

性,它可能只需要多孔材料结构的四分之一空间,这是很可观的节省.

亥姆霍兹共鸣器虽然已发明了 100 多年,它在物理学发展中起了重要作用,意义至今未减. 共鸣器概念的进一步发展有重大的实际意义,值得认真注意.

- [1] L. E. Kinsler and A. R. Frey, *Fundamentals of Acoustics* Wiley, New York, (1962), 186, 194, 205.
- [2] 库特鲁夫著,沈曦译,室内声学,建筑出版社, (1982), 125—141.
- [3] 马大猷、沈曦,声学手册,科学出版社, (1987), 227, 228, 471.
- [4] 马大猷,中国科学, 18-1(1975), 38—51.

机械合金化研究与进展¹⁾

王景唐 沈同德

(中国科学院金属研究所,沈阳 110015)

本文简要介绍了国内外在机械合金化研究和发展新材料方面的概况. 扼要阐述了本实验室近年来在这方面取得的进展,例如机械合金化过程中的热力学、动力学及非晶转变机制,在无化学驱动力系统中的非晶转变,纯金属与非晶合金的机械合金化,球磨对晶态合金结构的影响,Fe 与 CuO 间的置换反应,Fe-SiC 复合纳米相的制备,制取纳米合金的新方法等.

Abstract

In this paper the study of mechanical alloying and its development in making new materials at home and abroad are introduced briefly. The progress of the study of mechanical alloying in our lab in recent years is also related. Descriptions will include (1) thermodynamics, kinetics and transition mechanism for amorphization during mechanical alloying, (2) the amorphization transition in a system without chemical driving force, (3) mechanical alloying of pure metals and amorphous alloys, (4) the influence of ball milling on the structure of crystalline alloy, (5) the displacement reaction between Fe and CuO, (6) the preparation of nanocrystalline Fe-SiC composites, (7) a new method for preparing nanocrystalline alloys, etc.

一、国内外发展概况

机械合金化(mechanical alloying)始于 60 年代后期,最初用来制备氧化物弥散强化合金^[1]. 近 20 年来,机械合金化方法和技术有了长足的进展,在理论研究和新材料的研制中越来越显示出其旺盛的活力. 近年来诸多重要的国际学术会议已将机械合金化列为会议中的专题,如第六、七两届急冷金属国际会议(RQ-6,

RQ-7)和第七届液态及非晶态金属国际会议(LAM-7)均将机械合金化列为专题,论文数量与日俱增. 此外,国际上还有专门召开的机械合金化学术会议,1991 年 5 月在日本京都召开了机械合金化国际会议,有 20 多个国家的学者参加并提交论文 150 余篇^[2]. 机械合金化研究的领域主要涉及基础研究和新材料的发展^[2-5].

1. 基础研究方面

基础研究包括机械形变非晶化的机制及微

1) 国家自然科学基金资助项目.

观结构,机械合金化分形动力学(Fractal Kinetics),机械合金化过程中的能量传递和原子扩散,机械合金化过程的热力学和动力学,机械合金化过程的计算机模拟,机械合金化过程中的测温及控温,机械合金化形成的纳米晶及其结构,机械合金化形成过饱和固溶体、准晶和非平衡相及其相变等。

2. 发展新型材料

弥散强化材料:通过机械合金化以氧化物、碳化物等弥散强化材料,如 Al-Al₂O₃, Al-SiCp 等体系通过机械合金化形成均匀的复合材料^[2]。

磁性材料:由机械合金化形成 Fe-Si, Fe-B, Fe-Si-B 等软磁材料以及 Nd-Fe-B 和 S_m-Fe-(V, Ti, Zr, N) 等硬磁材料^[2]。

高温材料:对 Ti-Si, Ti-B, Ni-Si, Ni-B, Zr-B, Al-Pd 等体系经机械合金化制成高温材料^[4]。

超导材料:用机械合金化制备 YBa₂Cu₃O_{7-x} 系超导材料^[2]。

轻金属高比强材料:由机械合金化制备高比强的轻金属(如 Al, Mg, Ti 等)合金材料^[2]。

纳米固体:由机械合金化可制成 Al-Fe, Fe-C, Fe-C-Si, Ti-N^[2], Ti-Mg^[5] 及纯金属 Fe, Cr, Nb, W, Hf, Zr, Co, Rh 等^[6]的纳米固体材料。

