

[文章编号] 1004-0609(2001)04-0642-05

# 机械合金化 Al-Mg-Si-Cu 元素粉末的特性<sup>①</sup>

冯忠信, 席生岐, 张东文, 宋兴文, 周敬恩  
(西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049)

**[摘要]** Al, Mg, Si 和 Cu 元素粉末按 6061 铝合金成分配比进行了机械合金化(MA), 对其物相、合金化特性、晶格常数、晶粒尺寸及点阵应变作了测定和分析讨论。MA 初期晶粒尺寸可以达到纳米级, 最小晶粒尺寸 20 nm; 粉末点阵应变最终达 0.2%; Al 晶格常数变化的总趋势是不断减小; 塑性较好的元素粉末可在“面上”作短程扩散, 合金化易于进行, 可实现完全合金化; 硬度较高的脆性元素粉末只在“点上”作短程扩散, 合金化不易进行, 难以实现完全合金化。

**[关键词]** 机械合金化; Al, Mg, Si 和 Cu 元素粉末; 物性; 合金化特性

**[中图分类号]** TG 111.5; TF 121

**[文献标识码]** A

机械合金化(MA)是近些年来备受瞩目的一种材料制备新技术, 尽管国内利用 MA 法制备新材料的报导日渐增多, 但对 MA 法制备材料的基本演变规律的研究报导仍不多见。本文以 Al, Mg, Si 和 Cu 元素粉末按 6061 铝合金成分配比进行了 MA, 对 MA 粉末的物性及元素组元的合金化特性作了研究报导。

## 1 实验条件

用粒度 < 74  $\mu\text{m}$  的化学纯元素粉末, 按 6061 铝合金化学成分(质量分数, %): Al 97.8, Mg 1.0, Si 0.8, Cu 0.4 配比并加入适量的添加剂(PCA), 放入高能球磨机中进行 MA。MA 设备为自制水冷不锈钢筒体搅拌式高能球磨机, 磨球为直径( $d$ ) 6 mm 的轴承钢球, 搅拌轴转速( $n$ ) 450 r/min, 球料比(Cr) 40, 装球容积比( $V_b/V_t$ ) 0.25, MA 时通入 Ar 气保护。

将不同时间的 MA 粉末取出, 在 Rigaku D/max-3C 型 X 射线衍射仪上进行衍射, 采用  $\text{CuK}\alpha$  辐射, 确定物相的参数为: 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 8°/min, 采样时间 0.150 s, 发散狭缝 D.S 1°, 接收狭缝 R.S 0.30 mm, 防散射狭缝 S.S 1°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

由图 1 可以看到各元素组元衍射峰随 MA 时间的变化, Cu 峰的强度随时间的增长逐渐减弱, 至 20 h 基本消失; Mg(002) 峰在 1 h 处异常增强, 至 10 h 处较初始峰有所减弱, 在 20 h 时消失; Si 峰除在 1 h 处略有增强外, 在整个 MA 过程中基本上随时间的增长逐渐减弱, 但至 160 h 仍有 Si 峰存在。由于 Al 含量很高, 衍射峰相当强, 随 MA 时间的增长看不出有何变化。

Mg 在 MA 初期峰高异常增强, 可能是 MA 导致 Mg 择优取向所致, 以后随时间的增长, 择优取向不明显使 Mg 峰减弱以致消失。Mg, Si 和 Cu 峰随时间的增长不断地减小或者消失, 表明这些元素晶体的完整性受到破坏以及不断地固溶, 使得参与衍射的晶粒减小而导致峰高逐渐降低或者消失。由于 Si(共价键结合)的特殊性, 要使 Si 晶格破坏较难, 并且脆性组元不易达到原子级结合<sup>[1]</sup>, 所以 Si 峰的减小来得缓慢, 而且至 160 h 仍有 Si 峰存在。

