

机械球磨 Ag-Zn 合金粉末显微组织及内氧化性能

许灿辉, 易丹青, 吴春萍, 王 斌

(中南大学 教育部有色金属重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 利用 XRD、SEM 研究球磨时间对 Ag-Zn 合金粉末显微组织和内氧化性能的影响。结果表明: 球磨初期, 晶粒尺寸迅速减小, 微观应变急剧增加, 球磨 25 h 后, 变化趋于平缓, 球磨 100 h 后, 晶粒尺寸和微观应变分别为 20 nm 和 0.55%。Ag-Zn 合金粉末在机械球磨过程中经历了片层化、片层结构破裂细化、破裂和冷焊的平衡阶段以及片层组织焊合成团 4 个阶段。Ag-Zn 合金粉末的内氧化速度随球磨时间延长而增加, 球磨 100 h 的粉末在 0.5 h 内即达到最大氧化程度, 与未球磨粉末相比提高了 25%。Ag-Zn 合金粉末在内氧化过程中, 未球磨粉末样品中 ZnO 呈针状和片状形成于表面且尺寸较大; 粉未经机械球磨后氧化, ZnO 则主要以针状形式存在于基体中, 尺寸较小。生成 ZnO 产生的体积膨胀, 在内氧化区形成压应力, 导致银原子向粉末表面扩散形成银球。

关键词: Ag-Zn 合金粉末; 球磨时间; 显微组织; 内氧化性能

中图分类号: TF125.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0085-05

近 20 年来, 被人称为“万能触点”的 Ag-CdO 电接触材料中有毒元素镉对人体和环境的危害, 受到人们越来越多的关注, 许多国家都展开了替代含镉材料的研究^[1]。Ag-ZnO 是在 20 世纪 70 年代初发展起来的一种新型触头材料。该材料具有优良的抗熔焊性、好的耐电弧腐蚀性、低而稳定的接触电阻、易焊接等特点而被广泛应用于继电器、接触器等中低压电器中, 是目前用于替代 Ag-CdO 主要材料之一^[2-4]。

预氧化合金粉末法是近年来国外研究开发的一种制造 Ag-ZnO 触头材料的先进工艺方法^[5], 它是将粉末冶金法和合金内氧化法两种工艺相结合的一种新工艺, 可同时兼有粉末冶金法和合金内氧化法两种工艺的特点, 所制备的材料具有组织结构均匀、金属氧化物物质点细小、无“贫金属氧化物区”、耐电弧腐蚀、抗熔焊、电寿命长等优点。但是, 采用该方法制备 Ag-ZnO 电接触材料仍存在第二组元 Zn 能否氧化完全的关键问题, Ag-Zn 合金粉末的氧化是从粉末的表面向内部逐步扩散进行的, ZnO 在粉末表面形成一层连续的包覆层阻碍了氧原子的进一步扩散, 降低了合金粉末的氧化速度和氧化效率^[6]。

机械球磨是一种固态粉末加工新技术, 作为非平衡加工技术在制造传统工艺难以获得的材料方面得到了广泛应用, 如超饱和固溶体、非晶相、纳米材料和

准晶材料等^[7-9]。在机械球磨过程中, 粉末颗粒发生变形、断裂和冷焊, 并被不断细化, 未反应的表面不断暴露出来, 增加反应的接触面积, 缩短原子的扩散距离, 同时引入了大量的位错、界面等微观缺陷, 显著降低了元素的扩散激活能, 并提供快速扩散通道, 从而达到显著提高扩散反应的效果^[8-11]。有研究表明, 机械球磨能够制备出亚稳态的 Cu-Al 预合金粉末并显著影响 Al 内氧化动力学条件, 大大缩短其内氧化周期^[12,13]。而在银基触头材料方面尚无相关报道, 本工作研究了 Ag-Zn 合金粉末的机械球磨行为、微观组织演变规律及内氧化性能。