非晶态材料:近年来用机械合金化制备非晶合金在国内外开展得极其活跃,已由金属-金属型机械合金化非晶化,发展到金属-类金属型非晶化,并由金属间化合物经机械研磨(mechanical grinding, MG)非晶化发展到机械研磨两个组元以上的金属与类金属,乃至纯元素 Si^[7]的非晶化。

国内机械合金化的研究始于 1988 年。1989 年在各有关单位申请基金的基础上由国家自然科学基金委员会适时地组建成重点基金项目,从而可以有计划、有组织地开展这项工作,并取得令人瞩目的进展。

物理

二、中国科学院金属研究所 机械合金化的研究概况

中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室开展机械合金化研究工作五年来,相继在国内外学术刊物上发表论文 40 多篇,并做出有创新的研究结果,引起国内外同行的关注。兹简述其梗概。

1. 机械合金化过程中的热力学、动力学及非晶转变机制

较系统地研究了 Ni-Ti 二元系的机械合金化和(或)由多道次冷轧并经扩散而转变为非晶态的过程,得到非晶化反应的热力学及动力学参数间的表达式,进而算得元素在非晶态中的扩散激活能和扩散常数。结果表明,非晶化过程是 Ni, Ti 原子起初在无序界面处形成非晶核,继而核长大则是由 Ni 或 Ti 原子扩散穿过已成核的非晶层来实现的^[8]。

机械合金化中的气氛对转变过程有显著影响。在机械合金化的不同阶段分别以氩气、空气或氮气为球磨气氛(见表 1)。实验结果分别示于图 1—3 中。由图可见,在氩中球磨 Ni₄₀Ti₆₀ 粉可直接形成非晶合金;在氮中,除生成少量氮化物外,也可直接转变为非晶;但在空气中,由于氧的存在而生成 Ni₂Ti₄O,如继续在氩中球磨,则 Ni₂Ti₄O 将分解成金属间化合物和氧化钛,其后金属间化合物随球磨而逐渐转变成非晶。这种结果被解释为由于界面上的金属原子与氧的结合形成氧化物阻碍了金属原子的扩散而抑制了非晶化反应的进行^[9,10]。

表 1 在氩、氮或空气中球磨

工艺	机械合金化时间(h)和气氛				
	0—6	6—8	8—16	16—24	24—60
MA-1	氩	氩	氩	氩	
MA-2	氩	空气	氩	氩	氩
MA-3	氩	氮	氮	氮	

