

退火诱导机械合金化 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 合金 的结构演变与晶粒生长动力学*

任 榕 吴玉程[†] 汤文明 汪峰涛 郑治祥

(合肥工业大学材料科学与工程学院,合肥 230009)

(2007 年 7 月 25 日收到,2008 年 2 月 28 日收到修改稿)

利用 XRD 和 TEM 方法研究 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 合金在机械合金化及等温热处理过程中的结构演变及晶粒生长动力学,讨论了机械合金化合成机理和热处理过程中的晶粒生长机理.结果表明,球磨过程中 Al, Ti, B 原子向 Fe 晶格中扩散,形成 $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Ti}, \text{B})$ 固溶体.机械合金化合成 $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Ti}, \text{B})$ 遵循连续扩散混合机理.球磨 50 h 后,金属 Fe, Al, Ti, B 已完全合金化,球磨终产物为纳米晶 $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Ti}, \text{B})$.球磨 50h 的粉体在热处理过程中除了发生晶体缺陷和应力释放等过程以外, $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Ti}, \text{B})$ 分解形成纳米晶 $\text{B}_2\text{-FeAl}$ 及 TiB_2 组成相.根据晶粒生长动力学理论计算纳米晶 FeAl 的晶粒生长激活能为 525.6 kJ/mol.

关键词: XRD, TEM, $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 合金, 机械合金化

PACC: 6110, 6155, 8120

1. 引 言

采用机械合金化(mechanical alloying, MA)制备金属间化合物基复合材料不仅可以得到精细的纳米晶结构,还可以引入均匀的弥散相,具有独特的优势^[1-3].机械合金化合成金属间化合物基纳米复合材料有多种方法,其中之一是将金属间化合物和第二相均以组成元素粉末的形式加入,在机械合金化过程中,组成元素粉末细化、合成为纳米第二相弥散分布于纳米金属间化合物基体的复合粉体,第二相通过粉末组元间的反应来合成.

一般机械合金化材料为粉末态,要使其作为结构材料应用,必须将机械合金化粉末有效地固结成块体材料^[2].由于纳米晶粉体具有巨大的比表面积,活性很高,在其烧结(热处理)过程中,晶粒有显著的长大趋势,甚至会导致烧结后块体材料的纳米特性丧失^[4].考虑到由粉体制备纳米晶块体材料所进行的高温固化,其固化的压力和温度取决于纳米晶材料的热稳定性.因而研究机械合金化合成纳米晶粉体在热处理过程中的热稳定性和晶粒长大行为,以

利于了解该类纳米晶粉体在热处理过程中的晶粒生长特征,对将来制订合理的纳米晶粉体烧结固化工艺有着重大的指导意义.

关于纳米晶材料长大问题的研究目前主要是以单相合金为对象^[5],对于机械合金化过程中引入的第二相对材料热稳定性的抑制作用及机理有待深入探讨^[6-8].本文采用 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 四元粉体机械合金化结合后续热处理的方法来合成原位 TiB_2/FeAl 基纳米复合材料,研究在机械合金化过程中粉体结构的演变,探讨该四元粉体的机械合金化机理,针对机械合金化合成的 Fe-Al-Ti-B 四元粉体,研究纳米晶 FeAl 金属间化合物粉体的热稳定性,确定在退火过程中粉体结构的变化及其在等温退火过程中晶粒长大的动力学与微观机理.

2. 实 验

原料采用纯 Fe 粉、Al 粉、Ti 粉和非晶态 B 粉(具体参数如表 1 所示)按 42.5:42.5:5:10 原子比配料,使用 GN-2 型高能球磨机球磨.将 $\phi 12$ mm 不锈钢球,按球料比 10:1 装入球磨罐中,并通入

* 安徽省自然科学基金(批准号:050440704)和合肥工业大学科技创新基金(批准号:103-037016)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: ycwu@hfut.edu.cn

99.99vol% 高纯氩气保护,以防止在 MA 过程中原料粉末氧化. MA 选取 700 r/min 球磨转速进行.在球磨过程中加入 1wt% 的正庚烷作为过程控制剂,以防止粉末与磨球或球磨罐的内壁发生焊合.在 MA 过程中,取不同球磨时间的粉末进行 XRD 测试,以观察 MA 过程中粉体结构的演变.对 MA50h 的 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 合金样品进行退火处理:先取部分样品置于管式炉中,通入高纯氩气,然后缓慢升温至所需的退火温度(1073,1173,1273 和 1373 K)分别进行 3.6, 7.2 和 14.4 ks 的等温热处理.

表 1 各种原料粉体相关数据

原料粉末	纯度/wt%	粒度/ μm	主要杂质元素
Fe	99	10	Mn, Si, C
Al	98	10	Cu, Fe, Si
Ti	99	45	Fe, O, N, H
B	98	45	Al, Mn, Fe

XRD 测试采用日本理学 D/max- γ B(射线源为 $\text{CuK}\alpha$)分析 MA 粉末的结晶相.为分析机械合金化及热处理过程中粉体结构的变化,将球磨粉体经过研磨、超声波分散后用 H-800 型透射电镜(TEM)观察粉体的形貌,并用选区电子衍射(SAED)分析粉体的结构.扣除仪器宽化后,根据衍射峰的宽化度 B ,计算球磨粉末的晶粒尺寸 D 和微观应变 ϵ ,应用 Williamson-Hall 法有^[9]

$$B \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta, \quad (1)$$

式中 λ 为入射 X 射线的波长, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$; B 为衍射峰的半高宽(弧度); θ 为衍射角.应用 Scherrer 公式确定热处理粉体的晶粒尺寸

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}, \quad (2)$$

扣除仪器宽化,可算出晶粒尺寸随保温温度及保温时间的变化.取平均晶粒尺寸 $D = (D_1 \cdot D_2 \cdot D_3)^{1/3}$.

