

[文章编号] 1004-0609(2001)04-0647-04

机械合金化法制备 Al-Cu-Fe 纳米非晶合金^①

黄维清, 王玲玲, 邓辉球, 胡望宇, 赵立华

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

[摘 要] 采用行星式高能球磨机制备了 $\text{Al}_{80-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}$ ($x = 20 \sim 40$) 三元非晶纳米合金粉末, 分析了不同球磨时间及热处理工艺对粉末结构、颗粒大小等的影响。结果表明: 成分为 $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{20}$ 的粉末球磨时逐步非晶化, 球磨 33 h 后, 非晶化程度最大, 最小颗粒尺寸达到 5.6 nm; 进一步球磨, 非晶晶化, 颗粒尺寸增大; 成分为 $\text{Al}_{80-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}$ ($x = 20, 25, 30$) 的粉末球磨 90 h 后, 得到非晶, 最小颗粒尺寸为 3.4 nm。球磨制备的 Al-Cu-Fe 非晶粉末具有铁磁性。用 DSC 测量了其晶化温度 (T_c), $T_c \approx 873^\circ\text{C}$ 。

[关键词] 机械合金化; Al-Cu-Fe 合金; 纳米非晶

[中图分类号] TG 139.8; TF 123.2

[文献标识码] A

机械合金化 (Mechanical Alloying, 简称 MA) 是一种制备合金粉末的非平衡高新技术。近 30 年来, MA 有了长足的发展, 成为制备新材料的一种重要方法。在制备非晶、准晶、纳米晶金属及合金方面展示出诱人的前景, 越来越受到科学技术界的重视^[1~4]。用 MA 法制备二元非晶合金及研究其形成机理的报导很多, 却很少有人用 MA 法制备三元非晶合金及探讨其微观机理^[5]。因此, 用 MA 法制备三元非晶合金有重要的实际和理论意义。

自以色列科学家 Shechtman et al^[6] 发现准晶以来, 许多人^[7~12] 致力于 Al-Cu-Fe 三元合金的研究, 但极少见用 MA 法制备 Al-Cu-Fe 三元非晶合金的报导。本文作者采用球磨工艺, 制备 Al-Cu-Fe 三元合金粉末, 分析了球磨时间及热处理工艺对合金结构、颗粒大小等的影响。

1 实验方法

选用铜粉 (纯度 > 99%)、铝粉 (纯度 > 98%)、还原铁粉 (纯度 > 98%) 为原料, 粉末粒度均小于 75 μm , 分别按 $\text{Al}_{80-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}$ ($x = 20, 25, 30, 40$) 的比例将粉末混合, 用 QM-3P (2L) 行星式球磨机进行机械合金化。球料比 15:1, 转速 150 r/min。机械合金化过程中, 抽真空后充高纯氩气保护, 加入少量 CCl_4 作过程控制剂, 防止粉末颗粒粘附磨球表面或罐壁。为防止粉末过热而氧化, 每磨 1 h 后停

机 0.5 h。对经不同球磨时间的粉末进行热处理、DSC 分析和 X 射线衍射分析。

分析所用的 X 射线衍射分析仪为 Siemens D-5000 型, $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$); DSC 分析在 Dupont 1090 型示差扫描量热计上进行, 高纯氩气保护, 升温速率 15 K/min; 热处理在 SK2-6-12 管式电阻炉中进行, 热处理中充入高纯氩气保护。

2 结果与讨论

图 1(a) 为 $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{20}$ 粉末经不同球磨时间后的 X 射线衍射图。由图可见, 初期的球磨仅导致 Al 和 Cu 衍射峰强度降低, 峰宽增加, 而球磨 20 h 后, Fe 元素峰稍有宽化, 强度几乎不变。至球磨 33 h 后, 元素峰消失, 非晶 Al-Cu-Fe 合金形成, 同时有极少量的 Al_2Cu_3 晶相出现, 这一结果与文献^[12] 报导的结果相同。球磨时间进一步延长, Al_2Cu_3 化合物衍射峰强度逐渐增强, 宽度减小, 说明 Al_2Cu_3 晶相逐渐增加; 与此同时, 峰位置稍微向低角度方向移动, 表明 Fe 原子溶入了 Al_2Cu_3 金属间化合物。这说明初期的球磨导致颗粒和晶粒不断细化, 使 Al-Cu-Fe 逐步非晶化; 进一步球磨, 发生非晶的晶化, 生成含 Fe 的 Al_2Cu_3 晶相, 且晶粒长大, 最终生成 $\text{Al}_2\text{Cu}_3(\text{Fe})$ 固溶体。

