

正混合热体系的机械驱动非晶化^①

柳 林

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

摘 要

报道了用机械合金化法制备具有正混合热 Ta-Cu 系的非晶合金, 通过 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)等手段, 研究了球磨样品的结构变化, 并在实验上确定了 Ta-Cu 系非晶形成范围, 分析了正混合热体系的非晶转变驱动力。最后, 用热分析技术研究了所形成的非晶 Ta-Cu 合金的热稳定性。

关键词: 正混合热体系 机械合金化 非晶化

自 Koch 等人^[1]首先报道用机械合金化法成功地制备出 Ni-Nb 非晶合金以来, 机械合金化技术在制备非晶材料方面受到广泛重视, 因为它为生产大块非晶材料提供了广阔的前景。至今, 人们用该方法已获得了近百种二元非晶合金^[2-5]。但所研究的合金系多局限于两元素具有负混合热的体系, 并认为这种负混合热是晶态向非晶态转变的驱动力^[6]。此外, 实验还表明: 金属间化合物通过高能球磨也能获得非晶态, 球磨引入的缺陷被认为是诱导非晶转变的主要原因。然而, 有关正混合热体系的机械驱动非晶化的工作至今报道甚少, 这种体系的非晶转变可能涉及一个全新的相变机制。Ta, Cu 是在固态和液态下均不互溶的两种元素, 并且 Ta-Cu 系具有正的混合热焓^[7]。本文将研究这种体系的机械驱动非晶化。

1 实验方法

实验用粒度分别为 45 μm 和 75 μm 、纯度分别为 99.8% 和 99.5% 的金属 Cu 和 Ta 粉为

原料, 配成不同成分的 $\text{Ta}_x\text{Cu}_{100-x}$ 混合粉末 ($x = 10 \text{ at.}\% \sim 95 \text{ at.}\%$), 在氩气保护下密封于容积为 120 mL 的不锈钢罐中。选用 $d16 \text{ mm}$ 的不锈钢球 6 只, $d10 \text{ mm}$ 的不锈钢球 20 只, 球与粉的重量比为 15 : 1, 在 QF-1 型行星式球磨机上进行化合反应, 所有的样品均球磨 100 h。然后, 在氩气保护下取样并进行结构分析。

X 射线衍射实验是在 Philips PW-1700X 光衍射仪上完成的, 采用 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射。形貌观察分别是在 Joel-200CX 透射电镜及 Aram-1000B 扫描电镜上进行的。热分析实验是在 Perkin-Elmer DTA1700 热分析仪上完成的。用 Kissinger 方法计算各非晶样品的晶化激活能。选用高纯度 Al 和 Ag 作为标样来修正仪器误差, 以准确确定峰温。

2 结果和讨论

2.1 Ta-Cu 系的非晶转变

在 $10 \text{ at.}\% \leq x \leq 95 \text{ at.}\%$ 范围内, 对不同成分的 $\text{Ta}_x\text{Cu}_{100-x}$ 混合粉末进行了球磨。图 1 是

^① 于 1993 年 6 月 19 日收到初稿

经 100 h 球磨后, Ta-Cu 系不同成分合金的 X 射线衍射曲线。从图中可看出, Ta 的成分在 $90 \text{ at.}\% \geq x \geq 50 \text{ at.}\%$ 范围内, Ta、Cu 的晶态峰完全消失, 只有表征非晶结构的漫散射峰包, 这说明在此成分范围内, 球磨能获得单一的非晶相。并且, 随着 Cu 含量的增加, 非晶衍射包最大值的位置略向高角方向移动。这是由于所形成的非晶相的成分不同所致。从图 1 还可看出, Ta 的成分在 $50 \text{ at.}\% > x > 20 \text{ at.}\%$

