

纳米晶 Ti-Fe-Ni 合金机械合金化的研究^{*}

任 山 张进修

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 应用 XRD, TEM, DSC 等实验方法研究了第三组元 Ni 对 Fe-Ti 二元混合元素粉机械合金化反应的影响. 试验中原子数百分比分别以 5% 和 15% Ni 取代部分 Fe 元素. 研究结果表明固态合金化合成晶粒尺寸分别为 12 nm 和 6 nm 的纳米晶 B₂ 相. 合金化中经历球磨“退火”过程, 微观点阵畸变逐渐减弱, 晶粒长大. Ni 元素能使合成的 B₂ 结构纳米晶 TiFe 相的点阵畸变减小. 合成的纳米晶相在 973 K 产生相分解, 析出低温马氏体 TiNi 相.

关键词 纳米晶合金, 机械合金化, TiFe 储氢合金

分类号 O 414. 21

应用机械合金化方法制备纳米晶等非平衡材料是目前研究的重点之一. 对于单质及二元合金系机械合金化和微观结构特征已有较全面的研究和了解. 但是对三元及更多组元合金的机械合金化缺乏系统的研究, 对微观结构及转变规律了解不多. 然而现有的研究工作已经发现第三组元的加入对机械合金化过程及产物结构有明显的影响^[1,2].

本文研究以 Ni 部分取代 Fe 后 Ti-Fe-Ni 元素混合粉的机械合金化反应过程, 产物结构特征. 探讨第三组元对固态合金反应过程, 产物结构的影响.

1 实验方法

机械合金化采用行星式球磨机, 在高纯氩气保护下进行. 球与粉重量比为 40: 1. 实验中选择 Ti₅₀Fe₄₅Ni₅ 和 Ti₅₀Fe₃₅Ni₁₅ 两种成份混合粉进行机械合金化, 以部分 Ni 原子取代 Fe 原子. 实验所用 Fe, Ti, Ni 粉粒度为 200 目, 纯度 > 99. 4%. 用理学 Rigaku D/max 8A X 射线衍射仪 (Cu K α , 石墨单色器) 监视结构变化. 透射电镜观察在 Philips EM420 上进行, 加速电压 120 kV. 热分析在 Perkin-Elmer DSC7 上进行, 通流动高纯氩气保护.

2 结果和分析

图 1a, b 为原子数百分比分别含 5% 和 15% 的 Ni 混合粉球磨过程 X 射线谱. 合金化过程中最先是 Ni 衍射峰消失. 原子数百分比含 5% Ni 样品球磨 30 h 后合成了新的相, 对应 $2\theta = 42.82^\circ$ 宽化的衍射峰. 然而继续延长合金化时间后, 衍射峰反而变尖锐, 峰宽减小, 表明晶粒逐渐长大或微观应变逐渐减小. 同时在大角度 $2\theta = 62^\circ$ 和 78.2° 出现两个峰. 分析表明这 3 个衍射峰对应 bcc 点阵结构的纳米晶有序相. 原子数百分比含 15% Ni 的 TiFeNi 三元系合金化过程与原子数百分比含 5% Ni 样品相同. 只是相对原子数百分比含 5% Ni 样品

