

机械合金化非晶化过程中内应力的作用

苗卫方 李谷松 李淑苓 王景唐

中国科学院金属研究所, 沈阳 110015

1991年6月25日收到

本文利用示差扫描量热法(DSC)和X射线衍射手段研究机械合金化 Ni, Zr 混合粉形成非晶 $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ 合金的过程, 揭示了内应力在机械合金化非晶化过程中的作用, 并对其在球磨过程中的变化规律进行探讨和解释。

PACC: 6140; 4630

一、引言

机械合金化(简称 MA)作为材料合成的一种新方法, 近年来日益引起科学技术界的兴趣, 在制备非晶、纳米晶金属及合金方面尤其展示诱人的前景^[1-3]。但迄今为止, 有关机械合金化非晶化过程的许多问题仍有待澄清, 对内应力在非晶化过程中作用的研究也较少。

本文将利用热分析和X射线衍射等技术, 对 MA 形成非晶 $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ 合金过程中晶粒内应力的作用加以探讨。

二、实验

将纯度为 99.5% 的 Ni 粉(平均粒径约 $15\mu\text{m}$)和纯度为 99.9% 的 Zr 粉(平均粒径约 $120\mu\text{m}$)按 $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ (原子百分比)混合。将 10g 混合粉, 连同 4 个直径为 0.5in 和 6 个直径为 0.25in 的硬质钢球放进硬质钢罐中, 球与样品的质量比约为 4:1。抽出罐中空气, 随后充入高纯氩气, 如此反复 9 次, 以确保罐内气氛为惰性。MA 是在 Spex 8000 高能球磨机上进行的, 球磨过程中使用电扇使罐的温度接近室温。

MA 过程中, 在选定的时间取出一小部分样品供分析。X 射线衍射是在 RIGAKU D/max- νA X 射线衍射仪上进行的, 所用射线源为 $\text{CuK}\alpha$ 。热分析在 Perkin-Elmer DSC 2 示差扫描量热计上进行, 氩气保护, 升温速率为 $20\text{K}/\text{min}$ 。

三、结果与讨论

Ni, Zr 混合粉在不同球磨时间的 X 射线衍射谱如图 1 所示。从图 1 中可看出, 随球

磨时间的延长, Ni 和 Zr 的 Bragg 衍射峰强度降低, 宽度增加。球磨 8h 时, 在 $2\theta =$

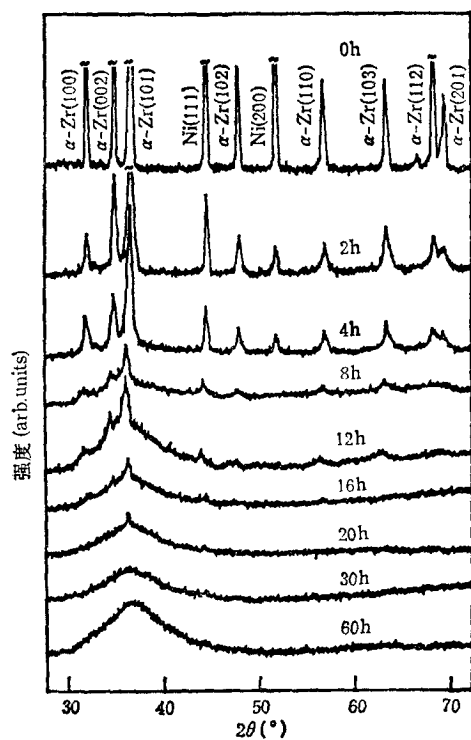


图1 不同球磨时间 Ni,Zr 混合粉的 X 射线衍射谱

36.5° 附近明显出现表征非晶态结构的漫散峰。当球磨时间达 30h 时, 晶体的 Bragg 峰已经消失, 只剩下单一的漫散峰, 表明此时已完全非晶化。继续延长球磨时间至 60h, 非晶结构保持不变。在整个 MA 过程中没有观察到中间相的存在, 说明 MA 使 Ni, Zr 混合粉直接转变为非晶 Ni-Zr 合金。用 Ruland 法^[4]对不同球磨时间的 X 射线衍射谱进行处理, 可以得到 MA 过程中非晶相所

