

# 机械合金化合成 $\text{CoSb}_3$ 过程中的固相反应 机理的热力学解释\*

刘玮书<sup>1)</sup> 张波萍<sup>1)</sup> 李敬锋<sup>2)</sup> 刘 静<sup>2)</sup>

1) 北京科技大学材料科学与工程学院无机非金属材料系 北京 100083)

2) 清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家实验室 北京 100084)

(2005 年 2 月 2 日收到, 2005 年 5 月 31 日收到修改稿)

用 Co 和 Sb 作为初始原料, 通过机械合金化 (mechanical alloying, MA) 的方法合成了  $\text{CoSb}_3$ , 并系统研究了 MA 转速和 MA 时间对 MA 过程中固相反应的影响. XRD 结果表明, 相同 MA 转速下,  $\text{CoSb}_3$  的量随 MA 时间的延长而增多, 但是 MA 时间过长会导致大量  $\text{CoSb}_2$  的生成, 甚至诱发  $\text{CoSb}_3$  分解为  $\text{CoSb}_2$  和非晶态 Sb. 而提高 MA 转速, 只能缩短固相反应的发生时间, 而不会改变整个固相反应趋势. 对于特定的状态所对应的 MA 转速和 MA 时间满足  $\omega^{3.8} t = C$  (常数) 关系, 这种 MA 转速和 MA 时间的等效性, 说明 MA 过程中能量的积累. 并从非平衡热力学的角度, 解释了 MA 过程的固相反应机理.

关键词: 机械合金化, 热电材料,  $\text{CoSb}_3$ , 非平衡热力学

PACC: 8120, 7215, 6166, 0570

## 1. 引 言

机械合金化 (mechanical alloying, MA) 作为一种新的材料固态非平衡加工技术, 是在 20 世纪 70 年代末由美国 Benjamin 提出的, 并用于氧化物增强 Ni 基和 Fe 基超合金<sup>[1]</sup>的制备. MA 通过高能球磨作用, 使粉末混合物发生反复形变、冷焊、断裂, 促使原子间相互扩散形成固溶体或诱发固相反应, 最终制得可控微细组织的合金粉末<sup>[1-3]</sup>. MA 过程中的合金化或固相反应是在外界机械能强制作用下实现的, 使得 MA 过程中的热力学和动力学过程均不同于传统的平衡液相反应和固相反应. 利用 MA 可合成用常规方法难以合成的金属间化合物<sup>[4]</sup>以及非平衡材料, 比如过饱和固溶体<sup>[5]</sup>、纳米晶粉体<sup>[5,6]</sup>、非晶<sup>[7,8]</sup>等, 甚至一些在液相下完全不固溶的 Fe-Cu 体系<sup>[4,9,10]</sup>也能通过 MA 形成单相固溶体. 此外, MA 还能够引发化学反应, 比如 Al-Ni 体系的自蔓延反应<sup>[4]</sup>, Fe 与  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  间的置换反应<sup>[9]</sup>. 由于 MA 在非平衡态材料制备方面的突出表现, 使其理论研究一直是人们关注的热点.

关于 MA 理论主要有以下几个领域:

MA 热力学 主要讨论 MA 过程中的热力学驱动力 (thermodynamic driving force)<sup>[9]</sup>问题, 目前主要还是以平衡热力学中的自由能<sup>[5,11]</sup>或混合焓<sup>[8]</sup>来作反应驱动力的判据.

MA 动力学 主要讨论 MA 过程中的能量传递、温度升高、冷焊过程<sup>[12-14]</sup>.

MA 运动学 主要讨论 MA 过程中磨球的运动轨迹.

对于 MA 过程中固相反应热力学驱动力的研究一直是人们研究的热点. 基于平衡热力学的 Miedema 半经验模型<sup>[5,8,11]</sup>, 通过计算固相反应 (形成金属间化合物, 有序固溶体, 非晶) 所引起的自由能变化来作为其热力学驱动力. 虽然该模型在很多二元体系的 MA 过程中取得了成功, 但是对于 Cu-Fe 二元体系根据 Miedema 模型计算, 该体系不可能形成固溶体, 而实际上已有报道通过 MA 却得到了很好的单相固溶体, 这说明平衡热力学在描述非平衡的 MA 过程中存在不足. 要解决 MA 过程中热力学驱动力的问题还需考虑 MA 过程的非平衡特征.

近年来, MA 作为新材料制备技术之一, 特别是

\* 国家自然科学基金 (批准号 50310353, 50325207), 清华-丰田汽车国际合作研究 (批准号 D307J36) 资助的课题.

