

[文章编号] 1004-0609(2000)03-0361-04

纳米晶二元双相 $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金的制备及其显微组织^①

赵泽良, 赵越, 王崇琳, 牛焱, 吴维叟

(中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

[摘要] 用 X 射线衍射方法研究了球磨驱动制备 $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ (摩尔比) 合金粉末的机械合金化过程。研究结果表明, $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ 的混合粉末能形成有一定固溶度和纳米级晶粒的 $\alpha\text{-Ag}$ 和 $\beta\text{-Ni}$ 两相混合粉末。球磨后的粉末在 620 °C 热压后, 尽管两相的颗粒都有所长大, 但仍然保持纳米尺度。热压块体化的 $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金密度很高, 经 600 °C, 24 h 退火处理后, 其 $\alpha\text{-Ag}$ 和 $\beta\text{-Ni}$ 相颗粒均成倍长大。显微组织结果表明合金中存在微米级网状 $\alpha\text{-Ag}$ 相, 并讨论了其生成机制。

[关键词] 机械合金化; 热压; 纳米晶; 双相合金; $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$

[中图分类号] TG146.15; TG146.32

[文献标识码] A

通过机械合金化(MA)能获得许多性能特异材料,如亚稳态的纳米晶粉末、金属间化合物和超固溶体材料等。因此,机械合金化逐渐被当作一种获得纳米晶合金非平衡态材料的制备方法,尤其适合制备传统方法难以获得的材料。由于纳米级粉末处于热力学不平衡状态,晶粒细微,表面积大及内应力高,一经热处理,这种球磨得到的原子级混和粉末便会脱溶及晶粒长大^[1, 2]。机械合金化方法虽已成功用于制备纳米晶粉末材料^[3~6],但其用于制备块体纳米材料的报道却很少见,最近有文献报道了纳米晶涂层和单相纳米合金的制备及其性能。由于 Ag-Ni 二元系中存在偏晶平衡,液态合金冷却过程中必然产生偏析,固态时 Ag 和 Ni 之间互溶度极小^[7],用传统的熔炼技术难以获得致密均匀的双相合金。本文作者尝试将机械合金化的 Ag-Ni 粉末进行热压致密化处理,并研究了 $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ 块体材料的显微组织。

1 实验方法

1.1 球磨粉末及合金的制备

实验用纯银粉($\geq 99.9\%$,质量分数)和纯镍粉($\geq 99.9\%$)的粒径均小于 $74\text{ }\mu\text{m}$ 。粉末球磨采用南京大学 QM-1SP 行星式球磨机,其磨罐与磨球用材均为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢,放入摩尔比为 1:1 的银和镍混合粉末 40 g,球料质量比为 10:1。为防止球

磨过程中样品被氧化,将球罐抽真空后再充入氩气保护。每球磨 1 h,停机 15 min 以避免产生过量的热效应,球磨时间为 200 h。

将磨好的粉末放入 $d 21\text{ mm}$ 的石墨模具中,将模具置于 0.06 Pa 的真空烧结炉中,在 $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 60 MPa 下保持 10 min,然后随炉冷却。为研究热压过程中网状 Ag 的形成,在室温下,将球磨粉末置入直径为 32 mm 的轴承钢模具中施加 400 MPa 的压力压制成块。

1.2 XRD, SEM 和 EDX 分析

用日本理学 D/MAX-rA 衍射仪($\text{CuK}\alpha$)对球磨的粉末和热压后的合金进行 X 射线衍射(XRD)分析,其平均晶粒采用半高峰法(FWHM)来测定,应用 Scherrer 公式求出粉末的平均晶粒尺寸(扣除 $\text{K}\alpha_2$ 引起的峰宽化)。热压后的 $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金经抛光处理后,用 Philips XL30 型扫描电镜(SEM)观察其显微组织,利用能谱分析仪(EDX)对不同相进行定性和定量分析。

2 实验结果

图 1 为热压机械合金化 $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金的显微组织。图 1(a)中较亮相为 Ni 溶解度小于 2% (摩尔比)的 $\alpha\text{-Ag}$ 相,呈连续均匀分布的网状结构。由图可知网络 Ag 的平均孔径约为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。 Ag 网的包络物中是呈灰色的 $\alpha\text{-Ag}$ 和 $\beta\text{-Ni}$ 双相混合物。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59871050)和(59725101)
[作者简介] 赵泽良(1975-),男,硕士。

