



高能球磨活化钼粉的低温致密化

李 锴, 王德志, 吴壮志, 段柏华, 刘新利

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用高能球磨法对工业钼粉进行活化预处理, 研究高能球磨对活化钼粉形貌及其物理性能的影响, 分析其烧结致密化行为及活化机理, 并与工业纯钼粉烧结致密化行为进行对比。结果表明: 机械高能球磨使工业钼粉得到有效活化, 获得额外界面能和晶格畸变能, 可显著降低其致密化烧结温度。经高能球磨化, 粉末在 1300 °C 烧结能达到较高的相对密度(95%)和硬度(450 HV), 远优于工业钼粉烧结样(83%, 90 HV)。

关键词: 高能球磨; 机械活化; 低温烧结; 致密化

文章编号: 1004-0609(2021)-09-2447-08

中图分类号: TB383; TG146

文献标志码: A

引文格式: 李 锴, 王德志, 吴壮志, 等. 高能球磨活化钼粉的低温致密化[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(9): 2447–2454. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36701

LI Kai, WANG De-zhi, WU Zhuang-zhi, et al. Low-temperature densification of molybdenum powder activated by high-energy ball milling[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(9): 2447–2454. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36701

钼及其合金材料具有高熔点、低热膨胀系数、良好的高温强度和导热导电性等优良性质, 被广泛应用于冶金、化学、航空航天、核能等行业中^[1–4]。钼制品常用粉末冶金法制备, 其烧结温度一般要求高达 1900 °C 左右, 才能获得良好的相对密度(95% 以上), 但烧结温度越高, 能量消耗越大, 且晶粒显著长大, 影响力学性能^[5–6]。

因此, 在保证获得高致密度的情况下降低烧结温度, 一方面可以减小能耗, 降低成本; 另一方面, 降低烧结温度所得钼坯晶粒更小, 有利于提高力学性能。目前, 实现钼低温烧结的方法主要包括添加微量镍元素^[7–8](烧结温度 1300 °C 左右)的活化烧结、采用特种设备的超高压烧结^[9](9000 MPa, 1300 °C 烧结), 放电等离子烧结和微波烧结等^[10], 都能在较低烧结温度下得到 95% 以上致密度的钼制品, 但是前者引入大量熔点相对较低的镍, 影响钼制品的高温性能, 而后者设备要求较高, 制品尺

寸受限制, 且难以规模化生产。因此, 寻求简单有效的方法实现钼粉的低温致密化烧结, 依旧具有重要的实践价值和理论意义。

本文以工业钼粉为原料, 通过高能球磨对其进行活化预处理, 在相对低温下(1300 °C)实现致密化烧结, 所得钼坯晶粒仅为 2.66 μm , 相对密度为 95%, 硬度高达 450HV, 对工业钼粉的低温致密化烧结, 具有重要的参考价值和实践意义。

1 实验

称取 100 g 工业钼粉(金堆城钼业, 纯度大于 99.95%, 费式粒度 3 μm , 二段还原法制得), 放入行星式球磨机(YXQM-4L, 长沙米淇)中, 在氩气保护下球磨 24 h, 每球磨 1 h 停机 8~10 min, 同时改变球磨机转动方向, 球料比为 10:1; 球磨转速为 350 r/min, 所得钼粉标记为 Mo-350r, 未球磨的钼粉用

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0306001)

收稿日期: 2021-02-25; **修订日期:** 2021-07-14

通信作者: 王德志, 教授, 博士; 电话: 0731-88830202; E-mail: dzwang@csu.edu.cn

Mo 表示。采用单向液压(CLY30, 中机试验)压制粉末, 压力为 300 MPa, 不添加成型剂。将压坯置于箱式炉(KSL-1700X-H₂, 合肥科晶)中于氢气氛围下进行烧结, 温度区间为 1200~1600 °C 时, 从室温至 1000 °C 时, 升温速率为 10 °C/min; 从 1000 °C 升为 1500 °C 时, 升温速率为 5 °C/min 升温; 从 1500 °C 至 1600 °C 时, 升温速率为 2 °C/min, 保温时间为 2 h, 降温与升温速率相同, 降温至 700 °C 后, 随炉自然冷却。使用 XRD(D/max2550, 日本理学)对粉末进行物相分析。采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICAP7400 Radial)测试 Fe 含量。用阿基米德排水法测试烧结坯的密度(钼的理论密度为 10.2 g/cm³), 计算其相对密度; 采用维氏硬度计(上海联尔, HVS-1000)测试硬度; 使用扫描电镜(TESCANMIRA3)观察微观形貌; 利用线截距法来测量平均晶粒尺寸。

