

文章编号: 1004-0609(2003)01-0116-06

PCA 对机械合金化纳米粉末的 SEM 结构与成分分布均匀性的影响^①

范景莲, 黄伯云, 汪登龙

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南省纳米材料工程技术联合研究中心, 长沙 410083)

摘 要: 添加过程控制剂(PCA)大大提高了机械合金化粉末中不同元素粉末的成分分布的均匀性, 大大改变了粉末形貌特征。PCA 种类对机械合金化粉末的 SEM 形貌特征和成分分布的均匀性有较大的影响。与不添加 PCA 相比, 固体介质 PCA 对进一步细化粉末粒度、提高成分均匀分布、降低粉末团聚和减少夹杂有一定作用, 但效果不如液体介质 PCA 显著, 此时粉末形貌呈等轴状或棒状。采用液体 PCA 所制备的粉末形貌呈薄片状或针状。

关键词: 机械合金化; 纳米粉末; 粉末特性

中图分类号: TF 122.1

文献标识码: A

在粉末冶金纳米材料的制备中, 纳米粉末的制备和其后纳米粉末的烧结是很重要的两个方面。其中, 纳米粉末制备是很关键的第一步, 纳米粉末的成分均匀性、杂质脏化、粉末形貌特征、粉末的粒度与比表面特性都将影响其后纳米粉末的烧结^[1]。

制备纳米粉末的方法目前有几种^[2]: 机械合金化(MA)、冷炼干燥、溶胶-凝胶、喷雾干燥热转换、气相沉积、反应喷射沉积、真空等离子体沉积等。其中, 机械合金化是制备具有超饱和固溶体和纳米晶结构的复合粉末最简单、最经济、应用最为广泛的一种方法, 国内外学者大多采用此方法制备纳米粉末。国内外专家学者^[3~8]都采用机械合金化对不同成分 W-Ni-Fe 高比重合金纳米复合粉末的制备进行了大量的研究。但是在机械合金化过程中, 粉末存在的严重团聚结块和粘壁现象, 是阻碍机械合金化发展的一个大问题。为了解决此问题, 我们研究了添加过程控制剂(简称 PCA)对粉末性能的影响。通过添加过程控制剂, 粉末的团聚、结块、粘壁和夹杂等现象都得到了有效地控制, 粉末的粒度和比表面特性也发生了很大的变化。粉末粒度和比表面往往是联系在一起的, 粒度与比表面的变化也会伴随着粉末形貌的变化, 而粉末的形貌特征在很大程度上决定了粉末的成形性^[9, 10]。本文作者在前阶段工作的基础上, 采用扫描电镜分析了添加 PCA 对机械合金化 W-Ni-Fe 粉末的形貌和成分分

布均匀性的影响。

1 实验

实验用金属粉末主要有: 还原 W 粉、羰基 Ni 粉和羰基 Fe 粉。W 粉、Ni 粉和 Fe 粉的原始粒度分别为 2.91 μm , 2.66 μm 和 3.97 μm 。将 W 粉、Ni 粉和 Fe 粉按照一定的比例称量并进行预混合, 然后在混合粉末中加入一定量的表面活性剂(简称 SA)或过程控制剂^[7]。再将粉末混合物放在 QM-1 型行星式高能球磨机中进行球磨。机械合金化工艺与文献[7]中相同。然后对不同时间的机械合金化粉末取样, 采用日本 JSM35 型扫描电子显微镜(SEM)分析机械合金化粉末的形貌特征, 并采用 EDX 能谱面分布图分析复合粉末中 W, Ni, Fe 等元素粉末的成分点的分布, 由此确定各元素粉末的成分分布的均匀性, 并采用 EDX 能谱分析了未加 PCA 时机械合金化过程中引入的夹杂和对粉末成分的影响。

2 结果与讨论

2.1 机械合金化纳米粉末的 SEM 形貌特征

机械合金化时, W, Ni, Fe 原始机械混合粉末虽然已经达到一定程度上的混合, 但仍然保持各原始粉末的形貌特征, 呈团聚状态的 W 粉、球形 Ni

① 基金项目: 湖南省纳米材料工程技术联合研究中心资助项目(01JZY2057); 兵器工业部“十五”预研项目(40404040302); 国家重点基础研究发展规划项目(G2000067203-1) 收稿日期: 2002-01-23; 修订日期: 2002-05-16

