

文章编号: 1003-7837(2006)01-0036-05

# 非晶态合金的机械合金化研究述评

张 静<sup>1</sup>, 郝 雷<sup>2</sup>

(1. 河西学院职业技术学院, 甘肃 张掖 734000; 2. 兰州理工大学, 甘肃 兰州 730050)

**摘 要:**对机械合金化(MA)的反应机理, MA形成非晶态合金的机制及 MA过程中影响非晶形成的因素做了详细的阐述, 并对机械合金化制备非晶态合金的前景进行了展望. 机械合金化已成为近年来制备非晶态合金主要的技术方法, 符合现代高新技术的基础研究和产业化发展的思路.

**关键词:**机械合金化; 非晶; 形成机制

**中图分类号:** TG139.8 **文献标识码:** A

非晶态合金也叫金属玻璃或玻璃金属, 是一种新型功能材料, 在国内外受到越来越广泛的重视. 由于非晶态合金具有晶态材料所没有的物理、化学、力学性能, 且非晶态合金的制备工艺比较简单, 生产周期短. 因此, 非晶态合金具有广泛的应用范围和极大的开发价值.

1983年 Koch等人首先用机械合金化(MA)方法, 将纯晶态 Ni, Nb粉末混合, 制备成非晶态 Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub>合金. 目前, 机械合金化方法已成为制备非晶态合金主要的技术方法, 在物理及材料科学界受到广泛的重视, 尤其是在 MA非晶化机理的探讨以及寻找新的非晶体系方面.

## 1 MA形成非晶态合金的机制

综合国内外资料, 机械合金化形成非晶态合金的机制主要有以下两种: 非晶态直接转变机制和非晶态间接转变机制<sup>[1-4]</sup>.

S. J. Ji 和 J. C. Sun等人<sup>[5]</sup>通过对利用机械合金化制备 Mg-Ni非晶态合金的研究发现, Ni原子的百分含量不同, 所形成非晶态的过程也不同. 当 Ni的原子分数为 30%~43%时, 晶态的混合粉末先 MA成金属间化合物, 然后继续 MA, 形成非晶态的

Mg-Ni合金; 而当 Ni的原子分数为 50%~70%时, 晶态的混合粉末可以直接 MA成非晶态的 Mg-Ni合金.

刘绍军等人<sup>[6]</sup>通过对 Mo-Si系的三种粉末 (Mo-36.5%Si, Mo-45%Si, Mo-66.7%Si) 机械合金化非晶转变的研究, 得出结论: 不同成分混合粉的中间产物并不相同, 中间产物的差异导致了不同成分 Mo-Si系非晶的转变机制不同. Mo-36.5%Si的非晶化过程是先形成亚稳相的过饱和固溶体, 然后形成非晶, 此时, Mo和Si原子的尺寸因素是非晶转变的决定因素. Mo-45%Si和 Mo-66.7%Si混合粉则是先形成金属间化合物, 然后形成非晶相. 此时, 缺陷为非晶转变的因素.

Weeber和 Bakker<sup>[3]</sup>对机械合金化实现非晶合金的研究进展进行了较详细的评述, 将机械合金化非晶化反应分为三种类型: 第一种为微晶极度碎化直接导致的非晶化, 表现为衍射峰的连续宽化, 微晶尺寸达几纳米; 第二种为由于多层膜固相扩散反应导致的非晶化, 表现为晶体衍射峰的移位和衍射强度的降低及独立非晶漫散峰的出现; 第三种为先形成金属间化合物的中间产物, 进一步球磨转化为非晶合金. 初步的研究表明, MA过程中元素粉末非晶相的形成借助于类似层状组织, 固态反应非晶化

收稿日期: 2005-05-25

作者简介: 张静(1976-), 女, 甘肃张掖人, 讲师, 在读研究生.

