

机械合金化-热处理制备 V_5Si_3 材料*

Mechanical Alloying and Heat Treatment of V_5Si_3 Inter-metallic Compound

张波^{1,2}, 罗浩¹, 湛永钟^{1**}, 叶小云¹, 李思雁¹, 黄鑫¹

ZHANG Bo^{1,2}, LUO Hao¹, ZHAN Yong-zhong¹, YE Xiao-yun¹, LI Si-yan¹, HUANG Xin¹

(1. 广西大学材料科学与工程学院, 广西南宁 530004; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州 510641)

(1. School of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong, 510641, China)

摘要:【目的】为了获得 V/Si 类化合物基本结构和性能, 拟合成 V/Si 系金属间化合物 V_5Si_3 。【方法】采用 V 粉和 Si 粉作原料, 按照原子比 V : Si = 5 : 3 进行称量, 通过机械合金化与热处理制备 V_5Si_3 , 再利用 XRD, SEM/EDS 等方法对球磨粉体试样和热处理试样的物相组成、微观形貌和微区成分进行分析与表征, 并测量其抗压性能和硬度。【结果】V/Si 粉体经过球磨后颗粒度减小, 逐渐非晶化, 最终得到以原子比 V : Si = 5 : 3 结合的非晶态物质; 经过热处理, 非晶态结构转变为 V_5Si_3 晶体。【结论】随着热处理温度的升高, 晶体结晶度提高, 材料的抗压强度和显微硬度增加, 抗压强度达到 640 MPa, 显微硬度最高为 656 MPa。

关键词: V/Si 机械合金化 热处理 金属间化合物

中图分类号: TG111.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2015)05-0517-04

Abstract:【Objective】The V/Si intermetallic compound V_5Si_3 was synthesized in order to get the basic structure and properties of V/Si type compounds.【Methods】Both V and Si powders were used as materials, and their atom ratio was set at 5 : 3. The V/Si intermetallic compound V_5Si_3 was produced by mechanical alloying and subsequent heat treatment. Its microstructure and phase constitution were analyzed with SEM/EDX and X-ray techniques. Also, their compressive properties and hardness were measured.【Results】The particles' size reduced after milling and the powder transformed to the amorphous powder gradually. The amorphous substance of V : Si = 5 : 3 was fabricated ultimately. With subsequent heat treatment, the amorphous structure transformed to be crystallographic.【Conclusion】With the increase in treatment temperature, this compound becomes higher crystallinity, compressive strength and microhardness. Its compressive strength was up to 640 MPa and microhardness up to 656 MPa.

Key words: V/Si, mechanical alloying, heat treatment, intermetallic compound

收稿日期: 2015-06-29

修回日期: 2015-08-11

作者简介: 张波(1979-), 女, 讲师, 主要从事高温结构材料研究。

* 国家自然科学基金项目(51361002), 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-12-0650)和广西大学科研基金项目(XJZ1202871)资助。

** 通讯作者: 湛永钟(1975-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事结构功能一体化复合材料、铝钛等轻合金结构材料, 基于材料热力学及晶体化学的材料设计, E-mail: 17318738@qq.com。

0 引言

【研究意义】金属间化合物是一类极具潜力的高温结构材料, 它具有抗高温、比重轻、耐腐蚀等突出优点, 如何使这类材料的性能达到实际应用水平是目前材料学的一个重要研究方向。20 世纪 80 年代以来,