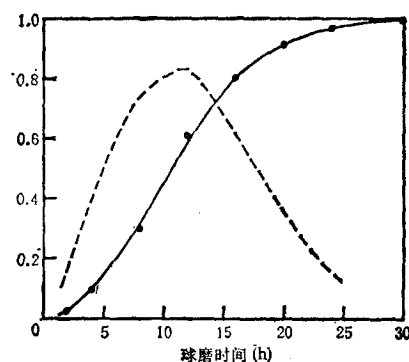


图2 非晶相体积分数与球磨时间的关系(实线) 虚线为实线的一阶微分曲线,表示非晶相的形成速率。

占体积分数 X 随球磨时间的变化关系, 如图 2 中实线所示。图 2 中虚线是实线的一阶微分曲线, 表示非晶相的形成速率。

图 3 为不同球磨时间 Ni, Zr 混合粉的升温 DSC 曲线。在球磨 2h 和 4h 样品的 DSC 曲线上, 分别可以看到两个宽的放热峰: 第一峰在 385℃ 附近, 第二峰在 475℃ 附近。大致讲来, 对球磨 8h 和 12h 样品, DSC 曲线上分别有一个大的放热峰, 峰值温度分别为 409.1 和 471.2℃; 但球磨 12h 样品的 DSC 曲线上, 390℃ 附近有一小的凸起。球磨 16h 样品的 DSC 曲线, 仍保留 390℃ 附近的小凸起, 另外, 在 465℃ 附近出现一大的较对称的放热峰; 而对球磨 20h 样品, 其 DSC 曲线上除有 465℃ 附近的大放热峰外, 又在较高温度出现一小放热峰, 但较低温度的小凸起消失。球磨更长时间样品的 DSC 曲线与球磨 20h 样品的相似。

为了弄清 DSC 曲线上各放热峰的本质, 把球磨 2, 4 和 30h 的样品分别以 20℃/min 的速度升温至图 3 中所示的 A, B 和 C, D 各点所对应的温度, 然后快速冷却至室温, 得到的样品分别称为样品 A, B 和 C, D, 它们的 X 射线衍射谱如图 4 所示。可以看出, 样品 A 具有和升温前相同的相结构, 即仍是 Ni 和 Zr 的混合物, 说明球磨 2h 样品的 DSC 曲线上第一峰并不对应于相转变过程, 而对应于晶格内应力的松弛或缺陷的回复过程。样品 B 的相结构比较复杂, 说明球磨 4h 样品的 DSC 曲线上第一峰不仅反映内应力的

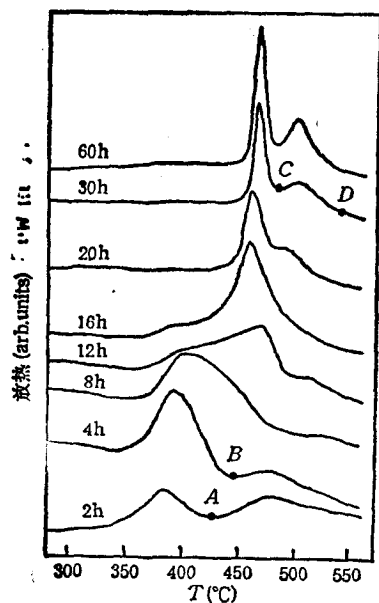


图3 不同球磨时间 Ni,Zr 混合粉的 DSC 曲线. 升温速度为 20°C/min

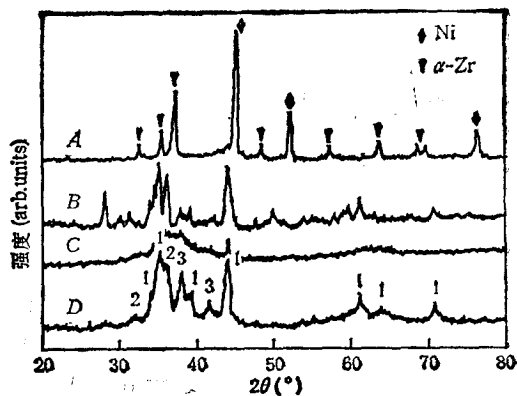


图4 样品 A,B,C,D 的 X 射线衍射谱.
1 为 NiZr_2 , 2 为 Zr_{20}O_7 , 3 为 $\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{22}\text{O}_{11}$

