

球磨合成 Fe_3Al 金属间化合物及其固相反应机理*

范润华, 陈 云, 张景德, 尹析升

(山东大学 材料液态结构及遗传性教育部重点实验室, 山东 济南 250061)

摘要: Fe_3Al 金属间化合物是一种新型耐高温材料, 并因其电热和磁性受到重视。本文研究由铁、铝元素混合粉末利用高能球磨工艺合成 Fe_3Al 。通过对冷焊现象的分析, 用适量的有机物有效地控制了机械合金化过程。利用 X 射线衍射研究了反应物在球磨过程中的结构演变。通过对 Fe/Al 固相反应热力学的分析, 认为 Fe/Al 原子比相等成分附近, 固相反应最容易进行。

关键词: 机械合金化; 金属间化合物; 固相反应; 冷焊

中图分类号: TQ110.3; TG132

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2004)04-0442-03

1 引言

近些年来, 有序金属间化合物倍受关注。这类化合物是金属元素间或金属与类金属间形成的, 以具有整数比的化合物为基, 成分在一定范围内变化的固溶体, 具有有序的超点阵结构。其键合类型呈多样化, 除金属键外, 还有共价键或离子键, 具有许多特殊性能, 如独特的电学性质、磁学性质、光学性质、声学性质、电子发射性质、催化性质、化学稳定性、热稳定性和高温强度等。有不少已经发展成为各类新型材料, 如高参数超导材料, 强永磁材料, 贮氢材料, 形状记忆材料, 热电子发射材料, 耐高温和耐腐蚀材料^[1]。

Fe_3Al 是有序金属间化合物中的一种, 具有 D_{03} 超点阵结构, 其铝含量一般在 25%~35% (原子分数), 是一种优异的高温结构材料和电热材料。此外, Fe_3Al 很早就作为磁性材料研究。其顺-铁磁转变受合金的有序度影响, 特别是受最近邻原子相互作用的影响。Fe-Al 合金中, Fe 原子最近邻的铝原子数很少时, 单个铁原子的磁矩几乎恒定在 2.4 μB , 铝原子数为 4 时, 降到该值的 3/4 左右, 然后迅速降低, 铝原子数为 8 时, 降到零, Mossbauer 效应实验表明, 相对于最近邻铝原子, 次近邻铝原子的影响可忽略不计^[2]。此外, Fe-Al 合金的磁性转变也与体积变化密切相关。在高能机械球磨制备的 $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ 中, 随着球磨时间的延长, 晶格常数会增大, 产生费米能级态密度的变化, 引起磁性转变^[3]。

本文利用机械合金化工艺制备 Fe_3Al 金属间化合物。机械合金化是制备纳米和亚稳态粉末的重要手段, 最早用于制备氧化物弥散强化高温合金^[4,5]。它是将两种或两种以上的粉末混合物, 在高能球磨机中进行球磨, 得到具有均匀、微细组织的材料。该方法具有设备简单、操作及工艺简单、产量较高等特点。

本文对 Fe_3Al 机械合金化工艺和固相反应进行研究, 探讨优化高能球磨工艺的措施。

2 实验方法

主要实验原料为还原铁粉、铝粉, 并按 Fe/Al 原子比 72/28 配料。混合粉末密封在不锈钢球磨罐中, 罐内抽真空后充氢气, 置于行星式球磨机上。球磨罐与磨球材质均为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢。混合粉末的机械合金化采用干磨工艺, 仅加入少量正庚烷作为过程控制剂 (PCA), 不特别指出, 本文所说的球磨均指干磨; 湿磨则是在无水乙醇介质中球磨。元素混合粉末球磨过程中每 5h 取样, 然后在 D/max-rb 型 X 射线衍射仪上进行分析, 采用 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射。

3 实验结果及分析

3.1 球磨粉末的冷焊性及其控制

Fe/Al 元素混合粉末在球磨过程中粘料严重, 经过 20h 球磨后, 几乎全部粉料都粘到球磨罐内壁与磨球上, 并且粘料相当结实。定义出粉率 Y 为:

$$Y = \frac{\text{球磨得到的松散粉末质量}}{\text{配料加入的粉末总质量}} \times 100\% \quad (1)$$

球磨转速稍低, 出粉率有提高 (图 1 所示)。

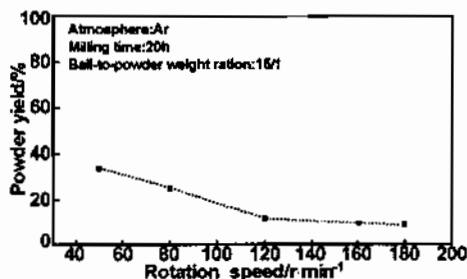


图 1 球磨转速对出粉率的影响

Fig 1 Dependence of powder yields on rotation speed of planetary milling

之所以粘料是由于冷焊作用。冷焊是指表面极平的纯净金属在常温下加压可焊接在一起, 也称压力焊。塑性良好的铁、铝元素混合粉末, 在球的碾压、冲击下发生形变并以十分纯净的表面彼此接近到原子作用力的距离, 同样可冷焊在一起, 形成相互交叠的层片状组织。如果冷焊过于强烈, 粉料完全粘在球磨罐和磨球上, 机械合金化过程终止, 降低球磨效率, 所以应加入少量有机物作为过程控制剂 (PCA)。PCA 的作用是在塑性金属粉末的表面附上一层有机物薄膜, 降低颗粒表面的活性, 从而减弱冷焊过程。如图 2 所示, 球磨罐内加入适当 PCA 后, 出粉率可达到 80%。

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50242008), 山东大学青年科学基金资助项目 (51310041)

收稿日期: 2003-08-11 通讯作者: 范润华

作者简介: 范润华 (1970-), 男, 山东沂南人, 副教授, 博士, 从事有序金属间化合物的微结构及制备技术研究。

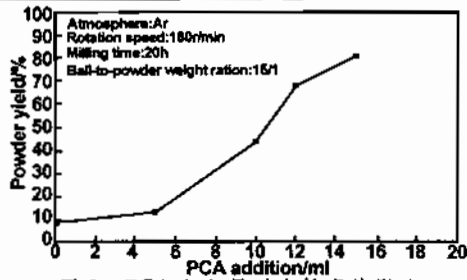


图2 PCA加入量对出粉率的影响

Fig 2 Dependence of powder yield on PCA addition

3.2 铝化物粉体球磨过程中的固相反应

球磨不同时间铁、铝元素混合粉末的 X 射线衍射结果如图 3 所示。与最初的铁、铝元素混合粉末相比,粉末在球磨过程中的变化特点是:初始粉末的衍射峰是 α -Fe 和 Al 的衍射峰;10h 后,铝进入到铁的晶界或亚晶界,所以铝的衍射峰消失,而铁的衍射峰位没有发生变化;15h 后,发生固相反应形成 Fe-Al 金属间化合物,其晶体结构 α -Fe 相同,但晶格常数略有增大,表现在图 3 中就是铁的衍射峰位向低角移动,但有序度较低,XRD 图中并没有出现铝化物的超点阵衍射峰。

