

文章编号:1673-5005(2007)01-0104-04

Ni/Zn 扩散溶解层的初步研究

宋玉强, 李世春

(中国石油大学 机电工程学院, 山东 东营 257061)

摘要:采用粉末烧结方法,利用光学显微镜、扫描电子显微镜、X 射线衍射和能谱技术,研究了 Ni-Zn 体系固相烧结时粉末界面处形成的扩散溶解层的微观形貌和相结构,并利用 TFDC 电子理论讨论了扩散溶解层的形成机理。研究表明,Ni 粉和 Zn 粉在 200 ℃,15 h 的烧结过程中,Zn 原子不断扩散进入到 Ni 晶体中,在 Ni 粉颗粒基体上形成了由 NiZn 和 $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ 金属间化合物构成的“带状”扩散溶解层。

关键词 Ni-Zn; 烧结; 金属间化合物; TFDC 电子理论; 扩散连接

中图分类号: TG 453.9 **文献标识码:** A

Pilot studies on Ni/Zn diffusion dissolve layer

SONG Yu-qiang, LI Shi-chun

(College of Mechanical and Electronic Engineering in China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong Province, China)

Abstract: The features of Ni/Zn diffusion dissolution layer formed at powder interface during solid sintering were observed using the technology of powder sintered, optics and electron microscope. The phase of layer was analyzed by energy dispersive spectrum(EDS) and X-ray diffraction. The formation mechanism of diffusion dissolution layer was discussed by means of Thomas-fermi-dirac-cheng model. The results show that Zn atoms can diffuse continuously into Ni particles, NiZn and $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ intermetallic compounds were formed at the interface of Ni powder and Zn powder during sintering at 200 ℃ for 15 hours.

Key words: Ni-Zn; sintering; intermetallic compounds; Thomas-fermi-dirac-cheng model; diffusion connection

异种材料扩散连接时,通过扩散反应会在界面处产生脆性的金属间化合物,从而弱化了接头性能,因此,研究脆性金属间化合物相的形成和长大机理,进而对它进行控制,是异种材料连接的研究重点。李世春以研究 Zn-Al 共晶合金超塑性机理为背景,提出了“扩散溶解层”的概念,建立了相界的扩散溶解层模型^[12]。在一定条件下,组元之间发生扩散溶解,会形成扩散溶解层。扩散溶解层的形态、结构等特征一定程度上影响材料的性能。何鹏等^[3-6]较系统地研究了扩散连接界面,并提出了“通量-能量原则”界面金属间化合物形成机理。目前,还没有一个理论能完全准确地预测和解释扩散连接条件下金属间化合物相的成长和长大。但有一点共识,即扩散连接接头中各种金属间化合物的形态是“层状”的,具有“扩散溶解层”的特征,而且这些金属间化合物的形成有先后顺序,并依次处于相应的相界面

位置。文献[7]中详细论述了扩散连接界面理论的现状与发展,并提到了扩散连接过程的“烧结模型”。金属粉末的烧结过程实际上与扩散连接原理是一致的,都是通过对异种组元加压和加热,使界面发生扩散溶解的过程。按照是否固溶,依据二元合金相图,二元合金系可分为完全互溶、有限互溶和不溶解体系。笔者选择属于有限互溶体系的 Ni-Zn 体系,用粉末烧结方法,研究 Ni/Zn 扩散溶解层的特征,并依据 TFDC 电子理论,从原子层次对扩散溶解层的形成机理进行讨论。

1 实验材料与方法

实验用粒度为 50 ~ 60 μm、纯度均约为 99.5% 的 Ni 和 Zn 粉末。试样制备工艺流程为:混料→100 kN 一次冷压→二次温压→冷却→烧结→冷却→烧结体。样品尺寸为 Φ16 mm×4 mm。在 WE-30B 液

收稿日期:2006-06-18

基金项目:国家自然科学基金项目(50371059)

作者简介:宋玉强(1972-),男(汉族),青海西宁人,副教授,博士研究生,主要从事材料界面的实验研究。

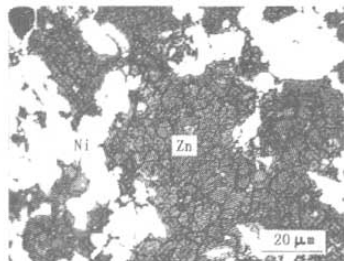
压式万能实验机上用自制模具压制,在 SX₂10-12 箱式电阻炉中以不同烧结温度和保温时间烧结。烧结温度依据相图手册^[8]选定。对在不同工艺条件下烧结得到的试样,采用光学显微镜和 JSM-5410LV 型扫描电子显微镜对试样进行表面微观形貌观察和分析,用 X 射线衍射法和能谱技术分析试样的相组成。