(SSAR)的原子互扩散来实现,在球磨过程中元素粉末的混合物反复承受着桶壁与球所施与的高能挤压冲击力.这些冲击力导致粉末被反复挤压,冷焊和破碎,结果形成层状组织,而且这种层状组织的厚度随进一步的研磨而下降. Petzoldt 对 Ni-Nb 系, Weeber 对 Ni-Zr 系的研究发现,当球磨时间达到 60~70 h 后,层厚分别减少到 1 nm 与 0.8 nm,与原子扩散长度相当.于是在相邻层的内表面通过小原子的快速扩散出现了非晶相的核心.形成的非晶合金因溶质元素与基体元素之间原子扩散率差别较大而导致溶质原子的快速扩散,使整个层状组织转变为非晶相.

基于 SSAR 机制,MA 致非晶化发生的条件可归纳为:(1)体系是负的形成热,以提供负扩散所需的热力学驱动力.(2)体系中组元的原子互扩散率差别较大以使其中一个元素呈超常快速扩散特征,以确保非晶相成核和长大所需要的时间均短于晶相.

二元过渡合金体系是 MA 研究最为集中的体系之一,将以上准则引入到  $TM_1$ - $TM_2$  ( $TM_1 = Ti, Zr, Hf$ ;  $TM_2 = Cu, Ni, Fe, Co$ ) 体系,所得 MA 非晶化经验性判据为:(1)体系呈大而负的混合焓;(2)溶质的原子体积必须小于一定值,这个值视不同的基体元素而定.

以上第 1 项判据可根据 Miedema 模型估算,第 2 项判据的依据是元素的扩散率与其原子体积成反比.以上准则将 MA 非晶化的预言条理化.但遗憾的是上述工作仅限于  $TM_1$ - $TM_2$  有限个体系,而且尚未量化,因而不能直接用于普遍预言非晶的形成与否.此外,尚未见到采用具体参数和模型在大范围内描述 MA 非晶形成规律的报告.显然弄清影响非晶形成的内在因素,掌握其形成规律,对于丰富非晶态物理理论以及指导寻找所期望的非晶体系具有重要的意义.

## 2 MA 的扩散特点

在高能球磨过程中,粉末被反复破碎和焊合,产生大量的新鲜的结合界面,形成细化的多层状复合颗粒.继续研磨,由于塑性变形,内部缺陷(空位,位错等)增加,导致晶粒进一步细化.此时在其内组元间的扩散有三个特点:(1)扩散温度较低;(2)扩散距离很短;(3)体系能量增高,扩散系数提高.

### 2.1 MA 的扩散机理

对于固态晶体物质,宏观的扩散现象是微观迁

移导致的结果.为了实现原子的跃迁,体系必须达到一个较高的能量状态,这个额外的能量被称为激活能  $\Delta E_a$ . 固态中的原子跃迁一般认为是空位机制,其激活能为空位的形成能  $\Delta E_f$  和迁移能  $\Delta E_m$  两者之和. 在高能球磨过程中粉末在较高能量碰撞作用下产生大量的缺陷(如空位,位错等),故不需要空位的形成能,扩散要求的总的激活能降低,扩散系数  $D$  与激活能的关系为

$$D = D_0 \exp(-\Delta E_a/RT), \quad (1)$$

式中:  $D_0$  为扩散常数,  $\Delta E_a$  为扩散激活能,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度.

对于空位机制,由式(1)得

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_f + \Delta E_m}{RT}\right). \quad (2)$$

式(2)表明,对于同一个  $D$  值,减少激活能,如减少空位产生的激活能,等价于温度升高的效果.因此,减少  $\Delta E_f$  可使  $\Delta E_a$  显著降低. 在高能球磨过程中,降低扩散激活能是提高扩散的主要途径.对于热激活扩散,晶体缺陷很快被退火消除,缺陷在扩散均匀化退火过程中贡献很小.在室温下进行高能球磨,缺陷密度随球磨时间的增加而增加.虽然粉末本身的温升不高,但由于产生了大量的缺陷(空位),从而增强了元素的扩散能力,使本来在高温下才能实现的在室温下也能实现.