松弛过程,而且还有在层间距很小的 Ni-Zr 复合层内^[9]因升温而引起的相变效应. 样品 C 是晶相和非晶相的混合,而样品 D 的相组成为 $\text{NiZr}_2 + \text{Zr}_{20}\text{O}_7 + \text{Zr}_{67}\text{Ni}_{22}\text{O}_{11}$, 对应于非晶 $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ 的晶化产物. 因此,对球磨 16, 20, 30 和 60h 样品而言,在 465°C 附近和更高温度的放热峰对应于非晶 Ni-Zr 合金的晶化.

球磨过程中晶体的 Bragg 峰的宽化可分为两部分: 1) 晶粒细化引起的宽化, 2) 内应力引起的宽化; 其中内应力引起的宽化可由下式给出^[10]:

$$\Delta K = A \langle \epsilon^2 \rangle^{0.5} K,$$

其中 $K = 2 \sin \theta / \lambda$; A 是表征应力分布的常数, 对位错随机分布, $A \approx 1$; $\langle \epsilon^2 \rangle^{0.5}$ 是均方根应变; ΔK 为 Bragg 峰半高宽中应力宽化的部分. 经对仪器展宽和 K_0 校正后, 区分出应力宽化和晶粒细化宽化效应, 利用上式对不同球磨时间的 Zr 的慢扫描 X 射线衍射峰进行处理, 可以得到 Zr 晶粒在 MA 过程中的内应力随球磨时间的变化关系, 如图 5 所示. 在 MA 初期, Zr 晶粒中内应力(应变)随球磨时间的延长而增大; 球磨至 12h 时, 内应力达最大值; 其后, 内应力随球磨时间的延长而减小.

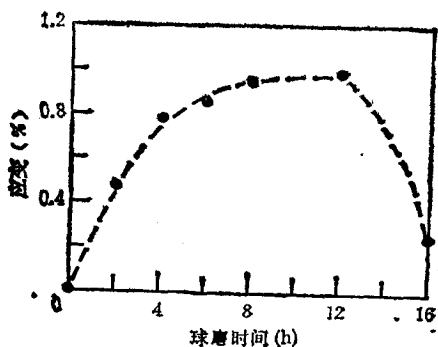


图5 Zr 晶粒中内应力(应变)随球磨时间的变化关系

比较图 5 与图 2 可知, Zr 晶粒中内应力随球磨时间的变化规律(图 2 中虚线)基本一致, 表明非晶化反应机制与 Zr 晶粒中的内应力有密切关系.

Fecht 等人^[1]认为,球磨初期内应力随球磨时间增大是球磨使样品发生剧烈塑性变形,引起位错密度增加所致,而后期内应力随球磨时间的延长而减小是由于位错密度达一定值时,位错将聚集成亚晶界而产生应力松弛。可以认为,后一现象还与球磨过程中由于球之间的相互碰撞和摩擦而产生的样品局部温度升高有关。但关于样品的局部温度升高值,不同作者所作估测差异很大^[7,8]。为此,我们将已完全非晶化的样品(MA 30h)再继续球磨 30h,得到样品的 X 射线衍射谱和 DSC 曲线分别见图 1 和图 3。就结构状态而言,球磨 60h 和球磨 30h 样品没有明显差别,并未出现 Eckert 等人^[6]发现的部分晶化现象。因此,可以推断在本实验条件下,MA 过程中样品局部温度升高值远低于非晶 $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ 合金的晶化温度(约 455℃),与 Mizutani 等人^[9]的结果一致。

