

机械合金化制备 Ni-W(B)非晶-纳米晶的粉末特性

马运柱, 叶晓珊, 刘文胜, 张佳佳

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 利用机械合金化(MA)制备了 Ni-20.7W 和 Ni-17.9W-27B (at%)非晶-纳米晶粉末, 分别采用扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 仪分析了不同球磨时间粉末的微观形貌和结构参数, 探讨了 B 的添加对非晶化过程的影响。研究表明: MA 过程中, Ni-20.7W 样品没有明显发生非晶化, 而 Ni-17.9W-27B 样品在 40 h 时发生了非晶化, 说明 B 提高了 Ni-W 合金体系的非晶化形成能力; 非晶化过程为 W/B 首先固溶于 Ni 中生成 Ni(W, B)过饱和固溶体, 然后转变为非晶; Ni-20.7W 样品球磨 30 h 后 Ni 的晶粒尺寸为 32.9 nm, 晶格畸变为 0.48%, 而 Ni-17.9W-27B 样品球磨 10 h 后的晶粒尺寸为 9 nm, 晶格畸变为 0.62%。

关键词: Ni-W(B); 非晶; 纳米晶; 机械合金化; 粉末特性

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0459-06

Ni 基非晶合金不仅具有良好的催化活性, 而且还有优异的软磁性和耐蚀性^[1-3], 是一种很有发展潜力的材料。但非晶本身处于亚稳态, 在超过晶化温度时会发生相转变, 因此不能应用于高温环境。研究表明, 非晶态合金中的高熔点元素含量越多, 其晶化温度就越高^[4,5]。由于钨在所有金属中具有最高的熔点, 具有高的抗拉强度、高的弹性模量和高的硬度以及低的线膨胀系数等独特性质^[6], 在 Ni 基体中加入适量的 W, 使得 Ni-W 非晶/纳米晶合金具有良好的力学性能, 不仅提高了非晶的使用温度, 而且在高温下拥有优良的耐磨损和抗氧化等性能, 具有重要的应用价值^[7-10]。

机械合金化工艺简单、经济, 制备的粉末结构均匀, 易于固结并且具有良好的综合力学性能^[11-13], 成为制备非晶粉末行之有效的方法。MA 通过高能研磨设备将高强度的机械能传递给粉末, 使粉末中存在大量的缺陷以及纳米量级的微结构, 导致粉末在固态条件下实现合金化。机械合金化 Ni-W 粉末可以在室温常压下制备材料结构远离平衡态的 Ni-W 固溶体、过饱和固溶体和纳米晶等材料, 特别是在制备 Ni-W 非晶方面具有一定的发展潜力^[14]。Nazzarian-Samani 等人^[14]对 Ni-20W 和 Ni-35W 粉末进行机械合金化, Ni-20W 粉末球磨 100 h 生成 Ni(W)固溶体, 对于 Ni-35W 粉末, 球磨 30 h 过饱和固溶体形成, 40 h 后的球磨产物为 Ni-W 非晶和 W 纳米晶。Aning 等人^[12]研究了含量为 15at%~50at%W 的 Ni-W 合金系粉末 MA

过程中固溶体及非晶的形成, 发现随着 MA 时间的延长, Ni 的点阵常数连续增大, 当 W 在 Ni 中的过饱和固溶度超过 28at%时发生非晶化。Hu 和 Besmel 等人已经证明在 Cu-Zr-Ti 和 Ni-Fe 体系中添加适量的 B 可以提高合金体系的非晶形成能力^[15,16], Wang 等人^[17]认为添加 B 可以增加球磨过程中 Zr-Ni 非晶合金的机械稳定性, 但在 Ni-W 合金体系中还没有相关报道。本实验则采用机械合金化制备 Ni-W(B)非晶-纳米晶, 并着重探讨 B 的添加对 Ni-W 体系非晶化的影响。

