

机械合金化二元 Mo-Cr 体系的研究

韦海浪, 李智鹏

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘要:利用高能棒磨机,对 Mo-Cr 二元不互溶体系进行机械合金化,通过改变棒料比、棒磨时间以及棒磨罐填充比例,探索形成 Cr(Mo) 固溶体的条件。研究发现,Mo : Cr = 1 : 1 (wt%) 配比的粉末,在批料 40 g,棒料比 60 : 1,棒磨时间 16 h 棒磨条件下可获得完全固溶的 Cr(Mo) 超饱和固溶体;对获得的 Cr(Mo) 固溶体粉末进行物相、形貌以及热稳定性等分析,探索机械合金化棒磨条件下,二元不互溶 Mo-Cr 体系的固溶合金化过程。

关键词:不互溶 Mo-Cr 体系;高能棒磨;机械合金化;Cr(Mo) 固溶体

中图分类号:TG146 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-2758(2016)01-0183-05

机械合金化是一种非平衡状态下的粉末制备工艺,可以制备出平衡状态下难以获得的亚稳态材料,例如非晶、准晶、超饱和固溶体相等^[1-3]。机械合金化不仅可以实现互溶合金体系的扩散固溶和超饱和固溶,对于固态不互溶体系合金,也可通过高能棒磨的非平衡过程实现超饱和固溶,从而有可能获得特殊的应用^[4-5]。为了提高难固溶元素 Mo 在 Cu 中的固溶度,采用机械合金化技术,选择 Mo 为代表的难溶元素与 Cr 制备超饱和固溶体,为制备弥散强化高强度高导电性铜合金提供理论依据。对固态不互溶 Mo-Cr 二元合金系通过机械合金化棒磨技术,研究棒磨时间、棒料比以及棒磨罐填充比例对 Mo-Cr 二元合金化结果的影响,对获得的 Cr(Mo) 固溶体进行 XRD 和 SEM 分析,也对退火之后的 Cr(Mo) 固溶体粉末进行 XRD 和 DTA 分析,研究获得的 Cr(Mo) 固溶体的热稳定性。

1 实验方法

采用 98% (质量分数) 的 Mo、Cr 粉末,机械混合后于高能棒磨机中棒磨不同时间,高能棒磨机转速为 940 r/min,棒磨温度由循环冷却泵控制为 10~13 ℃。为防止粉末氧化,磨罐中通入 Ar 气保护,棒磨

结束后酒精湿取,放入真空干燥箱中完全干燥后真空封装备用。采用荷兰 PHILIPS 公司生产的 X'Pert'S-MPD 型 X 射线衍射仪 (Cu K α , 40 kV, 30 mA) 分析物相结构,扫描角度为 10°~100°,用 Jade 软件进行 XRD 图谱分析,通过对比不同棒磨条件下的粉末 XRD 图谱,分析其固溶度的变化以及固溶特征。采用日立公司生产的 HITACH-S2700 型扫描电镜,加速电压为 20 kV。同时,扫描电镜配备的能谱分析仪,也可对粉末和块材进行微区成分分析。采用合肥科晶材料技术有限公司生产的 GSL 1600X 型高温管式炉对合金粉末进行真空退火。采用北京光学仪器厂生产的 WCR-2D 型示差热分析仪,取 Al₂O₃ 作为参比物,升温速率为 10 ℃·min⁻¹,最高温度为 1 300 ℃。

2 实验结果与分析

2.1 Mo : Cr = 1 : 1 (wt%), 棒料比 30 : 1, 批料 120 g 棒磨粉末物相分析

对 Mo : Cr = 1 : 1 (wt%) 在棒料比为 30 : 1,批料为 120 g,棒磨温度由循环冷却泵控制为 10~13 ℃,棒磨时间分别为 4 h、8 h、12 h、18 h、24 h 的粉末物相检测结果,如图 1 所示。不同棒磨时间下粉末

