

互不溶合金体系的机械合金化研究*

方 芳** 朱 敏

华南理工大学机电工程系材料科学与技术研究所, 广州 510641

摘要 综述了近年来互不溶合金体系机械合金化的研究进展, 着重分析了机械合金化过程中的非平衡态相变, 以及制备得到的过饱和固溶体、非晶和纳米相复合结构等亚稳相的转变机制及其特殊的力学和物理性能。

关键词 互不溶体系 机械合金化 非平衡态转变 非晶 纳米相复合结构 亚稳相

互不溶体系一般是指固态时组元间的固溶度几乎为零, 液态时的溶解度很小或者接近零的合金体系(如 Ag-Cu, Fe-Cu, Cu-Ta, Al-Bi 等)。该体系的混合热为正值($\Delta H_{\text{mix}} \geq 0$), 并且由于原子之间的相互排斥作用很难形成化合物或固溶体。自然界的元素可以构成大量的互不溶体系, 但是目前真正得到应用的还很有限。这一方面是由于其互不溶的特性, 难以用传统的铸造法制备超细、均匀的混合合金, 另一方面是该体系的特性尚未得到充分的认识。20 世纪 80 年代末, 研究者发现用机械合金化(MA)的方法很容易克服互不溶体系中因组元的比重或熔点相差较大而产生的问题, 得到常规方法难以制备的组织均匀、细小、弥散的合金材料, 并且这些合金表现出特殊的性能, 从而引起研究者的极大兴趣。

值得注意的是互不溶体系在 MA 过程中能发生非平衡相变, 导致亚稳相形成, 例如在适当的 MA 技术条件下能增大互不溶体系中合金间的固溶度, 导致形成固溶度很大的过饱和固溶体亚稳态结构。目前已通过 MA 技术制备得到了过饱和固溶体、非晶、纳米相复合结构等亚稳态结构。这些亚稳态结构常常表现出特殊的力学和物理性能, 例如: Fe-Cu 系的纳米晶过饱和固溶体具有软化效应^[1]; MA 制备得到的 Cu-Co 纳米相复合结构具有巨磁阻效应^[2]; 互不溶 Al-Pb 合金系 MA 后耐磨性明显提高^[3]。这些独特的性能与亚稳相的微观结构有密切关系, 所以弄清互不溶体系 MA 后的微观结构转变是国内外研究者共同感兴趣的课题, 它的进一步研究将会为互不溶合金系的广泛应用提供新的理论支持。

本文将结合近年来的实验结果和理论分析, 着重评述互不溶合金系 MA 后亚稳态结构形成机理及其所表现出的特殊性能。

1 互不溶体系在机械合金化过程中的结构转变及机制

1.1 过饱和固溶体

互不溶体系 MA 过程中非平衡相变的一个重要现象就是可以形成热力学非平衡态的过饱

2000-12-18 收稿, 2001-04-09 收修改稿

* 国家杰出青年科学基金资助项目(批准号: 59925102)和广东省自然科学基金资助项目(批准号: 980557)

** E-mail: vivianf@21cn.com

和固溶体, 目前已经在多个二元互不溶体系中得到了验证, 如 Cu-Co^[2], Fe-Cu^[4,5], Ag-Ni^[6], Cu-W^[7]等。

Fe-Cu 二元合金体系具有正的混合热, 在平衡状态下几乎不形成固溶体, 但 Uenishi 等球磨 Fe 和 Cu 的混合粉末, 在富 Fe 端和富 Cu 端分别得到了 bcc 和 fcc 结构的过饱和固溶体^[8]。后来的许多试验结果也证实, MA 方法可以扩展 Fe-Cu 二元互不溶体系的固溶度, 并且在较宽的成分范围内, 随球磨时间的延长能形成纳米晶过饱和固溶体^[9]。