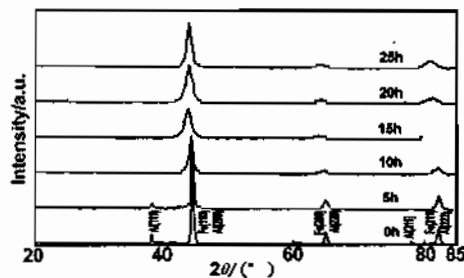


图3 氩气中球磨 Fe/Al 混合粉末 XRD 图

Fig 3 XRD patterns of the Fe-Al elemental powder milled for different time in Ar atmosphere

同样的粉末在乙醇介质中进行球磨(称为湿磨)。湿磨粉末的 XRD 如图 4 所示。与干磨类似,一定时间后,Al 的衍射峰消失,只不过时间要长一些。但不同的是,即使球磨长达 25h 后,衍射峰的峰位也没有任何变化。这说明没有固相反应发生,原因是液膜覆盖在粉末颗粒表面,阻碍了 Fe/Al 两种组元的接触,球磨粉末没有冷焊过程,固相反应不能进行。可见,对 Fe/Al 的机械合金化过程,要避免湿磨。

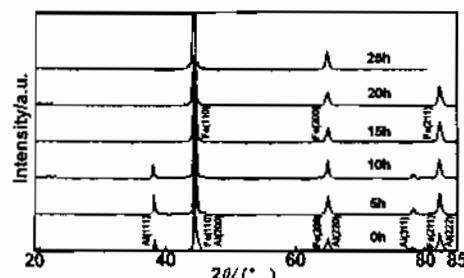


图4 乙醇中球磨 Fe/Al 元素混合粉末 XRD 图

Fig 4 XRD patterns of the Fe-Al elemental powder milled for different time in alcohol

在 MA 初期,主要是冷焊过程,塑性良好的 Fe/Al 组元逐渐加工硬化而发生断裂,这样经过一段时间,冷焊和破碎交替进行^[6]。粉末越来越细,各层内积蓄了能使原子充分扩散所需的

空位、位错等缺陷,不同组元的扩散距离也接近原子级水平,就发生固相反应。冷焊过程对固相反应是必需的,如果 PCA 加入量过多,虽然出粉率能提高,但抑制了冷焊,反应物得不到充分混合,固相反应不能进行;当然,冷焊过程过于强烈,粉料完全粘在磨桶和磨球上,反应物无法混合,会导致机械合金化过程终止。所以 PCA 的添加要适量。

3.3 球磨粉体的细化

在机械合金化过程的后期,相比冷焊过程,破碎过程越来越占主导地位,粒度不断细化。从图 3 可以发现球磨 10h 以后的粉末衍射峰开始宽化,15h 后宽化更加明显。除去实验条件造成的仪器宽度,实测的 X 射线衍射峰宽化还包含试样本身引起的物理宽度^[7]。球磨使粉末晶粒变细,并产生晶格畸变。晶粒度 d 和均方根应变 $\langle e^2 \rangle^{1/2}$ 满足经验关系式^[8]:

$$\frac{1}{\Delta k} \approx d - 6.25 \langle e^2 \rangle \left(\frac{k}{\Delta k} \right)^2 \quad (2)$$

式中, k 为用倒易空间参数表示的衍射峰的位置; $k = 2 \sin \theta / \lambda (\text{nm}^{-1})$; Δk 为衍射峰的半高宽。分别将 3 个峰的 $1/\Delta k$ 、 $(k/\Delta k)^2$ 为纵、横坐标作图,用最小二乘法拟合得到一条直线(图 5),从而得到 25h 球磨粉末微晶尺寸为 78nm,均方根应变 $\langle e^2 \rangle^{1/2}$ 为 0.8%。

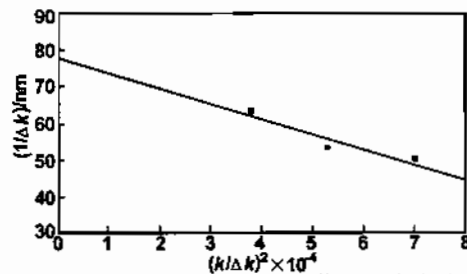


图5 球磨 25h 粉末微晶尺寸和均方根应变的确定

Fig 5 Determination of micrograin size and rms strain of the powder milled after 25h

4 Fe/Al 固相反应热力学

Fe/Al 的机械合金化涉及室温固相反应过程,由于高能球磨引入大量的应变、缺陷以及纳米级的微结构,不同组元的扩散距离逐步接近,在固相状态下形成化合物。固相反应的热力学和动力学不同于普通的过程。

在机械合金化过程中,Fe、Al 两种元素粉末混合在一起,如果粉末各自保持较大的粒度,两种原子间没有相互作用,称之为机械混合。如果两种原子充分混合,最理想的情况是达到原子水平的混合,由于不同原子间的相互作用,形成化合物^[9]。反应物均为固相的情况下,进行原子水平的混合是不可能的。但是反应物粉末颗粒减小到一定程度,满足热力学条件和动力学条件时,将发生固相反应过程。因此机械合金化是从机械混合渐进到固相反应的过程。

Fe-Al 元素机械混合物的自由能为:

$$G_{\text{mix}} = (1-x)\mu_{\text{Fe}}^0 + x\mu_{\text{Al}}^0 \quad (3)$$

式中 x 是 Al 原子的摩尔分数,Fe-Al 系具有负的混合热,形成固溶体后自由能将降低。但是由于室温下的扩散激活能很高,热力学驱动力要求很大,固相反应不能发生。机械球磨过程引入大量的缺陷,补充了固相反应所需的热力学驱动力。尤其

是表面能的影响较为显著,相比而言,其它能量可忽略。所以,固相反应发生所需要的热力学驱动力为:

$$\Delta G_{MA} = G_s - G_{mix} + \Delta G_{sur} \quad (4)$$

式中,体系的表面能的 ΔG_{sur} 增加及无序 α 固溶体相的 Gibbs 自由能 ΔG_s 通过理论计算得到。元素粉末颗粒不断细化,体系的表面能不断增加, ΔG_{sur} 增大到一定程度,满足热力学条件,固相反应过程将有可能进行。

由此计算得到 298K 时 Fe-Al 系固溶体的 Gibbs 自由能见图 6。Fe-Al 系在全成分范围内具有负的 Gibbs 自由能变化,在 Fe/Al 等原子成分处热力学驱动力最大。可见,室温合成 Fe-Al 化合物,从热力学上看是可能的,而且 Fe/Al 原子比相等时,固相反应最容易进行。当然,由于扩散是热激活过程,动力学条件也非常重要。

