

机械合金化合成 Ni—Ti 非晶态合金^①

梁国宪 王尔德 李志民

(哈尔滨工业大学 435 信箱, 哈尔滨 150006)

摘 要

用机械合金化方法制备了 $\text{Ni}_x\text{Ti}_{(100-x)}$ ($x=10\sim70$) 合金, 用 X 射线衍射、SEM 及 TEM 研究了机械合金化过程中 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 粉末的组织结构变化, 最后由 DSC 差热分析研究了 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 非晶态粉末的晶化行为。

关键词: 机械合金化 Ni—Ti 合金 非晶合金

近年来, 机械合金化技术被广泛用于制备非晶态^[1]、准晶态^[2]和纳米级晶态合金^[3]以及金属间化合物^[4]。这种由固态反应制备新材料的技术已日益受到人们的重视, 特别是对具有潜在应用前景的 Ni—Ti 系合金的研究较多。本文则选用 Ni、Ti 的单质混合粉进行机械合金化, 以研究其合金化机理及非晶化过程。

1 实验方法

将 Ni 粉(99.9 wt.-%, 平均粒径 $4\mu\text{m}$)和 Ti 粉(99.5 wt.-%, $\sim 60\mu\text{m}$), 按 $\text{Ni}_x\text{Ti}_{(100-x)}$ ($x=10, 20, 30, 50, 60, 70$) 的比例混合后, 于高纯氩保护下, 在搅拌式高能球磨机中球磨, 球磨介质为 GCr15 钢球, 球径 6 mm, 球、料重量比 40:1, 转速 400 r/min。每隔一定时间取少许粉末进行测试。

在 RIGAKUD/max- γ B 型 X 射线衍射仪上采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射分析粉末结构, 制样时将球磨粉末与环氧树脂混合, 装入 $d70\text{mm}\times 5\text{mm}$ 铜管中固化, 然后抛光、喷金。透射分析是将粉末直接放在铜网上进行观察的。

球磨粉末的热特性是在 Perkin—Elmer

PSC-7 型差热分析仪上于高纯氩气保护下进行的, 升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果分析与讨论

图 1 为 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 单质混合粉经不同球磨时间后的组织背散射电子像。球磨初期, 粉末组织呈典型的层片特征, 并随着球磨的进行, 层片组织细化。经 1 h 球磨后, 粉末体的背散射电子像显示均一的衬度, 表明 Ni—Ti 已在宏观上混合均匀, 由扫描电镜已难以看出组织的不均匀性, 但此时尚未完全合金化。

图 2 为该试样经不同时间球磨后的明场像及选区衍射照片, 在球磨 15 min 时, 粉末仍然为晶体结构, 但衍射斑点已不完全, 说明粉末已有较大变形, 并有一定的取向性。球磨 0.5 h 时, 已有非晶相产生, 见图 2(b); EDX 能谱分析及选区衍射则表明, 在 A 区域为含 Ti 较多 (56.35Ti, 43.65Ni) 的多晶体, 与其相邻的 B 区域为成分较接近初始成分分配比的非晶体 (51.29Ti, 49.7Ni)。球磨 1 h 后非晶化程度增大, 但组织仍不均匀。球磨 2 h 后已接近完全非晶化。

^① 收稿日期: 1993 年 3 月 15 日

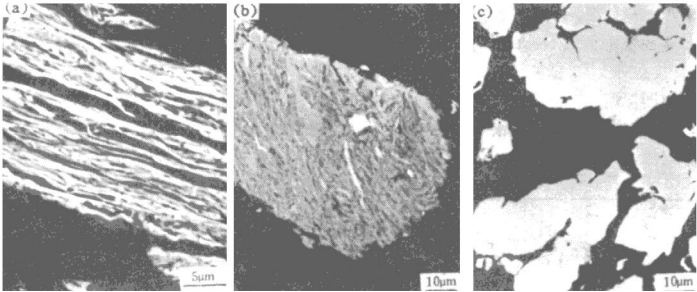


图 1 Ni₅₀Ti₅₀ 合金不同时间球磨后的粉末组织
(a)— $t=15\text{ min}$; (b)— $t=0.5\text{ h}$; (c)— $t=2\text{ h}$

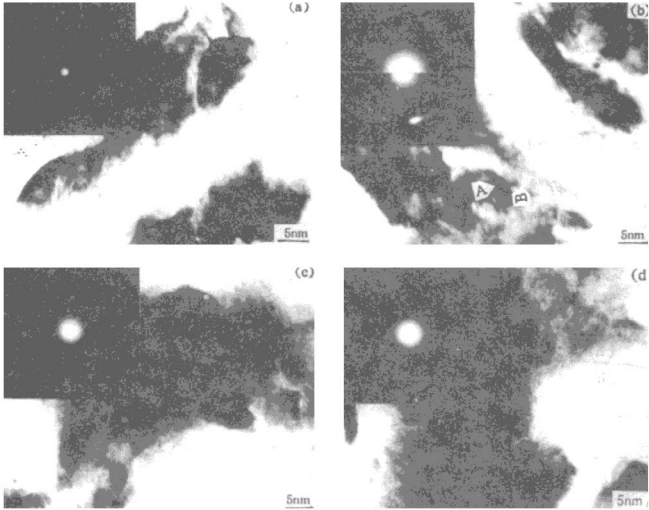


图 2 Ni₅₀Ti₅₀ 合金球磨不同时间粉末的 TEM 像及选区衍射
(a)— 15 min ; (b)— 0.5 h ; (c)— 1 h ; (d)— 2 h

