ , 以减少 $\text{ctg } \theta$ 值; 但是随 2θ 增大, 峰值定位愈困难, 实际测定时只能综合考虑这两方面因素, 选择适当的 2θ 值。

综合以上分析, 在每次测定中为了计算误差传递值, 衍射角误差 $\Delta 2\theta$ 取值分别为: 原始粉末样 0.01° , 热压样 0.02° , 机械合金化粉末样 0.04° , 依这些值按式 (3) 计算每次测定时晶格常数误差 Δa 值。

因环境和样品温度变化也会使测量结果波动, 这与材料的膨胀系数有关^[13], $\alpha_{\text{Ag}} = 19.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Ni}} = 13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 若其变化为 2 K , 则它引起晶格常数相对变化分别为 3.8×10^{-5} 和 2.7×10^{-5} , 这对判断固溶度的数值影响不大; 若它超过

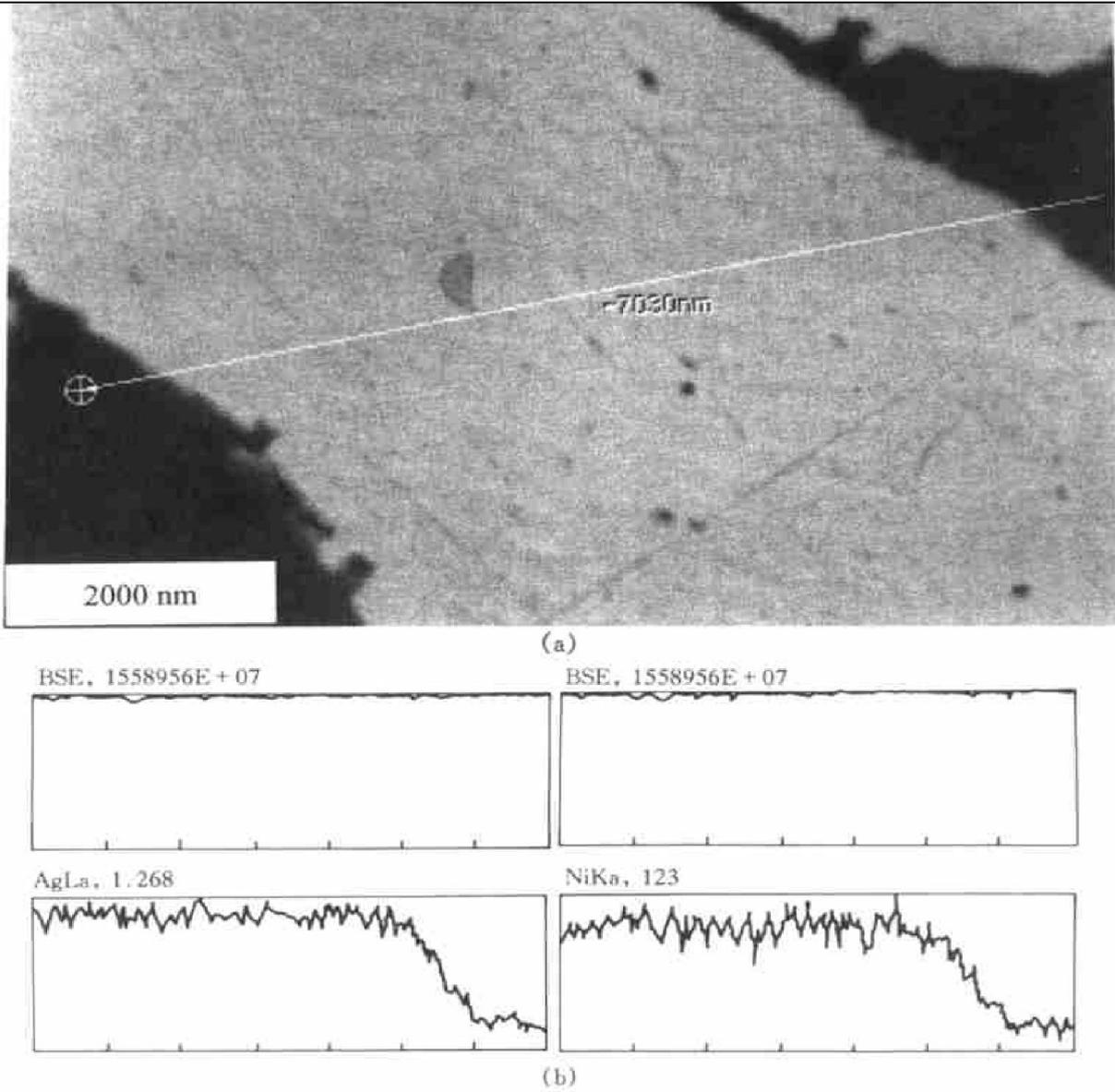


图3 MA 200 h 后的 Ag-Ni 高倍组织和成分分布曲线

Fig. 3 Enlarged microstructure of Ag-Ni powder mechanically alloyed for 200 h (a) and distribution of Ag and Ni along a line across Ag rich network (b)

