

文章编号: 1004 - 0609(2003)03 - 0579 - 05

固液球磨制备 Fe-Sn 金属间化合物粉末^①

陈 鼎¹, 陈振华², 陈 刚², 黄培云¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用固液反应球磨专利技术制备 Fe-Sn 金属间化合物。所谓固液反应球磨, 是在一定温度区间, 球磨介质对金属液体进行球磨时, 磨球和金属液体反应生成固相的金属间化合物粉末。为加速反应进行, 可以在金属液体中加入与磨球成分相同的金属粉末。通过固液反应球磨制备了 FeSn₂, FeSn, Fe₃Sn₂ 和 Fe_{1.3}Sn 4 种金属间化合物纳米粉末, 并对固液反应球磨技术制备金属间化合物的机理和特点进行了讨论。

关键词: 固液反应球磨; 金属间化合物; 纳米粉末

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

外场对合金凝固过程影响的研究, 国内外已经开展得十分普遍, 研究的内容主要为超声波场、电场和磁场 3 种外场对金属及合金凝固过程以及组织性能的影响^[1-4]。外场可以起到晶粒细化和组织均匀的作用, 从而获得性能较好的凝固组织。虽然关于外力场对金属在液态凝固时相形成规律的研究很少有报道, 但有关机械力促进固液相反应的研究却早已开展^[5-7]。机械力化学主要是指各种凝聚态物质受到机械力的影响而发生的化学变化和物理化学变化。机械力范围包括很广, 其中有球磨过程产生的冲击力和研磨力, 液体和气体产生冲击波时的压力和物体承载时的压力、拉力和摩擦力等^[8-10]。考虑到外力场和机械力化学对金属凝固相形成的影响, 我们预测金属液体在球磨过程中有可能发生如下情况: ①金属熔体会与球磨介质在较低温度区下反应形成金属间化合物; ②原来不能形成中间相的组分可以形成新相; ③改变液态金属溶解度和增大合金固溶度。

所谓固液反应球磨技术是将球磨介质直接对金属液体进行球磨, 在一定温度区间, 磨球直接和金属液体反应生成固相的金属间化合物粉末。为了加速反应进行, 也可以在金属液体中加入与磨球成分相同的金属粉末。本文作者就是根据外力场和机械力化学作用促进固液相反应的原理, 采用金属固液反应球磨技术, 以 Fe-Sn 系为例研究磨球作用下固液反应的相形成规律。

1 实验

采用的设备为自行研制的固液反应球磨机, 装置如图 1 所示^[11]。调速电机带动可以密封的球磨机在加热炉内旋转, 加热炉端口可以封闭, 炉内温度由温控系统调节, 为了防止氧化, 球磨筒可以充入氩气或抽真空。为了避免污染, 球磨筒和磨球均为需要和液体发生反应的物质, 在本实验中为铁质。球磨机转速为 80 r/min, 球料质量比为 30: 1, 所用锡锭和铁粉纯度 > 99.5%。铁粉粒度为 74 μm 以下。每次配料金属锡为 200 g。

根据 Fe-Sn 二元相图^[12] 分别选取在 593 K、

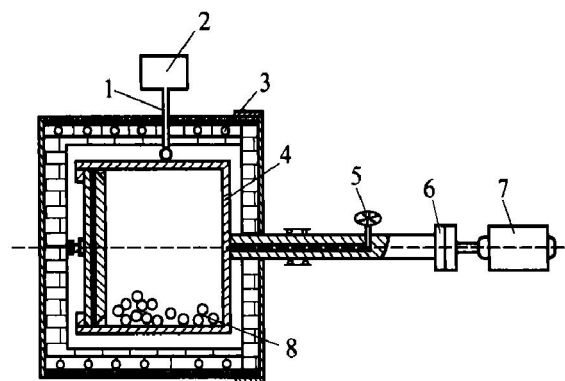


图 1 固液反应球磨机装置图

Fig. 1 Schematic diagram for solid-liquid reaction milling device

1—Thermocouple; 2—Thermostat;
3—Electric furnace; 4—Milling pot; 5—Valve;
6—Shaft coupling; 7—Motor; 8—Milling ball

