

Al-W 二元系的机械合金化^①

欧阳义芳 钟夏平 吴伟明

(广西大学物理系, 南宁 530004)

摘 要 用机械合金化方法由元素粉末制备了 $Al_{1-x}W_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.9$) 合金。用 X 射线衍射法对球磨后的粉末进行了分析, 并用扫描电镜和透射电镜观察了形貌并研究了晶相结构。结果表明, 球磨后 Al 在 W 中的固溶度大大扩展, 但球磨到 250 h 该系统仍未形成非晶; $Al_{0.5}W_{0.5}$ 粉末经 250 h 球磨后出现一结构为体心四方的新相。热力学计算表明该系统不能形成非晶。

关键词 机械合金化 Al-W 合金 X 射线衍射

中图法分类号 TG121

机械合金化高能球磨技术是 60 年代末由 Benjamin 等发展起来的一种制备合金粉末的技术。自从 1983 年 Koch 等人^[1]首次报道用机械合金化方法制备了 NiNb 非晶态合金以来, 引起了人们极大的兴趣, 已成为非晶材料制备和研究中一种重要方法, 在制备亚稳态材料方面, 更以其工艺简单而为人们所重视。机械合金化方法不仅可以形成非晶, 而且可以形成金属间化合物、准晶和过饱和固溶体。对于铝基二元合金, 已有相当多关于机械合金化方法的研究报道^[2-7], 但对 Al-W 系研究较少。本文作者通过机械合金化方法由元素粉末制备了 $Al_{1-x}W_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.9$) 合金, 用 X 射线衍射 (XRD) 法对球磨后的粉末结构进行了分析, 用扫描电镜和透射电镜分别观察了形貌、研究了晶相结构, 并从热力学出发对该系统的非晶形成能力进行了讨论。

1 实验

将纯度为 99.5% 和粒度为 74 μm 的 Al 粉与纯度为 99.5% 和粒度为 74 μm 的 W 粉按比例混合后, 放入行星式高能球磨机中球磨。球

磨罐高为 60 mm, 直径为 40 mm, 球粉比为 10 比 1, 不锈钢球的直径为 10 mm。由于纯铝易氧化, 球磨在氩气环境中进行。

经不同时间球磨后的样品在 Siemens D-5000 型 X 射线衍射仪上, 用 Cu 的 K_α 线进行了 XRD 分析, 并用日产 H-800 电镜作了粒度和晶相分析。

2 实验结果与讨论

$Al_{0.9}W_{0.1}$ 粉末经过不同球磨时间后的 XRD 谱如图 1(a)。从图中可以看到, 随着球磨时间的增加, Al 峰略有降低, 但球磨到 80 h 后直到 120 h, 峰高基本上不再变化。这说明球磨使 Al 固溶到 W 中, 但仍有过量的 Al 存在。

$Al_{0.8}W_{0.2}$ 粉末经过不同球磨时间后的 XRD 谱如图 1(b)。从图中可以看到, 球磨到 80 h, Al 基本上都已固溶到 W 中, 只有极少量的 Al 残留; 球磨到 120 h, 出现中间相 WAl_{12} 的主峰; 继续球磨到 150 h, WAl_{12} 相的主峰消失, Al 峰又出现, 说明 Al 又从 Al-W 固溶体中析出。

