

组分对机械合金化 Al-Cu-Fe 准晶形成的影响

李彩霞¹ ,殷士龙² ,杨子峰¹ ,张爱梅²

(1.河海大学电气工程学院 ,江苏 南京 210098 ;2.河海大学理学院 ,江苏 南京 210098)

摘要 :采用机械合金化附加后续的热处理工艺 ,制备了 2 个系列不同组分的 Al-Cu-Fe 合金粉末 ,使用 X 射线衍射(XRD)结构分析技术研究一定的球磨时间及退火条件下粉末组分对准晶形成的影响 .研究表明 ,Al-Cu-Fe 二十面体准晶的形成对原始混合粉末的组分很敏感 ,在相同的球磨时间及退火条件下 ,Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀是形成准晶的最佳组分 .

关键词 :机械合金化 ;Al-Cu-Fe 准晶 ;X 射线衍射

中图分类号 :TF801 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-198X(2008)02-0286-05

机械合金化(mechanical alloying ,MA)是 20 世纪 60 年代发展起来的一种新型粉末冶金方法^[1] ,现已发展成为一种简单有效的、制备多种平衡相和非平衡相的固相反应技术 .目前已用 MA 技术在很多金属合金体系中发现了准晶^[2-17] ,其中 Al-Cu-Fe 准晶因其优良的性能(如低热导率^[18]、低表面能、低摩擦系数、抗腐蚀、耐磨损^[19]等)并且高温下 Al-Cu-Fe 准晶膜仍能保持较高的硬度、强度和延展性^[20-22] ,金属元素无毒、容易获得且价格便宜^[23]等)受到了广泛关注^[6-17] .

Al-Cu-Fe 准晶的二十面体结构具有高度的对称性和完美性 ,其形成有着严格的条件 .虽然 MA 已发展为一种制备准晶的有效技术 ,但在制备准晶时会产生严重的晶格缺陷和畸变 .有时尽管对 Al ,Cu ,Fe 混合粉末进行了机械球磨 ,却不一定有准晶出现^[24] .准晶的形成很容易受到合金元素的组分、球磨时间、热处理等因素的影响 ,尤其是合金元素的组分对能否形成准晶起着决定性的作用 .由于理论上 Al-Cu-Fe 准晶为二十面体的 Al₆Cu₂Fe 结构 ,因此 ,目前试验上成功利用 MA 技术制备出的准晶的混合粉末的组分主要局限在 Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅附近 1 个较窄的范围 ,主要有 Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅^[7-12] ,Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀^[11-16] ,Al₆₅Cu₂₃Fe₁₂^[17]等 .球磨时间对准晶形成的影响更加明显 .MA 技术制备的准晶一般是亚稳的^[25-26] ,随着球磨时间的延长可能转变成非晶相或晶相 .文献[27]就报道了 Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅合金中的准晶经过 300 h 球磨后完全非晶化的现象 ;文献[11]则报道了 Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅以及 Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀中的准晶在高能球磨过程中转变为 β 相的行为 .另外 ,为了得到准晶结构 ,最常用的技术就是对球磨粉末进行退火处理^[9-10,28] ,以此来修复畸变、释放应力 .现有研究表明 ,加热处理是获得准晶相的有效途径^[6-7,10,13-16,23,28] .

根据利用 MA 技术制备 Al-Cu-Fe 准晶的特点及存在的问题并结合之前对 Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀的系统研究^[29] ,本文采用短时间球磨(10 h)和高温退火(700℃-4 h)结合的技术制备了 2 个系列不同组分的合金 :系列 1 ,Al_{70+x}Cu₂₀Fe_{10-x}(x = - 6 , - 3 , 0 , 3 , 6) ;系列 2 ,Al_{70-x}Cu_{20-x}Fe₁₀(x = - 6 , - 3 , 0 , 3 , 6) ,并用 X 射线衍射(XRD)结构分析方法对样品进行物相分析 ,以期能拓展 Al-Cu-Fe 系准晶的组分范围 .