① 收稿日期: 2002-11-08; 修订日期: 2003-01-21

作者简介: 陈 鼎(1975-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 陈振华, 教授, 湖南大学 材料科学与工程学院; 电话: 0731-8821648; E-mail: chenchenhua45@hotmail.com

873 K、1 033 K 和 1 073 K 温度下对金属液体进行球磨。第一组实验不加入铁粉，第二组实验加入 25% (质量分数) 的铁粉进行对比试验。间隔一定时间取样。

球磨产物在德国西门子的 D5000 型 X 射线衍射仪上进行物相分析，加速电压为 30 kV，测角仪连续扫描速度为 0.01(°)/s，扫描范围为 10°~100°，采用 H800 电子显微镜对金属间化合物粉末颗粒进行形貌分析。

2 实验结果

2.1 FeSn₂ 相粉末的形成

表 1 所列为在 593 K 时 Fe 球直接球磨液体纯 Sn 不同时间的产物物相分析结果。从表中可以看出：纯 Sn 液体通过金属固液反应球磨与 Fe 球发生化学反应，在 593 K 经 48 h 完全形成 FeSn₂ 相粉末，液相完全消失；而加入 25% (质量分数) 铁粉后 FeSn₂ 相粉末的形成加快，24 h 就全部形成 FeSn₂ 相粉末，液相完全消失；FeSn₂ 相全部形成后，继续球磨至 64 h，无新相形成。图 2 所示为在 593 K 时 Fe 球球磨纯 Sn 液体 48 h 后得到纯 FeSn₂ 相的 X 射线衍射图。

表 1 在 593 K 时 Fe 球球磨纯 Sn 液体的产物物相分析结果

Table 1 As-formed phases during processing at 593 K

Processing	As-formed phase under different milling time		
	24 h	48 h	64 h
No adding of Fe powder	FeSn ₂ (main phase), Sn (subordinate phase)	FeSn ₂	FeSn ₂
Adding 25% (mass fraction) Fe powder	FeSn ₂	FeSn ₂	FeSn ₂

2.2 FeSn 相粉末的形成

表 2 所列为在 873 K 时 Fe 球球磨纯 Sn 液体得到 FeSn 相粉末的结果。从表中可以看出：纯 Sn 液体通过金属固液反应球磨与 Fe 球发生化学反应，在 873 K 温度下，64 h 全部生成 FeSn 相粉末，液相完全消失；而加入 25% (质量分数) 铁粉后，FeSn 相形成加快，在 48 h 全部形成 FeSn 相粉末，液相完全消失。图 3 所示为 873 K 温度下，Fe 球球磨纯 Sn 液体 64 h 得到纯 FeSn 相的 X 射线衍射图。

2.3 Fe₃Sn₂ 相粉末的形成

表 3 所列为在 1 033 K Fe 球球磨纯 Sn 液体得

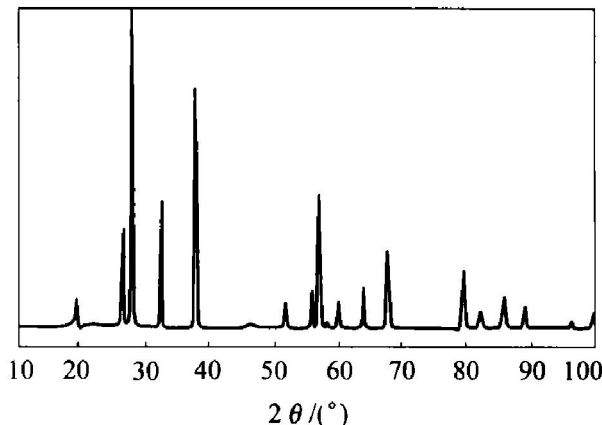


图 2 在 593 K 时 Fe 球球磨纯 Sn 液体 48 h 产物的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD pattern of end-product of solid-liquid reaction milling at 593 K for 48 h

表 2 在 873 K Fe 球球磨纯 Sn 液体的产物物相分析结果

Table 2 As-formed phases during processing at 873 K

Processing	As-formed phase under different milling time		
	24 h	48 h	64 h
No adding of Fe powder	FeSn, FeSn ₂ , Sn	FeSn (main phase), FeSn ₂ , Sn (subordinate phase)	FeSn
Adding 25% (mass fraction) Fe powder	FeSn (main phase), FeSn ₂ , Sn (subordinate phase)	FeSn	FeSn

