

机械合金化形成的 Fe-Cu 纳米晶 过饱和固溶体的硬化及软化*

李伯林 朱敏 李隆 罗堪昌 李祖鑫

(华南理工大学, 广州 510641)

摘要 用机械合金化方法, 在不互溶的 Fe-Cu 二元系的富 Fe 端和富 Cu 端, 分别制备出 bcc 和 fcc 结构的纳米晶过饱和固溶体. 用 X 射线衍射和显微硬度分析等方法, 系统研究了晶粒尺寸、溶质原子含量等因素对 Fe-Cu 纳米晶过饱和固溶体硬度的影响. 结果表明, 在富 Cu 端形成的 fcc 纳米晶过饱和固溶体的硬度, 随溶质原子 Fe 含量的增加而升高. 而在富 Fe 端形成的 bcc 纳米晶过饱和固溶体的硬度, 随溶质原子 Cu 含量的增加而下降. 根据纳米晶过饱和固溶体的结构特点, 初步认为上述强化和软化可能是由于晶内和晶界发生了强化和软化所致.

关键词 机械合金化, 纳米晶材料, 过饱和固溶体, Fe-Cu 二元系

纳米晶金属的力学行为常不同于通常的多晶金属. 以往的研究表明, 虽有一些纳米晶金属仍遵循 Hall-Petch 关系^(1,2), 但在许多情况下, 纳米晶金属表现出偏离 Hall-Petch 关系的行为, 有的还呈反 Hall-Petch 关系^(3,4). 由位错理论可知, 晶粒尺寸减少到一定程度后, 位错的产生、增殖和塞积将变得十分困难, 这时使 Hall-Petch 关系得以成立的变形机制不再适用. 基于这样的考虑, Nieh 等估算了一些纳米晶金属保持满足 Hall-Petch 关系的最小晶粒尺寸⁽⁵⁾. 一般认为, 晶粒尺寸小于一定尺度如 25 nm⁽⁶⁾ 后, 材料的性能主要由界面的结构和性质所决定. 文献〔7〕曾分析了纳米晶金属的界面能和界面过剩体积, 指出它们随晶粒尺寸的减少而减少, 因而导致纳米晶金属表现出偏离 Hall-Petch 关系的行为. 也有学者认为纳米晶金属中三叉交界(Triple-Junction)对它的力学性能有重要的影响, 并据此提出了解释纳米晶金属偏离 Hall-Petch 关系的模型⁽⁸⁾.

值得指出的是, 以往的研究主要是集中在一些纯金属和金属间化合物, 着重考察晶粒尺寸变化对纳米晶金属力学性能的影响. 而关于成分变化对纳米晶金属力学性能的影响研究得较少. 最近文献〔9〕报道了机械合金化法制备的 Fe-Cu 和 Fe-Cr 纳米晶固溶体的硬度测定结果. 本文进一步研究了溶质原子含量对 Fe-Cu 不互溶体系中形成的纳米晶过饱和固溶体的力学性能的影响.

1 实验过程

将纯度为 99.95%、粒度为 320 目的 Fe 粉和 Cu 粉按一定的配比置于 Spex-8000 高能

* 国家自然科学基金资助项目

收到初稿日期: 1996-03-19, 收到修改稿日期: 1996-07-15

本文通讯联系人: 朱敏, 教授, 广州(510641)华南理工大学机电工程系

球磨机中进行球磨. 磨球为淬火钢球, 球粉比为 4:1, 球磨过程在氩气保护下进行, 用风扇冷却. 用 X 射线衍射分析球磨过程中的结构变化. 实验中选用 Co 靶. 用 Hall-Williamson 方法分析 X 射线衍射数据, 估算球磨样品的晶粒尺寸和平均应变. 用显微硬度计测试硬度. 测试时将球磨得到的粉末颗粒嵌于环氧树脂中, 磨平、抛光, 载荷为 0.4 N, 测 20 个随机点取平均值. 同时还用 Nanoindent 测量硬度, 与显微硬度计测定结果进行比较. 用扫描电镜观察了球磨后得到的样品的形态.

