

温度对 Cu-Zn 二元系粉末机械合金化的影响

左可胜, 席生岐, 周敬恩

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 将 Cu-40%Zn(40%为质量分数)二元系粉末在-30 °C和常温下进行高能球磨,并利用 X 射线衍射仪及扫描电子显微镜对球磨过程中的组织演变过程及微观形貌进行了研究. 研究表明: Cu-40%Zn 二元系粉末的机械合金化过程是一个 Cu 向 Zn 中扩散、固溶与反应的过程,最终产物为 $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ (α 相)与少量的 ZnO 相;低温球磨合金粉末的晶格畸变量与晶粒尺寸都比常温球磨的大;与常温球磨不同,低温球磨可以抑制冷焊所带来的不良影响,避免添加过程控制剂,而且体系呈现脆性-脆性特征.

关键词: 机械合金化;高能球磨;扩散;Cu-Zn 二元系粉末

中图分类号: TF123.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)01-0091-05

Temperature Effect on Mechanical Alloying of Cu-Zn Binary

Zuo Kesheng, Xi Shengqi, Zhou Jing'en

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Cu-40%Zn powder is milled at -30 °C and room temperature respectively with a high energy mill. The phase transformation and microstructure are observed under X-ray diffractometer and scanning electron microscopy. The mechanical alloying of Cu-40%Zn indicates diffusing of Cu into Zn to finally form $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ and ZnO. The lattice distortion of the alloyed powder in low-temperature milling is stronger than that in room temperature milling. The grain size of the powder milled at low temperature is bigger than that at room temperature. The negative effect of cold welding can be depressed in low-temperature milling without adding process control agent. The Cu-Zn binary system belongs to ductile-ductile system in room temperature milling, but it manifests the characteristic of brittle-brittle system when milled at low temperature.

Keywords: mechanical alloying; high energy mill; diffusion; Cu-Zn binary powder

机械合金化是一个缺陷激励固相原子扩散的过程.它是将待合金化的粉末与磨球一起装入高能球磨机中,在磨球撞击和摩擦的反复作用下,粉末发生变形、加工硬化和破碎,形成纯净表面,这些新鲜表面在随后的研磨过程中相互冷焊,形成在层间有一定结合力的复合颗粒,复合颗粒变形到一定程度再次破碎.这种反复的焊合和破碎形成了多层结构的复合颗粒,不但减小了原子扩散的距离,而且在不断的塑性变形过程中各层间产生大量的晶体缺陷(如

空位、间隙原子、位错、晶界等),为组元之间的原子互相渗入提供了有利的热力学和动力学条件,从而达到合金化的目的^[1-2].目前,高能球磨机械合金化的研究主要集中在常温高能球磨方面^[3-9].对于延性-延性组元,常温球磨经常遇到的问题是,在球磨过程中粉末冷焊在磨球表面和罐壁,从而改变了球磨参数,同时也减少了出料率,严重时则会使球磨过程无法进行.为了克服冷焊所带来的不良影响,在球磨过程中要加入过程控制剂,但使用过程控制剂会

引入新的杂质,而杂质相的引入是我们所不希望的.同时,也有研究者尝试在深冷条件下进行高能球磨,然而过低的温度会降低原子的扩散速度,从而改变高能球磨的结果^[10].

本文采用有较高互扩散系数的 Cu-Zn 粉末,在自行研制的高能球磨机上进行高能球磨实验,以研究其低温机械合金化的扩散与反应机制.

1 实验工艺

1.1 实验方法

将纯度(质量分数)为 99.5% 的 Cu 粉和纯度为 95% 的 Zn 粉按质量分数 60% Cu-40% Zn 配料,并分为 2 组,分别在 -30 °C (低温)和常温下进行高能球磨.球磨罐(见图 1)为不锈钢;搅拌杆为 GCr15 轴承钢,转速为 300 r/min;采用直径为 6 mm 的 GCr15 轴承钢球作为研磨球,球、料的质量比为 10:1.球磨过程在 Ar 保护下进行,低温实验以工业酒精为冷媒,通过 DLSB-5120 低温冷却循环泵冷却球磨罐,常温实验用循环水冷却球磨罐.为了克服球磨过程中冷焊所带来的不良影响,向常温组粉末中加入了粉末质量 1% 的硬脂酸作为过程控制剂.采用热电偶检测球磨罐内的温度.