$Al_{0.5}W_{0.5}$ 粉末经过不同球磨时间后的

① 广西壮族自治区教育厅基金和“十百千人才工程”专项基金资助项目
欧阳义芳, 男, 34 岁, 副教授, 博士

收稿日期: 1998-12-17; 修回日期: 1999-03-06

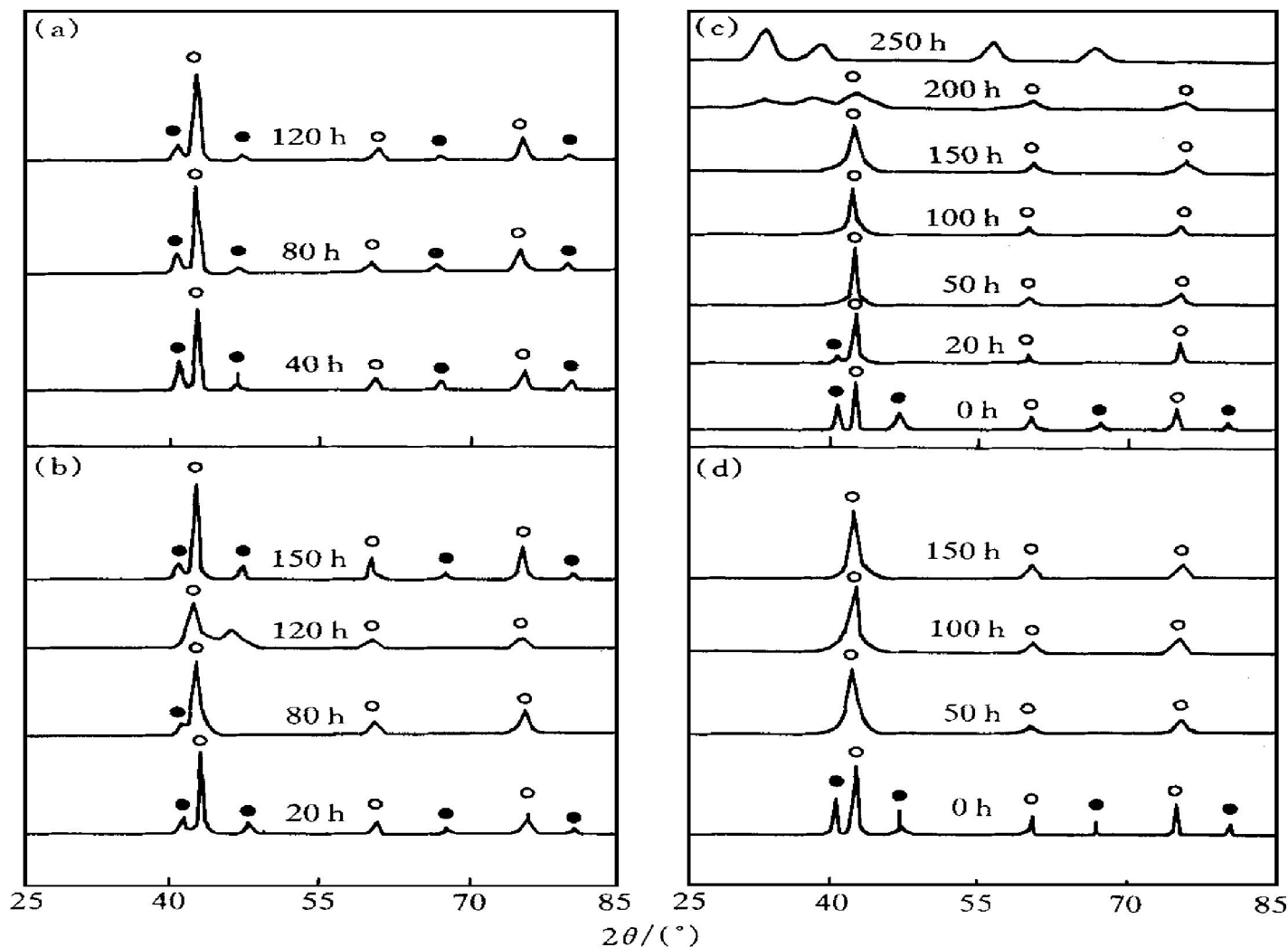


图1 样品经不同球磨时间后的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Al}_x\text{W}_{1-x}$ powders after different ball milling times

(a) $-\text{Al}_{0.9}\text{W}_{0.1}$; (b) $-\text{Al}_{0.8}\text{W}_{0.2}$; (c) $-\text{Al}_{0.5}\text{W}_{0.5}$; (d) $-\text{Al}_{0.1}\text{W}_{0.9}$; ●—Al; ○—W

XRD 谱如图 1(c)。从图中可以看到, 球磨 50h 后, Al 完全固溶到 W 中, 形成 Al-W 固溶体; 球磨 200 h 时, W 的主峰还存在, 峰低且宽, 但不是非晶峰, 这主要是球磨使得晶粒极其细小的缘故; 球磨 250 h 时, W 和 Al 的衍射峰皆消失, 且出现了新的衍射峰, 说明单质的 W 和 Al 相均不存在, 出现新的晶相, 晶相结构为体心四方, 晶格常数为 $a = b = 0.613 \text{ nm}$, $c = 0.418 \text{ nm}$ 。球磨 250 h 后粉末样品的形貌如图 2 所示。