1 实 验

采用雾化法制备而成的粒度 74 μm 的 Ag-9.57%Zn (质量分数, 下同) 合金粉末, 采用滚筒式球磨机进行机械球磨, 选用玛瑙罐和玛瑙球, 球料比为 5:1, 转速 200 r/min, 同时加入 5% 的乙醇作为球磨介质, 球磨过程中, 充入高纯氮气保护, 球磨时间分别为 0, 25, 50, 75, 100 h; Ag-Zn 合金粉未经机械球磨后在箱式电阻炉中进行氧化增重试验, 氧化气氛为空气。

采用日本理学公司 D/max2500 型 X 射线衍射仪进行相成分; 采用 Sirion2000 扫描电子显微镜分析复

收稿日期: 2009-01-11

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划重点项目(2006BAE03B03); 广东省教育部产学研结合项目(2006D90404015)

作者简介: 许灿辉, 男, 1983 年生, 博士生, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8830263; 通讯作者: 易丹青, E-mail: yioffice@mail.csu.edu.cn

合粉末显微组织及表面形貌；采用 Gensis60 型能谱分析仪分析微区成分；采用精度为 0.1 mg 的光学读数天平测量氧化增重量，并绘制 Ag-Zn 合金粉末氧化动力学曲线。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1 为不同球磨时间 Ag-Zn 合金粉末的 XRD 图谱。从图 1 可知，粉末以 Ag 的固溶体形式存在，在机械球磨过程中没有新相生成，但粉末的组织结构发生了变化：Ag 衍射峰随球磨时间的增加，强度减弱，峰型宽化，表明晶粒细化，晶格参数发生改变。峰位和晶格参数的变化主要是由机械变形引起的晶格畸变造成的。从球磨机制可知，塑性很好的 Ag-Zn 合金粉末在玛瑙球的轧制、碾压和剪切等大变形作用下产生了剧烈的塑性变形，导致粉末颗粒中产生极大的应力和应变，同时在晶粒内形成大量的位错、畸变等微观缺陷^[14]。微观应变的增加，位错的大量缠结，又促使胞状亚结构的形成并导致晶粒尺寸减小。

利用谢乐(Scherrer)公式，在考虑应力应变影响的情况下，计算出 Ag-Zn 合金粉末相应晶面的晶粒尺寸和微观应变。图 2 为晶粒尺寸和微观应变随球磨时间的变化关系曲线。由图 2 可见，球磨 25 h 后，晶粒尺寸迅速减小至 25 nm 左右，而后随球磨时间延长，其值变化很小，经 100 h 机械球磨后晶粒尺寸约为 20 nm，表明过分延长球磨时间对细化晶粒无实际意义。从图 2 中微观应变与球磨时间的关系曲线可以看出，球磨 25 h 后，微观应变迅速增加到 0.45%，随球磨时间的进一步延长，微观应变值缓慢增加，在球磨 100 h 后约为 0.55%。在机械球磨初期，Ag-Zn 合金粉末塑性很好，在剧烈的变形过程中内部位错密度急剧增加，引起微观应力升高，而此时晶粒尺寸较大，微观应力不能很好地释放，从而导致微观应变的增加。

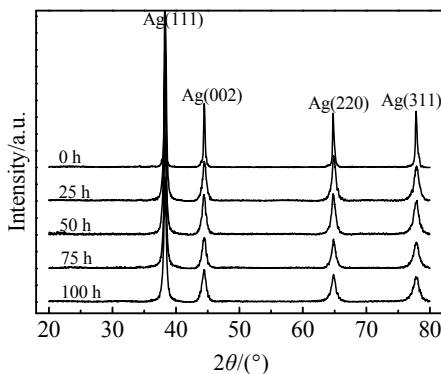


图 1 不同球磨时间 Ag-Zn 粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Ag-Zn powders milled for various time

