

# 机械合金化制备纳米晶硬质合金粉的进展

高海燕\* 曹顺华

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘要:** 综述了机械合金化制备纳米晶硬质合金粉的概况、原理和两种用该方法制备纳米晶硬质合金粉的方式。并分析了各工艺参数对机械合金化制备纳米晶硬质合金粉的影响。该技术工艺简单, 可实现工业化生产, 是一种很有应用前途的方法。

**关键词:** 机械合金化; 纳米 WC 粉; 硬质合金; 纳米晶

## Progress in nanocrystalline cemented carbide powder produced by mechanical alloying

Gao Haiyan Cao Shunhua

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The general situation, mechanisms and two processes in producing nanocrystalline cemented carbide powder by mechanical alloying were outlined. Effects of processing parameters on the produced nanocrystalline cemented carbide powder were analysed. Mechanical alloying is a simple, promising technology and can be used in mass production.

**Key words:** mechanical alloying; nano crystalline WC powder; cemented carbide, nano-crystalline

### 1 机械合金化制备纳米晶硬质合金粉概况

纳米晶硬质合金由于晶粒尺寸细小, 使其晶体表面原子数量显著增大, 晶界密度极大, 从而表现出一系列的优异性能。如既具有高的硬度和耐磨性, 又具有很高的强度和韧性, 已广泛用于制造微型钻、精密工模具和难切削加工领域, 受到广泛的重视。而生产纳米晶硬质合金的关键技术之一是制备纳米 WC 粉或 WC-Co 复合粉末。目前制备纳米硬质合金粉的方法主要有: 喷雾转换法、等离子体法、低温还原碳化法、溶胶-凝胶法和复盐沉淀法等, 但这些方法的工艺过程都较复杂。自 20 世纪 80 年代初 Yermakov 发现机械合金化可以作为一种制备非晶合金工艺后, 随即在世界范围内形成了机械合金化

研究热潮。1989 年, 美国 Rutgers 大学率先研制出纳米结构硬质合金及其工艺并于同年申请了专利<sup>[1]</sup>。此后, 瑞典、德国、日本等国的大公司分别推出了各自纳米结构的超细硬质合金。机械合金化可以制备金属间化合物、非晶、准晶材料、纳米材料, 而且工艺简单, 可实现工业化, 因此是近来倍受重视的一种新工艺。

机械合金化是在固态下实现合金化, 不经气相、液相, 不受物质的蒸气压、熔点等物理特性因素的制约, 使过去用传统熔炼工艺难以实现的某些物质的合金化和远离热力学平衡的准稳态、非平衡态及新物质的合成成为可能, 因此机械合金化在理论和应用方面均引起极大关注<sup>[2-4]</sup>。

\* 高海燕, 女, 27 岁, 硕士, 主要从事纳米硬质合金粉的研究。E-mail: ghycsu@sohu.com

收稿日期: 2002-06-24

## 2 基本原理

机械合金化就是将欲合金化的元素粉末按一定配比机械混合,在高速球磨机等设备中长时间运转将回转机械能传递给粉末,同时粉末在球磨介质的反复冲撞下承受冲力、剪切、摩擦和压缩多种力的作用,经历反复的挤压、冷焊合及粉碎过程成为弥散分布的超细粒子,在固态下实现合金化。1988年,日本的新宫秀夫提出了压延和反复折叠模型。1990年,Atzmon<sup>[5]</sup>又提出了另一种机械合金化原理—机械感应自蔓延反应机理。现在,一般认为球磨中多数机械合金化过程是受扩散控制的。机械合金化的基本过程是粉末颗粒的反复混合、破碎和冷焊,几种金属元素或非金属元素粉末的混合物在球磨过程中会形成高密度位错,同时晶粒逐渐细化至纳米级,这样为原子的相互扩散提供了快速通道,使产物形成的动力学障碍减小。在一定条件下,形成合金相的核。在进一步的球磨过程中,合金相逐渐长大直到所有元素粉末消耗完毕。对于具有较大负混合热的合金体系,当扩散为对称体系时,在高速球磨过程中会发生固态合成反应形成化合物。固态反应能否发生取决于体系在球磨过程中能量升高的程度,而反应完成与否则受体系中的扩散过程的控制,即受制于晶粒细化程度和粉末碰撞温度。

利用机械合金化制备纳米粉末是一个非常有效而简便的方法。粉末机械合金化形成纳米晶有两种途径<sup>[4]</sup>:(1)粗晶材料经过机械合金化形成纳米晶;(2)非晶材料经过机械合金化形成纳米晶。

