

高能球磨 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 合金非晶化研究

张冠群, 王 智, 胡 愿, 张卫文, 李元元

(华南理工大学, 广东 广州 510641)

摘 要: 采用机械合金化(MA)制备出 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 非晶粉末。利用 X 射线衍射仪(XRD)、示差扫描量热分析仪、扫描电镜、透射电镜等研究了不同球磨时间粉末的微观形貌以及非晶化行为, 探讨了非晶化对合金硬度的影响。结果表明, 首先随着球磨时间的增加, 微观组织的演变规律是合金晶粒逐渐变小, 出现纳米晶化合物; 随后纳米晶化合物内部发生局部结构长程无序化, 纳米晶化合物分割成更为细小的纳米晶; 最终纳米晶颗粒完全非晶化。从原子尺度证明了非晶化的主要原因是高能球磨过程中发生了剧烈塑性变形, 形成了高密度位错以及严重的晶格畸变, 最终导致原子长程无序化从而形成非晶。球磨引起加工硬化和非晶晶化, 使得球磨后的合金粉末硬度显著增加。

关键词: 高能球磨; 钛基非晶合金; 纳米晶; 非晶化; 硬度

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1550-05

大块非晶态合金具有优异的力学、物理和化学性质, 包括高强度、高硬度、良好的耐磨耐蚀性能^[1-3], 在军工和民用领域具有重要的应用前景^[4-6]。非晶态合金粉末烧结制备的大块非晶具有尺寸大、形状和结构可调等优点, 是制备大块非晶态合金的重要方法之一^[7-9]。目前粉末烧结非晶态合金主要有: 具有优异软磁性能的大块铁基非晶合金^[7]; 低密度和高比强度的大块铝基非晶合金^[10]; 具有优异生物相容性、优良耐腐蚀性以及高强度等优点的大块钛基非晶合金^[11,12]。

然而非晶态合金粉末的初始微观结构和热稳定性对烧结法制备的大块非晶态合金结构和性质具有重要影响^[13]。较大尺寸的非晶态合金粉末通常含有纳米晶^[14], 其形貌和数量等显著影响后续烧结的大块非晶态合金微观结构和性质。研究表明高能球磨可以有效调控雾化法制备的非晶态合金粉末中纳米晶的结构、形貌和含量等, 并能促进其非晶化, 从而提高粉末的热稳定性^[15,16]。除了雾化法, 机械合金化也是制备非晶态合金粉末的一种重要方法^[17-19], 研究机械合金化制备非晶态粉末过程中高能球磨对纳米晶组织演变、非晶化机制和大块非晶态合金性能等的影响具有重要意义。

本实验在研究机械合金化制备 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 非晶态合金的基础上, 探讨高能球磨对非晶化过程中纳米晶的组织形貌、非晶化机理以及硬度的影响。

1 实 验

以纯度(质量分数)分别为 99%, 99%, 99%和 97%, 粒径均为 48 μm 的 Ti, Cu, Ni, Al 粉末按照 Ti-18.5%Cu-17.5%Ni-8.5%Al 的化学计量比(摩尔分数, 下同)混合并放入不锈钢罐中进行球磨。不锈钢球的球径分别为 6, 10 和 15 mm, 并按照 1:3:1 的比例加入球磨罐中与粉末混合。球料比为 10:1, 球磨罐中充满氩气。型号为 QM-2SP20-CL 行星式球磨机, 球磨转速为 245 r/min, 球磨时间分别为 10, 20, 30, 35, 40, 50, 60, 80 和 100 h。为了防止过热, 每球磨 10 min 停 10 min。粉末操作均在充满氩气的手套箱中进行。

利用 X 射线衍射仪(D8-Advance, Bruker, Germany)对不同球磨时间的粉末进行物相分析, 采用的 Cu $K\alpha$ 射线的波长为 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$, 扫描角度为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。利用差示扫描量热仪对不同球磨时间的粉末进行差示扫描量热分析(DSC), 升温速率为 10 K/min。利用扫描电子显微镜(Quanta 2000, FEI, USA)对球磨粉末进行显微形貌观察。利用显微硬度计(HVS-1000, 上海材料试验机厂)测量粉末的硬度, 施加载荷为 0.245 N, 加载时间为 15 s, 每个样品上取 10 个点进行硬度测试, 然后取其平均值作为该样品的硬度值。