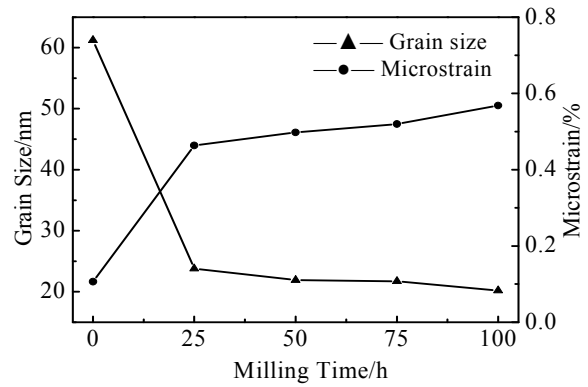


图 2 机械球磨 Ag-Zn 合金粉末晶粒尺寸和微观应变随球磨时间的变化关系

Fig.2 Grain size and microstrain of Ag-Zn alloy powders as a function of milling time

当球磨 25 h 后，晶粒尺寸下降缓慢，说明机械球磨提供的能量不足以使晶粒进一步细化，粉末的变形程度增加导致位错密度进一步升高并达到一定程度时，位错将以降低应变能的组态形式排列，即离开其滑移面而形成弯曲平台，这种多边化排列将导致晶粒内部长程应力区的消失。在反复的变形条件下，这种位错的产生和消失达到一种动态平衡，微观应变值趋于稳定。

2.2 Ag-Zn 粉末形貌分析

图 3 为 Ag-Zn 合金粉末不同球磨阶段粉末颗粒平均尺寸随球磨时间的变化关系。图 4 为不同球磨时间 Ag-Zn 合金粉末的微观形貌。结合图 3 和图 4 分析可知，Ag-Zn 粉末颗粒尺寸在球磨初期迅速增大，然后随球磨时间增加逐渐减小，且减小幅度越来越小。雾化制备的 Ag-Zn 合金粉末呈不规则长条状且表面粗糙，平均尺寸约为 100 μm，Ag-Zn 粉末塑性很好，在最初的球磨阶段 (0~25 h) 粉末颗粒在玛瑙球研磨轧制作用下迅速呈现扁平趋势，形成平均尺寸约 140 μm，厚度约为 10 μm 的片层状组织，表面平整干净，并且表面上开始出现裂纹 (如图 4b)；由于加工硬化和微观应变的增加，粉末颗粒的塑性下降，导致其断裂细化，断裂后的颗粒又不断重复冷焊和再断裂，使得颗粒的片层结构进一步均匀，层间距进一步减小，随着球磨时间增加，片层组织尺寸越来越小，并出现片层组织的焊合成团的现象，当片层结构尺寸细化到一定程度后，破裂程度减缓。相反，因为 Ag 塑性和延展性能很好，加上长时间球磨，粉末颗粒温度迅速升高，剥落的碎片和未破裂的粉末微粒在反复研磨过程中重新焊合，形成大小均匀、形状相似的团状组织 (如图 4e)，球磨 100 h 时，所形成的团状组织平均尺寸约为 40 μm。

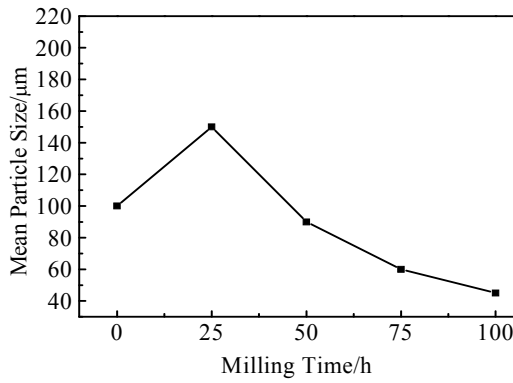


图 3 Ag-Zn 粉末颗粒平均尺寸随球磨时间的变化关系

Fig.3 Variation of mean particle size of Ag-Zn alloy powders with milling time: (a) 0 h, (b) 25 h, (c) 50 h, (d) 75 h, and (e) 100 h