[收稿日期] 1999-08-23; [修订日期] 1999-10-30

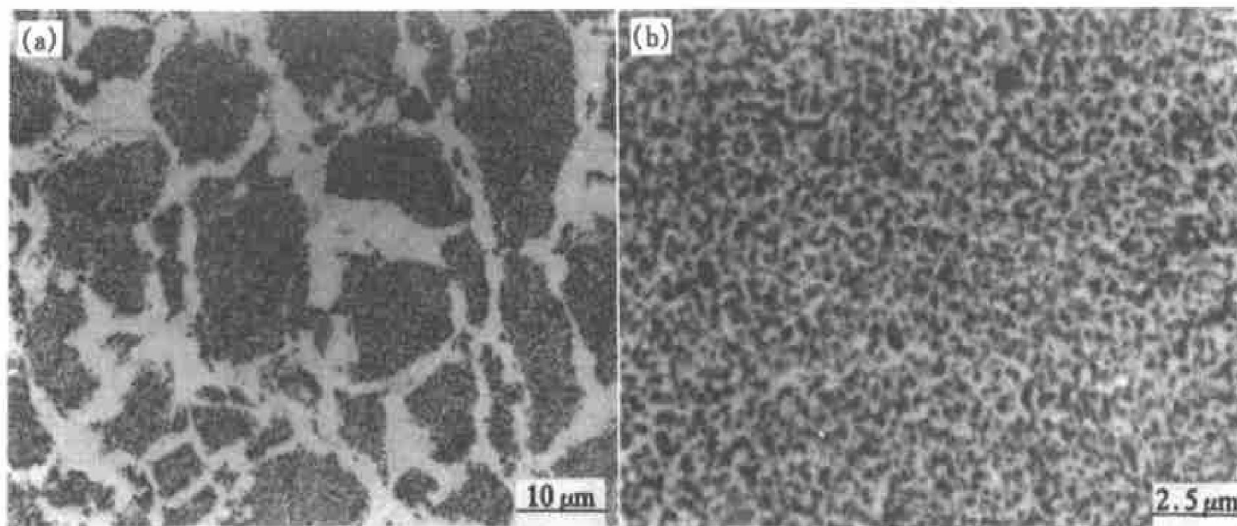


图 1 热压机械合金化 $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金显微组织

Fig. 1 Microstructures of hot pressed mechanical alloying $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$

图 1(b) 是其局部放大形貌, 由图可知 $\alpha\text{-Ag}$ 和 $\beta\text{-Ni}$ 相粒子弥散均匀混合, 其粒度为 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 。EDX 分析结果表明, 其中含 Ag 43%, 含 Ni 为 57% (摩尔比)。

图 2 是 $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ 的混合粉末经过 0.5 h (0.5 h 球磨粉末可认为是初始状态, 即只有混合过程而无固溶过程), 200 h 球磨和球磨后热压的 XRD 谱。从 XRD 谱线可知, 经过 200 h 的球磨后粉末仍然呈双相, 即由 $\alpha\text{-Ag}$ 相和 $\beta\text{-Ni}$ 相组成。随着球磨时间的延长, 由于晶粒的细化和应变的结果, Ag 和 Ni 的衍射峰发生明显的宽化。由 Scherrer 公式计算表明, 球磨 200 h 后 $\alpha\text{-Ag}$ 相和 $\beta\text{-Ni}$ 相粒子平均尺寸分

别为 5 nm 和 4 nm。实验中热压获得的 $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金中 $\alpha\text{-Ag}$ 相和 $\beta\text{-Ni}$ 相的平均晶粒尺寸分别为 40 nm 和 26 nm。Ag 测量峰为 (220) 及 (222), Ni 为 (200) 及 (311)。

由 EDX 分析结果可知, 获取的 $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ 块体合金中 Ag 和 Ni 实际摩尔比为 45% 和 55%, 故合金的理论密度为 9.76 g/cm^3 , 而用排水法测得块体合金实际密度为 9.47 g/cm^3 , 其致密度达到理论值的 97.0%。合金的断面观察也表明, 仅在合金锭的边缘才可见少许孔隙, 说明该制备方法可获得致密度很高的块体纳米晶双相合金。