^{*} 广东省博士后基金资助项目

收稿日期: 1996-09-18 任山, 男, 35 岁, 博士后

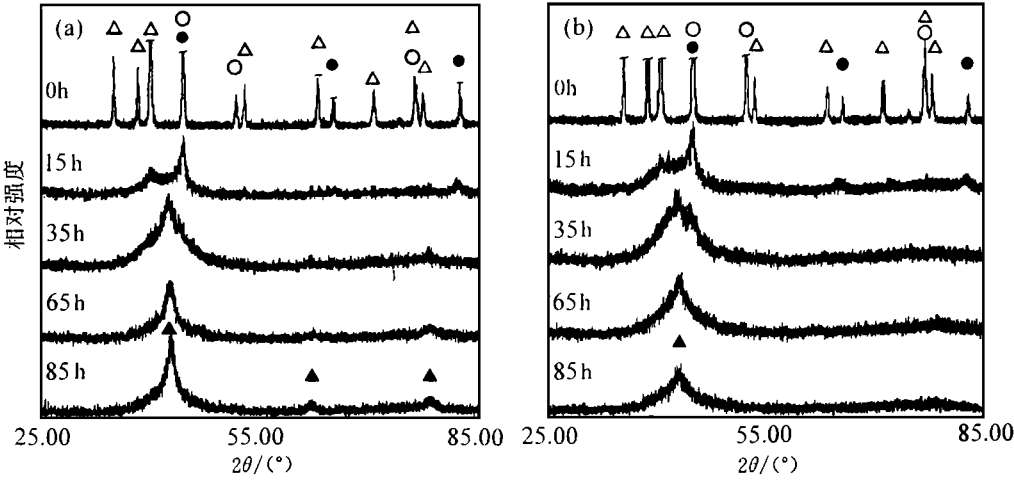


图 1 Ti+ Fe+ Ni不同固态合金化时间的 XRD谱线

Fig. 1 XRD patterns for Ti₅₀ (Fe_{50-x}Ni_x) after milled for various time

原子数百分比为: (a) 3% Ni, (b) 13% Ni. ●) α- Fe, △) Ti, O) Ni, ▲) B₂- TiFe (Ni) 的合金化速度慢些. 表 1列出了两种成份样品机械合金化中 B₂相的 (110)衍射峰半高宽Δθ变化情况.

表 1 机械合金化中 B₂相的 (110) 衍射峰半高宽Δθ变化情况

Tab. 1 (110) Peak width Δθ at half intensity after various milling time (in degree)

球磨时间 /h	35	65	85
Ti ₅₀ Fe ₄₅ Ni ₅	1. 6	1. 05	0. 85
Ti ₅₀ Fe ₃₅ Ni ₁₅	—	1. 71	1. 50

应用 Hall-Williamson作图法^[3], 由原子数百分比为 3% Ni球磨 85 h后 (110), (200), (211) 三个衍射峰求出平均晶粒尺寸为 D= 12 nm, 微观应变 X≤ 0. 10%. 表 2为 Ti-Fe在相同实验条件下不同球磨时间 B₂相的平均晶粒和微观应变. 可见加入 Ni元素后在球磨过程中产生类似退火过程中的变化, 微观应变减小或晶粒长大.

表 2 Fe-Ti机械合金化中 B₂相的平均晶粒尺寸 D和微观应变 X

Tab. 2 Average grain size D and internal strain Xof B₂ in Fe-Ti after various milling time

球磨时间 /h	35	45	70	90
D /nm	19	11	10	8
X/%	0. 59	—	0. 19	0. 21

用透射电镜对球磨 85 h的样品进行进一步观察, 测得的晶粒尺寸与 XRD实验结果一致.

为了研究合成的纳米晶合金的结构热稳定, 对样品进行了 DSC热分析. 图 2为机械合

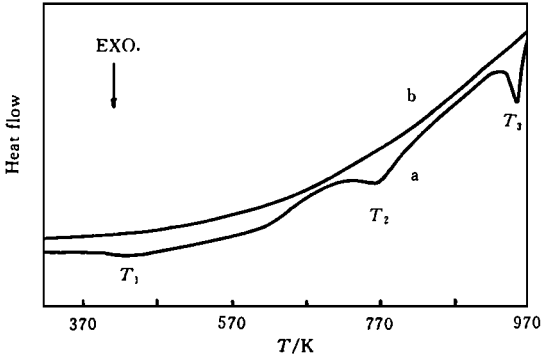


图 2 原子数百分比含 15% Ni 样品固态合金化 85 h 后的 DSC 曲线

Fig. 2 Consecutive DSC curves for $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{35}\text{Ni}_{15}$ after milled 85 h, a) the first running, and b) the second running (30 K/min)

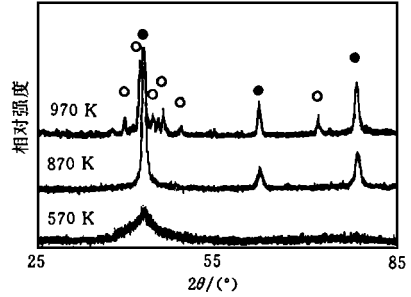


图 3 纳米晶合金加热到不同温度后的 XRD 谱线
Fig. 3 XRD patterns for $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{35}\text{Ni}_{15}$ milled for 85 h after heated to various temperature in DSC (30 K/min), (●) $\text{B}_2\text{-Ti (Fe, Ni)}$, (○) $\text{TiNi phase (monoclinic)}$

金化 85 h 后 $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{35}\text{Ni}_{15}$ 两次循环加热 DSC