2 实验结果及其分析

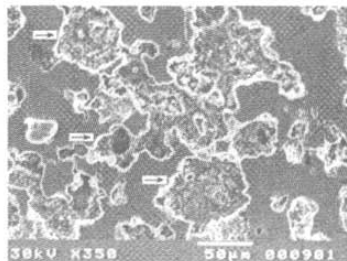
2.1 Ni/Zn 扩散溶解层的形态

Ni 粉和 Zn 粉经过混料后,两种粉末颗粒基本上呈弥散分布,并呈球形接触。混合粉末经过压制,颗粒发生变形,大多数颗粒的形状变为平板状,此

时,两种粉末颗粒接触界面增加,出现大量的 Ni/Zn 界面。平板状粉末压坯再经过 200 ℃, 15 h 的烧结,压坯中的孔洞减少、聚集和圆化,两种粉末颗粒的接触界面进一步增加,而且粉末颗粒之间开始发生扩散。Ni-Zn 烧结体的显微组织见图 1(a),在光学显微镜中没有观察到明显的扩散区域。利用扫描电子显微镜观察烧结体的微观形貌,发现烧结体中,两种粉末颗粒的接触界面处都存在一条“亮带”,如图 1(b)中箭头所示。这条“亮带”存在于两种粉末颗粒的接触界面处,宽窄和长度各不相同,形状依附于粉末颗粒外形。这条“亮带”就是 Ni/Zn 粉末颗粒由于发生扩散而形成的扩散溶解层。



(a) 光学显微镜



(b) 扫描电子显微镜

图1 烧结体的显微组织

2.2 Ni/Zn 扩散溶解层的相组成

按照是否有相变的发生,可以将扩散区分为单相扩散和多相扩散,多相扩散又可称为相变扩散或反应扩散。反应扩散包括两个过程,一个是扩散过程;另一个是相界面上达到一定浓度即发生相变的反应过程。Ni/Zn 颗粒之间的扩散属于两相扩散,因此扩散过程中伴有相变的发生,两种粉末颗粒经过反应扩散后,形成了扩散溶解层,扩散溶解层中存在的物质应该是两种粉末反应扩散的产物。通过 X 射线衍射分析(图 2), Ni/Zn 烧结体中有 NiZn 和 Ni₃Zn₂₂ 两种金属间化合物产生。为了进一步确定 Ni/Zn 粉末烧结后形成的金属间化合物的位置,对扩散溶解层进行成分分析,能谱分析谱图见图 3。能谱分析数据显示 Ni, Zn, O 含量分别为 13.00%, 37.77%, 49.23%, 说明粉末二组元接触界面处的扩散溶解层是由两种粉末元素形成的物质(其余是氧)组成。因此, Ni/Zn 扩散溶解层是由 NiZn 和 Ni₃Zn₂₂ 两种金属间化合物组成的。

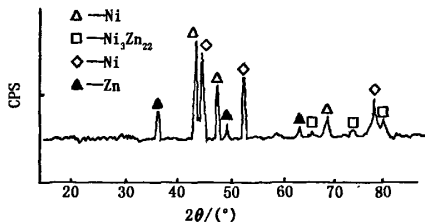


图2 烧结体的 X 射线衍射图谱

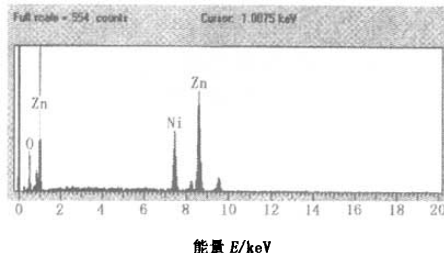


图3 烧结体反应扩散区域的能谱分析谱图

3 实验结果讨论

A. M. GUSAK^[9]在描述粉末混合物的反应扩散过程时,建议可以使用一种新模型——分解扩散偶模型,他认为可以将粉末混合物的热压烧结过程看作无数小的扩散偶,并考虑用一个新的参数——表面积比(S_A/S_B)来研究扩散反应。文献[10]中在研究粉末反应烧结时,也提出可以应用反应扩散偶来考虑微观的扩散过程,作者认为可以应用平板状扩散偶模型来描述两个粉末颗粒压制和烧结时的接触情况。Ni/Zn 生坯和烧结体粉末颗粒接触界面