图 1(b) 为 $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{20}$ 粉末经不同球磨时间后的 X 射线衍射图。由图可见, 随着球磨时间的增

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (19874018)

[收稿日期] 2000-10-08; [修订日期] 2001-02-13

[作者简介] 黄维清 (1971-), 男, 硕士。

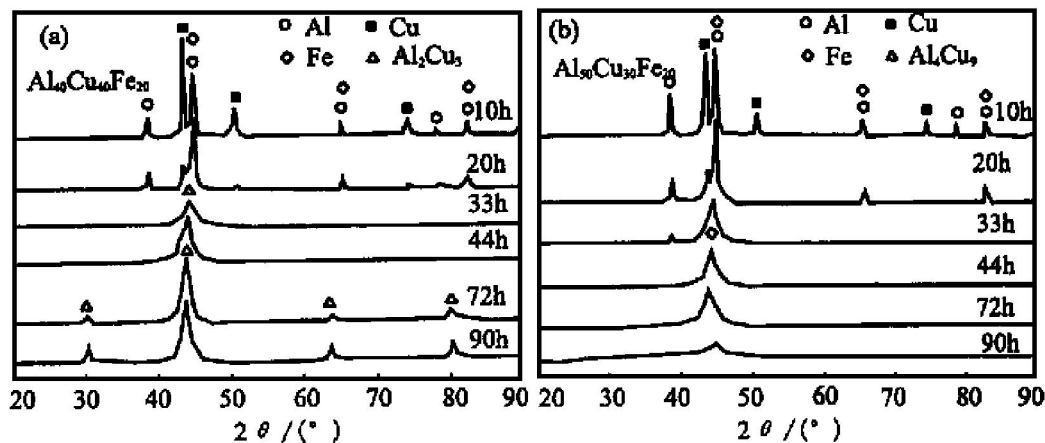


图 1 Al-Cu-Fe 混合粉末经不同球磨时间后的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of Al-Cu-Fe for different MA time

加, 元素峰强度降低, 宽度增加, 但铁峰变化不明显; 经 44 h 球磨, 元素峰消失, 粉末基本上为非晶, 同时出现少量的 Al_2Cu_3 晶相。席生岐^[13]和吴进明^[14]球磨 Al/CuO 也得到类似的结果。继续球磨, 非晶化程度增大; 球磨 90 h 后, 得到非晶相。进一步球磨后, 其衍射峰没有明显变化。 $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{20}$ 和 $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 粉末经不同球磨时间后也得到类似的结果。

定性分析表明, 球磨后的 Al-Cu-Fe 纳米非晶粉末具有铁磁性。

粉末颗粒大小可根据 Scherrer 公式 $D = 0.94 \lambda / (\beta \cos \theta)$ 计算得出。公式中, D 为颗粒有效尺寸, λ 为 X 射线波长, β 为衍射峰的半峰宽, θ 为衍射角。图 2 为颗粒尺寸随球磨时间变化曲线。从图 2 可知, 球磨初期, 颗粒尺寸随球磨时间的增加而迅速减小。 $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{20}$ 粉末球磨 33 h, 颗粒尺寸达到最小值 5.6 nm, 随后球磨时间延长, 颗粒尺寸反而增大。 $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{20}$, $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{20}$ 和 $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 粉末颗粒尺寸随球磨时间增加一直减小, 球磨 44 h

后颗粒细化程度趋于缓慢。

图 3(a) 为研磨 33 h 的 $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{20}$ 粉末的 DSC 曲线。图 3(b)、(c)、(d) 为球磨 90 h 后 Al-Cu-Fe 合金粉末的 DSC 曲线, 所有曲线都存在两个放热峰。低温侧的放热峰与球磨后粉末的应力释放有关, 高温处 ($T_c = 853 \sim 881^\circ\text{C}$) 的峰是非晶的晶化峰, 随 Al 含量的增加, 晶化温度略有升高。

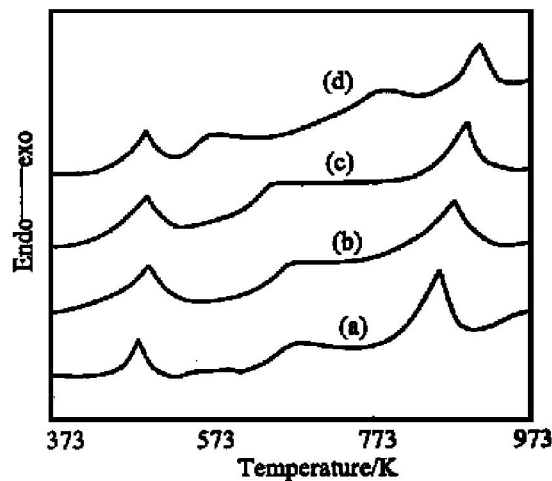


图 3 球磨 Al-Cu-Fe 三元合金的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC scans of Al-Cu-Fe after milling