3. 结 果

不同球磨时间的 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 样品的 XRD 谱如图 1 所示.为了便于对比,元素混合粉的衍射峰强度压缩为原来的 1/2.由于 Al(311)不与其他峰重合,故可以作为判断 Al 结构演变的标志.球磨 1 h,各元素衍射峰强度明显降低,同时 Fe 的衍射峰向低衍射角方向移动(左移),晶格常数增大(由球磨前的 0.2858 nm 增至 0.2872 nm)(图 2),表明借助于向 Fe

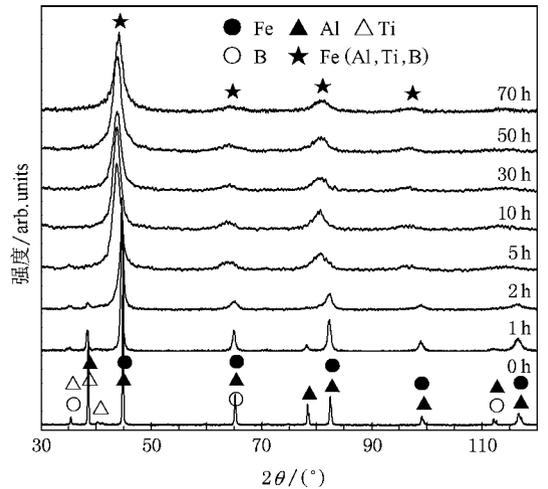
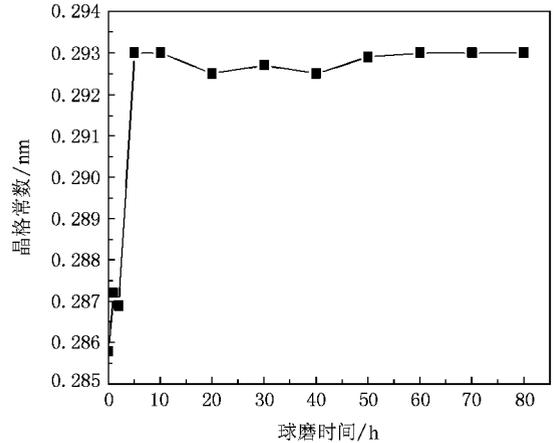
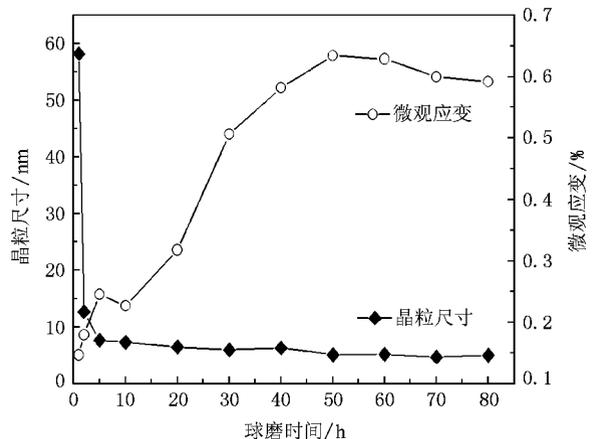
图 1 机械合金化过程中 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 四元粉体结构的演变

图 2 不同球磨时间下 Fe 基固溶体晶格常数的变化

图 3 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 粉体的平均晶粒尺寸和微观应变与球磨时间的关系

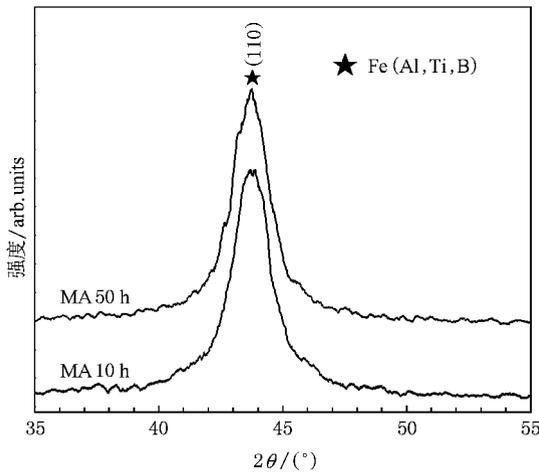


图4 球磨 10 h 和 50 h 的 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 混合粉末的 XRD 图谱局部放大图