### 2.2 MA 过程中晶粒细化与有效扩散系数

在高能球磨过程中,晶粒细化是一种普遍现象,粉末在碰撞中反复破碎和焊合,缺陷密度增加,很快使晶粒尺寸达到纳米级.考虑到晶粒的细化作用,当晶界扩散系数为  $D_1$ ,晶格体扩散系数为  $D_b$  时,则有效扩散系数  $D_{eff}$  可用式(3)估算.

$$D_{eff} = FD_1 + (1-F)D_b, \quad (3)$$

式中,  $F$  为与扩散方向垂直的短路扩散途径(晶界)的面积分数,设晶界宽度为  $\delta$ ,晶粒尺寸为  $d$ ,则  $F = 2\delta/d$ . 式(3)表明有效扩散系数可通过增加晶界,也即减小晶粒尺寸来提高.晶界上属于高密度空位区,缺陷起主导作用,这正是高能球磨的主要效果之一.

## 3 MA 的唯像学描述

Benjamin 和 Volin 根据冷焊和断裂之间的竞争来讨论延性组分的合金化,观察粉末在不同研磨阶段的光学纤维组织,把机械合金化过程分为 5 个阶段.第一阶段是球碰撞产生的微锻造过程,使延性粉

末变成片状或碎块,使较脆的组分变成更细的粒子.第二阶段是广泛的冷焊过程,片状的延性组分被焊在一起形成层状的复合组织,碾磨较长时间后,复合粒子进一步细化,层间距减小,且呈卷曲状,在这一阶段开始合金化.合金化是在多种因素的共同作用下进行的,如由球磨导致的加热效应,塑性变形产生的点阵缺陷所形成的易扩途径,层状组织更细和更弯曲所引起的扩散距离缩短,这是第三阶段.在第四阶段,随碾磨过程的继续和固溶体的热激活能,导致超饱和固溶体的形成.第五阶段,在一系列的机械作用下,形成了非晶体.

## 4 MA 过程的运动学模型

MA 过程的运动学模型是研究在特定球磨设备条件下球磨介质的运动规律,包括球磨介质在球磨罐中的分布、球磨介质的碰撞速度和频率以及碰撞角度.用于 MA 的球磨设备类型有振动球磨、搅拌球磨、滚筒球磨和行星球磨等几种,球磨设备的类型不同运动学模型也不同.

Davis 和 Koch 对 SPEX8000 振动球磨机球磨过程的动力学进行了研究.他们采用高速摄影技术纪录碰撞过程,并用计算机模拟分析球磨介质的运动状态.研究表明,球磨介质碰撞能大多分布在  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  J 之间,碰撞速度  $\leq 6$  m/s,并且以斜碰为主. Maurice 和 Courtney 将 SPEX8000 振动球磨机球磨介质复杂的三维运动简化为一维运动,计算出球磨介质的运动速度为 3.9 m/s. Basset 等人通过测量在 SPEX8000 振动球磨机球磨罐端面上 Cu 片的撞痕深度,估算出碰撞速度约为 1.8~3.3 m/s,他们还发现碰撞速度随球磨介质直径的增大而减小. Maurice 和 Courtney 对碰撞角度的分布频率进行了计算,并与 Davis 的实验结果作了比较.结果表明,在 SPEX 系列球磨机中球磨介质只有极少量的碰撞属于正碰. Maurice 和 Courtney 假设在一维运动条件下,通过对球磨过程动力学进行模拟,进一步证明只有 4%~7% 的碰撞产生可观能量转换,其余大多数碰撞仅产生少量能量转换.

Rydin 和 Courtney 等人用透明球磨罐,并采用高速摄影(摄影速度为 0.002 s)对搅拌球磨原理进行了深入研究.结果表明,球磨介质仅对搅拌轴回转中心区域有较高的正碰速度,其他区域以滑动摩擦为主,且粉末主要分布在球磨介质滑动摩擦区域,很

少分布在中心区域,并趋于沉积到球磨罐底部(称为死区).因此,搅拌球磨的能量传输效率很低. Rydin 和 Courtney 等人认为增大搅拌轴转速和采用不同直径的混合球磨介质,可使球磨介质在搅拌轴外区域的紧密堆积排列变紊乱,改善球磨罐中球磨介质的速度分布,减少“死区”的危害,并增加球磨介质作用的能量. Maurice 和 Courtney 还对搅拌球磨和 SPEX 振动球磨合金化过程的动力学进行了对比,搅拌球磨球磨介质的碰撞速度和频率分别约为 0.5 m/s 和  $0.88 \text{ s}^{-1}$ ,而 SPEX 振动球磨则分别为 4 m/s 和  $7 \text{ s}^{-1}$ .