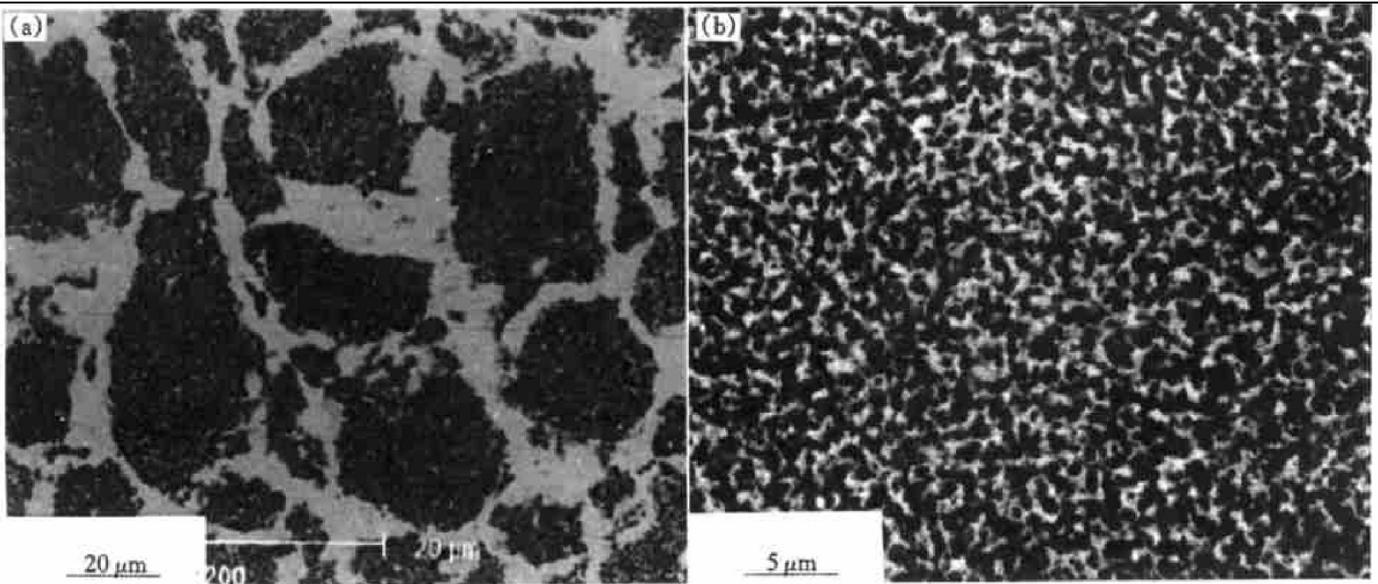


图4 热压后的 MA Ag-Ni 显微组织

Fig. 4 Microstructures of hot pressed MA Ag-Ni alloy

10 K, 则它引起晶格常数的变化超过 1.9×10^{-4} 和 1.4×10^{-4} , 这达到或超过因 2θ 引起的误差。因此, 本试验中保持温度为 $(26 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

2.3.2 精确测量晶格常数的结果

共精确测定了 39 个衍射峰位, 并计算了晶格常数和误差, 表 1 列出了测量结果, 表中注明了样品状态、测量次数 N 、所测的面指数 hkl 、晶格常数平均值 \bar{a} 、误差 Δa 、其平均值 Δa 及标准差 σ_{-1} ; 700 °C 退火样的 Ag 峰测定 35 次, 其中一次测 (422) 峰之结果与平均值差接近 $2\sigma_{-1}$, 按数据处理方法, 将其删去。

对原始粉末 Ag 和 Ni 晶格常数测定的相对误差为 $(3.7 \sim 4.8) \times 10^{-5}$, 它稍大于温度波动 2°C 而产生的误差 $(3.8 \sim 2.7) \times 10^{-5}$ 。测定值与文献[11, 17, 18] 报道值相近, 如 1990 年发表的 25°C 时晶格常数为: Ag 0.408 57 nm, Ni 0.352 40 nm^[11]。