1 实验

以钨粉 (纯度 99.9%)、镍粉 (99.5%) 和硼粉 (99.99%) 为原始粉末, 按 Ni 和 W 共晶点, 即 Ni:W=79.3:20.7 (at%)配制第 1 种 Ni-W 粉末体系, 为探讨 B 元素添加对机械球磨过程中 Ni-W 体系非晶化的影响, 适当减少 Ni 和 W 含量, 配制 Ni:W:B=55.1:17.9:27 (at%)第 2 种粉末体系, 在 QM-ISP4 行星式高能球磨机中进行球磨。磨球直径 6 mm, 球料比 10:1, 转速 350 r/min, 采用高纯氩气作为保护气氛, 为避免球磨过程中粉末严重地黏球、团聚和结块, 在粉末中添加少量硬脂酸作为过程控制剂 (分两次加入)。球磨前 10 h 每隔 1 h 冷却 30 min, 后期每隔 5 h 冷却 30 min。球磨过程中, 在充氩气的手套箱中每隔一段时间取少量粉末, 以备分析。

采用扫描电镜 (型号为 SM-6360LV) 和 X 射线衍

收稿日期: 2015-03-14

基金项目: 国家自然科学基金 (50774098)

作者简介: 马运柱, 男, 1975 年生, 博士, 教授, 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88877825, E-mail: zhuzipm@csu.edu.cn

射仪（型号为 RIGAKU-3104，扫描角度为 20°~80°，Cu-Kα 靶）观察粉末的形貌特征和物相分析。在进行 XRD 分析时，利用布拉格方程^[18]估算点阵常数；根据 XRD 衍射峰的宽化度，利用 Williamson-Hall 公式估算机械合金化后粉末的晶粒尺寸和点阵畸变^[19]：

$$B\cos\theta=0.94\lambda/d+4\epsilon\sin\theta \quad (1)$$

式中， B 为衍射峰半高宽； θ 为布拉格角； λ 为 X 射线入射波长； d 是晶粒尺寸； ϵ 是点阵畸变。MA 过程中由仪器和测量条件引起的宽化度采用以下公式计算^[19]：

$$B^2=B_M^2 - B_S^2 \quad (2)$$

式中， B_S 为仪器和测量条件等引起的宽化， B_M 为球磨粉末的半高宽。根据 XRD 中衍射峰的位置和半高宽，绘制同一物相衍射谱的 $B\cos\theta-\sin\theta$ 曲线，为一条直线，直线的斜率为 4ϵ ，截距 $0.94\lambda/d$ ，通过计算可以得到晶粒尺寸与晶格畸变的值。

2 结果与讨论

2.1 粉末形貌分析

图 1 所示为球磨不同时间 Ni-20.7 W 粉末的形貌图。由图 1 可以看出，随着球磨时间的延长，颗粒的形貌发生了明显的变化。金属 Ni 和 W 混合粉末在 MA 过程中受到撞击、摩擦、剪切等多种力的作用，颗粒产生剧烈的塑性变形，呈现扁平趋势，颗粒为大块层状扁平结构(图 1a)，随着球磨时间的延长，层状结构进一步细化，层状结构变薄，呈薄片状(图 1b)。在磨球的强烈撞击下，机械力使薄片状颗粒分裂成小颗粒，呈不规则状颗粒(图 1c)，球磨至 40 h 时，部分小颗粒团聚成大颗粒(图 1d)，延长球磨时间至 80 h，颗

粒为近球形(图 1e)，继续球磨，粉末形状没有发生明显的改变 (图 1f)。

图 2 所示为球磨不同时间 Ni-17.9W-27B 粉末的形貌图。由图 2 可以看出，球磨 5 h，层片状粉末经过反复变形和冷焊作用长大成不规则状颗粒(图 2b)，然后部分大颗粒在磨球的强烈撞击下破碎成小颗粒，颗粒形状逐渐趋于等轴状(图 2c 和 2d)，随着球磨时间的延长，颗粒尺寸减小，当冷焊与破碎作用达到动态平衡，颗粒呈近球形(图 2e 和 2f)。

