

# 添加稀土 Sm, Cu 对机械合金化诱发过饱和 Ag<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> 固溶合金的影响

吴皖燕<sup>1,2</sup>, 王文芳<sup>1,2</sup>, 刘亮<sup>1,2</sup>, 吴玉程<sup>1,2</sup>

(1. 合肥工业大学材料学院, 合肥 230009 2 安徽省有色金属材料与加工工程实验室, 合肥 230009)

**摘要:** 用 XRD, SEM, TEM 等分析手段研究了机械合金化诱发过饱和 Ag<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> 固溶体的形成以及添加稀土 Sm、合金元素 Cu 对合金化过程的影响。随后研究了过饱和 Ag<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> 和添加 Sm、Cu 的合金粉末在加热脱溶过程中晶格常数及晶粒尺寸变化。并对合金粉末压制烧结后的组织、密度、硬度、电阻率等性能进行了分析。结果表明, 球磨 60 小时获得纳米晶的 AgNi 复合粉末, Ni 在 Ag 中的最大的固溶度为 2.87at%。稀土 Sm、合金元素 Cu 的加入都加快了合金化过程, 细化粉末最终尺寸, 稀土 Sm 的效果尤其明显。Cu 的添加则提高烧结后合金的密度、电导率及硬度。

**关键词:** Ag<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub>; 机械合金化; 晶粒尺寸; 晶格常数; 显微组织

**DOI** 10.3969/j.issn.1005-5053.2011.3.005

**中图分类号:** TG146.32

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-5053(2011)03-0026-05

Ag-Ni 合金以其良好的导电导热性, 低而稳定的接触电阻得到广泛应用。如何在不过多降低导电性的前提下, 提高其抗熔焊性及耐磨性, 应用航空航天信号监控检测领域, 从而提高用于电接触摩擦副材料的使用寿命, 是一个很值得研究的课题<sup>[1-3]</sup>。

已有文献<sup>[4-5]</sup>对制备 AgNi 过饱和相, 包括 Ricci Bitti 和 Tsaur 等分别用激光涂覆和离子束溅射的方法在室温下得到了过饱和的 AgNi 薄膜, 以及 Xu 等<sup>[6]</sup>采用机械合金化方法研究了 Ni 在 Ag<sub>100-x</sub> 过饱和粉末体的制备, 但对机械合金化诱发 Ag<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> 合金及添加元素对其影响的研究还未有报道。

在平衡条件下, 固态 Ag 和 Ni 的混合焓  $H_{mix}$  为 +15KJ/mol, 互溶度极小 (近 960 时 Ni 在 Ag 中的最大固溶度为 0.2at%, 而在偏晶温度 (1435 K) 下, Ag 在 Ni 中也仅能固溶 1at%)<sup>[7,8]</sup>, 研究机械合金化的过程对阐释 Ag-Ni 不互溶系统形成过饱和相的机制具有重要意义, 且对制备 Ag 基电接触材料起着关键性作用。本研究通过机械合金化诱发 Ag-

Ni 不互溶系统形成过饱和固溶相过程的研究, 阐释过饱和固溶相的形成和脱溶过程, 以及 Ag<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> 合金组织结构与性能的关系, 对进一步提高 Ag 基电接触材料的性能、扩大其应用领域起着重要作用。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

实验选用纯度为 99.5%, 颗粒尺寸约 50 μm 的 Ag 粉, 纯度为 99.6%, 颗粒尺寸约 45 μm 的 Cu 粉, 颗粒尺寸为 200 目的 Sm 粉和 Ni 粉作原料, 以质量比 Ag-10Ni; Ag-10Ni-1Sm, Ag-10Ni-1Cu; Ag-10Ni-1Cu-1Sm 配制混合粉末, 装入不锈钢罐内高能球磨。采用 XQM-2L 变频行星式球磨机, 球料比为 10:1, 转速为 450r/min, 分别经 5h, 10h, 15h, 30h, 60h 高能球磨, 过程采用高纯氩气保护。每球磨 1h 停机 15min 以避免球磨过程中粉末温度过高产生焊合及脱溶。球磨后的粉末经真空干燥后分别在 100, 300, 600 °C 加热保温 1h, 氢气保护, 对粉末的热稳定性进行分析。球磨后过饱和粉末经压制烧结成合金样品, 压制压力为 625MPa, 烧结温度为 800 °C, 氢气保护。为提高合金的性能, 对样品进行复压复烧。

