

机械合金化 Al-V-Fe 合金纳米晶粉末的 制备及其微观结构^①

林锦新 庞 华 贾 威 曾梅光

(东北大学理学院材料科学系, 沈阳 110006)

摘 要 通过机械合金化法制备了 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末, 该粉末由纳米尺寸的 fcc Al 相及非晶颗粒组成, 两者的尺寸分别为 7 nm 和 10 nm。应用 DTA 方法检测合金粉末的热稳定性。合金粉末从非平衡相向平衡相转变经历了两个阶段。制备具有非晶颗粒和纳米 fcc Al 相共存结构的合金粉末的最佳工艺条件为 40: 1 的球料比加 72 h 球磨。

关键词 纳米相合金 Al-V-Fe 合金 纳米晶 纳米非晶结构 机械合金化

中图分类号 TG123.111

近年来, 具有高比强度的铝基材料越来越引起人们的兴趣。在 Al 含量高达 92% (摩尔分数) 的富 Al 合金中, 通过快速冷却的方法, 可以获得非晶加二十面体^[1]或二十面体加面心立方铝^[2, 3]相的混合纳米尺寸结构。其中前一种混合结构的 Al 基合金的最高拉伸强度可达到 1 560 MPa^[4], 而后一种混合结构的 Al 基合金的强度可达到 1 360 MPa^[5]。Inoue 等人的研究结果认为超细的高含量二十面体的存在是获得超高性能的原因。同时由于在快凝过程中高密度的相缺陷和准晶相场的介入, 二十面体向无序相转变, 形成尺寸小于 1 nm 的次纳米结构^[6, 7], 使该合金在获得超高强度的同时具有良好的延展性。快凝 Al-V-Fe 合金薄带正是由于具有上述非晶加纳米晶的混合结构而具有超强的综合性能, 这为研究超高性能纳米结构铝合金启示了一条非常有意义的途径, 因为虽然对于结构材料来说这种快凝 Al-V-Fe 薄带难以推广使用, 但是如果能用机械合金化方法制备出具有同样混合微结构的合金粉末, 再制成块体纳米材料并获得超高强性能, 就会有广阔的

应用前景。本文作者正是基于这种考虑, 用机械合金化方法研究 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金中纳米晶和非晶混合结构形成过程, 并对粉末的微结构和热稳定性进行分析。

1 实验过程

试验采用 99.8% Fe 粉、99.9% Al 粉、Al-56.63% V 合金粉末为原料, 按 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 的摩尔比配制。

将配制好的合金粉末与 304 硬质钢球一起放入不锈钢罐, 并充氩气保护; 球料比分别为 20: 1, 30: 1, 40: 1; 所用的球磨机为振动球磨机。用日本理学 (Rigaku) D/max-rA 型 X 射线衍射仪分析合金粉末的结构。粉末样品的相转变测定在差热分析仪上进行, 升温速率为 10 K/min。微结构的观察在透射电镜 EM420 上进行。试样的热处理是将合金粉末封入玻璃管内, 真空度为 10^{-2} Pa, 然后在 650 K, 673 K, 700 K 和 800 K 下进行加热处理, 处理时间为

① 国家自然科学基金资助项目 59771020 收稿日期: 1998-09-21; 修回日期: 1998-12-15

林锦新, 男, 26 岁, 博士研究生

10 min。

2 结果

2.1 机械合金化 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 粉末的微观结构

图1是不同球磨时间的 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末的X射线衍射图。如图所示,随着球磨时间的增加,Al的(311)衍射峰变宽,强度减弱,

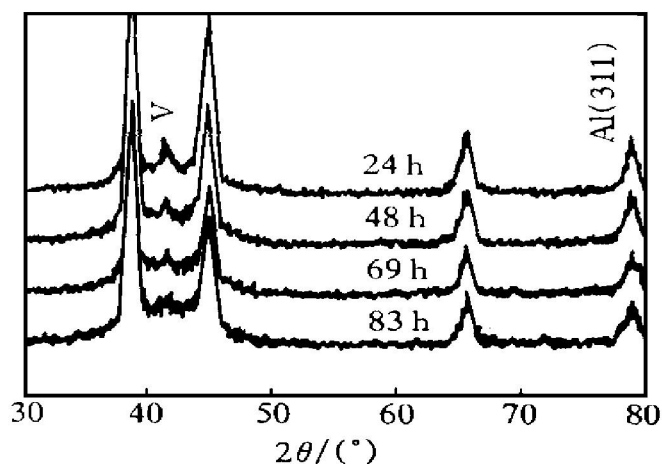


图1 经不同时间球磨的 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末的X射线衍射图(球料比为40:1)