2 结果与分析

2.1 钼粉成分与形貌

采用 XRD 进行物相分析, 如图 1 所示, 球磨后粉末相对于钼粉原料, 粉末的衍射峰宽化, 说明球磨使得工业钼粉晶粒变小。

基于 Williamson-Hall 方法, 利用以下公式, 对不同粉末的晶粒尺寸、微应变以及位错密度进行估算^[11-13]:

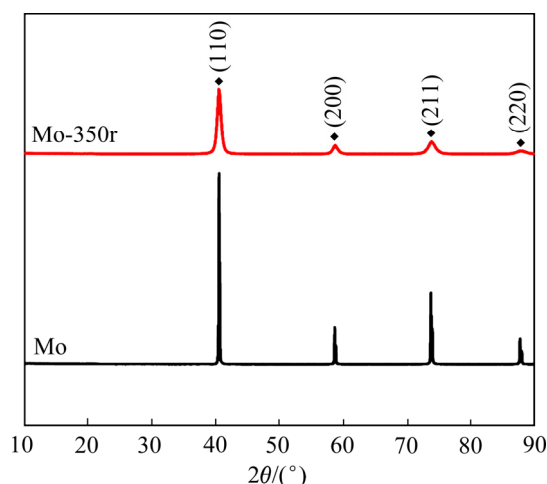


图1 球磨前后钼粉的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of Mo powder before and after ball milling

$$\beta \cos \theta = K \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

$$\rho = \frac{6\pi E}{G \ln r/r_0} \left(\frac{\varepsilon}{b} \right)^2 \quad (2)$$

式中: β 表示衍射峰半峰宽; θ 为衍射布拉格角; K 为常数因子, 这里取 $K=0.89$; λ 是 X 射线波长; D 为晶粒尺寸; ε 是微应变; ρ 表示位错密度; E 为弹性模量; G 表剪切模量; r 与 r_0 分别代表外、内截断半径; b 是柏氏矢量。对于金属钼, $E=320$ GPa, $G=120.8$ GPa, $\ln(r/r_0) \approx 4$, $b=0.272$ nm。估算所得晶粒尺寸、微应变以及位错密度如表 1 所示。很明显, 球磨后粉末晶粒尺寸明显减小, 钼粉晶粒的畸变程度明显增大, 位错密度大幅提高。

表1 球磨前后钼粉的特征参数

Table 1 Characteristic parameters of Mo powder before and after ball milling

Powder	Grain size/ nm	Lattice strain/ %	Dislocation density/ (10 ¹⁴ m ⁻²)
Mo	122.3	0.035	0.212
Mo-350r	13.6	0.551	50.11

图 2 所示为球磨前后钼粉的形貌与颗粒大小。由图 2 可以看出, 高能球磨对钼粉有一定的破碎作用, 尺寸小于 1 μm 的粉末比例大幅度增加, 极端大颗粒(尺寸大于 7 μm)消失, 平均颗粒尺寸有所减小。

2.2 致密度与硬度

图 3 所示为不同粉末烧结后样品的致密度及显微硬度随烧结温度的变化曲线。由图 3 可看出, 随着烧结温度的升高, 样品的硬度与致密度保持逐步递增的趋势。其中, Mo-350r 在 1300 °C 烧结后, 相对密度达到 95%, 硬度达到 450 HV, 随着烧结温度的进一步提高, 其相对密度和硬度没有明显提升。而对于普通钼粉, 随着烧结温度的提高, 其相对密度和硬度不断增加。然而, 即便在 1600 °C 烧结, 所得样品的致密度也仅为 90%, 硬度为 106 HV。显然, 高能球磨能显著提高钼粉的烧结性能, 使之在相对低温(1300 °C)实现致密化, 其低温致密化主要归因于晶粒细化后提供的额外表面能, 以及高能