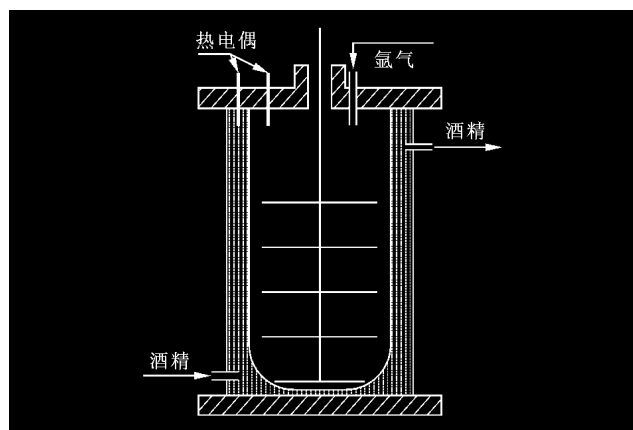


图1 球磨机结构示意图

1.2 分析方法

采用 Rigaku D/max-3C 型 X 射线衍射仪(K_{α} 辐射,管压/管流为 40 kV/40 mA,参数 DS、RS、SS 分别为 10、0.3 mm、10, $\lambda=0.154\ 06\text{ nm}$)对 2 种温度下球磨粉末的组织结构进行分析.利用 JEM-200CX 型透射电子显微镜对球磨粉末的微观形貌及显微结构进行分析,在 S-2700 型扫描电子显微镜下对球磨粉末进行形貌观察.

2 结果与讨论

2.1 组织演变过程

图 2 为 Cu-Zn 二元系粉末在常温下球磨 2 h 与 10 h 的 X 射线衍射(XRD)图谱.当高能球磨 2 h 时,产物为 Zn、富 Zn 相(CuZn_5 、 Cu_5Zn_8)、 α 相($\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$)、Cu 和 ZnO,其中 Cu 为主要相.Cu 原子的半径为 0.128 nm,Zn 原子的半径为 0.133 nm,因此 Cu 在 Zn 中扩散比 Zn 在 Cu 中扩散更为容易.在 200 °C 下,Cu 在 Zn 中的扩散系数为 3.0×10^{-18} ,而 Zn 在 Cu 中的扩散系数为 8.2×10^{-27} ,二者相差 9 个数量级^[11].Cu 在 Zn 中的扩散,反映在 XRD 图谱上为 Zn 峰向高角度偏移.在图 2 中,Zn 峰向高角度有近 0.33° 的偏移,而 Cu 峰几乎没有偏移,表明 Zn 在 Cu 中固溶量非常小.在本二元系中,Cu 比 Zn 含量更高,随着 Cu 向 Zn 中的扩散与反应不断进行,必然会出现由富 Zn 相向富 Cu 相的转变,除了部分 Zn 在球磨过程中(或者取粉过程中)被氧化外,最终产物为 α 相,这与高能球磨 10 h 的结果相吻合.

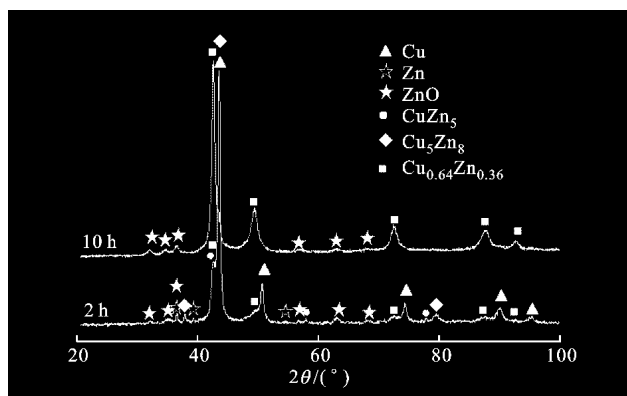


图2 Cu-Zn 粉末常温球磨 2 h、10 h 的 XRD 图谱

图 3 为 Cu-Zn 二元系粉末在 -30 °C 与常温下球磨 10 h 的 XRD 图谱与磨球照片.经过 10 h 高能球磨,常温球磨产物为 $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ 和 ZnO,而对于低温球磨,Cu 向 Zn 中的扩散过程并未完成,Cu 峰与 Zn 峰依然存在.由图 3 中的照片可见,低温球磨的磨球表面光洁,没有明显的粉末冷焊于其上,颜色为黄铜色,表明有薄层的黄铜焊合于其上.适度的冷焊可以降低球磨介质的污染,同时也能保证合金化过程的正常进行.常温球磨虽然添加了少量过程控制剂,但磨球表面依然焊合了较为明显的粉末.过度的冷焊作用不但影响出料率,同时也会使球磨参数改变,严重时可使球磨过程无法进行.由此可见,低温高能球磨可以抑制冷焊效应带来的不良影响,避