熔铸法、自蔓延高温合成、热等静压法、固态置换反应、机械合金化等技术被广泛用于金属间化合物材料及其复合材料的制备。其中,机械合金化方法是近几年材料界极受重视的一种材料制备技术,它在合成过饱和固溶体、纳米材料、非晶和准晶材料、金属间化合物以及非平衡材料等方面都有优异的表现。【前人研究进展】目前,国内外研究高温结构材料多为 Al-Ti, Al-Nb 系及铍化物、硅化物等^[1],其中进展显著的有 A₃B 型铝化物,如 Ni₃Al, Ti₃Al, Fe₃Al; AB 型铝化物,如 NiAl, TiAl, FeAl^[2]。而金属硅化物的研究更多地集中在钼硅^[3~5]、铌硅^[6]、铁硅^[7]等金属间化合物。【本研究切入点】在金属硅化物中有一类钒硅系的金属间化合物,它主要包括 V₅Si₃, VSi₂, V₆Si₅ 等结构,其中 V₅Si₃ 熔点为 2010℃,密度为 5.32 g/cm⁻³,硬度可达 13.5~15.1 GPa,由于其具有高熔点、高硬度和低密度等特点而引人注目,同时钒硅化物还具有良好的抗高温氧化性能和抗蠕变性能,故钒硅系金属间化合物是一类有前途和价值的高温结构材料。在合成硅化物的研究中,利用机械合金化法制备钒硅系金属间化合物的研究报道较为少见,可作为此类高温结构材料制备的一个研究方向。【拟解决的关键问题】研究合成钒硅系金属间化合物的 V-Si 基础相,获得此类化合物的基本结构和性能,再利用机械合金化-热处理技术合成 V/Si 金属间化合物 V₅Si₃,并对球磨过程、热处理过程以及部分性能进行研究。

1 材料与方法

机械合金化法制备 V/Si 结构材料:将高纯度的 V 粉(纯度 >99.9%,粒度 300 目)和 Si 粉(纯度 >99.9%,粒度 300 目)按 5:3 摩尔百分比混合,并在行星式球磨机中分别进行不同时间的球磨,球磨条件为转速 310 r·min⁻¹,球料质量比 20:1。为了防止粉体被氧化,球磨罐体内采用氩气保护。为避免粉体与球磨罐及研磨球的粘合,在原料中加入硬脂酸作为分散剂。球磨后的粉体压制成型,放入 RY-40-20 型热压烧结炉内进行热处理,并在最高温度时保温 2 h。

采用 D/MAX2500V 型 X 射线衍射仪对球磨后的粉体样品和烧结后的块状样品进行物相分析(CuK_α);采用 S-3400N 型 SEM/EDX 电子显微镜观测球磨粉体的微观形貌,并使用 HVT-1000 型显微硬度计和 WDW3100 微机控制万能材料试验机测量热处理产物的显微硬度和抗压强度。

2 结果与分析

2.1 球磨时间的影响

由图 1 可以看出,粉末经过 12 h 的球磨后,仍然可以明显检测到 Si 和 V 的衍射峰,其中 V 的衍射峰最强。球磨 24 h 后, Si 的衍射峰消失,仍有 V 的衍射峰,但是 V 的衍射峰强度急剧降低。在球磨 36 h 和 48 h 以后, V 的衍射峰强度继续减弱,但此时没有新的晶相物质生成。