† E-mail: jingfeng@mail.tsinghua.edu.cn

在制备非平衡态材料和纳米晶材料方面得到应用. 由于晶粒细化有利于降低材料的热导率, 因此 MA 适合于热电材料的制备研究<sup>[15-17]</sup>. 热电材料的性能可由无量纲优值  $ZT$  来描述:

$$ZT = \alpha^2 T / \rho \lambda, \quad (1)$$

其中  $\alpha$  表示 Seebeck 系数,  $\rho$  电阻率,  $\lambda$  热导率,  $T$  绝对温度. 为了得到高性能的热电材料, 必须使材料具有高的功率因子 ( $PF = \alpha^2 / \rho$ ) 和低的热导率.  $\text{CoSb}_3$  是一种新型的热电材料<sup>[6, 16-20]</sup>, 具有较高的功率因子, 但是其热导率  $\lambda$  也较高. 采用 MA 工艺制备晶粒细小的  $\text{CoSb}_3$  有望进一步提高材料的热电性能<sup>[16, 21]</sup>. 本文采用 MA 制备  $\text{CoSb}_3$  系热电材料, 系统研究了不同 MA 转速对 Co-Sb 二元体系中固相反应的影响. 初步研究了 MA 机理, 从非平衡热力学角度对 MA 固相反应驱动力进行了定性描述, 为利用该工艺制备性能优越的  $\text{CoSb}_3$  基热电材料奠定了基础.

## 2. 实 验

原料采用 Co 粉末(纯度 99.0% 以上, 粒度  $75 \mu\text{m}$ ), Sb 粉末(纯度 99.9%, 粒度  $140 \mu\text{m}$ ), 按 1:3 原子比配料, 使用行星式高能球磨机球磨. 将  $\phi 6 \text{ mm} - \phi 20 \text{ mm}$  不锈钢球, 按一定比例装入球磨罐中, 并通入 Ar 气保护, 以防止在 MA 过程中原料粉末氧化. MA 选取 250, 350, 450 r/min 三种球磨转速进行. 在 MA 过程中, 每隔一定时间从球磨罐中取出少量(约 1 g)粉末用于 XRD 测试, 以观察 MA 过程中固相反应的变化. 由于每次取出的量很少, 因此可忽略球料比增加对相变化的影响. XRD 测试采用日本理学 D/max-RB (射线源为  $\text{Cu } K\alpha$ ) 分析 MA 粉末的结晶相.

## 3. 实验结果

图 1 是 Co 粉和 Sb 粉在 250 r/min 下球磨不同时间后的 XRD 图谱. 从图中可以看出 MA 进行 72 h 后开始有新相生成. 随着 MA 时间的延长,  $\text{CoSb}_3$  逐渐增多, 在 156 h 时其量达到最大. 同时在  $\text{CoSb}_3$  相生成后, 有少量的第二相  $\text{CoSb}_2$  形成, 当 MA 时间超过 156 h 时,  $\text{CoSb}_2$  相占优势.  $\text{CoSb}_3$  相是通过固相反应  $(1) \text{Co} + 3\text{Sb} = \text{CoSb}_3$  而形成的, 因此随着 MA 时间的延长反应量自然增加, 但是从长时间 MA 的最终产物为  $\text{CoSb}_2$  来看, MA 过程中可能发生  $(2) \text{Co} + 2\text{Sb} =$

$\text{CoSb}_2$  和  $(3) \text{CoSb}_3 = \text{CoSb}_2 + \text{Sb}$  两种反应<sup>[17]</sup>. 根据平衡相图<sup>[20]</sup>, 反应(3)需要在  $873^\circ\text{C}$  的高温下才能发生. 但是在 MA 过程中晶粒的细化和缺陷的增多使反应活化能降低, 反应(3)有可能在较低的温度下也能发生. 根据原料配比推测, 在长时间 MA 作用下的最终产物中应该含有大量的 Sb. 但是 MA 在 250 h 后的合金粉末的 XRD 图谱中(图 1), 没有发现明显的 Sb 结晶峰. 这可能是由于反应(3)分解出来的 Sb 并没有再结晶, 而是以非晶态的形式存在于最终的合金粉末中.

