DOI:10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.1999.03.004

Cu-C-Ti系和Cu-CuO-Al系合金粉末的机械合金化

王成国* 齐宝森 杨俊法 刘玉先

(山东工业大学材料科学与工程学院,济南 250061)

摘要: 将Cu-C3.3%-Ti13.3%和Cu-CuO2.5%-Al11.1%(质量分数)二合金粉末分别进行机械合金化,结果发现,经20h球磨后,C的衍射峰已经消失,Ti、Al、CuO的衍射峰强度显著降低;60h球磨后,二合金粉末都形成了Cu基过饱和固溶体;100h球磨后,部分Ti、C、Al、O溶质元素脱溶析出,并反应生成TiC和Al_2O_3。机械合金化导致粉末细化、亚晶界和位错等缺陷产生是形成过饱和固溶体和促进第二相析出的重要原因。

关键词: Cu-C-Ti;Cu-CuO-Al;机械合金化;过饱和固溶体;第二相

1 前言

过饱和固溶体及其分解产物具有独特的性能,这方面的研究已引起国内外研究者关注[1~8]。热蒸发、熔体急冷等方法虽可扩展某些体系的固溶度,但不适于难熔及不互溶金属体系。而用机械合金化方法可获得各种过饱和固溶体,甚至对于$\triangle H_{mix}>0$的合金系,如在平衡条件下几乎不互溶的Fe-Cu系,用机械合金化方法可在整个成分范围内形成固溶体[5~8]。用机械合金化方法合成的过饱和固溶体的固溶度比平衡值提高几十甚至上百倍。由过饱和固溶体所得到第二相弥散强化的合金不同于两相的机械混合物,第二相由基体中析出时,界面结合强度高,且强化相弥散分布效果好,对于提高合金的性能都非常有利。本文选用Cu-C-Ti和Cu-CuO-Al三元系合金粉末进行球磨,并对形成过饱和固溶体的机制及机械合金化过程中的化学作用进行了探讨。

2 实验方法

选用铜粉(纯度>99.5%、53μm)、石墨粉(纯度>98%、110μm)、钛粉(纯度>99.5%、11μm)和氧化铜粉(纯度>99.5%、75μm)、铝粉(纯度>99.5%、38μm)为原料,分别按Cu-C3.3%-Ti13.3%和Cu-CuO2.5%-Al11.1%(质量分数)的比例将粉末混合,用QM-1F行星式球磨机进行机械合金化。球料比20:1,转速150r/min,机械合金化过程中,抽真空后充氩气保护。

用D/max-rB型X射线衍射仪进行衍射分析,靶极材料为Cu靶,管电流为100mA,管电压为40kV。用H-800透射电子显微镜观察合金粉末的组织结构。TEM试样制作方法[9]为在直径3mm、网孔300目的铜网上涂少量环氧树脂,将该铜网的涂胶一面置于撒有少量合金粉末的玻璃板上,再将其压平,然后用GL-69D型离子减薄仪将铜网试样减薄至穿孔。该制样方法与Huang J Y等人提出的TEM试样制备方法基本一致[10]。

* 王成国,教授,博士生导师,从事机械合金化及金属基复合材料的研究工作

收稿日期:1998-11-02

3 实验结果及分析

图1、图2分别为Cu－C3.3%－Ti13.3%和Cu－CuO2.5%－Al11.1%三元系合金粉末经不同球磨时间后的X射线衍射图。由图可见，经20h球磨，C的衍射峰消失，Ti、Al、CuO的衍射峰强度显著降低，Cu的衍射峰明显宽化，且位置左移；经60h球磨，Ti、Al、CuO的衍射峰消失，衍射图中只剩下Cu的衍射峰，且宽度进一步增加；经100h球磨后，图1、图2中分别出现了TiC和Al_2O_3的衍射峰，Cu的衍射峰宽度有所减小。