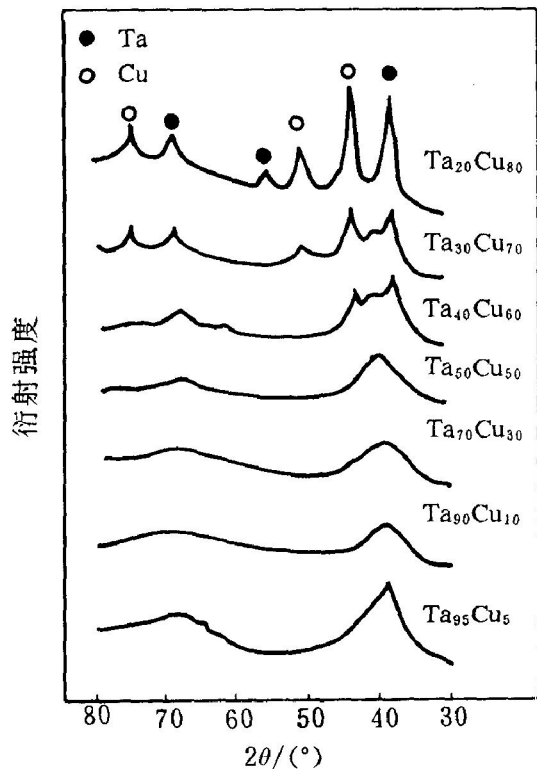


图 1 不同成分的 Ta-Cu 合金的 X 射线衍射结果
(经 100 h 球磨后)

的范围内, 获得部分非晶相, 并有晶态 Ta 和 Cu 与其共存。随着 Cu 含量增加, 晶态相的比例增大。当 Ta 的含量 $x > 90 \text{ at.}\%$ 时, 合金也获得部分非晶相, 并与少量晶态 Ta 共存。在 Ta 的含量 $x \leq 20 \text{ at.}\%$ 时, 样品的 X 射线谱上已经看不出具有非晶特征的衍射包。这说明, 在此成分范围内, 球磨不能使 Ta-Cu 发生非晶转变。

图 2 是不同成分的 Ta-Cu 合金经 100 h 球磨后的 SEM 结果。从图中可看出, 当 Cu 含量

比较低时, 球磨颗粒的形貌比较规整, 呈球状分布, 且大小均匀。随着 Cu 含量增加, 颗粒变得粗大, 且形状不规整。如对于 $\text{Ta}_{10}\text{Cu}_{90}$ 合金, 有的颗粒达到 mm 级。这是由于铜比较软, 在高 Cu 含量的样品中, 粉末易于焊合。为了揭示球磨样品的内部结构, 我们用透射电镜作了进一步的观察。图 3 表示经 100h 球磨后, 各合金的透射电镜结果。图 3(b)、(c) 分别表示 $\text{Ta}_{90}\text{Cu}_{10}$ 及 $\text{Ta}_{70}\text{Cu}_{30}$ 的明场象以及相应的选区电子衍射花样, 其明场象中的无特征结构及衍射花样的晕环, 说明这些样品基本上是由单一的非晶相所组成。图 3(a)、(d) 分别表示 $\text{Ta}_{95}\text{Cu}_5$ 和 $\text{Ta}_{40}\text{Cu}_{60}$ 合金的电镜结果, 其电子衍射花样中, 除了非晶晕环外, 还存在部分晶态衍射环。这说明, 球磨只能使这些合金发生部分非晶转变。图 3(e) 是 $\text{Ta}_{20}\text{Cu}_{80}$ 合金的电镜结果。其电子衍射花样中看不出非晶晕环的存在, 只有 Ta、Cu 的晶态衍射环。这说明, 在球磨作用下, 此合金未发生非晶转变。以上的电镜结果, 与 X 光衍射结果相一致。