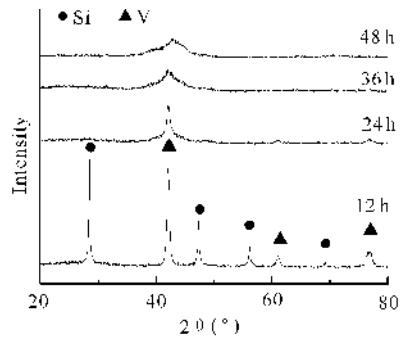
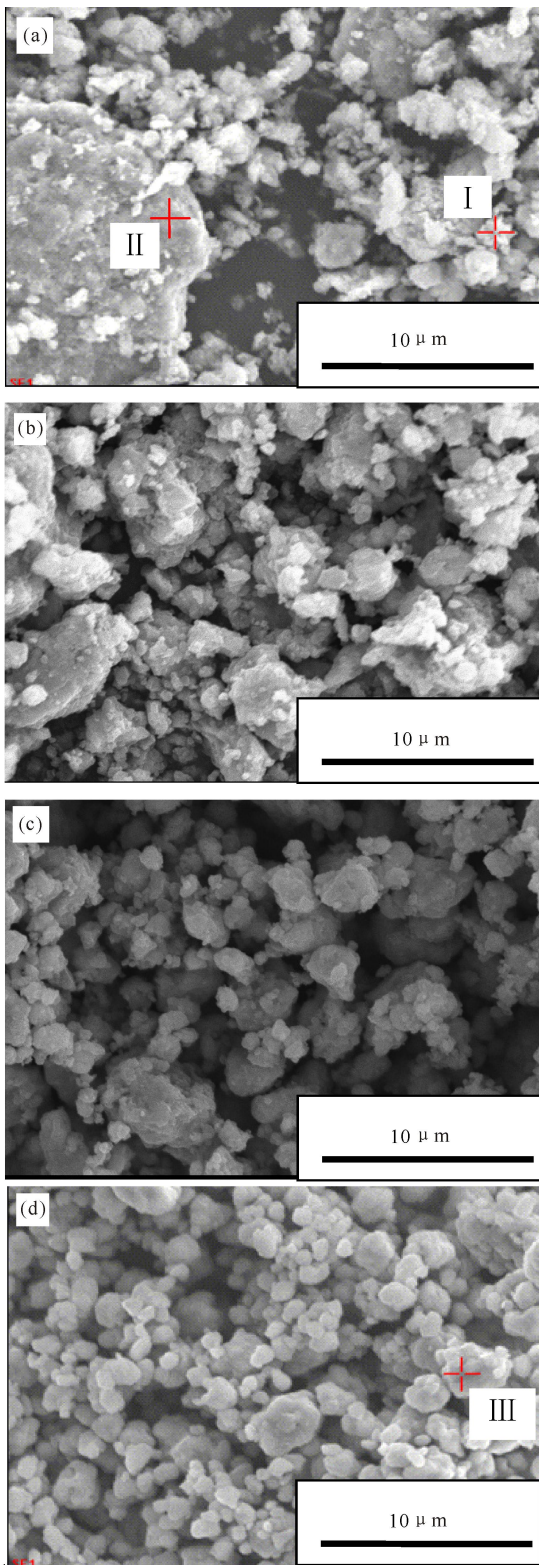


图 1 不同球磨时间后粉末的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the samples with different milling time

在球磨过程中,在研磨体的不断冲击、碰撞以及碾压作用下,由于 Si 是脆性材料,其易磨性高于延性金属材料 V,会快速被粉碎成超细的粉末。这时 Si 表面形成大量微观结构缺陷,造成晶格畸变, Si 的 XRD 衍射峰在球磨了 24 h 后基本消失。同样, V 也在球磨过程中受到冲击,但由于 V 金属具有较高的延性,发生更多的是塑性变形而不易被破碎,因此在球磨 48 h 后仍有一定强度的衍射峰。随着球磨时间的增加, V 的衍射峰逐渐发生宽化现象,这是由其粒度逐渐减小和产生内应变引起的。

由图 2 可知,在球磨 12 h 时,粉体明显有两种大小的粒度。对这两种颗粒做能谱扫描,即图 2a 中 I 点和 II 点,能谱分析(EDX)结果如图 3。由 EDX 可知,体积较大的颗粒为 V,较小的颗粒为 V 和 Si 的化合物,其化学原子比约为 1:1。在球磨 12 h 后, Si 粉体受球磨影响大,粒度急速减小,而 V 粒度减小较慢,所以仍有部分 V 金属颗粒的尺寸较大。随着球磨时间增加到 24 h, Si 的细小颗粒聚集在 V 颗粒的表面,以减小 V 的延展,加速 V 的断裂。当球磨到 36 h 后, V 的颗粒尺寸明显减小。这时,混合粉末发生了冷焊过程。在研磨体的冲击、碾压下粉末颗粒发生形变,彼此表面接近到原子作用力的范围,冷焊在一起, Si 不断被 V 包裹,然后发生断裂,如此冷焊、断裂反复进行,有利于合金化进程。随着球磨时间增加到 48 h,可以明显观察到粉末颗粒大小已经趋于平



a)球磨 12 h;b)球磨 24 h;c)球磨 36 h;d)球磨 48 h
 a)Milling for 12 h;b)Milling for 24 h;c)Milling for 36 h;
 d)Milling for 48 h

图 2 不同球磨时间样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrographs of the samples with different milling time
 均化,尺寸大小在 1~5 μm。粉末颗粒的形状也逐渐变得有规则,趋向于球形,表面变得光滑,并且有熔融现象。对 48 h 后粉体,即图 2 d 中 III 点做 EDX 测