2 结果与分析

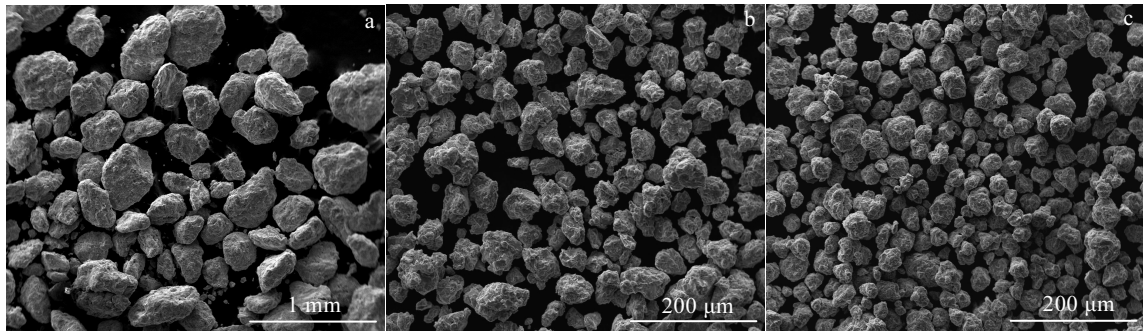
2.1 机械合金化制备 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 非晶粉末

图 1 是不同球磨时间之后 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 合金粉末的 SEM 照片。由图 1 可看出, 颗粒形貌随着球

收稿日期: 2017-05-18

基金项目: 广东省自然科学基金研究团队资助项目 (2015A030312003); 中央高校基本科研业务费专项资金 (x2jq/D2173620)

作者简介: 张冠群, 男, 1994 年生, 硕士, 华南理工大学机械与汽车工程学院国家金属材料近净成形工程技术研究中心, 广东 广州 510641, E-mail: zgq773814868@163.com

图1 不同球磨时间 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 粉末 SEM 照片Fig.1 Microstructures of $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ powders after milling for different time: (a) 10 h, (b) 35 h, and (c) 100 h

磨时间的延长发生了明显的变化。当球磨 10 h 后,各单质元素粉末混合形成大颗粒,平均粒径约 $286\ \mu\text{m}$ 。这是由于在球磨初期,粉末发生塑性变形,被不断冲击变形并冷焊在一起,最终形成较大尺寸的颗粒。当球磨时间增加到 35 h 时,合金颗粒尺寸显著减小,平均粒径仅有 $40\ \mu\text{m}$ 。这是由于随着球磨时间的增加,颗粒变形愈加强烈,产生了明显的加工硬化作用,导致由塑性变形逐渐转变为脆性断裂,使得颗粒产生细化。当球磨时间增加到 60 h 时,颗粒粒径减小到 $35\ \mu\text{m}$;继续球磨至 100 h 时,颗粒粒径减小至 $32\ \mu\text{m}$ 。可以看出球磨时间从 35 h 延长至 100 h 的过程中,颗粒呈近球形而且颗粒尺寸基本保持不变。主要因为球磨过程中冷焊和断裂达到了动态平衡^[20]。

图 2 为 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 合金粉末球磨不同时间的 X 射线衍射图谱。从未经球磨的原始混合粉末的 X 射线衍射图谱可以观察到 Ti, Cu, Ni, Al 4 种元素对应的高强度晶体衍射峰。随着球磨时间延长,衍射峰强度不断降低,衍射峰逐渐宽化,表明各元素粉末中的晶粒不断发生细化。当球磨时间延长到 20 h 时,在 $2\theta=42^\circ$ 处出现了 1 个明显的漫散射峰,表明有非晶相开始形成。随着球磨时间的延长,各元素的衍射峰强度继续降低。当球磨时间为 35 h 时,衍射图谱主要表现为单一的漫散射峰,其他晶体衍射峰难以观察到,表明 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 合金已经完全非晶化或者存在晶粒极小的纳米晶。随着球磨时间继续延长,衍射峰形貌没有明显变化。