为了探讨这种正混合热体系的非晶转变机制, 我们曾重点研究了 $\text{Ta}_{70}\text{Cu}_{30}$ 混合粉末在机械驱动下的结构变化过程^[8]。实验发现在球磨初期, Cu 大量地固溶于 Ta 中, 同时球磨使晶粒细化并引入大量的缺陷, 这无疑会引起系统自由能的增加。Beke^[9]提出, 当球磨引入系统的能量 (ΔG_c) 有两部分组成, 其一是固溶体的形成能 ΔG_s , 另一是缺陷能 ΔG_d (包括晶粒细化引起的界面能), 即: $\Delta G_c = \Delta G_s + \Delta G_d$ 。 ΔG_d 可通过 DSC 的放热峰近似地给出。通过 Miedema 模型^[10,11]可计算出固溶体的形成能 ΔG_s 及非晶形成能 ΔG_a 。图 4 给出了 ΔG_c 和 ΔG_a 与成分的变化关系。从图中可见, Ta-Cu 系在很宽的成分范围内满足 $\Delta G_c > \Delta G_a$ 。需指出的是: 在计算固溶体的形成能时, 我们是按形成连续固溶体处理的, 这与实际情况存在差异。因此计算的 ΔG_s 要偏大。但可以认为在机械驱动下正混合热体系发生非晶转变的驱动力主要来源球磨输入系统的能量。

2.2 非晶 Ta-Cu 合金的热稳定性

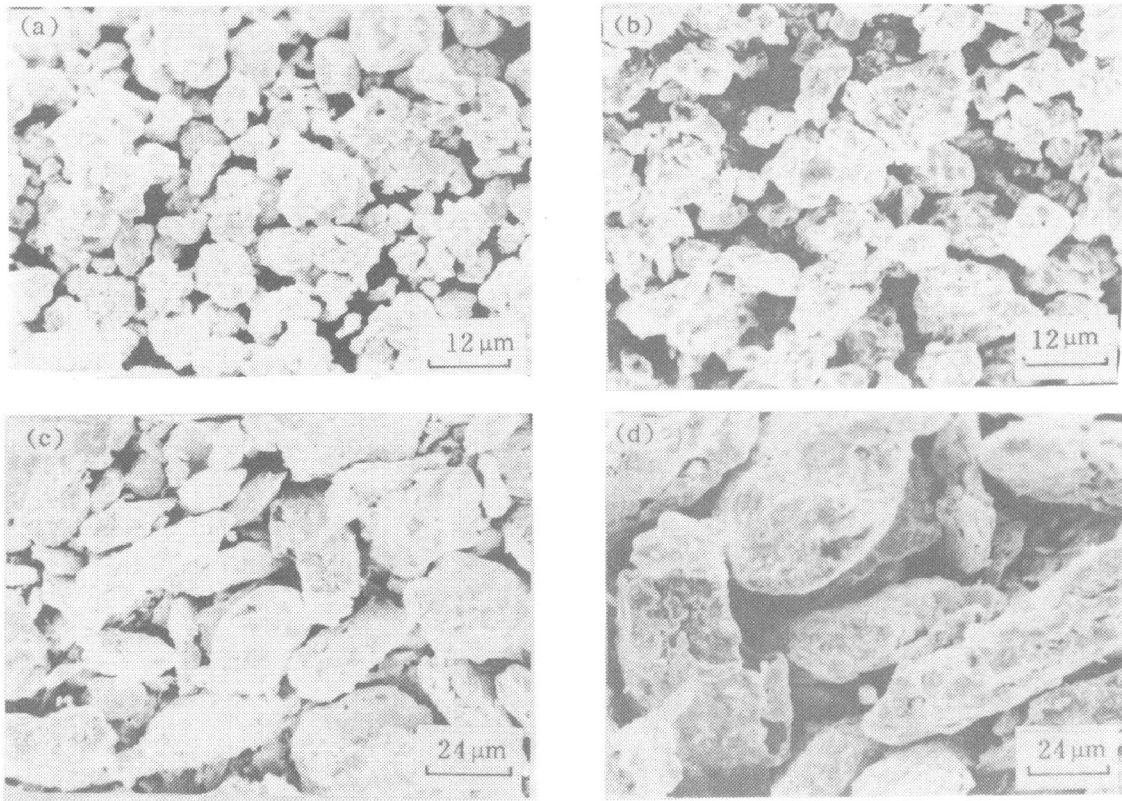


图 2 不同成分的 Ta-Cu 合金的 SEM 结果(经 100 h 球磨后)