对 MA 粉末、热压及退化状态下 Ag 和 Ni 晶格常数测定的相对误差为 $(1.2 \sim 2.7) \times 10^{-4}$, 它虽大于对原始粉末的测定误差, 但是在不同状态下的变化值远大于其误差, 达到 $(1 \sim 7) \times 10^{-3}$ 数量级, 因而可以确信在球磨、热压及退火后晶格常数发生了变化。

由于测定了不同晶面, 故可得到一系列晶格常数平均值, 见表 2。由不同晶面计算出的晶格常数差别小于误差, 因而, 可认为, 在机械合金化后和热压样品中 Ag 和 Ni 之晶格均未发生畸变。

2.3.3 Ag-Ni 系不同状态下固溶度的变化

表 3 列出按 Vegard 等提出的线性关系计算出 Ag 与 Ni 的互溶度, 取表 1 中平均值 \bar{a} 和标准差 σ_{-1} 的较大值为晶格常数误差, 由此计算固溶度的误差。

按 Ag-Ni 二元相图^[11], 在室温下此两组元间无互溶, 经 200 h 机械合金化, 如图 3 在 100 nm 尺度上已难于分辨 Ag 与 Ni 两相, 但是它们并未完全互溶, 而是发生了部分互溶现象, Ag 在 Ni 中的溶解度高达 5% (摩尔分数), Ni 在 Ag 的溶解度稍低, 达到 0.8%; 在致密的热压样品中, 两组元依然保持一定的过饱和固溶度, Ag 在 Ni 中为 0.45% \pm 0.11% (摩尔分数), 即在尚未全部脱溶时粉末纳米晶已实现致密化, 在同样或稍高温度稳定化处理 24 ~ 100 h 后, 过饱和固溶体才进一步分解, 降低为 0.24% \pm 0.11% 与 0.21% \pm 0.09% (摩尔分数)。由于经不同晶面测出的晶格常数值差别小于误差, 因此可认为晶格无畸变, Ag 在 Ni 中或 Ni 在 Ag 中为无序分布。

需注意的是热压样中 Ag 之晶格常数反常涨大了 2.24×10^{-4} nm, 超过标准差 $\sigma_{-1} = 5.5 \times 10^{-5}$ nm 的 4.1 倍, 相对涨大为 $(5.5 \pm 1.2) \times 10^{-4}$, 可确认晶格常数发生了膨胀。若按 Vegard 关系外推, 则得到表 2 中所列负值固溶度, 这当然是不可能的。产生 Ag 晶格膨胀的可能原因为:

1) Ni 原子离子化为 Ni^{2+} 并溶入 Ag 中, Ni^{2+} 离子直径为 0.156 nm^[11], 若它进入 Ag 之 0.119 2 nm 的八面体间隙, 则使 Ag 涨大, 因为不仅产生了正离子 Ni^{2+} , 是否因氧化产生 NiO, 它由 Ni^{2+} 和 O^{2-} 组成, O^{2-} 占在某些位置, 这还需探讨和验证。

2) 溶入了 C 原子, 由于真空炉的发热体、辐射屏及热压模具均由石墨制成, 易于发生渗碳, 少量 C 溶入 Ag 之八面体间隙中, 就可能使其膨胀; 经 600 °C 退火, 晶格常数稍许减小, 进一步在 700 °C 退火后, 晶格常数恢复至纯 Ag 之值, 似由于碳之逸出所致, 这佐证了该推测。C 的原子直径为

表 1 Ag-Ni 合金在不同状态下的晶格常数

Table 1 Lattice parameters of Ag-Ni alloys in different processing stages

Element	Status	N	(hkl)	Lattice parameter a/nm	$\bar{\Delta a}/\text{nm}$	σ_{-1}/nm
Ag	Powder	1	(422)	0.408 635	0.000 015	
Ag	MA 200 h	7	(311, 222)	0.408 161	0.000 170	0.000 111
Ag	Hot pressed	9	(311, 222, 422)	0.408 859	0.000 055	0.000 050
Ag	600 °C annealed	3	(222, 422)	0.408 726	0.000 048	0.000 054
Ag	700 °C annealed	4*	(311, 222, 422)	0.408 690	0.000 070	0.000 065
Ni	Powder	1	(400)	0.352 382	0.000 017	
Ni	MA 200 h	3	(311)	0.355 111	0.000 120	0.000 086
Ni	Hot pressed	6	(311, 400)	0.352 633	0.000 042	0.000 063
Ni	600 °C annealed	1	(311)	0.352 616	0.000 059	
Ni	700 °C annealed	3	(311, 400)	0.352 502	0.000 042	0.000 050