图 3 为不同球磨时间 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 粉末颗粒的 DSC 曲线,升温速率为 $10\ \text{K}/\text{min}$ 。从图中可见,当球磨时间延长到 20 h 时,DSC 曲线出现了 2 个较小放热峰,表明 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 粉末此时已经发生了部分非晶化。随着球磨时间的延长,放热峰面积逐渐增大,表明非晶含量随着球磨时间的延长而增加。当球磨时间增加到 60 h 时,放热峰面积基本接近最大值。60 h 后,放热峰面积趋于稳定,表明非晶相含量接近最大值。

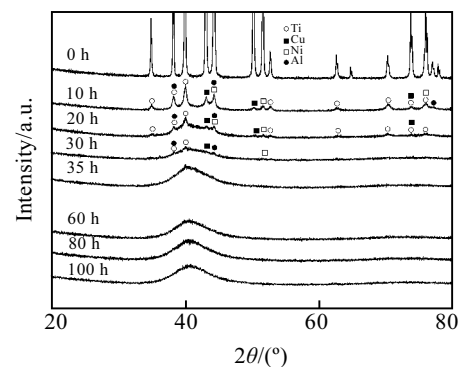
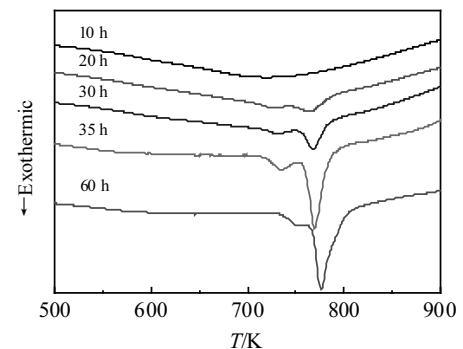
图2 不同球磨时间 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 粉末的 XRD 图谱Fig.2 XRD patterns of $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ powders after milling for different time图3 不同球磨时间 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 粉末的 DSC 曲线Fig.3 DSC curves of $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ powders after milling for different time

图4为球磨 35 h 之后 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 非晶粉末的 TEM 照片。图4a是非晶粉末的 TEM 明场图像。从图中可见,球磨到 35 h 时非晶粉末颗粒中仍然存在一定数量的纳米晶相,说明 XRD 图谱的单漫散射峰并不能证明合金已经完全非晶化。计算发现,此时粉末中依然存在体积分数约为 68% 的纳米晶。当粉末球磨

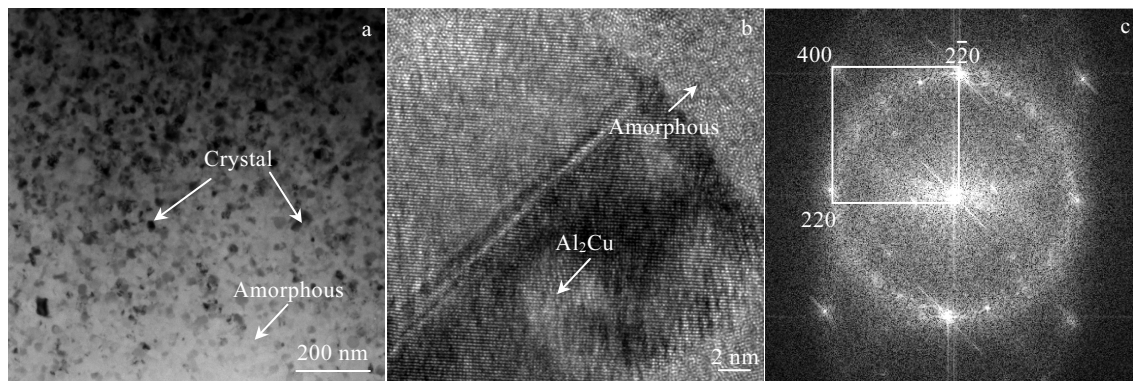


图 4 球磨 35 h 时的 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 粉末 TEM 照片

Fig.4 TEM images of $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ powders after milling for 35 h: (a) bright-field TEM image, (b) high-resolution TEM image, and (c) SAED of Fig.4b

