

## 微纳米粉体机械复合的配比关系

王宏宇<sup>1,2</sup>, 左敦稳<sup>1</sup>, 孙玉利<sup>1</sup>, 朱永伟<sup>1</sup>

(1. 南京航空航天大学 江苏省精密与微细制造技术重点实验室, 南京 210016;

2. 江苏大学 机械工程学院, 镇江 212013)

**摘要:** 基于 ALONSO 提出的包覆式复合粒子配比关系的估算方法, 结合纳米粒子在复合粉体中的存在形式, 通过理论分析建立微纳米粉体机械复合配比关系的理论模型, 讨论不同粒径差的微纳米粉体配比关系的确定, 通过实验研究进一步明确填充系数, 并将理论估算与相关实验研究进行对比。研究表明, 采用该模型进行微纳米粉体机械复合配比关系的估算具有较强的可操作性, 尤其是当微纳米粉体粒径相差 3 个及以上数量级时, 该模型仅与微纳米粉体的密度有关, 通过与实验研究对比发现, 估算结果与实验寻优结果基本一致, 说明本模型对微纳米粉体机械复合具有一定的指导作用及工程应用价值。

**关键词:** 复合材料; 配比关系; 颗粒增强; 纳米粉体

中图分类号: TF 123.1; TB 333

文献标识码: A

## Mixture ratio of micro/nano-powders prepared by mechanical composite process

WANG Hong-yu<sup>1,2</sup>, ZUO Dun-wen<sup>1</sup>, SUN Yu-li<sup>1</sup>, ZHU Yong-wei<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Precision and Micro-manufacturing Technology,  
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Based on the estimation method of mixture ratio of covered composite particles presented by ALONSO and two existing forms of nanometer particles in composite powders, a theoretical model of mixture ratio of micro/nano-powders prepared by mechanical composite process is established by theoretical analysis. The mixture ratio determination of  $D$ -ratio of grain size powders was, then discussed the filling coefficient through experiments was identified, and the theoretical estimation results were compared with correlative experimental ones. The result shows that the model formed has good operational performance. The model is only related to the densities of microns and nanometer powders, when the ratio of grain size is 3 and more than 3 orders of magnitude. It is indicated that the estimation results are consistent with the experimental optimal ones. This is confirmed that the model discussed has considerable application prospect and reference value for micro/nano-powders prepared by mechanical composite process.

**Key words:** composite; mixture ratio; particle reinforcement; nano-powders

随着纳米科技的发展, 纳米材料研究的重点已由单一的纳米粉体制备逐渐转向纳米块体和纳米涂层的应用与开发, 其中纳米颗粒增强金属基复合涂层已成

为工程研究的热点问题之一<sup>[1-2]</sup>。在制备纳米颗粒增强金属基复合涂层的过程中, 如何将纳米粉体和微米粉体均匀地混(复)合, 是与纳米颗粒增强作用和复合涂

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20060287019)

收稿日期: 2007-09-27; 修订日期: 2008-03-04

通讯作者: 王宏宇, 讲师, 博士研究生; 电话: 025-84892516, 025-84890249; E-mail: wangdoudou1974@163.com

层整体性能直接相关的关键技术之一<sup>[3]</sup>。微纳米粉体复合处理方法可分为机械法、气相法、液相法和固相法等四大类。其中机械法具有处理时间短、反应过程易控制、可连续批量生产等优点,在生产实践中得到了广泛的应用<sup>[4-5]</sup>。在纳米粉体和微米粉体机械复合时,粉体的配比关系是决定其复合均匀性及纳米颗粒团聚程度的主要因素之一<sup>[6-7]</sup>。

目前,对于纳米粉体和微米粉体机械复合的配比关系多采用实验法<sup>[8-9]</sup>,通过理论模型建立微纳米粉体机械复合配比关系的研究并不多见。本文作者基于ALONSO<sup>[6]</sup>和李凤生等<sup>[7]</sup>提出的包覆式复合粒子不同大小粒子配比的估算方法,结合微纳米粉体机械复合的工艺特点,对微纳米粉体机械复合配比关系进行了理论推导并通过实验研究,建立了符合微纳米粉体机械复合配比关系的理论模型,以期能够对微纳米粉体机械复合提供一定的参考。

