

不互溶体系的机械合金化非平衡结构的研究^{*}

任 山 洪 澜

(中山大学物理学系, 广州 510275)

吕曼祺 胡壮麒

(中国科学院金属研究所)

摘 要 应用 TEM, XRD, DSC等实验手段研究了不互溶 La-Fe元素混和粉(原子比 La: Fe = 1: 5)机械合金化(MA)过程和微观结构. 研究表明两元素之间无明显固态反应. 在球磨作用下 β -La首先向 α -La转变, 55 h后形成非晶 La. 同时 Fe细化成纳米晶, 形成纳米晶 Fe和非晶 La的复合结构. 非晶 La分布在纳米 Fe晶粒之间, 使 Fe晶粒具有很好的热稳定性. 应用原子尺寸模型能部分解释实验结果.

关键词 不互溶体系, 纳米晶, 机械合金化, La-Fe

分类号 O 414. 21

80年代初期 Koch等人成功地应用机械合金化制备 Ni-Nb非晶合金以来^[1], 机械合金化方法得到普遍的重视, 并用来制备各种非平衡态材料, 如准晶相, 纳米晶相以及不互溶体系形成的合金相^[2]. 最先认为元素之间具有负的混合热, 以及不对称快扩散是固态合金化形成非晶的条件^[3], 然而大量的实验发现一些具有正的混合热的体系也能用机械合金化(MA)形成非晶^[4]. 为了解释机械合金化中决定非晶形成因素和机理, 提出了许多模型和理论^[5, 6]. 由于各自理论的局限性, 以及球磨合金化中复杂的反应过程, 目前还没有一种理论能较全面地合理地解释或预测机械合金化过程及合金化产物的结构.

Fe-La二元系在 785℃以下相互间固溶度小于 0. 1%, 它们之间不能形成任何金属间化合物相. 本实验研究了 Fe, La纯元素混合粉机械合金化及微观结构变化.

1 实验方法

应用行星式球磨机在高纯氩气保护下进行机械合金化. 球与粉重量比为 40: 1. 样品操作在手套操作箱中进行. 实验所用 La粉是块状 La上锉下的金属屑(纯度 > 99%). La和 Fe粉(纯度 > 99. 2%, 粒度 200目)的原子配比为 La: Fe = 1: 5. 用理学 Rigaku D/max-8AX射线衍射仪(Cu-K α 射线, 石墨单色器)监视结构变化. 透射电镜观察在 Philips EM 420上进行, 加速电压 120 kV. 热分析在 Perkin-Elmer DSC-7上进行, 通以流动高纯氩气进行保护.

2 结 果

图 1为不同球磨时间的 XRD谱线. 原始 La粉为 β 和 α 两相共存. 在球磨的初始阶段

^{*} 收稿日期: 1996-04-10 任山, 男, 34岁, 博士后

(2, 15, 35 h), 主要为 La 的晶粒细化过程, 高角度衍射峰逐渐减弱, α -La 的 (100) 和 β -La 的 (111) 衍射峰发生宽化. α -La 的 (100) 衍射峰强度逐渐增强, 而 β -La 的 (111) 衍射峰强度减弱, 表明 β -La 向 α -La 的转变. La 在 785℃ 以下平衡相为面心立方结构的 β 相, 785~ 868℃ 之间平衡相为六方结构的 α 相. 因为 fcc 与 hcp 之间可以通过密排面 (111) 和 (0001) 相互滑移发生马氏体相变, 所以球磨过程剪切应力可诱发 U1 转变. 同期 Fe 的衍射峰变化不大, 相对 La 来说, Fe 晶粒破碎不严重.

球磨 55 h 后, 在 α -La 的 (100) 峰与 β -La 的 (111) 峰中间出现了宽化的非晶峰包 ($2\theta = 28.5^\circ$). 球磨 75 h 后, 除了峰包更加宽化外, 没有其它变化.

图 2 为球磨 55 h 透射电镜暗场像和电子衍射环. 与 XRD 结果一样, 除了非晶 La 衍射环和 Fe 衍射环以外, 没有观察到其它新相的电子衍射环或斑点. Fe 晶粒平均尺寸约为 12 nm. 由衍射环求得 Fe 晶粒的 (110) 面间距为 $d_{(110)} = 0.2027\text{ nm}$, 点阵没有发生明显的畸变 (纯铁 $d_{(110)} = 0.20268$)^[7].