晶格的扩散^[10],部分 Al,Ti,B 原子已固溶于 Fe 中形成 Fe 基固溶体,导致了晶格膨胀,机械合金化过程已经发生.同时晶粒尺寸已降低至 58.2 nm,达到纳米尺度(图 3).在异类原子组成的固溶体合金相中,其结构保持溶剂组元的点阵类型,因此 Fe 基固溶体的结构与作为溶剂组元 Fe 的 bcc 结构相同.球磨 2 h,Al(311)衍射峰消失,表明 Al 消失.继续球磨(5—10 h),B 和 Ti 逐渐溶入 Fe 的晶格, $\text{Fe}(\text{Al},\text{Ti},\text{B})$ 固溶体形成,此时晶格常数急剧增大.球磨过程中 Ti,B 原子使得 Fe 晶格膨胀的原因见文献[11],但 Al 造成 Fe 点阵膨胀的原因还不清楚.球磨至 10 h,图中可见 Al,Ti,B 衍射峰已经完全消失,只是在 α -Fe 衍射峰位置附近留下了衍射峰,并且衍射峰宽化,强度较低. Park 等^[12]认为 XRD 图中 Al,Ti,B 峰

的消失说明均匀的 Fe 基固溶体已经形成.然而,本文中尽管球磨 10 h 的 XRD 图中只存在 Fe 基固溶体峰,但在同一衍射角度处形成两个(或三个)位置有微小偏离的衍射峰(如图 4 所示).这是因为在机械合金化过程中所形成的 Fe 基固溶体的成分不是完全均匀的,可能形成两种或两种以上不同成分的固溶体.由此可见, $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 粉体的机械合金化过程并未完成,故需延长球磨时间.球磨 10—50 h 时,晶格常数产生了微小的波动,这是由于粉末之间的固溶、脱溶还未达到平衡造成的.在这个阶段 $\text{Fe}(\text{Al},\text{Ti},\text{B})$ 固溶体的成分逐渐均匀,合金化过程继续进行.球磨 50 h,Fe 基固溶体的晶格常数趋于稳定值 0.2929 nm.粉体最终因为机械合金化的焊合和断裂这一对矛盾趋于平衡,而具有稳定的晶粒尺寸,并且随着球磨过程的进行,粉末中微观应变不断增大.这是由于原始粉末的韧性较好,球磨过程中材料剧烈的塑性变形产生的微观应力不易释放,导致产生微观应变聚集.同时,Al,Ti,B 原子的大量过饱和固溶于 Fe 晶体内也会引起晶格畸变,导致微观应变增大.继续延长球磨时间(>50 h), $\text{Fe}(\text{Al},\text{Ti},\text{B})$ 固溶体的衍射峰变化不大,没有生成其他的新相,说明该固溶体在机械合金化过程中是稳定的.从 XRD 图中观察到在整个机械合金化过程中不存在漫散射峰,即在 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 球磨过程中,没有非晶相的产生,而是形成单一的 $\text{Fe}(\text{Al},\text{Ti},\text{B})$ 固溶体.总之,球磨 50 h 后的四元粉体主要由 bcc 结构的 $\text{Fe}(\text{Al},\text{Ti},\text{B})$ 纳米晶所构成.

图 5 是球磨 50 h 的 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 粉体形貌及其电子衍射图谱.从图 5(a)和(b)可以看出,每一个

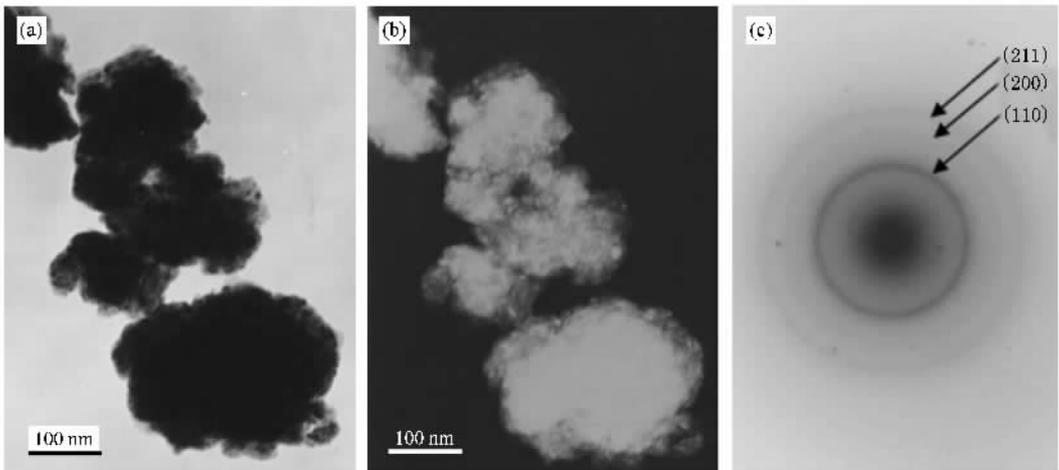


图5 球磨 50 h 的 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 粉体的透射电镜明场像(a)暗场像(b)及其电子衍射花样(c)

颗粒都是多个小晶粒的团聚体,大颗粒的旁边附着若干纳米级的小颗粒,团聚粉体的尺寸约为 200 nm. 该粉体的电子衍射花样为不清晰的多晶电子衍射环(图 5(c))表现出纳米材料特有的衍射特征. 测量各环直径,计算其半径平方(R^2)比值,用 R^2 比值规律对比法,标定出衍射花样属于 bcc 结构的 Fe 基固溶体. 并且该产物为纳米晶,合金化过程中没有生成非晶相,这与 XRD 结果(图 1)相符合. 衍射花样不清晰是因为球磨过程中大量 Al, Ti, B 原子固溶到 Fe 晶格中,产生点阵畸变,使得晶粒的生长条件不充分,结晶度小.