(a) — $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{20}$; (b) — $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{20}$;
(c) — $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{20}$; (d) — $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$

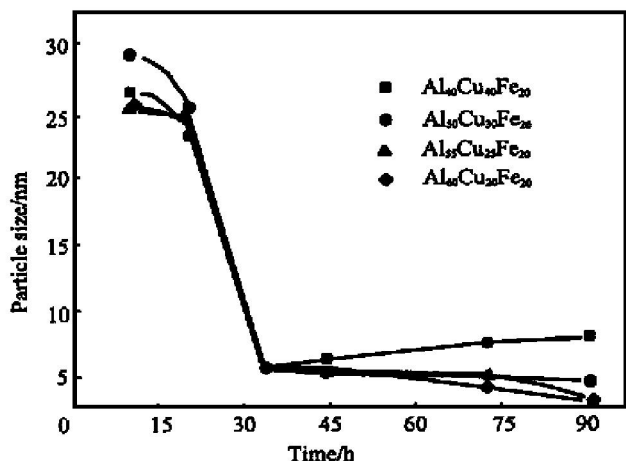


图 2 平均颗粒尺寸与球磨时间的关系曲线

Fig. 2 Particle size vs MA time

图 4(a) 为研磨 33, 44 和 90 h 的 $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{20}$ 粉末在 600°C 热处理 1 min 的 X 射线衍射图。图 4(a) 表明, $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{20}$ 非晶粉末热处理后, 生成稳定的 $\text{Al}_2\text{Cu}_3(\text{Fe})$ 固溶体。图 4(b) 为球磨 90 h 后的 $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{20}$ 粉末分别在 $600, 630^\circ\text{C}$ 热处理 1 min 以及 600°C 热处理 3 h 后的 X 射线衍射图。由图可知, 在 600°C 热处理 1 min, 生成一些中间相, 热处理 3 h 后生成稳定的 Al_2Cu_3 晶相及一未知相。在 630°C 热处理 1 min 也生成稳定的 Al_2Cu_3 晶相和