## 1 包覆式复合粒子理论模型<sup>[7]</sup>

日本 ALONSO 提出的包覆式复合粒子不同大小粒子配比的估算方法,计算式为

$$N_f = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{D/d+1}{\lambda} \right)^2 \quad (1)$$

式中  $N_f$  为单个母粒子包覆的子粒子数;  $D$  为母粒子直径;  $d$  为子粒子直径;  $\lambda$  为两个相邻粒子的平均距离系数,  $\lambda=1\sim 2$ 。

$\lambda=1$  为六方紧密包覆型,即子粒子紧密排列于母粒子表面(图 1(a));  $\lambda=2$  为理想随机包覆型,即子粒子以等距离排列于母粒子表面(图 1(b)); 实际情况则更多的表现为随机包覆,  $\lambda$  值可根据要求在 1~2 之间选择(图 1(c))。

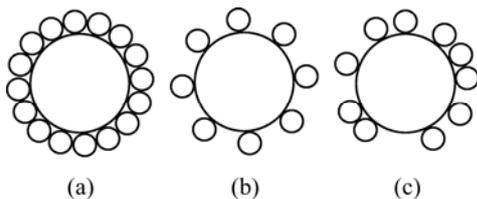


图 1 母粒子被子粒子单层包覆剖面图<sup>[7]</sup>

**Fig.1** Sectional drawing of master particle covered by monolayer sub-particles<sup>[7]</sup>: (a) Compact type; (b) Ideal random type; (c) Random type

## 2 微纳米粉体机械复合配比关系的理论分析

### 2.1 微纳米粉体机械复合的基本原理

微纳米机械复合法的基本原理是利用不同形式的机械作用力,使不同种类和不同粒径大小的微、纳米粒子发生复合,形成由 2 种或 2 种以上的粒子均匀混(化)合而成的微纳米复合粒子<sup>[7]</sup>。通常按照不同粒子之间是否发生化学反应,机械复合法又分为机械混合法和机械化学法两类。采用机械复合处理技术如最为典型的球磨法、研磨法等进行微纳米粒子复合时,上述 2 种情况是同时存在的。图 2 所示为机械复合粒子中子粒子的理想分布。图 2 中 1 所指子粒子和母粒子形成化学键包覆在母粒子上形成包覆式复合粒子,2 所指子粒子进入复合粒子间隙中以混合(微团聚)形式存在。

ALONSO 提出的配比估算方法中,只考虑了第一种情况,即子、母粒子形成包覆式复合粒子。事实上,在微米粉体和纳米粉体机械复合时,即使很好地处理工艺也无法保证纳米粒子全部包覆在微米粒子上,纳米粒子很大一部分将以混合(微团聚)的形式存在,尤其是当不同粒子粒径相差较大时,混合情况所占比例将更为突出。显然,在微纳米粉体机械复合时,如果仅按包覆形式设计配比关系是比较保守的,往往会造成由于纳米粒子加入量不足,在微米粒子上不能形成有效包覆而无法体现复合粒子的协同多功能效应等特性。

