

Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅非晶态合金的制备与晶化*

Preparation and Crystallization of Amorphous Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅

唐翠勇¹, 赵磊¹, 严英恋¹, 李智奇¹, 陈红梅¹, 欧阳义芳¹, 钟夏平²

TANG Cui-yong¹, ZHAO Lei¹, YAN Ying-lian¹, LI zhi-qi¹, CHEN Hong-mei¹,
OUYANG Yi-fang¹, ZHONG Xia-ping²

(1. 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004; 2. 广西科学院, 广西南宁 530007)

(1. College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Guangxi Academy of Science, Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要: 研究 Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅混合粉末的机械合金化引起的非晶态化过程, 采用 X射线衍射仪 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 分析混合粉末的结构演变和形貌, 用差热分析仪 (DTA) 分析非晶态合金的热稳定性。结果表明, 粉末在机械合金化过程中先细化, 由初始粉末直接扩散固溶导致晶格崩溃形成非晶, 球磨 60h 后 Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅ 完全非晶化。DTA 曲线显示非晶合金晶化呈现单一的放热峰。合金在 923K 等温退火 1h 后, 完全晶化, 析出复杂的中间相, 表现出多晶型晶化的特点, 晶化产物为 Fe₅Gd, Fe₂Zr, Al₂Gd₃ 和 α-(Al) 固溶相。Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅ 非晶晶化激活能为 259.64 kJ mol⁻¹, 该非晶合金具有较高的热稳定性和较强的抗晶化能力。

关键词: 合金 机械合金化 Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅ 非晶态合金 热稳定性

中图分类号: TG146.2 1 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2010)01-0064-04

Abstract The amorphous Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅ alloy was successfully prepared by mechanical alloying. The microstructure evolution, phase transformation and thermal stability were investigated by X-ray diffraction technique, scanning electron microscopy and differential thermal analysis. The results show that the mixture powders were fully amorphized after milling for 60h. DTA results show that one exothermal peak during the crystallization of amorphous alloy. The production phases of crystallization for amorphous Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅ alloy, annealing at temperature 923K for one hour, composed of α-(Al) solid solution, Fe₅Gd, Fe₂Zr and Al₂Gd₃. The crystallization activation energy of the amorphous alloy estimated with the Kissinger equation is 259.64 kJ mol⁻¹.

Key words alloy, mechanical alloying, Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅, amorphous alloy, thermal stability

铝基非晶态合金的制备及其性能研究是铝合金领域研究的重要课题之一。与传统的铝合金相比, 铝基非晶态合金的比强度比普通的铝合金高 2~3 倍, 同时具有良好的韧性、超塑性和优异的抗腐蚀性能等, 具有极好的应用前景^[1]。但是, 由于铝元素活性大, 铝基合金的非晶形成能力有限。到目前为止, 铝基非晶合金的尺寸还非常有限, 限制了铝基非晶合金作为结构材料的使用。机械合金化现已成为一种工艺简单, 而且有效的非平衡态粉末材料固态制备技术^[2], 可以制备出纳米晶、过饱和固溶体、非晶等非平衡态粉末

材料^[3,4]。球磨得到的非晶粉末可以通过粉末冶金技术制备成块体, 从而克服了铝合金通过急冷难以形成大块非晶的缺陷^[5], 为实现铝合金组织制备的多元化、大幅度提高铝合金的性能, 以及为扩大铝合金的应用范围创造了条件。目前铝基非晶态合金的研究主要集中在 Al-RE-TM (RE= 稀土元素, TM= 过渡元素) 系, 其成分范围为 80~94at.% Al, 1~15at.% TM 和 3~20at.% RE^[6,7]。Inoue^[8]最早报道了在 Al-Ni-Y 合金体系中运用单辊熔体急冷技术获得厚度约为 120μm 的 Al₈₅Ni₅Y₁₀ 非晶条带。Al₈₅Ni₅Y₈Co₂^[9] 合金是迄今铝基合金体系中非晶形成能力最强的合金成分, 其厚度达到 900μm, 并呈现宽达 30°C 的过冷液相区。有关机械合金化制备 Al-Fe-Zr 三元铝基非晶已做了大量的研究^[10~12]。而对于机械合金化制备 Al-Fe-Zr-Gd 的报道较少。鉴于此, 本文对 Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅ 混合粉末进行机械合金化, 分析其机械合金化过程中结构