图 3 为应用 Hall-Williamson 作图外推法求出 Fe 晶粒尺寸和微观应变随球磨时间变化^[8]. Fe 晶粒尺寸逐渐减少, 而内应变先增加, 当晶粒小到一定尺寸后应变开始减小, 后期趋向稳定.

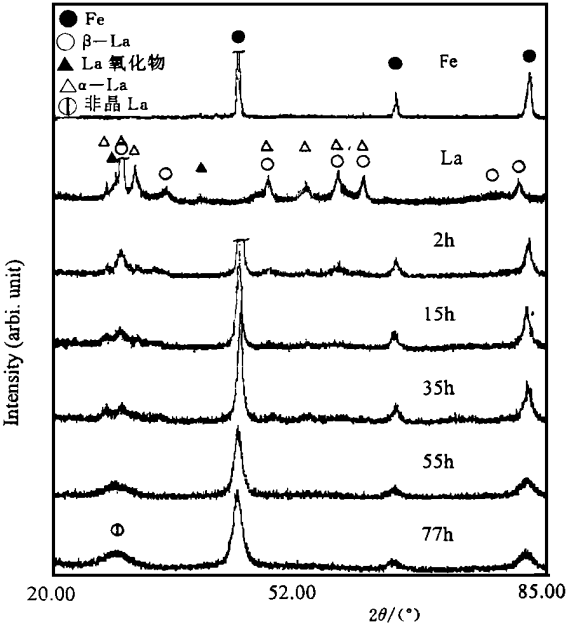


图 1 不同球磨时间的 XRD 曲线

Fig. 1 XRD patterns of La+ Fe for various milling time

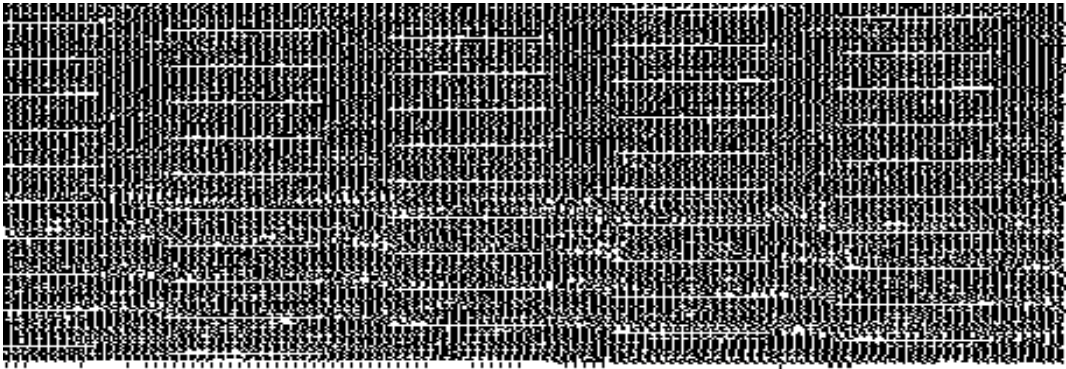


图 2 球磨 55 h 后 TEM 暗场像及电子衍射环

Fig. 2 TEM (dark-field) image (a) and diffraction rings (b) of milled La+ 5Fe (55 h)

图 4a 为球磨 55 h 样品 DSC 曲线.升温中出现放热峰,对应六方结构的 La_2O_3 氧化物的形成,图 4b 对应升温后的 XRD 实验曲线.由 Hall-Williamson 方法测得升温后 Fe 平均晶粒尺寸为 $D=10\text{ nm}$,仍为纳米晶结构.由于球磨态样品晶粒尺寸是用电镜测量的结果,而 X 射线衍射结果中还包含晶粒中亚结构的影响,所以测试结果要比电镜得到的结果要小.两种数据非常接近,表明纳米晶 Fe 是比较稳定的,可能与 La 分布在铁的晶界有关.由以上实验结果可以得知 Fe-La 在机械合金化中的行为如下: La 在球磨过程中,晶粒细化并发生 $\beta\text{-La}\rightarrow\alpha\text{-La}$ 相变,进一步球磨后 β 和 α 相都转变成非晶 La 相.同期 Fe 的晶粒尺寸逐渐细化,并形成纳米晶结构,形成纳米晶 Fe 和非晶 La 的复相结构.

