

Research on Solid Solution of Cr-Mo Immiscible Binary System by High-Energy Ball Milling

Chongfeng Sun¹, Yue Zhang², Shengqi Xi^{1*}, Xiaoxue Zheng¹, Yun Zhou¹, Jing'en Zhou¹

¹State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an

²Dongfeng Motor Corporation, Wuhan

Email: chf_sun@163.com

Received: May 14th, 2014; revised: Jun. 10th, 2014; accepted: Jun. 17th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Morphologies and phase transition of three kinds of powders Cr-62at.%Mo, Cr-35at.%Mo and Cr-15at.%Mo synthesized by mechanical alloying at low-temperature were investigated. The milled powders were examined by scanning electron microscope (SEM) analysis and X-ray diffraction (XRD) phase analysis, respectively. The results showed that three kinds of powders milled for 18 h were composed of the Cr(Mo) solid solution with different solid solubility. Based on the Miedema's model, the thermodynamic calculation indicated that under the equilibrium-state, Cr-Mo binary system has no thermodynamic driving force for forming Cr(Mo) solid solution. So, the energy barrier for forming Cr(Mo) solid solution could be overcome during mechanical alloying. XRD analyses showed Cr(Mo) solid solution synthesized by high-energy ball milling was substitutional solid solution.

Keywords

Cr-Mo Immiscible Binary System, Mechanical Alloying, Solid Solution, Thermo-Dynamics

二元不互溶Cr-Mo系高能球磨固溶研究

孙崇锋¹, 张月², 席生岐^{1*}, 郑晓雪¹, 周赞¹, 周敬恩¹

*通讯作者。

¹金属材料强度国家重点实验室, 西安交通大学材料学院, 西安

²东风汽车公司, 武汉

Email: chf_sun@163.com

收稿日期: 2014年5月14日; 修回日期: 2014年6月10日; 录用日期: 2014年6月17日

摘要

对Cr-62at.%Mo, Cr-35at.%Mo 和 Cr-15at.%Mo三种粉末进行机械合金化, 探究粉末合金化过程中的形貌及物相变化。通过对粉末进行扫描电镜和X射线衍射分析发现, 三种成份的混合粉末在高能球磨18 h后都实现了Cr、Mo的完全互固溶, 形成具有不同固溶度的Cr(Mo)固溶体。根据Miedema模型, 热力学计算结果表明: Cr-Mo二元系在平衡状态下不具备形成Cr(Mo)固溶体的热力学驱动力。而球磨过程中储存较多的能量有利于组元越过能垒形成Cr(Mo)固溶体。X射线衍射分析发现, 形成的固溶体是置换固溶体。

关键词

Cr-Mo二元不互溶系, 机械合金化, 固溶体, 热力学

1. 引言

Cr-Mo 合金具有极高的耐蚀性能、抗氧化性能和机械性能, 是一种优异并且极具应用前景的熔覆层材料, 获得了研究人员的较多关注[1]-[4]。目前, Cr-Mo 合金的制备方法有如下几种: 激光合金化、电沉积等。梁勇[3]和赵灵源[4]两个研究小组分别通过上述 Cr-Mo 合金的制备方法, 获得了性能较高的 Cr-Mo 合金镀层。

机械合金化是 60 年代末由 Benjamin 等人[5]提出的通过高能球磨实现固态反应的粉末制备方法。通过机械合金化方法可以制备出平衡状态下难以获得地具有特殊性能的亚稳材料, 例如非晶、准晶、超饱和固溶体等。近年来, 研究人员通过机械合金化工艺对二元合金系进行了较多的探索。研究发现, 一些具有正的混合焓或较小正混合焓的不互溶体系, 经机械合金化工艺可以诱导形成超饱和固溶体, 如 Al-Pb [6], Cu-W[7] [8], Cu-Cr[9]不互溶体系。对于大多数的二元体系如 Nb-Al[10], Zn-Ni[11], Fe-Ni[12]等, 形成固溶体的过程伴随着一种组元向另一种组元的扩散现象。Cr-Mo 二元不互溶体系机械合金化制备固溶体合金的研究目前尚未见报道。对于高温下无限固溶及理论上具有较大固溶度的 Cr-Mo 体系, 能否通过机械合金化手段获得 Cr(Mo)固溶体合金、机械合金化的固溶过程如何, 这些问题有待实验验证。席生岐等人[13]通过机械合金化方法扩展 Mo 在 Cu 中的固溶度时发现, 通过机械合金化手段可以制备 Cr(Mo)非晶。热力学计算表明, Cr-Mo 二元系在常温下形成固溶体和非晶的 Gibbs 自由能变化值大于 0, 且后者大于前者。理论上形成 Cr(Mo)固溶体的热力学障碍较小, 具有通过机械合金化方法制备 Cr(Mo)固溶体合金的可行性。