的晶粒尺寸如表 1 所示,可以看出,随着棒磨时间的延长,粉末晶粒尺寸不断减小。由图 1 分析可看出,棒磨 4 h 粉末为 Mo、Cr 两相衍射峰,棒磨 8 h 后,粉末中开始形成少量 Cr(Mo) 固溶体相,棒磨 12 h、18 h、24 h 条件下的粉末均为 Mo、Cr、Cr(Mo) 固溶体三相衍射峰。随着棒磨时间的延长,Mo、Cr 峰逐渐宽化,峰强不断减小,说明棒磨的过程也是粉末细化的过程^[6-7]。但直到棒磨时间为 24 h,Mo、Cr 峰仍然存在,说明棒磨时间达到 24 h,二元 Mo-Cr 体系仍未达到完全固溶。分析原因可能是棒料比过低,导致棒磨过程中提供给粉末的能量过小,还不至于使 Mo、Cr 达到完全固溶,故下一步考虑提高棒料比到 60 : 1,探索获得 Cr(Mo) 固溶体的工艺条件。

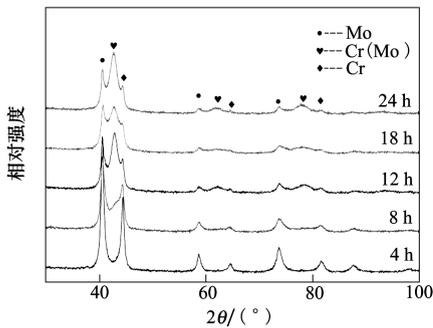


图 1 MoCr 1 : 1 粉末棒料比为 30 : 1 棒磨不同时间的 XRD 结果

表 1 棒磨不同时间粉末晶粒尺寸

棒磨时间/h	4	8	12	18	24
平均晶粒尺寸/nm	14.5	13.7	13.1	11.9	11.6

2.2 Mo : Cr=1 : 1 (wt%) ,棒料比 60 : 1,批料 60 g 棒磨粉末物相分析

对 Mo : Cr = 1 : 1 (wt%) 棒料比为 60 : 1,批料为 60 g,不同棒磨时间的粉末物相检测如图 2 所示。对应晶粒尺寸如表 2 所示,与表 1 相比可得,棒料比高时粉末晶粒尺寸更细小。图 2 可以看出,随着棒磨时间的延长,Mo 峰、Cr 峰强度逐渐降低,Cr(Mo) 峰强度逐渐增强,棒磨时间达到 24 h,可以看到 Mo 峰、Cr 峰完全消失,可认为基本达到完全固溶,形成 Cr(Mo) 固溶体。同时,20 h 下 Cr(Mo) 固溶体的衍射峰强度较低且衍射峰底部宽化程度大,不同于晶体衍射峰高而尖锐的特征,高角度的衍射峰也不明显,判断该状态的 Cr(Mo) 主要为非晶状态,当棒磨

时间延长到 24 h 后,固溶体峰又变高变窄,说明在 20~24 h 的过程中发生了 Cr(Mo) 非晶向晶体的转化^[8-9]。

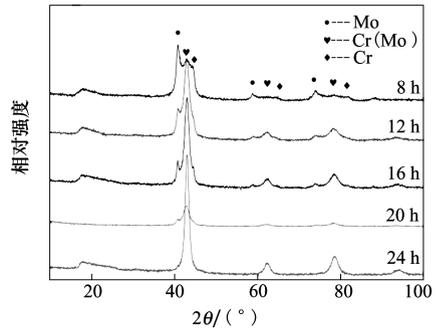


图 2 MoCr1 : 1 粉末棒料比为 60 : 1 棒磨不同时间的 XRD 结果

表 2 棒料比 60:1 不同棒磨时间粉末晶粒尺寸

棒磨时间/h	4	8	10	16	20	24
平均晶粒尺寸/nm	13.2	12.8	11.9	12.7	11.0	10.1

2.3 Mo : Cr=1 : 1 (wt%) ,棒料比 60 : 1,批料 40 g 棒磨粉末物相分析

在与上述棒料比相同的条件下改变棒磨罐填充比例,以棒磨罐填充量为单一变量,比较批料 40 g-研磨棒 2 400 g 与批料 60 g-研磨棒 3 600 g 的固溶情况,研究棒磨过程中棒磨罐填充量对合金化过程的影响,粉末 XRD 检测结果如图 3 所示。