2. 在无化学驱动力的系统中,机械合金化导致的非晶转变

通常认为 $\Delta H \ll 0$ 是机械合金化形成非晶的热力学判据。在 $\Delta H = 0$ 的 Fe-W 系统中,通

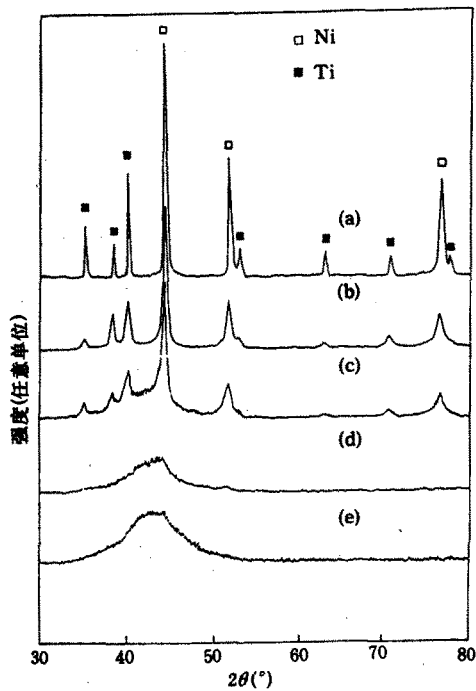


图1 MA-1的X射线衍射(XRD)图
(a)未球磨;(b)6h球磨;(c)8h球磨;(d)16h球磨;
(e)24h球磨

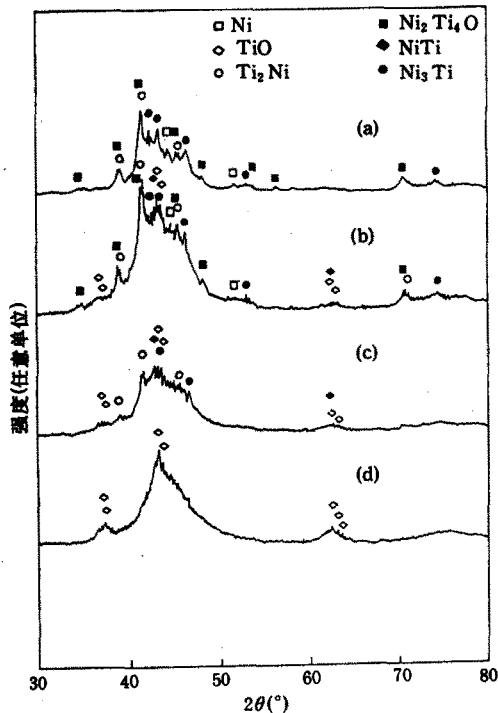


图2 MA-2的XRD图
(a)8h球磨;(b)16h球磨;(c)32h球磨;(d)60h球磨
过球磨Fe₅₀W₅₀混合粉所得XRD的结果见图

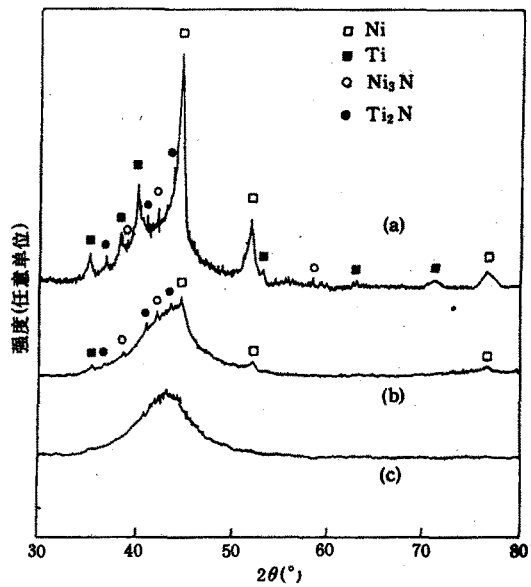


图3 MA-3的XRD图
(a)8h球磨;(b)16h球磨;(c)24h球磨

4. 机械合金化的初期,先生成Fe(W)和W(Fe)的过饱和固溶体(SSS),继续球磨导致SSS晶粒细化为nm晶,随后的机械合金化将导致nm晶Fe(W)SSS失稳转化为非晶.热力学分析与计算表明,在机械合金化过程中SSS的产生、nm晶的形成,将使Fe(W)SSS的能量升高到Fe-W非晶相之上,进而失稳转变为非晶.磁性分析亦证实了上述的缺陷能导致非晶转变^[11].现已通过实验证实,在 $\Delta H > 0$ 的诸合金系中也可由机械合金化制成非晶.

3. 纯金属与非晶合金的机械合金化过程

铝粉与非晶Fe₇₈Si₁₂B₁₀经球磨可诱导形成非晶Al₇₅(Fe₇₈Si₁₂B₁₀)₂₅合金^[12].所形成的非晶合金由示差扫描卡计(DSC),XRD和TEM观察和研究.其非晶化反应可用自由体积模型和元素铝在非晶态Fe-Si-B中的扩散过程来解释.同样,纯镍粉与非晶Fe-Si-B经球磨也可诱导发生非晶化反应,而形成含17—30at% Ni的Fe-Ni-Si-B非晶合金.实验还表明,纯铝与非晶Ni₇₀Zr₃₀合金亦可通过球磨形成非晶Al-Ni-Zr合金.