至 60 h 时, 纳米晶体积分数为 21%, 当粉末球磨至 100 h, 纳米晶体积分数减少到 5%。图 4b 是粉末球磨 35 h 的高分辨 TEM 照片, 图 4c 是图 4b 的选区电子衍射花样。从图 4b 中可以看到原子规则排列的纳米晶体, 尺寸约为 27 nm。由衍射斑点可以得知其为 Al_2Cu 相。同时在图 4b 可以发现原子排列不规则的非晶区域, 图 4c 中的非晶衍射环进一步证明了球磨之后产生了非晶结构。

2.2 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 粉末的非晶化机制以及非晶化对性能的影响

图 5 是不同球磨时间 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 粉末的透射电镜暗场像。图中较亮区域为纳米晶, 衍射分析可能为 TiNi 、 Ti_2Ni 及 Al_2Cu 相, 大小为 20~70 nm。从图中看出, 当球磨时间为 35 h 时, 非晶粉末颗粒中亮白色区域较多, 说明此时合金含有较多纳米晶; 当球磨时间增加到 60 h 时, 非晶粉末颗粒中的亮白色区域显著减少, 非晶含量增加; 当球磨时间增加到 100 h

时, 纳米晶(亮白色区域)基本消失, 非晶含量进一步增加, 同时剩余的大尺寸的纳米晶进一步转变为细小纳米晶。纳米晶化合物在非晶化过程中主要通过化合物内部晶格畸变, 产生原子长程无序结构。这些无序结构进一步分割纳米晶化合物, 使其变为更加细小的纳米晶, 如图 5b 中右上角插图所示。

图 6 为 Al_2Cu 化合物 TEM 照片。图 6b 是对图 6a 中 Al_2Cu 相部分区域进行的选区反傅里叶变换图。从图中可以发现, 经过长时间的球磨之后, 纳米晶内部产生了大量位错。进一步证明了 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 粉末内部在磨球的不断撞击下产生了严重的塑性变形和大量的内应力以及内应变。这些内应力与内应变的不断增加形成了高密度的位错以及严重的点阵畸变。使得纳米晶内部的自由能增加, 并最终导致纳米晶向非晶转变^[21]。如图 6c 所示, 随着局部应变量的增加, Al_2Cu 纳米晶内部产生了大量原子长程无序排列的区

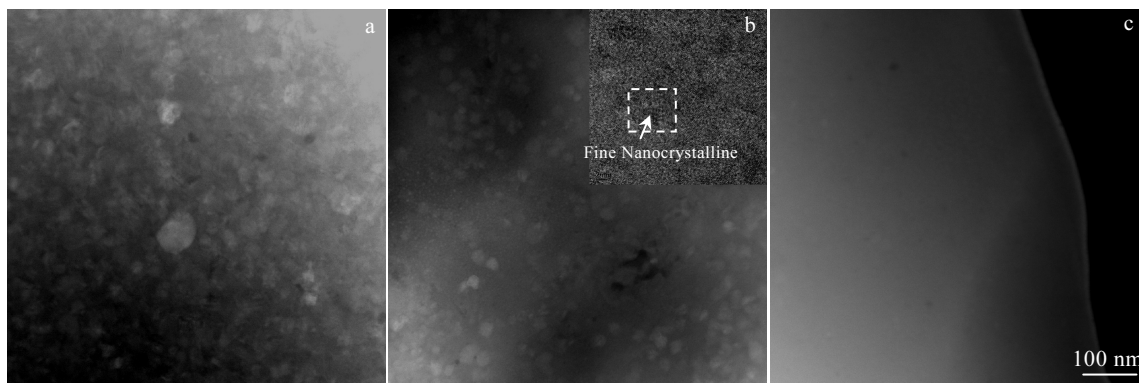


图 5 不同球磨时间 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 粉末的 TEM 暗场像

Fig.5 Dark-field TEM images of $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ powders after milling for different time: (a) 35 h, (b) 60 h, and (c) 100 h