表2 Ag-Ni合金在不同晶面的晶格常数

Table 2 Lattice parameters of Ag-Ni for different diffraction planes

Element	Status	(hkl)	N	Lattice parameter and error/nm
Ag	MA 200 h	(311)	3	0.408 192 ± 0.000 117
Ag	MA 200 h	(222)	4	0.408 137 ± 0.000 116
Ag	Hot pressed	(311)	2	0.408 908 ± 0.000 047
Ag	Hot pressed	(222)	2	0.408 794 ± 0.000 015
Ag	Hot pressed	(422)	5	0.408 866 ± 0.000 031
Ni	Hot pressed	(311)	2	0.352 578 ± 0.000 021
Ni	Hot pressed	(400)	4	0.352 663 ± 0.000 058

表3 Ag-Ni系在不同状态下的互溶度

Table 3 Solid solubility of Ag-Ni system in different processing stages(mole fraction, %)

Status	Solubility of Ni in Ag	Solubility of Ag in Ni
Powder	0	0
MA 200 h	0.84 ± 0.30	4.96 ± 0.21
Hot pressed	- 0.40 ± 0.10	0.45 ± 0.11
600 °C annealed	- 0.16 ± 0.10	0.24 ± 0.11
700 °C annealed	0.10 ± 0.12	0.21 ± 0.09

0.154 nm^[11], 它比Ag的八面体间隙0.1192 nm大29.1%, 若仅是简单的叠加关系, 为使晶体膨胀 5.5×10^{-4} , 则可估计溶入的碳量为0.189% (摩尔分数), 即0.021%。若能细致测定MA粉末与热压样碳含量的差别, 测定误差需达到±0.05%以下, 则可证明此推测。

若确为C原子溶入, C也可能溶入Ni中, 致使Ni晶格涨大, 也即在热压后Ni之晶格常数值0.352 633 nm中可能包括C之影响, 即实际固溶度可能稍小, 这也需进一步分析碳含量。

按以上结果和讨论, 可以认为620 °C热压的致密样是过饱和固溶体, 它处于亚稳状态, 在同样温度下稳定化处理, 将使其分解。

在Ag-Ni系二元相图中未报道700 °C以下溶解度数据, 依据本文实验结果, 可认为600~700 °C时Ag在Ni中固溶度为(0.21~0.24)% ± 0.11% (摩尔分数); Ni在Ag中固溶度小于0.1% (摩尔分数)。综上所述, Ag-Ni系在不同工艺阶段互溶度确实发生了变化, 如图5所示。

2.4 Ag与Ni的晶粒度与内应力

2.4.1 机械合金化200 h后粉末的晶粒度与内应力

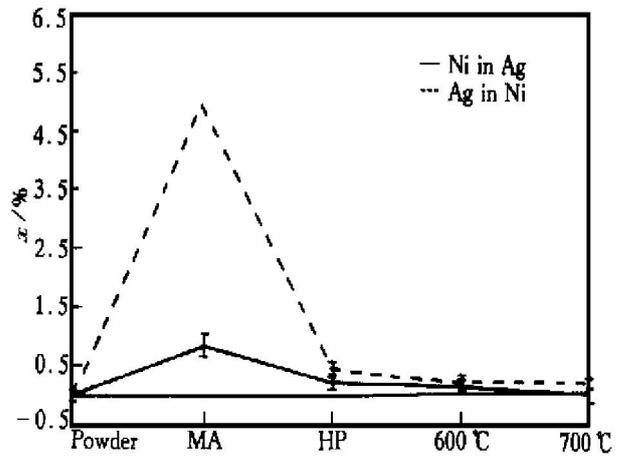


图5 Ag-Ni系合金在不同工艺阶段固溶度的变化

Fig. 5 Changes of solid solution in different processing stages for Ag-Ni alloy

测定了Ag(220) 64.798°和Ni(200) 51.289°处的物理积分展宽, 其值分别为2.234°和1.780°。若仅考虑晶粒细化引起X射线衍射线的宽化, 则计算出Ag与Ni的晶粒度分别为4.7和4.9 nm; 若仅考虑应变引起X射线衍射线的宽化, 则按式(7)与(8)计算出Ag与Ni应变分别为0.154和0.162, Ag和Ni弹性模量为82.7和199.5 GPa^[13], 按式(8)计算内应力值达到1 270及3 228 MPa。

