

机械合金化制备 Ag-Cu₂₈合金过程的研究*

李良锋** 丘泰 杨建 李晓云

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要: 采用机械合金化法制备 Ag-Cu₂₈二元共晶合金,通过正交试验研究球磨机转速、球料比及过程控制剂对合金化过程的影响,利用 XRD、SEM、TG-DSC 等方法对球磨粉料的物相组成、微观形貌、熔化特性等进行表征。结果表明:Ag、Cu 经过 30h 球磨,生成了 Ag(Cu)过饱和固溶体,其熔化温度为 783.8℃,该合金属于亚稳态结构,退火处理后以富银、富铜相形式存在。合金化过程中,硬脂酸作为过程控制剂的加入可以有效地减小颗粒尺寸,但对合金化不利。

关键词: 正交试验;过程控制剂;Ag-Cu₂₈合金;机械合金化

Study on Ag-Cu₂₈ alloys synthesized by mechanical alloying

Li Liangfeng, Qiu Tai, Yang Jian, Li Xiaoyun

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Ag-Cu₂₈ eutectic alloys have been prepared by mechanical alloying with mixed powders of Ag and Cu. The effects of milling speed, ball-to-powder weight ratio and PCA on alloying process have been studied by orthogonal experiment. The phase compositions, microstructures and melting properties of the powders were studied by XRD, SEM and TG-DSC. The results show that Ag-Cu supersaturated solid solution alloys can be obtained by milling powders of Ag and Cu for 30h. The lowest melting point is 783.8℃. Ag-Cu₂₈ alloy is metastable state, the composition of alloy is Ag-rich and Cu-rich phase after aging treatment. The steari acid as PCA can refine powder size effectively, but it is a disadvantage factor for alloying.

Key words: orthogonal experiment; PCA; Ag-Cu₂₈ alloy; mechanical alloying

目前银系钎料主要以纯 Ag、Ag-Cu₂₈、Ag-Cu₅₀ 等为主,由于具有低熔化温度、高强度、优良的加工塑性、高导电性和抗腐蚀性等特性,被广泛应用于电子器件的分级钎焊中^[1-2]。根据 Ag-Cu 二元相图可知^[3],Ag、Cu 只能形成有限固溶体,而 Ag-Cu₂₈二元共晶合金具有最低的熔化温度 779℃,但常温下 Cu 在 Ag 中基本不固溶。通过制备 Ag-Cu₂₈过饱和固溶体,再添加 Sn、In、Bi 等低熔点元素以期得到熔化温度介于 400~600℃的中温合金焊料。上世纪 70 年代,Duwez P. 等人利用快速凝固技术成功制备出 Ag-Cu 系合金^[4-5]。

机械合金化法(MA)作为一种新型的粉体制备

方法,可以在固态常温下获得不互溶体系或熔点相差很大的体系合金或固溶体。经过近 40 年的研究,其应用已经拓宽到纳米晶材料、准晶材料、非晶材料、过饱和固溶体和稳态或亚稳态的金属间化合物的合成制备,在新材料的研制中显示出诱人的前景^[6-8]。赵媛等^[9]通过简单模型对 Fe-Si 系合金化过程颗粒形态进行了研究,Fang Fang 等^[10]对组分为 Ag_x-Cu(其中, $x = 10, 20, 30, 40, 50$)合金化过程 Ag-Cu 固溶性进行了研究,而李宗全等人用超塑性变形 (SPD) 制备了纳米晶结构的 Ag-Cu 固溶体^[11-12]。传统焊料的制备多采用熔融法,用机械合金化法却鲜有报道。本文作者采用机械合金化法

* 国防科工委资助项目;南京工业大学博士论文创新基金项目(BSCX200806)

** 李良锋(1982-),博士研究生。E-mail: liliangfeng2005@163.com

收稿日期:2007-11-06

来制备 Ag-Cu₂₈ 合金,通过正交试验研究球磨机转速、球料比及过程控制剂对合金化过程的影响,对制备的合金粉相关性能及合金化过程进行了研究。

1 试验方法

以银粉(纯度为 99.95%,粒径 $\leq 1\mu\text{m}$)、铜粉(纯度为 99.8%,粒径 $\leq 54\mu\text{m}$)为初始粉料,硬脂酸为过程控制剂,按质量配比,准确称取球料,置入 250ml 不锈钢密封罐中,氩气保护。用 XQM 变频式行星球磨机球磨,球磨过程中定时停机,于真空手套箱内取料,待用。试验以球磨机的转速、球料比、过程控制剂(PCA)作为合金化的影响因素,在球磨时间为 30h 条件下,设计三因素三水平的正交试验,见表 1。