2.2 粉末结构分析

2.2.1 物相分析

图 3a 和 3b 分别是 Ni-20.7W 和 Ni-17.9W-27B 粉末经不同球磨时间的 XRD 图谱。从图 3 中可以清晰地看到球磨 0.5 h 的 XRD 谱中存在晶态 W 粉和 Ni 粉；如图 3a 所示，随着球磨时间的延长，W(200)和 W(211)峰宽化，强度不断降低，在球磨 120 h 时基本消失，W(110)峰明显弱化，但未消失，说明小尺寸 W 晶粒形成；Ni 峰强度急剧降低，峰宽化并向低角度移动，W 固溶于 Ni 中形成 Ni(W)固溶体。如图 3a 中局部放大图所示，球磨 120 h 后，在 2θ 为 40.2°和 43°仍然有明显的晶态峰存在，没有形成足够量的 Ni(W)过饱和固溶体，没有转变成非晶，球磨产物为晶态 W 和 Ni(W)固溶体。而 Ni-17.9W-27B 粉末(图 3b)随着球磨时间的延长，W 峰宽化、弱化，Ni 峰整体向低角度移动，说明随着 W/B 的不断溶入，过饱和固溶体转变为非晶。球磨到 40 h 时，Ni(200)和 Ni(220)衍射峰消失，Ni(111)

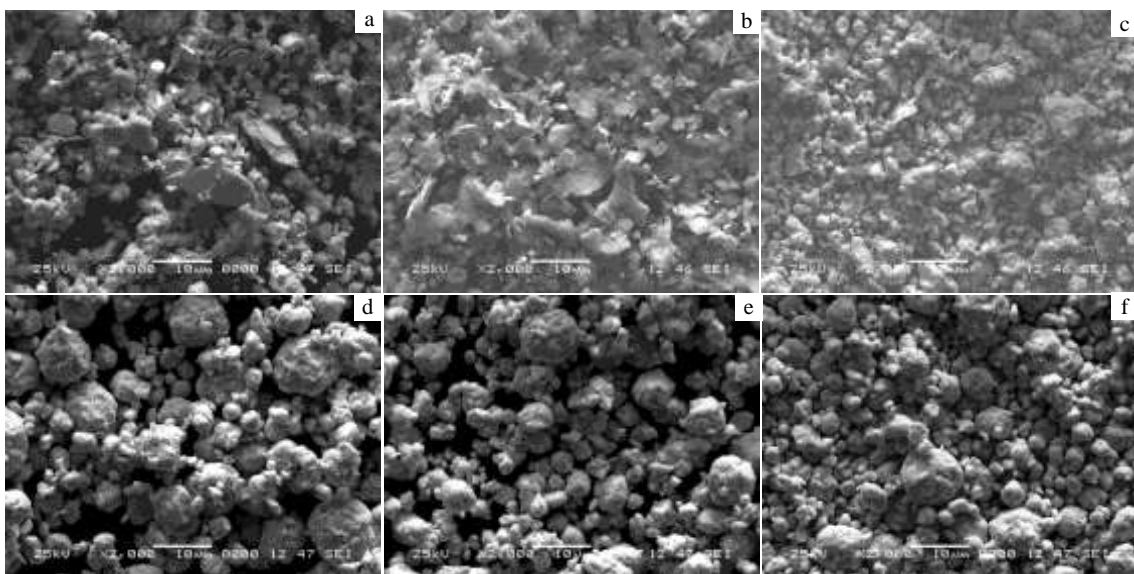


图 1 球磨不同时间的 Ni-20.7W 粉末 SEM 照片

Fig.1 Microstructure of Ni-20.7W powders after milling for different time: (a) 0.5 h, (b) 5 h, (c) 10 h, (d) 40 h, (e) 80 h, and (f) 120 h