(a) — Ta₉₀Cu₁₀; (b) — Ta₇₀Cu₃₀; (c) — Ta₄₀Cu₆₀; (d) — Ta₁₀Cu₉₀

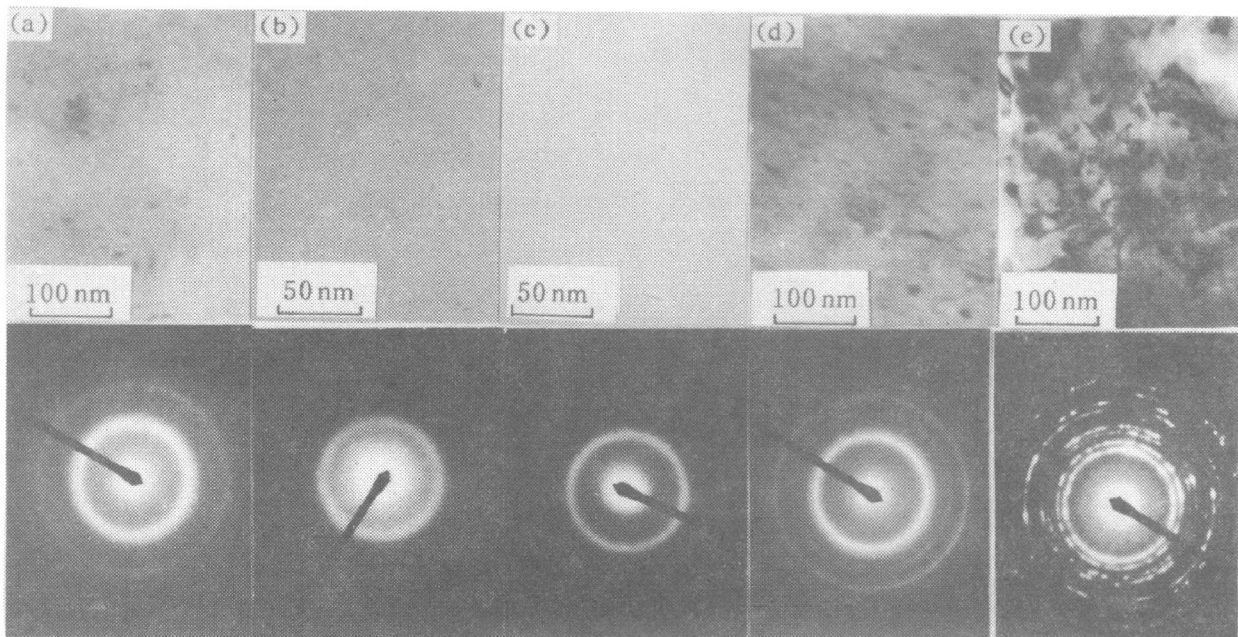
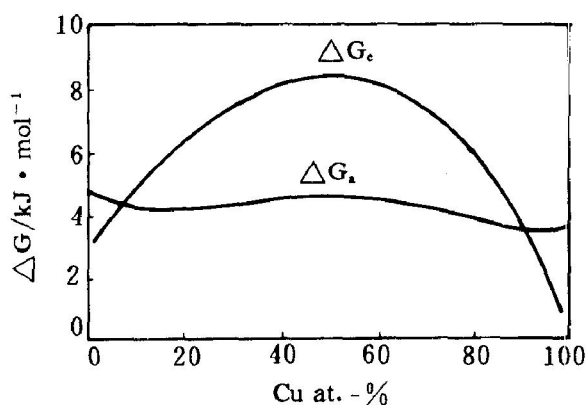


图 3 不同成分的 Ta-Cu 合金的 TEM 结果(经 100 h 球磨后)