2 实验结果与分析

2.1 Fe-Cu 二元系在球磨过程中的结构变化

由 Fe-Cu 相图可知, Fe 和 Cu 在常温下的互溶度几乎为零. 但是用机械合金化方法, 在富 Fe 端和富 Cu 端可分别形成 bcc 和 fcc 结构的过饱和固溶体^[10]. 关于过饱和固溶体的形成机制已作了许多研究^[11,12]. 由图 1 可见, Fe-10%Cu 随球磨时间的延长, 初始状态的 Fe 和 Cu 的衍射, 逐渐转变为单一的 bcc 相的衍射, 同时, 衍射峰明显宽化. 说明 Cu 逐渐溶入 Fe 中, 晶粒尺寸显著减少, 球磨 10 h 后, 平均晶粒尺寸降至约 13 nm. 在本实验条件下, 在富 Fe 端(Cu < 20%, 原子分数), 球磨 10 h 后, 可形成 bcc 结构的纳米晶过饱和固溶体, 并且结构趋于稳定. 但在富 Cu 端, 结果却有所不同. 由图 2 可见, Cu-50%Fe(原子分数, 下同)球磨至 15 h 形成了单相 fcc 结构, 此时平均晶粒尺寸约为 20 nm. 但进一步球磨至 25 h, bcc 相复又出现, 至 50 h, bcc 相已趋于消失, 转为 fcc 结构的单相. 在 Cu-30%Fe 成分下, 球磨过程

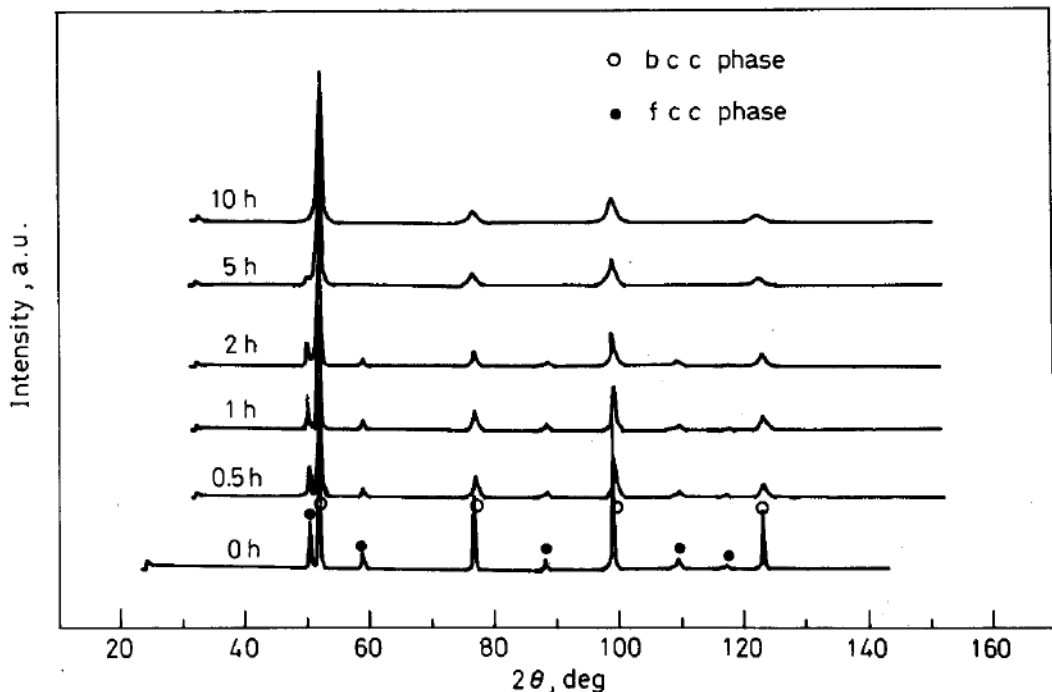


图 1 Fe-10%Cu(原子分数)球磨不同时间 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffractogram of Fe-10%Cu (atomic fraction) milled for different times

中亦出现类似的结构变化.而在 Fe 含量较低时,则不出现这种现象.据此,可认为在富 Cu 端 Fe 含量较高时,在球磨过程中存在结构转变循环的现象.出现这种现象可能是球磨形成单相有纳米晶固溶体后,体系处于亚稳状态,对它进一步球磨,其内的缺陷密度、储存内能进一步增加,从而增加了它向 bcc+fcc 两相分解的驱动力.分解后得到的 bcc+fcc 相被进一步球磨,体系又达到了形成纳米晶过饱和固溶体所需的条件^(11,12),所以又转变成单相的纳米晶过饱和和固溶体.至于这种现象在 Fe 含量较高的富 Cu 端出现,可能是由于在这个成分范围的纳米晶过饱和固溶体较不稳定.根据对 Fe-Cu 亚稳相自由能的计算⁽¹³⁾,在这个成分范围附近,过饱和固溶体与两相混合物的自由能差较其他成分的大.