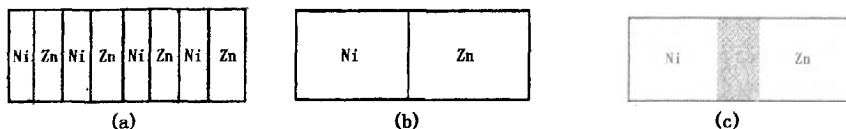


图 4 Ni/Zn 相界面示意图

程开甲等^[12]在论述 TFDC 模型的过程中指出了材料接触界面要求满足的边界条件首先是电子密度要连续,其次是化学势要连续。李世春^[13]在研究 Zn-Al 共晶合金超塑性及其相界面的过程中,除发现了 Zn-5Al 合金超塑性的量子效应以外,关键是提出了“二原子模型”。“二原子模型”将二组元(相)之间的界面接触简化为两个原子之间的接触,进而可以利用 TFDC 电子理论很方便地处理界面问题。相界面处所发生的扩散和溶解实际上就是原子间的相互作用。因此,针对 Ni/Zn 相界面所发生的扩散溶解可以利用“二原子模型”和 TFDC 电子理论的边界条件进行分析。

利用“二原子模型”,作者将 Ni 粉和 Zn 粉的接触简化为一个 Ni 原子和一个 Zn 原子的接触。文献[14]中将原子半径、原子表面的电子密度和原子间界面电子密度连续性条件的整体应用视为 TFDC 模型的核心内容。TFDC 模型的电子密度是用体密度表示的,它采用 Wigner-Seitz 原子半径给出原子的电子密度。另外,用程氏理论电子密度也可以表征元素的结合能^[15]。对于元素周期表中第 4、第 5 和第 6 周期的元素,该公式给出的数据与实验值符合得很好。表 1 是 TFDC 模型给出的 Ni 和 Zn 的电子密度、原子半径和结合能^[16]。

表 1 元素 TFDC 模型数据

元素	电子密度 $n/(10^{29} \cdot \text{m}^{-3})$	原子半径 $r/\text{\AA}$	结合能 $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Ni	3.3425	1.3780	428
Zn	2.0037	1.5394	130

比较 Ni 和 Zn 的电子密度和原子半径数据,文

扩散溶解层的形成过程如图 4 所示。Ni/Zn 混合粉未经过压制以后,在颗粒发生变形的情况下,Ni 和 Zn 颗粒的接触界面如图 4(a)所示;生坯中一个 Ni 颗粒和一个 Zn 颗粒通过机械“咬合”粘接在一起,形成了 Ni/Zn 相界面,如图 4(b)所示;当生坯经过 200 ℃,15 h 的烧结以后,Ni 颗粒和 Zn 颗粒之间由于发生扩散溶解,在 Ni/Zn 相界面就形成了扩散溶解层,如图 4(c) 阴影部分所示,它是 Ni-Zn 金属间化合物的存在区域。文献[11]中利用扩散偶研究了 Cu 和 Al 固相扩散时的界面,Cu/Al 扩散溶解层的形成过程与图 4 一致。

献[14]中将这种大小关系称为正常配对。

文献[1,2]中研究表明,对于 Al-Zn 体系,Al 粉和 Zn 粉扩散烧结可形成共析组织。Zn 可以扩散进入到 Al 晶体中,而 Al 却不容易扩散进 Zn 晶体中,因为 Al 晶体的结合能大于 Zn 晶体的,因此,Zn 的晶格更容易解体,结果 Zn 扩散进入到 Al 晶体,形成 Al(Zn)固溶体。对于 Ni-Cu 体系,虽然 Ni 和 Cu 可以形成无限固溶体,但是在固态扩散时,Cu 可以进入 Ni 中,反过来却不行,这就是 Ni/Cu 扩散偶的克肯达耳效应。程氏理论认为^[12],固体中原子的边界条件就是原子表面电子密度相等的条件,电子密度相等就是量子力学波函数连续的条件。因此,当 Ni 原子和 Zn 原子接触时,在接触面(相界面)应该满足量子力学波函数连续的条件,即电子密度相等。为满足电子密度相等的条件,原子的半径必然发生变化。即电子密度大的元素,原子半径要变大;而电子密度小的元素,原子半径则要变小。因此, Ni 原子半径要变大,Zn 原子半径要变小,进而导致 Ni 晶格膨胀,Zn 晶格收缩,而且 Zn 的结合能小于 Ni 的,这意味着 Zn 的晶体结构容易解体,Zn 晶体解体以后,Zn 原子就很容易地扩散进入到晶格膨胀的 Ni 晶体中。随着烧结保温时间的延长,Zn 原子不断扩散进入 Ni,形成以 Ni 为溶剂的固溶体,当 Ni-Zn 固溶体过饱和时,就会优先形成 Zn 原子浓度较高的 $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ (88% Zn) 金属间化合物。当 $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ 生长到一定量时,原子浓度次之的 NiZn (50% Zn) 就形成了。