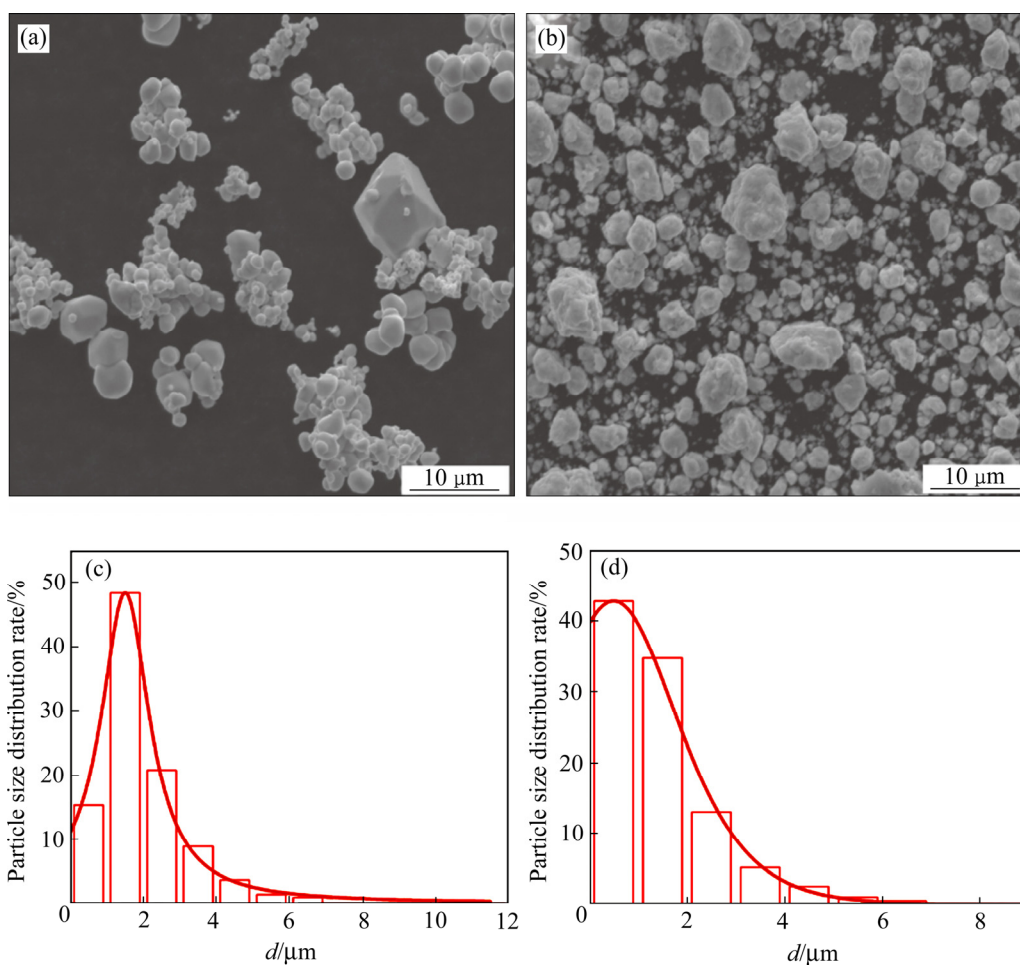


图 2 钼粉的 SEM 像和粉末粒径统计分析图

Fig. 2 SEM images((a), (b)) and particle size distribution maps((c), (d)) of Mo powder: (a), (c) Before ball milling; (b), (d) After ball milling