机械合金化的过程是粉末经受磨球冲击与剪切等作用, 使粉末变形、加工硬化和破碎, 从而晶粒细化并形成合金, 粉末中必然存在应变和内应力, 仅考虑晶粒细化引起X射线衍射线的宽化显然是不全面的; 纯Ag的极限抗拉强度为172 MPa, 纯Ni为310 MPa, 经冷加工后分别提高至330和660 MPa^[13], 仅考虑内应力引起X射线衍射线的宽化, 其计算值远超过该强度极限, 也是不可取的。

若认为在机械合金化200 h后粉末中确实存在内应力, 其值接近于冷加工后的强度, Ag取值330 MPa, Ni取值660 MPa, 则按其弹性模量值可计算出其应变应为0.003 99和0.003 31, 相应衍射曲线展宽角为0.580°和0.364°。如上所述, 在衍射曲线符合科西分布的前提下, 晶粒细化所致宽化与内应力宽化作用可代数加和, 如式(9), 将测出的峰展宽值减去应变展宽角, 则可计算出修正后的晶粒度, Ag为6.3 nm, Ni为6.0 nm, 该值应该用高倍电镜加以验证。但由此计算可知, 即便按极限抗拉强度值修正, 也只能带来晶粒度30%的差别, 它不会产生数量级的误差。

2.4.2 热压后粉末的晶粒度和内应力

测量了MA 200 h后热压样品中Ag(311),

(222), (422) 面共 6 个衍射峰展宽和 Ni(311), (400) 面共 5 个衍射峰展宽数据, FWHM 为 0.24~0.63°, 若衍射峰展宽的测量误差为 0.02°, 则按式(6)计算晶粒度相对误差小于 10%。

若仅考虑晶粒细化会引起 X 射线衍射峰宽化, 按式(4)和(5)的计算结果标于图 6, 采用 FWHM 和 Int W 积分宽度法所得计算结果略有差别, Int W 法算出的晶粒度稍小, 这是因晶粒度不同定义所造成的, 为便于比较, 以下数据为采用 FWHM 的计算结果。

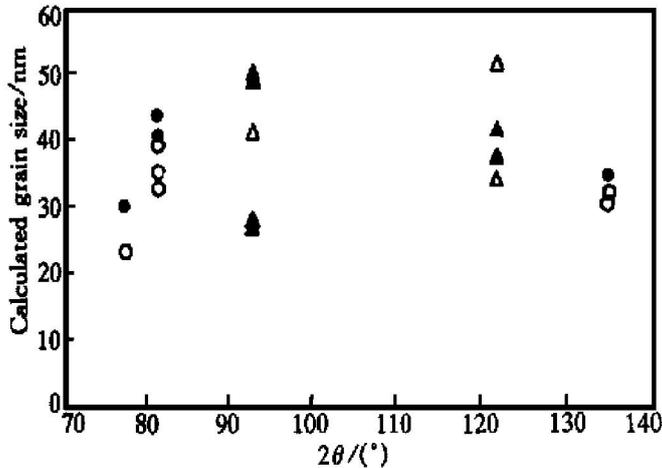


图 6 不同晶面指数下测出的晶粒度值

Fig. 6 Grain size measured from different diffraction planes

不同晶面测出的晶粒度值也不尽相同, Ag(222) 面测定结果比(311)和(422)稍大, 约 40~45 nm, 这可能与层错的存在有关, 有层错时, (222) 的 8 组面在原位不动, 不会造成衍射峰附加展宽, 而(311)和(422)的面中则有的向小角度移动, 有的向大角度移动, 如(422)共有 24 个面, 其中 6 个面不动, 9 个面向小角度移动, 另 9 个面则向大角度移动, 致使衍射峰产生附加展宽, 使计算的晶粒度值变小。

