

机械合金化法制备  $Mg_{55}Ni_{35}Si_{10}$  非晶合金粉体贾莉蓓<sup>1</sup>, 杨登科<sup>2</sup>, 韩福生<sup>2</sup>

(1. 中英合资浙江竞远机械设备有限公司, 浙江金华 321016;

2. 中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室, 安徽合肥 230031)

**摘要:** 采用机械合金化方法制备出了  $Mg_{55}Ni_{35}Si_{10}$  非晶合金粉体, 采用 XRD、HRTEM、FESEM 以及 DSC 试验, 对所得粉末的微结构、相组成、颗粒形貌及热稳定性进行了表征。结果表明: 对于配比为  $Mg_{55}Ni_{35}Si_{10}$  的粉末, 经约 68 h 的球磨可以获得完全非晶态的合金粉末, 其晶化温度约为 420 °C, 证明该材料具有相对较高的热稳定性。

**关键词:** 镁合金; 非晶; 机械合金化**中图分类号:** TB44; TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3738(2006)02-0032-03Fabrication of Amorphous  $Mg_{55}Ni_{35}Si_{10}$  Powder by Mechanical AlloyingJIA Li-bei<sup>1</sup>, YANG Deng-ke<sup>2</sup>, HAN Fu-sheng<sup>2</sup>

(1. Sino-British Joint Venture Jingyuan Mechanical Equipment Co. Ltd, Jinhua 321016, China;

2. Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** Amorphous  $Mg_{55}Ni_{35}Si_{10}$  alloy powder had been synthesized by mechanical alloying technique. The microstructure, phase and thermal stability of the resultant powders were characterized by XRD, HRTEM, FESEM and DSC electron microscopy, transmission electron microscope and differential scanning calorimetry. The results show that an amorphous  $Mg_{55}Ni_{35}Si_{10}$  powder can be generated after milled for about 68 hours and the powder has a crystallization temperature of around 420 °C, suggesting relatively high thermal stability than reported results.

**Key words:** magnesium alloys; amorphous alloys; mechanical alloying

## 1 引言

镁合金因具有优良的力学性能和较低的密度而被广泛应用于航空航天、机械、电子和汽车等领域<sup>[1-4]</sup>。但是, 由于在塑性和韧性上的不足, 使其实际应用受到一定的限制<sup>[1]</sup>。针对镁合金的这些缺点, 可以通过合金化、控制凝固组织及热处理的方法进行改良。最新的研究表明, 具有纳米晶、非晶或纳米晶-非晶双相结构的金属材料具有非常突出的力学性能<sup>[5-12]</sup>, 尤其是塑性。这意味着镁合金的塑性和韧性也可以通过非晶化或纳米化的途径得到提高。机械合金化是一种简便易行的制备非晶粉末的工艺, 并且已被证明可以用来获得镁基非晶合金粉末, 如 Mg-Y-Cu<sup>[13,14]</sup>、Mg-Ni-Ge<sup>[15]</sup>、Mg-Ni-Sn<sup>[16]</sup>、Mg-Ni-Y<sup>[17]</sup> 和 Mg-Al-Ca<sup>[18]</sup> 等。但这些三元镁基非

晶合金粉末的结晶化温度却不高, 只有约 300 °C, 这对于利用粉末冶金法获得块体非晶材料是不利的。有研究证明, 镍能够提高镁基合金的非晶形成能力, 而硅则可提高镁基合金的结晶温度<sup>[19]</sup>。因此, 作者选用纯镁、镍和硅粉作为原料, 通过适当控制机械合金化参数, 试图获得具有较高结晶温度的镁基非晶合金粉体, 为进一步制备块体纳米晶材料提供支持。