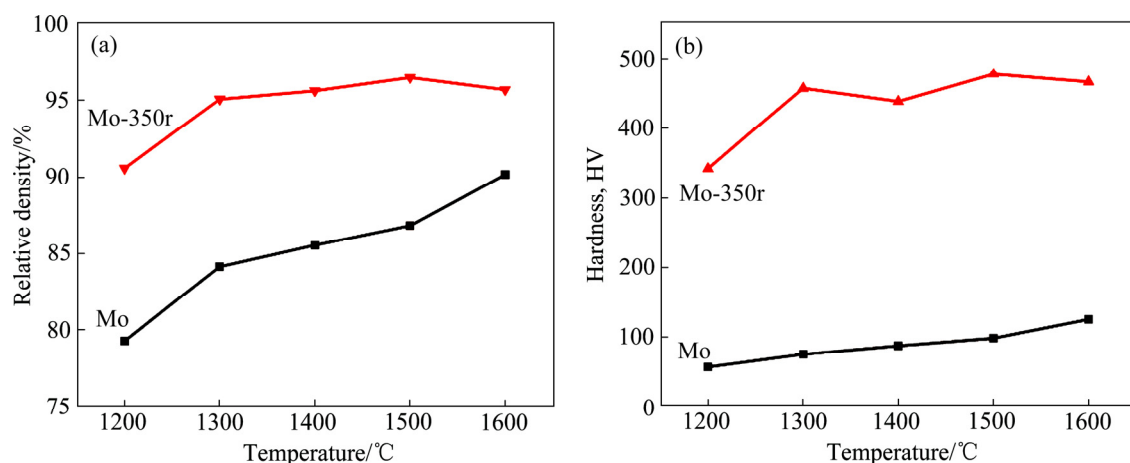


图 3 不同钼粉烧结后致密度和硬度随烧结温度的变化曲线

Fig. 3 Variation curves of relative density(a) and hardness(b) of various Mo powder sintered at different temperatures

球磨过程中产生的大量晶格畸变。

为了排除球磨过程中残余铁粉的影响, 首先对球磨前后粉末的铁含量进行了检测, 如表 2 所示,

球磨过程中引入了约 2.1% 的 Fe。为了研究 Fe 粉对钼粉烧结性能的影响, 通过添加不同含量 Fe 粉与未球磨钼粉混合, 同样在 1300 °C 烧结 2 h 后对比其

致密度和硬度，如表 2 所示。随着 Fe 含量的增加，钼坯的致密度逐步下降，在添加量为 2.1% 时，致密度仅为 71.9%，远低于球磨后钼粉烧结样的 95%。显然，低熔点的 Fe 粉不仅不会改善钼坯的致密化程度，反而会起到负面作用。因此，可以推断，钼粉烧结性能的提升源于高能球磨预处理，而不是球磨期间混入 Fe 粉杂质的影响。

表 2 不同铁含量钼坯的性能

Table 2 Properties of sintered Mo billets with different Fe contents

Powder	Fe content/ %(ICP)	Hardness, HV	Relative density/ %
Before ball milling-Mo	0.024	90.0	83.0
After ball milling-(Mo-350r)	2.1	450.0	95.0
Before ball milling-(Mo-Fe)	1.0	150.0	74.3
Before ball milling-(Mo-Fe)	2.1	108.2	71.9
Before ball milling-(Mo-Fe)	4.0	128.0	71.3

2.3 烧结行为

工业钼粉在不同温度烧结后的微观形貌照片如图 4 所示。由图 4 可看出，粉末在 1200 °C 烧结时，粉末颗粒基本保留球形的原始形貌且颗粒间的孔隙较大，结合不紧密，并未发生明显的致密化行为，如图 4(a)和(d)所示；而当烧结温度升至 1400 °C 时，颗粒间孔隙减少，形成部分烧结颈，孔洞逐步球形化，如图 4(b)和(e)所示；烧结温度进一步升至 1600 °C 时，产生更多烧结颈，且孔洞相互连通，进一步提高致密度，部分孔洞开始球形化，且颗粒显著长大(见图 4(c)和(f))。

图 5 所示为高能球磨后钼粉在不同温度烧结后的 SEM 像。从图 5(a)和(d)来看，钼粉即便在 1200 °C 的相对低温烧结，粉末颗粒之间孔隙较少，晶粒间结合相对紧密，说明致密化效果远优于普通工业钼粉(见图 4(a))；进一步提高烧结温度至 1400 °C，颗粒间形成大量烧结颈，基本没有出现连通孔洞，说明致密化程度进一步提高，但晶粒内部出现了较多微孔，如图 5(b)和(e)所示；即便烧结温度提升至