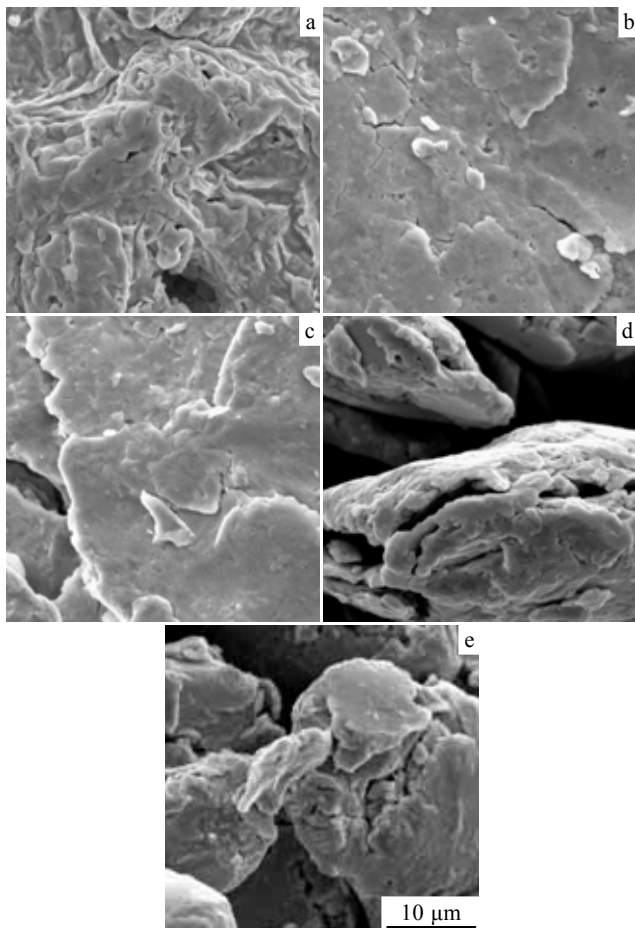


图 4 不同球磨时间的 Ag-Zn 合金粉末形貌

Fig.4 The morphologies of Ag-Zn powders with different ball-milling time: (a) 0 h, (b) 25 h, (c) 50 h, (d) 75 h, and (e) 100 h

总体来讲，机械球磨 Ag-Zn 合金粉末形貌演变经历了 4 个阶段：粉末颗粒扁平化、片状化阶段；

片状结构的破裂细化阶段；断裂与冷焊的平衡阶段；片层组织焊合成团阶段。这 4 个变化阶段无明显的分界，只是在每一阶段不同作用所占地位不同。

2.3 机械球磨 Ag-Zn 粉末的内氧化性能

图 5 为不同球磨时间 Ag-Zn 合金粉末内氧化增量试验测定的氧化动力学曲线(氧化率等于实际内氧化增量与理论内氧化增量之比)。从图中可以看出，与未球磨粉末相比，球磨粉末内氧化效率显著增加，且球磨时间越长，其增加幅度越大。在氧化 0.5 h 后，球磨 100 h 的粉末样品氧化率达到 80%以上，与未球磨粉末相比，氧化率增加了 25%。进一步延长氧化时间，未球磨的 Ag-Zn 合金粉末氧化率稳定增加，达到 80%之后，变化逐渐平缓；球磨后的粉末氧化率则趋于稳定，基本不再变化，此时可以认为 Ag-Zn 合金粉末已经达到完全氧化。

Ag-Zn 合金粉末的内氧化实际上是一个扩散反应过程，[O]在合金粉末中的扩散直接影响到氧化反应的发生，根据扩散系数的表达式：

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

式中， D_0 为扩散常数； Q 为扩散激活能； T 为温度； D 为扩散系数。可知，机械球磨 25 h，Ag-Zn 合金粉末由近球形变成片层状组织，大大缩短了 [O] 的扩散距离，内氧化效率显著提高；球磨 50 h 时，片状结构的破裂细化，[O] 的扩散距离进一步缩短，同时在 Ag-Zn 粉末中引入大量的位错、界面等微观缺陷，这些缺陷处晶格畸变大，减小了原子扩散阻力，增加了粉末内部储能，从而有效降低 Zn 氧化的反应激活能，对 [O] 扩散起着快速通道的作用，内氧化效率进一步提高；机械球磨时间继续延长，粉末颗粒尺寸减小缓慢，此时主要通过引入更多的微观缺陷提高内氧化效率，对比球磨 75 和 100 h 粉末样品的内氧化曲线发现改善效果并不明显。