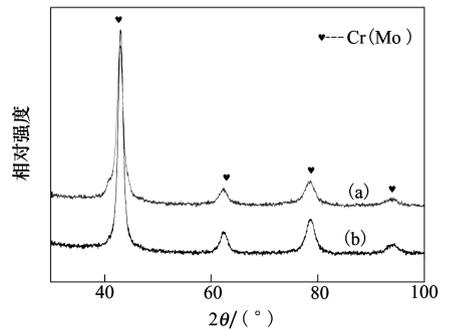


图 3 2 种不同棒磨条件下粉末 XRD 结果对比

分析显示,批料 40 g-研磨棒 2 400 g 在棒磨 16 h 后便达到了完全固溶,而批料 60 g-研磨棒 3 600 g 则在棒磨 24 h 后才达到完全固溶。导致这种结果的原因是能量因素,在相同的棒料比条件下,棒磨粉

末装料量增加直接影响粉末所获得的平均能量。粉末所获得的平均能量由研磨棒提供的平均动能决定,相同的棒料比条件下,粉末装料量越大,研磨棒量越大,即研磨棒的数量越多。由于棒磨罐体的空间范围一定,研磨棒数量越多,研磨棒的自由空间范围减少,自由程减短,研磨棒加速空间短,导致 V 小, E 值就小,故传递给粉末的平均能量就少。

2.4 Mo-Cr 二元体系粉末形貌及成分分析

Mo : Cr = 1 : 1 (wt%), 棒料比为 60 : 1, 批料为 60 g 棒磨粉末形貌如图 4 所示。Mo 为脆性物质, Cr 为延性物质, 属于延性-脆性体系。Mo 的原子序数大于 Cr, 故形貌图中 Mo 呈亮衬度, 而 Cr 颜色较深。棒磨 4 h 后, 可以观察到粉末颗粒出现层片状形态, 粉末的聚集情况比较明显, 由于常规手段很难分散粉末的聚集状态, 因此扫描电镜下看到的粉末颗粒可能是由更细小的粉末颗粒聚集在一起。棒磨初期, 主要是延性粉末 Cr 先发生塑性变形, 而脆性粉末 Mo 则在棒磨中迅速破碎, 破碎后颗粒细小的 Mo 粒子则会嵌入延性粉末 Cr 内, 在之后的棒磨过程中, 延性粉末 Cr 会因形变硬化而断裂, 因此延性粉末 Cr 和脆性粉末 Mo 的颗粒尺寸都在减小。图中可以看到, 随着棒磨时间的延长, 可以观察到粉末颗粒的形状逐渐变得规则, 粒度逐渐变小并接近球形, 颗粒表面变得圆润。这主要是由于在高速棒磨的过程中粉末颗粒在研磨介质的作用下先产生变形, 继而发生冷焊团聚, 又在长时间的棒磨中破碎, 最终冷焊与破碎过程达到平衡^[10-12]。

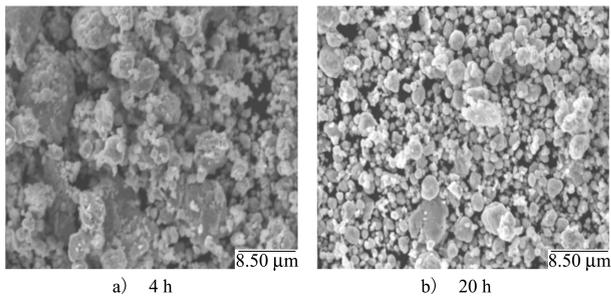


图 4 Mo : Cr = 1 : 1 (wt%) 棒料比为 60 : 1, 批料为 60 g 棒磨粉末形貌分析

Mo : Cr = 1 : 1 (wt%) 棒料比 60 : 1, 批料为 40 g, 棒磨时间 16 h 粉末打点位置如图 5 所示, 对应打点位置能谱结果如表 3 所示。从该粉末 XRD 检测结果中可以看出, Mo、Cr 峰完全消失, 已经基本实现了完全固溶。经能谱检测粉末样品不同区域成