### 2.2 Mg, Si 和 Cu 的合金化特性

有人以峰高的减小的百分比来表示元素的合金化程度度(Degree of alloying—DA)的趋势<sup>[2]</sup>, 即

$$DA_{(t)} = (P_0 - P_t) / (P_0) \times 100\% \quad (1)$$

① [基金项目] 西安交通大学教育振兴行动计划重大课题  
[作者简介] 冯忠信(1943-), 男, 教授。

[收稿日期] 2000-09-23; [修订日期] 2001-03-01

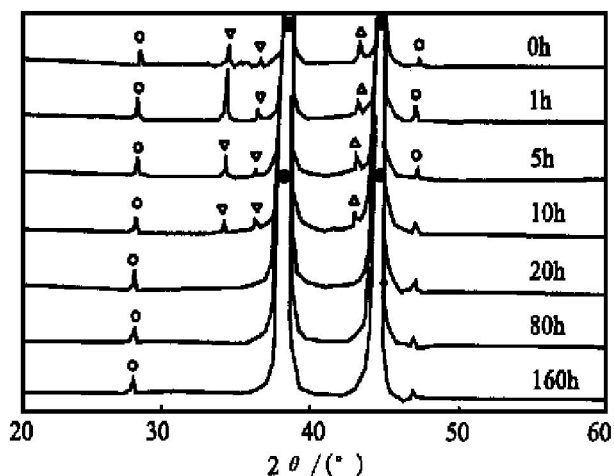


图 1 Al, Mg, Si 和 Cu 元素粉末不同 MA 时间的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of Al, Mg, Si, Cu elemental powder after different milling time

●—Al; ○—Si; △—Cu; ▽—Mg

式中  $P_0$ ,  $P_t$  分别代表合金元素粉末在初始态和某一 MA 时刻的峰高。可以知道, MA 态峰高减小越多, 合金化程度越大。依式(1)计算得到如图 2 所示的结果。Mg 从 7 h 计算, 是因为在此之前由于择优取向导致峰高异常增强, 视为未发生固溶。一旦择优取向消除, Mg 的合金化进程相当快, 从 7 至 20 h Mg 从开始固溶至完全固溶。Cu 的合金化进程亦相当快, MA 30 min 合金化已达 30.3%, 至 7 h 已达 75.7%, 在 20 h Cu 已近乎完全合金化。Si 的合金化随球磨时间的增长进程缓慢, MA 30 min 时只有 6.1%, 到 20 h 也只能达到 31.7%, 在 160 h 时虽然达到 61.4%, 仍未完全合金化。

以上结果表明, Mg 和 Cu 易于合金化, 而 Si

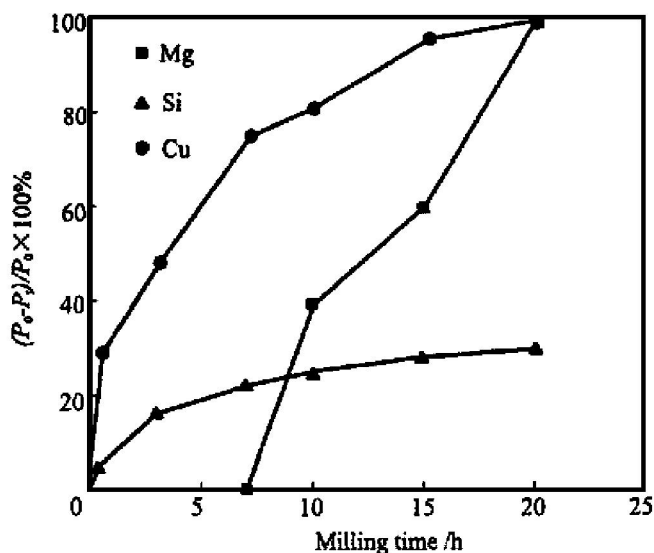


图 2 Mg, Cu 和 Si 元素随 MA 时间的合金化程度

Fig. 2 Alloying character of Mg, Cu, Si elemental powder with milling time

较难, 这与合金元素各自的特性有关。Cu 与 Al 有相同的面心立方结构, 原子半径相差较小 (Cu 和 Al 原子半径分别为 1.278 Å 和 1.431 Å), 滑移系多, 容易进入 Al 的晶格, 置换 Al 的原子, 引起晶格畸变。由于 Cu 在 Al 中的室温固溶度只有 0.1% (质量分数)<sup>[3]</sup>, 而所用合金的 Cu 含量为 0.4% 已大大超出常规固溶度, 试验中亦未发现有 Cu 的新相生成, 故超出室温固溶度的含 Cu 量为 MA 强制固溶所致, Cu 可能固溶在 Al 的晶格或晶界。强制合金元素固溶而增大固溶度, 也是 MA 的特点之一。

Mg 为密排六方结构, 原子半径 (1.598 Å), 它与 Al 原子半径之差大于 Cu 与 Al 原子半径之差, 由于滑移临界分切应力小于 Cu, 在 Al 中的扩散能力较 Cu 强。因其滑移系小与延性较好, 在 MA 初期产生择优取向, 使 Mg 的合金化起始迟于 Cu。一旦择优取向消失, Mg 的合金化进展很快。