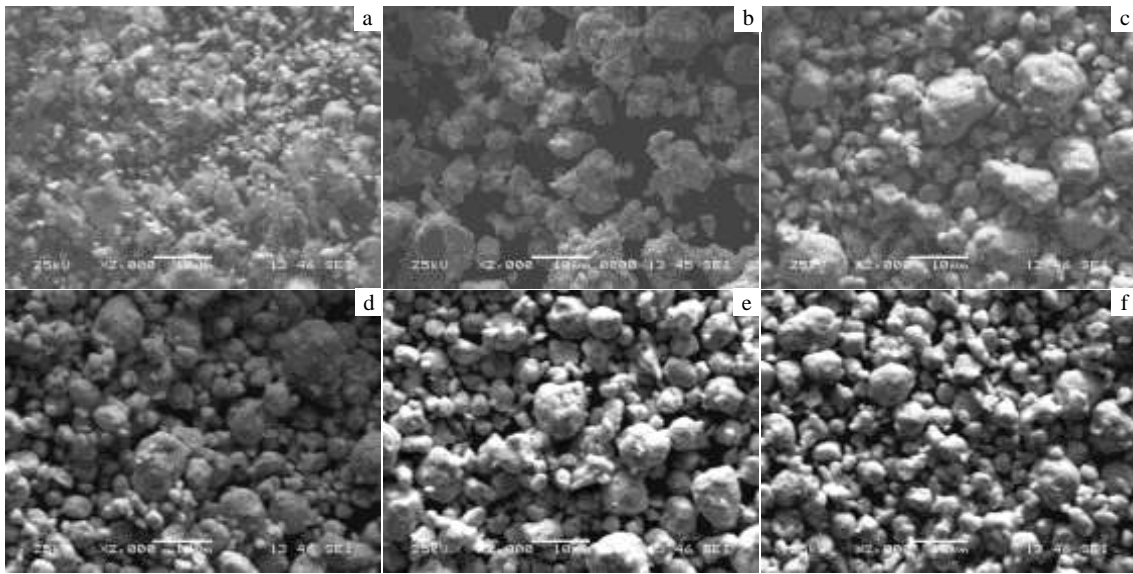


图 2 球磨不同时间的 Ni-17.9W-27B 粉末 SEM 照片

Fig.2 Microstructures of Ni-17.9W-27B powders after milling for different time: (a) 0.5 h, (b) 5 h, (c) 10 h, (d) 40 h, (e) 80 h, and (f) 120 h

峰逐渐宽化成 1 个漫散射峰，表明其发生非晶化。继续球磨，晶态峰降低，到 120 h 时形成宽大的漫散射峰，但仍有部分小的晶态峰存在。图 4 为对球磨 120 h 后 Ni-17.9W-27B 样品中 ($2\theta=30\sim 55^\circ$) 衍射峰的 $K\alpha_1$ 峰拟合分峰，得到了 2 个半高宽分别为 0.812° 和 7.701° 的 $K\alpha_1$ 峰，其分别是 W 晶态峰和非晶峰。最后的球磨产物是 Ni-W-B 非晶和剩余的晶体 W 混合物。非晶是一种短程有序长程无序结构，其短程有序范围 R_s 和最近邻原子距离 r 可以用以下公式表示^[20]：

$$R_s = 0.89\lambda / B \cos\theta \quad (3)$$

$$r = 1.23\lambda / 2\sin\theta \quad (4)$$

式中， λ 为X射线波长， θ 为非晶散射峰位置， B 为非晶散射峰的半高宽。Ni-17.9W-27B粉末样品在 $2\theta=43.86^\circ$ 处明显形成了非晶，用分峰法获得非晶合金的模拟散射峰，通过公式(3)和(4)计算非晶合金的短程有序范围 $R_s=1.0622$ nm，最近邻原子距离 $r=0.2537$ nm。通常定义非晶态合金的短程有序区小于1.5 nm，即不超过4~5个原子间距^[21]，进一步证明其存在非晶相。

2.2.2 点阵常数

图5所示为Ni点阵常数随球磨时间的变化曲线。XRD图谱中观察到Ni峰随着球磨时间的延长整体向低角度移动，这是由于W (0.137 nm)、B (0.097 nm)和Ni (0.125 nm)的原子半径不同，W溶入Ni中形成置换固溶体，B溶入Ni中形成间隙固溶体，造成Ni点阵常数增大；W峰的位置几乎不变，W点阵常数随球磨时