分显示, 合金粉末中 Mo、Cr 质量比仍保持 1 : 1, 表示经棒磨后粉末成分相比于原始粉末成分配比基本相同, 同时经不同区域成分检测发现, 没有游离态或者粗粒状的 Mo 粒子和 Cr 粒子存在, 已经完全形成了 Cr(Mo) 合金粉末, 验证了 XRD 结果。

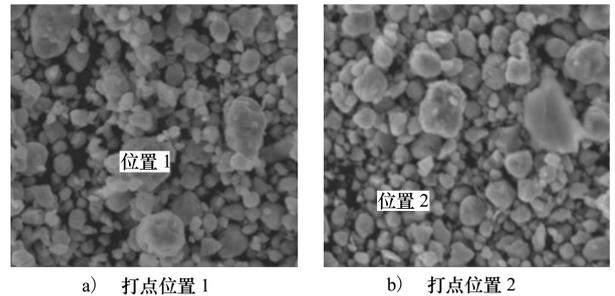


图 5 Mo : Cr = 1 : 1 (wt%) 棒料比 60 : 1, 批料为 40 g, 棒磨时间 16 h 粉末 SEM 图

表 3 Mo : Cr = 1 : 1 (wt%) 粉末对应能谱结果

位置号	Mo/wt%	Cr/wt%	总量
位置 1	50.46	49.54	100.00
位置 2	51.13	63.82	100.00

2.5 Mo-Cr 二元体系粉末热稳定性分析

2.5.1 Mo-Cr 二元体系粉末的退火

Mo-50wt%Cr, 40 g 批料, 棒料比为 60 : 1, 棒磨时间为 16 h, 棒磨控温方式由循环冷却泵控制在 10 ~ 13 °C 棒磨条件下, XRD 结果显示, Mo 峰、Cr 峰完全消失, 基本实现了完全固溶。选取该条件下的 Mo-Cr 粉末为研究对象, 在高温管式烧结炉中进行 400 °C、600 °C、700 °C、800 °C 4 个不同温度真空退火, 退火时间为 1 h, 不同温度退火前后粉末 XRD 结果如图 6 所示, 未退火及不同温度退火后粉末平均晶粒尺寸如表 4 所示, 不难看出, 随着退火温度的升高, 晶粒尺寸不断长大。同时, 由 XRD 结果分析可以看出, 在 400 °C 退火 1 h 后, XRD 结果发现 Cr(Mo) 固溶体峰已呈现不对称趋势, Cr(Mo) 固溶体峰向高角度偏移, Mo 峰、Cr 峰虽然不是很明显但可以判断有少量 Mo、Cr 的析出。随着退火温度升高到 600 °C, 出现了一些小的衍射峰, 经物相鉴定确定其为 Cr₂O₃ 杂质相, 但 Mo 峰、Cr 峰依然不明显。进一步升高退火温度到 700 °C, 由于温度升高加之 Cr 容易被氧化, 这些小的衍射峰逐渐长大, Cr(Mo) 固溶体峰进一步向高角度偏移, 但直到退火温度到达