收稿日期: 2009-04-08

作者简介: 唐翠勇 (1981-), 男, 硕士研究生, 主要从事非晶态合金的制备和性能研究。

* 国家自然科学基金项目 (50761002), 广西自然科学基金 (0728025), 广西大学有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室开放基金 (GXKFJ-03), 广西研究生创新项目 (2008105930805M063) 资助。

的演变、形貌特征和热稳定性,分析其非晶形成能力。

1 实验过程

用真空电弧熔炼的方法将 Fe(99.8%)、Al(99.5%)、Zr(99.5%)和 Gd(99.9%),按原子百分比配成名义成分为 $Al_{0.5}Fe_{10}Zr_{20}Gd_5$ 的母合金,在氩气氛下用铜坩锅反复熔炼 3 次使其均匀化,然后将母合金铸锭机械破碎成毫米级粉末,与不锈钢球一起置于 QM-ISP 型行星式球磨罐中。球磨罐抽真空后充入氩气以防氧化,球磨用不锈钢球的直径为 20mm,球磨机转速为 300r/min,球粉比为 20:1 球磨不同时间后取出少量粉末样品进行结构、形貌和热稳定性分析。结构分析用 Rigaku D/Max-2500V 型 X 射线衍射仪做衍射谱分析, Cu K α 辐射 ($\lambda = 0.1542$ nm)。形貌用日立 S-3400N 型扫描电子显微镜进行分析。热稳定性和相变过程分析采用的是 Perkin-Elmer DTA 型高温差热分析仪,整个过程采用高纯氩气保护,加热速率分别为 10K/min、20K/min、30K/min 和 40K/min。

2 结果与分析

从图 1 可以看出,在球磨初期 (3h) 粉末为 $Al_{1.65}Fe_{0.35}Zr$ ($Fd3m$)、 $Al_{0.83}Zr_{0.17}$ ($Pm3m$)、 Al_7Fe_8Gd ($I4/mmm$) 的多晶粉末混合物,表明合金在熔炼和球磨过程中各元素之间发生了合金化。继续球磨至 20h, $Al_{1.65}Fe_{0.35}Zr$ 和 $Al_{0.83}Zr_{0.17}$ 晶体相衍射峰强度迅速降低,并且峰宽增加,出现非晶化的现象。这是由于球磨过程中,球不断撞击使合金的晶粒不断细化,晶粒的内应力和内应变不断增大的缘故。同时图 1 显示 Al_7Fe_8Gd 的衍射峰消失, $Al_{1.65}Fe_{0.35}Zr$ 和 $Al_{0.83}Zr_{0.17}$ 的衍射峰向低角偏移。这表明 Al_7Fe_8Gd 在球磨过程中分解并扩散固溶到 $Al_{1.65}Fe_{0.35}Zr$ 和 $Al_{0.83}Zr_{0.17}$ 晶体当中。继续球磨至 40h,非晶化程度增大,非晶基体上只存在 $Al_{1.65}Fe_{0.35}Zr$ 衍射峰,峰高继续减弱并向低角移动。球磨至 60h 后已无明显的晶体衍射峰,表明合金此时已完全非晶化。从图 1 还可以看出,在球磨过程中除了粉末初始成分的峰值高低发生变化外,并没有其它新的衍射峰出现。这表明球磨过程中没有生成新的中间相,非晶合金是由原始粉末通过扩散形成过饱和固溶体,过饱和固溶体在机械力的作用下失稳而形成非晶。这与文献 [13, 14] 报道的“连续扩散混合”机制相一致,都是金属粉末在球的不断撞击下,晶格发生严重畸变,晶粒的内应力及内应变不断增加,形成了高密度缺陷 (点缺陷、位错和反相畴界等),这些因素破坏了晶体结构的完整性,外界传递的能量在缺

陷处大量集聚,增加了粉末粒子的化学活性,降低了原子扩散的能垒,另外球磨过程中,因球磨介质的摩擦碰撞导致局部升温,这些因素使得原子扩散速度迅速增加,以致于没有时间形成新的有序结构。固溶体在球磨过程形成大量的缺陷提高了自由能,当体系的自由能高于非晶态自由能而致使晶格崩溃形成非晶态^[15]。