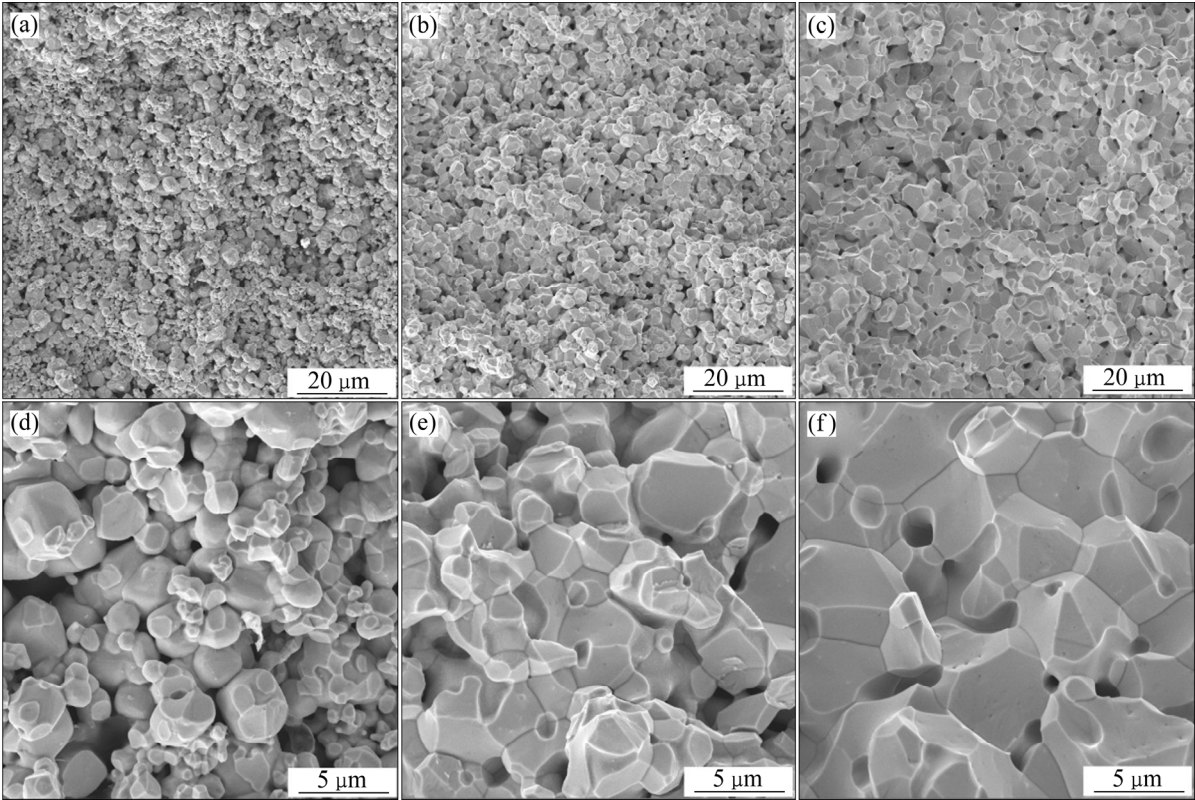


图 4 工业钼粉不同温度烧结后的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of commercial Mo powder sintered at various temperatures: (a), (d) 1200 °C; (b), (e) 1400 °C; (c), (f) 1600 °C