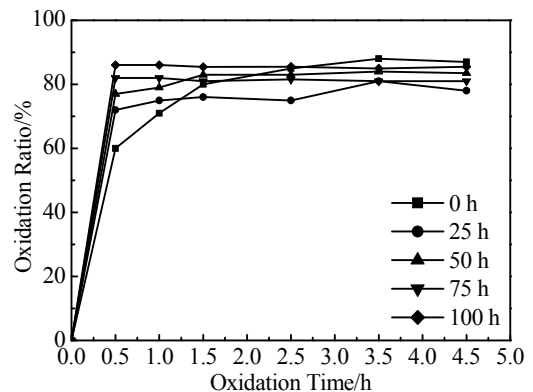


图 5 不同球磨时间 Ag-Zn 合金粉末 650 °C 氧化动力学曲线

Fig.5 The dynamics curve of Ag-Zn powders oxidation at 650 °C with different milling time

图 6 为不同球磨时间的 Ag-Zn 合金粉末 650 内氧化后颗粒的微观形貌, 对图 6a 及图 6c 中 1、2、3 点进行能谱分析, 其结果如表 1 所示。能谱分析结果显示, 1、2 点对应的白色针状和片状物质主要为 ZnO, 3 点对应的圆球状物质主要为 Ag。对比分析不同球磨时间的 Ag-Zn 合金粉末内氧化后形貌发现, 未球磨粉末氧化后表面形成大量杂乱无章的针状和片状 ZnO, 构成一个厚的覆盖层包裹着整个粉末颗粒 (如图 6a); 球磨 25 h 的粉末氧化后, 表面只有针状的 ZnO 出现, 且 ZnO 的尺寸很小, 完全是镶嵌在基体中; 随球磨时间延长, 表面针状 ZnO 越来越多, 而且 ZnO 已经从基体中向外生长; 球磨 100 h 后粉末主要以焊合的团状组织形式存在 (如图 4e), 在焊缝周围形成了大量针状的 ZnO。这是因为, 未球磨粉末中, 氧原子难以扩散到其内部, 氧化反应在粉末表面进行, ZnO 长大而形成大尺寸的针状和片状组织。球磨后粉末呈片层状且存在大量微观缺陷所形成的