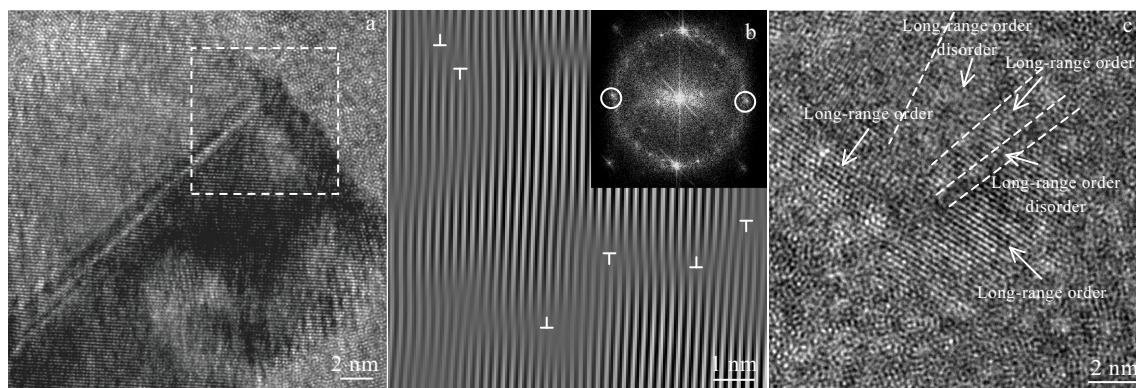
图 6 Al_2Cu 化合物 TEM 照片

Fig.6 TEM images of Al_2Cu compounds: (a, c) high-resolution TEM images, (b) reconstructed TEM image from the inverse fast Fourier transform (IFFT) using the reflections indicated by white circles in the inset revealing dislocation in the Al_2Cu compound

域, 并随着应变量的增加而增加。这些长程无序的区域会随着球磨的持续而分割 Al_2Cu 纳米晶, 从而产生许多更加细小的尺寸为几个纳米的晶粒。这些分割后的纳米晶会随着球磨时间的增加最终发展为原子长程无序的非晶结构。因此, $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 合金粉末非晶化的主要驱动力是球磨过程中剧烈塑性变形导致合金粉末内部持续增加的能量, 并最终使得有序晶体向长程排列无序非晶结构转变。具体非晶化的演化过程可以表述为: 合金粉末 → 纳米晶化合物 → 纳米晶化合物被内部长程无序区域分割成更加细小纳米晶 (数纳米) → 细小纳米晶非晶化。

图 7 是不同球磨时间下的非晶粉末颗粒硬度变化。从图中可见, 随着球磨时间的延长, 硬度呈整体上升趋势。当球磨时间为 10 h 时, 粉末颗粒的硬度约为 4714 MPa。当球磨时间增加到 35 h 时, 硬度急剧

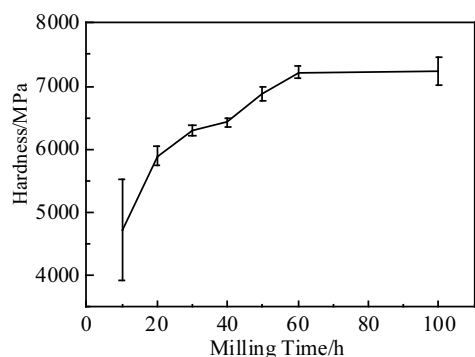


图 7 不同球磨时间粉末的显微硬度

Fig.7 Microhardness values of $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ powders as a function of milling time

上升至 6419 MPa。继续增加到 60 h 时, 硬度增至 7223 MPa。60 h 之后, 硬度随球磨时间的延长趋于稳定, 在 100 h 时, 粉末硬度为 7242 MPa。可以看出硬度的变化趋势是随着合金的非晶化程度增加而增加。在开始阶段硬度急剧增加的主要原因是高能球磨过程中合金内部发生了大量的加工硬化和部分晶粒发生了非晶化, 此时加工硬化是硬度增加的主要原因。在球磨的中期阶段 (60 h 之前), 加工硬化基本达到饱和, 晶体非晶化是导致硬度上升主要原因。在球磨后期阶段 (60 h 之后), 由于非晶体积分数增加量逐渐变小, 硬度逐渐趋于稳定。

3 结 论

1) 采用机械合金化法制备出非晶态的 $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 合金粉末。

2) $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 合金粉末非晶化的演化过程为: 合金粉末 → 纳米晶化合物 → 纳米晶化合物被内部长程无序区域分割成更加细小纳米晶 (数纳米) → 细小纳米晶非晶化。