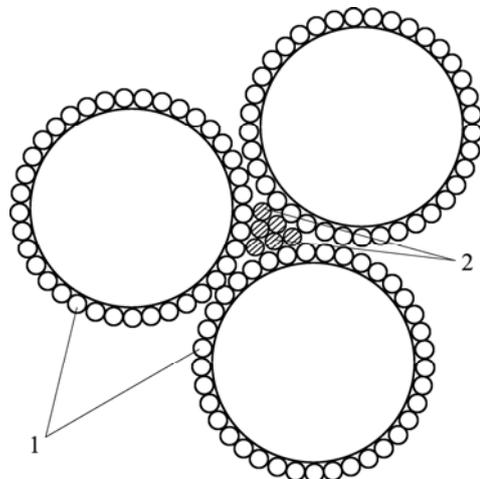


图 2 机械复合粒子中子粒子的理想分布

**Fig.2** Ideal distribution of sub-particles of mechanical composite particle: 1—Coating type; 2—Mixing type

## 2.2 基本假设与理论推导

根据上述对微纳米粉体机械复合时纳米粒子存在形式的分析,本研究对 ALONSO 的模型进行了发展,以期建立适合微纳米粉体机械复合时不同大小粒子配比的理论模型。

为简化模型作如下假设:设微米粒子(母粒子)直径为  $D$ ,纳米粒子(子粒子)直径为  $d$ ,纳米粒子在微米粒子外表是以单层六方紧密形式排列( $\lambda=1$ ),将包覆式复合粒子看作一直径为  $D+2d$  的球体,包覆式复合粒子在空间中以密排六方结构排列,纳米粒子也以密排六方结构填充其中间隙。借鉴晶体原子排列理论中密排六方晶格的参数值可知,理想轴高与边长的比值为  $2\sqrt{2}/\sqrt{3}$ ,一个密排六方结构单元中含6个球体,其致密度为0.74。利用上述参数计算可得单个包覆式复合粒子对应的间隙为

$$\begin{aligned} X &= (1-0.74) \times V_{D+2d} / 6 \\ &= 0.26 \times 6 \times \left( \frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \right) (D+2d)^3 / 6 \\ &= 0.13\sqrt{2}(D+2d)^3 \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $X$  为单个包覆式复合粒子对应的间隙;  $V_{D+2d}$  为包覆式复合粒子密排六方结构单元的体积。

微纳米粉体复合时,以密排六方排列进入单个复合粒子对应间隙的纳米粒子最大数量( $N_{X, \max}$ )可根据下式进行计算:

$$\begin{aligned} N_{X, \max} &= 6X / V_d \\ &= 6 \times 0.13\sqrt{2}(D+2d)^3 / \left[ 6 \times \left( \frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \right) d^3 \right] \\ &= 0.26 \left( \frac{D}{d} + 2 \right)^3 \end{aligned} \quad (3)$$

式中  $V_d$  为纳米粒子密排六方结构单元的体积。

在粒径确定的情况下,单个微米粒子配比纳米粒子的最大值(极限数目)可根据下式进行计算:

$$\begin{aligned} N_{\max} &= N_{f, \max} + N_{X, \max} \\ &= \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{D}{d} + 1 \right)^2 + 0.26 \left( \frac{D}{d} + 2 \right)^3 \end{aligned} \quad (4)$$

根据上述假设推导的微纳米粒子数量配比关系,是在纳米粒子以单层六方紧密形式排列包覆在微米粒子表面和以密排六方结构填充复合粒子之间间隙的假设下得出的。事实上,纳米粒子在微米粒子表面更多的是表现为随机包覆,所以仍需引入两个相邻粒子的平均距离系数,为了简化模型,取  $\lambda=\sqrt{2}$ 。众所周知,

密排六方结构排列是一种非常紧密的排列方式,纳米粒子以这种方式进行排列实际上已经发生了相当严重的团聚,这和建立理论模型来指导微纳米粉体机械复合的初衷是不一致的。纳米粒子在复合粒子之间理想的填充形式,应为均匀无团聚或微团聚松散分布。因此,在式(4)的基础上引入2个相邻粒子的平均距离  $\lambda$  和填充系数  $K$  可得下式:

$$N = N_f + N_X = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{D}{d} + 1 \right)^2 + 0.26K \left( \frac{D}{d} + 2 \right)^3 \quad (5)$$