粗晶粉末经高强度机械球磨,产生大量塑性变形,并产生高密度位错。在初期,塑性变形后的粉末中的位错先是纷乱地纠缠在一起,形成“位错缠结”。随着球磨强度的增加,粉末变形量增大,缠结在一起的位错移动形成“位错胞”,高密度位错主要集中在胞的周围区域,形成胞壁。这时变形的粉末是由许多“位错胞”组成,胞与胞之间有微小的取相差。随着机械合金化强度进一步增加,粉末变形量增大,“位错胞”的数量增多,尺寸减小,跨越胞壁的平均取向差也逐渐增加。当粉末的变形量足够大时,由于构成胞壁的位错密度急剧增加而使胞与胞之间的取向差达到一定限度时,胞壁转变为晶界形成纳米晶。

非晶粉末在机械合金化过程中的晶体生长是一个形核与长大的过程。在一定条件下,晶体在非晶基体中形核。晶体的生长速率较低,且其生长受到

机械合金化造成的严重塑性变形的限制。由于机械合金化使晶体在非晶基体中形核位置多且生长速率低,所以形成纳米晶。

## 3 原料

### 3.1 以 W 粉、C 粉为原料

马学鸣等人<sup>[6]</sup>用纯度为 99.9% 的 W 粉、C 粉、Co 粉为原材料,以一定配比在高速球磨机上进行机械合金化。经 10h 球磨晶粒开始细化,球磨 20h 脆性的 C 破碎并镶嵌到 W 粉中,这种包覆颗粒随球磨的继续进行而不断细化,沿晶扩散成为机械驱动下固态反应的主要过程,热力学和动力学上金属间化合物的形成条件得到满足。球磨 30h 后,WC 金属间化合物开始出现,球磨 100h W 粉和 C 粉全部转化为 WC,其晶粒度为 11.3nm。加入 Co 粉的试样的情况类似,在球磨 100h 后,金属间化合物 WC 全部形成的同时,Co 则固溶于 WC 或分布于纳米级 WC 的晶界上。

机械合金化后的粉末在 1040℃ 真空烧结测量的密度为 10.9g/cm<sup>3</sup>,硬度达到 17.4kN/mm<sup>2</sup>。与传统粗晶 WC 的烧结过程相比,纳米 WC-Co 的烧结温度明显降低,这是因为球磨 WC-Co 样品中粉末的晶粒度达到纳米量级,特别是 Co 经 20h 球磨晶粒尺寸降至 13.5nm,由此而导致作为粘结剂的 Co 的熔点下降,利于降低烧结温度。高硬度值说明机械合金化制备纳米晶 WC-Co 粉具有相当好的应用前景。为了进一步提高烧结密度,将烧结温度提高至 1300℃,发现晶粒长大速度非常快,烧结 15min 后,晶粒尺寸达到 400nm 以上,因此,对于纳米硬质合金如何控制烧结过程中晶粒的迅速长大是关键。许多实验证明,在纳米 WC-Co 粉末中添加少量 VC 能明显抑制烧结过程中晶粒长大,提高热稳定性。

### 3.2 以 WC 粉为原料

合用 W 粉和 C 粉为原料进行机械合金化制备纳米晶硬质合金粉的方法存在反应不完全和反应产物 W/C 化学计量比偏离等问题。唐振方等人<sup>[7]</sup>直接用粗晶粒的 WC 粉为原料。微米级的 WC 粉经高速球磨粉碎的方法可以获得类球形的粒度分布均匀的超细粉体,平均尺寸约 0.4μm,晶粒度可达 10nm。其细化机制为:反复形变产生的局域应变导致晶格缺陷密度增加,最终导致晶粒破碎,在 WC 颗粒中形成微观的纳米晶结构。但机械的驱动力仍不足以

使大部分已经纳米晶化的亚微米颗粒完全破裂开,形成单分散的纳米颗粒。继续增加球磨时间并不能完全改变这种状况。唐振方等人<sup>[7]</sup>认为原始晶粒的大小决定粉体最终颗粒的主要分布范围。如果进一步提高球磨能量和球料比,可以获得较大体积分数的纳米级超细粉体。但极低的粉体生产率并不适合实际的生产情况。