Bellon 等^[10]用 Monte-Carlo 方法进行了模拟计算, 认为具有正混合热的互不溶体系在适当的条件下, 可以实现原子级的混合并形成过饱和固溶体。通过实验和理论计算, 研究者提出了通过 MA 在 $\Delta H_{\text{mix}} \geq 0$ 的合金体系中形成固溶体的各种不同机理。一般认为界面能和缺陷应力场是导致固溶度增大的主要原因, 但哪一个起主要作用, 还存在一些分歧。

球磨过程中, 粉末不断地变形、硬化和断裂, 形成了大量缺陷(如空位、位错和晶界), 其中高密度位错产生的应力场提高了组元的自由能, 有利于固溶度的扩展, 其值可用下式计算^[11]

$$x/x_0 = \exp(-\Delta\mu/RT) = \exp(-\sigma V_m/RT),$$

其中 x_0 是平衡固溶度, x 是已扩展的固溶度, σ 是作用在距位错核心为 r 处的溶质原子上的应力, R 为气体常数, T 是温度, V_m 为溶质原子的摩尔体积。对于位错密度为 10^{12}cm^{-2} 的经严重塑性变形的金属, 直径为 10 nm 的晶粒中平均约有一个位错。当温度为 400 K, 晶粒尺寸为 10 nm ($r = 5 \text{nm}$) 时, 可得 Cu 在 Fe 中的固溶度扩展为 $x/x_0 = 5.8$ 。实验证明随 r 值的减小, 固溶度扩展量增大。所以认为, 球磨过程中高的位错密度能显著提高固溶度。

也有部分学者认为界面能是球磨过程中合金形成的驱动力^[12]。当球磨使晶粒尺寸达到 nm 级时, 会产生大量晶界, 晶界储存的过剩热焓是合金化不可忽视的驱动力^[13]。例如 10 nm 大小的界面畴, 对块状材料的自由能贡献可达到 5 kJ/mol 的量级。

Yavari 等^[14]提出了另一种机理: 球磨过程中形成的精细层状复合结构, 在进一步球磨中会断裂成小碎片, 它的尖端曲率半径可小至 1 nm, 所以在尖端的表面张力驱动了碎片尖端上的溶质原子的固溶。

1.2 非晶的形成

用 MA 法已在多种类型的材料系统中制备出了非晶, 其中也包括 $\Delta H_{\text{mix}} \geq 0$ 的互不溶体系, 如 Cu-W^[7], Cu-Ta^[12,15]。从热力学观点考虑, 互不溶体系中不存在形成非晶的驱动力, 但实验证实 MA 不仅能在具有负生成热的系统中产生非晶, 同时也能在具有正生成热的互不溶体系中形成非晶, 即负的生成热并不是球磨引入非晶化的必要条件。

通过 MA 实现非晶化的机制一直是人们研究的焦点。早期有人提出了局部熔化-快速冷却机制^[16], 后来又建立了固态反应非晶化机制^[17], 但均无法解释互不溶体系中非晶的产生。Fecht 等^[18]对 Al-Zr 系合金进行 MA 研究后, 提出了另一种非晶态间接转变机制—成分引入的溶化转变。Veldt 等认为球磨过程中形成的细小颗粒会带来较大的晶界百分数和缺陷应力场, 它们是非晶形成的驱动力^[13]。

目前, 有关 MA 过程中非晶形成的机理, 特别是互不溶体系中非晶形成机理还有待进一步研究。

1.3 纳米相复合结构的形成

对于互不溶体系而言, 通过适当的 MA 能得到纳米相复合结构。简单地看, 有两种情况。

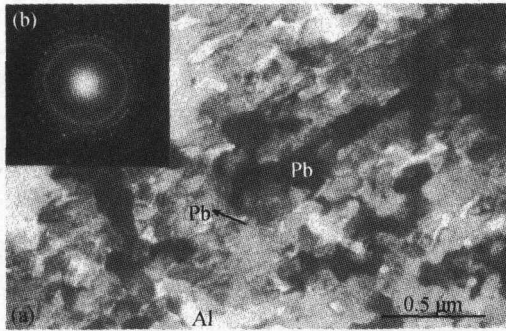


图 1 Al-50at%Pb 球磨 15 h 后的 TEM 形态(a)和对应的衍射环(b)^[20]