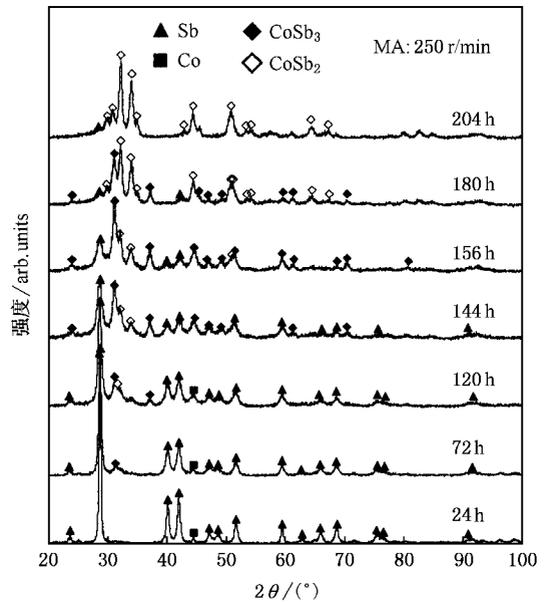


图 1 MA 在 250 r/min 转速下 Co-Sb 粉末 XRD 图谱随 MA 时间的变化

为了进一步理解 Co-Sb 二元体系在 MA 过程中的固相反应机理, 我们又分别进行了更高 MA 转速的实验. 图 2 和图 3 分别表示在转速为 350 r/min 和 450 r/min 所对应的粉末 XRD 图谱随 MA 时间的变化情况. 从图中可以看出, XRD 图谱在不同转速下的变化趋势相似. MA 到一定时间后开始出现新相  $\text{CoSb}_3$ . 随着 MA 时间的延长  $\text{CoSb}_3$  量开始增多, 同时也有少量的偏离配料比例的第二相  $\text{CoSb}_2$  开始出现. 随着 MA 继续进行  $\text{CoSb}_3$  的衍射峰会到一个最大值(此时, 仍含有较多的 Sb, Co 和  $\text{CoSb}_2$ ), 然后衍射峰强度开始下降, 而  $\text{CoSb}_2$  的衍射峰强度会逐渐增强. 这个变化过程随转速的提高而变快, 250 r/min 时需要 200 h, 而 450 r/min 时只需要 25 h. 说明提高 MA 转速能够缩短固相反应时间, 但并不决定某固相反应是否发生.

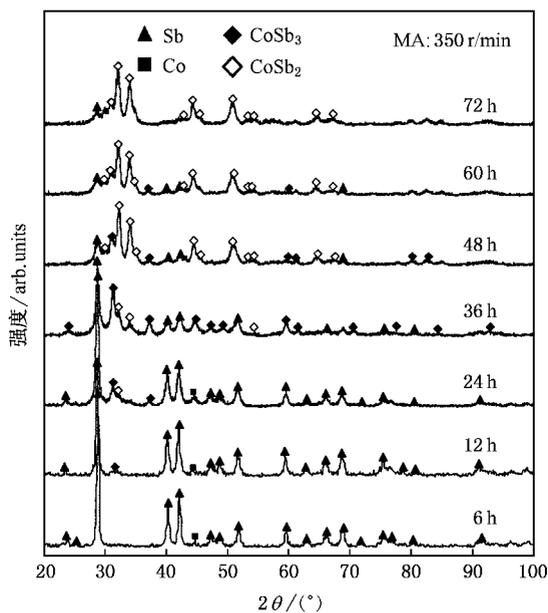


图2 MA在350 r/min转速下Co-Sb粉末XRD图谱随MA时间的变化

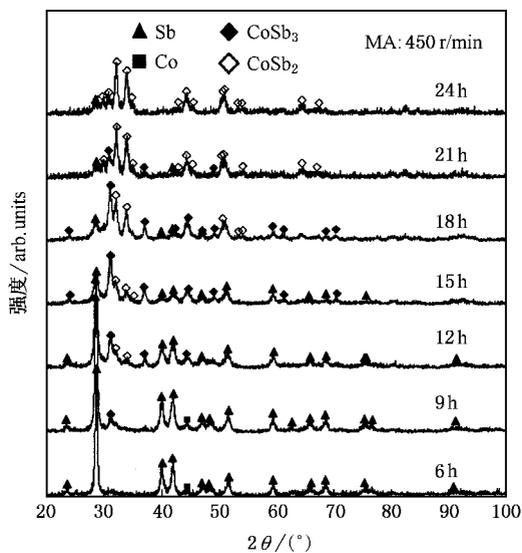


图3 MA在450 r/min转速下Co-Sb粉末XRD图谱随MA时间的变化

图4表示在250 r/min下MA过程中各生成相的相对含量随MA时间的变化情况.由于对合金粉末中各相做定量分析非常困难,本文采用各相最强峰( $\text{Sb}(012)$ ,  $\text{CoSb}_3(310)$ ,  $\text{CoSb}_2(-121)$ )的相对值来表示该相的多少.如图4所示,大约在100 h时,各相相对含量开始出现明显的变化, $\text{CoSb}_3$ 的含量在某个临界MA时间达到最大后开始下降, $\text{CoSb}_2$ 的含量随MA时间的延长逐渐增多.