1 试验方法

选用纯度大于或等于 99.5% ,99.5% ,98.0% ,粒度小于 200 目的 Al ,Cu ,Fe 粉末为原料 ,按设定好的原子比混合 ,放入 QM-1SP4 行星式球磨机的不锈钢球磨罐中 ,充入 Ar 作为保护气体 .球磨与混合粉末的质量比为 30:1 ,转速 360 r/min ,用少量乙醇作为过程控制剂 ,以防止球磨过程中粉末与磨球及罐的内壁过分焊合 .球磨时间为 10 h .每个组分的样品都分成 2 份 ,其中 1 份封入石英管内 ,抽真空到 10⁻³Pa 后密封 ,然后在箱式恒温炉内进行 700℃快速退火处理 ,时间为 4 h .

样品的 XRD 测试,采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-rA 旋转阳极 X 射线衍射仪,Cu 靶 $K\alpha$ 辐射,电压 50 kV,电流 150 mA,扫描方式为步进扫描,步长 0.02° (预设时间 0.1 s),发散狭缝和防散射狭缝对称配置: $D_S = S_S = 1^\circ$,接收狭缝 $R_S = 0.6\text{ mm}$.

2 结果与讨论

2.1 系列 1

Al-Cu-Fe 系列 1 中 5 个不同组分的样品球磨 10 h 的 XRD 图谱如图 1 所示,样品编号 1~5 按顺序分别代表 $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{16}$, $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{13}$, $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$, $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_7$ 和 $\text{Al}_{76}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_4$. 其中 1 2 4 5 号样品的 XRD 图相似,除了各衍射峰的强度有所降低、峰宽稍有增加之外,没有新的合金相产生,说明经过 10 h 的球磨,Al、Cu、Fe 3 种金属除了晶粒有所细化外仍保持原来的晶体结构. 3 号样品的 XRD 图与其他 4 个样品相比有较大不同,Cu 的衍射峰已基本消失,Al、Fe 衍射峰的强度明显降低,宽度增加,同时形成了少量体心四方结构的 $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 和简立方结构的 $\beta\text{-Al}(\text{Cu},\text{Fe})$ 固溶体,说明已有部分的 Al、Cu 以及 Al、Fe 发生了合金化. 5 个样品中, $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ 是合金化进程最快的组分.

5 个样品在直接球磨过程中都没有准晶形成,这可能是由于机械球磨产生了大量的晶格畸变、缺陷和内应力,难以达到形成准晶完美结构的要求,因此需要后续的退火处理来修复畸变、释放内应力. 对上述 5 个样品进行 700°C -4 h 的退火处理. 退火后各样品的 XRD 谱如图 2 所示.

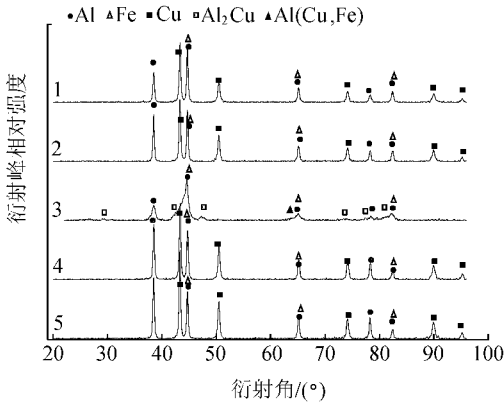


图 1 $\text{Al}_{70+x}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10-x}$ 样品球磨 10 h 后的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of 10 h-ball-milled $\text{Al}_{70+x}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10-x}$ powders