## 4 工艺参数的影响

### 4.1 球磨时间

球磨时间对粒度的影响较为明显,对 WC 粉来讲,一般球磨时间越长粉末越细,且随球磨时间的延长,晶格畸变严重,点阵常数变小,化合物 WC 粉逐步形成。但是,过度延长球磨时间来细化晶粒也是不可取的,因为这样会使粉末粒度组成范围变宽,增加了粉末的不均匀性,且粉末活性不断增加,致使压制过程中的裂纹倾向和烧结过程中的晶粒长大倾向增大,结果导致产品硬度下降。球磨配比为 1:1 的钨和碳的混合粉末,在高能球磨机中经过 10h 球磨,部分 C 被包裹在 W 中;球磨 20h, C 全部被包裹在 W 中;球磨 30h, WC 金属间化合物开始形成;球磨到 100h, WC 粉反应全部完成。而对 WC-6% Co 混合粉末球磨来说,与 WC 粉的情况类似,球磨 30h, WC 开始形成,直到球磨 100h, WC 金属间化合物全部形成,而 Co 则固溶于 WC 或分布于纳米级 WC 晶界上。

### 4.2 磨球的球径和转速

在一定的条件下,球径和转速对粒度的影响是明显的,一个有用而简单的描述磨球运动的公式是  $mv$  (即质量  $\times$  速度)。可见磨球的质量或运动速度的增加都对粉末细化产生影响,大球径有利于 WC 粉末细化,因为球径增大对硬质合金原料粉的冲击破碎作用力也增大,但过大的球径显然也是不合适的。提高磨筒转速可提高球的运动速度,增大球碰撞力,提高每次碰撞粉末变形量和变形能,粉末瞬时温升也大。同时,增大球速还可提高单位时间碰撞次数,使单位时间内粉末的变形能和微观应变增加,减小晶粒尺寸,促进原子的短路扩散,塑性变形量增大还可使复合组织细化加快,增加两组元的反应面积,加快扩散速度,晶格常数变化加快。

### 4.3 球料比、装球容积比

球料比也是影响产品粒度的一个重要参数。在

相同条件下,随着球料比的增加球磨能量升高,粉末粒度有一定变细,样品的中位径呈下降趋势<sup>[8]</sup>。但球料比过大,生产率过分降低,这也是不可取的。当球料比一定,球径确定时,球运动的平均自由程取决于装球容积比(磨球总体积/球筒体积)。增大装球容积比,球运动的平均自由程减小,使两球碰撞时捕获的粉末量减小。当装球容积比过大,由于球运动的平均自由程太小,粉末变形量减小,合金化效率下降。

### 4.4 球磨气氛

在高能球磨中,金属粉末粒子和磨球进行剧烈碰撞,粒子被重复地挤压变形、断裂、焊合及再挤压变形。在每次冲击载荷作用下,粉末粒子都会产生新生表面,其表面能很高,极易氧化重新结合在一起,所以球磨时应在真空或保护气氛下进行。制备纳米晶 WC 粉或 WC-Co 复合粉,一般在氩气或氮气保护气氛下进行。

### 4.5 热处理

Wang G M 等<sup>[9]</sup>人在球磨 W、C 混合粉时发现,将球磨 45h 和 90h 的粉末在低于 800℃ 下退火后有  $W_2C$  生成。因为 WC 合金粉末没有完全生成,未反应的钨和活性碳在退火时生成了  $W_2C$  化合物。在高于 900℃ 下退火  $W_2C$  可转变为 WC (此反应本应在高于 2000℃ 下进行),且球磨 90h 的粉末较球磨 45h 的粉末更易发生上述转变,这是因为球磨 90h 的粉末粒度更细的缘故。但为什么本应在高于 2000℃ 下才能由  $W_2C$  转化为 WC 的反应在 900℃ 退火即可反应呢? 这是因为由未被球磨的钨粉和碳粉反应生成的  $W_2C$  非常稳定,在低于 2000℃ 不会转化为 WC。而球磨后的钨粉和碳粉在热处理时生成的  $W_2C$  不稳定,在高于 900℃ 即可转变为 WC。在球磨 170h 后, WC 完全生成,随后的热处理只会使 WC 颗粒长大而不会有  $W_2C$  生成。

### 4.6 Co 含量

Payne 等人<sup>[10]</sup>根据 Mashl 等人的公式:

$$\bar{E} \propto [d^{-2.0} - d_0^{-2.0}] \quad (\text{其中 } \bar{E} \text{ 是球磨能量, } d_0 \text{ 和 } d \text{ 分别是 WC 粉末球磨前、后的晶粒直径})$$