本文对 Cr-Mo 体系在热力学上较难固溶 Cr-35at.%Mo 粉末进行机械合金化固溶体合金制备研究。在此基础上, 对 Cr-62at.%Mo、Cr-15at.%Mo 的粉末进行机械合金化, 探究不同配比下 Mo、Cr 原子的合金化过程及规律。

2. 实验材料与方法

实验原料分别为纯度 98%、粒度为 200 目的 Mo、Cr 粉末, 质量配比为: Cr-62at.%Mo, Cr-35at.%Mo,

Cr-15at.%Mo。实验采用刮铲卧式高能球磨机，球磨罐材料为 0Cr18Ni9Ti 不锈钢，搅拌杆为 GCr15 轴承钢，采用直径为 6 mm 的 GCr15 轴承钢球作为研磨球。球料比为 30:1，转速为 600 rpm，通过 DLSB-5120 低温冷却循环泵冷却球磨罐，球磨罐壁温度保持为 $-25^{\circ}\text{C}\sim-30^{\circ}\text{C}$ 。球磨过程采用 Ar 气气氛保护，不添加过程控制剂。采用日立公司 HITACH-S2700 型扫描电镜进行形貌分析。粉末物相结构在荷兰 PHILIPS 公司生产 X'Pert'S-MPD 型 X 射线衍射仪进行测定分析。

3. 实验结果与分析

3.1. 粉末形貌特征

Cr-62at.%Mo 粉末与对 Cr-35at.%Mo 粉末相比，前者所含延性物质 Cr 的原子比为 38%，低于后者。脆性组元 Mo 含量相对较多的 Cr-62at.%Mo 粉末，球磨过程中相对容易发生破碎、球磨 18 h 后形成的颗粒较小、尺寸较均匀，倾向于典型脆性组元球磨形貌特征，如图 1(a)所示。对于 Cr-35at.%Mo 粉末，延性组元 Cr 的含量较多，球磨过程中更容易发生塑性变形、但是破碎难度大，高能球磨之后形成颗粒度大小相对分散的粉末颗粒，如图 1(b)所示。

3.2. X 射线衍射结果分析

图 2 是 Cr-35at.%Mo 二元混合粉末经过不同球磨时间的 X 射线衍射检测结果。球磨至 10 h 时，Mo 和 Cr 的衍射峰强度明显减小，在 Mo 峰和 Cr 峰之间位置出现具有较大衍射强度的 Cr(Mo)固溶体的衍射峰。球磨过程中晶粒细化和大量的塑性变形导致的晶格畸变使得衍射峰发生了一定程度的宽化。随着球

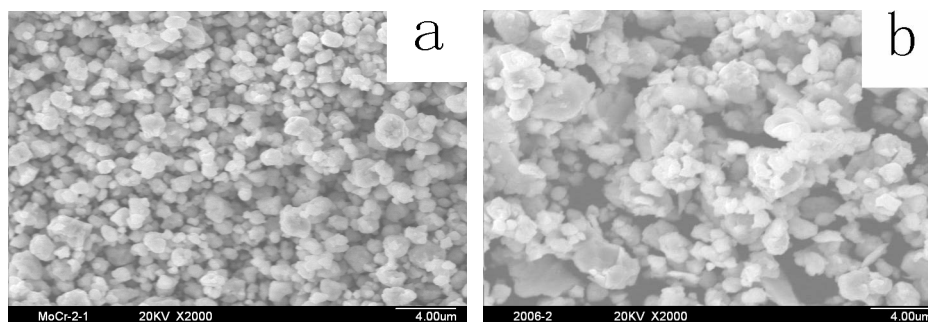


Figure 1. SEM patterns of milled powders of Cr-Mo system (a: Cr-62at.%Mo; b: Cr-35at.%Mo)
图 1. Cr-Mo 系球磨粉末扫描形貌图(a: Cr-62at.%Mo; b: Cr-35at.%Mo)