免了使用过程控制剂。

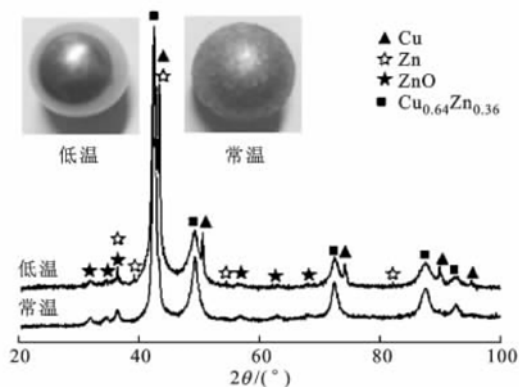


图3 Cu-Zn 粉末-30℃球磨、常温球磨 10 h 的 XRD 图谱及磨球照片

采用(111)峰和(222)峰来计算 $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ 的晶粒尺寸与晶格畸变值。计算公式为 $B\cos\theta = 0.9\lambda/d + \eta\sin\theta$, 其中 B 为 $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ 相应晶面衍射峰的半高宽, θ 为衍射峰峰位的一半, 波长 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, d 为晶粒尺寸, η 为晶格畸变量。将相关数据代入公式并作图(见图4), 曲线的斜率即为 η 值, 线段延长线与纵轴交点的值即为 $0.9\lambda/d$ 的值, 代入 λ 就可得到晶粒尺寸。计算结果为: 对于低温球磨, $\eta = 2.79\%$, $d = 31.6 \text{ nm}$; 对于常温球磨, $\eta = 0.96\%$, $d = 20.2 \text{ nm}$ 。在低温球磨条件下, 晶格畸变量将近是常温球磨的 3 倍, 但晶粒尺寸比常温球磨的更大。

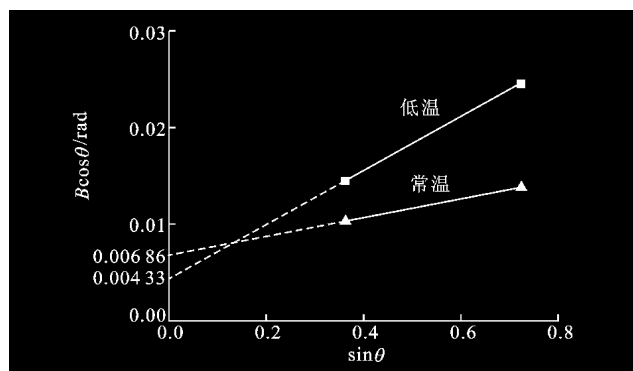


图4 $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ 的晶粒尺寸与晶格畸变量计算

图5为球磨过程中热电偶测得的球磨罐内温度的变化曲线。Cu-Zn 二元系固溶与金属间化合物的生成均为放热过程, 表现在温度曲线上为放热峰的出现。与低温球磨相比, 常温球磨放热峰的时间间隔较短且数目较多, 表明 Cu 到 Zn 中的扩散距离更短, 能量状态更高。

2.2 微观形貌特征

图6为 Cu-Zn 二元系粉末在常温与低温下球磨 0.5 h 和 10 h 的 SEM 照片。常温球磨下的 Cu-Zn

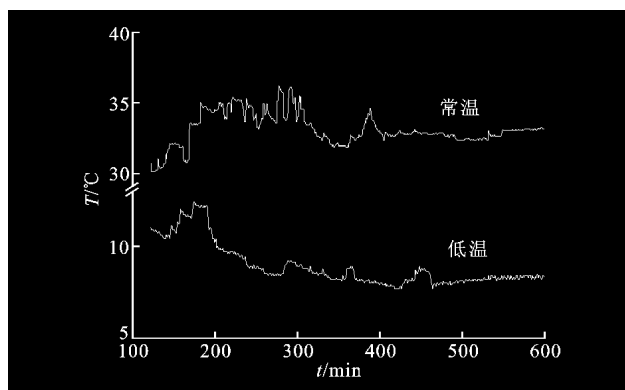


图5 球磨过程中球磨罐内温度的变化曲线

粉末为延性-延性体系, 球磨初期在磨球的撞击下, 延性颗粒相互焊合、形变、扁平化, 形成层状结构(见图6a)。在低温球磨条件下, Cu-Zn 粉末则呈现出脆性-脆性体系的特征, 球磨初期粉末主要表现为颗粒的破碎, 形成大量具有新鲜表面的小颗粒, 由于破碎颗粒巨大的比表面能, 使得大量的小颗粒团聚在一块(见图6b)。经过 10 h 球磨后, 常温球磨粉末颗粒变得更加粗大, 层状结构的扁平颗粒减少, 多重取向的复合颗粒相互焊合, 形成等轴状颗粒(见图6c), 而对于低温球磨, 小颗粒在经过 10 h 球磨后, 内部组元粒子尺寸减小(小于 $1 \mu\text{m}$), 各粒子之间紧密接触、焊合(见图6d), 产生大量的反应界面, 同时有大量缺陷形成, 从而加速了固相扩散反应。