用瑞士 ARL XTRAX 型 X 射线衍射仪(XRD)对球磨粉末进行物相分析;用 JSM-5900 型电子扫描仪(SEM)对球磨粉末微观形貌进行观察分析;用 Netzsch DSC2004 型差示扫描量热仪(TG-DSC)对球磨粉末的熔化温度进行测定,高纯氮气保护,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

表 1 正交试验设计

Table 1 The plan of orthogonal experiment

因素	自转(公转)	球料	PCA 含量
水平	$/(r\cdot\text{min}^{-1})$	(质量)比	(质量分数)/%
水平 1	250/200	10:1	0
水平 2	300/200	15:1	0.5
水平 3	360/225	20:1	1.0

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果分析

正交试验法是一种研究多因素系统的有效方法,正交试验结果见表 2。由表 2 可知,球磨机转速、过程控制剂(PCA)和球料比三个因素对 Ag-Cu₂₈ 合金化过程都有着重要影响,比较而言过程控制剂对该体系合金化的影响最为明显。说明作为过程控制剂硬脂酸的加入并没有改善合金化,反而抑制了合金化作用,这是因为硬脂酸在球磨粉料的新生表面形成“液膜”,阻止了粉料断面冷焊作用的进一步发生,但过程控制剂的加入有利于粉料的分散均匀和细化^[13],同时减少粉料与磨球和球罐的粘结。球磨机的转速越高、球料比越大,传递给粉料的能量就越大,粉料合金化越容易。球料比可以影响磨球与粉料的碰撞频率^[14],碰撞频率随球料比的增大而

变大。其它因素一定的情况下,球磨机的转速越高,相同时间内传递给粉料的能量就越大,引起粉料的缺陷密度越大。本试验中在保证合金化完成的条件下,球磨机的转速为(300、200)r/min。

表 2 正交试验结果

Table 2 The results of orthogonal experiment

序号	转速	球料比	PCA 含量	合金化程度
1 [#]	1	1	1	3
2 [#]	1	2	2	1
3 [#]	1	3	3	1
4 [#]	2	1	3	1
5 [#]	2	2	2	3
6 [#]	2	3	1	3
7 [#]	3	1	3	1
8 [#]	3	2	1	3
9 [#]	3	3	2	3
K ₁	5	5	9	
K ₂	7	7	7	
K ₃	7	7	3	
k ₁	1.67	1.67	3.00	
k ₂	2.33	2.33	2.33	
k ₃	2.33	2.33	1.00	
极差	0.66	0.66	2.00	

注:3-完全合金化;1-部分合金化

2.2 物相组成分析

图 1 为正交试验得到的 9 个试样以及未经球磨粉料样的 XRD 的图谱。由图 1 可见,相对于未经球磨的原料混合粉料,9 个正交试验得到的试样衍射峰均发生了强度减弱和明显宽化的现象,这是由于球磨过程中粉料颗粒尺寸变细以及冷焊作用而引起晶格畸变所致。1[#]、5[#]、6[#]、8[#]、9[#] 样均已实现合金化,在 $2\theta = 40^\circ$ 附近生成新的衍射峰,可以确定为 Ag(Cu) 固溶体。2[#]、3[#]、4[#]、7[#] 样中 Cu 的衍射峰已

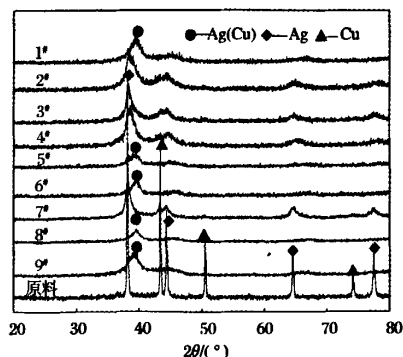


图 1 正交试验得到的 9 个试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of specimens in orthogonal experiment

基本消失,Ag的衍射峰强度明显降低,呈宽化趋势,并且峰的位置向高角度发生偏移,说明在机械力作用下,粉料部分发生了合金化。

2.3 合金熔化特性分析

熔化特性是合金重要的性能之一,通过TG-DSC来测试制备合金熔化温度。选取正交试验中6#合金做TG-DSC分析,如图2所示。由图2可知,DSC曲线存在唯一的吸热峰,合金粉料的最低熔化温度为783.8℃(与Ag-Cu₂₈合金理论的最低共熔温度779℃基本一致),说明合金的物相组成单一,为Ag(Cu)过饱和固溶体。DSC曲线起始部分出现轻微的波动,可能由于合金化产物的变形储能较高、缺陷密度大,遇热时发生结构弛豫所致^[15]。从TG曲线中可以看到,合金粉料有2%左右的增重,是由于测试气氛纯度不够高而导致粉末发生了微量氧化。