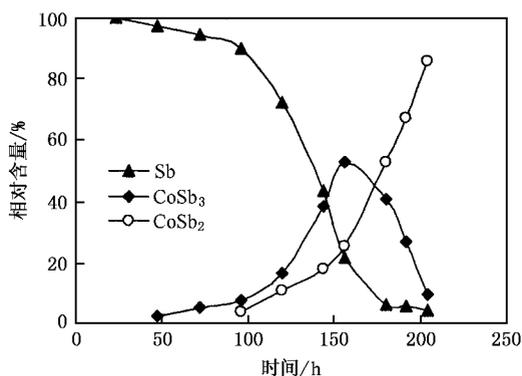


图4 250 r/min时各相相对含量随时间的变化趋势图

对350 r/min和450 r/min的XRD图谱作类似的处理,然后选取以下4个特征状态:1)  $\text{CoSb}_3$  刚开始出现(对应于固相反应  $\text{Co} + 3\text{Sb} = \text{CoSb}_3$ ); 2)  $\text{CoSb}_2$  刚开始出现(对应于固相反应  $\text{Co} + 2\text{Sb} = \text{CoSb}_2$ ); 3)  $\text{CoSb}_3$  量达到最大值(对应于固相反应  $\text{CoSb}_3 = \text{CoSb}_2 + \text{Sb}$ ); 4)  $\text{CoSb}_3$  达到最低.将这些特征状态所对应的MA转速和MA时间绘成如图5所示的速度(自然坐标)-时间(对数坐标)图.每一特征状态,在该图上近似对应一条直线.该图可以看作是一个MA过程中的相图,它反映了MA时间  $t$  和MA速度  $\omega$  的等效关系.

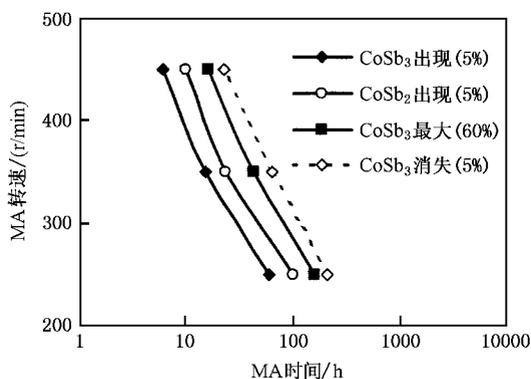


图5 Co-Sb体系MA过程的速度-时间相图

MA过程中的时间与速度的等效关系实际上反应出一种能量的积累,合金粉末在MA过程中不断吸收外界机械能量,当能量积累到一定值后,体系状态将发生改变.低转速下每次磨球传递给粉末的能量较少,达到一定状态需要的时间长;高转速下每次球磨传递给粉末的能量较多,达到同样状态需要的时间自然短.

## 4. 机理讨论

虽然 MA 机理的研究已取得了较大进展,但是由于 MA 过程的复杂性,目前的机理研究都仅限于某一类特定的体系和某一特定的实验条件,至今仍未找到一个普适的 MA 机理的理论或模型.

对于不同的 MA 体系(非晶、固溶体、化合物)人们提出了不同的理论解释:

1. MA 非晶化机理 基于层状组织固相反应非晶化机理. MA 致非晶化的两个条件是体系成负的形成热与体系中原子间扩散率差别大. 基于这种思想,张恒和张邦维等<sup>[21]</sup>运用 Miedema 参数  $\phi^*$ ,  $N_w^{1/3}$  和尺寸因子  $R$  建立了一个三维的化学坐标,研究了大量二元过渡金属非晶的形成规律,得到了一个可识别 MA 非晶态形成与否准确度较高(88%)的经验判别公式. Yavari<sup>[23]</sup>等通过引入浓度梯度对自由能的贡献,讨论了对  $\Delta H_{\text{mix}} \approx 0$ ;  $D_A \approx D_B$  的二元体系的 MA 机理.

2. MA 诱导固溶度扩展机制<sup>[24]</sup> 在 MA 作用下使合金粉体成为纳米晶,纳米晶处于亚稳态,具有很高的比界面自由能. 由于亚稳态原理可知溶解度扩展. 而位错机理则认为,MA 作用使粉体产生强烈的塑性变形,晶格产生强烈畸变,畸变以及大量位错管道使得溶质原子容易扩散. 由于溶质原子的溶入降低了位错处的晶格应力场,因而在位错处易得到高的固溶度.

3. MA 中的化学反应 MA 还能诱发固相反应,比如自蔓延反应<sup>[4]</sup>、置换反应<sup>[8]</sup>等. 此外,在 Co-Sb 体系 MA 过程中还会得到一些偏离原料配比的产物如  $\text{CoSb}_2$ . 在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Al,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Zn, Ti-Zn, CuO-Fe 等体系<sup>[1]</sup>的 MA 中,都发现存在多种固相反应,但是有关多个固相反应发生顺序的机理尚不清楚. 下面结合本实验结果就如何将上述不同类型的 MA 过程统一起来进行了讨论.