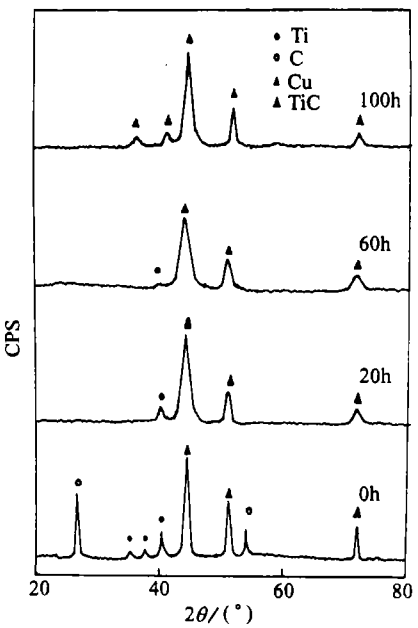


图1 Cu－C3.3%－Ti13.3%机械合金化粉末的X射线衍射图

由Cu－C、Cu－Ti、Cu－O和Cu－Al平衡相图可知，在常温下Cu几乎不固溶C和O，Ti和Al在Cu中的固溶度分别在1%和8%以下。可见Cu－C3.3%－Ti13.3%和Cu－CuO2.5%－Al11.1%经60h球磨后，都形成了Cu基过饱和固溶体。

图3(a)、(b)分别为球磨20h后的Cu－C3.3%－Ti13.3%和Cu－CuO2.5%－Al11.1%合金粉末的TEM照片，粉末组织中具

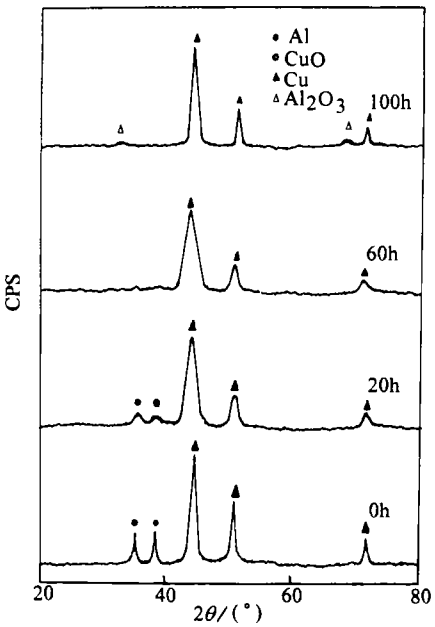
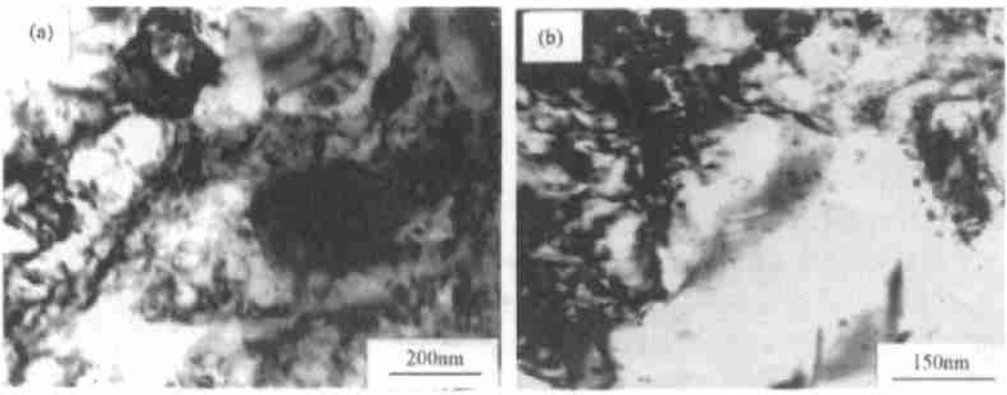