Si 为共价键结合的金刚石结构, 其硬度高、熔点较高, 相对于 Cu 和 Mg 的金属键结合来讲, 要使 Si 晶格达到破坏较难, 而且脆性组元不易达到原子级结合, 故合金化较困难。

由于合金组元自身的特性, 在 MA 过程中表现的扩散形式也明显不同。Cu 和 Mg 为塑性较好的组元, 在 MA 过程中基本上遵循粒子层叠组元薄化 (冷焊) 一层叠组元粒子解体 (断裂) 一层叠的粒子再层叠薄化 (冷焊) 一再层叠粒子解体 (断裂) 的不断反复循环的进行过程。这一过程既使组元与 Al 基体的接触面积增大, 又使组元的扩散距离不断减小。因此, Cu 和 Mg 组元在 Al 基体中能在“面上”作短程扩散, 合金化易于进行, 可实现完全合金化。Si 为脆性较大的组元, 在 MA 过程中基本上遵循 Si 粒子嵌入层叠组元薄化中碎化或 Si 粒子碎化嵌入层叠组元中 (冷焊) 一层叠组元解体 Si 粒子分散 (断裂) 一层叠组元再层叠薄化时 Si 粒子碎化 (冷焊) 一再层叠粒子解体时碎化 Si 粒子分散 (断裂) 的不断反复循环的进行过程。因此尽管 Si 粒子可以被碎化得很小, 但基本上无塑性变形, 使其只能在“点上”作短程扩散, 故合金化较 Cu 和 Mg 在“面上”作短程扩散要困难, 合金化不易进行, 难以实现完全合金化。

### 2.3 晶格常数

形成固溶体后, 虽然仍保留溶剂的晶体结构, 但晶格常数要受到溶质原子半径大小的影响。此外, 晶体中引入空位缺陷会使晶格常数减小<sup>[4]</sup>。

由图 3 可以看到, 球磨 7 h, Al 晶格常数减小

较快, 7~20 h 重新增加, 20~80 h 降低较快, 80~160 h 基本保持不变。与 Al 的原子半径相比, Mg, Cu 和 Si 的原子半径分别大 11.67% 和小 10.69%, 17.82%, 因此溶质元素可使 Al 晶格常数增大或减小。物相分析结果表明, Cu 和 Si 的峰高在 MA 过程中不断减小, 而 Mg 峰约在 7 h 之前并未减小。因此, 7 h 之前晶格常数的减小与 Cu 和 Si 的部分固溶有关。此后至 20 h, Cu 几乎全部固溶, Si 不断减小, 尽管可使 Al 的晶格常数继续减小, 但由于 Mg 在此期间几乎全部固溶, 使晶格常数的增大超过了 Cu 和 Si 的减小作用而导致晶格常数的增大。20~80 h, 晶格常数继续变化不大, 可能与此阶段各种影响晶格常数的因素已倾向于动态平衡有关。