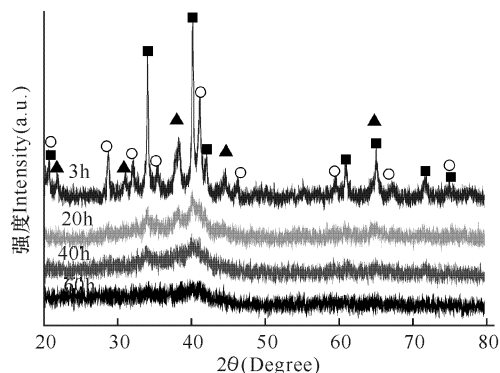


图 1 $Al_{0.5}Fe_{10}Zr_{20}Gd_5$ 混合粉末球磨不同时间的 XRD 谱
Fig. 1 The XRD patterns of $Al_{0.5}Fe_{10}Zr_{20}Gd_5$ mixture powders for different milling time

■: $Al_{1.65}Fe_{0.35}Zr$; ▲: $Al_{0.83}Zr_{0.17}$; ○: Al_7Fe_8Gd

由图 1 可知,球磨 60h 形成的非晶粉末结构均匀,表面光滑无明显的衬度。这是由于在球磨过程中,粉末颗粒发生强烈的冷焊作用,又因为非晶粉末成分比较均匀,结构一致因而无明显的衬度,退火处理后的样品则可以看到粉体是由有许多的颗粒堆聚而成。

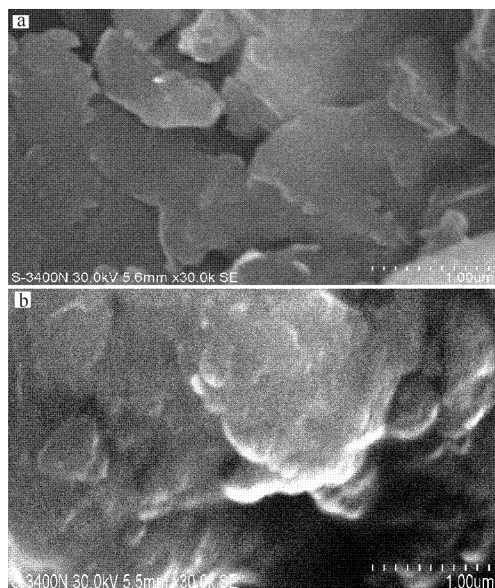


图 2 $Al_{0.5}Fe_{10}Zr_{20}Gd_5$ 混和粉末球磨 60h 和 923K 退火 1h 后的扫描电镜结果

Fig. 2 The morphologies of $Al_{0.5}Fe_{10}Zr_{20}Gd_5$ mixture powders ball milling for 60h and then annealed at 923K for 1h
a. 60h; b. 923K 退火 1h

从图 3 可以看出, $Al_{0.5}Fe_{10}Zr_{20}Gd_5$ 非晶合金的晶化峰值温度 T_p 随着加热速度的升高而增大,表明非晶

晶化过程具有明显的动力学效应。其恒速升温晶化过程仅有单一的放热峰,显示出多晶型晶化的特点。

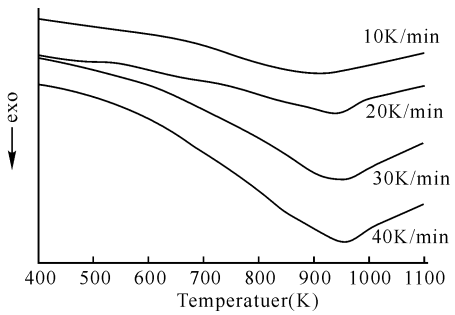


图3 Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅合金粉末在不同加热速率下的DTA曲线

Fig. 3 The DTA traces of Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅ amorphous alloy at differential heating rates