$\text{Al}_{0.1}\text{W}_{0.9}$ 粉末经过不同球磨时间后的 XRD 谱如图 1(d)。从图中可以看到, 球磨 50h 后, Al 完全固溶到 W 中; 继续球磨, 其衍射谱无明显变化。

对 $\text{Al}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ 粉末, 用扫描电镜测量其晶粒尺寸随时间变化的结果如图 3 所示。从图中可以看到, 随着球磨时间增加, 晶粒逐步细化, 但与一般的情形不同的是, 晶粒细化的速度比较慢, 原因是由于纯铝极其柔韧, 在球磨过程中不断细化的同时, 又不断地冷焊在一起, 当球磨时间达到 250 h, 晶粒才细化到接近纳米量级。

用 Miedema 理论^[8]和 Alonso 等人^[9]预言二元合金非晶形成范围的模型, 分别计算 Al-W 系晶态和非晶态的形成自由能, 结果如图 4 所示。从图中可以发现在整个成分范围内, 非晶态的自由能均高于相应的晶态自由能, 因此从能量观点来看, 不能形成非晶。

按照机械合金化形成非晶的机理^[10], 我们还用张恒等^[11] 基于固态反应提出的预测二元合金能否形成非晶的三参数方法对 Al-W 系统进行了计算。张等人提出能形成非晶的合金系统应满足

$$z > 0.222(1 + \frac{x}{0.22} - \frac{y}{0.68}) \tag{1}$$

式中

$$x = |(n_{ws}^{1/3})_A - (n_{ws}^{1/3})_B| = |\Delta n_{ws}^{1/3}| \tag{2}$$



图 2 Al_{0.5}W_{0.5}球磨 250 h 后的形貌

Fig. 2 Morphology of Al_{0.5}W_{0.5} after ball milling for 250 h

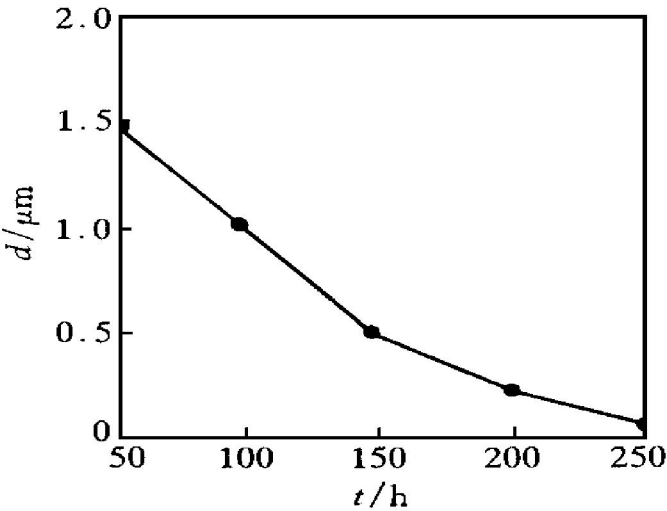


图 3 晶粒尺寸随球磨时间的变化

Fig. 3 Crystal size as a function of ball milling time

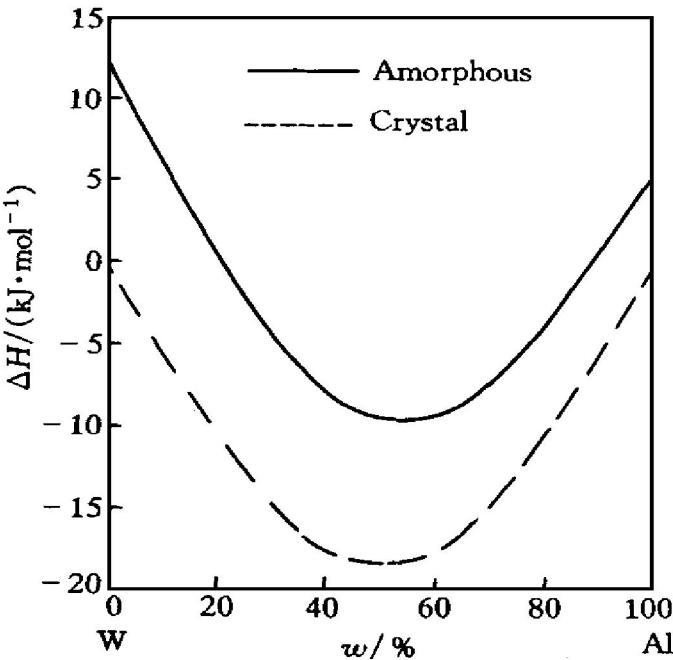


图 4 晶态和非晶态形成自由能

Fig. 4 Formation free energies of crystalline and amorphous state

$$y = |\varphi_A^* - \varphi_B^*| = |\Delta \varphi^*| \tag{3}$$

$$z = \left| \frac{R_A - R_B}{R_B} \right| = \left| \frac{\Delta R}{R_B} \right| \tag{4}$$

