

Mo-Si 系机械合金化非晶转变^①

刘绍军 曲选辉 刘志坚 黄伯云

(中南工业大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要 利用透射电镜和 X 射线衍射技术研究了 Mo-36.5% Si、Mo-45% Si 和 Mo-66.7% Si 混合粉在机械合金化过程中的相结构变化。经长时间球磨后, 这三种粉都可以转变为非晶; 不同成分混合粉的中间产物并不相同, 中间产物的差异导致了不同成分的 Mo-Si 系非晶转变的机制不同。Mo-36.5% Si 的非晶化过程是首先形成亚稳相的过饱和固溶体, 然后形成了非晶, 此时, Mo 和 Si 原子的尺寸因素是非晶转变的决定因素。Mo-45% Si 和 Mo-66.7% Si 混和粉则是首先形成了金属间化合物, 然后形成了非晶相, 此时, 缺陷为非晶转变的决定因素。

关键词 机械合金化 非晶 金属间化合物

中图法分类号 TF1221, TF123.3

机械合金化(MA)是球磨过程中粉体不断破裂、变形、冷焊和短程扩散而实现合金化的一种技术。机械合金化的最终产物依赖于各种因素, 诸如球磨机的类型和速度, 球料比, 球径及元素之间的混合热等^[1, 2]。利用 MA 技术合成的亚稳态材料, 如非晶 MoSi₂, 通过随后的热固结技术可望有效地改善其微观组织, 克服其室温脆性和高温强化不足。Miedma 根据计算指出大而负的混合热是薄层扩散偶固态非晶化反应(SSAR)的重要条件之一, 这也适合于 MA 过程中的 SSAR^[3]。然而近来的试验结果和理论分析表明负的混合热并不是机械合金非晶化的重要条件, 因为机械研磨过程中提供的机械能及原子尺寸的差异对非晶化过程也有重要作用^[4]。鉴于 Mo-Si 系机械合金化非晶转变的研究具有实际意义, 本文将讨论 Mo-36.5% Si(原子分数, 下同) Mo-45% Si 及 Mo-66.7% Si 混合粉的机械合金非晶化转变。

1 试验方法

试验用原料为钼粉, 纯度> 99.5%, 粒度

< 0.15 μm。硅粉纯度> 99.99%, 粒度为- 100 目。首先将 Mo 粉和 Si 粉以一定比例混合。研磨球是淬火钢珠, 球径为 6 mm, 球料比取为 30: 1。采用的球磨机为搅拌式球磨机, 转速为 480 r/min, 球磨过程中采用氩气保护气氛。每隔一定时间, 取出少量粉末样品。采用 Rigaku3014 X 射线衍射仪和 H800 透射电镜进行合金化过程的物相变化和非晶化的分析。

2 试验结果与讨论

2.1 Mo-36.5% Si 混合粉的非晶化

图 1 表明, Mo-36.5% Si, 经 15 h 球磨后 Si 峰已完全消失, Mo 的 XRD 峰强度随着球磨时间的延长不断减弱和明显宽化。球磨过程没有出现 Mo₅Si₃ 和 MoSi₂ 金属间化合物相峰, 同时 Mo 峰不断地向高角方向移动。而在室温和平衡状态下, Si 在 Mo 中的固溶度几乎为零, 因此, 球磨形成了 Mo-Si 系过饱和固溶体亚稳相。继续球磨至 120 h 时, 过饱和固溶体转变为非晶(X 射线衍射图上为非晶衍射包)。80 h 后, θ 角的下降可能是由于经长时间球磨

① 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996- 12- 16; 修回日期: 1997- 02- 25

刘绍军, 男, 26 岁, 博士生

后, 位错密度增大, 同时又具有低的弹性储存能, 因此, 位错是以降低应变能的组态形式排列的, 而这样的组态形式是位错多边化排列的结果, 即位错离开它们的滑移面而形成弯曲平台导致了长程应力区的消失^[5]。