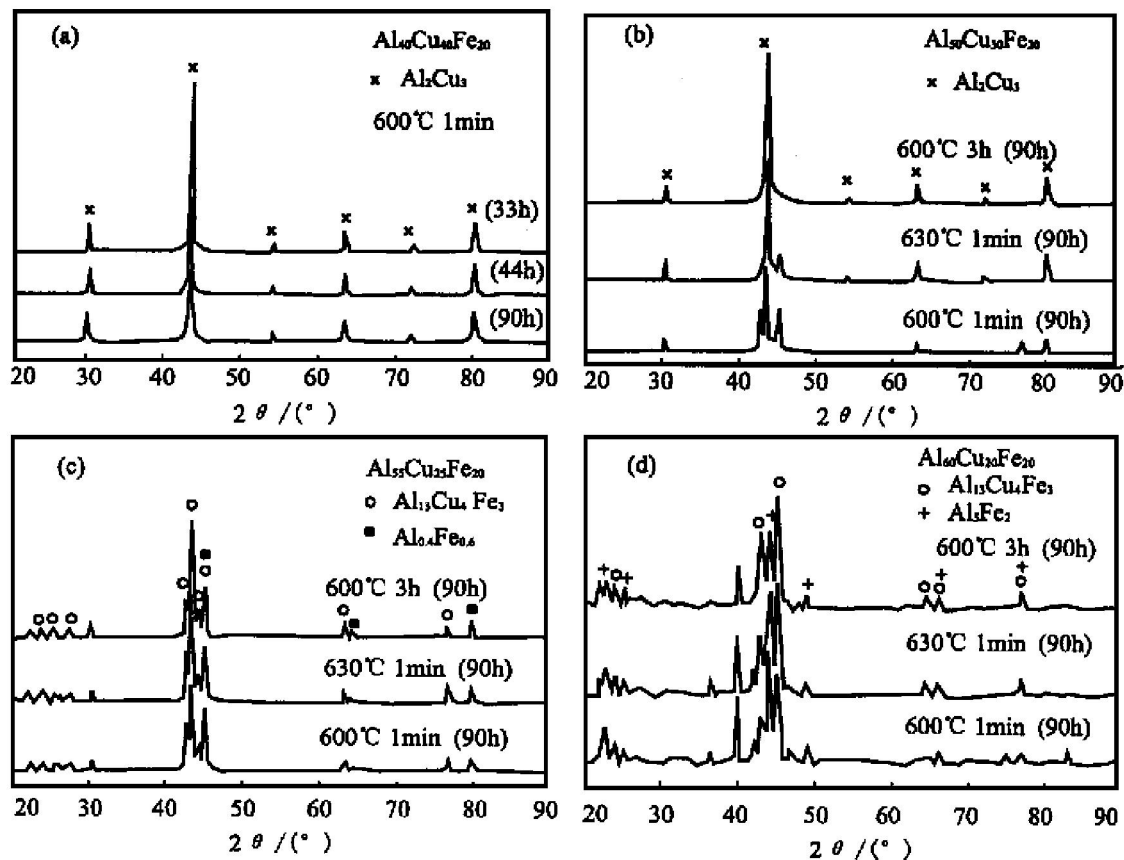


图 4 不同球磨时间的 Al-Cu-Fe 粉末在 600 °C 和 630 °C 经不同时间热处理后的 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD patterns of Al-Cu-Fe after different milling time and after an annealing for different times at 600 °C or 630 °C
(Time in parenthesis as milling time)

一未知相, Fe 仍然固溶在 Al_2Cu_3 之中。

图 4(c), (d) 分别为球磨 90 h 后的 $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{20}$ 和 $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 分别在 600 °C 热处理 1 min, 3 h 及其在 630 °C 热处理 1 min 后的 X 射线衍射图。图 4(c) 表明, $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{20}$ 球磨 90 h 后, 在 600 °C 热处理 1 min, 就生成了稳定相 $\text{Al}_{13}\text{Cu}_4\text{Fe}_3$ 和 $\text{Al}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$, 及一未知相。而 $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 球磨 90 h 后在 600 °C 和 630 °C 热处理 1 min 都生成中间相, 在 600 °C 热处理 3 h 后, 才生成稳定相 $\text{Al}_{13}\text{Cu}_4\text{Fe}_3$ 和 Al_5Fe_2 及一未知相。

在机械合金化过程中, 金属粉末颗粒及晶粒不断细化, 新界面不断增加, 同时晶粒内的缺陷急剧增加, 这时虽然温度较低, 但大量的新界面和缺陷为溶质元素向溶剂中扩散提供了通道。合金元素之间的反应或相互扩散能力与它们的活性密切相关, 固体材料的活性虽与化学组成有关, 但也随晶粒细化、位错密度增加及晶格畸变程度增大而增大。球磨初期, Al, Cu 和 Fe 粉末颗粒及晶粒不断细化, 达到纳米级后, 不同材料的硬度变化趋势和变化速率不同。纳米级的 Fe 和 Cu, 随晶粒减小, Fe 的硬度升高很快, 而 Cu 的硬度变化缓慢^[15]。这导致球

磨初期 Fe 元素峰变化不明显。Al 的延展性大, 球磨使 Al 的面积增大, 且 Al, Cu 比 Al, Fe; Fe, Cu 之间具有更大的亲和力; 同时, 机械合金化赋予了 Al 和 Cu 很大的活性。因此, Al 与 Cu 首先合金化, 生成含 Fe 的 Al-Cu 金属间化合物。当 Al-Cu 合金成为纳米级亚晶粒的复合粒子时, 具有更大的活性, 促进了 Fe 原子在其中的扩散。当 Fe 原子扩散速度增加到一定程度, 由于球的剧烈撞击引起的严重畸变破坏了有序结构, 因来不及再形成有序结构而形成无序状态。

另外, 在进一步球磨过程中, 合金的晶粒不断减小, 形成高体积分数的晶界; 同时, 金属粉末在球的不断撞击下, 晶粒的内应力及内应变不断增加, 严重的塑性变形形成了高密度缺陷(点缺陷、位错和反相畴界等), 晶格发生严重畸变。这些因素均使体系的自由能提高, 当体系自由能高于非晶自由能时, 就产生了非晶。