### 1.2 表征方法

采用 D/MAX 2500VL/PC X 衍射仪对实验过程

收稿日期: 2010-10-25; 修订日期: 2010-12-10

基金项目: 合肥市应用技术与开发项目 (200823025); 合肥市科技计划项目 (200754038)

作者简介: 吴皖燕 (1986-), 女, 硕士研究生, (E-mail) wuwanyan@163.com

通讯作者: 吴玉程, 教授, (E-mail) yowu@hfut.edu.cn

的物相进行分析,按 Bragg 衍射公式计算出晶格常数,用 Scherrer 公式求出粉末的平均晶粒尺寸(以完全退火态 LaB<sub>6</sub> 标准试样制作仪器半高宽修正曲线,并扣 K<sub>2</sub> 除引起的峰宽化<sup>[9]</sup>)。

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

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

$$D_c = \frac{0.94}{\cos \theta} \quad (3)$$

$d_{hkl}$  为 (hkl) 的面间距 nm;  $a$  为晶格常数 nm;  $D_c$  为晶粒尺寸 nm;  $\theta$  为衍射角 对应的衍射峰半高宽 rad

利用 Vagar 定律来计算球磨过程中形成的固溶度:

$$N_v = \frac{a_A^3 - a_B^3}{a_A^3 - a_B^3} \times 100\% \quad (4)$$

其中  $a_A$ ,  $a_B$ , 分别为纯 A 和 B 的晶格常数 (nm),  $a_A^x$  为固溶后 A 的晶格常数 (nm)。

球磨后的合金粉末真空干燥后用 JSM-6490LV 扫描电子显微镜 (SEM) 观察形貌,进行透射电子显微镜 (TEM) 观察时,将合金粉末用酒精稀释,超声搅拌器搅拌为悬浊液,用滴管把悬浊液放一滴在黏附有支膜的样品铜网上,静置干燥后置于 H 800 透射电子显微镜 (TEM) 观察。用  $d$  值比较法定标合金粉末的电子衍射环,对合金粉末的物相及结构进行分析;SEM 观察烧结后样品的显微组织,利用能谱分析仪 (EDS) 对合金各相进行定性和定量分析。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 机械合金化诱发过饱和合金过程

图 1 为机械合金化 AgNi 合金粉 X 射线衍射的物相分析结果。可以看出,随着球磨时间的增加,粉末的细化,球磨应力的引入,Ag 的衍射峰强度逐渐降低且宽化,Ni 的 (200) 衍射峰在球磨 10h 后消失。AgNi 的峰位发生规律性移动。

机械合金化过程是组元之间通过原子级混合而达到合金化目的,随着球磨的进行,粉末组元间发生互溶,导致晶格常数变化,晶粒尺寸逐渐减小。图 2 为不同球磨时间的 Ag 的晶粒尺寸和晶格常数随球磨时间的变化图。球磨至 60h,Ag 晶粒尺寸为 12nm,形成了纳米晶的过饱和 AgNi 粉末。本次实验采用的纯 Ag 和纯 Ni 的晶格常数分别为 0.40854nm 和 0.35208nm。根据 Vagar 定律计算可知,经 30h 球磨后获得的合金粉末中 Ni 在 Ag 中具有最大固溶度为 2.87at%。球磨时间达 30h 后,晶

格常数随着球磨时间的增加升高,这种现象出现可考虑是由于球磨时间长导致球磨罐温升过高,以至于过饱和的 Ni 从 Ag 基体脱溶而引起的<sup>[11,12]</sup>。但本次实验采用了停歇式球磨的方法控制温升过高,且从球磨 60h 的 TEM 衍射图未见 Ni(200) 晶面存在,因此可认为 30h 后 Ag 晶格常数变大是由于球磨过程中引入大量第三类内应力的增加造成了点阵畸变,导致晶格常数增加。

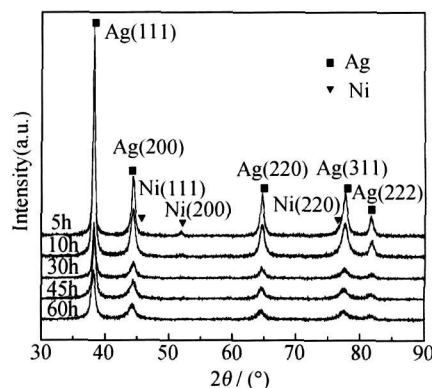


图 1 不同球磨时间的 AgNi 合金粉 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of AgNi alloy power blends after different milling time