### 4.1. MA 过程中的能量传递

在 MA 过程中,球磨介质与粉末体系间的相互作用实际上是非常的复杂,但是为了问题的简化,可以将这种相互作用简化为:1)球磨介质间的碰撞对局部粉末体系的冲击作用;2)球磨介质间的滑动摩擦对局部粉末体系剪切作用. 通过这两种作用球磨介质的机械能转化为粉末体系的应变能、缺陷能以

及化学能,从而实现了 MA 过程中能量的传递. 当球磨介质较少时(即填充率<sup>[13]</sup>  $n_v = N_b/N_{\text{tot}}$  较小,  $N_b$  为 MA 过程所用磨球个数;  $N_{\text{tot}}$  为磨球充满满球磨罐所需个数),碰撞作用是 MA 过程中能量传递的主要方式;当球磨介质较多时,需要考虑滑动摩擦的相互作用. 根据 Magini 和 Iasonna 的研究<sup>[13]</sup>,通过引入一个参数  $\phi_b$  将摩擦作用时的能量传递等效为撞击作用时的撞击作用,参数  $\phi_b$  与  $n_v$  相关,  $n_v$  越大  $\phi_b$  越小.

本试验所采用填充率  $n_v = 1/3$ , 根据 Magini 的试验结果可仅考虑磨球间的撞击对能量积累的贡献<sup>[13]</sup>. 假设每一次碰撞球磨向粉末传递的能量为  $\Delta E$ , 磨球质量为  $m_b$ , 行星式球磨机的公转半径为  $R_p$ , 根据 Magini 模型<sup>[13]</sup>

$$\Delta E = K_c m_b \omega^2 R_p^2, \text{ 即 } \Delta E \propto \omega^2. \quad (2)$$

磨球碰撞的频率  $f$  可近似认为  $f \propto \omega^n$ .

达到某一特定状态所需的能量可近似认为

$$E = \Delta E f t = K \omega^n t.$$

试验数据拟合的结果是  $\omega^n t = C$ ,  $n = 3.7-3.9$ , 因此可以估计碰撞频率与转速的关系为  $f \propto \omega^{1.7-1.9}$ , 而根据 Burgio 等理论计算<sup>[13]</sup>的行星式球磨机的碰撞频率与转速的关系为  $f = 3.375 \omega N_b \propto \omega$ . 本试验所得球磨转速对碰撞频率的影响较理论值高,其机理尚不清楚,MA 过程中的能量传递值得进一步研究.

### 4.2. 机械能诱发的状态改变

在 MA 过程中,原料粉末受到来自球磨介质的冲击作用和剪切作用后,会发生形变、冷焊合、断裂;产生位错和缺陷;发生原子间扩散形成化合物、固溶体、非晶. 为了问题的简化,可以将这一切现象理解为研究对象状态的改变,而机械能是促使这些状态改变的驱动力. 研究机械能与其他形式的能量比如热能对体系状态改变的影响有助于进一步探索 MA 机理.

从目前文献报道的 MA 试验中,既有放热二元体系比如 Ni-Al<sup>[4]</sup>,也有吸热体系比如 Cu-Fe<sup>[4]</sup>,他们通过 MA 最终都得到了相应的金属间化合物或者固溶体. 这说明体系状态的改变,无论是吸热还是放热反应,并不是决定最终是否会形成合金的关键因素. 在平衡条件下,某一状态是否改变由热力学中吉布斯自由能的改变来决定,其变化的难易程度可以通过状态改变所需要的激活能来衡量. 在整个反应过程中,外界条件都保持不变,因此反应可能性可以从反应前后两个状态的吉布斯自由能的改变来判断.

在平衡条件下,促使状态改变动力是热能,而在 MA 过程中促使状态改变或固相反应的动力主要是机械能.能量形式的差异直接决定了体系状态的改变机理.体系状态的改变可以认为是原状态在外界能量的作用下翻越了一个势垒,然后达到一个新的状态,如图 6(a)所示.热能和机械能在促使体系状态改变中所起的作用可以由图 6(b)和图 6(c)来描述.

在热能作用下原状态和末状态的体系能量都增加,正反应和逆反应的活化能都降低,反应速度与活

化能的关系满足 Arrhenius 公式.活化能越小,反应速度越快,活化能越大,反应速度越小.在热能作用下,状态的改变是一个可逆过程,因此状态改变的方向可由改变前后状态的吉布斯自由能的变化来判别.而在机械能作用下,机械能只负责将原始状态推到转变为新状态时所需要翻越的峰值,机械能并不影响体系从势垒峰值下降到新的状态位置的过程.因此,不论体系是放热  $\text{Fe-Al}^{[4]}$  还是吸热体系  $\text{Fe-Nb}^{[8]}$ ,  $\text{Fe-Cu}^{[9]}$  在 MA 过程中都能发生合金化反应

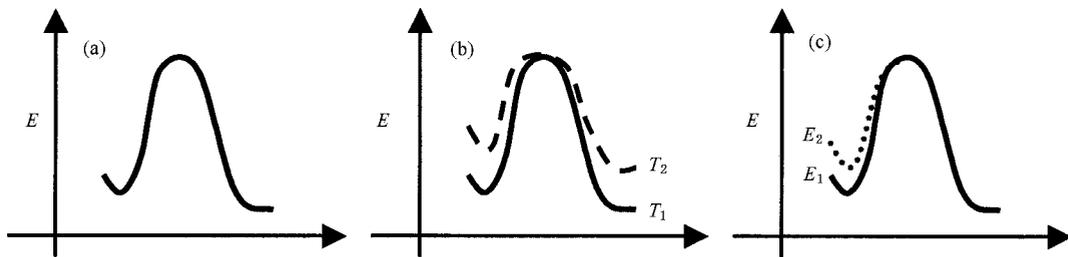


图 6 活化能随反应进程变化示意图

得到相应的合金,这就是 MA 过程的非平衡特征.