2.4 粉料的微观形貌分析

图3为1#、2#、6#三个试样的SEM照片。从图3中可以看到,经过30h球磨,三试样颗粒粒径比

较均匀,球形度较好,颗粒表面有明显缝隙存在,这是冷焊作用的结果。2#样粉料的粒径明显小于1#和6#样粉料的粒径,说明硬脂酸作为过程控制剂起到了分散作用,有利于粉料的细化,但其颗粒片状结构严重。比较1#和6#样可知,在未加入硬脂酸的情况下,6#样颗粒尺寸比1#样的细小,说明适当增大球磨机转速,可增大磨球与粉末之间的碰撞强度,有利于颗粒尺寸的减小。

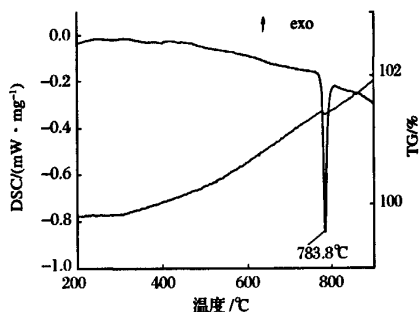
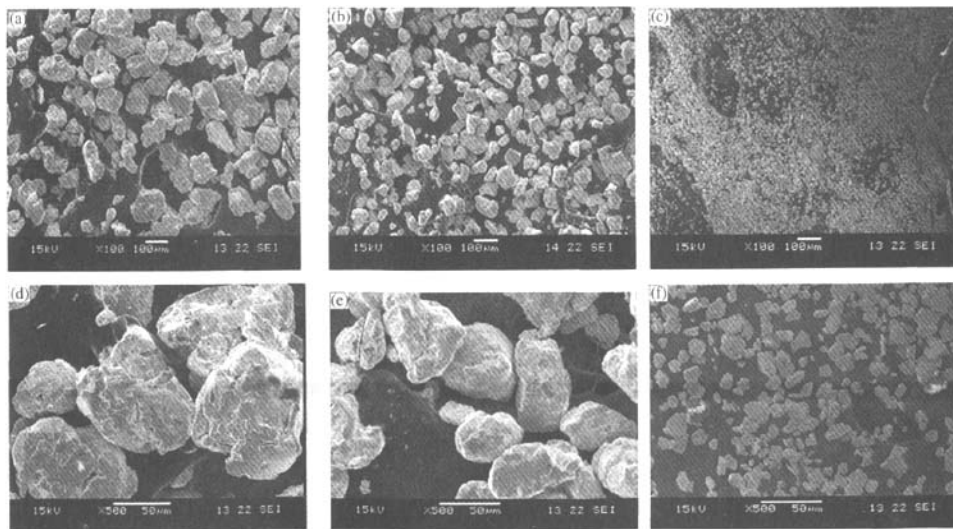


图2 6#样合金的TG-DSC曲线

Fig.2 TG-DSC curves of 6# specimen



(a)1#;(b)6#;(c)2#;(d)1#(高倍放大);(e)6#(高倍放大);(f)2#(高倍放大)

图3 1#、2#、6#样的SEM照片

Fig.3 SEM images of 1#, 2# and 6# specimens

2.5 合金化过程分析

图4为球磨时间分别为2、10、30、40h的试样XRD图谱,球磨机制同正交试验6#样。由图4可见,球磨2h后,Ag、Cu的衍射峰仍然存在,但其衍

射强度大幅度下降,衍射峰开始呈现宽化现象。球磨10h后,Cu衍射峰已基本消失,而Ag衍射峰的强度进一步降低,Ag的峰开始出现分化并向高角度方向偏移,说明Cu开始固溶于Ag中。球磨30h后,