试,可以看出此时粉体颗粒的组成是原子比 V : Si = 1.70,接近 1.67,符合 V_5Si_3 金属间化合物的计量比。同时再结合 XRD 图谱(图 4),可以看到这时并没有发现 V_5Si_3 的衍射峰,说明 V 和 Si 形成的物质并未形成排列规则的晶体结构,呈现的是非晶体的状态,可将其看成 V_5Si_3 晶体材料的前驱物。

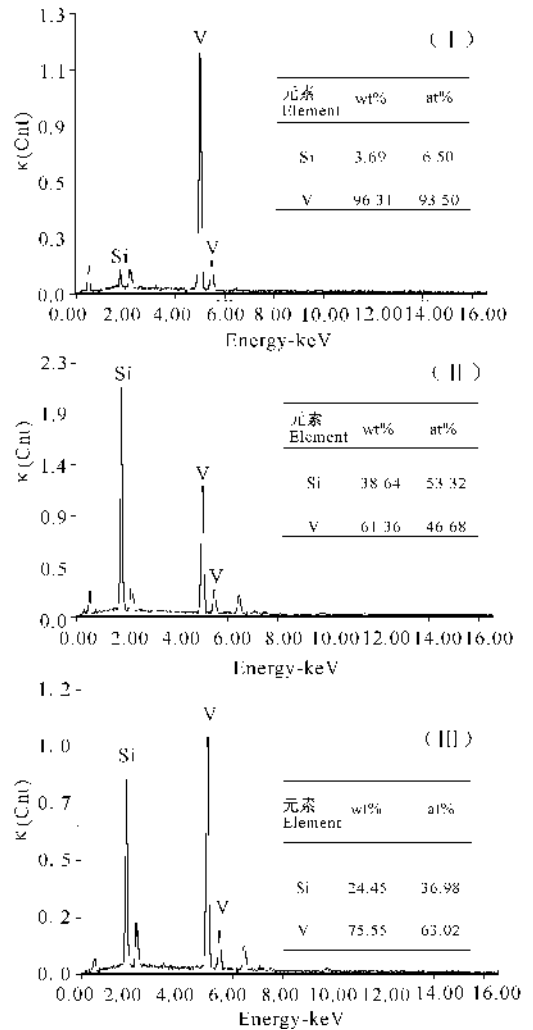


图 3 定点能谱分析图

Fig. 3 The result of EDX

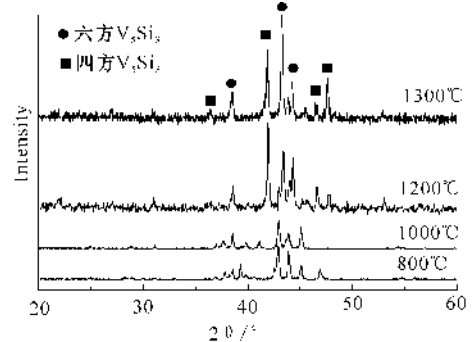


图 4 不同温度热处理产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the samples by heat treatment at different temperature

2.2 热处理的影响

将球磨 24 h 后的非晶粉体压制成块状,分别在 800℃,1000℃,1200℃,1300℃ 热处理 2 h,其 XRD 谱如图 4 所示。可以看出经过热处理后,原球磨粉体里原子比为 5:3 的非晶态 V/Si 物质转变为晶态 V_5Si_3 。 V_5Si_3 晶体有两种结构,一种是六方晶系,一种是四方晶系。800℃和 1000℃时主要是六方 V_5Si_3 晶相,温度升高到 1200℃和 1300℃后又出现四方 V_5Si_3 晶相,且衍射峰强度增加。

球磨后的粉体虽然按照 V:Si=5:3 的计量比形成了化合物,但是由于球磨导致的晶格缺陷以及缺陷的聚集使得这时粉体颗粒具有更高能量,呈现出非晶态。再经过热处理后,非晶态的 V/Si 化合物逐渐向晶态转变,说明提高热处理温度,利于原子的有序化规则排列,得到结晶度更高的 V_5Si_3 金属间化合物。