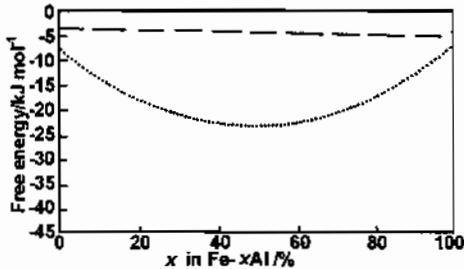


图 6 形成后 Fe-Al 固溶体的热力学驱动力

Fig 6 Driving force for Fe-Al solutions formation

5 结 论

(1) Fe/Al 机械合金化过程中有冷焊现象存在,添加少量

有机物可控制冷焊作用,既保证固相反应能充分进行,又能提高球磨效率。

(2) Fe/Al 机械合金化过程中发生固相反应形成 Fe-Al 金属间化合物,但有序度较低。液膜覆盖在粉末颗粒表面,阻碍了 Fe/Al 两种组元的接触,固相反应不能进行,对 Fe/Al 的机械合金化过程要避免湿磨。

(3) 机械合金化是从机械混合渐进到固相反应的过程。利用机械合金化工艺室温合成 Fe-Al 化合物,从热力学上看是可能的,而且 Fe/Al 原子比相等时,固相反应最容易进行。

参考文献:

- [1] 张永刚,韩雅芳,陈国良,等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社,2001. 1-8.
- [2] Yelsukov E P, Voronina E V, Barinov V A. [J]. J Mag Mag Mater, 1992, 115, 271.
- [3] Apinaniz E, Garitaonandia J S, Plazaola F. [J]. J Non-cryst Solids, 2001, 287, 302.
- [4] Benjamin J S. [J]. Metall Trans, 1970, 1, 2943.
- [5] Benjamin J S, Bomford M J. [J]. Metall Trans, 1977, 8A, 1301.
- [6] Rawers J C. [J]. J Mater Res, 1997, 12(4), 947.
- [7] Cardellini F, Contini V, Mazzone G. [J]. J Mater Sci, 1996, 31, 4175-4180.
- [8] Eckert J, Holzer J C, Krill C E, et al. [J]. J Mater Res, 1992, 7(7), 1751-1761.
- [9] Badmos A Y, Bhadeshia. [J]. Metall Mater Trans, 1997, 28A(11), 2189-2194.

Synthesis of iron aluminides powder by ball milling and corresponding room temperature solid reaction

FAN Run-hua, CHEN Yun, ZHANG Jing-de, YIN Yan-sheng

(Key Lab. for Liquid Structure and Heredity of Materials of Ministry of Education, Shandong University, Ji'nan 250061, China)

Abstract: Iron aluminides and alloys based on such compounds were materials of rapidly growing technological importance. Such alloys were of considerable interest in structural, magnetic and electrothermal applications. Iron aluminides was achieved through high energy ball milling of blended elemental Fe and Al powders in this paper. X-ray diffraction (XRD) was employed to follow the structural evolution of the blended powders milled in Ar atmosphere and alcohol respectively, revealing that alloying takes place in Ar, but not in alcohol. Process controlling agent (PCA) was added during mechanically alloying of iron aluminides, based on the investigation of cold welding phenomenon. The thermodynamic analysis indicates that solid reaction for Fe/Al blended powders was facile near equal-atom composition.

Key words: mechanical alloying; intermetalli; solid state reaction; cold welding

纳米晶 WC-10Co 复合粉末烧结行为的研究

曹顺华¹, 李炯义¹, 林信平¹, 李元元²

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083;

2. 华南理工大学机械工程学院, 广东广州 510640)

摘要:本文研究了机械合金化制备的纳米晶 WC-10Co 复合粉末的真空烧结特征, 分析了孔隙度、显微硬度随烧结时间延长和烧结温度升高的变化规律, 考察了一种新型抑制剂的作用。结果表明: 在 1 325 °C/15 min 的烧结条件下, 样品的相对密度达到了 98 % 以上; 烧结样品的显微硬度随着烧结时间的延长和烧结温度的升高先增加后降低, 并且在 1 325 °C/15 min 的条件下其硬度为 2 295 MPa; 新型抑制剂 A 既有利于晶粒长大的控制, 同时又有利于材料致密化的进行, 显著地提高了合金的性能。

关键词: 纳米; 硬质合金; 烧结; 晶粒长大抑制剂; WC-10Co 复合粉

中图分类号: TG135.5

文献标识码: A

文章编号: 1006-6543(2004)02-0007-05

STUDY ON SINTERING BEHAVIOUR OF NANO-GRAINED WC-10Co COMPOSITE POWDER

CAO Shun-hua¹, LI Jiong-yi¹, LIN Xin-ping¹, LI Yuan-yuan²

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha Hunan 410083, China;

2. Mechanical Engineering College, South China University of technology, Guangzhou Guangdong 510640, China)

Abstract: Vacuum sintering of mechanically synthesized nano-grained WC-10Co was investigated, the dependence of porosity/microhardness on sintering time/temperature was analysed, and the effect of a new inhibitor was evaluated. The result shows that the relative density of 98 % can be achieved, sintering at 1 325 °C for 15 min. With the increase of sintering time or temperature, the microhardness is first increased and then decreased, with the highest microhardness of 2 295 MPa. The new inhibitor can restrain the grain growth and promote the densification.

Key words: nanometer; cemented carbide; sintering; grain growth inhibitor; WC-10Co composite powders

硬质合金是一种本征脆性材料, 其强度和硬度之间的矛盾一直困扰着其进一步发展和应用。当 WC 晶粒变细时, 硬质合金的硬度和强度也随着增加, 尤其是纳米级 WC 能够在提高硬度的前提下, 显著地提高材料的韧性^[1], 从而成为解决该矛盾的一个重要方法。纳米硬质合金复合粉末的烧结过程中晶粒长大的控制是制备纳米硬质合金最为关键性的一步。为了抑制晶粒长大, 可以采用特殊的烧结

方法如热等静压^[2], 热压烧结^[3], 场辅助烧结技术^[4], 微波烧结^[5]等, 通过压力和温度以及各种外加电磁场的综合作用来实现晶粒尺寸的控制, 但是这些烧结方法由于其特殊性而难于推广应用。另外一方面也可在粉末中添加晶粒长大抑制剂^[6]。如 VC、Cr₃C₂、TaC 等, 其晶粒长大抑制效果明显, 但是它们会在一定程度上影响材料的致密化, 从而对性能产生不利影响。因此开发出抑制效果好、又能够