n_{ws} , φ^* , R 则分别为原胞边界上的电子密度、化学势和原子半径, 其值可从文献[8] 查得。将 Al-W 系的相应参数代入式中, 得 z 为 0.042, 而式(1) 右边值为 0.450, 不满足上述判据, 故 Al-W 系不能形成非晶。因此无论从热力学上还是从动力学上, Al-W 系统均不具备非晶形成的条件, 与我们的实验结果一致。

3 结论

- (1) 对 Al-W 系统, 用机械合金化方法, 不同成分的粉末经球磨后的结果为
- Al_{0.9}W_{0.1}→过饱和固溶体+ Al;
- Al_{0.8}W_{0.2} $\xrightarrow{80\text{ h}}$ 过饱和固溶体+ Al $\xrightarrow{120\text{ h}}$
- WAl₁₂+ 过饱和固溶体 $\xrightarrow{150\text{ h}}$
- 过饱和固溶体+ Al;
- Al_{0.5}W_{0.5} $\xrightarrow{50\text{ h}}$ 过饱和固溶体 $\xrightarrow{250\text{ h}}$ 新相;
- Al_{0.1}W_{0.9}→过饱和固溶体。

(2) Al-W 系用机械合金化不能形成非晶, 但 Al 在 W 中的溶解度大大扩展, 从实验结果可知, 铝在钨中的溶解度可超过 50% (摩尔分数)。

(3) $\text{Al}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ 粉末球磨 250 h 后出现新相。

REFERENCES

- 1 Koch C C, Cavin D B, Mckancy C G *et al.* Appl Phys Lett, 1983, 43: 1017.
- 2 Srinivasan S, Desch P B and Schwartz R B. Scr Metall Mater, 1991, 25(11): 2513.
- 3 Ma E and Atzmon M. Phys Rev Lett, 1991, 67(9): 1126.
- 4 Yvon P J and Schwartz R B. J Mater Res, 1993, 8(2): 239.
- 5 Suryanarayana C and Swandares R. Mater Sci Eng A, 1991, 131(2): 237.
- 6 Makhlof S A, Ivanov E, Sumiyama K *et al.* J Alloy Compd, 1992, 189(1): 117.
- 7 Kobayashi K F, Tachibana N and Shingn P H. J Mater Sci, 1990, 25(7): 3149.
- 8 De Boer F R, Boom R, Mattens W C M *et al.* Cohesion in Metals. Amsterdam: North-Holland, 1988.
- 9 Alonso J A, Gallego L J and Lopez J M. Philos Mag A, 1988, 58(1): 79.
- 10 Weeber A W and Bakker H. Physica B, 1988, 153: 13.
- 11 Zhang Heng(张恒), Zhang Bangwei(张邦维), Wu Lijun(吴力军) *et al.* Acta Physics Sinica(物理学报), 1994, 43(10): 1638.

MECHANICAL ALLOYING OF Al-W BINARY SYSTEM

Ouyang Yifang, Zhong Xiaping and Wu Weiming

Department of Physics, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China

ABSTRACT Binary alloy $\text{Al}_{1-x}\text{W}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.9$) was obtained by mechanical alloying. The structure of as-milled powders was studied by XRD. The morphology was observed and crystalline structure of as-milled powders was studied by SEM and TEM. The results indicated that solubility of Al in W is greatly extended after milled, however, the as-milled powders do not amorphize after 250 h milling, and a new body-centred tetragonal structure phase is founded in as-milled $\text{Al}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ samples after 250 h milling. The results of thermodynamic theoretical indicated that the Al-W system can not amorphize by mechanical alloying.

Key words mechanical alloying Al-W alloy X-ray diffraction

(编辑 黄劲松)