表 3 在 1 033 K Fe 球球磨纯 Sn 液体的产物物相分析结果

Table 3 As-formed phases during processing at 1 033 K

Processing	As-formed phase under different milling time			
	24 h	48 h	64 h	72 h
No adding of Fe powder	FeSn, Sn	Fe ₃ Sn ₂ , FeSn, Sn (subordinate phase)	Fe ₃ Sn ₂ (main phase), FeSn (subordinate phase)	Fe ₃ Sn ₂
Adding 25% (mass fraction) Fe powder	Fe ₃ Sn ₂ , FeSn, Sn (subordinate phase)	Fe ₃ Sn ₂ (main phase), FeSn (subordinate phase)	Fe ₃ Sn ₂	Fe ₃ Sn ₂

到的 Fe₃Sn₂ 相粉末物相分析结果。从表中可以看出：纯 Sn 液体通过固液反应球磨与 Fe 球发生化学反应，在 1 033 K 温度下，72 h 全部生成 Fe₃Sn₂ 相粉末，液相完全消失；而加入 25% (质量分数) 铁粉后，Fe₃Sn₂ 相形成加快，在 64 h 全部形成 Fe₃Sn₂ 相粉末，液相完全消失。图 4 所示为 1 033 K 时 Fe 球球磨纯 Sn 液体 72 h 得到纯 Fe₃Sn₂ 相的 X 射线衍射图。

2.4 Fe_{1.3}Sn 相粉末的形成

表 4 所列为 1 073 K 时 Fe 球球磨纯 Sn 液体得

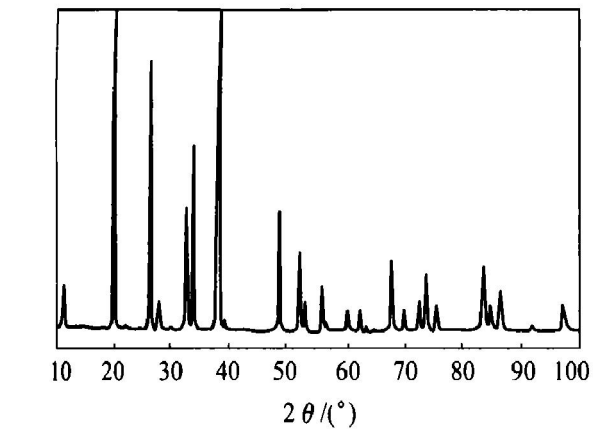


图 3 在 873 K 时 Fe 球球磨纯 Sn 液体 64 h 产物的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD pattern of end-product of solid-liquid reaction milling at 873 K for 64 h

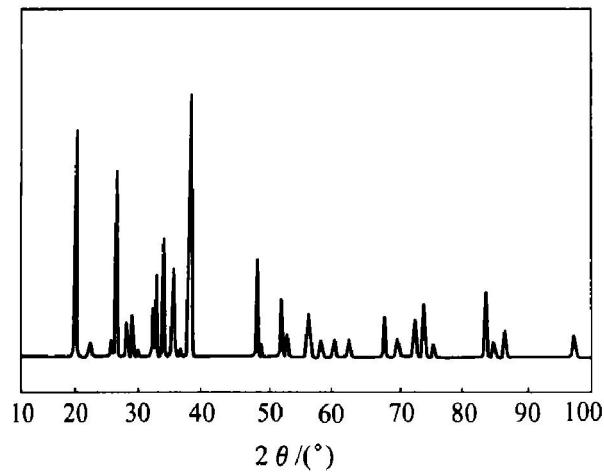


图 4 在 1 033 K 时 Fe 球球磨纯 Sn 液体 72 h 产物的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD pattern of end-product of solid-liquid reaction milling at 1 033 K for 72 h