## 2 试样制备及试验方法

所用原材料镁、镍和硅粉纯度均为 99.9%, 粒径分别为 180, 35 和 44 μm, 按原子比 55:35:10 的比例进行配料, 混合后每次称取 20 g 与总质量为 400 g、φ8 mm、硬度 48 HRC 的不锈钢球一同装入球磨罐中。机械合金化在 Retsch mill (PM400) 行星球磨机中进行, 在球磨过程中对球磨罐鼓风, 以防止球磨过程中粉末温度过高。另外, 为减少粉末撞击变形后团聚和在罐壁粘附所导致的合金化效率的下降, 即冷焊效应, 每隔 5 h 便停机一次, 把球磨罐放入一充满氩气的装置里进行清理, 把粘附的粉末块团打碎, 同时取

收稿日期: 2004-12-08; 修订日期: 2005-03-13

作者简介: 贾莉蓓(1956—), 女, 北京人, 高级工程师, 学士。

贾莉蓓,等:机械合金化法制备  $Mg_{55}Ni_{35}Si_{10}$  非晶合金粉末

少量粉末对其结构和物性进行分析。

合金化粉末的相组成、微结构、颗粒形貌和热稳定性分别用 X'Pert-Pro MPD 型 X 射线衍射仪、Pyris Diamond 型示差扫描量热仪 (DSC)、JEM-2010 型高分辨透射电镜 (HRTEM) 和 Sirion 200FEG 型场发射扫描电镜 (FESEM) 表征。

### 3 结果和讨论

由图 1 可见,原始混和粉末中有镁、镍和硅各自所对应的衍射峰;随合金化过程的进行,这些峰逐渐变宽和变弱,有的甚至完全消失。这是由于在合金化过程中,粉末受到钢球的撞击发生挤压变形,造成晶粒细化、晶格应力增加,从而导致衍射峰变宽、高度下降。当合金化进行到 44 h 时,只有很弱的镍峰仍然可见,而相应的镁峰和硅峰几乎消失了。由于镍峰的位置没有变化,说明镁和硅并没有固溶到镍中。由图 2 可见,有两个较弱和较宽的衍射环,与非晶镁和非晶硅很相似,说明此时镁和硅已经转变成非晶相<sup>[20]</sup>。此后进一步球磨,镍峰也逐渐消失,表明所有合金相均已非晶化,见图 1 和图 3。

由图 4 可见,球磨 20 h 的粉末在 260 °C 出现一个很宽的吸热峰;当球磨时间延长至 44 h 时,在吸

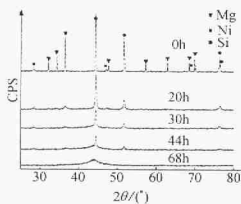
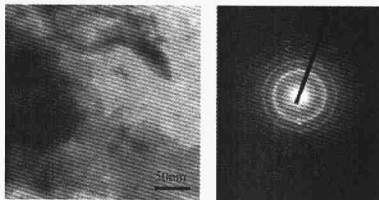


图 1 经不同球磨时间的粉末 XRD 谱

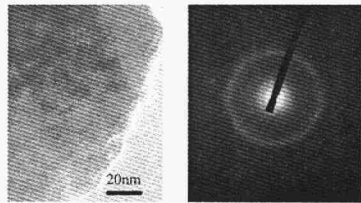
Fig. 1 XRD patterns for the powders milled for varied periods



(a) 明场透射像 (b) 选区衍射谱

图 2 球磨 44 h 粉末的明场透射像和相应的选区衍射谱

Fig. 2 The bright field image and the diffraction pattern of selected-area for 55Mg-35Ni-10Si powders milled for 44 h



(a) 明场透射像 (b) 选区衍射谱

图 3 球磨 68 h 粉末的明场透射像和相应的选区衍射谱

Fig. 3 The bright field image and the diffraction pattern of selected-area for 55Mg-35Ni-10Si powders milled for 68 h