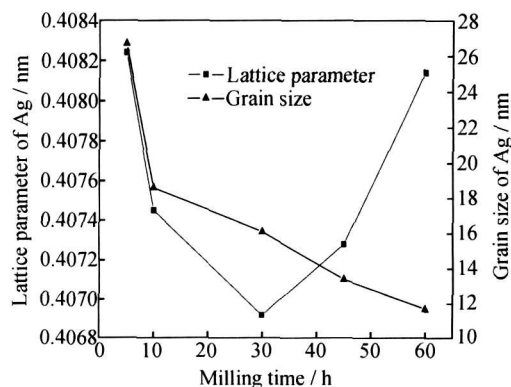


图 2 Ag 的晶格常数及晶粒尺寸与球磨时间关系

Fig. 2 Lattice parameters and grain size of Ag at different milling time

图 3 为球磨 30h 和 60h 的粉末的 SEM 及 TEM 图,可以看出,球磨 30h,粉末为约 10~20 nm 形状不规则颗粒,60h 小时粉末为大小基本规则的球状颗粒,大小约在 1~2 nm。TEM 衍射图上看出,30h 粉末的多晶环不连续,且 (111), (200), (222) 晶面都基本可见,球磨 60h 后,粉末的多晶环连续清晰,且 (200) 晶面消失,这与 XRD 的结果相符。

XRD 计算结果表明,稀土 Sm 及合金元素 Cu 的加入都能有效地减少 Ag 的晶粒尺寸,稀土 Sm 的效果尤为明显,Cu, Sm 共加的晶粒细化效果趋于两者

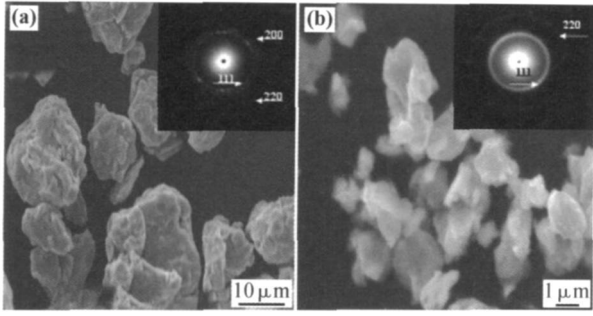


图 3 球磨 30h (a), 60h (b) 粉末 SEM 及 TEM 形貌图  
Fig 3 SEM and TEM morphology of alloying powders after milling (a) 30 h (b) 60 h

的中间值。图 4 为球磨 60h 的四种合金粉末不同放大倍数下的 TEM 图像, 对获取的几组图像进行处理和测量, 将测量结果在 Excel 软件中进行累计及计算, 得到平均粒径。Ag-Ni 复合粉末平均粒径为 2 μm, Ag-10Ni+1Sm 平均粒径为 0.5 μm, Ag-10Ni+1Cu, Ag-10Ni+1Cu+1Sm 的粉末平均粒径为 1.5 μm。

2.2 过饱和合金粉末热稳定性分析

将球磨后的 Ag-Ni 粉末分别在 100, 300, 600 加热保温 1h, H<sub>2</sub> 气氛保护, XRD 图谱见图 5, Ag 的晶格常数和晶粒尺寸见图 6, 100 如图 5 所示, 退火的合金粉末 XRD 图谱与球磨后未处理的

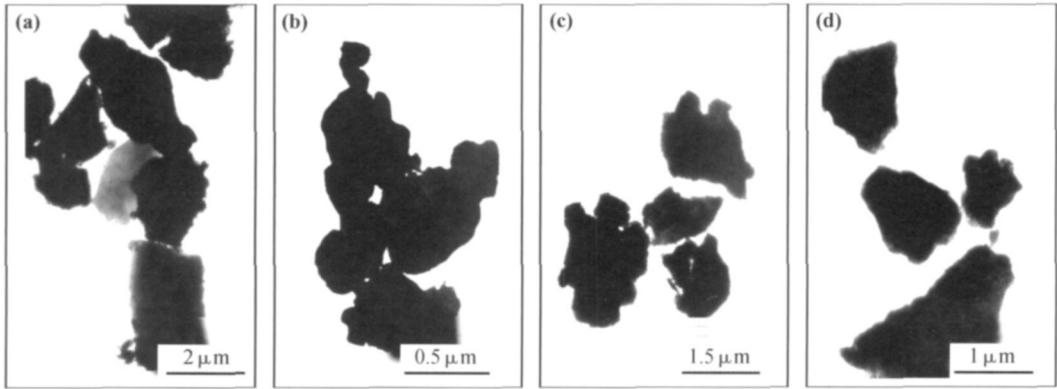


图 4 合金粉 TEM 形貌图

Fig 4 TEM morphology of alloying powders (a) Ag-Ni (b) Ag-Ni-Sm; (c) Ag-Ni-Cu (d) Ag-Ni-Cu-Sm