2.2 Fe-Cu 纳米晶过饱和固溶体的硬度与其结构、成分的关系

在扫描电镜下仔细观察发现,球磨后得到的颗粒中,有一些细小的孔洞.为排除这些孔洞对显微硬度测量的影响,同时还采用超显微硬度分析仪(Nanoindent)⁽⁹⁾进行测试.实验结果表明,显微硬度与 Nanoindent 的测试结果基本一致.

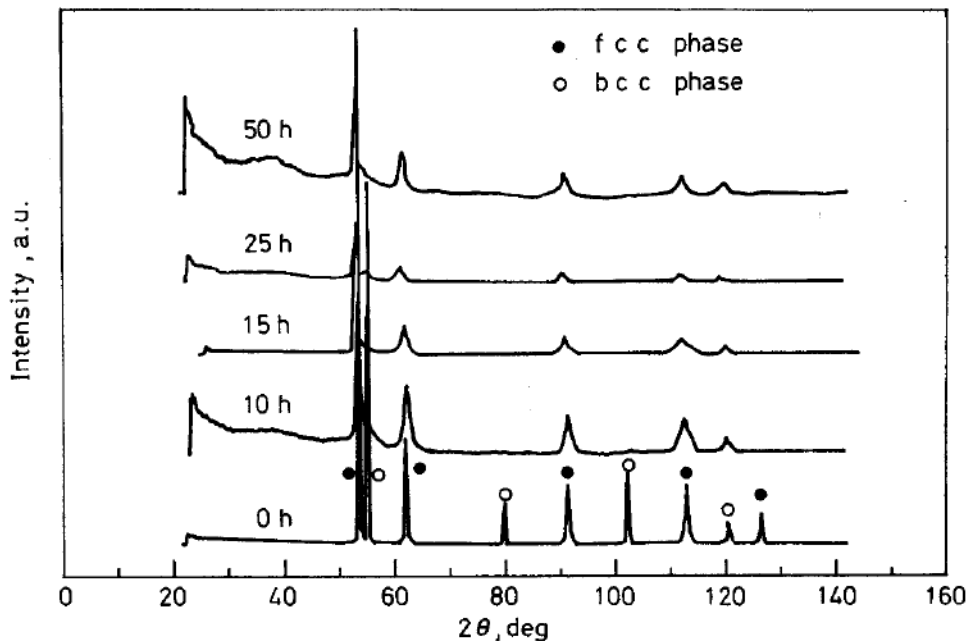


图 2 Fe-50%Cu(原子分数)球磨不同时间 X 射线衍射图

Fig.2 X-ray diffractogram of Fe-50%Cu (atomic fraction) milled for different times

2.2.1 富 Fe 的 bcc 纳米晶过饱和固溶体 图 3 为 Fe-10%Cu 的硬度与球磨时间的关系.可见随球磨时间的增加,硬度显著上升,球磨至 10 h 后,硬度变化趋于平缓.通常,随球磨的进行,晶粒尺寸减少,导致硬度上升;同时,球磨使内应变增加,也导致硬化.图 3 亦给出了平均晶粒尺寸和内应变与球磨时间的关系.此外,随球磨过程进行,溶质原子逐渐溶入.因此,在分析纳米晶过饱和固溶体的硬度变化时,还必须考虑成分的影响.然而因为球磨 10 h 后,结构变化趋于稳定,可以认为 Cu 原子溶入 Fe 的过程已经完成,纳米晶过饱和固溶体的成分不再变化.所以,图 3 中球磨 10 h 后的硬度上升应主要是晶粒进一步细化所致.据此,可认定 Fe-Cu 系中的 bcc 纳米晶过饱和固溶体在本文得到的晶粒尺寸范围内,遵循强度

随晶粒细化而升高的规律.

图 4 为球磨 10 h 得到的 bcc 纳米晶过饱和固溶体的硬度与溶质原子 Cu 含量的关系. 值得注意的是, 随溶质含量的增加, 硬度显著降低, 表现出软化的特征. 图 4 同时给出了对应于各个成分的纳米晶过饱和固溶体的晶粒尺寸和平均内应变. 可见随 Cu 含量的增加, 晶粒尺寸减少, 应变基本不变. 据此, 若扣除晶粒尺寸减少而引起的硬度增加, Cu 含量增加导致的软化效应实际上比图 4 所示的还要大. 这一点可在图 5 上定量显示出来.