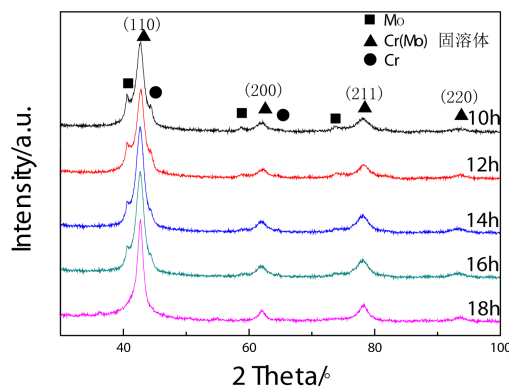


Figure 2. XRD patterns of powders of Cr-35at.%Mo milled for different times
图 2. Cr-35at.%Mo 粉末不同球磨时间 XRD 图

磨时间的延长, Mo 衍射峰和 Cr 衍射峰强度不断的减小, 球磨至 14 h 时高角度处衍射峰完全消失。延长球磨时间至 18 h 时, Mo 峰和 Cr 峰完全消失, 仅留下一组 Cr(Mo)固溶体的衍射峰。说明 Mo 原子和 Cr 原子的固溶方式是两种原子的互固溶方式。

Cr-62at.%Mo, Cr-35at.%Mo, Cr-15at.%Mo 的粉末球磨 X 射线衍射检测对比结果, 如图 3 所示。图 3 中, 三种配比的粉末经过高能球磨后, XRD 结果中均不存在 Mo、Cr 相的衍射峰, 即发生了 Mo、Cr 的完全互固溶, 得到了具有不同配比的 Cr(Mo)超饱和固溶体合金, 对这三种固溶体分别记为 Cr-62at.%Mo solid solution, Cr-35at.%Mo solid solution, Cr-15at.%Mo solid solution。三种固溶体的衍射角度分别随着 Mo 含量的变化发生一定程度的偏移。形成的三种固溶体合金的晶体结构保留了 Mo、Cr 所具有 bcc 结构的衍射特点, 即在高能球磨过程中 Mo、Cr 互固溶后形成 Cr(Mo)固溶体合金的晶体结构没有发生改变, 进而推测形成的固溶体为体心立方结构的置换型固溶体。

3.3. Cr-Mo 二元合金系热力学分析及讨论

3.3.1. Cr-Mo 二元合金系热力学分析

Cr-Mo 为平衡状态下的二元不互溶合金系, 根据文献[13]miedema 模型计算方法可以获得 Cr-Mo 二元系在 $T = 300 \text{ K}$ 条件下的热力学计算结果, 如图 4 所示。计算发现, Mo、Cr 二者形成固溶体的吉布斯自由能值为正, 约为 $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 对 Cr-Mo 二元系的合金化进程起到抑制作用, 但是 Cr-Mo 形成固溶体的焓变较小。高能球磨时, 组元之间具有扩散温度较低, 扩散距离较短, 扩散系数增加等特征[14] [15]。