间的延长几乎没有变化，因此Ni或B固溶于W中的情况可以忽略不计。这与Zbiral等人^[22]的实验现象相符。

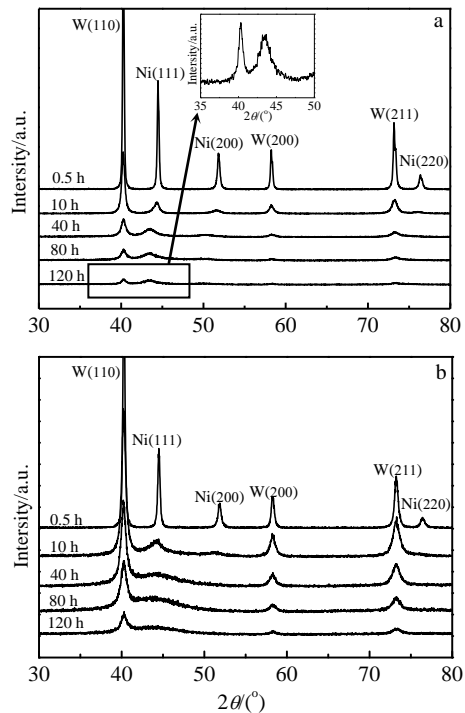


图 3 不同球磨时间粉末的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of powders after milling for different time: (a) Ni-20.7W and (b) Ni-17.9W-27B

从图 5 中可以看出，对于 Ni-20.7W 样品，球磨时间 0.5~40 h，点阵常数显著增加，这归因于固溶体中溶质原子 W 含量的快速提高，与图 3a 中球磨 40 h 后 W(100)

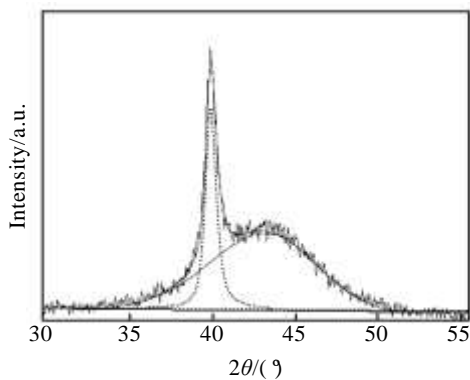


图4 球磨120 h后Ni-17.9W-27B样品中衍射峰(2θ=30°~55°)的Kα1峰的拟合与分峰曲线

Fig.4 Peak fitting of the sample milled for 120 h

衍射峰强度急剧降低的现象相一致。40~80 h 期间，点阵常数值趋于稳定，说明固溶过程完成。与 Ni-20.7W 样品相比，Ni-17.9W-27B 样品在 0.5~10 h 的点阵常数增加得更为显著，这是因为球磨初期小尺寸 B 原子更容易填充 Ni 晶格间隙，造成 Ni 点阵膨胀，加上 W 置换 Ni 晶格中的 Ni 原子，使得 Ni 点阵常数增大得快，继续球磨，点阵常数增加缓慢，说明此阶段为固溶体和过饱和固溶体形成阶段。

2.2.3 晶粒尺寸与晶格畸变

晶粒尺寸与晶格畸变都能导致衍射峰变宽，用 Williamson-Hall 公式可以分别将晶粒细化和晶格畸变 2 种加宽效应区分，计算出 d 和 ϵ 。只有当 XRD 图谱上的衍射峰清晰可见时才能够利用此公式计算晶粒尺寸和晶格畸变，因此实验估算了球磨过程中粉末样品的 Ni (Ni-20.7W 样品 0.5~30 h, Ni-17.9W-27B 样品 0.5~10 h)的晶粒尺寸和晶格畸变。