其一,对于一些体系,即使是进行了充分的 MA,两组元仍不互溶或固溶度仍很小,以纯组元相或有一定固溶度的 2 个固溶体的形式存在,但体系的组元均被细化到 nm 尺度,且均匀弥散分布,构成纳米相复合结构,如 Ag-Fe^[19], Al-Pb^[20~22]. 以 Al-Pb 为例,因其具有很强的偏晶倾向,所以用传统的方法很难得到均匀的合金成分. 而采用高能球磨法,可以克服该合金的偏晶倾向,制备出组织均匀、弥散、细小的 Al-Pb 合金. 文献[20]选择了不同成分的 Al-Pb 合金进行合金化,试验结果显示球磨 15 h 后得到纳米相复合结构,如图 1. Al 的晶粒尺寸减小至 30 nm, Pb 的晶粒尺寸有两种:约 0.5 μm 的大 Pb 颗粒与 Al 能均匀混合,而约 10 nm 的小 Pb 颗粒分布于 Al 晶粒内部. Zhou 等^[22]对 Al-Pb 合金体系球磨 10 h 后,也得到了均匀的纳米相复合结构: Pb 的尺寸为 6.5 nm, Al 的尺寸为 24 nm. 其二,对于一些合金体系,MA 可使 2 组元的固溶度充分扩大,形成单相的过饱和固溶体. 这时通过适当的退火工艺,可使过饱和固溶体发生分解,形成纳米相复合结构,如 Fe-Cu 合金系. 文献[5]对 Fe-20at%Cu 纳米晶过饱和固溶体进行 1h 的退火处理,得到纳米相复合结构. 发现在 873K 时 Cu 颗粒均匀分布于 Fe 基体中, Cu, Fe 相的平均晶粒尺寸分别为 250 和 180 nm; 当退火温度不超过 773 K 时,可以得到晶粒尺寸小于 100 nm 的 Fe, Cu 纳米相.

2 机械合金化后互不溶体系合金的性能

MA 制备的互不溶体系合金常具有一些特殊的力学和物理性能,如固溶硬化和软化、巨磁阻效应以及较高的耐磨性等.

2.1 力学性能

研究证实,当纳米晶的晶粒尺寸降低至只有几个 nm 时,在不同的互不溶合金体系中,通过 MA 制备的过饱和固溶体表现出硬化或软化的不同现象. 文献[1]分别对 ΔH_{mix} 为正值 Fe-Cu 体系和 ΔH_{mix} 为负值的 Fe-Cr 体系进行机械合金化制备其固溶体,并与同样晶粒尺寸的纯铁相比较,发现球磨得到的 bcc Fe-Cu 纳米晶过饱和固溶体发生软化现象,而纳米晶过饱和固溶体 Fe-Cr 相则发生固溶强化现象. 对更多体系的研究进一步验证了上述结果,图 2 示出不同 Fe 基二元合金体系球磨 20 h 后,纳米晶合金所对应的硬化和软化现象^[23]. 由图可见,具有负混合热的 Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Al 纳米晶过饱和固溶体表现出硬化效应;而具有正混合热的 Fe-Cu, Fe-Ag 纳米晶过饱和固溶体则表现出软化效应;混合热接近零的 Fe-