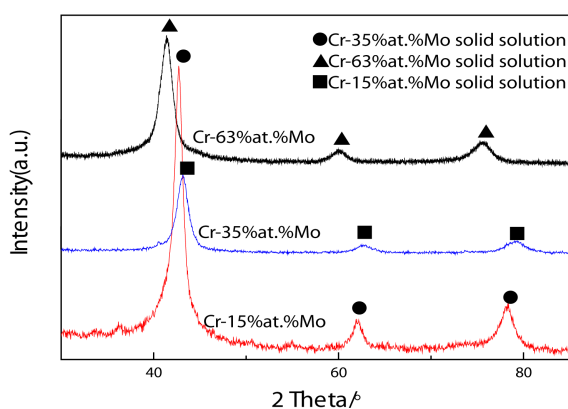


Figure 3. XRD patterns of milled powders with different solid solubility

图 3. Cr-Mo 系不同成分配比粉未经球磨后 XRD 图

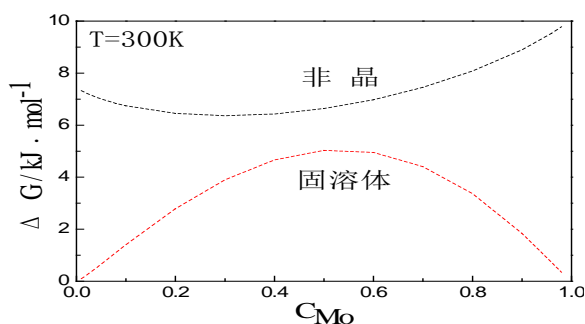


Figure 4. Thermodynamic calculation results of solid solution and amorphous phase of Cr-Mo system

图 4. Cr-Mo 二元合金系固溶体、非晶热力学计算结果

粉末在磨球高速碰撞与冲击作用下产生大量缺陷。根据文献[13]，形成的纳米晶的晶界储能可以达到 $6.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。理论上，储存的能量超过形成固溶体所需的能量时就会诱导 Cr(Mo)固溶体形成。

3.3.2. Cr-Mo 二元合金系的固溶规律

Cr-15at.%Mo solid solution, Cr-35at.%Mo solid solution, Cr-62at.%Mo solid solution 三种固溶体所含 Mo 的原子分数分别为 0.15、0.35、0.62。将图 3 中的三种固溶体的三强衍射峰位置与 Mo、Cr 的三强衍射峰位置进行对比，比较 Cr(Mo)固溶体衍射峰位置随 Mo 原子所占比例的变化规律，相应的对形成的 Cr(Mo)固溶体的晶面间距值也进行比较，结果如图 5 所示。

图 5(a)中，随着 Mo 原子所占比例的增加，Cr(Mo)固溶体同一晶面的衍射峰位逐渐向低角度偏移，即逐渐靠近 Mo 的衍射峰位。反之，随着 Mo 原子所占比例的减小，固溶体同一晶面的衍射峰位逐渐向高角度偏移，及逐渐靠近 Cr 的衍射峰位。图 5(b)中，随着 Mo 原子所占比例的增加，Cr(Mo)固溶体同一晶面的晶面间距值也逐渐增加，但 Cr(Mo)固溶体的晶面间距始终介于 Mo、Cr 的晶面间距值之间。图 5(a)、(b)中 Cr(Mo)固溶体同一晶面的衍射角及晶面间距值随 Mo 含量的变化曲线近似一条直线。

从以上分析可以看出，Cr(Mo)固溶体的晶体结构与所含 Mo、Cr 的原子比例及 Mo、Cr 的晶格参数有着一定的关系，根据 Cr(Mo)固溶体同一晶面的衍射角及晶面间距值随 Mo 含量的变化曲线近似一条直线，提出公式 3-1，并以公式 3-2 计算理论结果与实际结果的误差。

$$a_{ll} = a_{Mo} * n_{Mo} + a_{Cr} * n_{Cr}; \quad (3-1)$$

式中： a_{ll} ——Cr(Mo)固溶体晶格常数的理论计算值； a_{Mo} ——Mo 的晶格常数； a_{Cr} ——Cr 的晶格常数； n_{Mo} ——Mo 原子所占比例； n_{Cr} ——Cr 原子所占比例； $n_{Mo} + n_{Cr} = 1$ 。

$$\mu = \frac{a_{sj}}{a_{ll}} \quad (3-2)$$

式中： μ ——晶格常数实际值与理论值的比较； a_{sj} ——Cr(Mo)固溶体的实际晶格常数。 2θ ——形成的三种 Cr(Mo)固溶体的衍射角位置。

按照以上公式，计算结果如表 1 所示。

从表 1 中的计算结果可以看出，按照公式 3-1 计算晶格常数的方法，计算得到晶格常数的理论与实际晶格常数之间存在一定的比例因子， $\mu \approx 1.005$ ，可视为实验及计算误差因素(包括：这是由于 Vegard 定理中并没有考虑到溶质和溶剂原子在固溶体中由于近邻原子的不同而引起原子电子结构状态的变化