促进致密化的新型抑制剂对纳米硬质合金的制备及推广来说极为重要。

本文研究了添有晶粒长大抑制剂的纳米晶 WC-10Co 复合粉末的真空烧结行为,考察了一种新型晶粒长大抑制剂对 WC 晶粒长大的抑制效果。

1 实验方案与实验方法

本实验采用机械合金化的方法制备纳米晶 WC-10Co 复合粉末,实验过程中用到的原料粉末有: WC 粉、Co 粉、VC 粉、Cr₃C₂ 粉以及一种新型晶粒长大抑制剂 A。具体的实验步骤如下:首先按表 1 所示的 6 种不同成分进行配料,然后将混合粉末在混料器中混合 2 h,接着在以硬质合金球作研磨体的高能球磨机中球磨 80 h。最后得到粉末颗粒大小约为 0.5 μm,晶粒尺寸为 20~40 nm 的纳米晶 WC-10Co 复合粉末。

表 1 6 种原始粉料的成分(质量分数)/%

编号	WC	Co	VC+ Cr ₃ C ₂	A
1	余量	10	0.4	0
2	余量	10	0.8	0
3	余量	10	1.2	0
4	余量	10	1.6	0
5	余量	10	0.8	0.1
6	余量	10	0.8	0.2

该纳米晶粉末在一定的压力下模压成型后,压坯直接在普通的 SL63-6B 真空电阻炉中烧结,烧结温度分别为:1 275 ℃、1 300 ℃、1 325 ℃、1 350 ℃和 1 375 ℃;每个温度点的烧结保温时间相应的选为:5 min、10 min、15 min、20 min 和 30 min。

密度利用排水法测得,所用仪器是精度为万分之一克的 AEL-200 电子分析天平,同时利用测得的烧结坯密度和 WC-10Co 的理论密度计算孔隙度数据。

烧结坯在 MEF3A 万能金相显微镜上进行显微硬度测量,实验载荷为 200 g。为了减小实验中的测量误差,每个样品的硬度值测量三个点后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 烧结时间和温度对孔隙度的影响

图 1 和图 2 是烧结时间和烧结温度对 6# 烧结样品孔隙度的影响规律。由图可知,随着烧结温度

的升高和烧结时间的增加样品的孔隙度不断减少。当烧结时间相同时,温度越高孔隙度越低;温度相同时,烧结时间越长孔隙度越低。这与微米级硬质合金粉末的烧结过程完全一致,烧结时间和温度都有利于烧结体孔隙的消除。而且从图中可以看出,烧结前期致密化进行得快,孔隙度急剧减少;而烧结后期致密化速度降低,孔隙度减少速度趋缓。纳米晶 WC-10Co 复合粉末的烧结过程中,其致密化和晶粒长大是一个同时进行的过程,同时也是一个烧结驱动力相互竞争的过程。烧结初期,合金体系中形成大量的液相,烧结驱动力主要促使致密化的进行,液相在毛细管力的作用下填充微观孔隙和促进颗粒重排列导致合金的孔隙急剧减少;烧结后期,溶解析出作用使得颗粒表面圆滑化,孔隙消除速度趋缓,因而致密化速度降低。但是,总的来说,纳米晶粉末烧结活性高、致密化速度快。在 1 325 ℃/15 min 的烧结条件下,样品的孔隙度小于 0.02,相对密度达到了 98 % 以上,基本上实现了致密化。

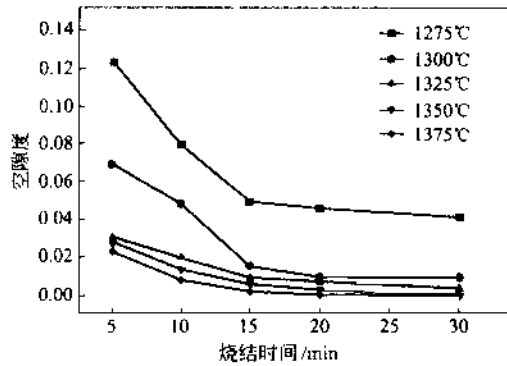


图 1 烧结时间对 6# 样品孔隙度的影响

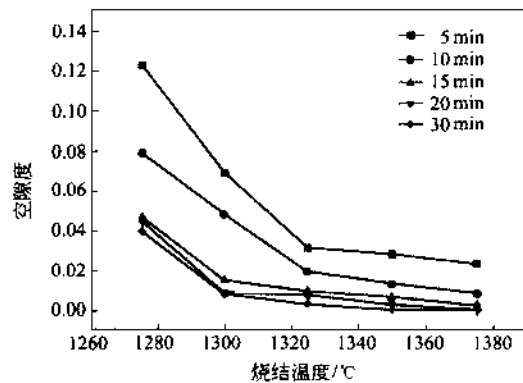


图 2 烧结温度对 6# 样品孔隙度的影响

2.2 烧结时间和温度对硬度的影响

2.2.1 烧结时间对样品硬度的影响

图 3 是烧结时间对 2# 样品显微硬度的影响。

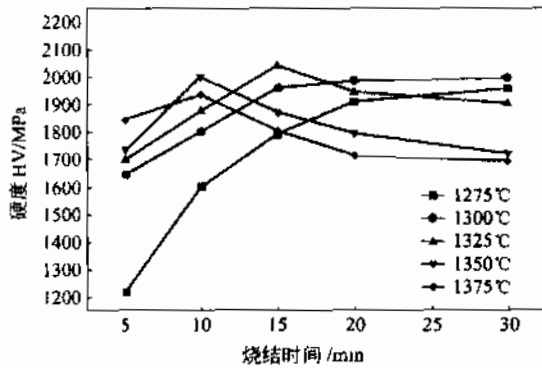


图3 烧结时间对2#样品显微硬度的影响

烧结温度相同时,显微硬度首先随着烧结时间的增加而增加,经过某一临界时间后,显微硬度反而会降低。对于硬质合金来说,影响其硬度性能的主要因素有:致密度^[7],WC的晶粒尺寸以及Co相体积分数^[8]。根据合金的硬度和孔隙度、晶粒尺寸的关系式^[7,9]:

$$H = Kd^{-a}e^{-bp}$$

其中 H ——硬度值;

d ——晶粒尺寸;

p ——试样的孔隙度;

K, a, b ——常数。

可知孔隙度 p 的减少,硬质合金的硬度增加;而晶粒尺寸 d 的增加则硬度会降低。烧结过程中,随着烧结时间延长和烧结温度增加,硬质合金的密度不断提高,孔隙度减小,因而烧结样品的硬度值增加;与此同时 WC 晶粒不断长大,晶粒尺寸 d 也会增加,反过来又会使硬度降低,因此最终所制得合金的硬度是由孔隙度和晶粒尺寸两个因素综合决定的。当烧结温度较高时,合金中大量液相的形成导致烧结体致密化速度快,孔隙度急剧减少,在一个较短的时间内,随着烧结时间的延长合金的硬度增加;随后进一步延长烧结时间,致密化速度变缓,这时晶粒长大对硬度的不利影响凸显出来,所以硬度降低。