分别将经 1073, 1173, 1273 和 1373 K 温度热处理 3.6, 7.2 和 14.4 ks 的样品进行 XRD 测试,不同热处理温度的 XRD 图谱如图 6 所示. 可见,球磨 50 h 的 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 粉体在等温热处理后 Fe(Al, Ti, B) 的衍射峰明显变窄,强度增加,而且随着热处理温度的升高、保温时间的延长这种趋势越明显. 这既

与在热处理过程中发生了晶粒生长、内应力释放、晶格畸变程度降低、有序度提高等转变有关^[13],也与 Fe(Al, Ti, B) 的分解反应过程有关. 在图 6 的 XRD 图谱中观察到明显的 $\text{B}_2\text{-FeAl}((100)(111))$ 超点阵衍射峰^[14],同时,在图 6(b)~(d)中也出现了 TiB_2 的衍射峰. 说明经过 1073—1373 K 热处理,球磨 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 粉体逐渐发生了由 Fe(Al, Ti, B) 向 $\text{B}_2\text{-FeAl}$ 金属间化合物及 TiB_2 转变的分解反应. XRD 分析表明,纳米 TiB_2 相的形成最早发生在 1173 K,随着热处理温度的升高, TiB_2 逐渐增多. 1073 K 热处理的球磨 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 粉体主要由 FeAl 构成,而 1173—1373 K 热处理的球磨粉体则主要由 FeAl 和 TiB_2 构成. 同时,随着热处理温度的升高,粉末中出现了 Al_2O_3 相,如图 6(c)~(d)所示. Al_2O_3 的形成主要是由热处理过程中混合物中的 Al 发生高温氧化造成的. 尽管随热处理保温时间的延长或保温温度的升高各合金的晶粒尺寸增加, FeAl 基体相及原位

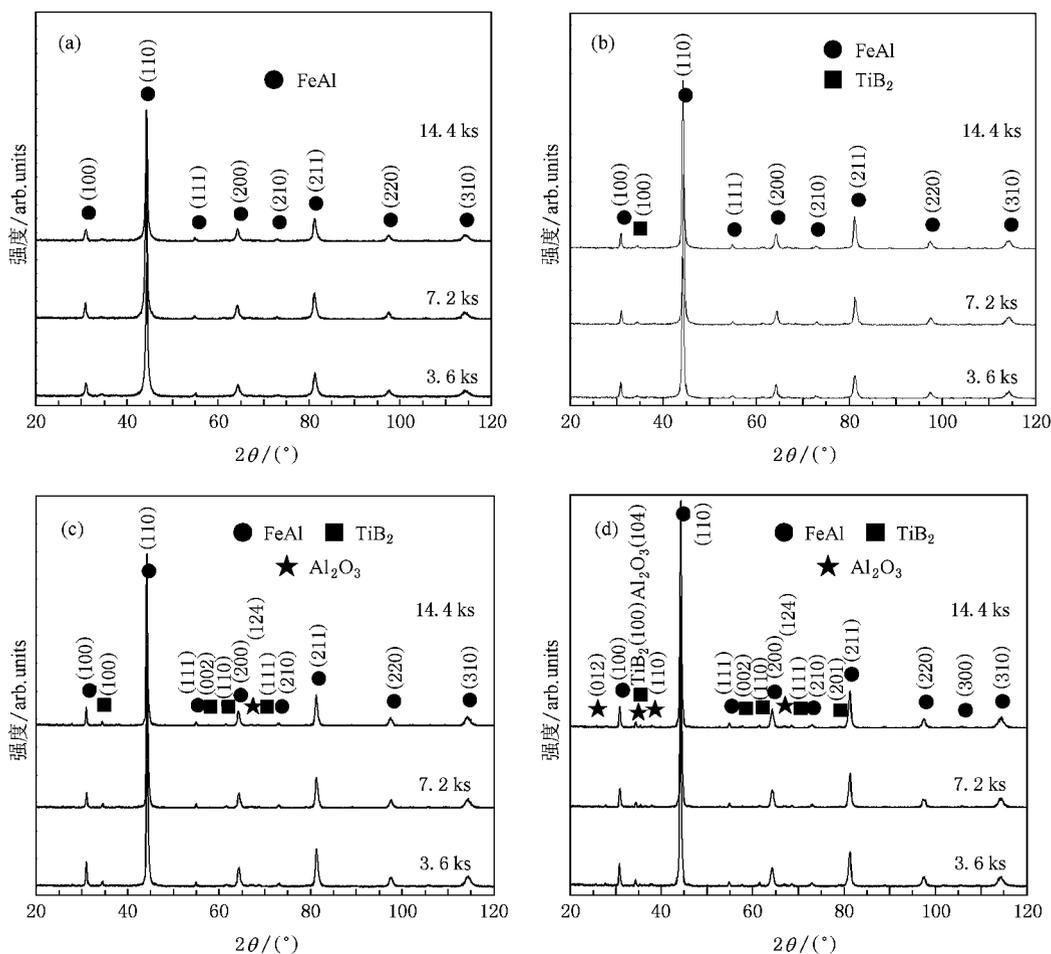


图 6 球磨 50 h 的 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 粉体经不同温度和时间热处理的 X 射线衍射图谱 (a) 1073 K (b) 1173 K (c) 1273 K 和 (d) 1373 K

析出的 TiB_2 增强相的晶粒尺寸仍均为纳米尺度,不同温度和时间热处理后 FeAl 、 TiB_2 及 Al_2O_3 的晶粒

尺寸如表 2 所示.