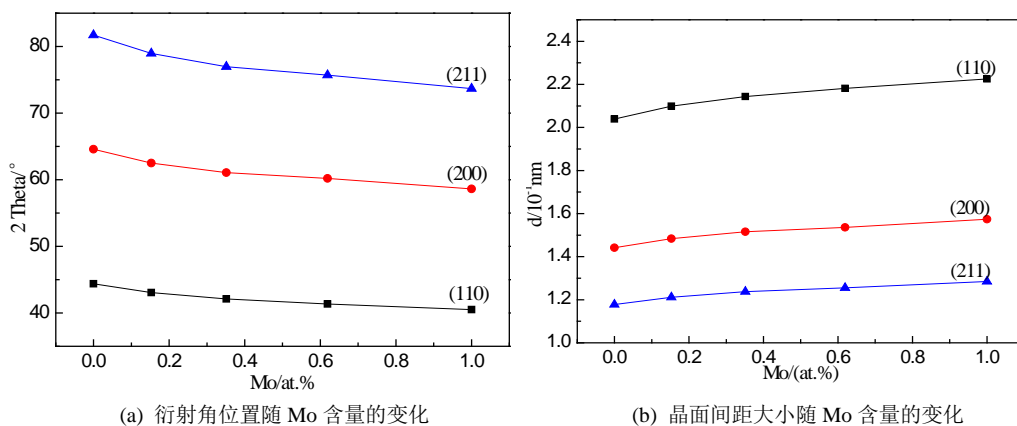


Figure 5. Changes of diffraction angle and interplanar spacing pattern

图 5. 衍射角位置及晶面间距随 Mo 原子含量的变化

Table 1. The calculation results of Cr(Mo) solid solution lattice constant
表 1. Cr(Mo)固溶体晶格参数的计算结果

固溶体	n_{Mo}	n_{Cr}	a_{sj}	a_{ll}	μ	2θ
Cr-15at.%Mo solid solution	0.15	0.85	0.3072	0.3056	1.005	41.353
Cr-35at.%Mo solid solution	0.35	0.65	0.3003	0.2993	1.003	42.113
Cr-62at.%Mo solid solution	0.62	0.38	0.2968	0.2946	1.007	43.066

[16]所致), 即公式 3-1 适合机械合金化 Cr-Mo 二元系制备 Cr(Mo)固溶体的晶格常数计算。将式 3-2 转化为另一种形式, 得到公式 3-3。

$$a_{ll} = a_{Mo} * x + a_{Cr} * (1 - x); \quad (3-3)$$

式中: x ——Mo 原子的摩尔比。

将公式 3-1 转化成式 3-3 后, 公式 3-3 与置换固溶条件下的 Vegard 定理公式相一致, 又由于 Mo、Cr 的原子半径差为 $8.6\% < 15\%$ 、具有相同的晶体结构、电负性相近[17]符合置换固溶发生的条件, 反推证明高能球磨条件下 Mo、Cr 原子的固溶方式为置换固溶。

另一方面, 三种固溶体合金中, 以 Cr(Mo)固溶体合金的 $2\theta_{Cr-35at.\%Mo}$ 作为基准, 计算得: $2\theta_{Cr-35at.\%Mo} - 2\theta_{Cr-15at.\%Mo} = 0.953$; $2\theta_{Cr-62at.\%Mo} - 2\theta_{Cr-35at.\%Mo} = 0.76$, 该计算值说明了为什么图 3 中: Cr-15at.%Mo solid solution 固溶体衍射峰相对于 MoCr 固溶体衍射峰的偏移量略大于 Cr-62at.%Mo solid solution 固溶体衍射峰相对于 MoCr 固溶体衍射峰位置偏移量。