800 °C 时,仍未出现明显的 Mo 峰、Cr 峰,表明当退火温度到达 800 °C 时仍未出现大量 Mo、Cr 的析出现象。

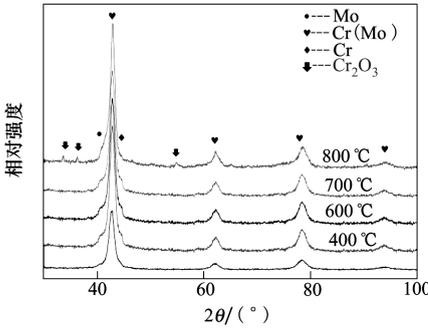


图 6 40 g 批料,棒料比 60 : 1,棒磨时间 16 h Mo-Cr 粉末退火前后 XRD 结果对比

表 4 40 g 批料,棒料比 60 : 1,棒磨时间 16hMo-Cr 粉末不同退火温度下晶粒尺寸

退火温度/°C	未退火	400	600	700	800
平均晶粒尺寸/nm	10.9	10.4	11.7	12.2	13.3

2.5.2 Mo-Cr 二元体系粉末的 DTA 分析

Mo-50wt%Cr, 40 g 批料,棒料比 60,棒磨时间为 16 h 的粉末于 400 °C、600 °C、700 °C、800 °C 真空退火 1 h 后,退火前后粉末 DTA 曲线如图 7 所示。DTA 是被检测物质与所选参比物质做对比,反应被检测物质在加热过程中吸热放热的变化过程,一般情况下,当粉末内部发生脱气、分解或还原等反应时,DTA 曲线上表现出吸热峰,具体是一条向下凹的曲线;当粉末内部发生应力释放、元素析出、氧化以及化学吸附等反应时,DTA 曲线上表现出放热峰,具体显示为一条向上凸的曲线。由图可以看出,退火前后的粉末在 200 °C 之前的位置均出现了一个吸热峰,这主要是因为在此阶段粉末表面吸附气体的挥发造成的;随着温度的进一步升高,粉末 DTA 曲线由吸热转变为放热,主要表现为在 500~1 000 °C 之间大的放热峰,这个阶段主要是由于机械合金化棒磨技术造成的高能态粉末的储存能量的释放,主要包括晶粒细化以及晶格畸变等能量;进一步升

高温时,DTA 曲线出现向下的吸热峰直到粉末熔化。同时可以看出,随着退火温度的升高,DTA 曲线均有所下移,曲线形状基本保持不变。对 DTA 曲线进行积分计算粉末储能发现,800 °C 退火后粉末储能最低,400 °C 退火粉末储能次之,分析曲线,粉末的熔点随着退火温度的升高而有所降低,未退火状态的态 Cr(Mo)粉末熔点为 1 235 °C,经 800 °C 退火之后 Cr(Mo)的熔点降为 1 197.2 °C。

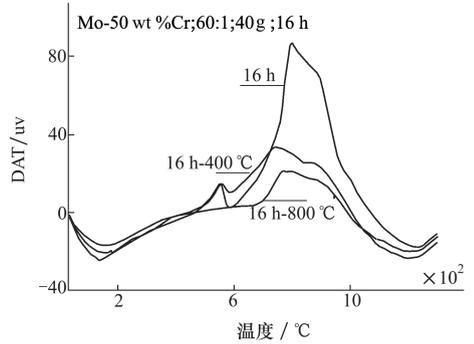


图 7 Cr(Mo)粉末经不同温度退火前后 DTA 曲线

3 结 论

1)对 Mo-Cr 二元不互溶体系,Mo : Cr = 1 : 1 (wt%)配比的粉末,在批料 40 g,棒料比 60 : 1,棒磨时间 16 h 棒磨条件下可获得完全固溶的 Cr(Mo)超饱和固溶体;棒料比较小时(如棒料比 30 : 1 棒磨 24 h)不能获得完全固溶的 Cr(Mo)固溶体;棒磨罐填充比较大时(如 60 g 批料,棒料比 60 : 1,棒磨 16 h)也不利于获得完全固溶的 Cr(Mo)固溶体。

2)Mo 为脆性物质,Cr 为延性物质,Mo-Cr 体系属于延性-脆性体系,随着棒磨时间的延长,粉末颗粒形状逐渐变得规则,粒度逐渐变小并接近球形,颗粒表面变得圆润,合金粉末中 Mo、Cr 配比保持不变。