图 7(a) 和图 7(b) 比较表明: 热处理后粉体颗粒

表 2 球磨 50 h 的 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 粉体经 1073—1373 K 3.6—14.4 ks 热处理后的组成相及其晶粒尺寸

温度/K	3.6 ks		7.2 ks		14.4 ks	
	组成相	晶粒尺寸/nm	组成相	晶粒尺寸/nm	组成相	晶粒尺寸/nm
1073	FeAl	19.2	FeAl	22.3	FeAl	25.4
1173	FeAl	27.6	FeAl	32.2	FeAl	39.3
	TiB_2	—	TiB_2	14.6	TiB_2	24.5
1273	FeAl	37.3	FeAl	37.5	FeAl	41.6
	TiB_2	28.1	TiB_2	30.9	TiB_2	39.7
	Al_2O_3	—	Al_2O_3	—	Al_2O_3	16.8
1373	FeAl	35.2	FeAl	39.3	FeAl	39.9
	TiB_2	23.6	TiB_2	31.7	TiB_2	42.8
	Al_2O_3	—	Al_2O_3	13.7	Al_2O_3	17.4

的尺寸较热处理前有所增加,其衍射花样上出现了 FeAl 和 TiB_2 多晶衍射环(图 7(b)) 并且衍射环的强度明显增大. 说明经 50 h 球磨的 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 混

合粉在热处理过程中发生了由 $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Ti}, \text{B})$ 向 B_2 - FeAl 金属间化合物及 TiB_2 转变的分解反应, 这与图 6 所示的 XRD 结果是一致的.

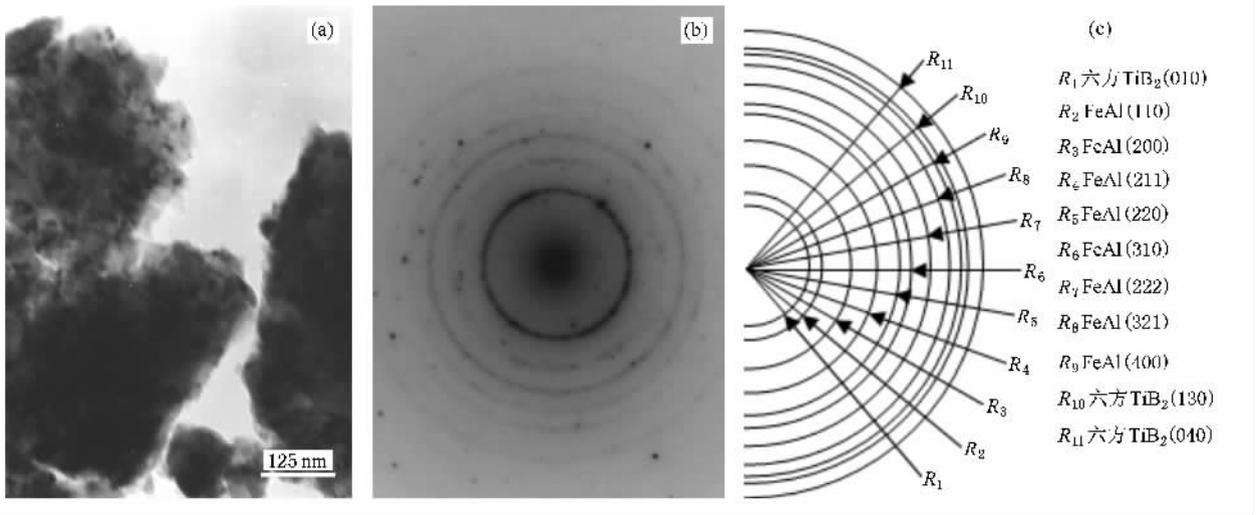


图 7 球磨 50 h 的 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 粉体在经过 1173 K 热处理 4 h 后的透射电镜像 (a), 电子衍射花样 (b) 及电子衍射花样示意图 (c)

关于晶粒生长的实验研究通常是在获得晶粒生长动力学参数 n 和 Q 值后, 与粗晶晶粒长大及组成元素原子扩散相关动力学数据进行综合比较, 从而确定其晶粒长大的微观机理. 根据 Burke 和 Turnbull 引入的晶粒尺寸与保温时间之间抛物线关系的一般等式, 等温退火生长动力学可以用下式描述^[15,16]:

$$D^n - D_0^n = K_0 \exp(-Q/RT)t, \quad (3)$$

其中 D 为给定时间时的晶粒尺寸, D_0 是初始晶粒

尺寸, t 为热处理时间, n 是晶粒生长指数, K_0 为指前因子, Q 为等温退火时晶粒生长激活能, T 为退火绝对温度, R 为一般气体常数.