表 4 在 1 073 K Fe 球球磨纯 Sn 液体的产物物相分析结果

Table 4 As-formed phases during processing at 1 073 K

Processing	As-formed phase under different milling time			
	24 h	48 h	64 h	72 h
No adding of Fe powder	FeSn, Sn	FeSn, Fe _{1.3} Sn	Fe _{1.3} Sn (main phase), FeSn (subordinate phase)	Fe _{1.3} Sn
Adding 25% (mass fraction) Fe powder	FeSn, Fe _{1.3} Sn	Fe _{1.3} Sn (main phase), FeSn (subordinate phase)	Fe _{1.3} Sn	Fe _{1.3} Sn

到的 Fe_{1.3}Sn 相粉末物相分析结果。从表中可以看出: 纯 Sn 液体通过固液反应球磨与 Fe 球发生化学反应, 在 1 073 K 温度下, 72 h 全部生成 Fe_{1.3}Sn 相粉末, 液相完全消失; 而加入 25% (质量分数) 铁粉后, Fe_{1.3}Sn 相形成加快, 在 64 h 全部形成 Fe_{1.3}Sn 相粉末, 液相完全消失。图 5 所示为 1 073 K 温度下

Fe 球球磨纯 Sn 液体 72 h 得到纯 Fe_{1.3}Sn 相的 X 射线衍射图。

2.5 粉末的显微组织分析

图 6 所示为固液反应球磨制得的产物 FeSn,

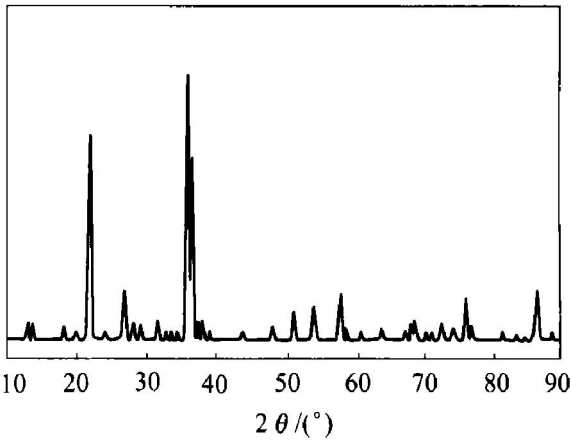


图 5 在 1 073 K 时 Fe 球球磨纯 Sn 液体 72 h 产物的 X 射线衍射图

Fig. 5 XRD pattern of end-product of solid-liquid reaction milling at 1 073 K for 72 h

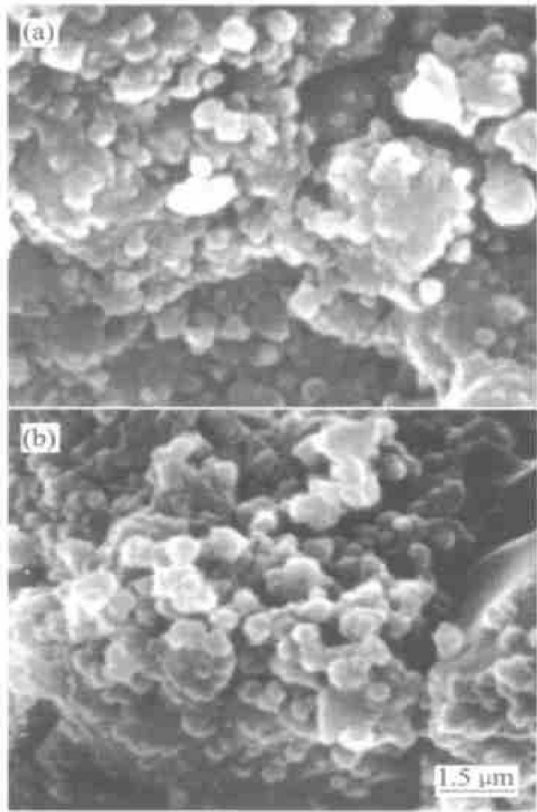


图 6 固液反应球磨制备 Fe-Sn 金属间化合物粉末的扫描电镜照片

Fig. 6 SEM micrographs of Fe-Sn intermetallic compound powders prepared by solid-liquid reaction milling (a) —FeSn; (b) —Fe_{1.3}Sn