Fig. 1 X-ray diffraction profiles as a function of milling time for mechanically alloyed $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ powders

并向高 2θ 方向移动。同时在 $2\theta = 40^\circ \sim 44^\circ$ 处的V的衍射峰也逐渐变宽、强度减弱,当球磨时间为69 h时V峰成为漫散的衍射峰。继续增加球磨时间至83 h,衍射图样无明显变化,说明合金结构趋于稳定。

图2则是69 h球磨的 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末的形貌像和电子衍射像。如图2所示, $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 的电子衍射像中含有一个弥散的环和一些衍射斑点,分别对应于非晶相和 fcc-Al 相,与图1的X衍射图样的结果符合。在 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 的形貌像中,则可以看到两种衬度,根据 Inoue^[8, 9]的研究结果可以认为,亮的衬度对应于 fcc-Al, 而暗的衬度对应于非晶相, Inoue 还从明暗两种衬度来确定非晶相和 fcc-Al 相的尺寸,这种方法在随后的高分辨电镜的研究中证明是可行的。因此从明暗两种衬度观察,非晶相和 fcc-Al 相的平均尺寸分别约为7 nm 和 10 nm。

2.2 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末的热稳定性与相转变

图3是经69 h球磨的 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末的DTA曲线。如图所示在630~800 K之间DTA曲线有两个放热峰,说明合金粉末加热过程中发生了两次相变。为了弄清放热反应后

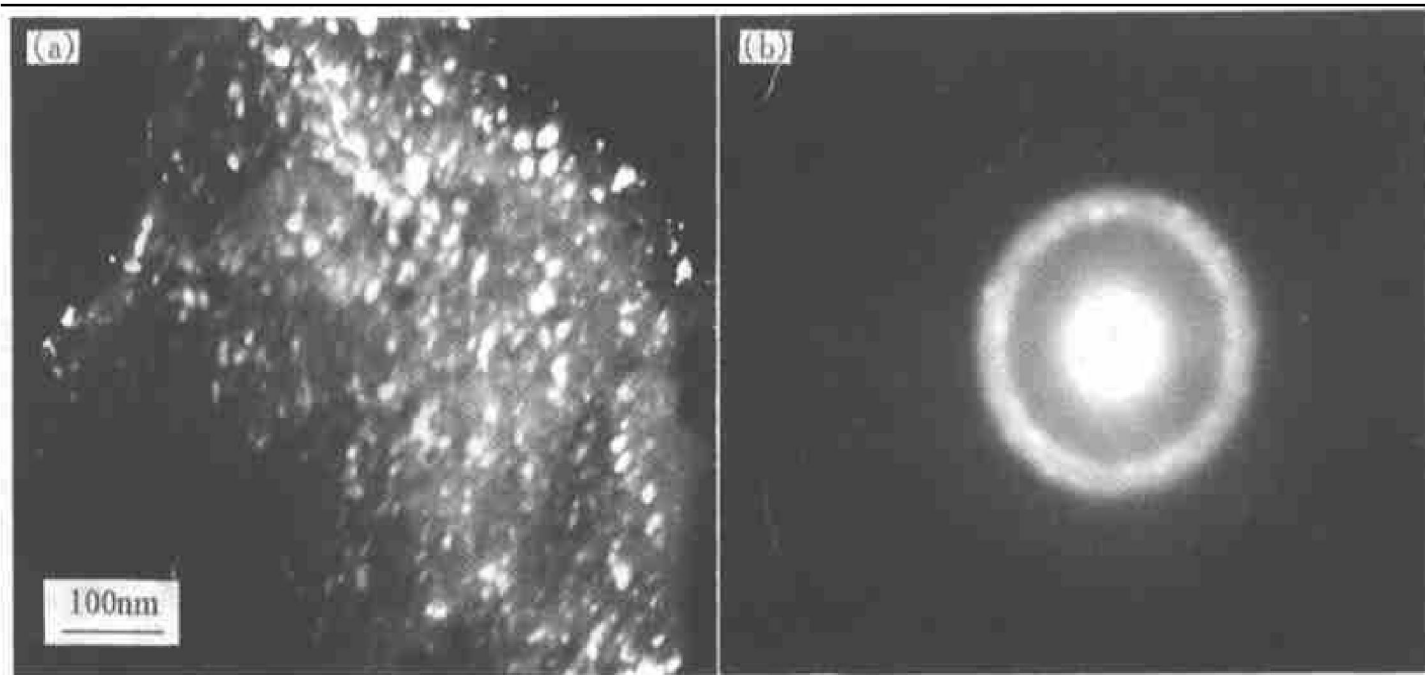


图2 经69 h球磨的 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末的暗场像(a)和电子衍射像(b)