图 3 是热压纳米晶 $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金在 600°C 下真空退火后的显微组织。图 3(a) 中网状 Ag 的包络明显地比退火前长粗且更加密集, 图 3(b) 中 $\alpha\text{-Ag}$ 相粒子也比图 1(b) 中 $\alpha\text{-Ag}$ 相粒子明显长大, 从 XRD 衍射图中的 (222) 及 (311) 峰测定, 退火后合金中 $\alpha\text{-Ag}$ 相和 $\beta\text{-Ni}$ 相粒子平均晶粒分别为 93 和 90 nm。

3 讨论

3.1 机械合金化对固溶度的影响

机械作用力驱动相变模型在最近得以发展^[8], 并应用到球磨过程中^[9]。形成二元合金所经历的剪切变形和热扩散也通过计算机模拟进行了研究^[9], 证实稳定相的形成取决于机械驱动合金化和扩散控制分解的竞争过程。剪切速率和扩散迁移速率的变化引起两种机制的转变: (1) 当剪切作用占主导时形成合金固溶; (2) 当扩散速率控制时即开始脱溶分解过程, 剪切速率升高, 分解作用增大。由图 2 可知, 球磨 200 h 后, 粉末中 $\alpha\text{-Ag}$ 相的衍射峰由于 Ni 的过饱和固溶, 峰位 2θ 值比球磨 0.5 h 粉末中 Ag

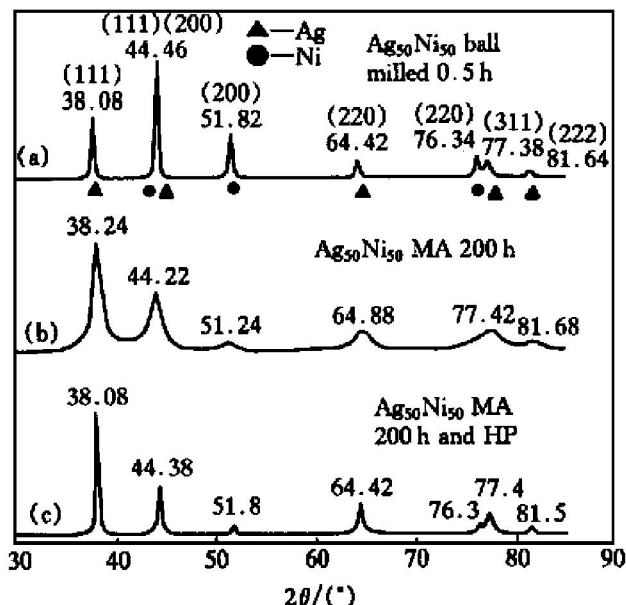


图 2 球磨 0.5 h, 200 h 及球磨 200 h+ HP 的 $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ powders ball milled 0.5 h (a), 200 h (b), 200 h and hot pressed (c) respectively