进一步研究了 Co 含量对球磨效率的影响。在相同的条件下,向 W、C 粉中分别加入(质量分数)从 0 到 24% 的 Co,发现随着 Co 含量的增加研磨效率提高。他们用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法定义了特定表面积概念,并得出公式:

$$\bar{E} = [0.1 + 0.04(\text{Co 的质量分数})^{0.5}] [S^{1.34} - S_0^{1.34}]$$

其中:  $S$  和  $S_0$  分别是磨后和磨前 WC 粉末的特定表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ );  $\bar{E}$  是具体的球磨能量 ( $\text{kWh/kg}$ )。由此可看出研磨效率随着 Co 含量的增加而提高。

#### 4.7 过程控制剂<sup>[11]</sup>

为防止粉末颗粒粘附在磨球和筒壁上,往往采取加入过程控制剂的方法,过程控制剂可明显提高出粉率,改善合金粉末的均匀性,但减缓机械合金化过程。石墨作为过程控制剂易部分固溶到合金粉末中而影响合金粉末性能;酒精在取粉过程中易引起粉末燃烧;添加四氯化碳,不仅出粉效果好,而且也不发生氧化燃烧现象;加入无水甲苯,可以使放热反应以稳定的方式进行。

#### 4.8 球磨过程中带进的杂质

球磨使粉末变细,产生大量的缺陷,粉末表面活性增加,但同时产生  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  的吸附,以及磨球的磨损。经退火热处理也很难完全脱除这些杂质。球磨带进的杂质氧以三种形式存在:溶解于 W 晶粒内,吸附在 W 颗粒表面或使粉末表面氧化。吸附在表面的氧或粉末表面氧化物易于通过还原消除,但溶解氧难以脱除。随粉末活性的增加,氧在 W 中的扩散增加。氧在 W 中的最大溶解度可达  $50 \times 10^{-6}$  (质量分数)。在标准状态下,残留  $12 \times 10^{-6}$  (质量分数)以上的氮或氧,就会使样品体积增加 17% 以上<sup>[12]</sup>。若在界面生成脆性的中间相,则会严重影响产品性能。因此,控制杂质是高能球磨工艺要解决的主要问题之一。

## 5 结束语

近年来,用机械合金化技术制备粉体材料发展较快,高能球磨制备粉体材料尤其是纳米 WC 粉体

材料,已经取得了长足进展。通过对微观结构和性能方面的比较,发现用机械合金化技术制备的纳米晶体与原子沉积法获得的材料具有相似的结构和性质。机械合金化法工艺简单、产量高、成本低,符合现代高新技术 Mo 的基础研究和产业化发展思路。因此,用机械合金化制备纳米晶硬质合金粉有很好的应用前景。

#### 参考文献

- 1 王辉平,胡茂中. 纳米技术与硬质合金. 中国钨业, 2001, 16(2): 30~32
- 2 Koch C C. Research on metastable structures using high energy ball milling at North Carolina State University. Mater Trans JIM, 1995, 36(2): 85~95
- 3 Forrester J S, Schaffer G B. The chemical kinetics of mechanical alloying. Metall & Mater Trans, 1995, 26A(3): 725~730
- 4 李凡,吴炳尧. 机械合金化—新型的固态合金化方法. 机械程材料, 1999, 8: 22~25
- 5 Atzmon M. In situ thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying. Phys Rev Lett, 1990, 64(4): 487~49
- 6 马学鸣,赵凌,董远达. 机械合金化制备纳米硬质合金. 上海大学学报, 1998, 4(2): 156~159
- 7 唐振方,高勇,杨远政等. WC 粉体的高能球磨超细化. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 246~249
- 8 刘维平. 高能球磨法制备铁、钨金属粉的研究. 粉体技术, 1998, 4(2): 1~4
- 9 Wang G M, Campbell S J. Synthesis and structural evolution of tungsten carbide prepared by ball milling. J of Mater. Sci, 1997, (32): 1461~1467
- 10 Payne J A. Influence of cobalt on the attritor milling efficiency of WC-Co powder blends. Mater Powder Res, 1990, 12: 847~856
- 11 朱心隼,林秋实,陈铁力等. 机械合金化的研究及进展. 粉末冶金技术, 1999, 17(4): 291~295
- 12 范景莲,曲选辉,李益民等. 高能球磨钨基高密度合金超细粉末的烧结. 中南工业大学学报, 1998, 29(5): 450~453