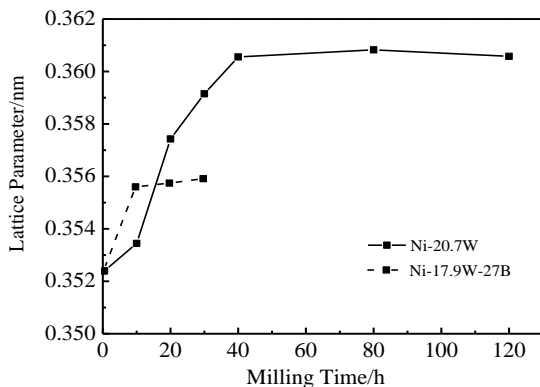


图 5 Ni峰点阵常数随球磨时间的变化曲线

Fig.5 Variations in the lattice parameters of Ni with milling time

图 6 所示为 2 种样品中 Ni 的晶粒尺寸与晶格畸变随球磨时间的变化曲线。从图 6a 和 6b 中可以看出，Ni-20.7W 样品球磨时间 0.5~10 h，晶粒尺寸从 204 nm 急剧降至 66.8 nm，对应晶格畸变从 0.12% 增加到 0.48%，之后晶粒尺寸缓慢减小，30 h 后晶粒尺寸为 32.9 nm，晶格畸变则以较缓慢的速率增加到 0.57%。Ni-17.9W-27B 样品球磨时间从 0.5 h 增加到 10 h，晶粒尺寸快速降至 9 nm，但晶格畸变以较快的速率提高到 0.62%，高于 0.57%。从图 6 中还可以看出，晶粒尺寸与晶格畸变呈相反关系，说明小的晶粒尺寸(纳米级晶粒)可以增加晶格畸变，可为非晶形成提供驱动力。

2.3 B 的添加对粉末非晶化过程的影响

机械合金化过程中被磨球撞击的粉末产生剧烈的塑性变形和加工硬化，导致颗粒尺寸和晶粒尺寸减小，形成大量的新界面，增加了异类元素间的晶界面积，加上位错、晶界等缺陷的增加，使得晶格畸变增大，而且加快了异类原子之间的扩散，使 W/B 不断向 Ni 基体晶格中扩散，进而形成过饱和固溶体。过饱和固溶体是热力学自由能较高的亚稳相，要转化为非晶，就要使体系在 MA 过程中的自由能提高，根据公式^[23]：

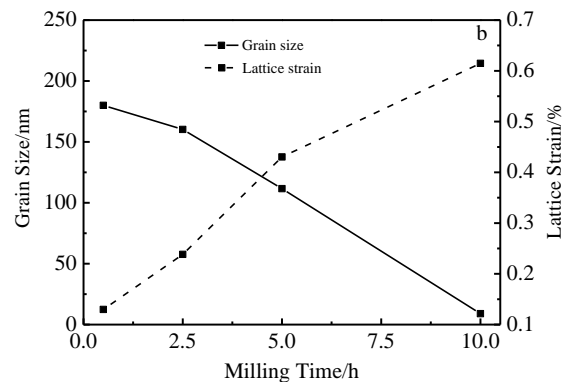
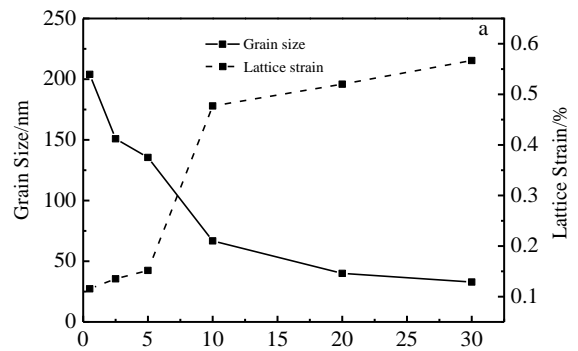


图6 Ni的晶粒尺寸与晶格畸变随球磨时间的变化

Fig.6 Variations in grain size and lattice strain of Ni with milling time: (a) Ni-20.7W and (b) Ni-17.9W-27B

$$G_C + \Delta G_D = G_A \quad (5)$$

式中, G_C 为合金晶态的自由能, ΔG_D 是体系自由能的增量, G_A 为合金非晶态的自由能。过饱和固溶体要转变为非晶, 就要使体系的自由能在MA过程中增加, 当满足上述条件时体系就能发生非晶化。实验中体系自由能的提高主要归功于: (1) 晶粒尺寸的减小, (2) 晶格畸变能的增大(位错和高密度的晶界等晶格缺陷的增加), (3) 杂质原子的引入。