由表 1 中的数据可以看出, 除 20 h 外, 随 MA 的时间增长 Al 峰向高角度偏移, 表明晶格常数在不断减小。

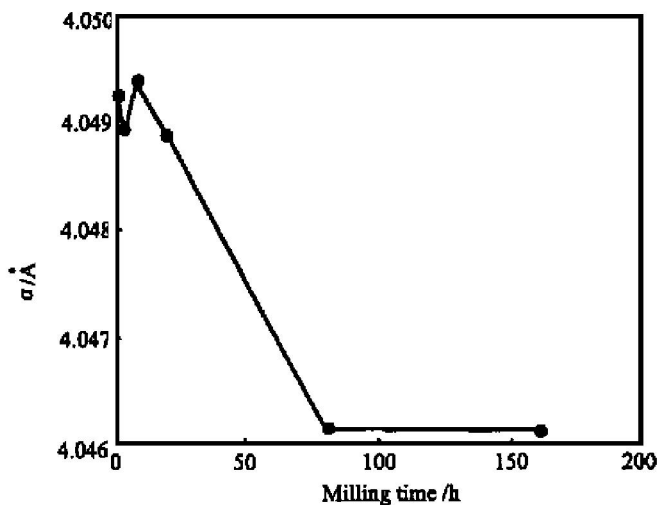


图 3 Al 晶格常数  $a$  随 MA 时间的变化

Fig. 3 Change of Al lattice constant with milling time

实际上, 晶格常数随 MA 时间的变化并不象上述分析的那样简单, 影响因素复杂得多。合金元素是否全部溶入晶格内还是停留在“晶界”不清楚, 空位的引入数量难以捉摸, 采用合金元素固溶的定量分析出入很大, 等等。如按文献[5]计算得到, 在 7 h, Cu 固溶 0.3% 可使晶格常数减小  $0.0006 \text{ Å}$  Si 固溶 0.184% 可使之减小  $0.0004 \text{ Å}$  两者之和为  $0.0010 \text{ Å}$ 、大于实际减小值  $0.0007 \text{ Å}$ 。而在 20 h 时, Mg 全部固溶可使晶格常数增大  $0.005 \text{ Å}$  Cu 全部固溶和 Si 固溶 31.7% 可使之分别减小  $0.0008 \text{ Å}$  和  $0.00046 \text{ Å}$  三者之代数和为  $0.00374 \text{ Å}$  此值又大于从 0 至 20 h 晶格常数的增加值  $0.0005 \text{ Å}$ 。而这种计算还未考虑到空位的影响。此外, MA 160h 的粉末能谱分析含有 3.62% 的 Fe(质量分数), 表明有 Fe 不断进入合金中, 如果 Fe 被强制固溶进入 Al 基体, 也会引起晶格常数减小。尽管影响因素复杂得多, 但从合金元素的固溶及空位的引入还是可以对晶格常数随 MA 时间的变化做出定性解释。

## 2.4 晶粒尺寸与点阵应变

MA 使衍射峰宽化主要由晶粒细化及点阵应变增加所引起, 晶粒尺寸与点阵应变可用 Hall 关系式计算:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 2\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{L} \quad (2)$$

式中  $\beta$  为衍射峰扣除仪器宽化后总的积分宽度 (rad);  $\theta$  为衍射峰的位置 ( $^\circ$ );  $\lambda$  为 X 射线波长 ( $\text{Å}$ ), 本实验为  $1.54 \text{ Å}$ ;  $L$  为晶粒尺寸 ( $\text{Å}$ );  $\varepsilon$  为点阵应变 (%)。

根据 Al(111) 和 (222) 峰积分宽度, 利用 Hall 法计算的 Al 晶粒尺寸及点阵应变随 MA 时间的变化见图 4 和 5。从图 4 可知, MA 30 min, Al 的晶粒

表 1 研磨不同时间粉末样品 Al 各衍射峰位置及半高宽对照表

Table 1 Effect of milling time on Al diffraction peak place and half-peak-width

| Milling time/h | Al(222)          |                  | Al(331)          |                  | Al(420)          |                  | Al(422)          |                  |
|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                | $2\theta/^\circ$ | $W_{h/2}/^\circ$ | $2\theta/^\circ$ | $W_{h/2}/^\circ$ | $2\theta/^\circ$ | $W_{h/2}/^\circ$ | $2\theta/^\circ$ | $W_{h/2}/^\circ$ |
| 0              | 82.421           | 0.173            | 112.016          | 0.229            | 116.576          | 0.243            | 137.492          | 0.350            |
| 3              | 82.425           | 0.330            | 112.021          | 0.426            | 116.584          | 0.659            | 137.504          | 0.665            |
| 7              | 82.433           | 0.466            | 112.026          | 0.734            | 116.591          | 0.869            | 137.512          | 1.515            |
| 20             | 82.424           | 0.642            | 112.020          | 1.103            | 116.582          | 1.144            | 137.502          | 1.729            |
| 80             | 82.499           | 0.745            | 112.141          | 1.130            | 116.705          | 1.270            | 137.797          | 1.964            |
| 160            | 82.514           | 0.751            | 112.248          | 1.166            | 116.706          | 1.915            | 137.799          | 1.988            |

快速细化, 由通常 10 数个  $\mu\text{m}$  的初始值降至 62 nm, 至 7 h 减小至 28 nm。MA 20 h, 晶粒尺寸达 20 nm; 继续 MA, 晶粒尺寸几乎没有变化, 稳定在 20 nm 左右。该设备用于另一种材料的研究, 其晶粒尺寸同样能达到这一数量级<sup>[6]</sup>。从图 5 可见, 点阵应变在 MA 初期快速增长; 至 7 h 已由初始值 0.05% 增至 0.12%。7 至 80 h 点阵应变增长稍慢, 80 h 增至 0.20%。继续 MA 至 160 h, 点阵应变变化甚微, 基本稳定在 0.20%。