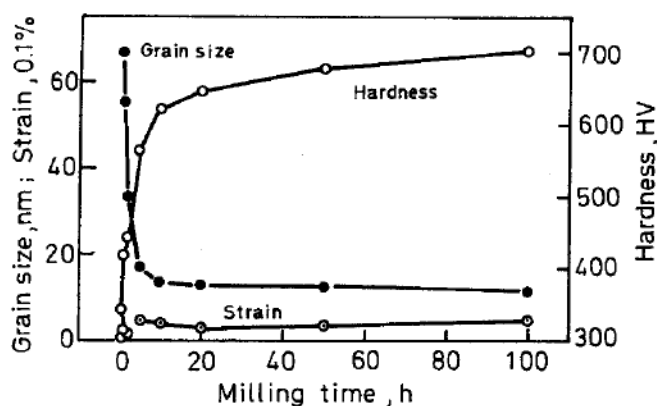


图 3 Fe-10%Cu(原子分数)球磨不同时间的维氏硬度、平均晶粒尺寸、平均内应变

Fig.3 Dependence of Vickers hardness, grain size and strain of Fe-10%Cu on milling time

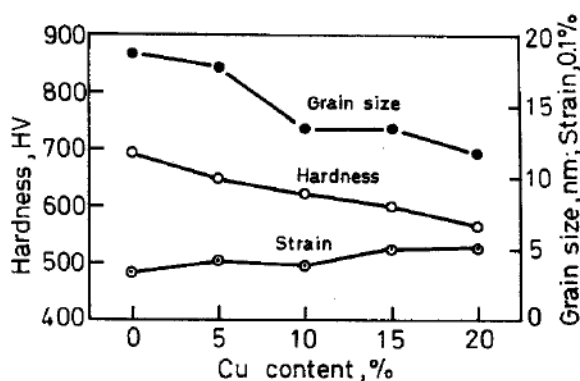


图 4 球磨 10 h 得到的不同成分的 bcc 纳米晶过饱和固溶体的硬度、晶粒尺寸、内应变

Fig.4 Vickers hardness, grain size and strain of bcc NSSS with different compositions obtained by milling for 10 h

图 5 分别给出了纳米晶纯 Fe 和 Fe-10%Cu 纳米晶过饱和固溶体的硬度与晶粒尺寸的关系. 可见在相同的晶粒尺寸下, Fe-10%Cu 纳米晶过饱和固溶体的硬度比纳米晶纯 Fe 的低约 25%.

2.2.2 富 Cu 的 fcc 纳米晶过饱和固溶体的硬化 图 6 为富 Cu 的 fcc 纳米晶过饱和固溶体的硬度与其溶质原子 Fe 含量的关系. 如前所述, 富 Cu 端在球磨过程存在结构转变的循环现象, 不同成分的合金达到形成过饱和固溶体的球磨时间也不尽相同. 因此, 用来测定图 5 中数据的各个样品的球磨条件不尽相同. 为便于比较, 图 5 同时给出了对应于各个样品的平均晶粒尺寸和内应变. 可见, 各不同成分样品硬度差别很大. 但它们的晶粒尺寸和应变水平却很接近, 可以认为, 硬度上的差别主要是由于成分的变化导致的. 即随 Fe 含量的增加, 富 Cu 的 fcc 纳米晶过饱和固溶体的硬度呈线性上升. 与球磨的纯 Cu 相比, Cu-50%Fe 固溶体的硬度增加了约 1 倍. 据此, 可以认为富 Cu 的 fcc 纳米晶过饱和固溶体有显著的固溶强化效应.

3 讨 论

上述实验结果证实, Fe-Cu 系中富 Cu 的 fcc 结构和富 Fe 的 bcc 结构的纳米晶过饱和固溶体分别表现出硬化与软化的相反行为, 这与多晶合金通常表现出的固溶强化规律有所不同.

这表明纳米晶过饱和固溶体的变形机制与通常的固溶体的变形机制可能不同. 对于单相的金属, 其强度可看作是由晶界或晶内的强度所决定. 对于多数的多晶合金, 晶界强度远高于晶内强度, 即合金的强度取决于晶内强度; 但若晶界强度低于晶内强度时(例如, $0.4 T_m$ 以上的变形), 晶界因为某些原子的偏聚而脆化, 合金的强度则取决于晶界的强度. 由于纳米晶金属中界面部分占有很高的体积分数, 材料的性质在很大的程度上是由界面的结构及性质所控制. 因此, 分析纳米晶过饱和固溶体的软化和硬化现象时, 要同时考虑晶界, 晶内的情况.