4. 球磨对晶态Fe₄₀Ni₃₈Si₁₂B₁₀合金的结构和磁性的影响

在机械合金化初期,样品的晶粒细化、内应

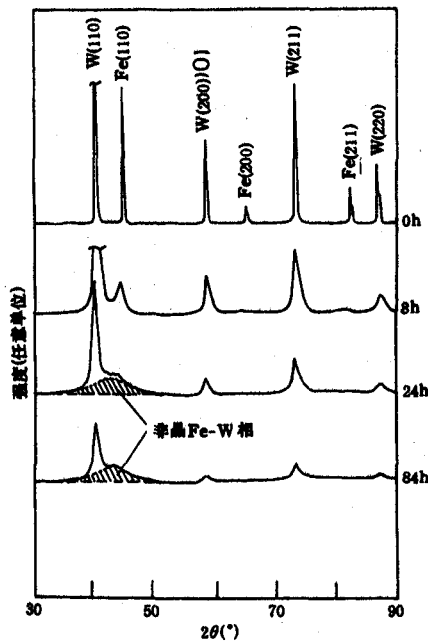


图4 对 $Fe_{50}W_{50}$ 粉球磨不同时间的XRD图力升高,因而矫顽力 H_c 上升(图5),当机械合金化时间超过10h时,非晶化反应发生,新形成

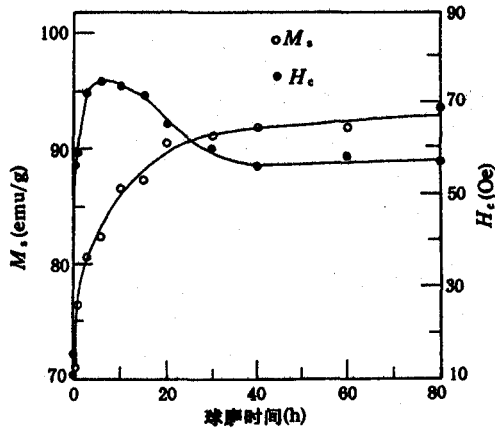


图5 $Fe-Ni-Si-B$ 合金的饱和磁化强度(M_s)和矫顽力(H_c)与球磨时间的关系

的非晶相将使饱和磁化强度 M_s 上升,而 H_c 值下降;当超过30h时,由于样品中的晶相和非晶相已达动态平衡,故 M_s 和 H_c 值均无明显变化^[13]。

5. 机械合金化导致Fe与CuO的置换反应

此类反应通常需要在较高温度下进行,但在机械合金化过程中,由于极细的Fe/CuO扩散偶的产生及缺陷密度的增加,使原子的扩散物理

激活能和扩散距离明显下降,从而置换反应可在室温发生(图6)。由图6可见,在球磨2h后,置换反应骤然发生,并伴随着放热反应^[14]。一旦反应开始,由于此反应有400—500kJ/mol的焓释放,这将成为一个自维持的反应过程。

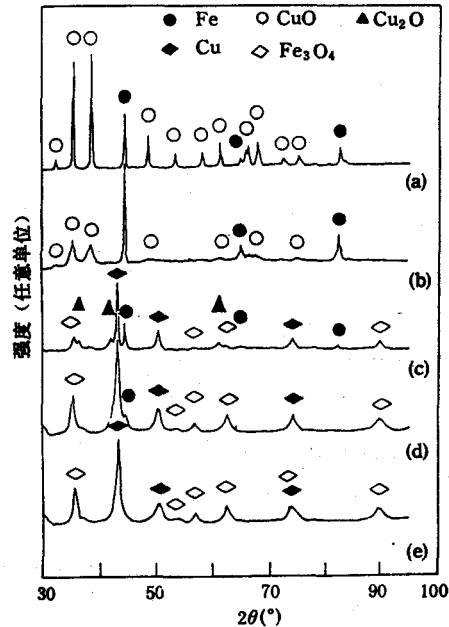


图6 Fe和CuO混合粉在球磨不同时间的XRD图
(a)0h;(b)2h;(c)2.04h;(d)8h;(e)16h

6. Fe-SiC的机械合金化

Fe-SiC复合纳米材料可由机械合金化制备。我们曾研究了其晶粒尺寸、应变、磁性和反应性随球磨时的变化^[15,16]。Fe和SiC的晶粒尺寸和应变数量与球磨时间的关系见图7。球磨40h Fe的晶粒约为8nm,而SiC的约为12nm。这种复合纳米材料具有很高的反应活性。当以20℃/min速度将此复合材料加热至800℃时,大部分Fe与SiC可在短时间里完全反应。但在Fe与SiC呈宏观界面接触或其颗粒较大时,其间的固相反应在925℃的孕育期也超过18h。