相对于其它类型的球磨,滚筒式球磨的球磨介质的运动规律较简单,因此,其运动学模型最成熟. J. Schilz 基于经典力学原理对滚筒式球磨的球磨介质的运动规律进行了研究.为了便于数学处理,假设:(1)球磨介质之间不相互作用;(2)球磨介质与筒体之间不出现相对滑动;(3)球磨介质抛落后重新附在筒体上随筒体旋转.计算表明,存在一临界转速  $\omega_{\text{crit}} = \sqrt{g/r}$ ;当  $\omega < \omega_{\text{crit}}$  时,球磨介质的运动方式为抛落式;当  $\omega \geq \omega_{\text{crit}}$  时,球磨介质处于离心式运动状态.令  $\bar{\omega} = \omega/\omega_{\text{crit}}$ ,称为临界转速率,为一无量纲的参数.当  $\bar{\omega} = 0.783$  时,碰撞速度出现极大值.通常工业用滚筒式球磨机的滚筒直径为 1~2 m,则碰撞速度为 4.4~6.3 m/s.

2004 年有关行星球磨运动学模型的研究论文较多,其中有代表性的作者是 Burgio, Brun, Abdellaoui, J. Schilz 和 P. P. Chattopadhyayew 等人.为了便于数学处理,建立行星球磨运动学模型一般基于以下假设条件:(1)球磨介质在运动时互不干扰;(2)球磨介质与摩擦罐之间不出现相对滑动;(3)球磨介质被认为是一质点.

## 5 MA 的碰撞过程模型

碰撞过程的模型是在球磨设备类型、球磨介质碰撞速度和频率、球磨介质大小、球料比、粉末特性(如硬度、断裂韧性等)都确定的条件下,讨论碰撞过程中被球磨粉末颗粒的变形程度、冷焊与断裂频率等问题.由于碰撞过程中粉末颗粒的形状尺寸、硬度的变化是动态的,因此必须使用计算机程序对碰撞过程进行模拟.

Maurice 和 Courtney 首先尝试用理论模型来描述球磨介质碰撞过程中被捕获粉体的变形问题.他

们认为球磨介质之间及其与球磨罐之间的碰撞过程为赫兹弹性碰撞,并由此提出三个假设:(1)在MA过程中球与球、球与壁间的碰撞主要为弹性碰撞,忽略斜碰的作用;(2)忽略粉末对弹性正碰的影响;(3)正碰时,被捕获粉末构成一致密体,其变形为墩粗变形。在此条件下,可计算出碰撞赫兹圆半径、碰撞持续时间、赫兹圆半径内最大平均压应力分别与 $v^{-0.2}$ ,  $v^{0.4}$ ,  $v^{0.4}$ 成正比( $v$ 为球磨介质碰撞速度),且分别为 $10^{-5}$  m,  $10^{-5}$  s,  $10^{-5}$  N/m数量级。

上述理论模型只讨论了粉末在碰撞过程中的变形问题,并没有讨论碰撞过程中粉末的焊合与断裂频率。后来, Maurice 和 Courtney 对理论模型进行了两点改进:(1)用碰撞过程中的粉末塑性变形区半径计算被捕获粉体的体积,碰撞时间考虑了碰撞过程中粉末加工硬化的影响;(2)建立了碰撞过程中粉末发生焊合还是断裂的标准。如果两新鲜原子面之间的键合力大于因碰撞发生的分开力,则发生焊合,发生撕裂的判据则是基于积分原理。在此基础上,用计算机程序模拟了粉末颗粒的形状尺寸、硬度及微观结构与球磨之间的关系。