在 MA 过程中, 粉末发生严重塑性变形。塑性变形是借助位错在应力作用下不断增值和运动而进行的。高层错能的 Al 组元晶体中的位错不易分解, 但能借助交滑移来克服移动时所遇到的障碍, 具有较大的移动性, 直到与其他位错发生交互作用而聚

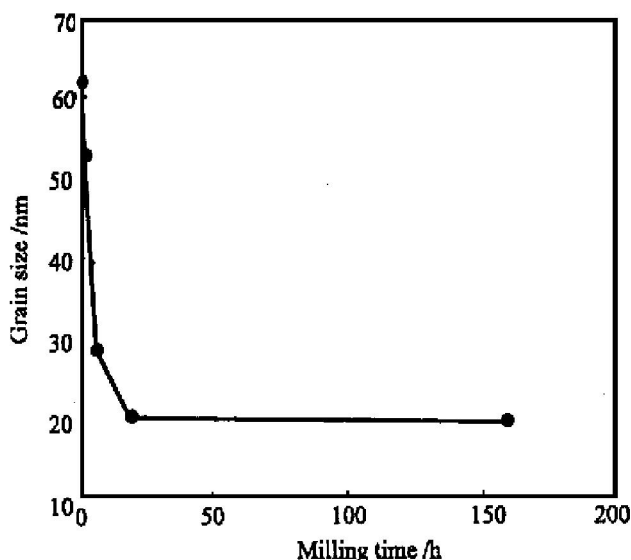


图 4 Al 晶粒尺寸随 MA 时间的变化

Fig. 4 Change of Al grain size with milling time

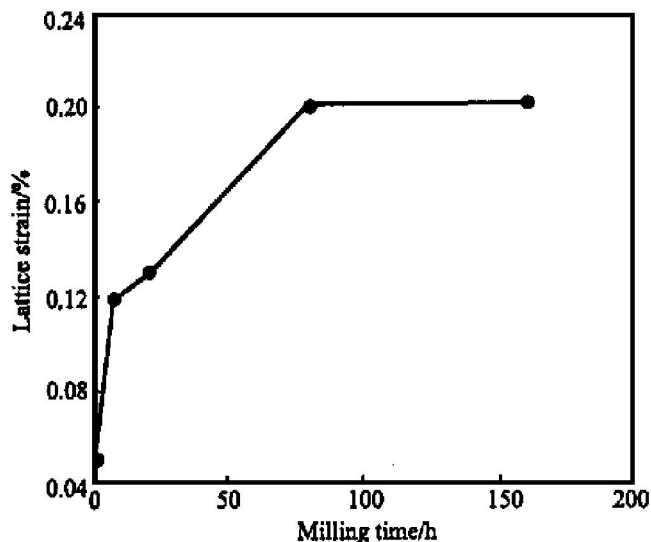


图 5 点阵应变随 MA 时间的变化

Fig. 5 Change of lattice strain with milling time

集缠结, 形成“位错缠结”。继续变形, 位错不断增值和运动, 更大量的位错聚集, 并由缠结发展成为胞壁。从而将低位错密度区域包围分割开来, 形成了胞状亚结构。这时, 形变晶粒是由许多称为“位错胞”的小组元所组成。MA 时间增长, 塑变继续, “胞”的数量增多, 尺寸减小。当“位错胞”达到最终晶粒尺寸之后, 晶粒进一步细化已不再可能。所以在球磨 20 h 后就几乎达到最终的晶粒尺寸, 至 160 h 晶粒尺寸基本无变化, 是相互间无规则取向的纳米级晶粒。MA 过程中微观结构的演变将在另文中作描述。此外, 合金元素的固溶及脆性组元的加入, 也有利于晶粒细化<sup>[7]</sup>。

对于原子级水平的点阵应变, 贡献最大的是位错密度<sup>[8]</sup>。MA 初始阶段, 随着高位错密度的引入, 点阵的应变快速增加。变形量继续增大, 位错密度趋于饱和(MA 20 h、点阵应变为 0.13% 左右), 直到获得最终晶粒尺寸。进一步的变形靠晶界滑移来完成时, 点阵应变增加并达到最大值 0.20%, 这一数值与球磨纯 Al 粉末得到的最大点阵应变值相同<sup>[9]</sup>。