作者简介: 范景莲(1968-), 女, 教授, 博士。

通讯联系人: 范景莲, 教授, 中南大学粉末冶金研究院, 长沙 410083, 电话: 0731-8836652, 8877651; E-mail: fjl@mail.csu.edu.cn

和 Fe 粉未能较好地分散, 各自保持局部的团聚状态。球磨过程中, 由于粉末颗粒之间反复发生撕裂和冷焊, 不断产生新生原子面, 表面原子的配位不饱和性增加。表面原子的配位不饱和性将导致大量的悬键和不饱和键等, 从而提高活性, 异类原子互相吸引, 异类原子之间的距离将缩短, 原子互扩散加快, 逐渐失去原有粉末形状, 形成亚稳态的复合层显微组织结构。未添加 PCA 时, 粉末由同类元素颗粒简单的软团聚变成异类原子结合力较强的亚稳态硬团聚, 逐渐形成较为致密的复合颗粒。图 1 所示是未机械合金化的混合粉末和机械合金化不同时间后粉末的 SEM 形貌。机械合金化大大改变了粉末的形貌特征。机械合金化后, 粉末中未出现明显的多角形单个 W 晶粒和球形 Ni 粉和 Fe 粉, 粉末形状单一化, 形成多种元素包覆在一起的复合粉末颗粒。此时颗粒内包含若干个微颗粒。添加过程控制剂(PCA)或表面活性剂对机械合金化粉末的形状有影响。不加 PCA 的机械合金化粉末为等轴状颗粒, 粉末颗粒的大小极不均匀。添加固体有机介质 PCA1 机械合金化则出现了长条状的颗粒或复合包裹体, 颗粒大小分布较为均匀; 而添加液态介质 PCA2 机械合金化的粉末为形状单一的薄片状。

添加 PCA 对机械合金化粉末的团聚和颗粒粒度均匀性的影响可以从 SEM 显微组织上表现出来。未加 PCA 时机械合金化粉末团聚颗粒较大, 而且大小分布极不均匀, 存在粒度较大的颗粒。而加 PCA 的团聚颗粒较小, 团聚颗粒的大小相近, 说明添加 PCA 对团聚有一定的阻碍作用, 而且加液态介质 PCA2 的粒度要比加固态介质 PCA1 的粒度更小且更均匀。这主要是因为采用液态介质作为 PCA 时, 液态介质可以更有效地将粉末分散, 机械合金化可以更均匀地实现, 因而颗粒更小, 且分布更均匀。采用固态介质 PCA1 时, PCA1 在粉末中的分散性没有液态介质 PCA2 好, 所以它对粉末团聚的阻碍作用也较小。添加固态介质 PCA1 时, 随机械合金化时间增加, 粉末发生团聚的程度也增加, 粉末颗粒的粒度分布不均程度也增加, 细小的复合粉末颗粒趋于团聚在一起形成较大形状的颗粒。当采用液态介质作为 PCA 时, 随机械合金化时间增加, 粉末颗粒也发生团聚, 但粉末发生团聚的程度大大降低。在各种条件下所制备的机械合金化纳米粉末的晶粒尺寸采用 X 射线衍射(XRD)检测。表 1 所示为与图 1 相对应的晶粒尺寸。采用液体 PCA 所制备的纳米粉末晶粒尺寸较采用固体 PCA 的晶粒尺寸小。机械合金化 60 h 可以制备晶粒尺寸为 10 nm

以下的纳米复合粉末。但与未加 PCA 相比, 得到同样晶粒尺寸所需的时间更长, 这主要是由于介质的阻碍作用所致。

表 1 不同条件下粉末的晶粒尺寸(nm)

Table 1 Crystal size of W-Ni-Fe powder MA-ed at different conditions (nm)

Condition	MA 0 h	MA 20 h	MA 40 h	MA 60 h
No PCA	332.2	15.0	7.8	10.7
Solid PCA		37.2	18.0	13.1
Liquid PCA		28.9	15.7	9.0

2.2 粉末各组元成分分布的均匀性

为了了解机械合金化粉末成分分布的均匀性, 对未机械合金化和机械合金化 40 h 的粉末在 1000 倍下的 SEM 扫描形貌的整个区域进行面扫描, 采用 EDX 能谱面分布图对粉末颗粒中的 W, Ni, Fe 元素的成分分布进行分析。分析结果如图 2 所示。