3) 从原子尺度证明了非晶化的主要机制是球磨过程中的剧烈塑性变形导致合金产生严重的晶格畸变, 并最终导致原子排列长程无序。

4) $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ 合金粉末非晶化导致硬度显著增加。

参考文献 References

- [1] Saida J, Matsushita M, Li C *et al. Applied Physics Letters*[J], 2000, 76(24): 3558
- [2] Yi S, Lee J K, Kim W T *et al. Journal of Materials Research*[J], 2000, 15(11): 2425

- [3] Murty B S, Ping D H, Hono K *et al. Applied Physics Letters*[J], 2000, 76(1): 55
- [4] Telford M. *Materials Today*[J], 2004, 7(3): 36
- [5] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Materials Science & Engineering Reports*[J], 2004, 44(2-3): 45
- [6] Bruck H A, Rosakis A J, Johnson W L. *Journal of Materials Research*[J], 1996, 11(2): 503
- [7] Martínez C, Briones F, Rojas P *et al. Materials Letters*[J], 2017, 209: 509
- [8] Oanh N T H, Viet N H, Dudina D V *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2017, 468: 67
- [9] Ma Yunzhu(马运柱), Ye Xiaoshan(叶晓珊), Liu Wensheng(刘文胜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(2): 459
- [10] Huang B, Yang Y, Wang A D *et al. Intermetallics*[J], 2017, 84: 74
- [11] Wei X, Han F, Wang X *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2010, 501(1): 164
- [12] Huang Y, Shen J, Sun J *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2008, 498(1): 203
- [13] Song Wenbo(宋文博), Ge Yongneng(葛永能), Lin Jianguo(林建国). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(5): 897
- [14] Wang Z, Qu R T, Scudino S *et al. NPG Asia Materials*[J], 2015, 7(12): e229
- [15] Wang Z, Prashanth K G, Scudino S *et al. Intermetallics*[J], 2014, 46(1): 97
- [16] Suryanarayana C, Al-Aqeeli N. *Progress in Materials Science*[J], 2013, 58(4): 383
- [17] Nguyen H V, Kim J S, Kwon Y S *et al. Journal of Materials Science*[J], 2009, 44(10): 2700
- [18] Özge Balci, Prashanth K G, Scudino S *et al. Metals-Open Access Metallurgy Journal*[J], 2015, 5: 669
- [19] Schultz L, Eckert J. *Glassy Metals III*[M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1994: 69
- [20] Fogagnolo J B, Velasco F, Robert M H *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2003, 342(1-2): 131
- [21] Wang Z, Georgarakis K, Nakayama K S *et al. Scientific Reports*[J], 2016, 6: 24384

Amorphization of $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ Alloy by High Energy Ball Milling

Zhang Guanqun, Wang Zhi, Hu Yuan, Zhang Weiwen, Li Yuanyuan
(South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: $\text{Ti}_{55.5}\text{Cu}_{18.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Al}_{8.5}$ amorphous powders were prepared by a mechanical alloying process. The microstructure, amorphization behavior and hardness of the powders were studied by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, scanning electronic microscopy, transmission electron microscopy, etc. The results show that the microstructure changes obviously with the milling time increasing. Firstly the grain size decreases and nanometric intermetallic appears. Secondly long range disordered structures appear inside the nanometric intermetallics with further grinding. Finally the intermetallics are separated into many smaller parts by the disordered structure and then amorphized. The mechanism of amorphization was studied from the atomic scale. The result indicates that the main reason of amorphization is that the severe plastic deformation occurs during high energy ball milling, which results in high density dislocations and large lattice distortions, and eventually leads to the long range disordered structure and amorphous structure. Owing to work hardening and amorphization during ball milling, the hardness of alloy increases significantly with grinding.

Key words: high energy ball milling; Ti-based amorphous alloy; nanocrystalline; amorphization; hardness

Corresponding author: Wang Zhi, Professor, National Engineering Research Center of Near-net-shape Forming for Metallic Materials, School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China, Tel: 0086-20-87113851, E-mail: wangzhi@scut.edu.cn