7. 纳米合金

在深入研究非晶合金晶化机制的基础上,发展出一种制取纳米合金的新方法^[17,18]。通过控制非晶合金的晶化温度和时间,可得到晶粒度不同的纳米合金,并可进而由机械合金化制取超细粉。曾按此得到Ni-P,Fe-Si-B等合金系

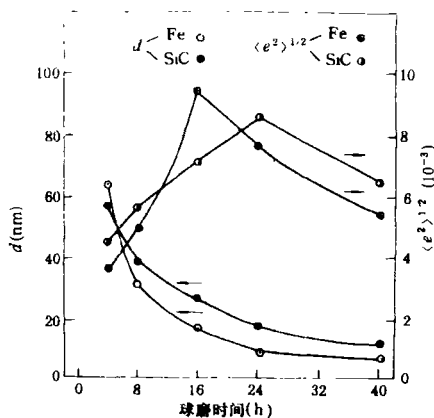


图7 Fe₅₀(SiC)₅₀粉体的晶粒尺寸(d)和均方根应变($\langle e^2 \rangle^{1/2}$)与球磨时间的关系

的纳米材料和超细粉,并对其物性和正电子寿命谱与合金晶粒尺寸的关系进行了研究.

综上所述,研究机械合金化过程,无论在理论方面,还是在发展新材料方面,现已显示出其重要性和诱人的前景,但仍待开展深入研究.

[1] J. S. Benjamin, *Metall. Trans.*, **1**(1970),2943.
 [2] J. S. Benjamin, *Mater. Sci. Forum*, **88**—90(1992), 1.
 [3] T. Nakamura et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**(1989),

13.
 [4] A. R. Yavari and P. J. Desre, *Mater. Sci. Eng.*, **A 134**(1991),1315.
 [5] C. Suryanarayana and F. H. Froes, *J. Mater. Res.*, **5**(1990),1880.
 [6] H. J. Fecht et al., *Metall. Trans.*, **21A**(1990),2333.
 [7] E. Gaffet and M. Harmelin, *J. Less-Common Met.*, **157**(1990),201.
 [8] T. D. Shen et al., *J. Non Cryst. Solids*, **150**(1992), 464.
 [9] K. Y. Wang et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**(1992), 129.
 [10] K. Y. Wang et al., *Scripta Metall. Mater.*, **25** (1991),2227.
 [11] T. D. Shen et al., *J. Appl. Phys.*, **71**(1992),1967.
 [12] K. Y. Wang et al., *J. Appl. Phys.*, **70**(1991),7158.
 [13] W. F. Miao et al., *Scripta Metall. Mater.*, **26** (1992),287.
 [14] T. D. Shen et al., *Mater. Sci. Eng.*, **A 151**(1992), 189.
 [15] T. D. Shen et al., *J. Non Cryst. Solids*, **150**(1992), 468.
 [16] T. D. Shen et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**(1992), 1576.
 [17] E.景唐, *自然科学进展*, **1**(1991),13.
 [18] K. Lu et al., *J. Appl. Phys.*, **69**(1991),522.

金属和半导体表面的 STM 研究

白春礼

(中国科学院化学研究所,北京 100080)

在过去的半个多世纪中,已有许多表面分析技术问世,它们在金属和半导体表面结构的研究中起着重要的作用.80年代发展起来的扫描隧道显微镜(STM)是一种新型、先进的表面分析技术,它能在多种实验环境(真空、大气、溶液、低温等)下实时观察导体和半导体表面的实空间几何结构和电子结构,弥补了其他表面分析技术存在的某些不足,受到了表面科学界的极大重视.有关STM的基本原理,本刊已有多篇综述文章^[1-4],本文主要介绍STM在金属和半导体表面结构研究方面的一些实例.

一、金属表面

用低能电子衍射,离子、原子散射等方法已

经发现,金属表面的结构并不都与其体相晶格的原子堆积结构一致,Pt, Ir, Au等表面往往发生重构.吸附物在表面上除能形成各种结构的覆盖层外,与金属表面的相互作用,也可能使衬