Al-W 二元合金机械合金化扩展固溶度研究^{*}

欧阳义芳 钟夏平 吴伟明

(广西大学物理系;材料微结构研究所,南宁 530004)

摘要 用行星式高能球磨机对成分为 $\text{Al}_{1-x}\text{W}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.5, 0.9$) 的粉末进行了不同时间的研磨,用 X 射线衍射法和电镜对球磨后的粉末的结构和形貌进行了研究. 实验结果表明,球磨后 Al 在 W 中的固溶度大大扩展,可超过 50% (原子分数). 用嵌入原子理论和机械合金化扩展固溶度的理论对实验结果进行了分析,理论计算结果与实验相符.

关键词 机械合金化 Al-W 合金 固溶度 EAM 理论

机械合金化是 Benjamin 等人发展起来的一种制备合金粉末的技术. Koch 等人^[1]用该项技术首次成功地制备了 Ni-Nb 非晶态合金,促进了机械合金化的迅速发展,使之成为材料制备的一种有效方法. 机械合金化方法不仅可以制备非晶态合金,而且还可以制备诸如金属间化合物、准晶和过饱和固溶体^[2,3]. 对于铝基二元合金,已有相当的研究报道^[4~7],但对 Al-W 系统的研究较少. 我们用 X 射线衍射(XRD)和电镜对 $\text{Al}_{1-x}\text{W}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.5, 0.9$) 系统的机械合金化产物进行了研究,并根据 Ma 等人^[2]的方法对实验结果进行了解释.

1 实验方法

将纯度为 99.5%、粒度为 200 目的铝粉和纯度为 99.5%、粒度为 200 目的 W 粉按比例混合后,与不锈钢球一起放入行星式高能球磨机的球磨罐中,在充满氩气的手套箱中将球磨罐封好后置于球磨机上球磨. 球磨罐高为 60 mm,直径为 40 mm,球粉比为 10 比 1,不锈钢球的直径为 10 mm. 球磨机转速为 300 r/min.

球磨后的粉末样品在 Siemens D-5000 型 X 射线衍射仪上,用 Cu 的 $K\alpha$ 线进行了 XRD 分析,并用日产 H-800 电子显微镜作了形貌分析和结构分析.

2 实验结果

$\text{Al}_{0.9}\text{W}_{0.1}$ 粉末经过不同球磨时间后的 XRD 图谱如图 1(a). 从图中可以看到,随着球磨时间的增加,Al 峰略有降低,但球磨达到 80 h 后,继续球磨到 120 h,峰高基本上不再变化. 这说明球磨使 Al 固溶到 W 中,但仍有过量的 Al 存在.

$\text{Al}_{0.8}\text{W}_{0.2}$ 粉末经过不同球磨时间后的 XRD 图谱如图 1(b). 从图中可以看到,球磨到

图 1 不同球磨时间样品的 XRD 图谱

(a) $\text{Al}_{0.9}\text{W}_{0.1}$, (b) $\text{Al}_{0.8}\text{W}_{0.2}$, (c) $\text{Al}_{0.1}\text{W}_{0.9}$, (d) $\text{Al}_{0.5}\text{W}_{0.5}$

80 h, Al 基本上都已固溶到 W 中, 只有极少量的 Al 残留; 球磨到 120 h, 出现中间相 WAl_{12} 的主峰; 继续球磨到 150 h, WAl_{12} 相的主峰消失, Al 峰又出现, 说明 Al 又析出。

$\text{Al}_{0.1}\text{W}_{0.9}$ 粉末经过不同球磨时间后的 XRD 图谱如图 1(c)。从图中可以看到, 球磨 50 h 后, Al 完全固溶到 W 中; 继续球磨, 其衍射图谱无明显变化。

$\text{Al}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ 粉末经过不同球磨时间后的 XRD 图谱如图 1(d)。从图中可以看到, 球磨 50 h 后, Al 完全固溶到 W 中, 形成 Al-W 固溶体; 球磨达 200 h, W 的主峰还存在, 峰低且宽, 但不是非晶峰, 而是球磨使晶粒细化造成的; 球磨达 250 h, W 和 Al 的衍射峰皆消失, 且出现了新的衍射峰, 说明单质的 W 和 Al 相均不存在, 出现新的晶相。

图 2 给出 $\text{Al}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ 球磨 250 h 后的形貌。从图中可以看出, 球磨后的粉末颗粒很细, 但焊

结成团. 图 3(a)~(f)给出了相应样品的 TEM 结果. 从衍射图样可以确定其相结构为体心四方, 晶格常数为 $a = 0.613 \text{ nm}$, $b = 0.613 \text{ nm}$, $c = 0.418 \text{ nm}$.