图 3 为 Ni₅₀Ti₅₀ 单质混合粉经不同时间球磨时的 XRD 图谱，由图可以看到：球磨 1 h 时，已有非晶相产生，在此之前主要表现为衍射峰

宽化及衍射强度降低；球磨 1 h 后，非晶相比比例大大增加，进一步球磨后则完全非晶化。

图 4 为经不同时间球磨后的 Ni₅₀Ti₅₀ 粉末

的 DSC 差热分析曲线,可以看出在球磨时间短时晶化温度都比较高,这可能是由于在球磨初期,非晶相的成分偏离 Ni₅₀Ti₅₀ 的成分配比,且含 Ni 量较高所致^[5]。延长球磨时间后,晶化热增大。如图 5 所示, Ni₅₀Ti₅₀ 球磨粉末的晶化热,在 0.5~4 h 之间增加很快,说明非晶化程度增加较快;球磨 4 h 后,非晶化进程减慢,

原因在于此时尚未非晶化的单质或合金彼此隔离,扩散接触面积减小,非晶化过程完全靠扩散均匀化来完成。球磨 7 h 时,晶化热为 3.92 kJ/mol,实现了完全非晶化。

图 6 为实验测得的球磨粉末组织结构随球磨时间的变化。球磨初期随球磨的进行,层片厚度迅速减小,并伴随有微晶碎化及微观应变的增加,这使扩散接触面积增大,扩散速度和 Ni 的晶格常数变化加快。球磨 0.5 h 后,层片组织已充分细化,非晶化速度加快,由图中还可以看到,经 1 h 球磨后,粉末硬度已接近饱

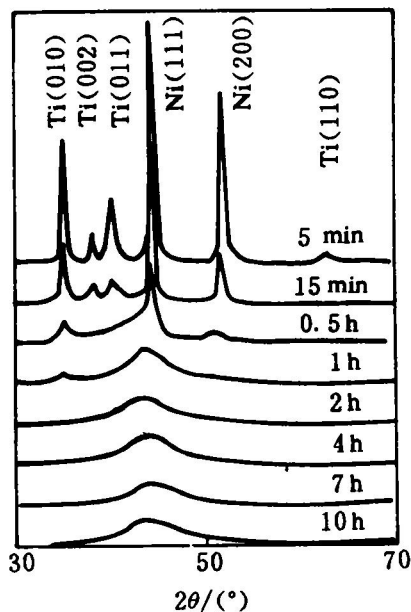


图 3 Ni₅₀Ti₅₀ 球磨不同时间后粉末的 SRD 谱线

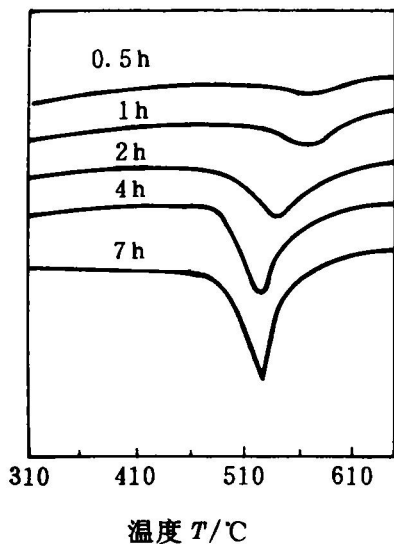


图 4 球磨不同时间 Ni₅₀Ti₅₀ 粉末的 DSC 曲线

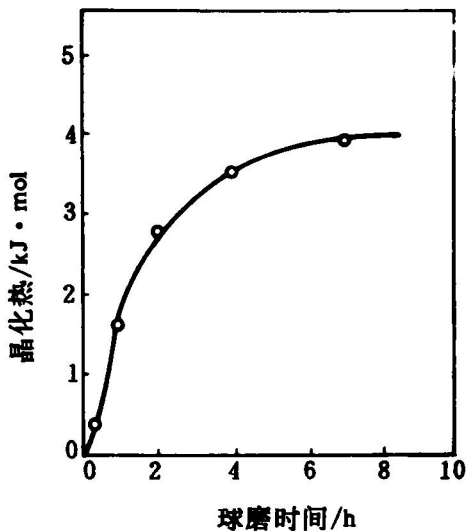


图 5 机械合金化 Ni₅₀Ti₅₀ 粉末晶化热与球磨时间的关系

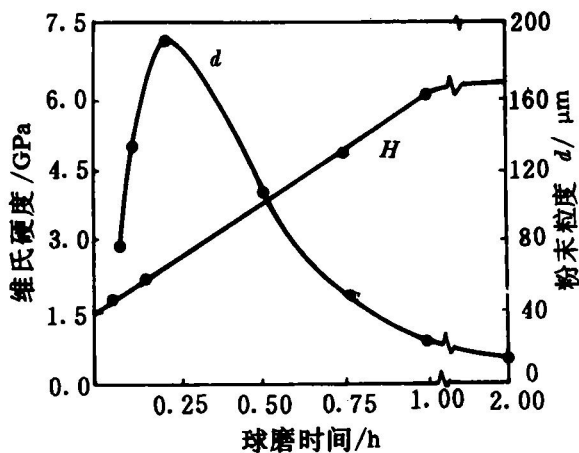


图 6 Ni₅₀Ti₅₀ 粉末组织结构参数随球磨时间的变化 ($n=400$ r/min)