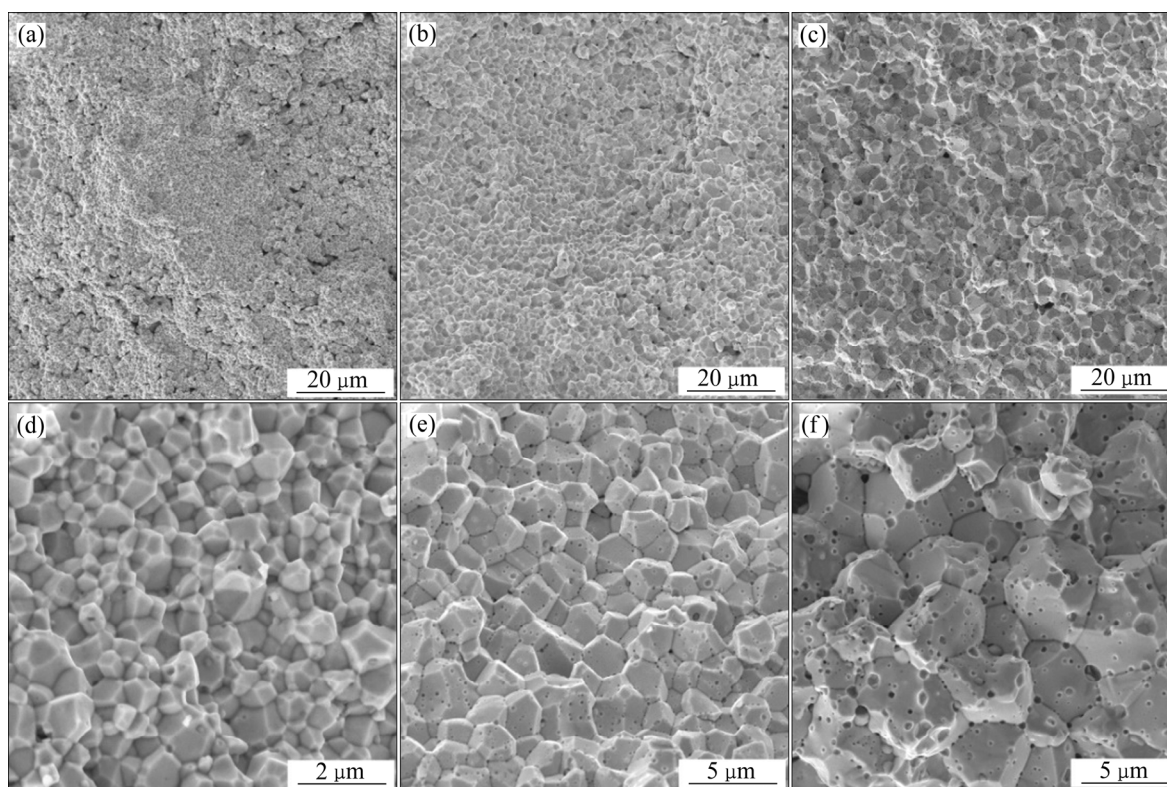


图 5 Mo-350r 在不同温度烧结后所得样品的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of Mo-350r sintered at various temperatures: (a), (d) 1200 °C; (b), (e) 1400 °C; (c), (f) 1600 °C

1600 °C, 晶粒表面微孔并未减少, 且晶粒尺寸发生明显的长大。

2.4 活化机理

活化能是衡量烧结过程中驱动力强弱的指标, 计算公式为

$$K = \frac{1}{t} = B \exp[-Q/(RT)] \quad (3)$$

收缩率计算公式为

$$\frac{\Delta L}{L_0} = k(T)t^{1/n} \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) = \frac{1}{n} \cdot \ln t + \ln[k(T)] \quad (5)$$

式中: K 表示烧结速率常数; t 、 B 、 Q 分别为烧结保温时间、试验常数和烧结激活能; R 为摩尔气体常数, $R=8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; T 是热力学温度; $\Delta L/L_0$ 表示烧结样品的收缩率; $k(T)$ 是与温度有关的常数, 在本实验的温度变化范围内可以看作定值; n 为烧结特征指数^[14-17]。式(3)和(5)经过变换得到:

$$\ln\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) = -\frac{Q}{Rn} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (6)$$

图 6(a)所示为 1600 °C 时烧结时间与收缩率变化关系图, 图 6(c)所示为图 6(a)根据式(5)进行了对数变化后的关系图, 由图 6(c)拟合的直线可以求出斜率 $1/n$ 值; 图 6(b)所示为不同钼烧结样品的收缩率-温度变化关系图, 图 6(d)所示为图 6(b)根据式(6)进行了相应变换后的关系图, 通过拟合求图 6(d)中斜率可以得到 $-Q/(Rn)$ 值, n 值由图 6(c)求出, 由此可以得到活化能 Q 值。通过计算, 未经球磨钼粉的活化能为 462.8 kJ/mol, 与文献[16]中纯钼的烧结活化能 $Q=(405 \pm 20) \text{ kJ/mol}$ 接近, 而球磨后的粉末烧结活化能仅为 104.5 kJ/mol, 远小于前者, 使其能在 1300 °C 的相对低温下获得 95% 的相对密度。

高能球磨提高了粉末系统的总能量, 主要是粉末系统的表面能与畸变能^[18-19]。结合表 1 和图 2 可知, 经高能球磨后的粉末变形更明显, 位错密度更高, 畸变能更大; 同时, 粉末的分散性更好, 其系统表面能也更大。在同一烧结条件下, 初始能量高