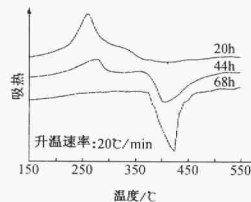


图 4 球磨不同时间后粉末的 DSC 曲线

Fig. 4 The DSC curves for the powders milled for varied periods

热峰向高温方向移动的同时,在 410 °C 附近出现了一个放热峰。进一步增加球磨时间至 68 h,则只有一个放热峰出现,温度约 420 °C。图 5 表明,球磨 20 h 的粉末经 DSC 测量后其相组成为纯镁及  $Mg_2Si$ 、 $Mg_5Si_6$ 、 $MgNi_2$  和  $Mg_2Ni_3Si$  等化合物相。显然,球磨 20 h 在 260 °C 出现的吸热峰可能起因于生成这些化合物相的反应。此外,由图 5 可见,这些新相的衍射峰都比较宽也比较低,说明这些相主要是细小的晶相和非晶相。需要指出的是,经过 DSC 测量即经历了一次升温过程的合金粉末和连续合金化过程所得到的相组成是不同的,后者应该形成非晶。因为在连续球磨过程中,粉末颗粒因冷焊效应会形成片状团簇,如经 20 h 球磨,这些片状团簇尺寸即可达到 15~20  $\mu m$  (图 6),这与 DSC 测量时的颗粒形貌是不同的。图 7 表明,对于球磨 68 h 并经 DSC 测量 (即加热一次) 的合金粉末,相组成为  $Mg_{51}Si_{12}$ 、 $Mg_2Si$ 、 $MgNi_2$ 、 $Mg_5Si_6$  和  $Mg_2Ni_3Si$  等晶相,没有非晶相,所以可以推断,420 °C 出现的吸热峰应该对应于非晶相的晶化吸热过程。该温度高于文献报道的 75Mg-15Ni-10Si 的晶化温度 300 °C<sup>[19]</sup>,这可能是本试验粉末中相对较高的硅、镁原

子比。由于粉末最终将热压成型,因此较高的晶化温度不仅有利于热压加工,而且可在热压过程中保持非晶状态,对获得块体非晶材料具有重要的意义<sup>[20]</sup>。

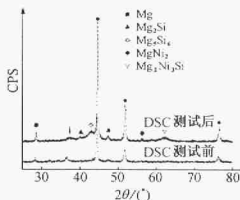


图5 球磨20 h粉末 DSC 测量前后的 XRD 谱  
Fig. 5 XRD patterns for the powders milled for 20 h before/after DSC measurements

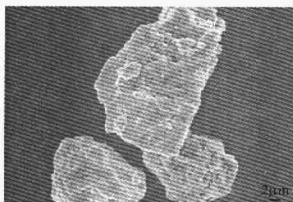


图6 球磨20 h 粉末的 FESEM 形貌  
Fig. 6 The FESEM image of the powder milled for 20 h

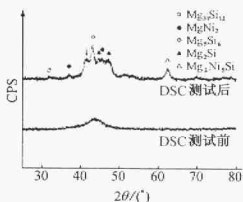


图7 球磨68 h 粉末 DSC 测量前后的 XRD 谱  
Fig. 7 XRD patterns for the powders milled for 68 h before/after DSC measurements

对上述试验结果进行总结可得,当钢球撞击粉末颗粒时,引起颗粒产生严重的弹性变形,颗粒内应力和缺陷急剧增加,一方面使晶粒细化,另一方面形成非晶相,例如在图2中,明亮的Laue斑点说明存在非常细小的纯镍相,而光滑的衍射环则说明有非晶相存在,这与图4的结果是一致的。吸热峰

的产生可归因于纯镁、镍和硅在升温过程中发生反应形成新相,放热峰则表明已有的非晶相发生结晶。随合金化时间增加,纯镁、镍和硅不断减少而非晶相不断增加,因此测得的吸热焓减少而放热焓增加。

从XRD所测得的衍射峰宽度和高度的变化可以知道,形成非晶的固态反应在球磨68 h后结束,此时形成完全的非晶组织。整个演化过程可以用下式表示:  $Mg + Ni + Si \rightarrow$  细晶  $Mg +$  细晶  $Ni +$  细晶  $Si \rightarrow$  非晶  $Mg +$  细晶  $Ni +$  非晶  $Si \rightarrow$  非晶  $(Mg_{55}Ni_{35}Si_{10})$ 。