图中白色小点的分布代表所测成分在整个区域分布的均匀性, 局部富集白色区域说明此时成分分布不均匀。比较未机械合金化和机械合金化 40 h 的成分分布情况可以看出, 未机械合金化时, 粉末中的 Ni, Fe 成分分布极为不均匀, 出现大量的富 Ni 和富 Fe 的富集区。机械合金化使成分组元含量较少的 Ni、Fe 元素分布非常均匀, 极少出现局部成分富集的现象。对于未加 PCA 的粉末, 当机械合金化 40h 时, 粉末成分分布达到很均匀的程度。当粉末中添加表面活性剂作为 PCA 后, 由于 PCA 对粉末表面的吸附性而对机械合金化起到一定的延缓作用, 机械合金化发生相结构变化需要更长的时间。当机械合金化 40 h 时, 仍出现微量成分组元局部成分富集的现象。随机械合金化时间延长, 成分扩散更均匀, 成分分布也更均匀, 未出现局部富 Ni 和富 Fe 的现象。这说明添加 PCA 后, 成分的均匀分布同样也受到 PCA 介质的影响, 需要经过更长的时间。

2.3 机械合金化过程对粉末成分与夹杂的影响

在机械合金化过程中, 研磨球之间以及研磨球与球磨罐之间相互间的强烈冲击与磨擦使研磨球与球磨罐发生磨损, 从而导致杂质进入球磨粉末中, 使其成分发生变化。这是机械合金化的主要缺点。表 2 是不同条件下球磨后利用化学分析法测定的粉末的主要成分组成。