2.3 热处理产物性能

把热处理后的块状产物进行抗压强度和显微硬度的力学性能测试,并测量其密度,结果如图 5 和表 1 所示。

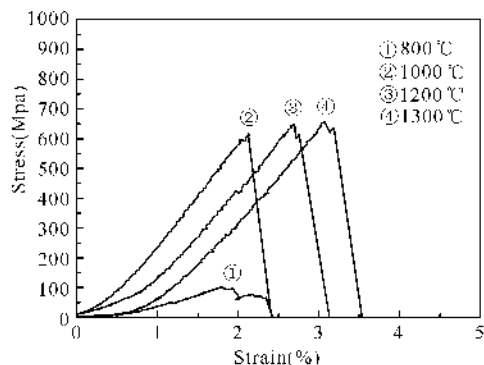


图 5 不同温度热处理产物抗压应力应变曲线

Fig. 5 The relationship between stress and strain of the samples by heat treatment at different temperature

表 1 热处理产物的密度和显微硬度值

Table 1 The values of density, microhardness for products

温度 Temperature(°C)	密度 Density($g \cdot cm^{-3}$)	显微硬度值 Microhardness(MPa)
800	3.67	55.8
1000	4.36	177.28
1200	4.73	424.56
1300	4.84	656.36

由图 5 可以看到产物呈现典型的脆性材料特征,试样在压力作用下短时间内碎裂,没有屈服阶段,这是因为材料内部缺少滑移机构,断裂前的变形量很小。在 800℃热处理的试样抗压性能很差,但随着热处理温度上升抗压强度增大。在 1000℃以上,抗压强度差值不大,在 610~640 MPa,应变值随着温度升

高增大。

V_5Si_3 的理论密度为 $5.32 g \cdot cm^{-3}$,热处理产物的密度随着温度上升而增大(表 1)。说明提高热处理温度,原子扩散系数增大,晶粒增长快速,孔隙率减小,密度增大,显微硬度也随温度上升而增大。

3 结论

本文采用高纯的 V 和 Si 粉作原料,通过机械合金化合成 V/Si 金属间化合物。制备时 V 和 Si 晶格发生畸变,颗粒度减小,逐渐向非晶态转变,形成了 V:Si 原子比为 5:3 的非晶态前驱物,并处于较高的能量状态。对球磨后的粉体在不同温度下进行热处理,发现在 1000℃得到结晶度和纯度都较高的 V_5Si_3 材料。该材料呈现典型的脆性特征,抗压强度和显微硬度随着热处理温度升高而增加,抗压强度达到 640 MPa,显微硬度最高为 656 MPa。

参考文献:

- [1] 李志林,曲选辉,黄伯云. 新型高温结构材料——金属间化合物的研究动态[J]. 材料导报,1996(3):16-19.
Zhi Z L, Qu X H, Huang B Y. Progress in research of high-temperature structural intermetallic compounds [J]. Materials Review, 1996(3):16-19.
- [2] 汤文明,唐红军,郑治祥,等. Fe-Al 金属间化合物基复合材料的进展[J]. 中国有色金属学报,2003,13(4):811-826.
Tang W M, Tang H J, Zheng Z X, et al. Progresses in studies on Fe-Al intermetallic matrix composites [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4):811-826.
- [3] Petrovic J J. Toughening strategies for $MoSi_2$ -based high temperature structural silicides[J]. Intermetallics, 2000(8):1175-1182.
- [4] 乔英杰,宋乐平,孙新,等. 机械合金化制备金属间化合物 $MoSi_2$ [J]. 稀有金属材料与工程,2007,36(1):747-750.
Qiao Y J, Song L P, Sun X, et al. Preparation of intermetallic compound $MoSi_2$ by mechanical alloying method [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(1):747-750.
- [5] 王德志,杨红旗,刘心宇,等. 机械合金化:热处理法制备钼硅化合物[J]. 长沙铁道学院学报,2000,18(4):84-87.
Wang D Z, Yang H Q, Liu X Y, et al. Preparation of molybdenum silicides by mechanical alloying-heat treatment [J]. Journal of Changsha Railway University, 2000, 18(4):84-87.