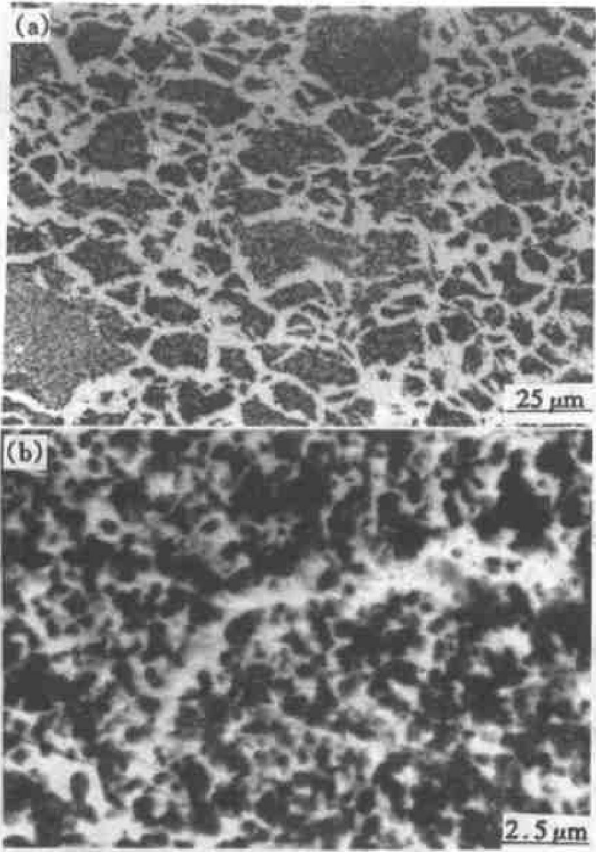


图 3 Ag₅₀Ni₅₀块体合金退火后的显微组织

Fig. 3 Microstructures of annealed MA Ag₅₀Ni₅₀ alloy

相 2θ 值大, 同时由于 Ag 的过饱和固溶, β-Ni 相的 2θ 值向小角度方向移动。

3.2 合金的组织及其稳定性

已有研究证明 Ag-Ni 体系的球磨粉末中存在一定的互溶度^[10]。但由于机械合金化的 Ag₅₀Ni₅₀ 粉末处于非平衡态, 其超固溶度溶质随热压过程的进行会慢慢地脱溶分解出来。由图 2 可知, 热压后的合金中 α-Ag 相和 β-Ni 相的衍射峰都变锐, 而且 Ag 和 Ni 峰的 2θ 值也接近于原始粉末的相应数值。球磨粉末中晶粒尺寸为 4~5 nm, 热压后合金中晶粒尺寸长大至几十个纳米, 这是因为要达到较稳定状态, 在热压的作用下, 粉末中的细小颗粒渐渐长大。由于 Ag 是体系中的低熔点组分且其延展性好, 纳米晶 α-Ag 的熔点更低, 一定程度上会熔融并形成连续组织。结果表明所获得的纳米晶 Ag₅₀Ni₅₀ 合金形成了 α-Ag 相连续网状组织, 如图 1(a) 所示。图 4 是合金粉末球磨 200 h 后在室温、400 MPa 压力下压制成药片后断面的显微组织形貌, 粉末中颗粒约为 50 μm, 比热压合金中灰色混合相稍大。EDX 分析结果表明, 室温、400 MPa 压力固化后粉末颗粒中心(图 5(a))和颗粒周围(图 5(b))的组成一样, 这可以证实球磨过程未发生 Ag 的积聚。由于纳米

级材料在远低于其常规熔点时即开始熔化^[11~13], 故可以认为, 热压过程中球磨粉末的 α-Ag 相和 β-Ni 相晶粒长大的同时, 为了释放其中巨大的应力, 熔点相对低得多的 α-Ag 相有可能先熔化并被挤出而形成充满空隙的连续网状 Ag。图 3(b) 显示了退火后合金的显微组织, 由图看出形成了一条连续的 Ag 相, 进一步说明 Ag 从纳米晶混合相中积聚成为连续的网状 Ag。

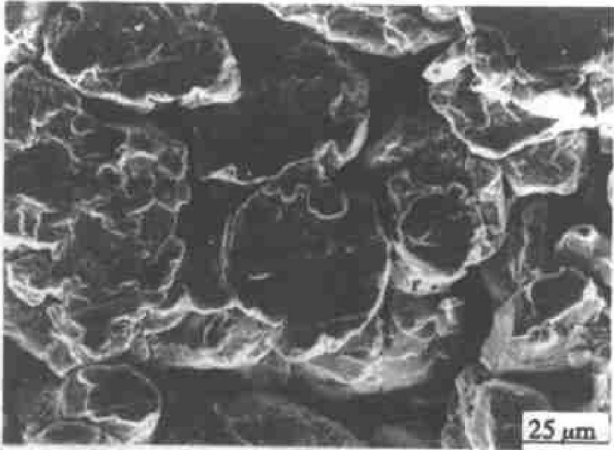


图 4 Ag₅₀Ni₅₀球磨 200 h 后在室温和 400 MPa 下固化时的组织形貌

Fig. 4 Morphology of Ag₅₀Ni₅₀ powder ball milled 200 h and then solidified at room temperature under 400 MPa

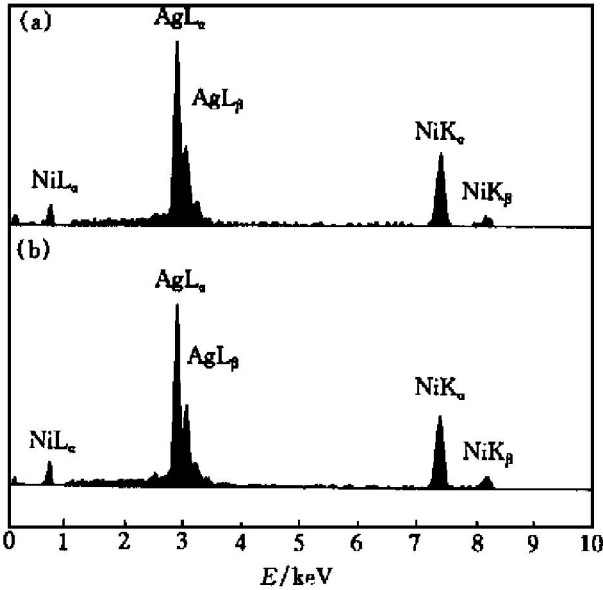


图 5 Ag₅₀Ni₅₀球磨 200 h 后在室温和 400 MPa 下压制固化后的 EDX 结果

Fig. 5 EDX results of Ag₅₀Ni₅₀ pressed under 400 MPa at room temperature after ball milled 200 h