图4是烧结时间对4#样品显微硬度的影响规律。在1325℃以上的高温烧结时,烧结样品的显微硬度与烧结时间也是类似3#的先升后降的关系。但在1325℃以下的较低温度烧结时,显微硬度随着烧结时间的延长一直增加,烧结时间有利于硬度的提高。出现这样的现象主要与晶粒长大抑制剂的含量有关,4#样品抑制剂含量多,抑制晶粒长大的效果好,因此低温下烧结时晶粒长大随时间的增加不明显,所以硬度会一直增加。但是当温度较高时,

液相数量增加,原子迁移更容易实现,晶粒长大抑制剂的抑制效果变差,WC晶粒长大明显,因而硬度降低。而温度为1275℃时,由于在二元共晶液相形成温度以下,此时硬质合金的烧结机制主要是固相烧结,晶粒长大不明显,故硬度一直增加。

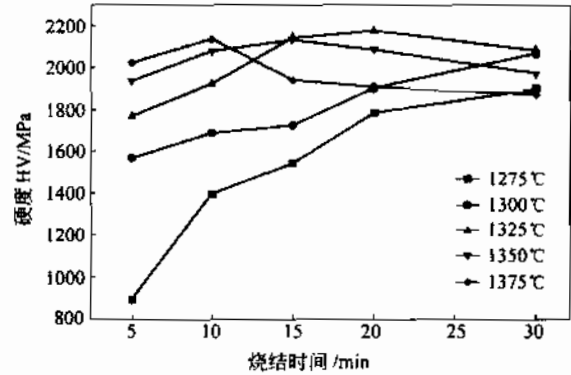


图4 烧结时间对4#样品显微硬度的影响

2.2.2 烧结温度对样品硬度的影响

烧结温度对6#样品显微硬度的影响如图5所示。对于烧结时间为短暂的5 min来说,样品的硬度随着烧结温度的增加而增加;而对于5 min以上的较长时间的烧结来说,硬度随着烧结温度的增加呈现先增加而后降低的趋势。短时间的烧结时,烧结驱动力主要促进致密化过程的进行,故硬度随着烧结温度的升高而增加;随着烧结时间的延长,晶粒长大作用增强,从而导致了样品硬度的降低。其实硬度出现最大值的工艺条件也就是本次烧结纳米晶硬质合金复合粉末的最佳工艺条件,因为要获得高的硬度,必须同时满足高的致密度和细小的晶粒尺寸这两个条件,因此可以根据硬度值的大小来优化烧结工艺。在上述的实验条件下,最佳的烧结工艺是1325℃烧结15 min。

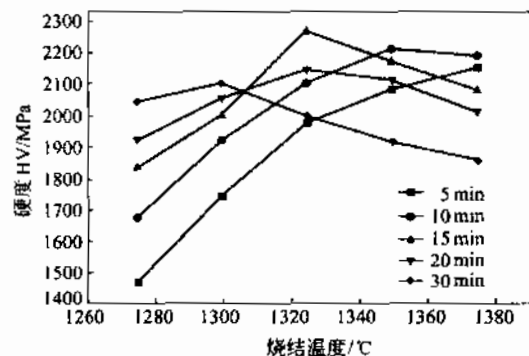


图5 烧结温度对6#样品显微硬度的影响

2.3 抑制剂的影响

图 6 为 1 325 ℃/15 min 的烧结工艺条件下,不同成分的几个样品所对应的硬度值的比较。图中 1、2、3、4、5、6 分别代表 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]、6[#] 成分的样品。随着 VC + Cr₃C₂ 含量的增加,样品的硬度增加。在实验中,抑制剂含量越多,抑制晶粒长大的效果越明显,晶粒越细小,所以硬度就越高。添加了新型抑制剂 A 的 5[#]/6[#] 样品的硬度值明显高于前面几个只添加了 VC + Cr₃C₂ 复合抑制剂样品的硬度。相对于 2[#] 样品来说,5[#]/6[#] 合金的硬度分别高达 2 295 MPa 和 2 258 MPa(这三个样品含有相同量的 VC + Cr₃C₂ 复合抑制剂)。新型晶粒长大抑制剂 A 显著的提高了所制硬质合金的硬度,究其原因主要有两个方面:第一,新型抑制剂能够均匀的分布在晶界上,可以有效的控制 WC 晶粒的异常长大,晶粒长大的抑制效果明显;第二,新型抑制剂可以降低烧结温度,促进致密化的进行,有利于获得高密度的样品。

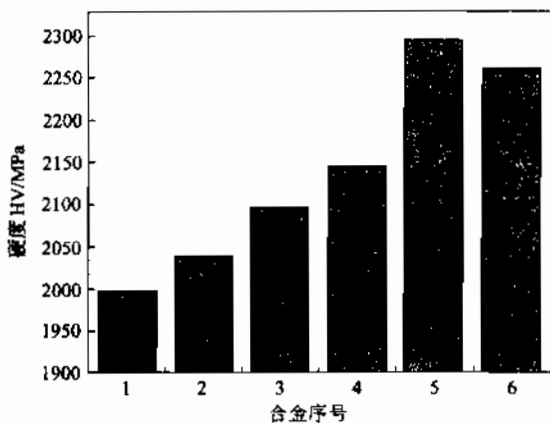


图 6 1 325 ℃/15 min 条件下合金硬度的比较

图 7 为 2[#] 样品在 1 375 ℃/30 min 烧结条件下所得的 SEM 图。由图可知该合金的晶粒异常长大十分明显,其最大晶粒在 1 μm 以上。对于纳米晶硬质合金复合粉末来说,单靠 VC、Cr₃C₂ 复合抑制剂来抑制晶粒长大效果有限。

图 8 为 6[#] 样品在 1 375 ℃/30 min 烧结条件下所得的 SEM 图。由图可知合金样品的晶块细小,而且分布均匀,没有异常晶粒长大现象,新型抑制剂对晶粒长大具有良好的抑制作用。这种新型抑制剂的开发为高温长时间烧结制备超细甚至纳米级硬质合金提供了可能,为制造高性能的硬质合金开辟了一条新的途径,其应用前景非常广阔。相信随着该抑制剂的进一步优化,用普通的真空烧结方法制备

出真正意义上的纳米晶硬质合金也会指日可待。

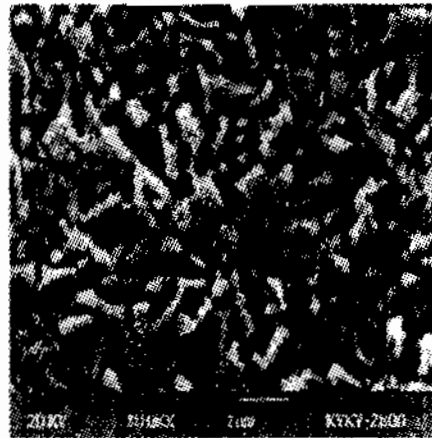


图 7 2[#] 样品 SEM 图 (× 10 000)