(下转第 526 页 Continue on page 526)

韧性,随着稀土 Ho 含量的增加,合金的抗拉强度和屈服强度呈先升高后下降的趋势。当 Ho 含量为 0.5%时,铸态下的 Al-Zn-Mg-Cu 高强铝合金的综合力学性能较优,室温下抗拉强度为 217 MPa,伸长率为 1.92%;固溶态下的 Al-Zn-Mg-Cu 高强铝合金的综合力学性能达到最优状态,此时合金的抗拉强度为 244 MPa,伸长率为 2.92%,韧性达到最大点。

(3)Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金在加入稀土 Ho 元素之后,随着稀土含量的不断增加,在晶界处析出一种新相 Al_3Ho ,该相比较软,在晶界析出,从而降低了合金的硬度。

参考文献:

[1] 韩逸,邓桢桢,李炼,等.含稀土铒元素 Al-Zn-Mg-Cu 合金微观组织及力学性能的研究[J].铸造,2010(6):40-47.
Han Y,Deng Z Z,Li L,et al. Research on microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy containing rare earth erbium[J]. Foundry,2010(6):40-47.

[2] Chen K H,Fang H C,Zhang Z,et al. Effect of Yb,Cr and Zr additions on recrystallization and corrosion of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Materials Science and Engineering A,2008,497(1-2):426-431.

[3] Lindigkeit J,Gysler A,Lutjering G. Effect of microstructure on the fatigue crack propagation behavior of an Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A,1981,12(9):1613-1619.

[4] 黄继武,尹志民,方家芳,等.均匀化处理对 7A52 铝合金组织和性能的影响[J].中南大学学报:自然科学版,2006,37(6):1070-1074.
Huang J W,Yin Z M,Fang J F,et al. Effect of homogenization treatment on microstructure and properties of 7A52 aluminum alloys[J]. J Cent South Univ: Science and technology,2006,37(6):1070-1074.

[5] 韩剑,戴起勋,李桂荣,等.稀土钇对 7055 铝合金铸态组

织的影响[J].材料工程,2009,4:67-70.
Han J,Dai Q X,Li G R,et al. Effect of addition of yttrium on As-cast microstructure of 7055 aluminum alloy[J]. Materials Engineering,2009,4:67-70.

[6] 张文静,任伟才,邓桢桢,等. Zr 元素对超高强铝合金微观组织及力学性能的影响[J].有色金属加工,2013,42(4):8-11.
Zhang W J,Ren W C,Deng Z Z,et al. Effect of Zirconium on the microstructure and mechanical properties of super-high strength aluminum alloys[J]. Nonferrous Metals Processing,2013,42(4):8-11.

[7] Conserva M,Russo E dr,Calm O. Comparison of the influence of chromium and zirconium on the quench sensitivity of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Metal Trans,1971(2):1227-1232.

[8] Yoshida H, Baba Y. The role of Zirconium to improve strength and stress-corrosion resistance of Al-Zn-Mg and Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Trans of Jpn Inst of Metals,1982,23(10):620.

[9] Yang S J,Xie Y H,Zhu N. Effect of zirconium on the mechanical properties of a super-high strength aluminum alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research,16(4):406-412.

[10] Rokhlin L L. Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals[M]. London: Taylor & Francis,2003.

[11] 孙洪军,杨兴玲.超高强铝合金的发展[J].机械工程师,2007(9):154-157.
Sun H J, Yang X L. The development of super-high strength aluminum alloy[J]. Mechanical Engineer,2007(9):154-157.

[12] 钟群鹏,赵子华.断口学[M].北京:高等教育出版社,2006:144-156.
Zhong Q P,Zhao Z H. Fractography[M]. Beijing: China Higher Education Press,2006:144-156.

(责任编辑:竺利波)

(上接第 520 页 Continue from page 520)

[6] 赵陆翔. 铌硅化物基超高温合金包埋渗 Si 层的组织形成及高温抗氧化性能[D]. 西安:西北工业大学,2007.
Zhao L X. Niobium Silicides Base of High Temperature Alloy Embedding Si Layer Tissue Formation and High Temperature Oxidation Resistance [D]. Xi'an: North-western Polytechnical University,2007.

[7] Li F,Huang H B,Chen X,et al. Mechanical alloying and phase transformation in Fe-Si alloy[J]. Journal of Southeast University (English Edition),2009,25(3):404-407.

(责任编辑:尹 闯)