曲线. 在第一次加热过程中 (曲线 a), 出现三个放热反应. 第二次升温无热反应发生, 表明这些热反应过程是不可逆的, 经过第一次升温后达到了稳定结构状态. 原子数百分比含 5% Ni 的合金化样品的 DSC 曲线也出现相同的热反应. 图 3 为原始球磨状态分别加热到三个放热反应后 (573 K, 873 K 和 973 K) 的 XRD 谱. 经过第一个放热反应后, XRD 没有明显的变化, 该反应的放热较小 (0.416 kJ/mol), 这一过程为结构弛豫和内部应变的释放. 经过第二个放热峰后, 晶粒长大, Ni 原子在点阵中有可能进行重新排列. 此时放热量约为 2.9 kJ/mol, 比 MA 形成的非晶 NiTi 晶化热要高 (2.1 kJ/mol)^[4]. 根据 Miedema 模型^[5], NiTi 之间的混合热要比 FeTi 系混合热低一倍以上, 分别为 5 kJ/mol 和 17 kJ/mol. 因此形成 TiFe 和 TiNi 最近邻配置有利体系自由能的降低. Kuhlert 等人在球磨 FeNi 二元系时发现形成无序固溶体纳米晶, 微观应变 χ 高达 1%. 这种固溶体是不稳定结构, 容易产生原子偏析. 样品经过第三个放热反应后 (973 K), XRD 谱线中除了原有的 FeTi 相衍射峰外, 出现了低温马氏体 TiNi 相的衍射峰, 即单斜结构 (monoclinic) 的 η 相. 进一步的热分析研究发现, 低温马氏体 TiNi 相纳米晶 TiFe 相中析出是扩散控制过程, 相分解的温度和过程激活能与 Ni 含量有关. Ni 含量越高, 反应温度越低, 过程热激活能也越小. 更详细的研究结果将另文叙述.

3 结 论

(1) 原子数百分比含 50% Ti+ 50% (Fe, Ni) 三元纯金属混合粉机械合金化形成体心立方点阵的纳米晶 B_2 相. 球磨 85 h 后, 原子数百分比含 5% Ni 样品的晶粒尺寸为 12 nm, 含 15% Ni 样品的晶粒尺寸为 6 nm.

(2) 由于 Ni 元素的加入, 形成的 B_2 纳米晶 TiFe 相在合金化过程中经历球磨退火过程, 微观点阵畸变减弱. Ni 含量越高, 球磨“退火”过程越慢.

(3) 合成的纳米晶相在热力学上是不稳定的, 在 973 K 时产生相分离, 生成单斜结构的低温马氏体 TiNi 相.

参 考 文 献

- 1 Miura H, Ias S, Omuro K, Preparation of Fe-Ni based metal-metalloid amorphous alloys by M A and M G methods, Jpn Appl Phys, 1990, 29 L399
- 2 Murty B S, Rao M, Rangauathan S. Synthesis of amouphous phase in Ti-Ni-Cu system by mechanical alloying, Scripta Metall, 1990, 24 (9): 1819~ 1824
- 3 Williamson G K, Hall W H. X-ray line broadening from filed alumnium and wolfram, Acta Metall, 1953, 1: 22~ 31
- 4 Venkert A, Dariel M P, Talianker M. The structure and morphology of the near surface area in FeTi and NiTi compounds after activation treatment, J Less-Comm Met, 1984, 103 361~ 366
- 5 Weeber A W, Bakker H. Amorphization by Ball milling a review, Physcil B, 1988, 153 (1~ 3): 93

Investigation of the Nanocrystalline Ti-Fe-Ni Alloy Synthesized by Mechanical Alloying

Ren Shan^{} Zhang Jinxiu*

Abstract By means of XRD, TEM and DSC, the influence of Ni on the mechanical alloying of nanocrystalline Ti Fe alloy is investigated. 5% and 15% Ni are substituted for Fe in mechanical alloying. The results show that the nanocrystalline B₂ phases with grain size 6nm and 12 nm are synthesized by mechanical alloying. The synthesized B₂ phase undergoes an“annealling” process during further milling, The lattice distortion is decreased and the grain grown. The synthesized nanocrystalline phase is discomposed at 973 K, and a martensitic phase TiNi phase is formed.

Keywords nanocrystalline alloy, mechanical alloying, TiFe hydrogen storage alloy

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275