如图 8 所示为不同温度下随保温时间的延长各成分粉体中 FeAl 晶粒尺寸的变化情况. 对数据进行非线性拟合, 以确定保温 3.6, 7.2 和 14.4 ks 时的晶粒生长速率 $dD(t)/dt$. 合金中 FeAl 晶粒的生长行为遵循一个相似的模式, 即随球磨时间的延长晶粒

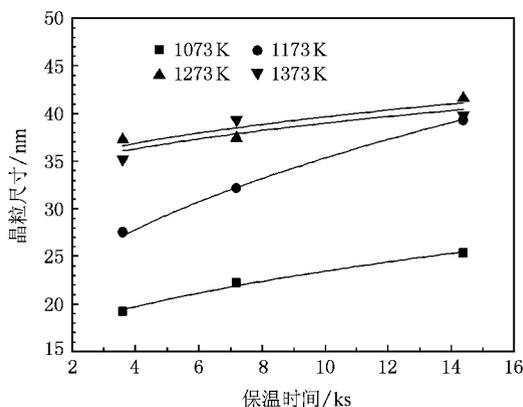


图8 不同热处理温度下 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 粉体中 FeAl 晶粒尺寸与保温时间的关系

尺寸呈抛物线增长:保温初期 ($t < 7.2$ ks) 尺寸增长较快,随着保温时间的延长 ($t > 7.2$ ks) 尺寸增长的速率逐渐下降.同时,随着热处理温度的升高,FeAl 晶粒尺寸逐渐增加,但增加速率逐渐趋缓.晶粒生长速率趋缓的原因是随晶粒尺寸的增加单位体积的界面能减小,导致晶粒生长驱动力减小^[16].

研究表明, n 值的变化取决于晶粒生长机理.对于纯组元材料的正常晶粒长大而言,当 $n = 2$ 时晶粒生长主要受晶界的曲率控制,当 $n = 3$ 时受体扩散控制,当 $n = 4$ 时主要受原子随机越过晶界控制^[8].实际材料的晶粒生长指数 n 一般大于 2,在 2—5 之间变化^[17,18].不同热处理温度下 FeAl 的 n 值列于表 3.可以看出,不同保温温度下晶粒长大指数 n 是不相同的,随热处理温度升高 n 值变化的大致趋势是先降低后升高.从 XRD 分析可知, n 值增大的温度区间正好是 TiB_2 相逐渐增多且 Al_2O_3 相出现的温度区间, TiB_2 和 Al_2O_3 相的形成可能对 FeAl 晶粒的热稳定性产生重要的影响,即可能使 FeAl 晶粒的稳定性增加.与已有值相比,本研究得到的 n 值较高,说明在纳米多组元材料中晶粒生长动力学是非常复杂的.

表 3 不同热处理温度下 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 粉体中 FeAl 的生长指数

温度/K	1073	1173	1273	1373
n	3.5	2.6	5.9	5.7

由(3)式可知,FeAl 相的 $\lg[(D^n - D_0^n)/t]$ 与 $(1/T)$ 数据的关系曲线呈线性关系,如图 9 所示.根据直线的斜率可计算出等温退火时合金中 FeAl 的晶粒生长激活能 Q 为 525.6 kJ/mol.与纯 Fe 中的 Fe 原

子体扩散激活能(251—282 kJ/mol)和晶界扩散激活能(174 kJ/mol),纯 Al 中的 Al 原子体扩散激活能(142 kJ/mol)^[19,20],以及 B2-FeAl 中 Fe,Al 原子扩散激活能(Fe:265 kJ/mol,Al:258 kJ/mol)^[21]相比,本文得到的热处理过程中纳米晶 FeAl 的晶粒生长激活能要高得多.已有研究表明^[22],对于低纯和/或有一定固溶度的合金,由于第二相所产生的晶界钉扎效应,导致晶粒生长的停滞.当迁移晶界中嵌入细小的第二相颗粒时,晶粒之间的晶界面积发生改变.此时,由第二相颗粒在晶界位置处产生的总晶界面积小于此颗粒在基体相其他位置处所产生的总晶界面积.若使颗粒脱离晶界,则系统中晶界总面积将有明显增加,导致系统的自由能升高.因此,第二相颗粒对晶界迁移产生钉扎作用.可见,激活能的迅速增加不仅可能与机械合金化过程中 Al,Ti,B 原子均匀扩散到 Fe 晶格中有关,还可能与退火阶段原位析出的纳米晶 TiB_2 和 Al_2O_3 颗粒钉扎晶界、抑制晶粒生长有关.