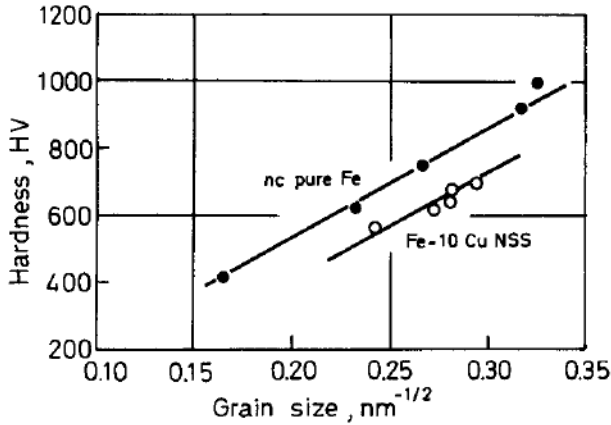


图 5 球磨制备的纳米晶纯Fe和Fe-10%Cu(原子分数)纳米晶过饱和固溶体的硬度与晶粒尺寸的关系

Fig.5 Dependence of hardness on grain size of nanocrystalline pure Fe and Fe-10%Cu NSSS obtained by milling for different times

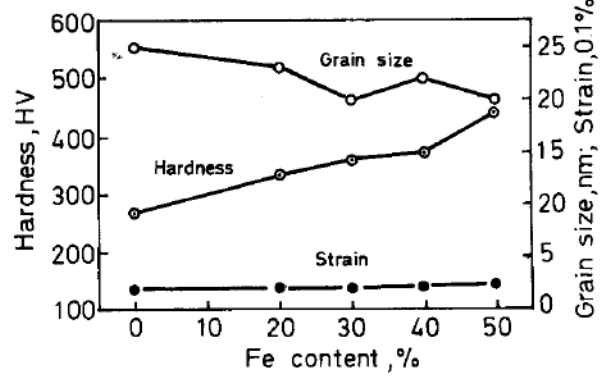


图 6 球磨制备的不同成分的fcc纳米晶过饱和固溶体的硬度、晶粒尺寸、内应变(原子分数)

Fig.6 Vickers hardness, grain size and strain of fcc NSSS with different compositions prepared by milling

在晶内部分, 根据固溶强化的理论, 由于溶质原子的尺寸和弹性模量与溶剂原子的不同, 随溶质原子的溶入, 位错运动的阻力增加, 导致晶内强度增加. 但在晶界部分, 随异类原子的溶入晶界强度并非一定增加, 作为近似, 可用晶界结合能 (Adhesion energy) 来表征晶界结合强度, 考虑 A, B 两种金属结合在一起的情况, 晶界结合能(γ_{ad})可表示为^[14]

$$\gamma_{ad} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{in}$$

式中 γ_A, γ_B 分别是 A, B 的表面能, γ_{in} 为 A/B 的界面能, 等于几何和化学项的和, 即

$$\gamma_{in} = \gamma_{ge} + \gamma_{ch}$$

其中 γ_{ge} 近似等于 $0.15(\gamma_A + \gamma_B)$, 因此 γ_{ad} 最后写成 $\gamma_{ad} = 0.85(\gamma_A + \gamma_B) - \gamma_{ch}$, 对于本文涉及到的纳米晶过饱和固溶体, γ_{ad} 为

$$\gamma_{ad} = 1.7\gamma_{NSSS} - \gamma_{ch}$$

式中 γ_{ch} 是由 Fe 和 Cu 的化学相互作用所决定的. 根据 Miedema 的计算, Fe-Cu 系中, γ_{ch} 等于 400 mJ/m^2 . γ_{NSSS} 是纳米晶过饱和固溶体的表面能, 目前尚未有标准数据. 虽然目前尚不能给出准确的定量结果, 但可以肯定在 Fe-Cu 系中, 随异类原子溶入晶界, γ_{ad} 降低, 即晶界强

度降低.