#### 4 结论

通过机械合金化制备出了非晶  $Mg_{55}Ni_{35}Si_{10}$  合金粉末。球磨过程中组成相的演化过程可以表示为:  $Mg + Ni + Si \rightarrow$  细晶  $Mg +$  细晶  $Ni +$  细晶  $Si \rightarrow$  非晶  $Mg +$  细晶  $Ni +$  非晶  $Si \rightarrow$  非晶  $(Mg_{55}Ni_{35}Si_{10})$ , 非晶  $Mg_{55}Ni_{35}Si_{10}$  合金的晶化温度约为  $420^{\circ}C$ 。

#### 参考文献:

- [1] Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses[J]. Mater Sci Eng, 2004, 44: 45-89.
- [2] Song G, Atrons A. Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance[J]. Adv Eng Mater, 2003, 5(12): 837-858.
- [3] Moritake B L. Development of highly creep resistant magnesium alloys[J]. J Mater Proc Tech, 2001, 117(3): 391-394.
- [4] Watanabe H, Mukai T, Mabuchi M, et al. Superplastic deformation mechanism in powder metallurgy magnesium alloys and composites[J]. Acta Mater, 2001, 49(11): 2027-2037.
- [5] Inoue A, Kimura H. Science of metastable and nanocrystalline alloys structure, properties and modelling[A]. Proceedings of the 22nd Risø International Symposium on Materials Science [C]. Denmark: Risø National Laboratory, Roskilde, 2001.
- [6] Sherif M. El-Eskandarany. Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials[M]. Norwich, NY: Noyes Publications / William Andrew Publishing, 2001.
- [7] Sumiaki Nakano, Sin-ichi Yamaura, Akiko Kitano, et al. Variation of microhardness with chemical composition for melt-spun Mg-Pd and Mg-Pd-Ni amorphous alloys[J]. Scripta Mater, 2005, 53(1): 59-61.
- [8] Zhang Y, Zhao D Q, Pan M X, et al. Glass forming properties of Zr-based bulk metallic alloys[J]. J Non-Cryst Solids, 2003, 315(1-2): 206-210.
- [9] Ozeki K, Nishio T, Matsumoto A, et al. Preparing Mg-Ni-Si amorphous powders by mechanical alloying and consolidation by pulsed current sintering[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 375-377(15): 857-860.

(下转第41页)

## 郑明军,等:孔结构对多孔铝空气声吸收性能的影响

多孔铝吸声性能的产生首先是粘滞作用。声波在媒质中传播时,由于在靠近固体壁面的空气薄层内,质点振动速度梯度很大,因而产生了强烈的粘滞力(或内摩擦力),这种力是耗散力,它总是对质点运动起阻碍作用,使声波能量不断转化为热能。多孔铝由于内部存在大量相互连通的孔洞,因此空气与壁面接触的面积就非常大,使得这种吸声机制起了主导作用。

声波在多孔铝中传播时,由于介质质点疏密程度各处不同,而且金属骨架与介质的热传导系数也不相同,因此声场中还存在温度梯度,从而产生热传导作用,这种热传导过程是不可逆的,它也伴随着机械能的损耗,使声能不断转化为热能。同非金属多孔材料相比,多孔铝的导热能力明显优于非金属多孔材料,因而热传导的作用更加明显。

多孔铝独特的孔隙,构成无数个共振吸声结构,当声波由连通孔隙向主孔隙传播时,由于体积突然膨胀十倍至数十倍,则声波动能因体积突变而衰减;同时金属孔壁由于自身的刚性,在声波的作用下能产生微弱的振动,亦有利于声能的转化与衰减,从而达到吸声的目的。