图2 Cu－CuO2.5%－Al11.1%机械合金化粉末的X射线衍射图

有很高的位错密度，这些位错的存在以及由位错所引起的微应力对合金化过程有利，位错应力场可降低一组元在另一组元的化学势，因而可以提高固溶度。虽然位错及其它缺陷的产生也为溶质元素向Cu基体中扩散提供了通道，但由于机械合金化合成的过饱和固溶体的固溶度比平衡值提高了几十倍，而仅由位错等缺陷不会使固溶量达到如此大，粉末细化和纳米亚晶界的存在也是影响固溶行为的重要因素。由于粉末细化，系统的自由能增加，为减小体系自由能，溶质原子将偏聚到粉末表面，同时，细小粉末也会自发聚集。在磨球的不断撞击下，合金粉末经冷焊、破碎、再冷焊、再破碎的动态过程，最终形成具有纳米级亚晶粒的复合粒子。范国江等人关于机械合金化合成非平衡Al－Ti合金及机理的研究已证实纳米晶界促进合金固溶度扩展[4]。

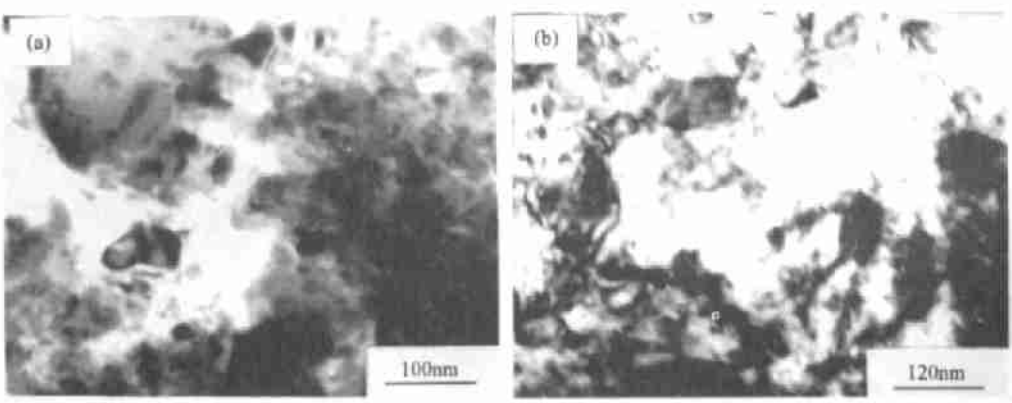
随着球磨时间的增加，Cu的衍射峰不仅发生了宽化而且向左偏移。



(a) Cu－C3.3%－Ti13.3% (b)Cu－CuO2.5%－Al11.1%

图3 球磨20h后的合金粉末的TEM组织

当球磨时间增加到100h时，衍射图上分别出现了TiC和Al_2O_3的衍射峰(如图1、图2)，且Cu的衍射峰宽度有所减小，这说明部分过饱和固溶的Ti、C、Al、O脱溶析出并反应生成了TiC和Al_2O_3。该结果的出现为制备弥散强化合金材料提供了一种新的工艺方法。图4(a)、(b)分别示出了球磨100h后的Cu－C3.3%－Ti13.3%和Cu－CuO2.5%－Al11.1%二合金粉末的TEM组织，可见晶内析出相细小均匀，弥散分布效果良好，晶界处的析出相尺寸较大。合金元素之间的反应或相互扩散能力与它们的活性密切相关。固体材料的活性虽与化学组成有关，但也随晶粒细化、位错密度增加以及晶格畸变程度增大而增大[11,12]。因此，机械合金化赋予Cu基过饱和固溶体很大的活性，不仅促进了Ti、C、Al、O等溶质元素向Cu基体中扩散，也为Ti、C和Al、O之间发生化学反应提供了必要的条件。Ti、C和Al、O之间具有很大的亲和力，但在机械合金化初期，由于磨球的不断撞击，使它们不能彼此充分接触进而发生反应，然而却容易在机械力作用下，沿位错或亚晶界扩散固溶到Cu基体中。随球磨时间增加，球磨罐中的温度升高，Benjamin等人研究指出，机械合金化过程中的粉末局部温度可达500℃以上[13,14]。此时，固溶到Cu基体中的