由上述分析, 在 Fe-Cu 系中, 随溶质原子的溶入, 晶内和晶界分别表现出硬化和软化的相反行为. 纳米晶过饱和固溶体最终表现出的行为取决于晶界软化和晶内强化这二个因素中何者占主导地位. 对于富 Fe 端形成的 bcc 结构的纳米晶过饱和固溶体其晶粒尺寸较小, 因此晶界的作用可能较为显著, 因而表现出软化的现象. 而在富 Cu 端形成的 fcc 结构的纳米晶过饱和固溶体, 其晶粒尺寸较大, 可能晶内因素占主导地位, 因而表现出强化的现象. 由于目前尚难定量地计算纳米晶过饱和固溶体的晶界强度, 上述机制有待进一步验证.

需要指出的是, 溶质原子大量溶入后可能会改变固溶体内原子间的作用力, 从而影响位错运动的阻力, 这也会在一定程度上影响合金的力学行为. 因此, 要完全清楚地认识纳米晶过饱和固溶体的硬化和软化机制, 还需作更深入的理论分析.

4 结 论

- (1) 富 Fe 和富 Cu 纳米晶过饱和固溶体的硬度随晶粒尺寸的减少, 均显著上升.
- (2) 对于富 Cu 成分, 随溶质原子 Fe 含量增加, 硬度上升, 表现出固溶强化.
- (3) 对于富 Fe 成分, 随溶质原子 Cu 含量的增加, 硬度下降, 表现出软化.
- (4) 引起上述现象原因可能是随溶质原子的溶入, 晶内和晶界分别发生强化和软化.

本文部分工作由作者之一朱敏在德国柏林工业大学金属研究所完成. 作者感谢该所 H.J.Fecht 教授和洪堡基金会给予的大力支持.

参 考 文 献

- 1 Nieman G W, Weertman J R, Siegel R W. *J Mater Res*, 1991; 6: 1012
- 2 Koch C C, Cho Y S. *Nanostruct Mater*, 1992; 1: 207
- 3 Lu K, Wei W D, Wang J T. *Scr Metall Mater*, 1990; 24: 2319
- 4 Christman T, Jain M. *Scr Metall Mater*, 1991; 25: 767
- 5 Nieh T G, Wadsworth. *Scr Metall Mater*, 1991; 25: 955
- 6 Fecht H J. In: Hadjipanayis G C, Siegel R W eds., *Nanophase Materials*, Kluwer Academic publisher, 1994; 125
- 7 Lu K, Sui M L. *Scr Metall Mater*, 1993; 28: 1465
- 8 Palumbo G, Thorpe S J, Aust K T. *Scr Metall Mater*, 1990; 24: 1347
- 9 Zhu M, Fecht H J. *Nanostruct Mater*, 1995; 6: 921
- 10 Uenishi K, Kobayashi K F, Nasu S, Hatano H, Ishihara K N, Shingu P H. *Z Metallk*, 1992; 83: 132
- 11 Eckert J, Holzer J C, Krill C E, Johnson W L. *J Appl Phys*, 1993; 73: 2794
- 12 Yavari A R, Desere P J, Menameur T. *Phys Rev Lett*, 1992; 68: 2235
- 13 Ma E, Atzmon M, Pinkerton P E. *J Appl Phys*, 1993; 74: 955
- 14 Miedema A R, Broeder F J A. *Z Metallk*, 1979; 70: 14

**HARDENNING AND SOFTENNING
EFFECTS OF Fe-Cu NANOCRYSTALLINE
SUPERSATURATED SOLID SOLUTION
FORMED BY MECHANICAL ALLOYING**

LI Bolin, ZHU Min, LI Long, LUO Kanchang, LI Zuxin (South China University of Technology, Guangzhou 510641)

(Manuscript received 1996-03-19, in revised form 1996-07-15)

ABSTRACT In present work nanocrystalline supersaturated solid solutions (NSSS) with bcc and fcc structures were prepared in Fe-rich and Cu-rich composition of immiscible Fe-Cu system respectively by mechanical alloying. The effects of grain size and composition on the hardness of Fe-Cu NSSS have been studied by X-ray diffraction and Vickers hardness measurement. It has been found that the hardness of NSSS formed in Cu-rich composition increases with the increase of Fe, its solute atom content. On the contrary, the hardness of NSSS formed in Fe-rich composition decreases with the increase in Cu content. The hardening and softening caused by the dissolving of Fe and Cu respectively have been discussed based on the structure feature of NSSS and estimation of the strength of grain boundary and crystal components of NSSS.

KEY WORDS mechanical alloying, nanocrystalline materials, supersaturated solid solution, Fe-Cu binary system

Correspondent : ZHU Min, professor, Department of Mechano-Electronic Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641