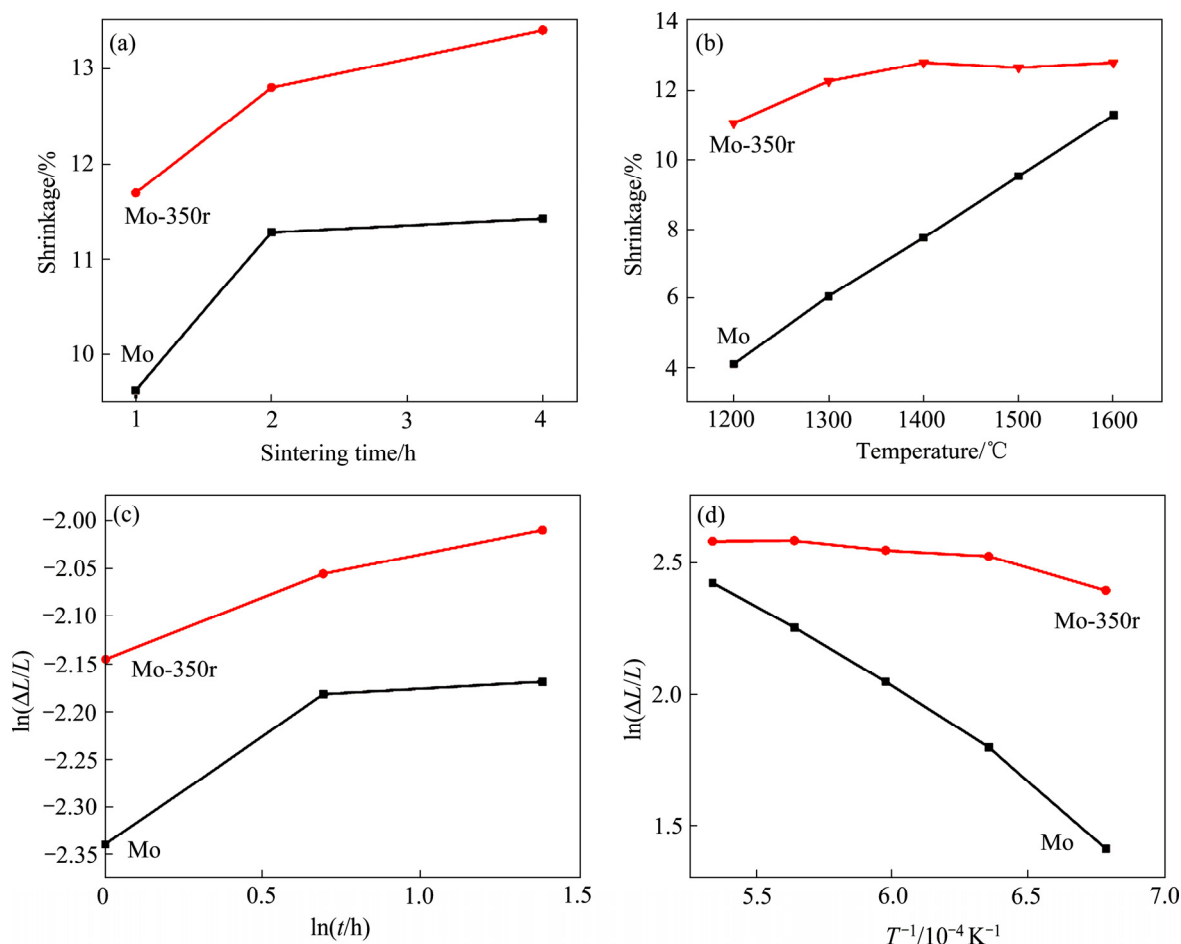


图6 烧结时间和烧结温度与收缩率对应的关系

Fig. 6 Relationship between sintering time((a), (c)), temperature((b), (d)) and shrinkage

的粉末系统所需的烧结活化能更少：表面能高，表面原子易于扩散；畸变多，畸变附件原子处于高能状态，高温下更容易脱离原位置而扩散，烧结进程加快，烧结样品致密度和硬度都较高，晶粒尺寸也更小。高能球磨降低烧结活化能的实质是：部分所需要的烧结活化能以高能球磨的方式将机械能在烧结前转移为粉末系统的能量，表现在烧结时需要从外界获取的烧结活化能降低。

3 结论

1) 高能球磨促使工业钼粉粒度有所减小，系统表面能增加；同时，不断的机械碰撞产生大量位错增殖，产生缺陷，粉末的晶格产生畸变，获得额外的晶格畸变能；二者共同提高了粉末系统的总能量。

2) 高能球磨对钼粉起到了极大的活化作用，对钼粉的烧结行为起到了极大的促进作用。在 1300 °C 的相对低温下，获得钼坯的相对密度为 95%，而显微硬度则高达 450HV，远优于工业钼粉烧结样的相对密度(83%)和显微硬度(90HV)。

REFERENCES

- [1] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009.
XIANG Tie-gen. Molybdenum metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2009.
- [2] KIM Y. Consolidation behavior and hardness of P/M molybdenum[J]. Powder Technology, 2008, 186(3): 213-217.
- [3] SCAPIN M, PERONI L, CARRA F. Investigation and mechanical modeling of pure molybdenum at high strain-rate