$\text{Fe}_{1.3}\text{Sn}$ 的扫描电镜照片, 表明经固液反应球磨后的粉末呈鳞片状团聚状态; 图 7 所示为两种粉末的透射电镜照片, 显示粉末颗粒粒径在 50~100 nm, 且粉末明显由多层颗粒包覆组成。

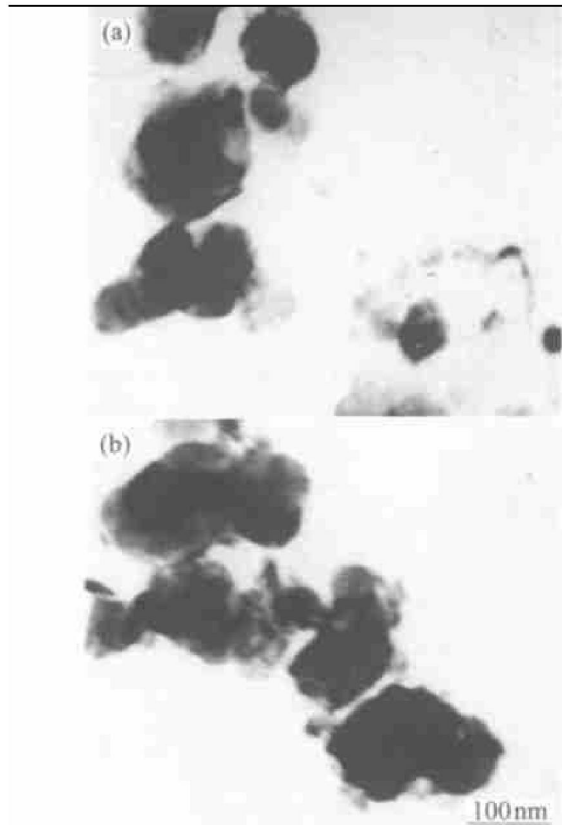


图 7 固液反应球磨制备 Fe-Sn 金属间化合物粉末的透射电镜照片

Fig. 7 TEM micrographs of Fe-Sn intermetallic compound powders prepared by solid-liquid reaction milling
(a) —FeSn; (b) — $\text{Fe}_{1.3}\text{Sn}$

3 讨论

3.1 固液反应球磨反应机理

从 Fe-Sn 相图中可以看出: 通过熔炼方法在 593, 873, 1 033 和 1 073 K 温度下分别形成 FeSn_2 , FeSn, Fe_3Sn_2 和 $\text{Fe}_{1.3}\text{Sn}$ 是非常困难的。一般来说必须将 Fe 和 Sn 加热到所需生成金属间化合物的熔点以上, 再冷却下来才能得到。在固液反应球磨中, 由于机械力场下的化学作用, 固液扩散速度增加, 在低的温度下(液固共存区), 在极短的时间内 Fe 和 Sn 通过快速扩散生成所需要的金属间化合物, 虽然反应产物的量比较少, 但生成的固相金属间化合物粉末在金属液体中沉积下来, 固相粒子继续和液相反应。随着球磨时间的增加, 液相最后完全耗尽, 球磨产物全部为金属间化合物粉末。实验结果

表明: 生成 FeSn_2 , FeSn, Fe_3Sn_2 和 $\text{Fe}_{1.3}\text{Sn}$ 的最低温度分别为 505, 769, 1 013 和 1054 K。

3.2 固液反应球磨制备高温金属间化合物

通过固液反应球磨可以制备一些高温金属间化合物 Fe_3Sn_2 和 $\text{Fe}_{1.3}\text{Sn}$ 。一般来说, 固相粉末的机械合金化很难制备出这类在相图处于特殊位置的纯的高温金属间化合物, 即使用铸造冶金方法, 要得到某些比较纯的高温金属间化合物也是十分困难的, 而采用本研究中的实验方法可以得到比较纯的高温金属间化合物。