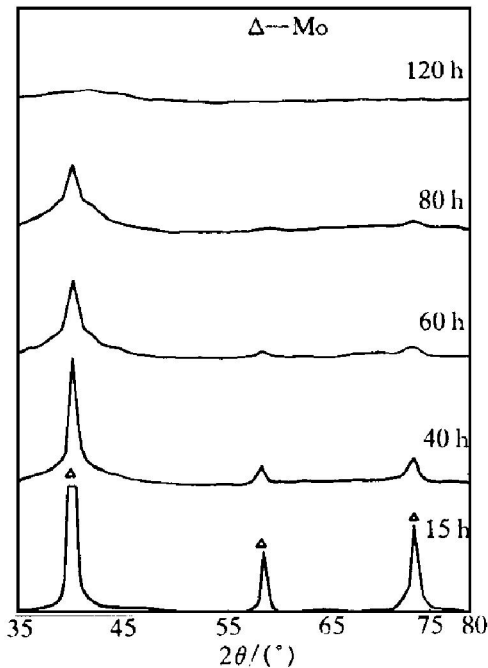


图 1 Mo-36.5%Si 混合粉的 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Mo-36.5%Si mixtures

Egami 和 Waseda^[6] 等通过对固溶体内原子间的微观应力分析建立了经验模型。发现二元合金非晶相的最小固溶度含量 C_B^{min} 是和原子尺寸差异紧密相关的。其中:

$$C_B^{min} = | \lambda_0 | [V_A / (V_A - V_B)]$$
$$= | \lambda_0 | \{ 1 / [(r_B / r_A)^2 - 1] \}$$

式中 λ_0 是原子尺寸因素, V_i 是原子体积, r_i 是组元的原子半径。机械合金化过程中, 当固溶度 C_B 超过了 C_B^{min} 时, 固溶体将变得不稳定而转变为非晶相。因此, Mo-36.5%Si 混合粉非晶化过程中, 原子尺寸因素是其决定因素之一。Mo-36.5%Si 的非晶化过程则是: 球磨过程中, 大量缺陷所产生的快速通道使 Si 原子通过扩散进入基体并形成了过饱和固溶体; 而原子尺寸因素差异使得固溶体的固溶度超过了非晶形成的临界值 C_B^{min} 时, 固溶体变得不

稳定而形成了非晶。

2.2 Mo-45% Si 和 Mo-66.7% Si 混合粉的非晶化

图 2 表明, 随着球磨时间的延长, Si 峰逐渐消失, Mo 峰明显宽化, 在 30 h 时, Si 峰完全消失; 当 50 h 时, 出现了金属间化合物 $MoSi_2$; 当达到 120 h 时, 粉末基本上转变为非晶。图 3 是在 120 h 的 TEM 照片, 为一非晶衍射环。图 4 则表明, 经 5 h 球磨后, Si 峰已完全消失, 而 Mo 的 XRD 峰强度明显减弱和宽化, Mo-45% Si 与 Mo-66.7% Si 的不同在于后者经

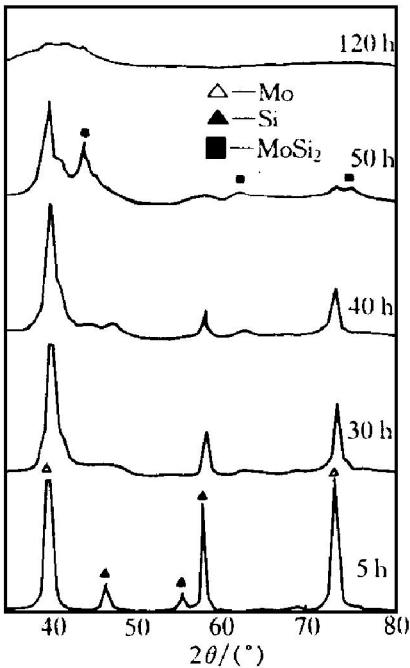


图 2 Mo-66.7%Si 混合粉的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Mo-66.7%Si powder mixtures

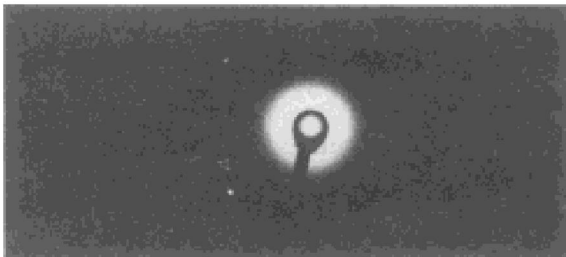


图 3 Mo-66.7%Si 120 h 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM image of Mo-66.7%Si powder mixtures after 120 h milling