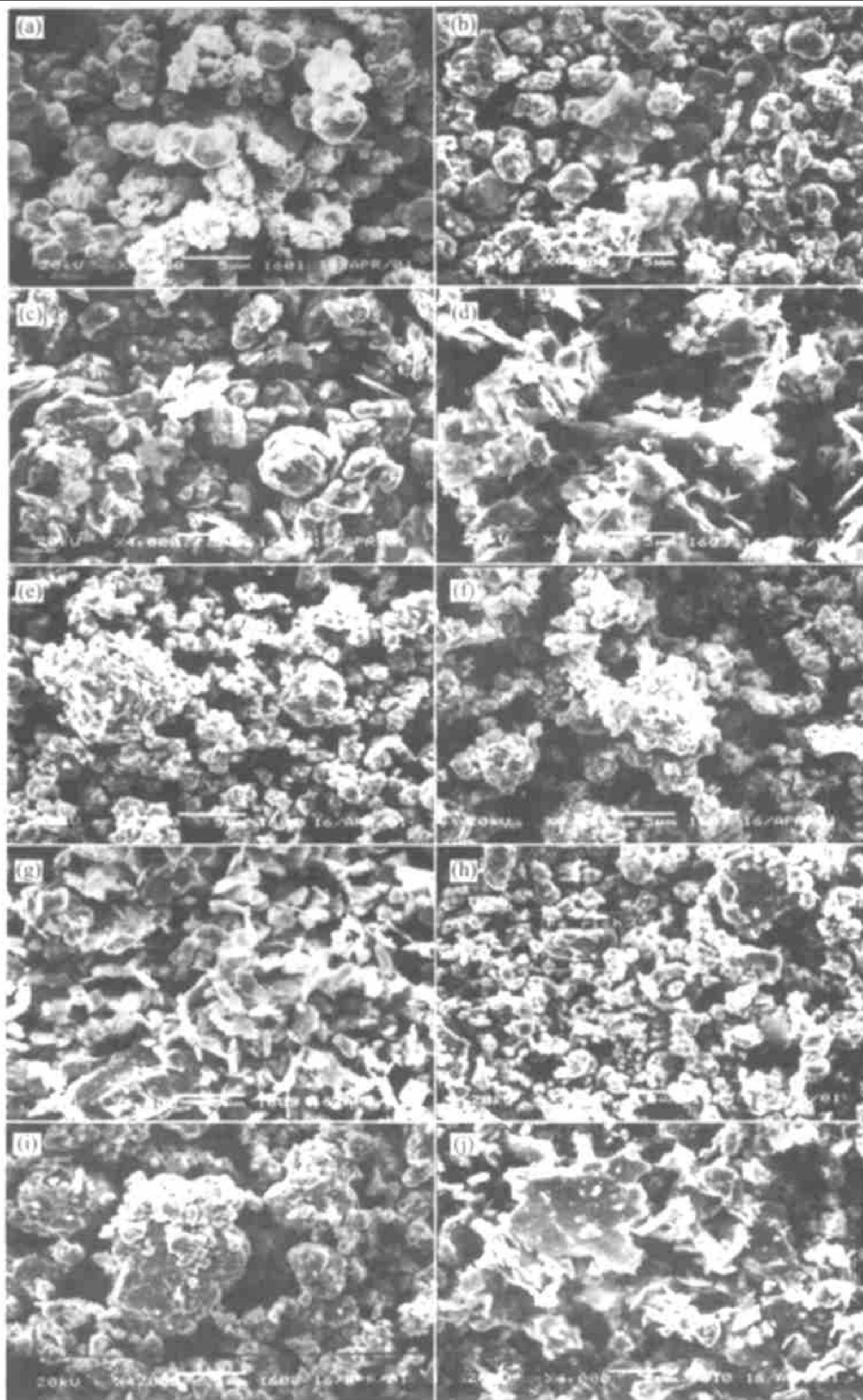


图 1 不同机械合金化条件下粉末的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies of W-Ni-Fe powders MA-ed at different conditions

- (a) —MA 0 h; (b) —MA 20 h, no PCA; (c) —MA 20 h, SA; (d) —MA 20 h, alcohol; (e) —MA 40 h, no PCA;
 (f) —MA 40 h, SA; (g) —MA 40 h, alcohol; (h) —MA 60 h, no PCA;
 (i) —MA 60 h, SA; (j) —MA 60 h, alcohol