3)将完全固溶的 Cr(Mo)固溶体粉末经不同温度真空退火后发现,Mo、Cr 均有不同程度的析出,但即使在 800 °C 退火后也并未出现 Mo、Cr 的大量析出,说明获得的 Cr(Mo)固溶体稳定性良好。

参考文献:

[1] Benjamin J S. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying[J]. Metallurgical Transactions, 1970, 8(1):

2943-2946

- [2] Morris M A, Morris D G. Microstructural Refinement and Associated Strength of Copper Alloys Obtained by Mechanical Alloying [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1989, 111(89): 115-127
- [3] Koch C C, Scattergood R O, Youssef K M, et al. Nanostructured Materials by Mechanical Alloying: New Results on Property Enhancement[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(17): 4725-4732
- [4] Rochman N T, Kuramoto S, Fujimoto R, et al. Effect of Milling Speed on an Fe-C-Mn System Alloy Prepared by Mechanical Alloying[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 138(1-3): 41-46
- [5] Rafiei M, Enayati M H, Karimzadeh F. Thermodynamic Analysis of Solid Solution Formation in the Nanocrystalline Fe-Ti-Al Ternary System during Mechanical Alloying[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, 59: 243-249
- [6] Suryanarayana C, Chen G H, Froes F H S. Milling Maps for Phase Identification during Mechanical Alloying[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, 26(11): 1727-1732
- [7] Gonzalez G, Dangelo L, Ochoa J, et al. Study of the Synthesis and Sintering of Nanophase Fe₇₃Al₂₇ Obtained by Mechanical Alloying[J]. *Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials*, 2001, 360(3): 349-354
- [8] Paz J C, Zamora L E, Alcazar G A P, et al. Study on Fe-59.5 Al-25.5 Si-15 System Obtained by Milling[J]. *Revista Mexicana de Fisica*, 2012, 58(2): 131-133
- [9] Qin Y, Chen L, Shen H. In-situ X-Ray Diffraction Examination of Nanocrystalline Ag₃₇Cu₆₃ Powders Synthesized by Mechanical Alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 256(1/2): 230-233
- [10] Yamada K, Koch C C. The Influence of Mill Energy and Temperature on the Structure of the TiNi Intermetallic after Mechanical Attrition[J]. *Journal of Materials Research*, 1993, 8(6): 1317-1326
- [11] Figueroa I A, Baez-Pimiento S, Plummer J D, et al. A Detailed Study of Metallic Glass Formation in Copper-Hafnium-Titanium Alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica-English Letters*, 2012, 25(6): 409-419
- [12] Mostaan H, Karimzadeh F, Abbasi M H. Thermodynamic Analysis of Nanocrystalline and Amorphous Phase for Mation in Nb-Al System during Mechanical Alloying[J]. *Powder Metallurgy*, 2012, 55(2): 142-147

Researching Mechanical Alloying of Immiscible Mo-Cr System

Wei Hailang, Li Zhipeng

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: With the method of high-energy rod mill, the Cr (Mo) solid solution was prepared and by changing the ratio of the material, the grinding time and the filling ratio of rod mill, the conditions for forming Cr (Mo) solid solution were explored. It shows that when the batch is 40g, bar ratio is 60 : 1, rod mill time is 16 h, with the powder of Mo : Cr=1 : 1 (wt%) ratio, we can get the completely soluble Cr (Mo)-saturated solid solution. And we also analyzed the phase, morphology and thermal stability of Cr (Mo) solid solution powders, and explored the process of the solid solution alloying of the immiscible Mo-Cr system with the condition of mechanical alloying.

Keywords: argon, chromium powder metallurgy, computer simulation, design of experiments, differential thermal analysis, mechanical alloying, molybdenum powder metallurgy, solid solutions, thermodynamic stability, X ray diffraction; high energy bar mill, immiscible Mo-Cr system, Mo-Cr solid solution