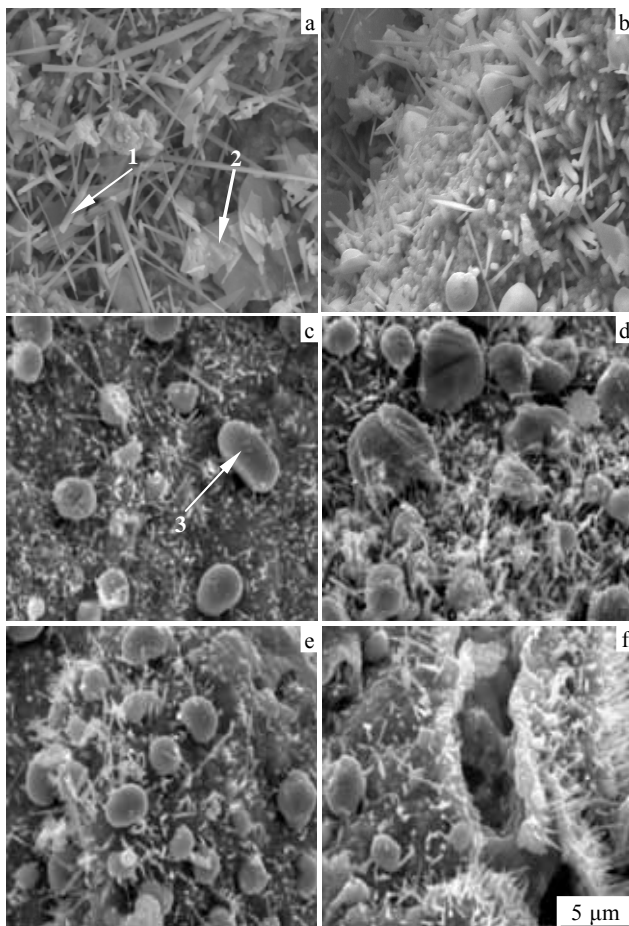


图 6 不同球磨时间 Ag-Zn 粉末 650 氧化后形貌
Fig.6 The morphologies of Ag-Zn powders after oxidation at 650 with different ball-milling time: (a, b) 0 h, (c) 25 h, (d) 50 h, (e) 75 h, and (f) 100 h

表 1 图 6 中对应区域的能谱分析结果

Table 1 EDS results of the corresponded region in Fig.6

Region	Element	$\omega/\%$	at%
1	O	13.37	39.30
	Ag	5.62	2.45
	Zn	81.00	58.25
2	O	11.08	34.68
	Ag	9.25	4.29
	Zn	79.67	61.03
3	O	4.46	23.13
	Ag	88.81	68.32
	Zn	6.73	8.54

快速扩散通道, 氧原子容易扩散到内部进行氧化反应, 因而主要在基体内形成 ZnO。

同时, 在几种粉末氧化表面均发现光滑银球的存在。一般认为, 这一现象与内氧化物在合金内部的析出有关。由于大多数氧化物的 PBR(Pilling Bedworth Ratio)都大于 1 (ZnO:1.58), 当氧化物在合金中大量形成时, 必然引起体积膨胀而在内氧化区形成很大的压应力, 这些应力必须通过一定的途径和方式释放, 基体金属元素向表面扩散是内应力释放的主要途径和方式^[15]。在未球磨 Ag-Zn 合金粉末氧化过程中, ZnO 在粉末颗粒表面生长且尺寸较大、数量较多时, 产生的体积膨胀效应很小, 没有纯银球的形成 (如图 6a), 而 ZnO 在银基体内部形成时, 产生体积膨胀而形成内应力, 则能观察到纯银球 (如图 6b); Ag-Zn 合金粉末机械球磨后氧化均能形成银球, 因为粉未经机械球磨后, 内氧化性能得到显著提高, Zn 的氧化反应速度和氧化效率随球磨时间增加而提高, 氧原子通过快速扩散通道迅速扩散到粉末内部与锌原子结合形成 ZnO, ZnO 在基体内快速、大量形成而产生的体积膨胀, 导致内氧化区形成很大的压应力, 促使银原子向粉末表面扩散形成银球。

3 结 论

1) 在机械球磨初期, Ag-Zn 合金粉末晶粒尺寸迅速减小, 微观应变急剧增加, 球磨时间超过 25 h 后, 晶粒尺寸和微观应变变化平缓, 球磨 100 h 之后, 晶粒尺寸约为 20 nm, 微观应变约为 0.55%。

2) 在机械球磨过程中, Ag-Zn 合金粉末颗粒形貌演变经历了 4 个阶段, 即粉末颗粒扁平化、片状化阶段, 片状结构的破裂细化阶段, 断裂与冷焊的平衡阶段和焊合团聚阶段。粉末颗粒尺寸在片状化阶段增大, 随后逐渐减小, 经球磨 100 h 后, 形成的团状组织尺寸约为 40 μm 。

3) 机械球磨能够显著提高 Ag-Zn 合金粉末的内

氧化性能, 经过 0.5 h 氧化, 球磨 100 h 粉末氧化率比未球磨粉末提高了 25%。球磨时间越长, 内氧化反应时间越短, 反应越充分; 当粉末颗粒尺寸达到细化极限时, 继续延长球磨时间, 内氧化效率改善效果不明显。