#### 4.3. MA 过程中的门槛值

MA 过程中任何状态的改变都需要翻越一个势垒,外界能量必须大于这个势垒,这种转变才能进行.在 MA 过程中,球磨介质间的撞击迫使粉末表面的原子被强制挤压入周围粉体的表层,也就是 MA 过程中的冷焊接过程,它是实现合金化的关键<sup>[2]</sup>.因此实现原子间冷焊接所需要的活化能  $E_0$  是实现合金化的门槛值.在球磨能量  $E$  (每次碰撞磨球传递给粉末的能量) 大于冷焊接所需要的临界能量  $E_0$  时,由于冷焊接作用会形成一种层间结构<sup>[3]</sup>,层间原子的相互扩散可能会形成化合物、固溶体、非晶体;当球磨能量低于这个临界能量时不同原子间就不可能相互扩散,而不可能形成固溶体合金或者化合物.比如  $\text{V-Si}^{[19]}$  在低能量(170 J/hit)下就只能得到非晶态的  $\text{V-Si}$  粉末,而在高能(540 J/hit)下就可以形成纳米晶的  $\text{V}_3\text{Si}$  和  $\text{V}_5\text{Si}_3$ . MA 门槛值可以通过调节临界 MA 参数(MA 转速、磨球尺寸、球料比等)来实现.

#### 4.4. MA 中的固相反应

当外界机械能大于原子扩散迁移率所需的能量时,位于层间结构或弥散分布结构的界面处的原子在外界球磨介质的撞击作用下被强制性发生相互扩散,导致被积压原子的电子态瞬间激发,促使电子态的杂化或混合,引发固相反应<sup>[20]</sup>.

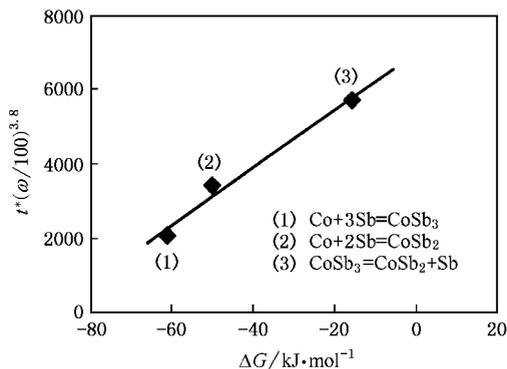


图 7 MA 过程中能量积累  $E$  与固相反应的自由能变化  $\Delta G$  的关系

对于放热体系如果放热足够大的话,这部分热量又足够使周围未反应的粉末也发生反应,从而可能引发自蔓延反应<sup>[25]</sup>.而对于吸热体系,在每次的碰撞过程中粉末体系都吸收一部分的机械能,随着 MA 时间的延长,粉末体系能量的积累,合金化反应也可以发生.虽然体系状态改变时放热有助于降低原子扩散所需的活化能,但是由于碰撞时间很短( $10^{-5}$  s)<sup>[13]</sup>,碰撞过程中的温度升高有限<sup>[26]</sup>,热对非稳态原子扩散的贡献比稳态连续扩散时小.因此,MA 过程中热对状态改变的影响小,机械能是促使状态改变的主要动力.

根据文献报道,  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Zn}$ ,  $\text{Ti-Zn}$ ,  $\text{CuO-Fe}^{[1]}$  以及  $\text{Co-Sb}$  等体系在 MA 过程中存在多个固相反应, 这些固相反应发生的先后顺序是否满足一定的规律呢? 本文对  $\text{CuO-Fe}$  和  $\text{Co-Sb}$  两个体系在 MA 过程中的固相反应的反应活化能进行了计算, 实验结果表明, 吉布斯自由能降低越多的固相反应优先发生, 而吉布斯自由能降低越少的固相反应后发生. 这从另一个角度反映出了 MA 过程中的能量积累, 这种能量的积累满足  $E \propto t\omega^{3.8}$ . 图 7 给出了  $\text{Co-Sb}$  体系中的各固相反应的吉布斯自由能与对应的该反应发生时的体系能量  $t\omega^{3.8}$  的关系, 从图中可以看出粉末体系能量逐渐增加, 可以诱发一些原本热力学驱动力小的固相反应的发生. 从图 7 还可以说明一个问题: 固相反应活化能反比于平衡条件该反应的热力学驱动力(活化能降低), 即固相反应活化能降低越多, 该反应发生所需活化能越低, 反应越容易进行.