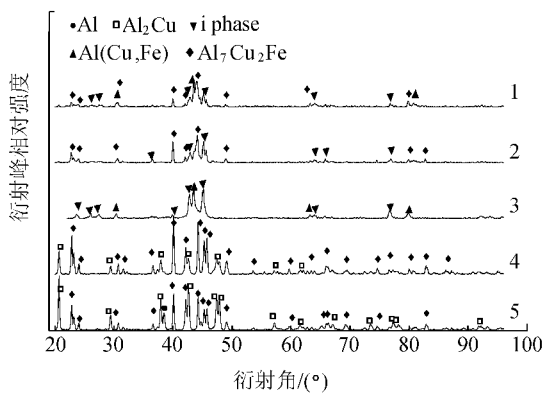


图 2 $\text{Al}_{70+x}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10-x}$ 球磨 10 h 样品 700°C -4 h 退火后的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of 10 h-ball-milled $\text{Al}_{70+x}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10-x}$ powders after annealing at 700°C -4 h

从图 2 可以看出,1 2 4 5 号样品退火后都出现了 $\text{Al}_{70+x}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10-x}$ 简单四方结构的 $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相. 其中 1 号和 2 号样品的 XRD 图相似,都有二十面体准晶形成. 4 号和 5 号样品的 XRD 图相似,都没有形成准晶. 4 号样品中只有 Al_2Cu 和 ω 2 种合金相,以 ω 相为主. 5 号样品中除了 Al_2Cu 和 ω 相外,还有少量未反应的 Al 存在,主要相是 Al_2Cu .

退火后的 5 个样品中只有 1 2 3 号样品有准晶形成,且三者的不同之处在于:1 2 号样品中与准晶共存的是 ω 相,而 3 号样品中与准晶共存的是 β 相. 从图中各衍射峰的相对强度来看,3 号中准晶含量最多,其次是 2 号和 3 号.

2.2 系列 2

对 1~5 号样品的研究表明,在相同的球磨及退火条件下,Al、Cu、Fe 混合粉末中 Fe 的原子百分比小于 10% 就没有准晶相形成,只有 Fe 的原子百分比大于或等于 10% 时才有准晶形成,且当 Fe 的原子百分比等于 10% 时形成的准晶最多. 组分偏离 $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ 越多,形成的准晶就越少. 鉴于此,将混合粉末中 Fe 的原子百分比固定在 10%,并在此基础上改变另外 2 个自由度 Al 和 Cu 的比例,分别对名义成分为 $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{10}$ (6 号), $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{10}$ (7 号), $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{17}\text{Fe}_{10}$ (8 号), $\text{Al}_{76}\text{Cu}_{14}\text{Fe}_{10}$ (9 号) 第 2 系列的 4 个样品进行 10 h 球磨,并与 $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ (3 号) 比较,继续研究样品组分对准晶形成的影响. Al-Cu-Fe 系列 2 球磨 10 h 的样品退火前后的 XRD 谱分别见图 3 和图 4.

退火之前,6 7 8 号样品中只有 Al、Cu、Fe 的衍射峰,说明 10 h 球磨后粉末仍保持原来的晶体结构,尚未

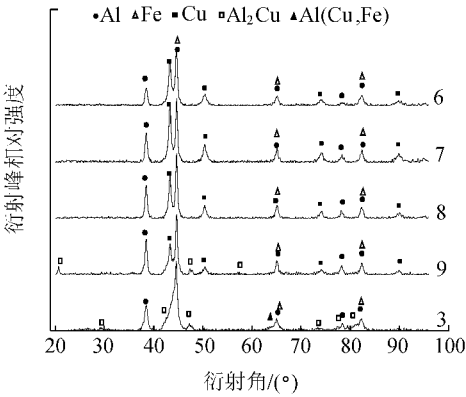


图3 $Al_{70+x}Cu_{20-x}Fe_{10}$ 样品球磨10h的XRD图

Fig.3 XRD patterns of 10h-ball-milled $Al_{70+x}Cu_{20-x}Fe_{10}$

发生合金化.9号样品中Cu衍射峰的强度与6,7,8号样品相比有所降低,同时有少量的 Al_2Cu 金属间化合物形成,说明已有部分Al,Cu合金化形成了 Al_2Cu 合金,可见9号样品的合金化进程比6,7,8号快.3号样品中除 Al_2Cu 外还有极少量的 $\beta-Al(Cu,Fe)$,说明3号的合金化程度比9号更高.系列2中5个样品的XRD结果显示, $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 仍然是合金化进程最快的组分.