合金粉末 XRD 图谱变化不大, 300 时 Ni(200) 峰重新出现。如图 6 所示, Ag 的晶格常数从 0.40692nm 回复至 0.40812nm, Ag-Ni 过饱和体分解, Ni 从 Ag 基体中析出, 600 时, 各衍射峰尖锐, Ag 的晶格常数基本与球磨前纯 Ag 相同。其晶粒尺寸随着退火温度的升高不断增加, 600 退火后的尺寸为 55nm。

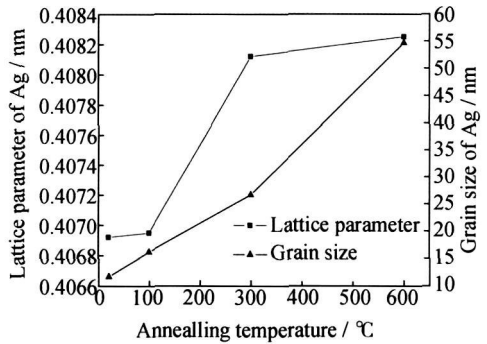


图 6 不同温度退火 Ag 的晶格常数及晶粒尺寸

Fig 6 Lattice parameters and grain size of Ag at different annealing time

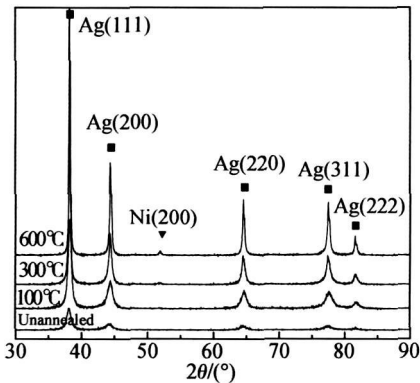


图 5 Ag-Ni 合金粉末退火 XRD

Fig 5 XRD patterns of Ag-Ni alloy powder blends after annealing at different temperature

将 Ag-10Ni+1Sm, Ag-10Ni+1Cu, Ag-10Ni+1Cu+1Sm 按照同样的工艺条件高能球磨和退火, 各种合金粉末中 Ag 的晶格常数见图 7, 晶粒尺寸见图 8。

实验发现, 微量稀土 Sm 及合金元素 Cu 的添加都能在退火过程中阻碍晶粒的生长, 300 以上温度退火抑制效果更加明显, Sm, Cu 共加能最大程度上降低 600 退火时的晶粒尺寸。微量元素 Cu, Sm 能填补在生长中晶粒的缺陷上, 与基体金属或杂质