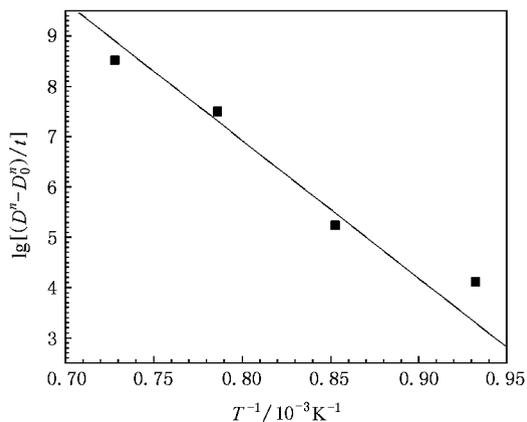


图9 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 粉体中 FeAl 晶粒尺寸与热处理温度倒数的关系

4. 讨 论

在 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 四元粉体的机械合金化前期 (< 10 h),Fe,Al,Ti,B 混合粉末在长时间机械力的作用下,反复发生冷焊—破碎—冷焊过程,粉末粒子细化到纳米级,同时产生严重的晶格畸变、高密度位错等晶体缺陷,促进了物质的扩散迁移.Al,Ti,B 溶质原子逐渐向 Fe 晶格中扩散,各元素衍射峰的消失顺序分别为 Al(MA 2 h)→B,Ti(MA 10 h),形成 Fe(Al,Ti,B)过饱和固溶体.此时 Fe 基固溶体晶格常数迅速增加并趋于稳定,但复合颗粒内部的成分还

不均匀.在机械合金化后期(10—50 h),Fe 基固溶体的晶格常数变化不大,主要发生复合颗粒内部的成分均匀化过程.球磨 50 h 后,四种元素之间经过相互扩散,混合比较均匀,最终形成组织和成分比较均匀的 Fe 基固溶体.机械合金化合成的机理分为两种类型^[23,24],即连续扩散混合机理和不连续叠加混合机理.在 $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 四元粉体的机械合金化过程中,Al,Ti,B 元素在 Fe 晶格内逐渐扩散形成完全固溶于 Fe 中的非平衡过饱和固溶体 $\text{Fe}(\text{Al,Ti,B})$,且进一步球磨过饱和固溶体稳定存在.其合金化过程依靠粉体组成元素的固态扩散来实现,遵循连续扩散混合机理.

在机械合金化形成 $\text{Fe}(\text{Al,Ti,B})$ 固溶体的过程中,粉末反复变形、焊合和断裂,晶粒细化至纳米尺度,缩短了原子间扩散距离.固溶体中存在着高密度的晶体缺陷(如位错、晶界、亚结构等),晶格畸变严重,能量高.在随后的热处理过程中,Fe,Al 原子的扩散能力大大提高,同时通过晶体缺陷的消除、晶格畸变度降低,促使结构逐渐有序化,最终形成平衡态的有序 B2-FeAl 金属间化合物.同时,Ti,B 从非平衡过饱和的 $\text{Fe}(\text{Al,Ti,B})$ 固溶体中脱溶,并以 TiB_2 的形式析出.Fe 基固溶体分解形成 FeAl 及 TiB_2 组成相,表明 FeAl 基体相及 TiB_2 增强相均为原位生成.另外,高的晶格畸变能作为晶粒生长的驱动力促进了热处理粉体中各相的晶粒生长.

机械合金化合成纳米晶材料的晶粒长大行为有其独特之处,其热稳定性及晶粒长大行为的研究比较复杂.许多因素可能阻碍机械合金化材料中晶粒生长过程的进行,如杂质在晶界偏聚、溶质拖曳、第二相拖曳、气孔拖曳所产生的钉扎效应导致晶粒长大停滞;此外,晶内应变、结构有序化也会产生一定的影响.反映在晶粒生长动力学上,机械合金化合成

的纳米晶受到多种生长机理的共同影响.尽管热处理过程中纳米晶 FeAl 的晶粒生长受原子的扩散过程所控制,但这一过程可能受到其他方面因素的影响.1) 机械合金化能够将 Al,Ti,B 原子超饱和固溶到 Fe 晶格中,导致 Fe 晶格发生畸变,阻止位错滑移与动态再结晶.机械合金化合成合金中的纳米晶粒因为其内在特征如无序晶界上邻近晶粒的无规取向或无规原子的再取向等原因而十分稳定^[25].2) 对于热处理初期的球磨粉末,考虑到其非平衡制备工艺,晶界上偏聚的溶质原子 Al,Ti 和 B 会阻碍晶粒生长.3) 热处理过程中原位析出的纳米晶 TiB_2 和 Al_2O_3 颗粒分布于基体相中,并有可能钉扎晶界,阻碍晶界迁移,抑制晶粒生长,因而对 FeAl 晶粒尺寸起到一定的稳定作用.但对于 TiB_2 及 Al_2O_3 颗粒在 FeAl 基体(晶界、晶内)中的分布及其存在形态还需要进行深入研究.

5. 结 论

$\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ 四元粉体的机械合金化主要通过 Al,Ti,B 原子向 Fe 晶格中扩散来实现,球磨终产物为由 bcc 结构的纳米晶 $\text{Fe}(\text{Al,Ti,B})$ 固溶体构成的复合粉体,该合金化过程遵循连续扩散混合机理.球磨 50 h 的 Fe-Al-Ti-B 粉体在热处理过程中除了发生晶体缺陷和内应力释放等转变以外,Fe 基固溶体发生分解形成 B2-FeAl 及 TiB_2 组成相.热处理温度由 1073 K 升高到 1373 K,原位 TiB_2/FeAl 基纳米复合材料中纳米晶 FeAl 的晶粒生长指数先降低后升高,FeAl 的晶粒生长激活能为 525.6 kJ/mol.热处理过程中尤其是高温下晶粒生长受到了明显的抑制,原位 TiB_2/FeAl 基纳米复合材料粉体的热稳定性得到较大提高.