## 6 MA 过程的能量传输模型

能量传输模型和球磨图是讨论碰撞过程中球磨能量从球磨介质向粉末传递的途径、效率以及球磨能量与球磨结果(如过饱和固溶体的固溶度,非晶化程度,纳米晶粒大小,固溶反应程度)的关系问题。所有这些研究中都建立了能量的计算值和球磨结果之间的关系,同时研究了球磨介质半径、质量及数量对最终球磨粉体物相的影响。由于在滚筒式球磨和行星球磨中,球磨介质的运动规律比振动球磨和搅拌球磨简单,球磨能量易于计算。因此,能量传输模型和球磨图大多基于行星球磨。

Gaffet 采用公转和自转速度分别可调的行星球磨机研究 Ni-Zr 系合金的非晶化,认为碰撞能与 $\Omega^2$ 成正比,碰撞频率与 $\omega$ 成正比,建立了物相在 $\Omega$ - $\omega$ 二维图中的分布球磨图。Gaffet 早期的研究并没有对球磨过程进行数学处理, Abdellaoui 和 Gaffet 基于已建立的数学模型,研究了不同球磨方式下 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 的非晶化行为,计算了碰撞能和碰撞频率及碰撞功率。结果表明,碰撞功率是控制相转变的唯一物理参数。对于预先合金化的 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 金属间化合物,当碰撞功率为 $0.4\sim 0.8$  W/g 时,可获得均匀的

非晶相;而小于 $0.4$  W/g 或大于 $0.8$  W/g 时,只能获得非晶相和晶体的混合物。

Magini 研究小组一直致力于行星式球磨机能量传输模型及能量与相变关系的研究。认为能量传输途径主要有碰撞和研磨。在球磨过程中两种能量传递方式总是会同时存在,为了便于分析,必须控制球磨条件,使其中一种占主导地位。Magini 借助自由落体试验分析了球磨介质表面包裹粉末前后在碰撞过程中的能量损失。结果表明,球磨介质表面包裹一层粉末后的碰撞近似于完全非弹性碰撞,球磨介质的动能全部传输给参与碰撞的粉末。Magini 得出结论:MA 反应相变产物除与球磨介质碰撞能有关外,还与体系进行反应所需激活能有关。当反应所需的激活能低于球磨介质碰撞能时,反应进行程度只和能量的积累值有关;当反应所需的激活能较高时,根据球磨参数不同,球磨介质的碰撞能可能小于也可能大于反应所需的激活能,这是反应所需的激活能为反应能否进行的门槛值,只有当碰撞能大于门槛值时,反应才能进行。

## 7 影响 MA 形成非晶进程的因素

影响机械合金化过程的因素很多,如合金成分、元素之间的混合热和原子尺寸、入料粒度、球磨条件(包括球磨时间、磨球尺寸和球料比、球磨气氛、球磨转速或震速和球磨量等)、机械合金化的方式以及杂质的影响等。

### 7.1 合金成分

机械合金化的最终产物是否为非晶态合金,主要取决于合金成分。

Schwarz 和 Johnson 研究了 Au 和 La 多层膜固相低温扩散退火的非晶化机制, Schwarz 提出了用 MA 法形成非晶态合金的合金体系必须满足下列条件:(1)合金体系具有较大的负值混合热;(2)合金元素之一在另一元素中具有很大的扩散系数。

近年来人们发现,许多形成热为正的体系和非快速扩散体系也能由机械合金化实现非晶化。人们正在探索其原因,并已取得了一定的进展。

### 7.2 磨球条件

磨球尺寸、球料比、球磨转速和球磨量都会影响体系的放热效应和热释放行为以及粉末的细化程度,活性的气氛参与球磨过程的反应,这些因素对机械合金化的相变行为和过程都有很大的影响。