MA 过程中能量的积累是通过粉末形变升温、位错增值和缺陷产生等因素降低固相反应活化能来实现的. 因此外界机械能必须大于形变、位错增值和缺陷产生所需要的临界值时, 机械能才可能被积累. 由能量积累导致活化能的降低, 是有一定限度的, 固相反应发生还必须克服原子迁移所需最小能量, 固相反应才能发生.

层间结构粉体在受到球磨介质冲击作用时, 有两种变化趋势: 1) 层间原子的相互扩散, 有利于形成合金或化合物; 2) 层内原子的滑移, 层间距变小. 根据 Yavari 等人<sup>[23]</sup>的研究, 当这种层间距小到一个临界尺寸时, 由于浓度梯度的影响不利于晶核的形成. 当外界机械能不能提供固相反应所需的活化能时, 具有层间结构的合金粉体将向着非晶态方向发展.

#### 4.5. 碰撞瞬间状态改变的热力学判据

任何粉末体系状态的改变都需要外界的能量, 而在 MA 过程中, 能量主要来自于球磨介质碰撞时的机械能. 在碰撞瞬间球磨介质向对象粉末体系输

入大量的机械能, 此时粉末状态将处于一个极不稳定的状态, 对象体系的状态发生改变将消耗外界机械能. 粉末体系状态的改变包括: 1) 原子间的滑移, 变形、空位的产生; 2) 原子间的扩散迁移, 固相反应形成化合物、固溶体、非晶体. 任何一种状态的改变都需要翻越一个势垒, 消耗外界机械能使对象体系的能量状态趋于稳定. 不同状态的改变对应于不同的势垒, 总趋势是机械能尽可能将对象体系推越更高的势垒, 从而最大程度的消耗机械能. 因此在 MA 过程中, 可以用某一状态改变可消耗外界机械能的多少作为同一时刻状态改变方向的热力学判据.

在  $\text{Co-Sb}$  二元体系的 MA 过程中每次碰撞机械能可近似认为一定, 固相反应(1)  $\text{Co} + 3\text{Sb} = \text{CoSb}_3$  热力学驱动力最大, 因此 MA 过程中先发生. 但是随着 MA 进行, 粉末体系中可参与固相反应(1)的  $\text{Co}$  和  $\text{Sb}$  减少, 使得发生固相反应(1)可吸收的机械能量减少, 而不断积累的多余的机械能, 有可能激发需要较高活化能才能发生的固相反应(2)  $\text{Co} + 2\text{Sb} = \text{CoSb}_2$ . 同样的道理, 随着 MA 的进行当参与固相反应(2)的量少到一定的程度以后, 多余的机械能就会激发需要更高活化能的固相反应(3)  $\text{CoSb}_3 = \text{CoSb}_2 + \text{Sb}$  发生.

## 5. 结 论

本文研究了  $\text{Co-Sb}$  二元体系的 MA 过程中固相反应机理. MA 过程中的扩散是通过外界机械作用下强制实现的, 冷焊合是控制合金化反应的关键. 实验发现在达到同一特定状态所需的 MA 转速和 MA 时间具有等效关系  $\omega^{3.8}t = C$  (常数), 这种等效关系反映出 MA 过程中能量的积累, 它是通过缺陷产生活化能降低来实现的. 固相反应活化能反比于平衡条件下该反应的热力学驱动力(活化能降低), 因此 MA 过程中热力学驱动力大的反应容易发生. 根据等效关系  $\omega^{3.8}t = C$  (常数) 可以计算在球磨过程中的碰撞频率  $f \propto \omega^{1.8}$ , 在碰撞瞬间, 机械有尽可能将体系推向更高势垒的趋势.

[1] Suryanarayana C 2001 *Prog. Mater. Sci.* **46** 1

[2] Lü L, Lai M O, Zhang S 1995 *J. Mater. Process. Tech.* **52** 539

[3] Lü L, Lai M O, Zhang S 1997 *J. Mater. Process. Tech.* **67** 100

[4] Ma E, Atzmon M 1995 *Mater. Chem. Phys.* **39** 249

[5] Zhang Z W, Zhou J E, Xi S Q et al 2004 *J. Alloy. Compd.* **370** 186

[6] Tang X F, Chen L D, Goto T et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1120 (in Chinese) [唐新峰、陈立东、後藤孝等 2000 物理学报 **49**