(a) — Ta₉₅Cu₅; (b) — Ta₉₀Cu₁₀; (c) — Ta₇₀Cu₃₀; (d) — Ta₄₀Cu₆₀; (e) — Ta₂₀Cu₈₀

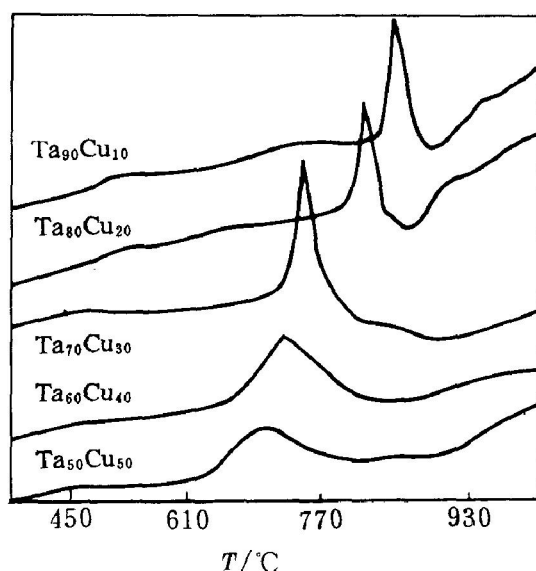
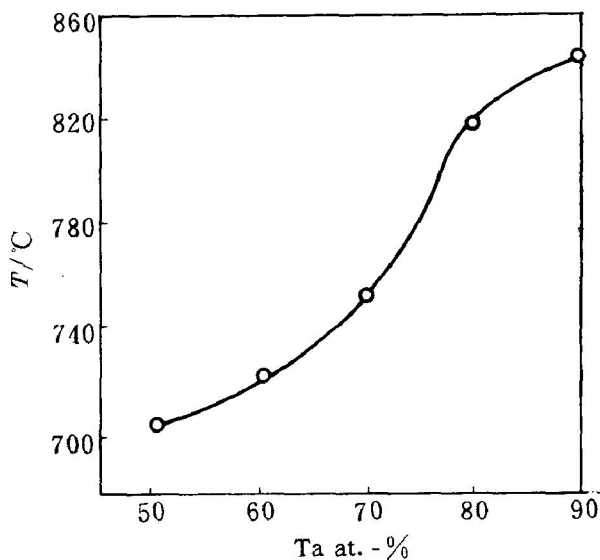
非晶态合金在热力学上是一种亚稳态合金,在一定条件下将发生晶化,转变成能量更

图4 ΔG_c 和 ΔG_a 与成分的变化关系

低的晶态结构。图5是各成分 Ta-Cu 非晶合金的 DTA 曲线(扫描速率为 30 K/min)。由图可看出,各样品的 DTA 曲线上均有一个放热峰,它对应非晶态合金的晶化。并且,各合金的晶化峰温随 Ta 含量的增加而升高。峰温与成分的关系示于图6。这一结果,与 Nastasi 等^[12]通过共溅射法制备的 Ta-Cu 非晶合金的晶化温度与成分的变化关系相一致。可以看出,Cu-Ta 非晶合金具有高的晶化温度。如 Ta₉₀Cu₁₀ 非晶合金,其晶化温度高达 845 °C (1 118 K)。这一晶化温度,与球磨 Al-Ta 非晶合金的晶化温度相似。根据在不同速率扫描下的峰温的变化,可求得非晶态合金的晶化表观激活能。通过 Kissinger 方程我们求出了 Ta₆₀Cu₄₀、Ta₇₀Cu₃₀、Ta₉₀Cu₁₀ 三种非晶合金的晶化激活能分别为 $E_a = 145.6$ 、 168.1 和 204.3 kJ/mol。由此可见,Ta-Cu 非晶合金的晶化激活能随 Ta 含量增加而增大。这表明 Ta 含量愈高,非晶合金晶化所需要越过的能垒愈大,在热力学上愈稳定。