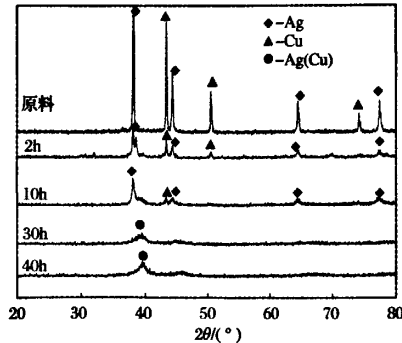
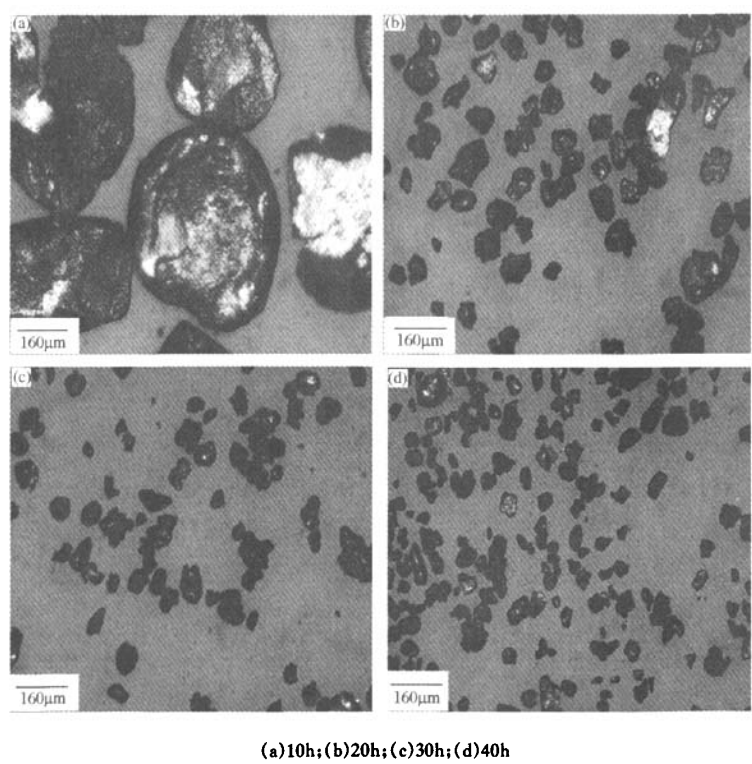


图 4 不同球磨时间得到的试样 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of Ag-Cu₂₈ powders milled for different time

Ag 和 Cu 的衍射峰已完全消失,图谱上 $2\theta = 40^\circ$ 位置处出现新的衍射峰,表明生成了新物相 Ag(Cu) 过饱和固溶体。球磨 40h,新形成的衍射峰变得更尖锐,但其衍射角不再发生变化。说明经过机械合

金化过程可以生成 Ag(Cu) 过饱和固溶体,且球磨 30h 合金化完全。机械合金化过程中,在机械驱动力作用下,粉料颗粒被反复碰撞,不断发生断裂、嵌合等作用(俗称冷焊阶段),粉料颗粒随球磨时间的延长而不断细化,衍射峰的宽化及强度降低是粉料颗粒的细化和重新结合导致的^[8]。新生成的衍射峰向高角度偏移,则是由于变形储能使晶格畸变、使晶格常数变小引起的。

图 5 为不同球磨时间 Ag-Cu₂₈ 粉末的微观形貌照片。银、铜均为延性金属,在球磨初期颗粒间易发生冷焊作用,导致颗粒异常长大,如图 3(a) 所示。随着球磨时间的增加,颗粒由于塑性加工硬化,逐渐细化,从而生成较多新鲜表面,促进合金化的进程。合金化完成,颗粒的焊合和断裂作用达到平衡时,颗粒的粒径不再减小。所以颗粒粒径不会随着球磨时间的增加无限制的减小^[7]。



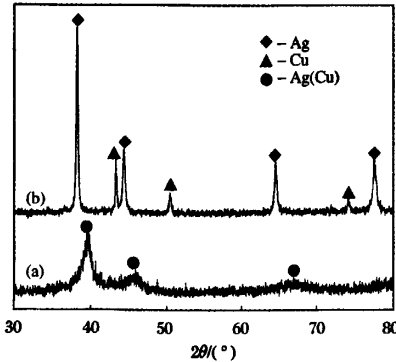
(a)10h;(b)20h;(c)30h;(d)40h
图 5 不同球磨时间 Ag-Cu₂₈ 粉末的微观形貌照片

Fig.5 Optical microscopy images of Ag-Cu₂₈ powders milled for different time

图 6 为球磨 40h Ag-Cu₂₈ 粉末退火前后的 XRD 图谱。退火温度为 415℃,保温 2h,氢气保护。退火处理后,粉料由金黄色变为粉红色,呈现出单质铜的

颜色。XRD 结果(图 6(b))显示 Ag、Cu 单质衍射峰的存在,说明 Ag-Cu₂₈ 经机械合金化作用可以生成过饱和固溶体,但该结构属于亚稳态,经退火热处理