退火之后,5个样品都有或多或少的准晶形成.其中7,8,9号样品的XRD谱相似,只是各相的含量不同.从各衍射峰的相对强度来看,7号以 β 相为主,8,9号则以 $\omega-Al_7Cu_2Fe$ 为主,且8号的 β 相及准晶比9号要多,而 Al_2Cu 却比9号少.3号样品中只有准晶及 β 相,且以准晶为主.6号样品中除主要相 $\beta-Al(Cu,Fe)$ 和少量准晶外,还有极少量的 Al_2Cu 及剩余的Fe.虽然5个样品都有准晶形成,但含量不同. $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 中准晶最多.组分偏离 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 越多,准晶含量就越少.由此可见,当混合粉末中的Fe的原子百分比固定在10%,Cu的原子百分比为20%时形成的准晶最多,大于或小于20%都会使准晶减少.

另外,有研究表明,球磨过程中超额的Al可能是导致退火过程中 ω 相形成的原因^[17].本文系列2中6,7,8,9号4个样品原始粉末中Al的含量依次增多,球磨10h后的XRD图中Al峰的强度也相应地表现为依次增强,700℃退火后9号样品 $Al_{76}Cu_{14}Fe_{10}$ 形成的 ω 相最多.而6号样品 $Al_{64}Cu_{26}Fe_{10}$ 退火后没有形成 ω 相或是形成的 ω 相量太少没有检测出,可能是退火前未反应的Al不足够多的关系.

3 结 论

- a. 不同组分的9个样品在10h的直接球磨过程中都没有准晶出现,退火后有部分样品形成了准晶,可见球磨加后续的退火是形成准晶的有效途径.
- b. 本文虽未制得单一准晶,但通过选择Al,Cu,Fe合适的原子比,可以提高所得准晶的含量.
- c. 准晶的形成对粉末的组分很敏感,不同组分的9个样品中只有Fe的原子百分比不小于10%的样品退火后才有准晶形成,而且在Al和Cu的组分之和原子百分比为90%的条件下,Cu在混合粉末中的原子百分比为20%时形成的准晶最多,大于20%或是小于20%都会使形成的准晶的含量减少.
- d. 在现有的球磨及退火条件下,2个系列混合粉末中 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 是形成准晶的最佳组分.

参考文献:

[1] BENJAMIN J S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying[J]. Metall Trans ,1970 ,1 :2943.
[2] ECKERT J ,SCHULTZ L ,URBAN K. Quasicrystal formation and phase transitions by ball milling[J]. Materials Science and Engineering ,1991 ,A133 :393-397.
[3] ASAHI N. Mechanical alloying of $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$ elemental powder mixture[J]. Materials Science and Engineering ,1997 ,A226-228 :67-69.
[4] SCHURAK F ,ECKERT J ,SCHULTZ L. High strength Al-alloys with nanocrystalline phase as main component[J]. Nanostructured Materials ,1999 ,12 :107-110.

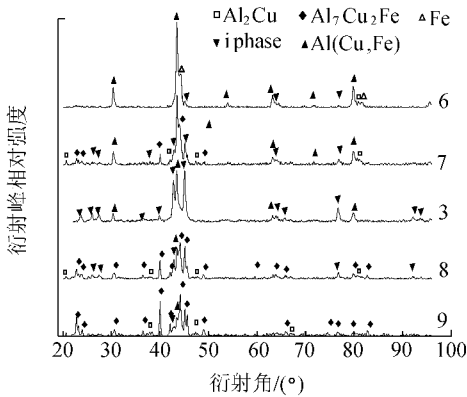


图4 $Al_{70+x}Cu_{20-x}Fe_{10}$ 球磨10h

样品700℃-4h退火后的XRD图

Fig.4 XRD patterns of 10h-ball-milled $Al_{70+x}Cu_{20-x}Fe_{10}$ powders after annealing at 700℃-4h