3 结论

(1) 尽管 Ta-Cu 系具有正的混合热,但实验结果表明,机械合金化可实现这种体系的非晶转变。在成分 $50 \leq x_{Ta} \leq 90$ 范围内,可获得单一的非晶相;在 $x_{Ta} < 90$ 和 $20 < x_{Ta} < 50$ 范围内,能获得部分非晶相。

图5 各 Ta-Cu 非晶合金的 DTA 曲线
(升温速率: 30 K/s)图6 晶化温度与成分的变化关系
(升温速率: 30 K/s)

(2) 正混合热 Ta-Cu 体系的非晶转变驱动力主要来源于球磨输入系统的能量。

(3) 热分析实验表明,Ta-Cu 非晶合金的晶化温度和晶化温度和晶化激活能随着 Ta 的含量的增加而提高,表明高 Ta 含量的非晶合金具有更好的热稳定性。

(下转 63 页)

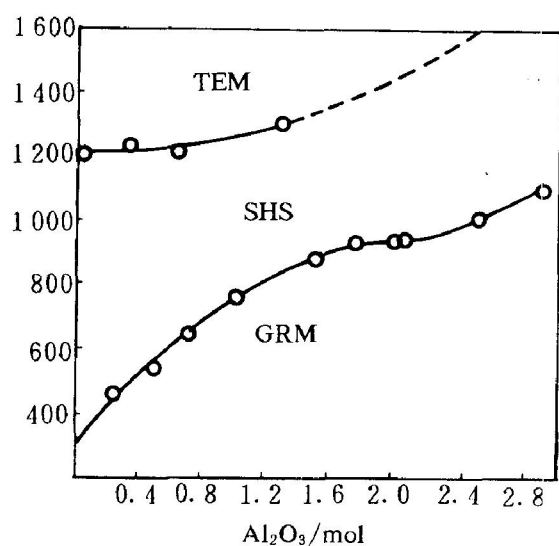


图4 反应模式状态图举例

预热温度,并结合差热分析(DTA)结果可绘制 TEM—SHS—GRM 反应模式状态图。从反应模式状态图可以帮助正确选择反应模式。

参考文献

- 1 Munir Z A. Am Ceram Soc, 1988, 67(2): 342—49.
- 2 Munir Z A. Anselmi—Tamburini. Mater Sci Rep, 1989, 3: 277—365.
- 3 Frankouser, William L. Advanced processing of Ceramic compounds, Park Ridge, Noyes Data Corporation, Jersey, U S A 1987.
- 4 Crider I F. Ceram Eng Sci Proc, 1982, 3(9—10): 519—528.
- 5 Barin I, Rnacke D. Thermo—Chemical properties of Inorganic Substances, 1973, 1977 (Supplement).

(上接 53 页)

参考文献

- 1 Koch C C, Cavin O B *et al.* Appl Phys Lett, 1983, 43: 1017.
- 2 Koch C C. Ann Rev Mater Sci, 1989, 19: 21.
- 3 Weeker A W, Bakker H. Physica, 1988, B153: 93.
- 4 Schultz L. Mater Sci Eng, 1988, 97: 15.
- 5 Eckert J, Schultz L *et al.* J Appl Phys, 1988, 64: 3224.
- 6 Schwarz R B, Petrich R R, Saw S K. J Non-cryst Sol, 1985, 76: 281.
- 7 Bore F R, de Boom R *et al.* In: Cohesion in Metals, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- 8 Liu L, Chu Z Q, Dong Y D. J Alloys Compounds, 1992, 186: 217.
- 9 Beke D L, Bakker H, Loeff PL. J Phys Collog, C4, 1990, 51: 63.
- 10 Miedema A R, Chatel de P F, Doer de F R. Physica, 1980, B100: 1.
- 11 Nissen A K, Boer de F R *et al.* CALPHAD, 1983, 7: 51.
- 12 Nastasi M, Saris F W *et al.* J Appl Phys, 1985, 58: 3052.