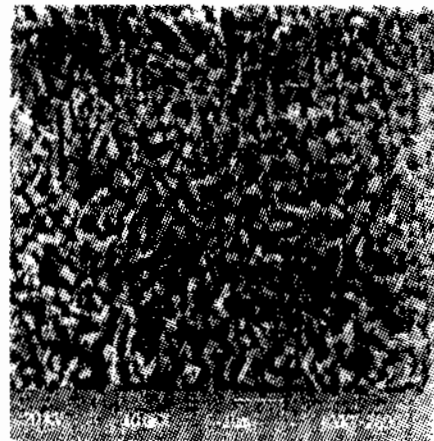


图 8 6[#] 样品 SEM 图 (× 10000)

3 结论

(1) 孔隙度随烧结温度的增加和烧结时间的延长而不断减小。在 1 325 ℃/15 min 的烧结条件下,样品的孔隙度小于 0.02, 相对密度 98 % 以上。

(2) 烧结温度的升高和烧结时间的增加都会使样品的硬度先增加后降低。在 1 325 ℃/15 min 的烧结条件下可获得硬度为 2 295 MPa 的超细晶粒硬质合金。

(3) 可以根据样品硬度值的大小来优化烧结工艺, 实验条件下最佳的烧结工艺是 1 325 ℃ 烧结保温 15 min。

(4) 新型抑制剂 A 可以均匀的分布在晶界上, 降低烧结温度, 抑制晶粒长大的作用明显。

高能球磨法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合粉末的研究

刘玉红¹, 史庆南²

(1. 西北工业大学材料科学与工程学院, 陕西西安 710072; 2. 昆明理工大学材料科学与冶金工程学院, 云南昆明 650093)

摘 要: 通过对高能球磨过程中粉末的组织形态、粒度及 Al_2O_3 的分布等进行跟踪分析, 讨论了球磨时间以及 Al_2O_3 含量对复合粉末粒度、晶粒尺寸、组织形态及 Al_2O_3 弥散强化效果的影响。结果表明: Al_2O_3 粉和 Al 粉经高能球磨后, 得到了组织均匀细小的复合粉末, 经压制烧结后, 烧坯的显微硬度和致密度提高很多, 从而为连续挤压包覆工艺提供了组织保障。

关键词: 高能球磨; 弥散强化; 复合粉末; 二次粒子;

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1000-3738(2002)05-0026-04

A Study of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ Composite Prepared by High-energy Ball-milling (HEBM)

LIU Yu-hong¹, SHI Qing-nan²

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072; 2. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: By analyzing the microstructure of powder, particle size and dispersion state of Al_2O_3 during high-energy ball-milling (HEBM), effects of milling time and content of Al_2O_3 on particle size, crystal size, microstructure and spatial distribution of Al_2O_3 are discussed. Results show that the composites prepared by HEBM have fine size, well-distributed microstructure. After pressing and sintering, micro-hardness and relative density are raised greatly.

Key words: high-energy ball-milling; dispersed-reinforcement; composite powder; second particle

1 引 言

将 Al 和 Al_2O_3 陶瓷混合经高能球磨形成 Al_2O_3 弥散强化的铝基复合材料, 充分发挥 Al 和 Al_2O_3 的长处, 能使 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料具有多种优良性能, 因此铝基复合材料在航空航天、汽车、机械耐磨件、耐热件、结构件及化工耐腐蚀件等领域内将有十分重要的应用价值及广阔的应用前景^[1~4]。

目前, Al_2O_3 增强 Al 基复合材料的制备大都采用外加颗粒增强或纤维增强, 但该方法具有以下不足: 一是加入的颗粒或纤维尺寸较大 ($>1\mu\text{m}$), 增强潜力得不到充分发挥; 二是加入的颗粒或纤维不可避免地有表面污染和附着物, 与基体相容性差, 影响界面结合; 三是增强相不易在基体内均匀分布。此

外, 液态法通常会引起较为强烈的界面反应, 从而导致材料的强度降低。本工作用高能球磨的方法制备出了 Al_2O_3 在 Al 基体中高度弥散的复合粉末。

2 试验材料及方法

材料为 Al 粉和 Al_2O_3 粉, 纯度为 99.9%, 粒度为 100 目。按表 1 配料, 球磨介质为 GCr15 轴承钢球, 球径为 $\phi 6\sim\phi 20\text{mm}$, 球料比为 10:1, 在行星式高能球磨机中球磨时采用高纯氩气保护, 球磨机转速 180r/min, 在 2h、5h、10h 及 13h 时分别取样分析检测, 取样在氩气保护下进行。

表 1 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 配比表 (体积分数, %)

Table 1 Contents in $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (volume fraction, %)

试样号	1	2	3	4	5
Al	90	85	80	75	70
Al_2O_3	10	15	20	25	30

收稿日期: 2001-04-02; 修订日期: 2001-06-14

基金项目: 云南省自然科学基金重点项目 (98E003Z)

作者简介: 刘玉红 (1971—), 女, 西北工业大学博士生。

用 X 射线衍射仪定性确定复合粉末的晶格

变化,用扫描电镜和透射电镜对 Al₂O₃/Al 复合粉末进行组织、形貌观察;用激光粒度仪测定复合粉末颗粒大小,分析球磨时间对复合粉末粒度的影响;讨论 Al₂O₃ 含量对复合粉末及其烧坯硬度和致密度的影响。

3 结果与分析

3.1 X 射线衍射分析

球磨不同时间及体积含量不同的混合粉末的 X 射线衍射图谱(图 1)并未出现新相的衍射峰,但随着球磨时间和 Al₂O₃ 含量的增加,Al 和 Al₂O₃ 相的衍射峰逐渐变宽,强度逐渐减弱。取不同的衍射峰来计算球磨时间及 Al₂O₃ 含量不同的 Al₂O₃/Al 中 Al 的晶格常数 a , 利用公式^[3]: $a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, d 为晶面间距,结果见图 2。随着球磨时间和 Al₂O₃ 含量的增加,Al₂O₃/Al 中 Al 的晶格常数变小,畸变程度增大。另一方面,在前 10h,复合粉末中 Al 的晶格常数变化很小,在 10~13h 之间,由于 Al₂O₃ 相大量弥散分布于 Al 基体而造成了 Al 的晶格常数变化很大。Al₂O₃ 的晶格常数为 $a_0 = 4.758$, $c_0 = 12.991$, 其 a_0 大于 Al 的晶格常数 $a = 4.0491$, 从而有可能使 Al 晶胞嵌入 Al₂O₃ 晶胞中,造成了 Al 的晶格常数变小。所以其宽化的一个原因是由于晶格畸变引起的。由谢乐公式 $d = k\lambda/\beta\cos\theta$ 可知,在同一衍射角 θ 的位置上,当晶粒尺寸 d 变小时,衍射峰的半高宽 B 则相应地变大,这说明了衍射峰宽化的另一主要原因是晶粒细化。