- [5] ECKERT J ,SCHULTZ L ,URBAN K. Formation of quasicrystalline and amorphous phases in mechanically alloyed Al-based and Ti-Ni-based alloy[J]. *Acta Metallurgica et Materials* ,1991 ,39 (7) :1497-1506.
- [6] SALIMON A I ,KORSUNSKY A M ,SHELEKHOV E V ,et al. Crystallochemical aspects of solid state reaction in mechanically alloyed Al-Cu-Fe quasicrystalline powders[J]. *Acta Materials* ,2001 ,49 (10) :1821-1833.
- [7] YONG X ,CHANG I T ,JONES I P. Formation of a quasicrystalline phase in mechanically alloyed $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds* ,2005 ,387 :128-133.
- [8] ROY M. Formation and magnetic properties of mechanically alloyed $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ quasicrystal[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* ,2006 ,302 (1) :52-55.
- [9] ASAHI N ,MAKI T ,MATSUMOTO S ,et al. Quasicrystallization characteristics of mechanically alloyed $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ powder[J]. *Materials Science and Engineering* ,1994 ,A181-182 :841-844.
- [10] KIM K B ,KIM S H ,KIM W T ,et al. Structural evolution during heat treatment of mechanically alloyed Al-Cu-Fe-(Si) alloy[J]. *Materials Science and Engineering* ,2001 ,A304-306 :822-829.
- [11] MURTY B S ,KOTESWARA R V ,MUKHOPADHYAY N K. Stability of quasicrystalline phase in Al-Cu-Fe ,Al-Cu-Co and Al-Pd-Mn systems by high energy ball milling[J]. *Journal of Non-crystalline Solids* ,2004 ,334-335 :48-51.
- [12] BARUA P ,MURTY B S ,SRINIVAS V. Mechanical alloying of Al-Cu-Fe elemental powders[J]. *Materials Science and Engineering* ,2001 ,A304-306 :863-866.
- [13] SRINIVAS V ,BARUA P ,MURTY B S. On icosahedral phase formation in mechanically alloyed $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ [J]. *Materials Science and Engineering* ,2000 ,A294-296 :65-67.
- [14] BARUA P ,SRINIVAS V ,MURTY B S. Synthesis of quasicrystalline phase by mechanical alloying of $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ [J]. *Philosophical Magazine* ,2000 ,A80 (5) :1207-1217.
- [15] BARUA P ,MURTY B S ,MATHUR B K ,et al. Nanostructured icosahedral phase formation in $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ by mechanical alloying : comprehensive study[J]. *Journal of Applied Physics* ,2002 ,91 (8) :5353-5359.
- [16] SRINIVAS V ,BARUA P ,GHOSH T B ,et al. Oxidation behavior of Al-Cu-Fe nanoquasicrystal powders[J]. *Journal of Non-crystalline Solids* ,2004 ,334-335 :540-543.
- [17] TCHERDYNSEV V V ,KALOSHKIN S D ,SHELEKHO E V ,et al. Quasicrystalline phase formation in mechanically alloyed Al-Cu-Fe system[J]. *Intermetallics* ,2005 ,13 :841-847.
- [18] BILUSIC A ,SMONTARA A ,LASJAUNIAS J C ,et al. Thermal and thermoelectric properties of icosahedral $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ quasicrystal [J]. *Materials Science and Engineering* ,2000 ,A294-296 :711-714.
- [19] 董闯.准晶材料的形成机制性能及应用前景[J].*材料研究学报* ,1994 ,8 (6) :482-488.
- [20] WOLF B ,BAMBAUER K O ,PAUFLER P. On the temperature dependence of the hardness of quasicrystals[J]. *Materials Science and Engineering* ,2001 ,A298 :284-295.
- [21] WANG Ren-hui ,YANG Wen-ge ,URBAN K. Dislocation mechanism of high-temperature plastic deformation of Al-Cu-Fe and Al-Pd-Mn icosahedral quasicrystal[J]. *Materials Science and Engineering* ,2000 ,A294-296 :742-747.
- [22] FEUERBACHER M ,METZMACHER C ,WOLLGARTEN M ,et al. Dislocations and plastic deformation of quasicrystals[J]. *Materials Science and Engineering* ,1997 ,A226-228 :943-949.
- [23] BLOOM P D ,BAIKERIKAR K G ,OTAIGBE J U ,et al. Development of novel polymer/quasicrystal composite materials[J]. *Materials Science and Engineering* ,2000 ,A294-296 :156-159.
- [24] PROVETI J R ,LARICA C ,PASSAMANI E C. Structural properties and phase transformation in mechanically alloyed Al/Cu/Fe system [J]. *J Physica D :Applied Physics* ,2003 ,36 :798-804.
- [25] 胡壮麒 ,张海峰 ,刘智光 ,等.机械合金化制备亚稳材料[J].*机械工程材料* ,2001 ,25 (5) :1-8.
- [26] 计汉容.固态反应中的机械合金化技术[J].*云南冶金* ,1998 ,27 (1) :43-48.
- [27] ZHANG Fu-xiang ,WANG Wen-kui. Amorphization of Al-Cu-Fe quasicrystalline alloys by mechanical alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds* ,1996 ,240 :256-260.
- [28] TCHERDYNSEV V V ,KALOSHKIN S D ,SALIMON A I ,et al. Quasicrystalline phase formation by heating a mechanically alloyed $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ powder mixture[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids* ,2002 ,312-314 :522-526.
- [29] 钱丽英 ,朱春祥 ,李彩霞 ,等. $Al_{60}Fe_{20}Cu_{20}$ 纳米材料的结构研究[J].*河海大学学报 :自然科学版* ,2006 ,34 (2) :235-238.