## 2.3 不同粒径情况下配比关系的确定

机械复合时,微米粉体和纳米粉体两者的粒径差为1~5个数量级。下面分别对不同粒径差的微纳米粉体的配比进行讨论。

如果粒径相差1个数量级,式(5)中前后两项所占比例大致相当,此时应采用式(5)进行配比计算;如果粒径相差2个数量级,式(5)中后一项所占比例增大,一般情况下仍采用式(5)进行配比计算,在配比精度要求不高的情况下可以直接采用式(6)进行估算。如果粒径相差3个数量级及以上时,可以看出前一项和后一项相差2个以上数量级,前一项可以忽略不计,此时直接采用下式确定配比:

$$N = N_X = 0.26K \left( \frac{D}{d} + 2 \right)^3 \quad (6)$$

在微纳米粉体机械复合时,往往采用的是质量配比。为方便使用,将数量配比转化为质量配比如式(7)和式(8)所示。多数情况下,出于提高微米粉体使用性能及附加值的考虑,微米粉体和纳米粉体两者的粒径差为3个数量级及以上。从式(8)可以看出,此时的质量配比仅与粉体材料密度有关,与粒子的粒径大小无关,有效地减小了由于粉体粒径一般分布较大而引起的误差,配比关系的确定将更加精确。

$$\varepsilon_{\text{wt}} = \frac{d^3 \rho_n}{D^3 \rho_w} \left( \frac{\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{D}{d} + 1 \right)^2 + 0.26K \left( \frac{D}{d} + 2 \right)^3 \right) \quad (7)$$

$$\varepsilon_{\text{wt}} = 0.26K \frac{\rho_n}{\rho_w} \quad (8)$$

式中  $\varepsilon_{\text{wt}}$  为纳米粉和微米粉的质量比;  $\rho_n$  为纳米粉体材料的密度;  $\rho_w$  为微米粉体材料的密度。

## 2.4 填充系数 $K$ 的确定

本文选择平均粒径为  $75 \mu\text{m}$  的 NiCrAlY 微米粉体和平均粒径为  $20 \text{ nm}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉体,其中微米粉末材料的密度为  $8.5 \text{ g/cm}^3$ ,纳米粉末材料的密度为

3.97 g/cm<sup>3</sup>; 采用本文作者提出的复合粉体制备工艺进行粉体机械复合<sup>[10]</sup>, 球磨速度为 260 r/min, 球磨时间为 30 min; 填充系数  $K$  分别取 0.1、0.2 和 0.3; 根据式(8)计算, 可得出纳米粉末的质量分数分别为 1.2%、2.4%和 3.6%, 将上述结果取整, 选定试验用质量分数为 1%、2%和 4%; 采用 JEOL 公司生产的 JSM-7001F 场发射扫描电镜观察复合粉体的形貌。

图 3(a)~(c)分别为加入 1%、2%和 4%纳米粉末的微纳米复合粉末的 SEM 像。从图中可以看出, 纳米粒子是以包覆在微米粒子表面和形成微团聚体两种形式存在, 而且后者所占比例很大, 这和 2.1 节所述微纳米粉体机械复合基本原理中所提及的纳米粒子存在形式是一致的。当加入 1%纳米粉末时, 纳米粒子整体分布非常均匀, 纳米微团聚体尺寸在 50~150 nm 之间; 当加入量增加到 2%时, 包覆在微米表面上纳米