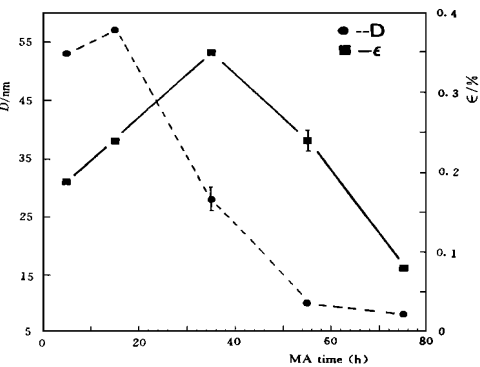
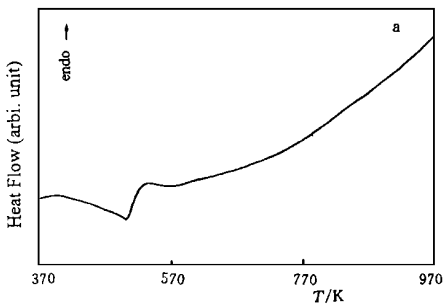


图 3 不同球磨时间 $\alpha\text{-Fe}$ 平均晶粒尺寸 D 及内应变 X

Fig. 3 Average grain size D and internal strain X of T-Fe vs milling time

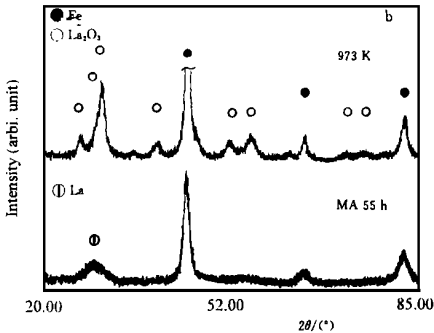


图 4 球磨样品 (55 h) DSC 曲线 (a) 以及加热后 XRD 曲线 (b)

Fig. 4 DSC curve of milled La-Fe for 55 hrs with heating rate 40 K/min (a), and the corresponding XRD patterns after DSC experiment (b)

3 讨 论

Fe 和 La 不互溶与它们之间的原子半径相差较大有关. Fe 的原子半径为 $V_{\text{Fe}}=0.124\text{ nm}$, La 的原子半径为 $V_{\text{La}}=0.187\text{ nm}^{[7]}$. La-Fe 在机械合金化中行为可用 Chakk 等人提出的原子尺寸模型解释^[5]. 由于纯金属的非晶态点阵结构特征与相应晶态时晶体结构无关,非晶中原子第二近邻层及第三近邻层的半径 R_2 和 R_3 与第一近邻层的半径 R_1 比值对不同元素非晶态都基本一致,根据 Chakk 理论,可以用非晶与晶体之间的原子键长相对变化作为晶体向非晶转变的判断,原子键长相对变化定义为:

$$Z=(R^a-R^c)/R^a \tag{1}$$

其中上标 a 和 c 分别表示非晶态和晶态,下标 $i(=1,2,3)$ 表示第 i 近邻原子壳层. 对于不同

晶体结构的单质晶体转变成非晶后,由实验测得相对键长变化列于表 1^[5].

因此在 A-B两元素混合粉机械合金化中,可认为只要点阵畸变达到一定程度就可能实现非晶化.考虑 A以产生较大畸变的间隙式方式固溶于 B中的情况,A原子半径可能小于或大于 B原子半径,这样原子半径比值就存在下限和上限值.下限值对应 A原子半径小到能在 B点阵中较容易地扩散而不引起明显的点阵畸变.上限值对应 A原子半径大到使 B原子点阵失去短程有序,B原子被挤到下一个间隙位置. V_A/N_B 比值只有在上、下限之间才有可能形成非晶合金.

表 1 非晶化中键长相对变化

Tab. 1 Relative changes in bond lengths during amorphization

lattice	Z_1	Z_2	Z_3
bcc	< 0.027	0.440	0.178
fcc	< 0.027	0.185	0.110
hcp	< 0.027	0.185	0.178