Ag 和 Ni 均未发现大衍射角的晶粒度计算值明显变小的现象, 说明其应力影响较小。在热压时加热至 620 °C 过程中, 机械合金化后粉末中的巨大内应力得以释放。Ag 和 Ni 两相在热压时应接合甚好, 但它们膨胀系数差别甚大^[13], α_{Ag} 为 $19.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, α_{Ni} 为 $13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 冷却后因其膨胀系数差别产生应变, 其最大可能值为 0.36%, 若由两相均匀分担, 符号相反, 则每相应变的最大可能值为 0.18%, 但由晶粒度计算结果可见, 热压后样品中内应力较小, 这说明样品在冷却时已发生塑性变形, 而产生了应变弛豫。

为此, 用透射电镜观察了热压 Ag-Ni 合金的高

倍组织, 如图 7, 图 7(a) 为 Ag+ Ni 的两相区, 可见, 其晶粒度约为 30~40 nm, 但是在 Ag 网区域, Ag 晶粒已长大至 300 nm。

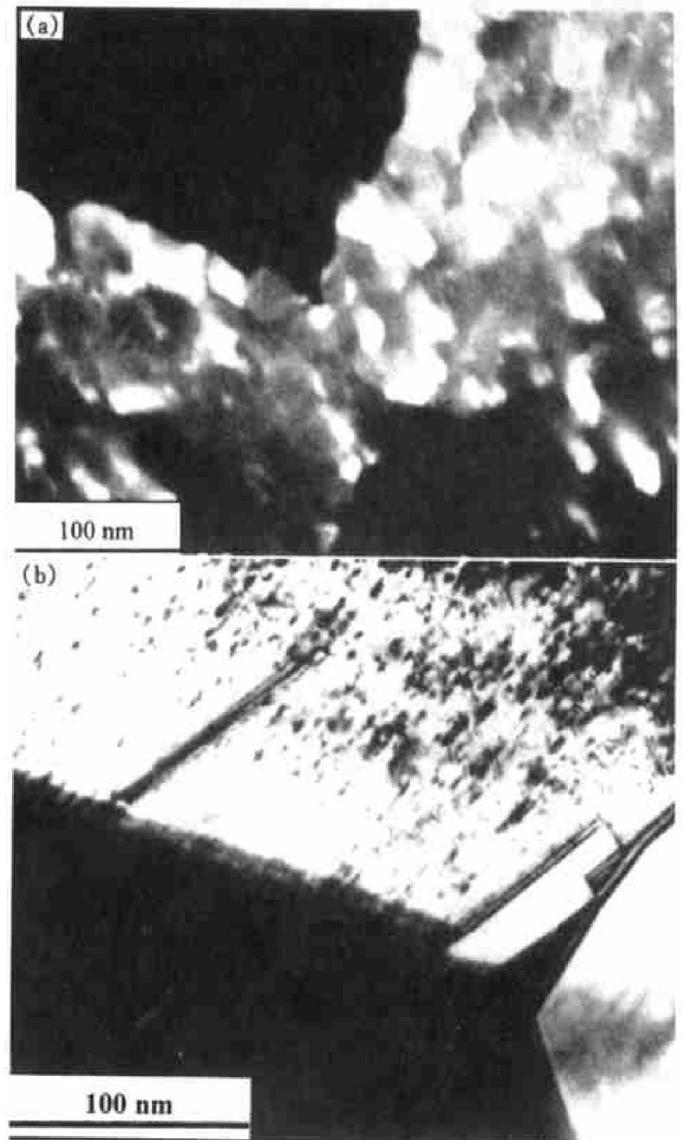


图 7 热压 Ag-Ni 合金的 TEM 组织

Fig. 7 Microstructures of hot pressed MA Ag-Ni alloy under TEM

(a) —Ag+ Ni area; (b) —Ag network

因此, 综合 X 射线衍射和电镜分析的结果可见, 热压后 Ag 晶粒度为 60 nm, Ni 晶粒度为 40 nm, 此外, 它们还存在因膨胀系数差异而产生的微小内应力。

2.4.3 退火后粉末的晶粒度和内应力

测量了退火后样品中 Ag(222) 面衍射峰展宽和 Ni(311) 面的峰衍射展宽数据, FWHM 分别为 0.111° 和 0.128°。若它们仅因晶粒细化而宽化, 由此计算出晶粒度为 $L_{Ag} = 93.5 \text{ nm}$, $L_{Ni} = 89.1 \text{ nm}$; 由上可见, 热压样中内应力不会太大, 在退火后内应力应进一步减少, 即便按仅因内应力而宽化, 计算的应变为 $\epsilon_{Ag} = 0.056\%$, $\epsilon_{Ni} = 0.061\%$, 由此计