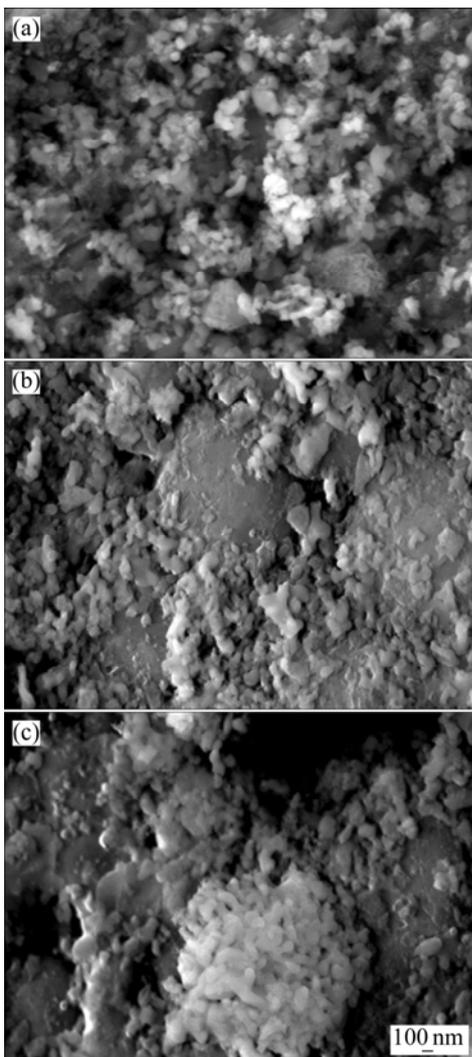


图 3 微纳米机械复合粉末的 SEM 像

Fig.3 SEM images of mechanical composite micro/nanopowders: (a) 1%; (b) 2%; (c) 4%

粒子有所减少, 同时纳米微团聚体尺寸有所增大, 部分团聚体达到 300 nm 左右; 当加入量达到 4%时, 出现尺寸约为 1  $\mu\text{m}$  左右的大团聚体。根据此实验结果可以得出, 填充系数  $K$  的取值以 0.1 为最佳。

将  $K=0.1$  代入式(7)和(8)可得, 最终的微纳米粉体机械复合配比关系的估算公式。当微纳米粉体粒径相差 1~2 个数量级时, 采用下式进行配比计算:

$$\varepsilon_{\text{wt}} = \frac{d^3 \rho_n}{D^3 \rho_w} \left[ \frac{\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{D}{d} + 1 \right)^2 + 0.026 \left( \frac{D}{d} + 2 \right)^3 \right] \quad (9)$$

当粒径相差 3 个数量级及以上时, 则采用下式进行配比计算:

$$\varepsilon_{\text{wt}} = 0.026 \frac{\rho_n}{\rho_w} \quad (10)$$

将文献[11~15]中所述相关参数代入本文所建立的配比关系模型中, 计算出的质量配比和相应文献中采用实验法研究的优化结果基本一致。例如, 文献[11]中采用平均粒径为 6  $\mu\text{m}$  的纯铝粉和平均粒径为 25 nm 的 SiC 粉制备的纳米颗粒增强铝基复合材料, 当加入 3.6%(质量分数)纳米粉时, 纳米粒子均匀分布, 局部出现微团聚体; 将其所述粉末粒径及密度(铝的密度为 2.7 g/cm<sup>3</sup>, SiC 的密度为 3.2 g/cm<sup>3</sup>)代入式(9), 计算出的质量配比为 4%。这说明本文作者所建立的微纳米粉体机械复合配比关系的理论模型是比较精确的, 可以用来指导工程实践中微纳米粉体机械复合时配比的估算。

### 3 结论

1) 所建立的微纳米粉体机械复合配比关系的理论模型, 不仅具有较强的可操作性, 而且估算结果也是比较精确的, 对确定微、纳米粉体机械复合配比关系具有较强的指导作用, 可缩短实验寻优过程。

2) 所建立的配比模型不受粉体种类的限制, 对于不同粉体均具有较好的适应性。

3) 当微纳米粉体粒径相差 3 个数量级及以上时, 所建立的配比模型仅涉及微、纳米粉体的密度, 避免了粉体粒径的不确定性引起的误差, 提高了配比估算精度。

### REFERENCES

- [1] GLETTTER H. Nanostructure material: Basic concepts and microstructure[J]. Acta Material, 2000(48): 1-29.