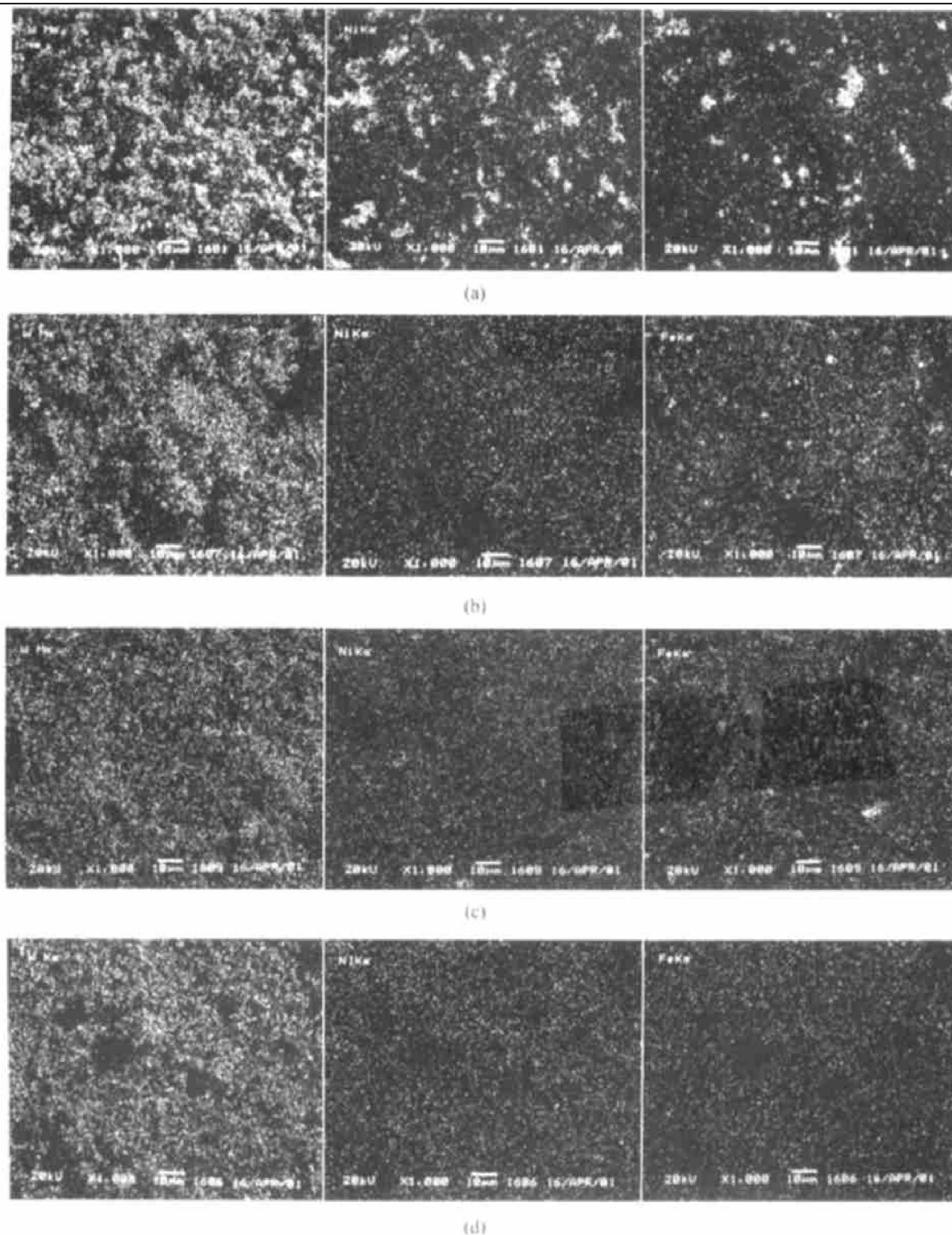


图 2 W, Ni, Fe 成分分布均匀性 EDX 能谱分析结果

Fig. 2 Results of W, Ni, Fe elements distribution by EDX analysis

(a) —MA 0 h; (b) —MA 40 h, no PCA; (c) —MA 40 h, SA; (d) —MA 40 h, alcohol

从表中可以看出, 不加表面活性剂时, 机械合金化粉末的成分与原始混合粉末的成分偏差较大。添加表面活性剂后粉末的成分与原始混合粉末的成分相近。这说明加表面活性剂能有效地阻止机械合

金化过程中杂质的产生。在机械合金化过程中, 由于研磨球—粉末—球磨罐壁之间的反复碰撞、摩擦而导致研磨球和球磨罐发生磨损。由于研磨球为钨质材料, 球磨罐为钢质材料, 所以必将引入 Fe、Cr

表 2 不同条件下机械合金化
粉末的主要成分变化(质量分数, %)

Table 2 Variation of MA-ed powder
composition (mass fraction, %)

Condition	W	Ni	Fe
MA 0 h	90	7	3
No PCA, 20 h	95.56	2.33	2.11
SA, 20 h	90.74	5.87	3.39
Alcohol, 20 h	90.46	5.90	3.64

等杂质,致使 W、Fe 含量增多,而 Ni 的含量则相对下降,从而改变了球磨粉末的组成。表面活性剂对于减少球磨杂质有一定的作用。在有表面活性剂存在的情况下,研磨球—粉末—球磨罐壁之间并不是直接的接触,表面活性剂会在它们之间形成一层极薄的“液膜”,该“液膜”可以阻止研磨球—粉末—球磨罐壁之间的直接接触,从而减小了研磨球与罐壁之间的磨损,有效地减少球磨杂质的引入,基本保持了混合粉末的成分组成。图 3 所示是未加 PCA 的机械合金化 20 h 粉末局部富 Ni 部分颗粒的 EDX 分析曲线。

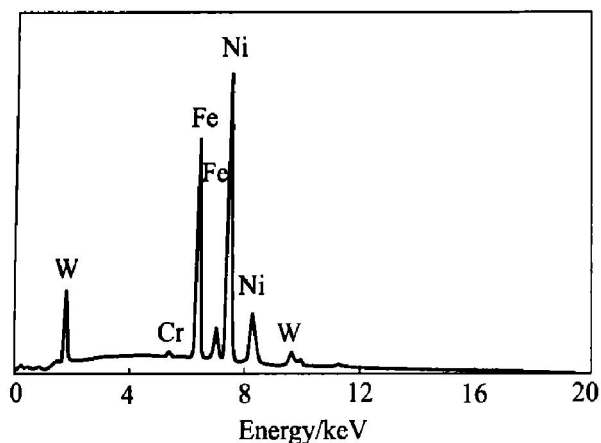


图 3 EDX 能谱分析结果

Fig. 3 Result of EDX analysis

3 结论

添加 PCA 在更大程度上改善了粉末成分分布的均匀性,降低了粉末的团聚和夹杂,改变了粉末的形貌特征。采用液体介质 PCA 比采用固体介质 PCA 在降低粉末团聚和夹杂、实现粉末中微量元素的更均匀分布上效果更好。而且,此时粉末形貌呈薄片状,与添加固体介质 PCA 球磨粉末形貌有很大的差异。