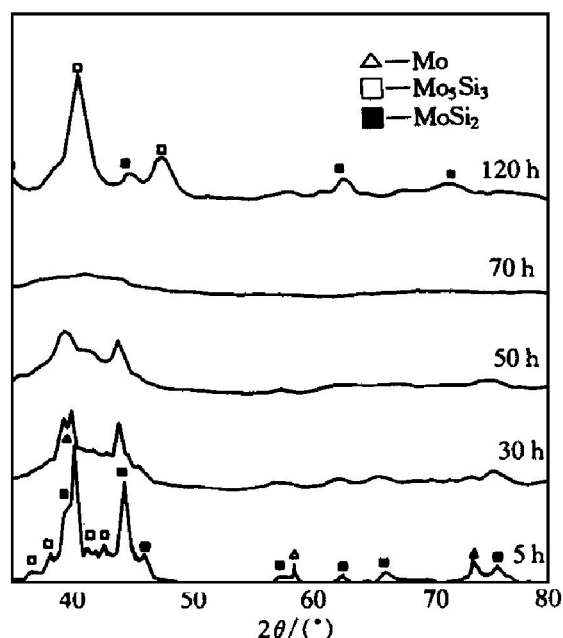


图4 Mo-45% Si 经不同时间球磨后的 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Mo-45% Si powder mixture

50 h 球磨后才出现的 MoSi_2 峰, 前者经 5 h 球磨就已合成, 同时伴随有 Mo_5Si_3 相。当球磨至 70 h 时, Mo-45% Si 的非晶转变完成。继续球磨至 120 h 时, 则出现晶体相的衍射峰。

因此, 尽管球磨不同成分的 Mo 和 Si 混合粉都可以获得非晶粉末, 但 Mo-36.5% Si 和 Mo-66.7% Si 及 Mo-45% Si 的非晶化途径有了很大的差异。Mo-36.5% Si 的非晶化是首先形成了非平衡态的过饱和固溶体, 继续球磨导致

了非晶, 其中间产物没有金属间化合物。而 Mo-45% Si 和 Mo-66.7% Si 非晶化则是首先形成金属间化合物, 继续球磨形成了非晶。这表明, 成分对 Mo-Si 系机械合金化的相结构变化影响很大。在成分 Mo-45% Si 和 Mo-66.7% Si 混合粉的球磨过程中, 金属间化合物比 Mo-Si 系非晶相优先形核。金属间化合物的非晶化, 并不是由于两元素间大而负的混合热所提供的热力学驱动力或原子尺寸因素导致的过饱和固溶体失稳; 此过程, 必须使金属间化合物的自由能提高到相应的非晶相之上才能进行, 而该自由能的增量是由于球磨所导致的总缺陷及晶格缺陷的积聚, 特别是晶界的作用引起的。由于晶界为高能量区, 再加上晶内大量缺陷的存在, 使得金属间化合物的能量上升到甚至超过非晶相的能量, 才导致了非晶相的形成。

REFERENCES

- 1 Sundaresan R and Jackson A G. Mater Sci Eng, 1988, 97: 115.
- 2 Johnson W L. Mater Sci Eng, 1988, 97: 1.
- 3 Schwarz R B, Petrich R R and Saw C K. J Non-Cry Sol, 1985, 76: 281.
- 4 Shen T S. Prog Mater Sci, 1986, 81: 30.
- 5 Lönnberg B. J Mater Sci, 1994, 29: 3227.
- 6 Egawi T and Waseda Y. J Non-Cry Sol, 1984, 64: 113.

AMORPHIZATION OF Mo AND Si POWDER BY MA

Liu Shaojun, Qu Huanghui, Liu Zijiang, Lei Changming and Huang Baiyun

Institute of Powder Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

ABSTRACT The amorphization of elemental Mo and Si powder upon mechanical alloying (MA) was studied by X-ray diffraction and TEM. After long time grinding, Mo-36.5% Si, Mo-45% Si and Mo-66.7% Si mixture powders could be amorphized, but different powders had different middle products. The difference made the mechanism of amorphization different. First the amorphization procession of Mo-36.5% Si formed super-saturated solid solution, then formed amorphous state. That of Mo-45% Si and Mo-66.7% Si first formed intermetallic compound, then formed amorphous state.

Key words mechanical alloying amorphization intermetallic compound

(编辑 朱忠国)