### 3 结论

1) 通过 MA 作用, 元素粉末组元 Mg, Cu 和 Si 在 Al 基体元素粉末中能实现合金化。但由于各自的特性, 合金化程度和时间存在差异。塑性较好的元素粉末组元 Mg 和 Cu 在塑性较好的 Al 基体粉末上作“面上”短程扩散, 合金化易于进行, 可实现完全合金化。硬度较高脆性较大的元素组元 Si, 则在塑性较好的 Al 基体粉末上作“点上”短程扩散, 合金化进行缓慢, 难以实现完全合金化。

2) 由于 MA 法的强制固溶作用, 使 Cu 在 Al 中的室温固溶度大大增加。

3) 随着 MA 时间的增长, 基体 Al 的晶格常数总的趋势是不断减小。影响 Al 晶格常数减小的因素相当复杂, 但从元素粉末组元的固溶及空位的引入, 可以对晶格常数随 MA 时间增长的变化做出定性解释。

4) MA 法可使 Al 晶粒快速细化至纳米晶, MA 30 min 可达 62 nm, 7 h 可达 28 nm; 使点阵应变快速增加, MA 7 h 达 0.12%。这与 MA 法导致粉末严重塑性变形从而引入大量位错有关, 估计最大位错密度发生在 MA 20 h 左右。相应的晶粒尺寸和点阵应变分别为 21 nm 和 0.13% 左右。继续 MA 至 160 h, 晶粒尺寸变化甚微。MA 至 80 h 点阵应变有

所增加达 0.20%, 但可能是靠晶界滑移来实现, MA 80~160 h 点阵应变基本不变。

## [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Davis R M, McDermott B, Koch C C. Mechanical alloying of brittle materials [ J ]. Metallurgical Transactions A, 1988, 19(12): 2867–2874.
- [ 2 ] Mahanty G, Yiwan A N, Gopiathan V, et al. Powder Metallurgy and Related High Temperature Materials [ M ]. Trans Tech Pub (Ed Ramakrishnan), 1998. 751.
- [ 3 ] XING Shu-yi(邢淑仪), WANG Shi-hong(王世洪). Aluminum Alloys and Titanium Alloys(铝合金及钛合金) [ M ]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1987. 11.
- [ 4 ] ZHANG Tong-jun(张同俊), LI Xing-guo(李星国), YANG Jun-you(扬君友), et al. 机械合金化过程中六方相晶格畸变特点的研究 [ J ]. Materials Science & Technology(材料科学与工艺), 1994, 2(3): 17–23.
- [ 5 ] WANG Zhu-tang(王祝堂), ZHANG Zhen-lu(张振录), ZHENG Xuan(郑璇), et al. transl, Aluminum Alloys' structure and properties(铝合金的组织与性能) [ M ]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988. 15.
- [ 6 ] XI Sheng-qi(席生岐), QU Xiao-yan(屈晓燕), ZHENG Xiu-lin(郑修麟), et al. Al/CuO 高能球磨固态反应的研究 [ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(1): 43–46.
- [ 7 ] Morris M A, Morris D G. Nanocrystalline twinned structures of the intermetallic  $Al_3Fe$  produced by ball milling and hot deformation [ J ]. Materials Science Engineering, 1991, 136A: 59–70.
- [ 8 ] Hellstern E, Fecht H J, Fu Z, et al. Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu [ J ]. J Appl Phys, 1989, 65(1): 305–310.
- [ 9 ] Echert J, Holzer J C, Krill C E, et al. Investigation of nanometer-sized FCC metals prepared by ball milling [ J ]. Materials Science Forum, 1992, 88–90: 505–512.

## Characteristics of Al, Mg, Si and Cu element powders by mechanical alloying

FENG Zhong-xin, XI Sheng-qi, ZHANG Dong-wen, SONG Xing-wen, ZHOU Jing-en  
(School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University,  
Xi'an 710049, P. R. China)

**[ Abstracts ]** According to the composition of 6061 aluminum alloy, the Al, Mg, Si and Cu element powders were mechanical alloyed. Physics phases, alloying character, lattice constant, grain size and lattice strain of these powders were determined and discussed. At an initial stage of mechanical alloying, grain size can reach up to nanometer level, the finest grain size reach up to 20 nm. Generally, lattice constant is decreased, lattice strain is about 0.20% finally. Ductile element powder can diffuse through a shorter path on the plane, thus, alloying of these element powders is carried out easily and can be realized fully. Otherwise, brittle element powder can only diffuse through a shorter path on the point, its alloying is more difficulty and can be realized partly.

**[ Key words ]** mechanical alloying; Al, Mg, Si and Cu element powders; physics property; alloying character

(编辑 朱忠国)