Ni-17.9W-27B 样品的点阵常数数值低于 Ni-20.7W 样品的值, 但晶格畸变高于 Ni-20.7W 样品的值, 形成了非晶, 说明 B 的添加使得体系在较小的点阵常数时也可以发生非晶化。依据 Inoue 等人^[24,25]在长期的研究工作中总结出大的原子尺寸差异和负混合焓对体系形成非晶起着重要的作用。B 促进非晶化过程, 可能有以下 4 个原因: (1) MA 过程中, B 的存在使晶粒尺寸减小的更快, 使纳米化更容易, 继而加剧了原子间的扩散, 加快非晶化过程; (2) B 与 W 和 Ni 的原子半径差分别为 29.2% 和 22.4%, 较大的原子半径差使得合金具有高致密度的随机密堆结构, 而这种结构会提高合金的液固界面能, 从而在动力学上抑制晶态相的形核。而且增加组元个数, 使得合金体系更复杂, 增加了系统的无序度, 更倾向于生成短程有序, 合金在过冷液态具有的粘滞性就越大, 不同组元原子的长程扩散被抑制, 从而在热力学上抑制了晶态相的形成; (3) W-B 和 Ni-B 的体系混合焓分别为 -31 和 -24 kJ/mol^[26], 说明 B 与 W-Ni 体系具有负混合焓, 有利于形成更紧凑的结构, 不利于原子的长程扩散; (4) 间隙原子 B 相当于杂质原子, B 进入 Ni 晶格间隙中, 也是一种点缺陷。晶格中间隙原子的存在会造成其附近的原子偏离平衡位置, 整个晶体倾向膨胀, 造成晶格畸变, 而且使得 Ni(W, B)固溶体具有大量的弹性能, 随着球磨时间的增加, Ni 基体中的弹性应变能增加, 大量的弹性不稳造成原子晶格逐渐失稳, 进而导致晶格崩溃而使系统产生晶体到非晶态的转变。也就是说 B 的加入使晶格缺陷增加, 晶格畸变增加得快且大, 造成晶体 Ni(W, B)固溶体的自由能高于 Ni-W-B 非晶的自由能, 使得晶体不稳定进而转变为非晶, 形成 Ni-W-B 非晶。

3 结 论

1) 用机械合金化制备 Ni-20.7W 和 Ni-17.9W-27B

非晶-纳米晶粉末, 球磨 120 h 后, 2 种粉末呈近球形。

2) MA 过程中, Ni-20.7W 样品没有发生非晶化, 而 Ni-17.9W-27B 样品在 40 h 时发生了非晶化。球磨前期晶粒先细化, 然后 W/B 固溶于 Ni 中生成 Ni(W, B) 固溶体, 进而形成过饱和固溶体, 最后发生非晶化形成 Ni-W-B 非晶, 剩余的 W 则以纳米晶存在。

3) Ni-W-B 体系的点阵常数比 Ni-W 体系小, 但具有更高的晶格畸变。B 的添加使晶粒尺寸减小地更快, 使纳米化更容易, 继而加剧了原子间的扩散, 形成 Ni(W, B) 过饱和固溶体, 而且使晶格缺陷增加, 晶格畸变增大, 加快了非晶化过程, 说明 B 提高了 Ni-W 合金体系的非晶化能力。