## 5 结论

多孔铝具有优良的空气声吸收性能,其声吸收系数最高可以达到0.85,在低频段( $f < 1000$  Hz)较低,高频段较高;随孔隙率的减小,频谱曲线波峰向

低频方向移动,共振吸声系数稍有降低,但频带宽度趋向增大;随孔径的减小,频谱曲线波峰向低频方向移动,频带展宽,共振吸声系数降低。

## 参考文献:

- [1] Ashby M F, Evans A G, Fleck N A, et al. Metal foams: a design guide[M]. Boston: B-H press,2000.
- [2] Gibson L J, Ashby M F. Cellular solids-structure and properties[M]. Great Britain: Cambridge University Press,1999.
- [3] WU Zhao-jin, HE De-ping. Changes in porosity of foamed Al during solidification[J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(18):1667-1672.
- [4] Yang Donghui, He Deping. Porosity of porous Al alloy[J]. Science in China B,2001,44(4):411-419.
- [5] Zheng Mingjun, He Depin, Dai Ge. The additional force field in the cooling process of the cellular Al alloy[J]. Science in China: B,2002,45(6):598-607.
- [6] Cheng Guiping, He Deping, Shu Guangji. Underwater sound absorption property of porous aluminum[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2001,179:191-194.
- [7] Xie Zhenkai, Teruyuki Ikeda, Yosiyuki Okuda, et al. Sound absorption characteristics of lotus-type porous copper fabricated by unidirectional solidification[J]. Materials Science and Engineering A,2004,386:390-395.
- [8] 郑明军. 多孔铝的渗流制备方法及其性能研究[D]. 南京:东南大学,1999.
- [9] 赵松龄. 噪声的降低与隔离[M]. 上海:同济大学出版社,1985.
- [10] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling[J]. Prog in Mater Sci,2001,46(1-2):1-184.
- [11] Dougherty G M, Shiflet G J, Poon S J. Synthesis and microstructural evolution of Al-Ni-Fe-Gd metallic glass by mechanical alloying[J]. Acta Metall Mater, 1994, 42(7):2275-2283.
- [12] Eckert J. Mechanical alloying of highly processable glassy alloys[J]. Mater Sci Eng A,1997,226-228(15):364-373.
- [13] Seidel M, Eckert J, Zueco-Rodrigo E, et al. Mg-based amorphous alloys with extended supercooled liquid region produced by mechanical alloying[J]. J Non-Cryst Solids, 1996, 205-207(2):514-517.
- [14] Schlorke N, Weiss B, Echert J, et al. Properties of Mg-Y-Cu glasses with nanocrystalline particles[J]. Nano Struct Mater, 1999,12(1-4):127-130.
- [15] Gennari F C, Urretavizcaya G, Andrade Gamboa J J, et al. New Mg-based alloy obtained by mechanical alloying in the Mg-Ni-Ge system[J]. J Alloys and Compounds,2003,354(1-2):187-192.
- [16] Su S Y, He Y, Shiflet G J, et al. Formation and properties of Mg-based metallic glasses in Mg-TM-X alloys (TMCu or Ni; XSn, Si, Ge, Zn, Sb, Bi or In)[J]. Mater Sci Eng A,1994,185(1-2):115-121.
- [17] Soifer Y M, Kobelev N P, Brodova I G, et al. Internal friction and the Young's modulus change associated with amorphous to nanocrystalline phase transition in Mg-Ni-Y alloy[J]. Nano Struct Mater,1999,12(5-8):875-878.
- [18] Hazelton L E, Nielsen C A, Deshmukh U V, et al. Structural applications of mechanical alloying[M]. Materials Park, OH: ASM International, 1990.
- [19] Huang J Y, Ye L L, Wu Y K, et al. Microstructure investigations on explosive TiNi (or Ni)/TiC-composite-formation reaction during mechanical alloying[J]. Acta Mater,1996,44(5):1781-1792.
- [20] Senkov O N, Senkova S V, Scott J M, et al. Compaction of amorphous aluminum alloy powder by direct extrusion and equal channel angular extrusion[J]. Mater Sci Eng A,2005,393(1-2):12-21.

(上接第34页)