- [2] 张 晖, 何宜柱. 纳米颗粒增强金属基复合涂层的研究进展[J]. 安徽工业大学学报, 2006, 23(1): 21-25.  
ZHANG Hui, HE Yi-Zhu. Research progress on nano-particle reinforced metal matrix composite coatings[J]. Journal of Anhui University of Technology, 2006, 23(1): 21-25.
- [3] 徐滨士, 刘世参, 梁秀兵. 纳米表面工程的进展与展望[J]. 机械工程学报, 2003, 39(10): 21-26.  
XU Bin-Shi, LIU Shi-can, LIANG Xiu-bing. Progress and prospect of nano-material surface engineering[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2003, 39(10): 21-26.
- [4] 骆心怡, 左敦稳, 王 珉, 李顺林, 杨文涛, 常 华. 纳米 CeO<sub>2</sub>/Zn 复合粉末的高能球磨法制备与表征[J]. 南京航空航天大学学报, 2006, 38(3): 383-387.  
LUO Xin-yi, ZUO Dun-wen, WANG Min, LI Shun-lin, YANG Wen-tao, CHANG Hua. Preparation and characterizations of CeO<sub>2</sub>/Zn nano-composite Powder by high-energy ball milling[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2006, 38(3): 383-387.
- [5] 郝雨林, 柴东郎, 宋机智, 张文兴. 高能球磨及热挤压制备亚微米结构 Al 基复合材料[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(S2): 220-223.  
XI Yu-lin, CHAI Dong-lang, SONG Ji-zhi, ZHANG Wen-xing. Submicron-structured Al matrix composite by ball-milling and hot-extruding techniques[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(S2): 220-223.
- [6] ALONSO M. The effect of random positioning on the packing of particles adhering to the surface of a central particle[J]. Powder Technology, 1990(62): 35-40.
- [7] 李凤生, 杨 毅. 纳米/微米复合技术及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 1-11.  
LI Feng-sheng, YANG Yi. Nanometer & micron composite technology and its application[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002: 1-11.
- [8] 郝 斌, 崔 华, 余志勇, 罗海荣, 杨 滨, 张济山. 纳米 SiC 颗粒增强铝基复合材料制备工艺研究[J]. 材料工程, 2006(S1): 489-491.  
HAO Bin, CUI Hua, YU Zhi-yong, LUO Hai-rong, YANG Bin, ZHANG Ji-shan. Study on fabrication of nano-SiCp reinforced Al matrix composite[J]. Materials Engineering, 2006(S1): 489-491.
- [9] 范景莲, 汪登龙, 黄伯云, 曹建虎, 马运柱. MA 制备 W-Ni-Fe 纳米复合粉末的工艺优化[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 6-12.  
FAN Jing-lian, WANG Deng-long, HUANG Bai-yun, CAO Jian-hu, MA Yun-zhu. Optimization on mechanical alloying process of 90W-7Ni-3Fe nano-crystalline composite powder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 6-12.
- [10] 王宏宇, 左敦稳, 李多生, 骆心怡, 王明娣, 朱永伟. 纳米陶瓷/微米金属复合粉体的机械制备方法. CN 200710024996.X [P]. 2007-12-19.  
WANG Hong-yu, ZUO Dun-wen, LI Duo-sheng, LUO Xin-yi, WANG Ming-di, ZHU Yong-wei. The mechanical preparation techniques of nano-ceramics/micron metal. CN 200710024996.X [P]. 2007-12-19.
- [11] 贺春林, 刘常升, 孙旭东, 才庆魁. 纳米 SiC 颗粒增强铝基复合材料的拉伸性能[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2005, 26(6): 554-557.  
HE Chun-lin, LIU Chang-shen, SUN Xun-dong, CAI Qing-kui. Tensile properties of SiC nanoparticle reinforced pure aluminum matrix composites[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2005, 26(6): 554-557.
- [12] ROY A C, TAMER E, LI L. Synthesis of hard nano-structured metal matrix composite boride coatings using combined laser and sol-gel technology[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 445/446: 193-202.
- [13] LI M, ZHANG S, LI H, HE Y, YOON J H. Effect of nano-CeO<sub>2</sub> on cobalt based alloy laser coatings[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 202(1/3): 107-111.
- [14] ZHAO Li-dong, PARCO M, LUGSCHEIDER E. Wear behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersion strengthened MCrAlY coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 184: 298-306.
- [15] AJDELSZTAJN L, PICAS J A, KIM G E. Oxidation behavior of HVOF sprayed nanocrystalline NiCrAlY powder[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 338: 33-43.

(编辑 陈爱华)