2.3 讨论

Cu-Zn 二元系属于延性-延性体系, 其弹性常数分别为: $E_{\text{Cu}} = 135 \text{ GPa}$; $E_{\text{Zn}} = 35 \text{ GPa}$ ^[12]。弹性常数与 Peierls 应力成正比, 因此 Zn 中的位错更容易移动。Zn 晶体中大量的缺陷有利于 Cu 向 Zn 中的扩散。对于延性-延性体系, 球磨过程中形成的层状结构缩短了 Cu 向 Zn 中扩散的距离, Zn 中大量的位错则为 Cu 在 Zn 中的扩散提供了更快的通道, 而原子的扩散系数随着温度的升高而提高。低温球磨中破碎的小颗粒团聚在一块, 其接触面积远比常温球磨形成的层状结构粉末的小, 焊合作用没有常温球磨的显著, 扩散的距离比常温球磨的更大, 因此低温球磨需要的时间比常温球磨的更长。产物 α 相 $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ 属于面心立方晶体, 存在较多的滑移面。金属的强度一般会随着温度的下降而上升, 相对于常温球磨, 低温下 $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ 更难沿滑移面进行滑动, 使内应力不易得到释放, 从而导致晶格畸变量更大。在球磨过程中, 粉末颗粒内部在高应变速率塑性变形下产生了高密度的位错网络, 并逐渐由位错胞发展成为小角度晶界相隔的纳米尺度亚晶粒, 随着

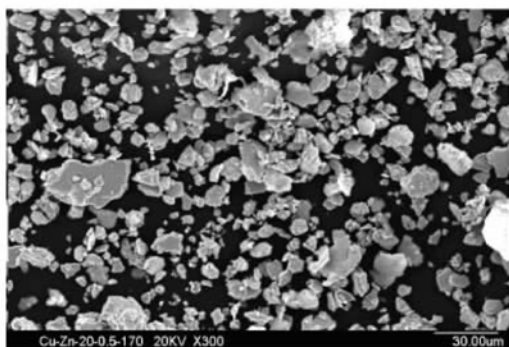
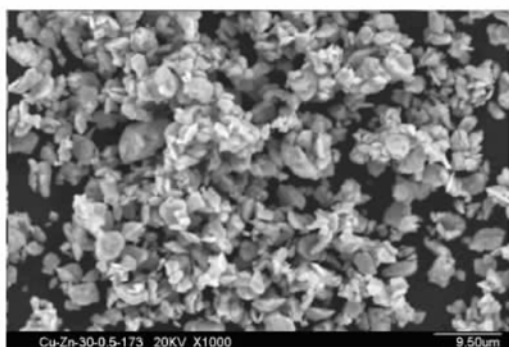
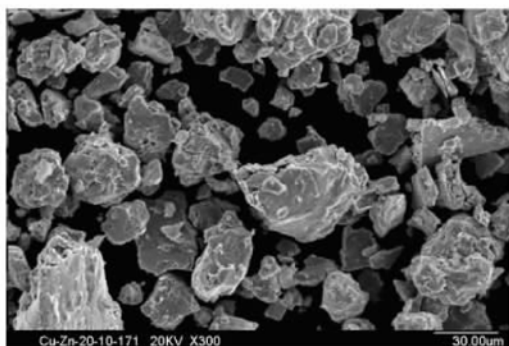
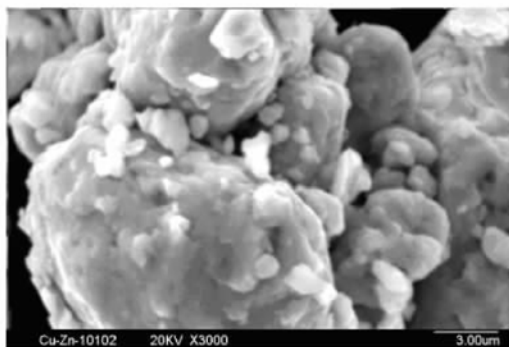
(a) $T=17\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=0.5\text{ h}$ (b) $T=-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=0.5\text{ h}$ (c) $T=17\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=10\text{ h}$ (d) $T=-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=10\text{ h}$

图6 不同球磨时间的Cu-Zn合金粉末SEM照片

球磨的继续进行,这些亚晶粒边界上的位错在外加机械力作用下极难运动,进一步变形只能通过亚晶粒晶界的滑动,导致亚晶粒无规则转动,最终获得大角度晶界的纳米晶粒.同时,常温球磨也会产生更多的位错,位错密度越大,形成的位错胞越多,则形成的亚晶界就越多,最终形成的晶粒尺寸就越小,因此常温球磨得到的晶粒尺寸更小.