晶化激活能可用 Kissinger 方程^[16]计算

$$\ln \frac{T^2}{U} = \frac{E_c}{RT} + C, \quad (7)$$

式中 R 是气体常数, T 为扫描速率为 U 时的特征温度, C 为常数。 E_c 为晶化激活能

从图 4 可以看出 $\ln(T^2/U)$ 与 $1/T$ 存在线性关系, 计算得到 Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅ 表观晶化激活能为 $E_p = 259.64 \text{ kJ mol}^{-1}$, 明显高于文献 [17, 18] 所报道的铝基非晶合金的晶化激活能, 说明该铝基非晶合金具有较高的热稳定性和较强的抗晶化能力。可以从原子间相互作用的强度来解释这种现象。由表 1 各元素的性质可知, 各主要组元之间存在一定的原子尺寸差, 均大于 11%, 使非晶结构的拓扑参数发生了较大的变化, 促使无规密堆结构的形成, 从而决定该非晶态合金具有较高的粘度和较低的扩散率。合金发生晶化时原子重排变得异常困难。另外, 各元素之间存在较大的电负性差和较大的负形成焓, 使得原子之间的作用力变得更加复杂, 原子之间结合强度增大。晶化时原子通过扩散进行原子重新排列, 原子的密堆结构使上述过程变得非常困难, 从而使得非晶态到晶态的过程中需要越过更大的能量势垒, 因而发生晶化时表现激活能大^[9]。另外, 非晶晶化过程中表现多晶型晶化的特点, 多种晶化析出相之间相互竞争, 同时析出, 使得晶化过程中晶态相互干扰和阻碍, 提高了晶化激活能^[19]。

从图 5 可以看出, 晶化产物由 Fe₅Gd, Fe₂Zr, Al₃Gd 和 Al 等相组成。对比分析图 2 中的 (a) 与 (b), 很明显可以观察到非晶粉末由光滑的均匀化结构转变颗粒团聚结构, 这是由于非晶粉末经过退火处理后, 在非晶基体上析出 Fe₅Gd, Fe₂Zr, Al₃Gd 和 Al 相颗粒团聚在一起而形成的。

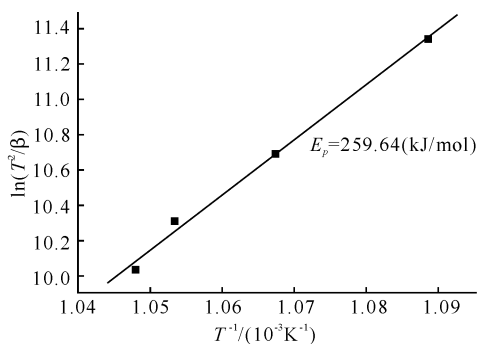


图 4 Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅合金晶化反应的 Kissinger 曲线

Fig. 4 The Kissinger plot of crystallization of Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅ amorphous alloy

表 1 Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅合金系各元素之间的原子尺寸差, 电负性差和形成焓的值^[20]

Table 1 Atomic radius difference, electronegativity difference and heat of mixing^[20] between atomic pairs in the Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅

原子对 Atomic pairs	$\Delta R/R$ (%)	ΔEN (%)	ΔH_{mix} (kJ/mol)
Al-Fe	13.28	13.66	-11
Al-Zr	11.18	17.39	-44
Al-Gd	25.17	25.47	-38
Fe-Zr	28.23	27.32	-25
Fe-Gd	44.35	34.43	-1
Zr-Gd	12.57	9.7	9

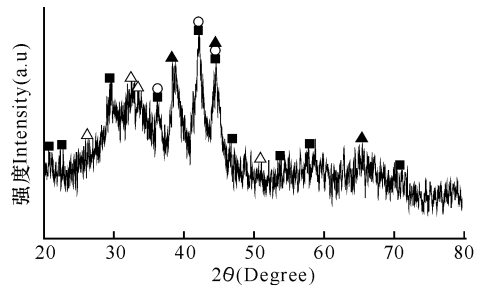


图 5 Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅合金粉末球磨 60h 在 923K 退火 1h 的 XRD 曲线

Fig. 5 The XRD patterns of Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅ after annealing for 1h at 923K temperature

■: Fe₅Gd; ○: Fe₂Zr; ▲: Al₃Gd; ▲: α-Al.

3 结论

(1) 利用机械合金化对 Al₆₅Fe₁₀Zr₂₀Gd₅混合粉末球磨, 球磨 60h 合成得非晶态粉末合金, 其合成反应机制可归结为化合物分解和“连续扩散混合”机制。

(2) 非晶在 923K 退火 1h 后, 发生多晶型晶化, 晶化产物由 Al 固溶体, Fe₅Gd, Fe₂Zr 和 Al₃Gd 组成。

(3) 由 Kissinger 方程分析得到的晶化表观激活能为 $E_p = 259.64 \text{ kJ mol}^{-1}$, 表明非晶合金具有较高的热稳定性和较强的抗晶化能力。

参考文献:

- [1] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 279-306.
- [2] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling [J]. *Prog Mater Sci*, 2001, 46: 1-184.
- [3] Zou Y, Saji S, Kusabiraki K. Fast amorphization in Al-Fe binary system by high-energy ball milling [J]. *Mater Res Bulletin*, 2002, 37: 123-131.
- [4] Oleszak D, Matyja H. Nanocrystalline Fe-based alloys obtained by mechanical alloying [J]. *Nanostruct Mater*, 1995, 6: 425-428.
- [5] Eckert J. Mechanical alloying of highly processable glassy alloys [J]. *Mater Sci Eng*, 1997, 36A: 226-228.
- [6] He Y, J Poon S, Shiflet G J. Synthesis and properties of metallic glasses that contain aluminum [J]. *Science*, 1988, 241: 1640-1642.
- [7] Inoue A, Ohtera K, Kita K, et al. Glass transition behavior of Al-Y-Ni and Al-Ce-Ni amorphous alloys [J]. *Jpn Appl Phys*, 1988, 27: L2248-L2251.
- [8] Inoue A, Masumoto N, Masumoto T. Al-Ni-Y-Co amorphous alloys with high mechanical strengths, wide supercooled liquid region and large glass-forming capacity [J]. *Mater Trans JIM*, 1990, 31: 493-500.
- [9] Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems [J]. *Prog Mater Sci*, 1998, 43: 365-520.
- [10] Rodrigues C A D, Leiva D R, Cardoso K R, et al. Consolidation of partially amorphous Al-Fe-Zr alloys [J]. *Materials Science Forum*, 2002, 386-388: 33-38.
- [11] Chen X Y, Ouyang Y F, Shi H W, et al. Nano-amorphous (FeAl)_{1-x}Zr_x alloys prepared by mechanical alloying [J]. *J Alloys Compounds*, 2006, 421: 314-318.
- [12] Ouyang Y F, Chen H M, Zhong X P, et al. (FeAl)_{1-x}Zr_x amorphous alloys prepared by mechanical alloying [J]. *Physica B*, 2007, 391: 380-384.
- [13] Jeng I K, Lee P Y, Chen J S, et al. Mechanical alloyed Ti-Cu-Ni-Si-B amorphous alloys with significant supercooled liquid region [J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 1271-1276.
- [14] Hu C J, Lee P Y. Formation of Cu-Zr-Ni amorphous powders with alloying technique [J]. *Mater Chem Phys*, 2002, 74: 13-18.
- [15] Veprek S, Iqbal Z, Sarott F A. A thermodynamic criterion of the crystalline-to-amorphous transition in silicon [J]. *Philos Mag*, 1982, B45: 137-141.
- [16] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29: 1702-1706.
- [17] Ye F, Lu K. Crystallization kinetics of Al-Na-Ni amorphous alloy [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 262: 228-235.
- [18] Cardoso K R, Escorial A G, Botta W J F. Heat treatment of amorphous Al₉₀Fe₅Nd₅ and Al₈₈Fe₁₀Nd₂ alloys [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 273: 266-270.
- [19] Donald I W, Davies H A. Prediction of glass forming ability for metallic systems [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1978, 30: 77-85.
- [20] De Boer F R, Boom R, Mattens W C M, et al. *Cohesion in Metals* [M]. Amsterdam: North-Holland, 1988.

(责任编辑: 邓大玉)

南海珊瑚揭示人类引起气候变化历史

20世纪全球地表温度增暖是全球气候变化的重要标志。生长热带海洋珊瑚包含着很好的气候记录的代用指标,其已经被广泛地应用在人类活动对地球气候系统变化影响的研究中。过去的珊瑚古气候研究主要是分析珊瑚骨骼化学元素同位素或地球化学的代用指标,大都只能重构一种环境与气候变量信息。比较而言,珊瑚生长密度带能够综合反映珊瑚的生长环境状况,而且更容易测量。20世纪全球地表温度增暖的背景下影响着珊瑚生长密度带的长期变化趋势。从事南海热带海洋珊瑚生长密度带研究的科技人员研究发现,近两个世纪南海西北部珊瑚年平均密度的变化趋势与全球大气CO₂浓度的变化相吻合。在19世纪末之前,二者长期变化趋势都很微弱;之后二者的趋势变化非常显著,尤其是从20世纪60年代到90年代(该珊瑚记录的结束日期)从19世纪末期到20世纪末,珊瑚密度表现出稳定的下降趋势。因此,南海珊瑚生长密度带能够揭示出近200年以来人类引起的气候变化历史。

(据科学网)