4. 结论

混合焓为较小正值的 Cr-Mo 二元不互溶合金系, 在 Cr-15at.%Mo solid solution, Cr-35at.%Mo solid solution, Cr-62at.%Mo solid solution 三种不同质量配比下进行机械合金化, 均可获得 Cr(Mo)超饱和固溶体合金。Mo、Cr 的固溶方式为晶格置换固溶, Cr(Mo)固溶体仍保持 Mo、Cr 所具有的体心立方(bcc)结构。

致 谢

本文获得国家自然科学基金(51271143)的资助。金属材料强度国家重点实验室实验技术中心朱蕊花高工、王伟高工和动力工程多相流国家重点实验室的马利静高工对本实验顺利进行提供了较多帮助。在此, 一并表示感谢。

参考文献 (References)

- [1] 罗雯雯 (2012) Ni-Mo 及 Cr-Mo 熔覆层的制备及特性研究. 硕士论文, 华北电力大学, 保定.
- [2] 徐晋勇, 唐万兴, 许敏, 杜丽 高原 徐重 (2006) 低碳钢等离子表面冶金 Cr-Mo 合金层的研究. *兵器材料科学与工程*, **2**, 23- 25.
- [3] 梁勇, 王俊, 佟百运, 等 (1992) Cr-Mo 合金激光合金化的组织结构及耐蚀性. *金属学报*, **1**, 39-44.
- [4] 赵灵源, 姚素薇, 小若正伦 (1990) Cr-Mo 合金镀层性能研究. *中国腐蚀与防护学报*, **2**, 151-158.
- [5] Benjamin, J.S. (1970) Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical Transactions*, **8**, 2943-2946.
- [6] 冉广, 周敬恩, 席生岐, 李鹏亮 (2004) 机械合金化过程中 Al-Pb 相变的热力学和动力学研究. *金属热处理*, **7**, 49-52.
- [7] 李世波, 谢建新, 陈妹, 赵志毅 (2006) 机械合金化 W-Cu 固溶体的形成机理. *材料科学与工艺*, **4**, 424-427.

- [8] 陈文革, 丁秉钧, 张晖 (2002) 机械合金化制备的纳米晶电触头材料. *中国有色金属学报*, **6**, 1224-1228.
- [9] 李金平, 罗守靖, 龚朝晖, 等 (2000) Cu-Cr 机械合金化工艺的研究. *兵器材料科学与工程*, **6**, 37-42.
- [10] 盛娅峥, 王兴庆, 李俊 (2011) 铌-铝化合物的机械合金化制备及机理. *粉末冶金材料科学与工程*, **6**, 906-911.
- [11] 张琦, 叶菲, 肖巍, 闵捷, 孟令娟, 叶卫平, 程旭东 (2010) 机械合金化制备 Zn-Ni 过饱和固溶体. *稀有金属材料与工程*, **1**, 186-189.
- [12] Koohkan, R., Sharafi, S., Shokrollahi, H., et al. (2008) Preparation of nanocrystalline Fe-Ni powders by mechanical alloying used in soft magnetic composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320**, 1089-1094.
- [13] Xi, S.Q., Zuo, K.S., Li, X.G., et al. (2008) Study on the solid solubility extension of Mo in Cu by mechanical alloying Cu with amorphous Cr(Mo). *Acta Material*, **56**, 6050-6060.
- [14] 席生歧, 屈晓燕, 刘心宽, 马明亮, 周敬恩, 王笑天 (2000) 高能球磨固态扩散反应研究. *材料科学与工艺*, **3**, 88-91.
- [15] 陈君平, 施雨湘, 张凡, 韩钰 (2004) 高能球磨中的机械合金化机理. *机械*, **3**, 52-54.
- [16] 谢佑卿, 马柳莺 (1985) 广义 Vegard 定律和广义余氏定律. *中南矿冶学院学报*, **8**, 1-10.
- [17] Semiatin, S.L., Lahoti, G. and Jonas, J.J. (1985) ASM metals handbook. ASM, Metals Park, OH.