算得 $\sigma_{Ag} = 46 \text{ MPa}$, $\sigma_{Ni} = 122 \text{ MPa}$, 它比上节讨论的因膨胀系数差异而产生的应变 0.18% 小很多, 说明内应力确实得以弛豫。

这里应注意, 由于衍射峰展宽值不大, 其晶粒度计算值的相对误差会较大, 按式(6)得 18%, 即计算误差为 17 nm。考虑到以上讨论过的内应力、Ag 网和层错等因素的影响, 应取其正向误差, 因此, 可以认为, 经退火后 Ag 与 Ni 的晶粒度应长大至 100~110 nm, 待进一步观察 TEM 像。

2.4.4 在工艺过程中 Ag 与 Ni 的晶粒度

经机械合金化以后, Ag 与 Ni 两相的计算晶粒度仅 6 nm, 620 °C 热压以后长大至 60~40 nm, 600~700 °C 稳定化处理后再长大至 100~110 nm, 这一变化如图 8 所示。从晶粒度的变化看, 热压得到的纳米晶块体合金是亚稳态的, 在与热压相近温度下退火后晶粒应进一步长大。

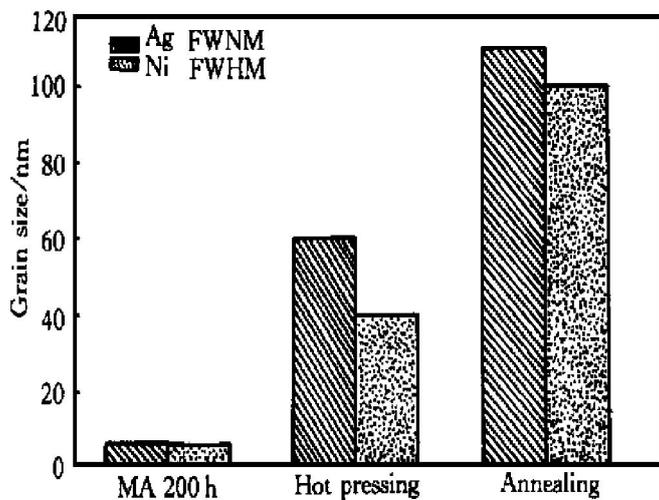


图 8 不同工艺阶段 Ag-Ni 合金计算晶粒度的变化

Fig. 8 Changes of grain size for Ag-Ni alloy in different processing stages

3 结论

1) 偏晶平衡二元 Ag-Ni 系合金在室温下互不溶解, 经机械合金化后可得到晶粒度约 6 nm 的粉末, 两组元间有较高的互溶度, Ag 在 Ni 中为 4.96% ± 0.21% (摩尔分数), Ni 在 Ag 中为 0.84% ± 0.30% (摩尔分数)。

2) 机械合金化的 Ag-Ni 粉未经热压可得到致密的块状材料。在塑性流动和粘性流动为主导机制下实现了机械合金化的 Ag-Ni 粉末快速致密化, 因此得到由纳米晶组成的亚稳态合金: 其晶粒度为 40~60 nm, Ag 在 Ni 中仍有 0.45% ± 0.11% (摩尔分数) 溶解度, 在相近温度下稳定化处理晶粒长大至 100~110 nm, 同时过饱和固溶体则进一步分

解。

3) 在 Ag-Ni 系二元相图中 600~700 °C 时 Ag 在 Ni 中固溶度为 (0.21~0.24)% ± 0.11% (摩尔分数), Ni 在 Ag 中固溶度小于 0.1% (摩尔分数)。

[REFERENCES]

[1] Benjamin J S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying [J]. Metall Trans, 1970, 1: 2943.

[2] Benjamin J S, Volin T E. The mechanism of mechanical alloying [J]. Metall Trans, 1974, 5: 1929.

[3] Murphy B R, Courtney T H. Synthesis of Cu-Nb-C nanocomposites by mechanical alloying [J]. Nanostructured Materials, 1994, 4: 365.

[4] Abe S, Saji S, Hori S. Mechanical alloying of Al-20% Ti mixed powders [J]. J Japan Inst Metals, 1990, 54: 895.

[5] Zdujic E M, Kobayashi K F, Shingu P H. Mechanical alloying of Al-3% (mole fraction) Mo powders [J]. Zeitschrift fuer Metallkunde, 1990, 81: 380.