- 1120 ]
- [ 7 ] Li J F , Matsuki Toshiro , Watanabe Ryuzo 2002 *J. Am. Ceram. Soc.* **85**( 4 ) 1004
- [ 8 ] Yang J Y , Zhang T J , Cui K *et al* 1996 *J. Alloy. Compd.* **242** 153
- [ 9 ] Chattopadhyay K , Varghese V 2003 *Mat. Sci. Eng. A* **375-377** 72
- [ 10 ] Li B Q , Nie C 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 155 ( in Chinese ) [ 李百秦、聂 磊 2000 物理学报 **49** 155 ]
- [ 11 ] Tao W H , Gong Y S , Yue Y L 2003 *J. Ji Nan Univ. ( Sci. & Technol. )* **17**( 2 ) 104 ( in Chinese ) [ 陶文宏、公衍生、岳云龙 2003 济南大学学报 **17**( 2 ) 104 ]
- [ 12 ] Alkebri J , Bégin-Colin S , Mocellin A *et al* 2002 *J. Solid State Chem.* **164** 88
- [ 13 ] Magini M , Iasonna A 1995 *Mater. Trans. JIM* **36**( 2 ) 123
- [ 14 ] Curetney T H 1995 *Mater. Trans. JIM* **36**( 2 ) 110
- [ 15 ] Portnoy V K , Blinov A M , Tomilin I A *et al* 2002 *J. Alloy. Compd.* **336** 196
- [ 16 ] Yu B L , Tang X F , Qi Q *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3130 ( in Chinese ) [ 余柏林、唐新峰、祁 琼等 2004 物理学报 **53** 3130 ]
- [ 17 ] Liu W S , Zhang B P , Li J F , Liu J 2005 *Rare Metal Mat. Eng.* **34** 998 ( in Chinese ) [ 刘玮书、张波萍、李敬锋、刘 静 2005 稀有金属材料与工程 **34** 998 ]
- [ 18 ] Tang X F , Chen L D , Goto T *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2823 ( in Chinese ) [ 唐新峰、陈立东、後藤孝等 2002 物理学报 **51** 2823 ]
- [ 19 ] Liu L , Lu L , Lai M O *et al* 1998 *Mater. Res. Bull.* **33** 539
- [ 20 ] Itoh Y , Yamashita T , Kitagawa K 2004 *Powder Metallurgy J. Jan. Soc.* **51**( 6 ) 414
- [ 21 ] Yang L , Wu J S , Zhang L T 2004 *Chinese Phys.* **13** 0516
- [ 22 ] Zhang H , Zhang B W , Wu L J *et al* 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 1638 ( in Chinese ) [ 张 恒、张邦维、吴力军等 1994 物理学报 **43** 1638 ]
- [ 23 ] Yavari A R , Desré P J 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2571
- [ 24 ] Wang E D , Liu J L , Liu Z Y 2002 *Powder Metallurgy Technology* **20**( 2 ) 109 ( in Chinese ) [ 王尔德、刘京雷、刘祖岩 2002 粉末冶金技术 **20**( 2 ) 109 ]
- [ 25 ] Li J F , Matsuki T , Watanabe R 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 1318
- [ 26 ] Yang J Y , Wu J S , Zeng Z P 1998 *Acta Metall. Sin.* **34** 1061 ( in Chinese ) [ 杨君友、吴建生、曾振鹏 1998 金属学报 **34** 1061 ]

## Thermodynamic explanation of solid-state reactions in synthesis process of $\text{CoSb}_3$ via mechanical alloying<sup>\*</sup>

Liu Wei-Shu<sup>1)</sup> Zhang Bo-Ping<sup>1)</sup> Li Jing-Feng<sup>2)†</sup> Liu Jing<sup>2)</sup>

1) ( School of Materials Science and Engineering , Beijing University of Science and Technology , Beijing 100083 , China )

2) ( State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing , Department of Materials Science and Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China )

( Received 2 February 2005 ; revised manuscript received 31 May 2005 )

### Abstract

$\text{CoSb}_3$  powders were synthesized by mechanical alloying ( MA ) with Co and Sb powders as starting materials. The influence of milling speed and duration on the solid reaction were systematically studied. The XRD results indicated that the  $\text{CoSb}_3$  phase increased with prolonged MA-time , but extensive MA resulted in the appearance of  $\text{CoSb}_2$  and the decomposition of  $\text{CoSb}_3$  to  $\text{CoSb}_2$  and amorphous Sb at a constant MA-speed. Increasing the MA-speed can shorten the incubation time of the reaction , but doesn't influence the MA solid reactions themselves. For MA processes that give a specific state of alloying , the MA-speed and the MA-time should satisfy the relationship :  $\omega^{3.8} t = \alpha$  ( constant ) , which expresses the relationship of equivalency between MA-speed and MA-time , indicating that the supplied energy is being accumulated during MA. The MA mechanism concerning the formation of  $\text{CoSb}_3$  has been discussed on the basis of MA from a viewpoint of non-equilibrium thermodynamics.

**Keywords** : mechanical alloying , thermoelectric material ,  $\text{CoSb}_3$  , non-equilibrium thermodynamics

**PACC** : 8120 , 7215 , 6166 , 0570

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50310353 , 50325207 ) and by Toyota Motor Cooperation , Japan ( Grant No. 0307J36 ).

† E-mail : jingfeng@mail. tsinghua. edu. cn