(a) Cu－C3.3%－Ti13.3% (b)Cu－CuO2.5%－Al11.1%

图4 球磨100h后的合金粉末的TEM组织

Ti、C 和 Al、O 等溶质元素将向位错等缺陷或亚晶界处偏聚，并通过反应生成 TiC 和 Al_2O_3，这是系统自由能降低的过程。TiC 和 Al_2O_3 析出后，Cu 基体中的溶质固溶度降低，晶格畸变程度减小，衍射峰宽度变窄。

4 结论

Cu－C3.3%－Ti13.3% 和 Cu－CuO 2.5%－Al11.1% 二合金粉末分别进行机械合金化，经 60h 球磨后，都形成 Cu 基过饱和固溶体；经 100h 球磨后，部分 Ti、C、Al、O 溶质元素脱溶析出，并生成 TiC 和 Al_2O_3。

参考文献

1 Takahashi T, Hashmoto Y. Preparaion of Carbide－dispersion－strengthed coppers by Mechanical Alloying. Mater Sci Forum, 1992, 88～90: 175.

2 林雨荣，飞田守孝. メカニカルアロイングTi－Mo 固溶体とその微细构造. 粉体および粉末冶金, 1990, 37: 636.

3 吴军，王成国，孙康宁. TiC 弥散强化铁基合金粉末的研究. 金属热处理学报，1996, 17: 57.

4 范国江. 机械合金化合成非平衡 Al－Ti 合金及机理研究. 中国科学院金属研究所硕士学位论文，1994.

5 黄建宇. Cu－Fe 系机械合金化高分辨电镜研究. 中国科学院金属研究所硕士学位论文，1992.

6 Yang Y Z, Ma X M, Dong Y D, Wang G M. Mossbauer Spectroscopic Strdies on a Supersaturated Solid Solution of Fe－Cu Formed by Mechanical Alloying. J Mater Sci tech, 1994, 10: 135.

7 杨元政，马学鸣，董远达. 机械合金化扩展 Fe－Cu 系固溶范围. 金属学报，1992, 28: A399.

8 新宫秀夫. メカニカルアロイング. 轻金属，1990, 40: 850.

9 王成国，吴军，刘玉先，杨俊法. Fe－C－Ti 机械合金化粉末的电子显微试样制备及分析. 粉末冶金技术，1998, 16 (1): 52.

10 Huang J Y, He A Q, Wu Y K, et al. A New Technique for Specimen Preparation for Transmission Electron Microscope Studies of Mechanically alloyed powers. J Mater Sci Let, 1994, 13: 1201.

11 李启衡编著. 粉末理论概要，北京：冶金工业出版社，1993: 203～212.

12 McCormick P G, Liu Y, Yang H, et al. Chemical Refining Via Mechanical Alloying. Proc of the 2nd Int Conf On Structural Applications of Mechanical Alloying, British Columbia, Canada, 1993: 165.

13 Benjamin J S. Fundamentals of Mechanical Alloying. Mater Sci Forum, 1992, 88～90: 1.

14 Bhattacharya A K, Arzt E. Temperature Rise during Mechanical Alloying. Scr Metall Mater, 1992, 27: 749.

MECHANICAL ALLOYING OF Cu－C－Ti AND Cu－CuO－Al POWDERS

Wang Chengguo　Qi Baosen　Yang Junfa　Liu Yuxian

(Shandong University of Technology, Jinan 250061)

Abstract: Cu－C3.3%－Ti13.3% and Cu－CuO2.5%－Al11.1% powders were mechanically alloyed. The experimental results show that XRD－pattern peak of carbon vanished and that of Ti, Al and CuO decreased obviously in the powers after milling for 20h. In both powders, Cu－based supersaturated solid solutions were formed after milling for 60h. The partial precipitation of Ti、C、Al、O solute elements led to the production of TiC and Al_2O_3 after milling for 100h. Powder refinement and emergence of defects such as subinterface and dislocation induced by mechanical alloying, are main causes of formation of supersaturated solid solution and precipitation of secondary phase.

Key words: Cu－C－Ti; Cu－CuO－Al; mechanical alloying; supersaturated solid solution, secondary phase