[6] Xu J, Klassen U H, Averbach R S. Formation of supersaturated solid solution in the immiscible Ni-Ag system by mechanical alloying [J]. J Appl Phys, 1996, 79: 3935.

[7] HAN Feng-lin (韩凤麟). Metals Handbook (Ninth Edition, Volume) (金属手册(第九版, 第七卷)) [M]. American Society for Metals. Beijing: Mechanic Industry Press, 1994. 850.

[8] Araki H, Shigeoki, Okabe T, et al. Consolidation of Mechanically alloyed Al-10.7% Ti powder at low temperature and high pressure of 2 GPa [J]. Materials Trans JIM, 1995, 36: 465-468.

[9] Gonsalves K E, Rangarajan S P, Law C C, et al. M50 nanostructured steel—the chemical synthesis and characterization of powders and compacts [J]. Nanostructured Materials, 1997, 9: 169-172.

[10] Hahn H, Logas J, Averbach R S. Sintering characteristics of nanocrystalline TiO₂ [J]. J Mater Res, 1990, 5: 609.

[11] Massalski T B, Okamoto H, Subramanian P R, et al. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed Eds [M]. ASM International, Materials Park, OH, 1990. 64-66.

[12] WANG Chong-lin (王崇琳), ZHAO Yue (赵越), WU Wei-tao (吴维叟), et al. Densification phenomenon of powders by hot pressing [A]. Kosuge K and Nagai N. Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress [C]. Kyoto, Japan, 2000. 793-796.

[13] Eric A Brandes. Smithells Metals Reference Book, Sixth Edition [M]. Butterworths. 1983, 4-3, Table 4. 1, 14-1, Table 14. 1, 4-26, Table 4. 21, 15-2, Table

15. 1, 22-69, Table 22. 27, 22-189, Table 22. 56,
- [14] HUANG Sheng-tao (黄胜涛). X-Ray Diffraction of Solids(固体 X 射线学) [M]. Beijing: Higher Education Press, 1985. 105, 239, 259, 312, 318.
- [15] WANG Ying-hua(王英华). Technical Basis for X-Ray Diffraction(X-光衍射技术基础) [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1963. 124, 165.
- [16] ZHAO Ze-liang(赵泽良), WANG Chong-lin(王崇琳), ZHAO Yue(赵越), et al. Characterization of P/M two-phase nanocrystalline Ag50Ni50 alloys prepared by hot pressing [A]. Kosuge K and Nagai N. Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress [C]. Kyoto, Japan, 2000. 1749- 1752.
- [17] Donnay J D H, Ondik H M. Crystal Data, Determinative Tables [M]. 3rd Edition. Volume II: Inorganic Compounds. Published by the US Department of commerce, et al. 1973.
- [18] Pearson W B. Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys [M]. Pergamon Press, 1958. 23.

Microstructure of bulk nanocrystalline Ag50Ni50 alloy prepared by hot pressing of mechanically alloyed powders

WANG Chong-lin¹, LIN Shu-zhi¹, ZHAO Ze-liang^{1, 2}, NIU Yan^{1, 2}, WU Weir-^{1, 2}

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, P. R. China;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, P. R. China)

[Abstract] A bulk nanocrystalline Ag50Ni50 alloy has been prepared by hot pressing of mechanically alloyed powder at 620 °C under a pressure of 58 MPa. The microstructural characteristics of the alloy were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that after mechanical alloying for 200 h, a solid solubility of Ag in Ni reached 4.96% ± 0.21% (mole fraction) and Ni in Ag reached 0.84% ± 0.30% (mole fraction). After hot pressing, the Ag- and Ni-rich phases in the alloy were still in a state with certain degree of supersaturation, such as a solid solubility of Ag in Ni being 0.45% ± 0.11% (mole fraction). The results also reveal that the solubility of Ag in Ni is (0.21~ 0.24)% ± 0.11% (mole fraction) and that of Ni in Ag is less than 0.1% (mole fraction) at 600~ 700 °C. The grain size of the mechanically alloyed powders was about 6 nm. After hot pressing, it grew to 40~ 60 nm and then after annealing treatment it grew further to 100 ~ 110 nm. Furthermore, the influence of the variation of the grain size and the internal stress on the broadening of the X-ray diffraction peaks was evaluated in detail and the role of the nanocrystalline structure in the fast densification process of the powders was also discussed.

[Key words] nanocrystallized bulk alloy; super-saturation; fast densification; Ag50Ni50

(编辑 黄劲松)