REFERENCES

- [1] Ritter M N, Abraham T. Nanostructured materials: An overview and commercial analysis[J]. Inter Powder Metallurgy, 1998, 34, 33-36.
- [2] 范景莲, 黄伯云, 张传福, 等. 纳米钨合金粉末的制备技术与烧结技术[J]. 硬质合金, 2001, 18(4): 223-231.
FANG Jing-lian, HUANG Bai-yun, ZHANG Chuan-fu, et al. Preparation and sintering technology of nano-crystalline tungsten alloyed powder[J]. Cemented Carbide, 2001, 18(4): 223-231.
- [3] Chaiat D, Gutmanas E Y, Gatman I. Effect of processing and alloying on microstructure and properties of tungsten heavy alloy[A]. Bose A, Dowding R J. Tungsten Refract, Met - 1994, Proc of the Int Conf, MPIF[C]. Princeton, NJ, 1995. 57-64.
- [4] Rgu H J, Hong S H, Back W H. Mechanical alloying process of 93W-5.6Ni-1.4Fe tungsten heavy alloy[J]. J Mater Processing Tech, 1997, 63, 292-297.
- [5] Gurwell W E. Solid state sintering of tungsten heavy alloys[A]. Bose A, Dowding R J. Tungsten Refract Met - 1994, Proc of the Int Conf, MPIF[C]. Princeton, NJ, 1995. 65-75.
- [6] Sylvia T H, Thomas H, Theodor S. Taylor-made tungsten heavy alloy by solid state sintering of pre-alloyed powder and subsequent add working[A]. Bose A, Dowding R J. Tungsten Refract Met - 1994, Proc of the Int Conf, MPIF[C]. Princeton, NJ, 1995. 169-176.
- [7] 范景莲, 黄伯云, 曲选辉. W-Ni-Fe 高比重合金纳米晶预合金粉末的制备[J]. 粉末冶金技术, 1999, 17(2): 89-93.
FANG Jing-lian, HUANG Bai-yun, Qú Xuán-hui, et al. Preparation of W-Ni-Fe nano-crystalline pre-alloyed powder[J]. Powder Metallurgy Technology, 1999, 17(2): 89-93.
- [8] Kim J C, Rgu J C, Lee H, et al. Metal injection molding of nanostructured W-Cu composite powder[J]. The Inter J of Powder Metal, 1999, 35(4): 47-55.
- [9] 范景莲, 黄伯云, 汪登龙. 过程控制剂(PCA)对 MA 过程与粉末特性的影响[J]. 粉末冶金工业, 2002, 12(2): 7-11.
FANG Jing-lian, HUANG Bai-yun, WANG Deng-long, et al. Influences of process control agent on mechanical alloying operation and powder characteristics[J]. Powder Metallurgy Industry, 2002, 12(2): 7-11.
- [10] Fan J L, Huang B Y, Qu X H. W-Ni-Fe nanostructure materials synthesized by high energy ball milling[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(1): 57-59.

Influences of PCA on morphology structure and elements homogeneity of mechanical alloyed W-Ni-Fe composite powders

FAN Jing-lian, HUANG Bai-yun, WANG Deng-long

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Hunan Nano-Material Co-Research Center,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The influences of process control agents(PCA) on W-Ni-Fe morphology structure and the homogeneity of W, Ni, Fe elements distribution were investigated. The results show that PCA and PCA type have great effects on SEM morphology characteristics and elements distribution. PCA improves the homogeneity of W, Ni, Fe distribution greatly. In comparison with no PCA, solid PCA plays some important role in refining particle size, decreasing agglomeration and inclusion, but the effects is not dominant as using liquid PCA. The powder morphology by using solid PCA looks like equal-axis or rod shape, the morphology by using liquid PCA looks like flimsy slice or needle shape.

Key words: mechanical alloying; nano-structured powder; powder characteristics

(编辑 袁赛前)