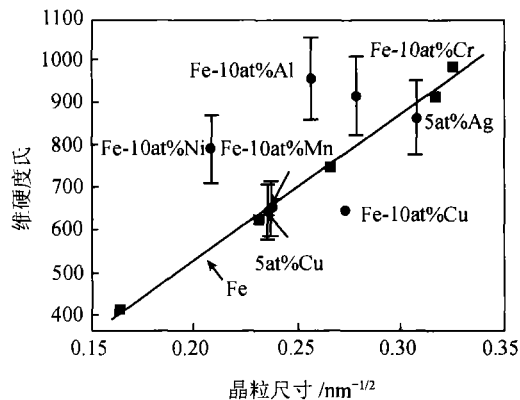


图 2 球磨 20 h 后 Fe 基二元纳米合金对应的硬化和软化关系

Mn 纳米晶过饱和固溶体则没有明显的硬化或软化。

通过测量显微硬度发现,少量纳米 Pb 颗粒可以强化 Al 基体,随球磨时间的延长 Al-Pb 的显微硬度相应增加,这是由于 nm 级的 Al 晶粒遵循 Hall-Petch 关系而表现出的强化作用所致^[24]。文献[3]测得球磨后 Al-Pb 合金的硬度为 HV100;对球磨后的合金粉末进行烧结,虽然由于晶粒的长大使硬度减小,但其值仍在 HV50 ~ HV70 范围内,是铸造得到 Al-Pb 合金硬度的 2~3 倍。

2.2 巨磁阻效应

1988 年 Baibich 等^[25]首先在 Fe/Cr 多层膜中发现了巨磁阻(GMR)效应,随后在 Cu-Co, Co-Ag 等互不溶纳米复合薄膜中也发现了这种效应^[26]。GMR 效应解释为在磁性与非磁性界面上产生的自旋相关的电子散射,在室温下施加强磁场可得到比一般合金大得多的磁阻变化率。

后来的研究发现巨磁阻效应不仅在多层膜结构中出现,而且也存在于多种合金颗粒系统中^[27,28]。目前已通过熔淬工艺和机械合金化的方法制备了纳米颗粒固体巨磁阻材料。Mahon 等^[2]球磨 Cu 和 Co 的混合粉末,得到了尺寸为 3 ~ 4 nm 的 Cu₉₀Co₁₀过饱和固溶体,该相不稳定,在 400℃左右会分解。退火过程中发现,在样品分解的早期阶段,当 Co 的尺寸很小时合金具有巨磁阻效应。图 3 所示为巨磁阻变化百分量随退火温度的变化曲线。可见在 390℃时,巨磁阻变化百分量达最大值,约 22%;当温度高于 390℃时,随 Co

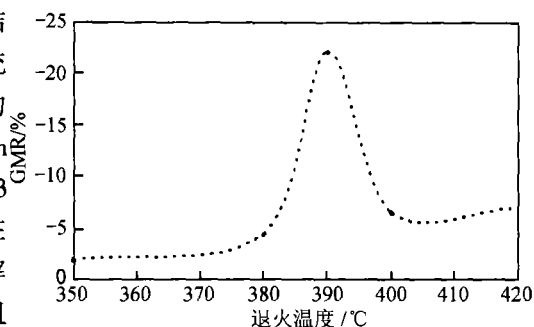


图 3 Cu-Co 系 GMR 随退火温度的变化曲线^[2]

沉淀颗粒的张大,GMR 值降低。实验中人们发现,颗粒系统中的巨磁阻效应与磁性颗粒尺寸有很大关系:小尺寸的磁性颗粒对巨磁阻效应有利,并当颗粒尺寸为一最佳值时,巨磁阻最大。

GMR 的发现距今只不过 10 年左右的时间,但已在物理、材料科学及工程技术上得到了广泛应用^[29]。我们相信,随制备方法的进一步完善和发展,互不溶体系合金磁性颗粒也将得到广泛的应用。

2.3 熔点变化

二元互不溶体系经 MA 后,如果两组元之一为基体,另一组元为 nm 级颗粒并嵌入基体中时,会出现该 nm 级颗粒熔点降低的现象。文献[30]研究了 Al-10wt% M (M = In, Si, Bi, Cd, Pb)合金体系球磨后的熔化和凝固行为,发现球磨后嵌入 Al 基体中的 5 种金属纳米颗粒的熔点均降低了,认为这主要是小颗粒的尺寸效应造成的。目前的研究认为,小颗粒熔化的降低与颗粒和基体间的混合热有关,对于相同尺寸的纳米颗粒,体系的混合热越正,纳米颗粒的熔点降低越多^[31]。