在 Ni-Zn 相图中,按 Zn 原子浓度由高到低有

NiZn, Ni₃Zn₂₂, NiZn₃, Ni₄Zn₃₁ 四种金属间化合物存在,而在本实验条件下只产生了其中两种。由于金属粉末细小,反应速度快,对于 Ni/Zn 粉末扩散溶解层中各种金属间化合物的形成条件和生长规律,可以通过扩散偶依据 TFDC 相图进行进一步的深入研究。

4 结 论

(1) Ni 粉和 Zn 粉在 200 ℃, 15 h 的烧结过程中,两种颗粒之间形成了“带状”扩散溶解层;

(2) Ni/Zn 扩散溶解层由 NiZn 和 Ni₃Zn₂₂ 两种金属化合物构成。

参考文献:

- [1] 李世春. Zn-Al 共晶合金超塑性的研究[D]. 北京:清华大学材料学院,2000.
- [2] 李世春. Zn-Al 共晶合金超塑变形相界滑移的扩散-溶解层控制机制[J]. 科学通报,2004,49(14):1355.
LI Shi-chun. Diffusion dissolve layer control mechanism of phase interface slip about Zn-Al eutectic alloy superplasticity deformation [J]. Chinese Science Bulletin, 2004,49(14):1355.
- [3] 张九海,何鹏. 扩散连接接头行为数值模拟的发展现状[J]. 焊接学报,2000,21(4):84-91.
ZHANG Jiu-hai, HE Peng. The progress actuality about numeric simulation for diffusion bonding[J]. Transactions of the China Welding Insitution, 2000,21(4):84-91.
- [4] 何鹏. 钛/不锈钢相变扩散连接工艺及界面行为的数值分析[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学材料学院,1997.
- [5] 何鹏,冯吉才,钱乙余,等. 扩散连接接头金属间化合物新相的形成机理[J]. 焊接学报,2001,22(1):53-55.
HE Peng, FENG Ji-cai, QIAN Yi-yu, et al. The formation mechanism of intermetallic compounds in diffusion welded joint[J]. Transactions of the China Welding Insitution, 2001,22(1):53-55.
- [6] 何鹏,张九海,冯吉才,等. 相变扩散连接界面生成金属间化合物的数值模拟[J]. 焊接学报,2000,21(3):75-78.
HE Peng, ZHANG Jiu-hai, FENG Ji-cai, et al. Numeric simulation of intermetallic compounds formed at phase transformation diffusion bonding interface[J]. Transactions of the China Welding Insitution, 2000,21(3):75-78.
- [7] 郭伟,赵熹华,宋敏霞. 扩散连接界面理论的现状与发展[J]. 航天制造技术,2004,5:36-39.
GUO Wei, ZHAO Xi-hua, SONG Min-xia. The actuality and progress about diffusion bonding interface theory[J]. Spaceflight Making Technique, 2004,5:36-39.
- [8] BRANDES E A and BROOK G B. Smithells metals reference book[M]. Butterworth-Heinemann Ltd,1992.
- [9] GUSAK A M and LUCENKO G V. Interdiffusion and solid state reactions in powder mixtures—one more model [J]. Acta Materials, 1998,46(10):3343-3353.
- [10] 果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京:冶金工业出版社,2002.
- [11] 耿相英,何艳玲,李世春. 固相扩散 Cu/Al 界面研究[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2006,30(2):78-80.
GENG Xiang-ying, HE Yan-ling, LI Shi-chun. Study on interface of Cu/Al by solid phase diffusion[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2006,30(2):78-80.
- [12] 程开甲,程漱玉. 界面和同界面边界条件的重要作用[J]. 稀有金属材料与工程,1998,27(4):189-193.
CHENG Kai-jia, CHENG Shu-yu. Importance on boundary conditions at interfaces and free surface of materials [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1998,27(4):189-193.
- [13] LI Shi-chun. Quantum effect of the superplasticity in Zn-5Al alloy[J]. Progress in Natural Science, 1999,9(9):656-661.
- [14] 李世春. TFDC 相图[J]. 自然科学进展,2003,13(11):1154-1159.
LI Shi-chun. TFDC phase diagram [J]. Progress in Natural Science, 2003,13(11):1154-1159.
- [15] 李世春,张磊. TFDC 模型和元素晶体结合能[J]. 自然科学进展,2004,14(6):705-708.
LI Shi-chun, ZHANG Lei. TFDC model and element crystal binding energy[J]. Progress in Nature Science, 2004,14(6):705-708.
- [16] CHENG Kai-jia, CHENG Shu-yu. Theoretical foundations of condensed materials[J]. Progress in Nature Science, 1996,6(1):12.

(编辑 沈玉英)