后体系转变成稳态,以富银、富铜相形式存在。



(a)退火前; (b)退火后

图6 球磨40h Ag-Cu₂₈粉末退火前后的XRD图谱

Fig.6 XRD Patterns of Ag-Cu₂₈ powders milled for 40h

3 结论

1)机械合金化法可以有效地制备 Ag-Cu₂₈合金,球磨30h合金化完全;生成合金最低熔化温度为783.8℃,接近理论温度779℃。

2)Ag-Cu₂₈合金为过饱和固溶体,属于亚稳态结构;经退火处理体系转变为稳态,以富银、富铜相形式存在。

3)正交试验结果表明,过程控制剂(PCA)对合金化作用显著,硬脂酸作为PCA的加入可以细化球磨粉末的粒度,但对合金化起抑制作用。

参考文献

[1] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册. 北京工业出版社, 1999

[2] 刘联宝. 陶瓷-金属封接技术指南. 北京: 国防工业出版社, 1988
 [3] 何纯孝. 贵金属合金相图. 北京: 冶金工业出版社, 1983
 [4] Duwez P, Willens R H, Klement W. Continuous series of metastable solid solutions in silver - copper alloys. J Appl Phys, 1960, 31: 1136 - 1137
 [5] Linde R K. Lattice parameters of metastable silver-copper alloys. J Appl Phys, 1966, 37: 934
 [6] Kim A S. Design of high temperature permanent magnets. J Appl Phys, 1997, 81(8): 5609 - 5611
 [7] Forrester J S, Schaffer G B. The chemical kinetics of mechanical alloying. Metal & Mater Trans, 1995, 26A (3): 725 - 730
 [8] Oswald N C, Uwakweh, Liu Zhentong. Kinetics and phase transformation evaluation of Fe₂Zn₂ Al mechanical alloyed phases. Metal & Mater Trans, 1997, 28A(3): 517 - 524
 [9] 赵媛, 沈强, 王传彬, 等. Fe-Si机械合金化过程的研究. 粉末冶金技术, 2006, 24(6): 407 - 411
 [10] Fang Fang, He Miao. Mechanical alloying of Ag-Cu immiscible alloy system. Journal of Shanghai Jiaotong University (Science), 2006: 84 - 87
 [11] Li Zongquan, Shen Hui, Chen Li. Characterization of a nanocrystalline Ag-Cu alloy. Chinese Journal of Materials Research, 1994, 8(5): 392 - 396
 [12] Li Z Q, Shen H, Li Y. Effect of synthesis method on the microstructure of a nanophase Ag-Cu alloy. J Phys D, 1996, 29: 1373 - 1379
 [13] 范景莲, 黄伯云, 汪登龙. PCA对机械合金化纳米粉末的SEM结构与成分分布均匀性的影响. 中国有色金属学报, 2003 (13): 116 - 121
 [14] 杨君友, 张同俊, 崔隼, 等. 球磨过程中的碰撞行为分析. 金属学报, 1997, 33(4): 381 - 385
 [15] 刘彦霞, 鲁玉祥, 张亚萍, 等. Ni在机械合金化合成TiC过程中的研究. 粉末冶金技术, 2007, 25(2): 96 - 98

(上接第10页)

参考文献

[1] 杨留栓, 王洪敏, 陈全德. 高铝锌合金. 西安: 西北工业大学出版社, 1997
 [2] 周荣风, 蒋业华, 陈长华. 新型高铝锌基合金在齿轮传动中的应用研究. 特种铸造及有色合金, 1999(s1): 62 - 63
 [3] Murphy S, Savaskan T. Comparative wear behaviour of Zn - Al based alloys in an automotive engine application. Wear, 1984, 98: 151 - 161
 [4] 张济山, 崔华, 段先进. 雾化喷射沉积成形中沉积体内的凝固过

程(2). 北京科技大学学报, 1997, 19(1): 28

[5] 司乃潮, 傅明喜. 有色金属材料及制备. 北京: 化学工业出版社, 2006: 75 - 85
 [6] 陈振华. 多层喷射沉积技术及应用. 长沙: 湖南大学出版社, 2003: 104 - 105
 [7] Bowden F B, Tabor D. The friction and lubrication of solids. Oxford University, New York, 2001: 251
 [8] Savaskan T, Hekimoglu A P, Purce G. Tribol Int, 2004, 37: 45 - 50
 [9] Hutchings I M. Tribology: Friction and wear of engineering materials. Edward Arnold, London, 1992: 65