图 1 的结果表明,不同成分的混合粉经约 50 h 的球磨后,其衍射峰均明显宽化,而且随着合金中钨的含量的增加,其衍射峰的宽化愈明显,这是因为铝是延性金属,其延展性比较大,而钨的延展性相对比较差些,因此,在球磨过程中,铝易形成片状而钨易形成更细颗粒的缘故.而且从图 1(b)还可以看到,钨的主衍射峰随着球磨时间的增加,向衍射角小的方向移动,这是因为铝的原子半径比钨的原子半径略大,铝的加入使晶格常数增加造成的.

图 2 $\text{Al}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ 球磨 150 h 后的形貌

图 3 $\text{Al}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ 球磨 250 h 后的电子衍射图
(a)为相应的亮场相,(b)~(f)为衍射图样

3 讨论

上述结果表明,机械合金化使 Al 在 W 中的固溶度大大扩展了. 关于机械合金化的机理,目前比较普遍接受的观点为固态反应. 根据 Ma 等人^[2]的考虑,机械合金化扩展固溶度主要源于两方面的驱动力,一方面是热力学的驱动;另一方面是动力学的驱动. 考虑这两方面的因

素 ,则在温度为 T 的二元合金中 ,元素 B 在元素 A 中的溶解度为

$$x_B = \exp \left[- \frac{\Delta H_s (1 - x_B)^2 + \Delta G_B - (2\gamma/r)\Omega - \sigma\Omega}{R(1 + \lambda)T} \right], \tag{1}$$

式中 ΔH_s 为溶解焓 ; ΔG_B 是 B 元素 β 和 α 两相的结构能差 ; r 为粉体颗粒的半径 ; γ 为粉体颗粒的表面能 ; σ 为球磨冲击以及球磨产生的位错等外部作用的应力 ; Ω 为摩尔体积 ; R 为理想气体常数 ; λ 是 Pich 等人^[8]引入的力参数.

为了得出 Al 在 W 中的固溶度 ,首先必须确定溶解焓. 因未见相应的实验数据报道 ,我们用嵌入原子理论 (EAM)对它进行计算. 根据 Ouyang 等人^[9]提出的 EAM 模型 ,原子系统的总能量

$$E_t = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi(r_{i,j}), \tag{2}$$

$$\rho = \sum_{j \neq i} f(r_{i,j}), \tag{3}$$

式中 $F_i(\rho_{h,i})$ 为原子嵌入能 ; $f(r_{i,j})$ 为原子的电子密度分布函数 ; $\phi(r_{i,j})$ 为相互作用两体势. 其参数化的函数分别为

$$F(\rho) = - F_0 \left[1 - n \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n, \tag{4}$$

$$f(r) = f_e \left(\frac{r_{1e}}{r} \right)^\beta, \tag{5}$$

$$\phi(r) = k_0 + k_1 \left(\frac{r}{r_{1e}} \right)^2 + k_2 \left(\frac{r}{r_{1e}} \right)^4 + k_3 \left(\frac{r_{1e}}{r} \right)^{12}, \tag{6}$$

其中下标 e 表示该量在平衡晶格时的值. $F_0, n, f_e, \beta, k_i (i = 0, 1, 2, 3)$ 为模型参数 ,其值通过拟合纯元素的结合能、单空位形成能、弹性常数和晶格常数确定 ,其具体过程见文献 [9]. 对 Al-W 系统 ,计算所需的物理参数和相应的模型参数如表 1 所示.