- [1] Krasnowski M,Witek A,Kulik T 2002 *Intermetallics* **10** 371
- [2] Krasnowski M,Kulik T 2003 *Scripta. Materialia*. **48** 1489
- [3] Liu W S,Zhang B P,Li J F,Liu J 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 465 (in Chinese)[刘玮书、张波萍、李敬锋、刘 静 2006 物理学报 **55** 465]
- [4] Groza J R 1999 *Nanostruct. Mater.* **12** 987
- [5] Wu Z F,Zeng M Q 2005 *Metallic Functional Materials* **12** 31 (in Chinese)[吴志方、曾美琴 2005 金属功能材料 **12** 31]
- [6] Senkov O N,Cavusoglu M,Froes F H 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **300** 85
- [7] Cheng J S,Chen H B,Yang B,Fan J Z,Tian X F,Zhang J S 2006 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **16** 1196 (in Chinese)[程军胜、陈汉宾、杨 滨、樊建中、田晓风、张济山 2006 中国有色金属学报 **16** 1196]
- [8] Lu L,Tao N R,Wang L B,Ding B Z,Lu K 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 6408
- [9] Lonnberg B 1994 *J. Mater. Sci.* **29** 3224
- [10] Bonetti E,Scipione G,Valdre G,Enzo S,Frattini R,Macri P P 1995 *Mater. Sci.* **30** 2220
- [11] Tang W M,Zheng Z X,Tang H J,Wu Y C,Ren R,Tang Z M 2006

- Transactions of Materials and Heat Treatment* **27** 45 (in Chinese)
 [汤文明、郑治祥、唐红军、吴玉程、任 榕、汤志鸣 2006 材料热处理学报 **27** 45]
- [12] Park B G ,Ko S H ,Park Y H 2000 *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **47** 1080
- [13] Murty B S ,Ranganathan S 1998 *Int . Mater . Rev.* **43** 101
- [14] Fan R H ,Sun K N ,Yin Y S ,Bao Z C 2000 *Chinese Journal of Mechanical Engineering* **36** 55 (in Chinese) [范润华、孙康宁、尹衍升、包志臣 2000 机械工程学报 **36** 55]
- [15] Kamara M ,Uenishi K ,Kobayashi K F 2000 *J . Mater . Sci.* **35** 2897
- [16] Gil F J ,Planell J A 2000 *Mater . Sci . Eng . A* **283** 17
- [17] Cao P ,Li L ,Lai M O 2001 *Mater . Res . Bul.* **36** 981
- [18] Zhou L Z ,Guo J T 1999 *Scripta . Mater.* **40** 139
- [19] Malow T R ,Koch C C 1997 *Acta . Mater.* **45** 2177
- [20] Shaw L ,Luo H ,Villegas J ,Miracle D 2003 *Acta . Mater.* **51** 2647
- [21] Mehrer H ,Eggersmann M ,Gude A 1997 *Mater . Sci . Eng . A* **239/240** 889
- [22] Morris D G ,Morris M A 1991 *Acta . Metall.* **39** 1763
- [23] Suryanarayana C 2001 *Prog . Mater . Sci.* **46** 1
- [24] Takacs L 2002 *Prog . Mater . Sci.* **47** 355
- [25] Liu K W ,Mucklich F 2001 *Acta . Mater.* **49** 395

Structural evolution and grain growth kinetics of the mechanically alloyed $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ induced by annealing^{*}

Ren Rong Wu Yu-Cheng[†] Tang Wen-Ming Wang Feng-Tao Zheng Zhi-Xiang
 (School of Materials Science and Engineering ,Hefei University of Technology ,Hefei 230009 ,China)
 (Received 25 July 2007 ; revised manuscript received 28 February 2008)

Abstract

The XRD and TEM techniques were used to study the structural evolution in the mechanical alloying and annealing of $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$. The mechanical alloying mechanism during ball milling and the grain growth mechanism during annealing of the powder are also discussed. The results show that the diffusion of Al ,Ti and B atoms into Fe lattice occurs during milling ,leading to the formation of $\text{Fe}(\text{Al} ,\text{Ti} ,\text{B})$ solid solution. The process is controlled by continuous diffusion mixing mechanism. The alloying reaction is completed after 50 h and the final product is a powder composed of nanocrystalline $\text{Fe}(\text{Al} ,\text{Ti} ,\text{B})$. Besides the relaxation of crystal defaults and lattice stress ,the decomposition of $\text{Fe}(\text{Al} ,\text{Ti} ,\text{B})$ occurs to form FeAl and TiB_2 during heat treatment of the 50 h milled powder. The activation energy for the nanocrystalline FeAl growth was calculated to be 525.6 kJ/mol according to kinetics theory of nanocrystalline growth.

Keywords : XRD , TEM , $\text{Fe}_{42.5}\text{Al}_{42.5}\text{Ti}_5\text{B}_{10}$ alloy , mechanical alloying

PACC : 6110 , 6155 , 8120

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province (Grant No. 050440704) and the Technological Innovation Foundation of Hefei University of Technology (Grant No. 103-037016).

[†] Corresponding author. E-mail :ycwu@hfut.edu.cn