对 bcc点阵中八面体间隙(最大间隙位置),两个次近邻 B原子距离为 $R_2= 4/\sqrt{3} \cdot V_B$ ($< 100>$ 方向). A原子进入间隙位子后,则两 B原子之间的距离变为 $R'_2= 2(V_A+ V_B)$,第二近邻键长相对变化为:

$$Z_2^{bcc-a} = (\sqrt{3}/2)(1+ V_A/N_B) - 1 \tag{2}$$

取 $Z_2= 0.44$ 为最低下限,由 (2)式可求出下限值 V_A^{min} :

$$V_A^{min}/N_B= 2/\sqrt{3}(Z_2^{bcc-a}+ 1)- 1 \approx 0.66 \text{ (for bcc)}$$

对于最高下限,可以认为 A原子大到迫使 B移到下一个间隙位置,取 $Z_2= 1$ 为上限值.由 (2)式求出上限值 V_A^{max} 为:

$$V_A^{max}/N_B= 2/\sqrt{3}(Z_2^{bcc-a}+ 1)- 1 \approx 1.31 \text{ (for bcc)}$$

对于基体点阵为 fcc 或 hcp 结构的情况,类似 bcc点阵的推导过程可分别得到上下限为:

$$V_A^{max}/N_B \approx 1.83; \quad V_A^{min}/N_B \approx 0.68$$

对于 La-Fe系,α-Fe为 bcc结构,La为 fcc结构(β相)或 hcp结构(T相).因为:

$$V_{La}/N_{Fe}= 1.508 > V_A^{max}/N_B= 1.31 \text{ (for bcc)}$$

La原子半径相对 Fe原子半径大于上限值,La原子进入 Fe原子点阵不能使其非晶化.与实验中观察到的一致.另一方面,对于 Fe原子进入 La点阵情况:

$$V_{Fe}/N_{La}= 0.66 < V_A^{min}/N_B= 0.68 \text{ (for fcc)}$$

按理论判断,在球磨作用下 Fe原子不能使 La非晶化.实验中观察到 La的非晶化是否由于固溶 Fe而引起,有待进一步的实验研究.

4 结 论

(1)不互溶体系元素混合粉 $La+ 5 Fe$ 在机械合金化过程中,两元素之间无明显的固态反应发生.β-La向 α-La转变,最终形成非晶 La.α-Fe细化成纳米晶,最终结构为纳米晶 Fe和非晶 La的两相复合结构.

(2)非晶 La热稳定性较低,很容易发生晶化、长大和氧化. La分布在 Fe晶粒之间使纳米 Fe具有较好的热稳定性.

(3)用 Chakk提出的原子尺寸模型能部分地解释观察到的实验现象.

参 考 文 献

- 1 Koch C C, Cavin O B, Mckamey C G, et al. Preparation of amorphous Ni-Nb by mechanical alloying. *Appl Phys Lett*, 1983, 43: 1017
- 2 Gleiter H. Nanocrystalline materials. *Prog in Materi Sci*, 1989, 33: 223~ 315
- 3 Schwarz R B, Johnson W L. Formation of an amorphous alloy by solid state reaction of the pure polycrystalline metals. *Phys Rev Lett*, 1983, 51: 415
- 4 Gaffet E, Louison C, Harmelin M, et al. Metastable phase transformations induced by ball-milling in the Cu-W system. *Mater Sci Eng*, 1991, A134: 1380
- 5 Chakk Y, Berger B, Weiss B Z, et al. Solid state amorphization by mechanical alloying—an atomistic model. *Acta Metall Mater*, 1994, 42: 3679
- 6 Yavari A R, Desre P J. Thermodynamic and kinetic justification for amorphization by mechanical alloying of A-B metal couples with zero heat of mixing ΔH_{mix} . *Phys Rev Lett*, 1990, 65: 2571
- 7 CRC Handbook of Chemistry & Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 64th ed. 1983
- 8 Ovid'ko I A. On mechanisms for solid state amorphizing transforms in metallic materials. *J Phys D Appl Phys*, 1991, 24: 2190

Mechanical Alloying and Nonequilibrium Structure of Immiscible System

Ren Shan^{*} *Hong Lan* *Lu Manqi* *Hu Zhuangqi*

Abstract By the use of TEM, XRD, DSC, mechanical alloying of immiscible La-Fe system (atomic ratio La: Fe = 1: 5) is investigated. The results show that the two elements don't react with each other in La-Fe blended element powder during ball milling. The β -La firstly transforms into α -La, and forms amorphous La after 55 hours milling. At the same time Fe forms nano-sized grains with amorphous La distributed between Fe grains, and due to this structure the nano-sized Fe grains possess good thermostability. The theory of atom size model can partially explain the experimental results.

Keywords immiscible system, nanocrystalline, mechanical alloying, La-Fe

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275