- and temperature[J]. *Journal of Dynamic Behavior Materials*, 2016, 2: 460–475.
- [4] MENG B, WAN M, WU X D, et al. Constitutive modeling for high-temperature tensile deformation behavior of pure molybdenum considering strain effects[J]. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 45: 41–47.
- [5] KIM Y, LEE S, NOH J W, et al. Rheological and sintering behaviors of nanostructured molybdenum powder[J]. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 41: 442–448.
- [6] 罗来马, 周宇芬, 章宇翔, 等. 钼基材料的强韧化技术研究现状和发展趋势[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(3): 525–537.
- LUO Lai-ma, ZHOU Yu-fen, ZHANG Yu-xiang, et al. Current status and development trend of toughening technology of molybdenum-based materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(3): 525–537.
- [7] HWANG K S, HUANG H S. Identification of the segregation layer and its effects on the activated sintering and ductility of Ni-doped molybdenum[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(13): 3915–3926.
- [8] KIM G S, KIM H G, KIM D G, et al. Densification behavior of Mo nanopowders prepared by mechanochemical processing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 469(1/2): 401–405.
- [9] ZHOU Z J, DENG N, WANG H, et al. Fabrication of finegrained molybdenum by fast resistance sintering under ultra-high pressure[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 782: 899–904.
- [10] 赵 虎. 钼及钼合金烧结技术研究及发展[J]. *粉末冶金技术*, 2019, 37(5): 382–391.
- ZHAO Hu. Research and development on the sintering techniques of molybdenum and molybdenum alloys[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2019, 37(5): 382–391.
- [11] WILLIAMSON G K, HALL W H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram[J]. *Acta Metallurgica*, 1953, 1(1): 22–31.
- [12] IRFAN H, RACIK K M, ANAND S. Microstructural evaluation of CoAl₂O₄ nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2018, 6(1): 54–62.
- [13] WILLIAMSON G K, SMALLMAN R E. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum[J]. *Philosophical Magazine*, 1956, 1(1): 34–46.
- [14] YOUNG W S, CUTLER I B. Initial sintering with constant rates of heating[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1970, 53(12): 659–663.
- [15] WANG J, RAJ R. Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(5): 1172–1175.
- [16] GERMAN R M, MUNIR Z A. Heterodiffusion model for the activated sintering of molybdenum[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1978, 58(1): 61–74.
- [17] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019.
- HUANG Pei-yun. *Theory of power metallurgy*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.
- [18] MAGINI M, IASONNA A. Energy transfer in mechanical alloying (overview)[J]. *Materials Transactions*, 1995, 36(2): 123–133.
- [19] 刘玮书, 张波萍, 李敬锋, 等. 机械合金化合成 CoSb₃ 过程中的固相反应机理的热力学解释[J]. *物理学报*, 2006, 55(1): 465–471.
- LIU Wei-shu, ZHANG Bo-ping, LI Jing-feng, et al. Thermodynamic explanation of solid-state reactions in synthesis process of CoSb₃ via mechanical alloying[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(1): 465–471.

Low-temperature densification of molybdenum powder activated by high-energy ball milling

LI Kai, WANG De-zhi, WU Zhuang-zhi, DUAN Bo-hua, LIU Xin-li

(School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The commercial molybdenum powder was activated by the pretreatment of high-energy ball milling, the effects of ball milling time on its morphology as well as physical characteristics were studied, and the corresponding sintering densification behavior and activation mechanism were also investigated, which was compared with that of the commercial molybdenum pure molybdenum powder. The results show that the commercial molybdenum powder has been effectively activated by mechanical high-energy ball milling and obtained additional surface energy and lattice distortion energy, leading to the significant reduction of sintering densification temperatures. Sintered at 1300 °C, the obtained billets achieve a high relative density of 95% and microhardness of 450 HV, much larger than those of commercial molybdenum powder(83%, 90 HV).

Key words: high-energy ball milling; mechanical activation; low-temperature sintering; densification

Foundation item: Project(2017YFB0306001) supported by the National Key Research Development Program of China

Received date: 2021-02-25; **Accepted date:** 2021-07-14

Corresponding author: WANG De-zhi; Tel: +86-731-88830202; E-mail: dzwang@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)