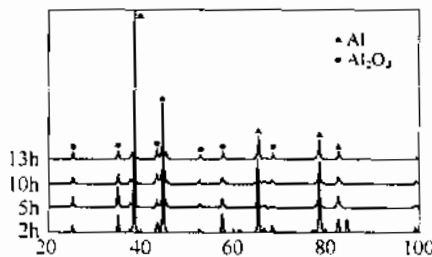


图 1 球磨不同时间 Al₂O₃/Al 粉末的 X 射线衍射图谱
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Al₂O₃/Al powders for different milling times

3.2 电镜图像分析

图 3、图 4 分别为不同球磨时间 20% Al₂O₃/Al 粉末的 SEM 和 TEM 形貌。由图可见,在球磨初始阶段(图 3a),粉末颗粒较大且形状不规则,复合粒子内,原来的组分可以辨认,增强相沿着冷焊面由尖角部分嵌入铝基体中(图 4a),粒子内部的成分很不

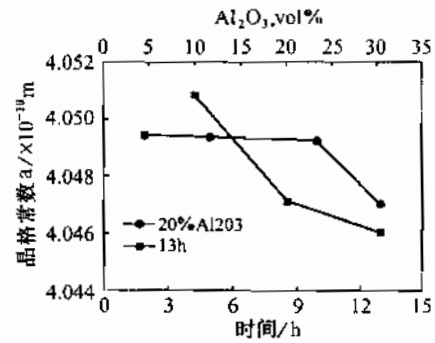


图 2 晶格常数与球磨时间及增强相含量的关系
Fig. 2 Diagram of crystal lattice constant vs milling times and contents of reinforcements

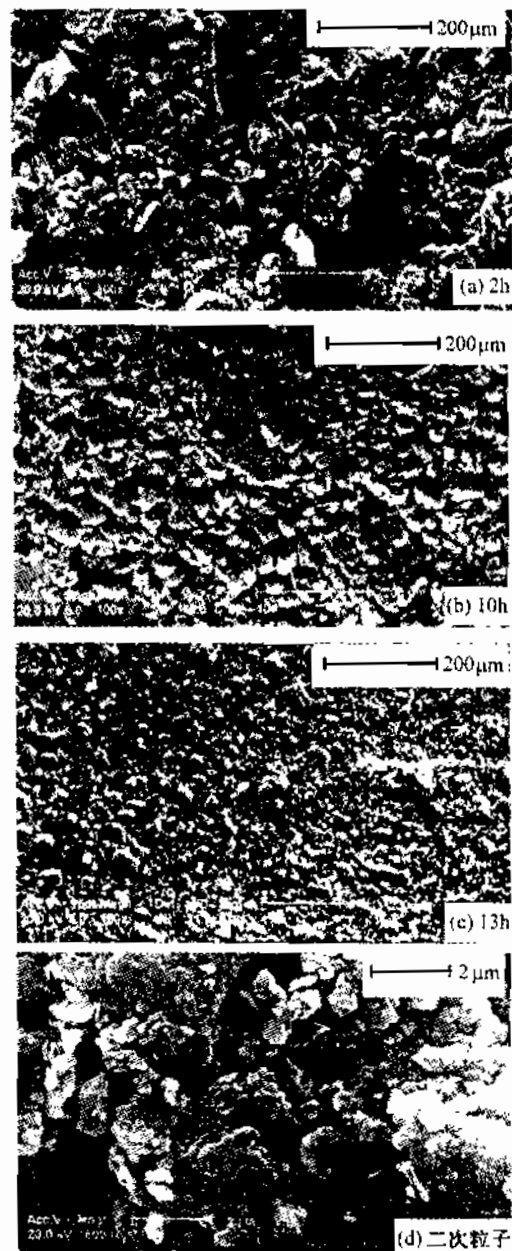


图 3 不同球磨时间粉末的 SEM 形貌
Fig. 3 SEM photographs of powders for different milling times

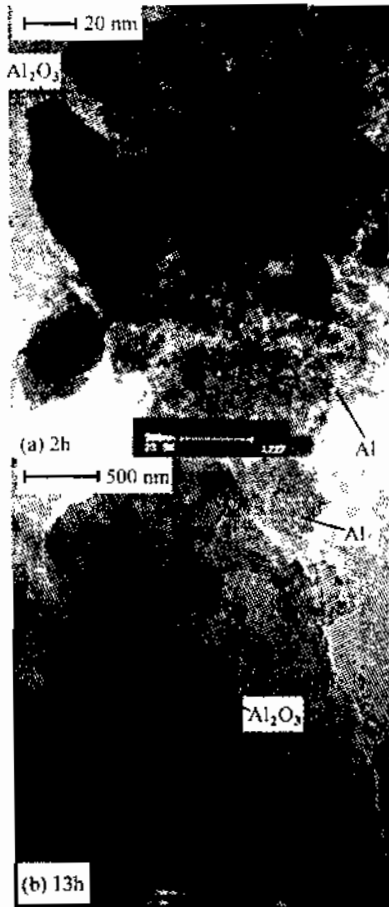


图 4 球磨不同时间粉末的 TEM 形貌

Fig. 4 TEM images of powders for different milling times

均匀。随着球磨时间的延长,粉末粒度变小,形状逐渐变规则(图 3b)。继续球磨时(图 3c),在机械力作用下,强制扩散使粉末粒度进一步明显细化,颗粒呈规则圆滑的近球形。由图 4b 可见,层状结构已不可辨认,Al₂O₃ 质点已均匀地分布在铝基体内,基本达到了基体与 Al₂O₃ 相之间的互相揉混,粉末颗粒的组织细小而均匀。从图 3c 中还可看到有较大颗粒出现,图 3d 可发现该颗粒(二次颗粒)实际上是由许多小颗粒(一次颗粒)构成的。其原因可能是由于一次颗粒的细化,使细化颗粒表面积迅速增大,吸附性增强,很容易产生团聚而形成大的二次颗粒,从而影响了球磨效果。

对所分析的样品区域进行拍照、复制,然后计算 Al₂O₃ 颗粒分布的均匀性^[6],其结果见表 2。可见随着球磨时间的延长, S_v 与 β 均变小,说明 Al₂O₃ 颗粒的分布越均匀,偏聚程度越小,与电镜图像结果吻合较好。

3.3 粒度分析

图 5 为球磨不同时间的粒子尺寸分布,将不同

表 2 Al₂O₃ 颗粒分布均匀性计算结果

Table 2 Distribution of reinforcements in composites

分布参数	球磨时间/h			
	2	5	10	13
S _v	2.65	2.29	1.13	0.89
β, %	58.6	55.4	34.3	30.0

球磨时间的粒子尺寸绘成图 6。结果表明,随着球磨时间的延长,颗粒度的峰值先是变小,当球磨时间超过 10h 后,颗粒度的峰值又变大;颗粒度的平均值及中值都一直在变小,球磨 10h 之前,减小率较快,10h 之后,则减小变慢;复合粉末的比表面积在后期明显变大。球磨时间的延长,一方面使颗粒粒度减小,另一方面,由于畸变的引入、晶粒细化,使粉末能量升高了,因而粉末更容易团聚成二次大颗粒,致使粉末粒度虽明显变小,但平均值却减小不大。以上测量结果与从粉末的 SEM 形貌中观察得出的结果是一致的。