Fig. 2 Dark field image (a) and electron diffraction pattern (b) of $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ powders after 69 h milling

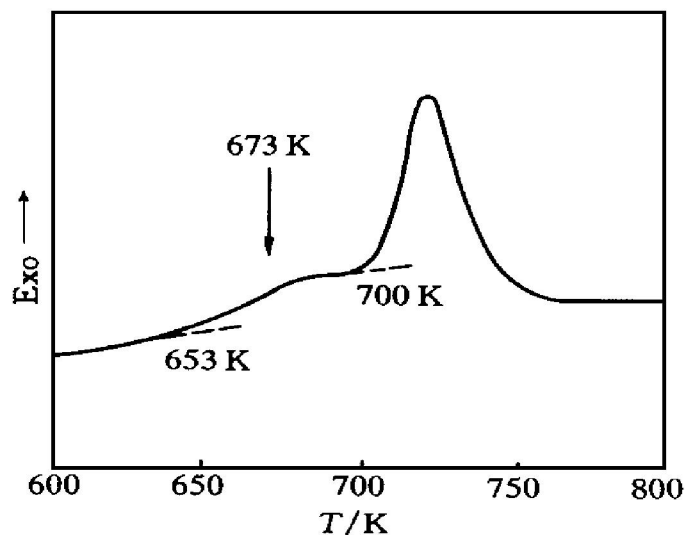


图3 经69 h球磨的 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curve of $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ alloy powder after 69 h milling

的相变产物, 合金粉末在不同温度下经600 s真空热处理后用 X 射线分析, 结果如图4所示, 图中标定的准晶相与 Al_{11}V 相的位置与文献[8, 9]吻合。从图4可见, 经 650 K 处理的合金粉末结构基本没有明显变化, 而 673 K 处理后的合金粉末已经开始出现准晶化趋势; 经 700 K 处理后, 合金粉末的基本结构为 $\text{fcc-Al} + \text{准晶} + \text{未知相 X}$ 组成; 而 800 K 处理后, 合金粉末得到由 $\text{fcc-Al} + \text{Al}_{11}\text{V} + \text{未知相 X}'$ 的平衡结构, 不排除未知相 X 和 X' 为热处理过程中出现的氧化相。因此可以认为具有非晶+ 纳米 Al 晶粒混合结构的 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末的晶化始于 650 K, 经历了如下的相变过程: $\text{fcc-Al} + \text{非晶} \rightarrow \text{fcc-Al} + \text{准晶} + \text{X 相} \rightarrow \text{fcc-Al} + \text{Al}_{11}\text{V} + \text{X}' \text{相}$, 与 Inoue^[8, 9]的研究结果相似。但球磨粉末的玻璃态转变温度、晶化温度与快凝薄带相比均向高温方向移动, 这说明机械合金化粉末有更好的热稳定性。

2.3 球料比对 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末结构的影响

如图5所示, 在球磨时间相同的情况下用三种球料比来探讨其对合金结构的影响。当球料比为 20:1 或 30:1 时, 合金化的过程是非常缓慢的, 尽管球磨时间达到 72 h, 衍射谱中仍有非常明显的 V 衍射峰。当球料比为 40:1 时,

合金化过程则相对迅速。而从图1, 2看, 经 69 h 球磨后合金粉末已得到 $\text{fcc-Al} + \text{非晶相}$ 的混合结构, 继续延长球磨时间到 83 h, 粉末的结构没有明显的变化。因此可以确定 40:1 的球料比加 72 h 的球磨时间是获得 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末的最佳工艺条件。

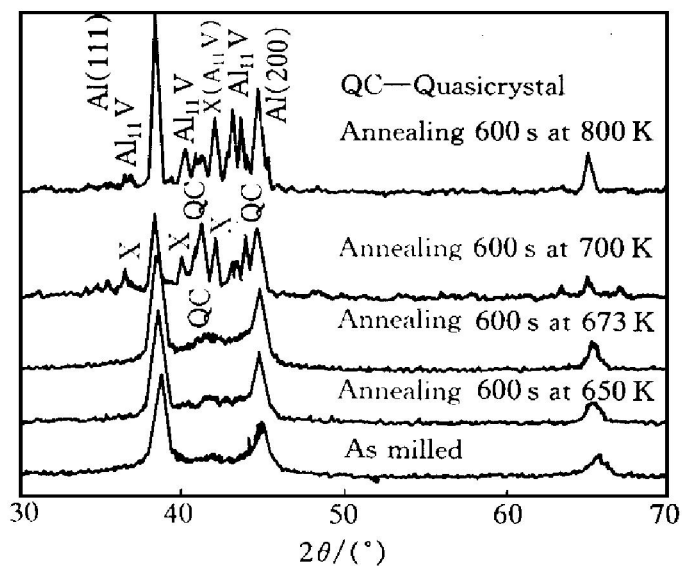


图4 在不同温度下处理600 s 的 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末的 X 射线衍射图(球料比为 40:1)