表 1 Al 和 W 的物理参数和相应的 EAM 模型参数

	Al	W	文献
a/nm	0.404 97	0.316	[10]
E_c/eV	3.39	8.66	[11]
E_{1f}/eV	0.657	3.95	[12]
$C_{11}/\text{eV} \cdot \text{nm}^{-3}$	6.741×10^2	3.264×10^3	[13]
$C_{12}/\text{eV} \cdot \text{nm}^{-3}$	3.870×10^2	1.267×10^3	[13]
$C_{44}/\text{eV} \cdot \text{nm}^{-3}$	1.766×10^2	0.999×10^3	[13]
k_0/eV	-0.125	1.538	
k_1/eV	-0.057	-4.213	
k_2/eV	0.052	1.978	
k_3/eV	0.033	0.118	
F_0/eV	2.733	4.710	
n	0.758	0.475	
f_e	0.339	0.483	
β	6	6	

溶解焓的计算 ,用类似于 Johnson^[14] 计算过渡族 fcc 结构金属二元合金溶解焓的步骤. 计算所得 Al 在 W 中的溶解焓为 $\Delta H_s = 0.323 \text{ eV/atom}$;Al 的 bcc 相和 fcc 相的结构能差

为 $\Delta H_{\text{Str}} = 0.083\ 19\ \text{eV/atom}$,与文献 15 报道的结构能差 $0.1\ \text{eV}$ 相符.

γ, σ 分别取代表性的值^[21], $\gamma = 1\ \text{J/m}^2$, $\sigma = 1\ \text{GPa}$; Ω 用溶质组元的摩尔体积; Pich 等人^[8]通过拟合 FeAl 的实验数据,得 $\lambda = 1$; 根据 SEM 的结果, $r = 100\ \text{nm}$; 为简化计算,用 ΔH_{Str} 代替 ΔG_{B} . 把这些数据代入(1)式,用数值解法解得 $x_{\text{B}} = 65.6\%$. 与我们的实验结果相符.

若只考虑热力学因素(1)式中的 γ, σ 和 λ 均应以 0 代入,可解得 $x_{\text{B}} < 1\%$. 可见在机械合金化扩展固溶度的过程中,热力学和动力学两种因素同时起作用,而且动力学因素是主要的.

4 结论

实验证明机械合金化可使 Al 在 W 中的固溶度达到 50% 以上. 用嵌入原子理论(EAM)和关于机械合金化扩展固溶度的理论计算的结果与实验结果相符,说明导致固溶度扩展是热力学和动力学因素共同作用的结果,而且动力学因素的作用是主要的.

参 考 文 献

- 1 Koch C C, Cavin D B, Mckacy C G, et al. Preparation of "amorphous" $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ by mechanical alloying. *Appl Phys Lett*, 1983, 43(11): 1 017
- 2 Ma E, He J H, Schilling P J. Mechanical alloying of immiscible elements: Ag-Fe contrasted with Cu-Fe. *Phys Rev B*, 1997, 55(9): 5 542
- 3 Bakker H, Zhou G F, Yang H. Mechanically driven disorder and phase transformation in alloys. *Progress in Mater Sci*, 1995, 39: 159~241
- 4 Ma E, Atzmon M. Calorimetric evidence for polymorphous constraints on metastable Zn-Al phase formation by mechanical alloying. *Phys Rev Lett*, 1991, 67(9): 1 126
- 5 Yvon P J, Schwarz R B. Effects of iron impurities in mechanical alloying using steel media. *J Mater Res*, 1993, 8(2): 239
- 6 Suryanarayana C, Swandares R. Metastable phase in mechanically alloyed Al-Mn powder mixtures. *Mater Sci Eng A*, 1991, 131(2): 237
- 7 Makhlof S A, Ivanov E, Sumiyama K, et al. Structural and magnetic properties of nanocrystalline BCC cobalt particles obtained by leaching of mechanically alloyed Co-Al. *J Alloy Compd*, 1992, 189(1): 117
- 8 Pich A, Silva J P. Constraining new interactions with leptonic τ decays. *Phys Rev B*, 1995, 52: 4 006
- 9 Ouyang Yifang, Zhang Bangwei, Liao Shuzhi. A simple analytical EAM model for bcc metals including Cr and its application. *Z Physik*, 1996, 101: 161
- 10 Frederikse H P R, ed. *American Institute of Physics Handbook*. New York: McGraw-Hill, 1972
- 11 Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. New York: Wiley & Sons, 1976
- 12 Tieze M, Takaki S, Schwirlich I A, et al. In: Takamura J, Doyama M, Kiritani M, eds. *Point Defects and Defects Interaction in Metals*. Amsterdam: North-Holland, 1982
- 13 Hearmon R F S. *Landolt-Bornstein, New Series III/18*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1983
- 14 Johnson R A. Alloy model with the embedded-atom method. *Phys Rev B*, 1989, 39: 12 554
- 15 Baskes M I, Melins C F. Pair potentials for fcc metals. *Phys Rev B*, 1979, 20: 3 197