3 结 论

(1)Cu-Zn 二元系粉末的机械合金化是一个 Cu 向 Zn 中扩散反应的过程,最终产物为 $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ (α 相)与 ZnO.

(2)Cu-Zn 二元系粉末低温高能球磨可以抑制冷焊效应带来的不良影响,避免使用过程控制剂,而且粉末呈现脆性-脆性体系特征.

(3)Cu-Zn 二元系粉末低温球磨与常温球磨相比,需要更长的时间来完成,合金粉末的晶粒更大,晶格畸变量也更大.

参考文献:

- [1] Schaffer G B, McCormick P G. Mechanical alloying [J]. Mater Forum, 1992, 16(2): 91-97.
- [2] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling [J]. Progress in Materials Science, 2001, 46(1/2): 1-184.
- [3] 冉广,周敬恩,席生岐,等. Al-Pb-Si-Sn-Cu 轴瓦合金的微观结构及特征[J]. 金属热处理, 2004, 29(2): 3-6.
Ran Guang, Zhou Jing'en, Xi Shengqi, et al. Microstructure and characteristics of the Al-Pb-Si-Sn-Cu bearing bush alloy [J]. Heat Treatment of Metals, 2004, 29(2): 3-6.
- [4] 冉广,周敬恩,席生岐,等. Al-Pb 粉末在机械合金化过程中的粒度及形貌演变[J]. 稀有金属, 2004, 28(5): 885-889.
Ran Guang, Zhou Jing'en, Xi Shengqi, et al. Morphology and size development of Al-Pb powders during mechanical alloying [J]. Rare Metals, 2004, 28(5): 885-889.
- [5] 张中武,周敬恩,席生岐,等. W-Ni-Fe 系机械合金化过程中的相变及热力学和动力学研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(10): 1045-1048.
Zhang Zhongwu, Zhou Jing'en, Xi Shengqi, et al. Studies on thermodynamic and kinetic and phase evolution of W-Ni-Fe powder during mechanical alloying [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(10): 1045-1048.

- [6] 张中武,周敬恩,席生岐,等. 机械合金化 W-Ni-Fe 纳米复合粉的制备及结构研究[J],材料热处理学报,2004,25(1):1-5.
Zhang Zhongwu, Zhou Jing'en, Xi Shengqi, et al. Study on synthesis and structure of mechanically alloyed W-Ni-Fe nanocomposite powders [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(1): 1-5.
- [7] 张先胜,冉广. 机械合金化的反应机制研究进展[J]. 金属热处理,2003,28(6):28-32.
Zhang Xiansheng, Ran Guang. Review of the reactive mechanism in mechanical alloying [J]. Heat Treatment of Metals, 2003,28(6):28-32.
- [8] 冉广,周敬恩,席生岐,等. 机械合金化过程中 Al-Pb 相变的热力学和动力学研究[J]. 金属热处理,2004,29(7):49-52.
Ran Guang, Zhou Jing'en, Xi Shengqi, et al. Study on phase transformation and thermodynamic and kinetic of Al-Pb powder during mechanical alloying [J]. Heat Treatment of Metals, 2004,29(7):49-52.
- [9] 冉广,张中武,周敬恩. 纳米钨合金块体材料的制备[J]. 中国稀土学报,2003,24(增刊):53-55.
Ran Guang, Zhang Zhongwu, Zhou Jing'en. Preparation technology of nano tungsten based alloy block materials [J]. Journal of Rare Earths, 2003, 24(Suppl 1):53-55.
- [10] Xu Jian, He J H, Ma En. Effect of milling temperature on mechanical alloying in the immiscible Cu-Ta system [J]. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 1997, 28(7): 1569-1580.
- [11] Weast R C. CRC handbook of chemistry and physics [M]. 58th ed. Ohio: CRC Press, 1979: F64-F70.
- [12] Brands E A. Smithells metals reference book [M], 6th ed. London: Butterworths,1983:15.1-15.3.

(编辑 葛赵青)