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ samples heating at different temperature for 600 s

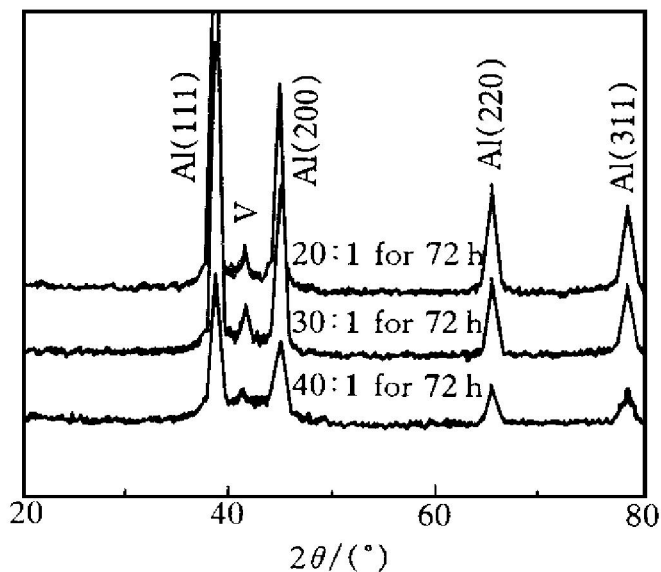


图5 在不同球料比下经相同球磨时间后 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末的 X 射线衍射图

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ alloy after 72 h milling by different ball-to-powder mass ratio

3 结论

(1) 通过机械合金化方法可以制得具有 fcc-Al 晶粒和非晶相混合结构的 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末, 其 Al 晶粒和非晶颗粒尺寸分别为 7 nm 和 10 nm。

(2) 机械合金化合金的具有 fcc-Al 晶粒和非晶相混合结构的 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末有较好的热稳定性。

(3) 制备具有混合结构的 $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ 合金粉末的最佳工艺条件为 40: 1 的球料比和 72 h 的球磨时间。

REFERENCES

1 Kim Y H, Inoue A and Masumoto T. Mater Trans

JIM, 1990, 31: 7747.

2 Inoue A, Watanabe M, Kimura H M *et al.* Mater Trans JIM, 1992, 33: 723.

3 Horio Y, Inoue A and Masumoto T. Trans Mat Res Soc Jpn, 1994, 16a: 127.

4 Kim Y H, Inoue A and Masumoto T. Mater Trans JIM, 1991, 32: 599.

5 Inoue A. Mater Sci Eng, 1994, A179/A180: 57.

6 Inoue A, Kimura H M, Sasamori K *et al.* Mater Trans JIM, 1995, 36: 6.

7 Inoue A. Nanostructured Materials, 1995, 6: 53.

8 Inoue A, Kimura H, Sasamori K *et al.* Mater Trans JIM, 1995, 36: 1219.

9 Inoue A, Kimura H, Sasamori K *et al.* Nanostructured Materials, 1996, 7: 363.

PREPARATION AND MICROSTRUCTURE OF Al-V-Fe ALLOY BY MECHANICALLY ALLOYING

Lin Jinxin, Pang Hua, Jia Wei and Zeng Meiguang

*Department of Materials Science, College of Science,
Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China*

ABSTRACT Alloy powder consisting of nanoscale amorphous particles plus fcc-Al phase has been prepared in $\text{Al}_{94}\text{V}_4\text{Fe}_2$ by mechanically alloying, the sizes of amorphous and fcc-Al phase particles are about 10 nm and 7 nm, respectively. The thermal stability of the nanoscale amorphous particles in coexistence with the Al phase was examined by DTA. The phase transition of that non-equilibrium phase transiting into equilibrium mixture appears to take place through two stages, i. e. fcc-Al + amorphous $\rightarrow$ fcc-Al + quasicrystal + X phase $\rightarrow$ fcc-Al + Al_{11}V + X' phase. The best processing parameter for achieving amorphous and nanoscale fcc-Al phase mixed powders are 40: 1 ball-to-powder mass ratio plus 72 h milling.

Key words nanophase alloy aluminum-vanadium-iron alloy nanocrystal nanoamorphous structure mechanically alloying

(编辑 吴家泉)