4) Ag-Zn 合金粉末内氧化过程中, ZnO 在银基体内生长产生体积膨胀, 导致内氧化区形成很大的压应力, 促使银基体向粉末表面扩散形成光滑银球。

参考文献 References

- [1] Chen Jingchao(陈敬超), Sun Jialin(孙加林), Zhang Kunhua(张昆华) *et al. Electrical Materials(电工材料)*[J], 2002, 4: 41
- [2] Joshia P B, Krishnam P S, Patel R H *et al. Materials Letters*[J], 1997, 33: 137
- [3] Thomas Schoepf J, Volker Behrens, Thomas Honig *et al. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*[J], 2002, 25(4): 656
- [4] Wu Chunping(吴春萍), Yi Danqing(易丹青), Li Jian(李荐) *et al. Precious Metals(贵金属)*[J], 2007(2): 28
- [5] Amitabh Vrrma. *The International Journal of Powder Metallurgic*[J], 1991, 27(1): 51
- [6] Wu C P, Yi D Q, Li J *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2008, 457(1): 565
- [7] Zhang Junhong(张俊红), Huang Boyun(黄伯云), He Yuehui(贺跃辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2002, 31(6): 440
- [8] Ren Rong(任榕), Wu Yucheng(吴玉程), Tang Wenming(汤文明) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2007, 17(4): 580
- [9] Suryanarayana C. *Progress in Materials Science*[J], 2001, 46: 1
- [10] Luo Qunfang(罗群芳), Liu Liqin(刘丽琴), Wang Yaping(王亚平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2003, 32(4): 298
- [11] Xiao Peng(肖鹏), Zhao Weibing(赵玮兵), Liang Shuhua(梁淑华) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2007, 17(11): 1779
- [12] Liang Shuhua(梁淑华), Xu Lei(徐磊), Fang Liang(方亮) *et al. Powder Metallurgy Technology(粉末冶金技术)*[J], 2003, 21(4): 201
- [13] Liang Shuhua(梁淑华), Xu Lei(徐磊), Fang Liang(方亮) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2004, 40(3): 309
- [14] Zhang D L, Ying D Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 301(1): 90
- [15] Guruswamy S, Park S M, Hirth J P *et al. Oxidation of Metals*[J], 1986, 26: 77

Microstructure and Internal Oxidation Property of Ball-Milled Ag-Zn Alloy Powder

Xu Canhui, Yi Danqing, Wu Chunping, Wang Bin

(Key Laboratory for Nonferrous Metal of Education Department, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Influence of ball-milling time on the microstructure and internal oxidation properties of Ag-Zn alloy powder was investigated by XRD and SEM. The results show that the grain size decreased rapidly while the microstrain increased sharply at the initial stage of ball milling. After ball-milling for 25 h, the change became gentle. After 100 h, the grain size and microstrain were 20 nm and 0.55%, respectively. The milling process may be divided into four stages, i.e. flattening, breaking & refining, balancing of breakage and cold welding, and welded conglomerations. The internal oxidation velocity of Ag-Zn alloy powder increased with the milling time prolonging. The oxidation ratio of Ag-Zn powder milled for 100 h reached the maximum in 0.5 h, which increased by 25% compared with that of the milling-free powders. During internal oxidation, ZnO were grown as spicule and flake with big sizes on the surface of the milling-free powders, while on the surface of milled powders ZnO was shaped mainly as spicule with small sizes. Nodules of virtually pure silver atoms formed on the surface of powder during internal oxidation, which is attributed to the compressive stress caused by the expansion of ZnO in the silver-matrix during internal oxidation.

Key words: Ag-Zn alloy powders; milling time; microstructure; internal oxidation property

Corresponding author: Xu Canhui, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8830263, E-mail: xuchmail@163.com; Yi Danqing, E-mail: yioffice@mail.csu.edu.cn