一般认为,和两种纯金属的复合薄膜通过固态反应形成非晶合金一样,二元金属混合粉通过 MA 形成非晶合金也必须满足以下两个条件^[10]: 1) 两种元素具有大的负混合热, 2) 其中一种元素在另一种元素中是快的扩散元。前一条件为非晶化反应提供了驱动力,而后一条件保证了非晶相的形成速度。虽然对每一条件都发现有例外,但通过 MA 合成的二元非晶合金大都符合以上条件^[2]。另外, Koster^[11]发现,在两种金属复合薄膜发生固相反应时,非晶相通常先在有缺陷的地方形成,而两种无缺陷的单晶复合膜,即使符合上述条件也不能发生固相反应非晶化。这说明存在内部缺陷是固态反应非晶化的一个必要条件。

在 Ni-Zr 系中, Ni 是快的扩散元,而 Zr 是非扩散元^[12],因而 Zr 晶粒的内部状态对 Ni 原子的扩散有很大影响,进而对非晶化反应机制产生影响。在 MA 初期, Zr 晶粒中内应力随球磨时间的延长而增大,说明其内部缺陷密度随球磨时间延长而增大,加速了 Ni 原子在 Zr 中的扩散,从而对非晶化反应有利。当内应力达最大值时,内部缺陷密度也最大,这时缺陷会聚集成亚晶界^[3],进一步加快 Ni 原子的扩散速度,使非晶化反应速度最快。之后内应力下降,缺陷发生回复,再加上新形成的非晶相将阻碍 Ni 原子的扩散,使非晶化反应速度逐渐减小。

四、结 论

Ni, Zr 混合粉经 30h 机械合金化后,得到单相非晶 $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ 合金,进一步球磨没有导致明显的结构变化。Zr 晶体中的内应力与固态反应非晶化过程有密切关系。MA 初期,内应力随球磨时间的延长而增大,有利于固态反应非晶化的进行;内应力达最大值时,非晶化反应速度也最大;其后内应力随球磨时间的延长而降低,非晶化反应速度也相应减小。

- [1] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey, J. O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, **43**(1983), 1017.
- [2] A. W. Weeber, H. Bakker, *Physica*, **153B**(1988), 93
- [3] H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, W. L. Johnson, *Metall Trans.*, **21A**(1990), 2333.
- [4] W. Ruland, *Acta Cryst.*, **14**(1961), 1180.
- [5] 李谷松、苗卫方、李淑苓、丁炳哲、王景唐,材料科学进展,将发表。
- [6] J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon, Oxford, (1964), p.418.
- [7] J. Eckert, L. Schultz, E. Hellstern, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 3224.

- [8] M. L. Trudeau, R. Schulz, D. Dussault, A. Van Neste, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 99.
- [9] U. Mizutani, C. H. Lee, *J. Mater. Sci.*, **25**(1990), 399.
- [10] R. B. Schwarz, R. R. Petrich, C. K. Saw, *J. Non-Cryst. Solids*, **76**(1985), 281.
- [11] U. Koster, Int. Symp. on Amorphization by SSR, Grenoble, Feb. 21—23, (1990).
- [12] Y. T. Cheng, W. L. Johnson, M. A. Nicolet, *Appl. Phys. Lett.*, **47**(1985), 800.

THE ROLE OF INTERNAL STRESS IN THE AMORPHIZATION PROCESS DURING MECHANICAL ALLOYING

MIAO WEI-FANG LI GU-SONG LI SHU-LING WANG JING-TANG

Institute of Metal Research, Academia Sinica, Shenyang 110015

(Received 25 June 1991)

ABSTRACT

The characteristics of amorphization process during mechanical alloying of the mixture of Ni and Zr powders have been studied by differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction measurements. The role of internal stress in the amorphization process, together with the variation in internal stress are discussed.

PACC: 6140; 4630