Effects of composition on the formability of mechanically alloyed Al-Cu-Fe quasicrystal

LI Cai-xia¹, YIN Shi-long², YANG Zi-feng¹, ZHANG Ai-mei²

(1. College of Electrical Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Sciences, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Two kinds of Al-Cu-Fe alloying powder were prepared by mechanical alloying and a later heat treatment process. The effects of powder composition under certain ball milling time and annealing condition were studied using the structure analysis method based on X-ray diffraction. The experimental results show that the formability of Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystalline phase is sensitive to the composition of the powders, and the optimal composition is under given ball milling time and annealing condition is $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$.

Key words: mechanical alloying; Al-Cu-Fe; quasicrystal; X-ray diffraction

中国科技核心期刊 全国水利系统优秀期刊 全国农业系统优秀期刊

《水利经济》征订启事

(邮发代号 28-252, CN32-1165/F, 双月刊)

《水利经济》是河海大学与中国水利经济研究会共同主办的以技术性为主、兼顾学术性和管理性的科技期刊。《水利经济》1983年创刊,是全国水利经济研究领域唯一的专业期刊。国内外公开发行。

主要刊登内容: 水利经济学基本理论,水利水电建设中的经济效益、社会效益和环境效益分析,工程经济评价和财务评价,工程投资的筹集与费用分摊研究,以及水利工程的经济管理研究;水库移民及土地淹没赔偿中的经济问题研究;水利事业在社会经济发展中的作用和地位研究;水利事业和水利建设的管理体制深化改革等。

主要读者对象: 从事水利经济工作的水利行业、环保行业、农业行业的有关工程技术人员、科研人员、管理人员以及大专院校师生。

订阅办法: 读者可通过邮局订阅,也可直接汇款至编辑部订阅。每期定价6元,全年6期共计36元。

编辑部地址: 210098 南京西康路1号 河海大学《水利经济》编辑部

电话/传真: (025) 83786350 **E-mail:** jj@hhu.edu.cn **http:** //kbb.hhu.edu.cn