(a) —Center of ball milled powder particles;
(b) —Edge of ball milled powder particles

4 结论

1) 通过控制热压条件, 获得了一种致密的纳米晶两相机械合金化 $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金。

2) 合金中微米级的网状 Ag 是在热压过程中产生的, 可能源于合金热压时为释放球磨过程引入的巨大内应力导致 $\alpha\text{-Ag}$ 相优先熔化并被挤出, 从而在球磨粉末颗粒的空隙处积聚形成网络结构。

3) 制备的热压合金仍处于热力学不平衡状态, 退火处理后晶粒有所长大。

[REFERENCES]

- [1] Ma E and Atzmon M. Phase transformations induced by mechanical alloying in binary systems [J]. Mater Chem Phys, 1995, 39: 249– 256.
- [2] Najafabadi R, Srolovitz D J, Ma E, et al. Thermodynamic properties of metastable Ag-Cu alloys [J]. J Appl Phys, 1993, 74(5): 3144– 3149.
- [3] Jiang J Z, Gente C and Bormann R. Mechanical alloying in the Fe-Cu system [J]. Mater Sci Eng, 1998, 242A: 268– 277.
- [4] Koch C C. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities [J]. Nano Mater, 1997, 9: 13– 22.
- [5] Koch C C, Cavin O B, McKamey C G, et al. Properties

of amorphous $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ by mechanical alloying [J]. Appl Phys Lett, 1983, 43: 1017– 1019.

- [6] GAO Yuzun(高愈尊), LI Yong-hong(李永洪) and ZHANG Taishong(张泰宋). 铜锡氧化物纳米粉的显微结构 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(2): 278– 281.
- [7] Massalski T B, Okamoto H, Subramanian P R, et al. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed [M]. OH: ASM International, Materials Park, 1990. 64.
- [8] Martin G. Phase stability under irradiation: Ballistic effects [J]. Phys Rev, 1984, B30: 1424– 1428.
- [9] Bellon P and Averback F S. Nonequilibrium roughening of interfaces in crystals and shear: application to ball milling [J]. Phys Rev Lett, 1995, 74: 1819– 1822.
- [10] Xu J, Herr U, Klassen T, et al. Formation of supersaturated solid solution in the immiscible Ni-Ag system by mechanical alloying [J]. J Appl Phys, 1996, 79: 3935 – 3945.
- [11] Borel J P. Thermodynamical size effect and the structure of metallic clusters [J]. Surf Sci, 1981, 106: 1– 9.
- [12] Sambles J R. An electron microscope study of evaporating gold particles: the Kelvin equation for liquid gold and the lowering of the melting point of solid gold particles [J]. Proc R Soc Lond A, 1971, 324: 339– 351.
- [13] Buffat Ph and Borel J P. Size effect on the melting temperature of gold particles [J]. Phy Rew, 1976, 13A: 2287– 2298.

Synthesis of two-phase nanocrystalline $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy by mechanical alloying and its microstructure

ZHAO Ze-liang, ZHAO Yue, WANG Chong-lin, NIU Yan, WU Wei-tao

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Metals Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China)

[Abstract] The $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ powder alloy was prepared by mechanical alloying (MA) process and the immiscible Ag-Ni system with a positive heat of mixing was investigated by X-ray diffraction (XRD). The results indicate that, ball milling of mixed elemental powders with nominal composition $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ results in the formation of mixtures of supersaturated, nanocrystalline rich-Ag and rich-Ni solid solutions. The grain sizes of Ag and Ni particles remain nano-size after hot pressing at 620 °C. The MA $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy possesses excellent density and shows little oxidation. The formation mechanism of the meshwork of rich-Ag was also evaluated.

[Key words] mechanical alloying; hot pressing; nanocrystalline; $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$

(编辑 龙怀中)