参考文献 References

- [1] Li Hexing, Zhao Qingfei, Wan Ying *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 2006, 244(2): 251
- [2] Wei Hengdou(魏恒斗), Chen Xueding(陈学定), Hao Lei(郝雷) *et al.* *Journal of Lanzhou University of Technology*(兰州理工大学学报)[J], 2005, 31(6): 9
- [3] Kawashima A, Habazaki H, Hashimoto K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 304-306: 753
- [4] Suo Z Y, Song Y L, Yu B *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528: 2912
- [5] Yoshimoto R, Nogi Y, Tamura R *et al.* *Materials Science and Engineering A* [J], 2007, 449-451: 260
- [6] Wang Jingsheng(王敬生), Xia Yaoqin(夏耀琴). *Materials Review*(材料导报)[J], 1994, 8(2): 71
- [7] Liu Rui(刘 瑞), Wang Hong(汪 红), Yao Jinyuan(姚锦元) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2008, 39(2): 220
- [8] Liu Rui(刘 瑞), Wang Hong(汪 红), Tang Jun(汤 俊) *et al.* *Transducer and Microsystem Technologies*(传感器与微系统)[J], 2009, 28(8): 46
- [9] Sriraman K R, Raman S G S, Seshadri S K. *Materials Science and Engineering*[J], 2006, 418: 303
- [10] Gong Rui(龚 睿). *Preparation of Ni-W of Electrodeposition Amorphous Alloy Plating and Its Performance Study*(电沉积制备 Ni-W 非晶态合金镀层及其性能的研究)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007
- [11] Tang Cuiyong(唐翠勇), Xiao Zhiyu(肖志瑜), Chen Jin(陈 进) *et al.* *Materials Review*[J], 2010, 24(6): 93
- [12] Aning A O, Wang Z, Courtney T H. *Acta Metallurgica et Materialia*(材料导报)[J], 1993, 41(1): 165
- [13] Shan Bingquan(单秉权), Li Hualin(李华林). *Essentials of Advanced Materials for High Technology*(高技术新材料要

- 览)[M]. Beijing: China Science and Technology Press, 1995: 145
- [14] Nazzarian-Samani M, Mobarra R, Kamali A R *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions: A*[J], 2014, 45(1): 510
- [15] Hu Chuajung, Wu Hsinming. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 434-435: 390
- [16] Besmel R, Shokrollahi H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2012, 324: 2829
- [17] Wang Yan, Ding Junfeng, Bai Yanwen. *Chinese Science Bulletin*[J], 2011, 56(36): 3919
- [18] Warren B E. *X-Ray Diffraction*[M]. Reading: Addison-Wesley Pub Co, 1969: 25
- [19] Cullity B D, Stock S R. *Elements of X-Ray Diffraction*[M]. New York: Prentice Hall, 2001
- [20] Guang Wen(光文). *Monocrystalline, Polycrystalline and Amorphous Material of X-Ray Diffraction*(单晶, 多晶和非晶物质的 X 射线衍射)[M]. Jinan: Shandong University Press, 1989: 453
- [21] Zhang Pengyue(张朋越), Zhang Jinwu(张静武), Liu Jianhua(刘建华). *Journal of Functional Materials and Devices* (功能材料与器件学报)[J], 2001, 7(4): 423
- [22] Zbiral J, Jangg G, Korb G. *Materials Science Forum*[J], 1992, 19: 88
- [23] Hu Gengxiang(胡庚祥), Cai Xun(蔡珣). *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2005: 336
- [24] Inoue A. *Materials Transactions, JIM*[J], 1995, 36(7): 866
- [25] Inoue A. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 226-228: 357
- [26] Takeuchi Akira, Inoue Akihisa. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 281

Microstructure Characteristics of Ni-W(B) Amorphous-Nanocrystalline Powders Prepared by Mechanical Alloying

Ma Yunzhu, Ye Xiaoshan, Liu Wensheng, Zhang Jiajia

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Amorphous-nanocrystalline powders of Ni-20.7W and Ni-17.9W-27B were prepared by mechanical alloying (MA). The microstructure characteristics and structure parameters of powders after milling for different time were studied by SEM and XRD, respectively, and the effect of B additive on the progress of amorphization was analyzed. The results show that during MA, the Ni-20.7W is not amorphized, while the Ni-17.9W-27B is amorphized after 40 h. It is suggested that the addition of B improves the glass-forming ability of the Ni-W alloy systems. The amorphization progress is that W/B first dissolves in Ni to form Ni(W, B) supersaturated solid solution during MA, and then amorphization of Ni(W, B) supersaturated solid solution occurs. Grain size and internal strain of Ni in Ni-20.7W powder are 32.9 nm and 0.48% after milling of 30 h, respectively, whereas those of Ni-17.9W-27B powder are 9 nm and 0.62% after milling of 10 h, respectively.

Key words: Ni-W(B); amorphous; nanocrystalline; mechanical alloying; microstructure characteristics

Corresponding author: Ma Yunzhu, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88877825, E-mail: zhuzipm@csu.edu.cn