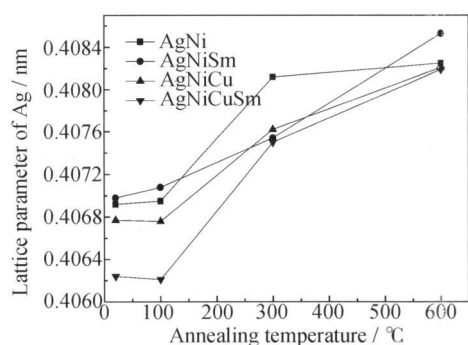


图 7 不同合金粉末退火 Ag 晶格常数

Fig. 7 Lattice parameters of Ag after annealing for different alloy powders

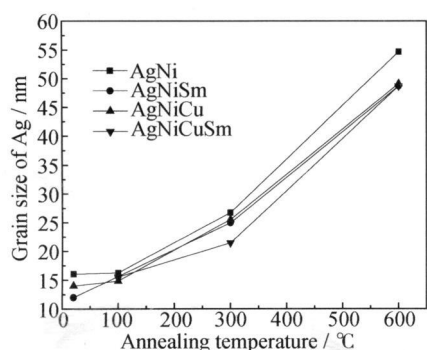


图 8 不同合金粉末退火 Ag 晶粒尺寸

Fig. 8 Grain size of Ag after annealing for different alloy powders

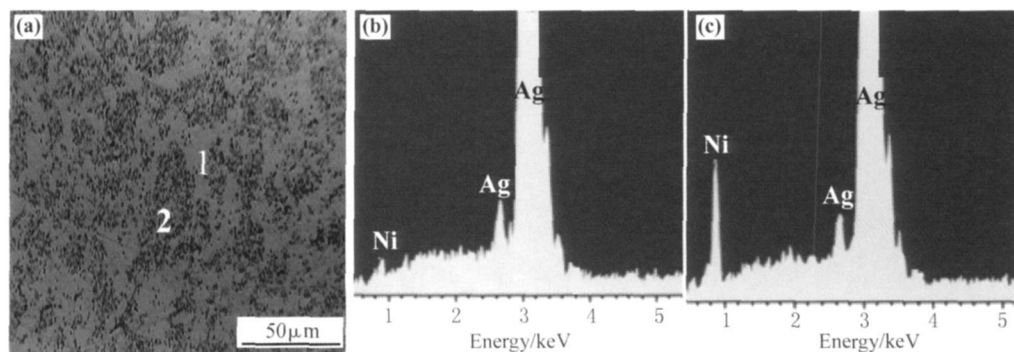


图 9 烧结后 AgNi 合金组织及 EDS 图 (a)合金组织; (b)网状 Ag 相 EDS; (c) ( + ) 双相 EDS

Fig 9 Microstructures and EDS patterns of sintered Ag90Ni10 alloy (a) Microstructures of sintered Ag90Ni10 alloy (b) EDS of meshwork of Ag phase; (c) EDS of ( + ) phase

化,这是由于稀土 Sm 容易偏聚在晶界处及颗粒间,在烧结中容易阻碍了元素的扩散,导致颗粒粘结不紧密<sup>[15-17]</sup>。而 Cu 则在合金中均匀分布,填补颗粒间的空隙,改善了 Ag-Ni 的界面润湿性,提高合金的烧结密度,烧结过程中颗粒容易结合,提高了材料的综合性能。

元素形成的高熔点金属间化合物或氧化物偏聚在晶界上,抑制晶粒长大。在退火温度 100~300, Ni 从 Ag 基体中析出, AgNiSm, AgNiCu, AgNiCuSm 过饱和合金粉末中 Ag 晶格常数的增长速率小于 AgNi; 说明 Sm 和 Cu 的加入可以抑制溶入原子的析出。

### 2.3 合金的组织性能分析

烧结后 Ag90Ni10 合金组织如图 9a 所示, 其由白色网状 Ag 相 (其平均孔径在 10~20 μm, 如标注 1) 和其包络的呈灰色的 ( -Ag+ -Ni ) 双相 (如标注 2) 混合物构成。EDS 表明, 白色网状 Ag 相中含 Ag 为 98%, Ni 含量为 2%, 呈灰色的 ( -Ag+ -Ni ) 双相混合物中 Ag 含量为 89%, Ni 含量为 11%。合金中网状 Ag 相的形成是由于在烧结过程中, 部分过饱和固溶体分解, 部分 Ni 原子析出的富 Ag 相与未析出 Ni 原子的 ( -Ag+ -Ni ) 混合相比较, 富 Ag 相的熔点低, 有可能先熔化并被挤出, 且 Ag 沿晶界扩散系数大于 Ni 沿晶界扩散系数, 使得 Ag 原子在合金粉末颗粒表面聚集, 形成富 Ag 的网状组织<sup>[10-14]</sup>。

四种合金试样的性能测试值如表 1 所示。Ag90Ni10 的理论密度为 10.34 g cm<sup>-3</sup>, 冷压烧结后的合金密度为理论密度的 94%, 微量添加稀土 Sm 会降低合金烧结密度, 不利于合金的烧结致密

表 1 烧结后合金的密度、电阻率与硬度值

Table 1 Density, resistivity and hardness of sintered alloys

Samples	AgNi	AgNiSm	AgNiCu	AgNiCuSm
Density/(g cm <sup>-3</sup> )	9.69	9.26	9.77	9.78
Resistivity/(Ω cm)	2.23	3.13	2.18	2.38
Hardness/MPa	114	106	118	118

### 3 结论

(1) 通过控制球磨条件, 可以获得纳米晶的 Ag-Ni 复合粉末, Ni 在 Ag 中的大的固溶度为 2.87at%, Sn, Cu 的加入都能加快合金化过程, 稀土 Sm 细化晶粒的效果尤为明显。