Sheng 等^[30]在其研究中发现,正是由于球磨后 Pb 熔点的降低,才能在 280℃将 Al-Pb 纳米相复合结构压制成固体块状物而保持其纳米尺寸。这无疑给纳米相结构的稳定性研究提供了新思路。

2.4 摩擦和磨损

Al-Pb 合金是作为汽车发动机轴瓦材料而逐渐发展起来的,其耐磨性取决于显微结构,特

别是较软的 Pb 颗粒在磨损中起润滑层的作用,从而减小摩擦力,使耐磨性增大. 用不同方法制备 Al-Pb 合金的研究表明,细小、均匀、弥散的 Pb 颗粒分布于 Al 基体中有利于耐磨性的提高^[3]. 用 MA 方法制备 Al-Pb 系合金,可以克服比重偏析,较简便地获得组织均匀、细小的 Al-Pb 合金,使其耐磨性高于未经球磨的合金. Mohan 等^[32]研究了 Pb 的含量和分布对 Al-Pb 系合金耐磨性的影响,发现对于含 Pb(8~20)wt% 以上的 Al-Pb 系合金, Pb 的弥散分布状况显著影响 Al-Pb 系合金的磨损性能,随 Pb 含量的增加,体磨损量减小. 文献[3]表明球磨后烧结的 Al-Pb 合金的干摩擦系数和磨损率远小于未经球磨的相同成分烧结的 Al-Pb 合金,这主要是由于球磨使 Pb 更加均匀弥散分布,提高了 Pb 的润滑、减磨作用.

3 结语

目前,互不溶体系 MA 的研究还处于发展阶段,但制备得到的亚稳相所表现出来的特殊性展示了互不溶合金系重要的应用前景. 因此,有关互不溶体系 MA 驱动的非平衡态转变的深入研究,无疑会对该类合金系的发展和應用有重要的意义. 考虑到不同合金体系 MA 后的微观结构转变机理尚不清楚,目前尚未形成成熟的理论来准确地预测互不溶体系在 MA 过程中亚稳相的形成和转变. 笔者认为通过计算机技术模拟球磨后互不溶体系中的相转变和显微结构是一个值得发展的方法. 这样可以通过计算模拟互不溶体系在 MA 条件下形成的微观结构及其性能,为实验研究提供依据.

参 考 文 献

- 1 Zhu M, et al. Softening effect in nanocrystalline Fe-Cu supersaturated solid solutions. *Nanostru Mater*, 1995, 6: 921
- 2 Mahon S W, et al. Magnetoresistance and structure state of Cu-Co, Cu-Fe compounds obtained by mechanical alloying. *Mater Sci Forum*, 1996, 225-227: 157
- 3 Zhu M, et al. Improvement of the wear behaviour of Al-Pb alloys by mechanical alloying. *Wear*, 2000, 242: 47
- 4 Qi M, et al. On the supersaturated solution in the Fe-Cu binary system induced by high energy ball milling. *J Mater Sci Lett*, 1994, 13: 966
- 5 Zhu M, et al. Microstructure characteristics of nanophase composite synthesized by mechanical alloying of immiscible Pb-Al and Fe-Cu system. *Scripta Mater*, 1997, 36: 447
- 6 Zhao Z L, et al. Synthesis and characteristics of consolidated nanocrystalline two-phase $Ag_{50}Ni_{50}$ alloy by hot pressing. *J Alloy and Compounds*, 2000, 307: 254
- 7 Gaffet E, et al. Metastable phase transformations induced by ball-milling in the Cu-W system. *Mater Scie Eng*, 1991, A134: 1380
- 8 Uenishi K, et al. Mechanical alloying in the Fe-Cu system. *Z Metallkde*, 1992, 83: 132
- 9 李伯林, 等. 机械合金化形成的 Fe-Cu 纳米晶过饱和固溶体的硬化及软化. *金属学报*, 1997, 33: 420
- 10 Bellon P, et al. Nonequilibrium roughening of interfaces in crystals under shear: Application to ball milling. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 1819
- 11 Eckert J, et al. Mechanically driven alloying and grain size changes in nanocrystalline Fe-Cu powders. *J Appl Phys*, 1993, 73: 2794
- 12 Gente C, et al. Formation of thermodynamically unstable solid solutions in the Cu-Co system by mechanical alloying. *Phys Rev*, 1993, B48(18): 13244
- 13 Veltl G, et al. Amorphization of Cu-Ta alloys by mechanical alloying. *Mater Sci Eng*, 1991, A134: 1410
- 14 Yavari A R, et al. Mechanically driven alloying of immiscible elements. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 2235
- 15 Lee C H, et al. Amorphization process induced by mechanical alloying in the immiscible Cu-Ta system. *J Phase Equilibria*, 1993, 14:

167

- 16 Wang G M, et al. Formation and properties of $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ amorphous powder. *Appl Phys Lett*, 1991, 155(1): 57
- 17 Schwarz R B, et al. Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and intermetallics. *Appl Phys Lett*, 1986, 49(3): 146
- 18 Fecht H J, et al. Metastable phase formation in the Zr-Al binary system induced by mechanical alloying. *J Appl Phys*, 1990, 67: 1744
- 19 Shingu P H, et al. Metastable phases of Fe-Ag system by mechanical alloying. In: *Proc of the 34th Japan Congress on Materials Research*. Kyoto, Japan, 1991, 19
- 20 Zhu M, et al. Mechanical alloying of immiscible Pb-Al binary system by high energy ball milling. *J Mater Sci*, 1998, 33: 5873
- 21 计汉容. 非混溶体系 Al-20%Pb 合金的机械合金化研究. *云南冶金*, 2000, 29: 32
- 22 Zhou F, et al. Fully dense Al-Pb nanocomposite bulk samples consolidated from mechanically milled powders. *J Mater Res*, 1998, 13: 249
- 23 Zhu M, et al. Softening and hardening effect in Fe-based nanocrystalline $\text{Fe}(X)$ ($X = \text{Ag}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}$) alloys prepared by high energy ball milling. *J Mater Sci Lett*, 1998, 17: 445
- 24 Sheng H W, et al. Investigation of Al-Pb nanocomposites synthesized by nonequilibrium processes. *J Mater Res*, 1998, 13: 308
- 25 Baibich M N, et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys Rev Lett*, 1988, 61(21): 2472
- 26 Barthelemy A, et al. Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures. *Nanostructure Materials*, 1995, 6: 217
- 27 Song X, et al. GMR in a $\text{Cu}_{30}\text{Co}_{70}$ alloy produced by mechanical alloying. *Materials Science Forum*, 1996, 225-227: 157
- 28 Yermakov A Y, et al. Magnetoresistance and structure state of Cu-Co, Cu-Fe compounds obtained by mechanical alloying. *Materials Science Forum*, 1996, 225-227: 147
- 29 都有为, 等. 磁性纳米材料的研究进展. *物理*, 1998, 27(9): 524
- 30 Sheng H W, et al. Melting and freezing behavior of embedded nanoparticles in ball-milled Al-10wt% M ($M = \text{In}, \text{Sn}, \text{Bi}, \text{Cd}, \text{Pb}$) mixtures. *Acta Mater*, 1998, 46: 5195
- 31 Unruh K M, et al. Melting and freezing behavior of indium metal in porous glasses. *Phys Rev*, 1993, 48(32): 9021
- 32 Mohan S, et al. The effect of lead content on the wear characteristics of stir-cast Al-Pb alloy. *Wear*, 1990, 140: 83