和值,粒度也达稳定粒度,但此时并未实现完全的非晶化。因此,不能由达到饱和硬度或稳定粒度的时间来判断该合金化过程是否完成。

图7为 $\text{Ni}_x\text{Ti}_{(100-x)}$ ($x=10、20、30、50、$

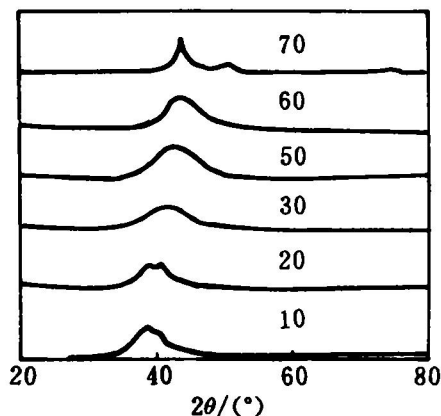


图7 几种成分合金球磨7h粉末的XRD谱线

60、70)混合粉末在同样球磨条件下经7h球磨后的XRD谱线,可以看出 $\text{Ni}_{70}\text{Ti}_{30}$ 得到了镍的固溶体。而对于 $40 \leq x \leq 60$ 的样品都形成了非晶合金,对于 $\text{Ni}_{80}\text{Ti}_{20}$ 和 $\text{Ni}_{90}\text{Ti}_{10}$ 得到了钛的固溶体与非晶相的混合物。

为了分析不同成分配比Ni-Ti合金机械合金化时形成非晶态合金的可能性及成分范围,本文采用Miedema A R^[6]给出的计算合金形成焓的公式,计算了Ni-Ti合金非晶相及固溶体在500 K时的(一般说来球磨过程中粉末的温度约为500 K)生成自由能,如图8所示,由公式线法确定的形成完全非晶体的成分范围约在 $30 \leq x \leq 78$ 之间,与实验结果基本吻合。由于球磨过程中,粉末的塑性变形以及杂质的引入都将使各种相的自由能发生变化,因此不能准确计算和比较球磨过程中各个相的自由能大小。

3 结论

(1) Ni-Ti单质混合粉末在球磨初期形成

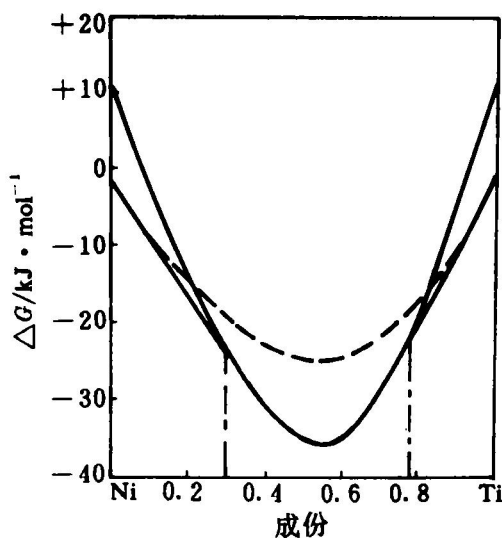


图8 Ni-Ti合金500 K时固溶体与非晶相的生成自由能

实线—非晶相自由能;虚线—固体自由能

层片状组织,并逐步细化。粉末变形程度增大,硬度增加,微晶尺寸减小,微观应变增加。

(2) $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金在球磨0.5~2 h时的非晶化速度快,是由于粉末的变形—破断—焊合使反应晶面增加所致;到球磨后期,非晶化速度减慢,经7 h球磨后能完全实现非晶化。

(3) 在本文的搅拌式球磨条件下,在 $40 \leq x \leq 60$ 的成分范围内得到的 $\text{Ni}_x\text{Ti}_{(100-x)}$ 非晶合金,与热力学计算预报的结果基本吻合。

参考文献

- 1 Weeber A W, Bakker H. Physica, 1988, 153: 93.
- 2 Ivanov E Y *et al.* Reactivity of Solids, 1989, 7: 167.
- 3 Kuyama J *et al.* Japanese J appl phys, 1991, 30(5A): 854.
- 4 Calka A, Radlinski A P. Scripta Metall, 1989, 23: 1497.
- 5 Battezzati L *et al.* J Less commoh Met, 1988, 145: 301.
- 6 Niessen A K, Miedema A R. Ber Bunsenges Phys chem, 1983, 87: 717.