(2) 复合粉末处于热力学不平衡状态, 退火后晶粒尺寸及晶粒大小都发生改变。Sn, Cu 的加入可以抑制退火时异质原子的析出及晶粒长大。

(3) Cu 的添加能提高烧结后合金的烧结密度、电导率及硬度。

### 参考文献:

- [1] 吴春萍, 陈敬超, 周晓龙, 等. 银基电接触材料 [J]. 云南冶金, 2005, 34(1): 46-51.
- [2] 蒋鹤麟, 祁更新, 夏文华, 等. 银合金及银复合材料的技术发展 [J]. 贵金属, 2000, 21(3): 56-63.
- [3] 罗群芳, 刘丽琴, 王亚平, 等. 机械合金化方法制备银镍触头合金的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(4): 298-300.
- [4] NGEN R P van, FASTENAU R H J, MITTEM EIJER E J. Formation of crystalline AgNi<sub>x</sub> solid solutions of unusually high supersaturation by laser ablation deposition [J]. Phys Rev Lett 1994, 72: 3116-3119.
- [5] MAYER J W, TSAUR B Y, LAU S S. Ion-beam-induced reactions in metal-semiconductor and metal-metal thin film structures [J]. Nuclear Instruments and Methods 1981, 182: 66-67.
- [6] XU J HERR U, KLASSEN T, *et al*. Formation of supersat-

- urated solid solution in the immiscible Ni-Ag system by mechanical alloying [J]. J Appl Phys 1996, 79(8): 3935-3945.
- [7] MASSALSKIT B, OKAMOTO H, SUBRAMANIAN P R, *et al*. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed [M]. OH: ASM International Materials Park, 1990: 64-66.
- [8] de BOER F R, BOOM R, MATTENSW C M, *et al*. Cohesion in Metals [M]. North-Holland, 1988: 95-98.
- [9] 晋勇, 孙小松, 薛屹. X 射线衍射分析技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [10] 曹中秋, 牛焱, 王崇琳. 三元 Cu60Ni20Co2 合金的制备及其显微组织 [J]. 中国有色金属学报, 2004(5): 792-796.
- [11] 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(8): 3935-3945.
- [12] Lu K. The thermal instabilities of the nanocrystalline Ni-P alloys with different grain size [J]. Nanostructured Materials 1993, 17(2): 3-12.
- [13] 赵泽良, 赵越, 王崇琳, 等. 纳米晶二元双相 Ag50Ni50 合金的制备及其显微组织 [J]. 中国有色金属报, 2000, 10(3): 361-364.
- [14] 王崇琳, 林树智, 赵泽良, 等. 热压致密化块体纳米晶 Ag50Ni50 合金的显微组织 [J]. 中国有色金属报, 2001, 10(3): 741-747.
- [15] 郑福前, 谢明, 刘建良, 等. Ag-10Ni 合金的机械合金化 [J]. 贵金属, 1998, 19(4): 1-3.
- [16] 谢明, 郑福前, 魏军, 等. Ag-10Ni-RE 合金电接触材料 [J]. 贵金属, 1997, 18(4): 3-6.
- [17] 郑晶, 马光, 王虹, 等. 稀土元素对 AgNi 体系改性机理研究 [J]. 材料热处理技术, 2009, 38(6): 40-42.

## Effect of Adding Rare Earth Sm and Cu on Supersaturated Ag90Ni10 Alloy Induced by Mechanical Alloying

WU Wan-yan<sup>1,2</sup>, WANG Wen-fang<sup>1,2</sup>, LIU Liang<sup>1,2</sup>, WU Yu-cheng<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Engineering Laboratory of Non-ferrous Metals and Processing, Hefei 230009, China)

**Abstract** The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) were used to analyze the formation of supersaturated Ag90Ni10 phase and the effect of adding rare earth Sm and alloy element Cu on the mechanical alloying process. The change of the lattice parameters and grain size for all the supersaturated powders after annealed were also measured. Then the microstructure, density, hardness and resistivity of the samples were measured after being prepared by the method of powder metallurgy. The results of the precise determination of the lattice parameters by XRD showed that after mechanical alloying for 60 hours, the nanocrystalline Ag-Ni powders were obtained and the maximum solid solubility of Ni in Ag was reached 2.87at%. Both the rare earth Sm and alloy element Cu could accelerate the mechanical alloying process, reduce the ultimate grain size of powders, especially the Sm. The alloy element of Cu could improve the density, hardness and conductivity of the alloy.

**Key words** Ag90Ni10 mechanical alloying; grain size; lattice parameter; microstructure