3 结论

1) 机械合金化 Al-Cu-Fe 混合粉可以获得纳米

非晶粉末。其过程为: Al 和 Cu 首先形成合金, 同时 Fe 固溶进 Al-Cu 金属间化合物, 最终生成 Al-Cu-Fe 纳米非晶粉末。

2) 非晶粉末的形成与成分有关。Al₄₀Cu₄₀Fe₂₀ 混合粉末在球磨过程中, 由晶粒生成部分非晶, 进一步球磨发生晶化; 球磨 Al_{80-x}Cu_xFe₂₀ ($x = 25, 30, 40$) 混合粉能得到非晶粉末。

3) Al-Cu-Fe 纳米非晶粉末具有铁磁性, 在 600 °C 左右发生晶化。

[REFERENCES]

- [1] Benjamin J S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying [J]. Metall Trans, 1970, 1: 2943–2951.
- [2] Gutmanas E Y. Material with fine microstructures by advanced powder metallurgy [J]. Prog Mater Sci, 1990, 34(4): 261–366.
- [3] QU Xuan-hui, FAN Jing-lian, LI Yi-min, et al. Synthesis and characteristics of W-Ni-Fe nanocomposite powders prepared by mechanical alloying [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(2): 172–175.
- [4] ZHU Xin-kun(朱心昆), LIN Qiu-shi(林秋实). 机械合金化的研究及进展 [J]. Powder Metallurgy Technology (粉末冶金技术), 1999, 17(4): 291–296.
- [5] ZHANG Bang-wei, XIE Hao-wen. Amorphous forming ability in the ternary Cu-Sn-P system by mechanical alloying [J]. J Mater Proc Technol, 1999, 89–90: 378–384.
- [6] Shechtman D, Blech I. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry [J]. Phys Rev Lett, 1984, 53(20): 1951–1953.
- [7] Asahi N, Maki T. A comparison between quasicrystalline Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ alloys obtained by liquid solidification and mechanical alloying [J]. Journal of Non-Crystalline Solid, 1993, 156–158: 927–930.
- [8] Lyonard S, Coddens G. Dynamics of phase on hopping in AlFeCu and AlMnPd quasicrystals [J]. Physica B, 1997, 234–236: 28–29.
- [9] Chien C L, Lu M. Three states of Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅: amorphous, crystalline, and quasicrystalline [J]. Phys Rev B, 1992, 45(22): 12793–12796.
- [10] Srinivas U, Dunlap R A. Structural and electrical properties of AlCuFe quasicrystals [J]. Philosophical Magazine B, 1991, 64(4): 475–484.
- [11] Stadnik Z M, Stroink G. Magnetic properties of icosahedral alloys: The case of Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ [J]. Physical Review B, 1989, 39(14): 9797–9804.
- [12] Misra S K, Kahrizi M. EPR, X-ray, and magnetization studies of metastable alloys Ti₂Fe, Al₄₀Cu₁₀Mn₂₅Ge₂₅ and Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ as prepared by mechanical alloying [J]. J Magn Magn Mater, 1995, 150: 430–436.
- [13] XI Sheng-qi(席生岐), QU Xiao-yan(屈晓燕). Al/CuO 的高能球磨固态反应 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(1): 43–46.
- [14] WU Jiu-ming, ZHENG Shi-lie, LI Zhi-zhang, et al. Reduction reaction in Al-CuO powder mixture driven by mechanical alloying [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(4): 717–722.
- [15] LU Ke(卢柯), LU Lei(卢磊). 金属纳米材料力学性能的研究进展 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 2000, 36(8): 785–789.

Al-Cu-Fe nano-amorphous alloy prepared by mechanical alloying

HUANG Wei-qing, WANG Ling-ling, DENG Hu-qiu, HU Wang-yu, ZHAO Li-hua

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, P. R. China)

[Abstract] Ternary Al_{80-x}Cu_xFe₂₀ ($x = 20 \sim 40$) nano-amorphous alloy was prepared by a high energy planetary ball mill. The effect of milling time and heat treatment process on powder structure and particle size have been studied. It has been found that a powder mixture of Al₄₀Cu₄₀Fe₂₀ amorphizes gradually during the milling time and the amorphous extent reaches the maximum value at the milling time of 33 h. When the period of milling is greater than 33 h, the intensity of the crystalline Bragg reflexes increase with further milling. The period of complete amorphization for Al_{80-x}Cu_xFe₂₀ ($x = 20, 25, 30$) is 90 h. The amorphous powder prepared by mechanical milling is ferromagnetic. The temperature of crystallization of amorphous alloy is about 873 °C measured by DSC.

[Key words] mechanical alloying; Al-Cu-Fe alloy; nano-amorphous

(编辑 朱忠国)