转速、球料比、球磨时间的选择对终产物的影响非常大,参数不同,传递的能量不同,进而导致产物的变化<sup>[7-9]</sup>。转速过小或球料比过小,传递的能量不足以引起相变,必须选择合适的参数才有可能利用机械合金化制备非晶态合金。

李凡等人<sup>[10]</sup>通过对机械合金化强度对 Fe-Ni-P-B 系合金非晶形成的影响的研究,发现随着球磨强度的增加,晶粒细化,新界面不断增加;晶粒内的缺陷急剧增加;晶格严重畸变。这些因素均使体系的自由能提高,当体系的自由能高于非晶自由能时就产生了非晶。

### 7.3 杂质的影响

球磨过程中容易引入杂质,杂质的引入改变了体系的热力学和动力学条件,杂质粒子有可能在晶格缺陷中快速扩散,而导致非晶的形成。

## 8 前景展望

机械合金化是在固态下实现合金化,不经过气相和液相,不受物质的蒸气压、熔点等物理特性因素的制约,使过去用传统熔炼工艺难以实现的某些物质的合金化和远离热力学平衡的准稳态、非平衡态及新物质的合成成为可能。近年来,机械合金化以室温下高能球磨的方式,开辟了制备非晶粉末的新途径,从而有可能为制备大块非晶材料提供商品性原料,是一种很有潜力的制备非晶合金的方法,具有广阔的应用前景。

机械合金化技术是新兴的材料制备方法,用该方法不但能制备出一些用快凝方法才能制备出的材料,而且能制备出一些用常规方法得不到的新材料,

如非互溶体系制备出过饱和固溶体,在具有正的混合热体系中制备出非晶等,可以获得常规条件下很难合成的具有独特性能的新型合金材料,并且具有成本低、产量大、工艺简单及周期短等特点,符合现代高新技术的基础研究和产业化发展的思路。

### 参考文献:

- [1] Ecker J. Mechanical alloying of highly processable glassy alloys[J]. Mater Sci & Eng, 1997, A226-228: 364-373.
- [2] 赵军,荣启光. 机械合金化制备非晶态合金的研究动向[J]. 金属材料研究,1993,19(3):29-35.
- [3] Wecker A W, Baker H. Amorphization by ball milling [J]. A Revier Physica B, 1988, 153(1-3):93-135.
- [4] Fecht H J, Huan G, Fu Z. Metastable phase formation in Zr-Al binary system induced by mechanical alloying [J]. J Appl Phys, 1990, 68(4): 1744-1748.
- [5] Ji S J, Sun J C, Yu Z W, et al. On the preparation of amorphous Mg-Ni alloys by mechanical alloying [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24:59-63.
- [6] 刘绍军,曲选辉,刘志军,等. Mo-Si 系机械合金化非晶转变[J]. 中国有色金属学报,1998,8(1):66-68.
- [7] Magini M. The role of energy transfer in mechanical alloying powder processing[J]. Materials Science Forum, 1992, s88-90:121-128.
- [8] 李树堂. 晶体 X 射线衍射基础[M]. 北京:冶金工业出版社, 1990.
- [9] 陈世朴,王永瑞. 金属电子显微分析[M]. 北京:机械工业出版社, 1992.
- [10] 李凡,季亚林,吴炳尧,等. 机械合金化强度对 Fe-Ni-P-B 系合金非晶形成的影响[J]. 东南大学学报,1998, 28 (6):164-168.

## Study review of amorphous alloy by mechanical alloying

ZHANG Jing<sup>1</sup>, HAO Lei<sup>2</sup>

(1. Hezi University, Zhangye 734000, China; 2. Lanzhou University of Science & Technolyg, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Many aspects have been preseated in detail such as reaction mechanism to mechanical alloying (MA), mechanism for forming amorphous alloy by MA and effects of factors on amorphous formation during mechanical alloying. And the mechanical alloy prospect for preparing the amorphous alloy is looked forward. The MA has become the main technological method for preparation of the alloy in recent years, in accordance with the basic research of the modern new and high technology and thinking of industrialized development.

**Key words:** mechanical alloying; amorphous alloy; formation mechanism