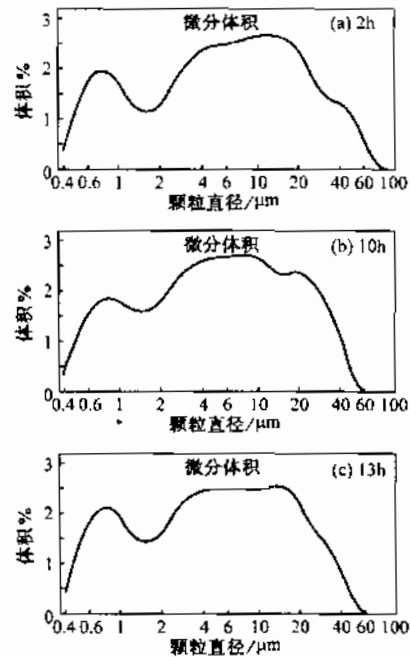


图 5 粉末颗粒分布图

Fig. 5 Distribution of particles for different times

3.4 显微硬度和密度

在油压千斤顶上以 38MPa 的压力冷压成型,压坯尺寸为 φ20mm×6mm。压坯与烧坯经制样后在 HV120 型维式显微硬度计上测试硬度,密度测试采用阿基米德法,结果见表 3。压坯的显微硬度随 Al₂O₃ 体积分量的增加而升高,复合粉未经压制烧结后的显微硬度比未经该工艺的粉末的显微硬度提高近 5 倍左右,致密度大都在 98% 以上,气孔率较

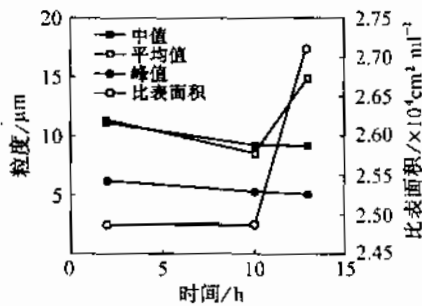


图6 颗粒度与球磨时间的关系

Fig. 6 Relationship between particle size and milling times

表3 Al₂O₃/Al 的显微硬度和密度Table 3 Micro-hardness and density of Al₂O₃/Al

材料	显微硬度 HV		压坯密度 g/cm ³	烧坯密度 g/cm ³	致密度 %
	压坯硬度	烧坯硬度			
10%Al ₂ O ₃	40	236	2.13	2.10	98.6
15%Al ₂ O ₃	46	273	2.31	2.29	99.1
20%Al ₂ O ₃	53	310	2.48	2.46	99.2
25%Al ₂ O ₃	57	348	2.65	2.63	99.2
30%Al ₂ O ₃	62	384	2.78	2.76	99.3

低,这对提高复合材料的强度和塑性十分有利。基于此,我们认为,复合粉末经再加工后,其力学性能会有很大改善;这也从宏观上说明了粉末在球磨过程中细小的 Al₂O₃ 颗粒形成了弥散粒子,它们稳定了亚微细晶粒度,细的显微组织在热处理过程中是很稳定的,已不容易再结晶,因而经压制烧结后其晶粒不会长大,又除掉了一些有害杂质,从而改善

(上接第8页)

稳定吸附,降低微粒的表面能,抑制以微粒为核心的还原反应发生;I⁻ 与 Ni²⁺ 吸附较弱,试验表明:碘化钾含量超过 2g/L 时,碘化镍的沉淀开始析出;I⁻ 与金属基体的吸附最弱,从而对沉积反应无影响。

4 结论

碘化钾是一种具有很好稳定效果的稳定剂;具有极宽的稳定镀液的浓度范围,在这一范围内,镀液的镀速基本不变,且对镀层的磷含量、形貌、耐蚀性影响不大。是一种值得推荐的稳定剂。也为进一步开发可提高镀速的含有碘化钾的复合稳定剂提供依

据。碘化钾的有益作用已在本校工厂的生产实践中得到证实。

4 结论

(1) 用高能球磨的方法可以在室温下制备 Al₂O₃ 弥散强化的 Al 基复合粉末,颗粒细小均匀,弥散相 Al₂O₃ 颗粒在基体中的分布均匀性很好。

(2) 随着球磨时间的延长,Al₂O₃/Al 复合粉末的平均粒度减小的趋势减缓;如果球磨时间过长,细小的粉末会聚集成较大的二次颗粒。

(3) 压坯烧结后,硬度明显提高,相对密度可达 98% 以上。

参考文献:

- [1] 师昌绪. 跨世纪材料科学技术的若干热点问题[R]. 中国科协首届学术年会特邀报告之九, 1999, 10.
- [2] 师昌绪. 高技术新材料的现状与展望[J]. 机械工程材料, 1994, 18(1): 3.
- [3] Gerald Parent J O, et al. Fundamentals of dry powder blending of matrix matrix composites[J]. Int J Powder Metall, 1993, 29(4): 353.
- [4] 徐润泽. 当今世界粉末冶金技术和颗粒材料的新发展[J]. 机械工程材料, 1994, 18(2): 1.
- [5] 周玉, 武高辉. 材料分析与测试技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998.
- [6] 樊建中, 等. 铝基复合材料增强体颗粒分布均匀性的研究[J]. 金属学报, 1998, 34(11): 1199.

参考文献:

- [1] 关凯书, 等. 稳定剂对镍磷化学镀层表面形貌及耐蚀性的影响[J]. 机械工程材料, 1999, 23(5): 8~10.
- [2] 周海晖, 等. 化学镀镍溶液中稳定剂的研究[J]. 电镀与环保, 1999, 19(1): 22~24.
- [3] 洪祥乐, 等. 化学镀 Ni-P 合金镀液稳定剂的研究[J]. 佛山大学学报, 1996, 14(4): 6~8.
- [4] 徐志国编著. 现代配位化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987, 124~132.

简讯

由中国机械工程学会主办的中德物流研讨会暨第三届物流工程论坛将于 2002 年 6 月 12~14 日在上海市光大国际酒店召开。会议宗旨、主要议题、会议特色、演讲专家名单及会议日程安排具体内容请浏览《材料与测试网》, 网址: www.mat-test.com。

由中国机械工程学会和北京机械工程学会联合主办的 2002 年中国机械工程年会将于 11 月 1~5 日在北京举行。本次年会的主题为制造业与未来中国。届时中国机械工程学会第八届理事会第二次会议也将在年会期间举行。构成本次年会活动主体的五个学术会议的组成单元及征文范围和注意事项、年会特邀主题报告名单、年会活动组成单元集萃、年会同期的重要活动等详细内容请浏览《材料与测试网》, 网址: www.mat-test.com。