3.3 固液反应球磨与机械合金化的比较

固液反应球磨与一般的机械合金化存在一些不同之处。首先, 固液反应球磨是固液反应, 机械合金化是固态反应。在对比实验中用 Fe 粉和 Sn 粉(质量比为 1:1 的配比)进行球磨, 球料质量比为 30:1, 转速为 400 r/min, 120 h 左右才全部生成 FeSn_2 , 而固液反应球磨只要 24 h 即可全部生成 FeSn_2 粉末。机械合金化只能得到 FeSn_2 , 不能形成 FeSn, Fe_3Sn_2 和 $\text{Fe}_{1.3}\text{Sn}$ 相。另外, 机械合金化是通过粉末颗粒与球之间发生激烈碰撞, 粉末之间发生揉搓、断裂、固相扩散等生成机械合金化粉末的一种工艺; 固液反应球磨是在机械力的作用下固液扩散反应生成合金的一种工艺。固液反应球磨扩散反应的速度要大于机械合金化的扩散反应速度。机械合金化需要一定时间的能量积累, 才能进行合金化反应, 而固液反应球磨在非常短的时间就已经开始, 继续反应只是反应量的积累。

3.4 纳米粒子的形成

一般情况下, 机械合金化只能制得具有纳米相结构的粉末, 很难直接得到纳米颗粒。在固液反应球磨中, 由于磨球的作用, 固相粒子与液相粒子边反应边破碎, 并且迅速剥离, 球磨剥离的粒子迅速充填于液体中, 造成形核质点特别多, 固相粒子与液相粒子反应生成的颗粒非常细。因为磨球的破碎作用, 细颗粒不能够聚集长大, 所以通过固液反应球磨可以直接生成纳米粒子。

4 结论

1) 用铁球直接球磨 Sn 液, 球料质量比 30:1, 转速 80 r/min, 在 593 K 下, 48 h 可以得到 FeSn_2 固相粉末, 873 K 下, 64 h 得到 FeSn 固相粉末,

1 033 K 下, 72 h 得到高温相 Fe_3Sn_2 固相粉末,
1 073 K 下, 72 h 得到高温相 $\text{Fe}_{1.3}\text{Sn}$ 固相粉末。

2) 在固液反应球磨过程, 在 Sn 液中加入一定量的 Fe 粉, 可以加快反应速度, 使生成 4 种金属间化合物相粉末时间缩短。

3) 采用固液反应球磨得到的金属间化合物粉末为 50~ 100 nm 的超细颗粒。

REFERENCES

- [1] Yoshiaki A. Grain refinement of solidification structure by ultrasonic vibration[J]. Casting Technology, 2000, 72(11): 733 - 738.
- [2] Li B Q. Solidification processing of materials in magnetic fields[J]. JOM, 1998, 5(2): 1 - 12.
- [3] Smith R W. Electric field freezing[J]. Journal of Materials Science Letters, 1987, 6: 643 - 644.
- [4] 范金辉, 翟启杰. 物理场对金属凝固组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S1): 11 - 17.
FAN Jin hui, ZHAI Qi jie. Effects of physical field on solidification structure of metal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2002, 12(S1): 11 - 17.
- [5] 魏诗榴. 粉体机械力化学[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1986. 1 - 16.
WEI Shi liu, Mechanochemistry of Powder[M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 1986. 1 - 16.
- [6] Bertran. Mechanochemistry [J]. Pure Appl Chem, 1999, 71 (4): 581 - 586.
- [7] Affect E G, Bernard F, Claude J, et al. Some recent development in mechanical activation and mechanosynthesis[J]. J Mater Chem, 1999, 9: 305 - 314.
- [8] Peter K. Mechanochemische Peaktionen [M]. Frankfurt, 1962. 78 - 98.
- [9] John J G. Mechanochemistry[J]. Science, 1996, 274: 465.
- [10] Suryanarayana C. MA & MM[J]. Prog in Mater Sci, 2001, 46(4): 1 - 20.
- [11] 陈振华, 陈 鼎, 陈 刚, 等. 一种新的金属间化合物制备方法[P]. 中国发明专利(审批通过待公开), 2002. 5.
CHEN Zhen hua, CHEN Ding, CHEN Gang, et al. A new method of preparing intermetallic compound powder [P]. China Invention patent(applied), 2002. 5.
- [12] 虞觉奇. 二元合金状态图集[M]. 上海: 上海科技出版社, 1987. 347.
YU Jue qi. Binary Phase Diagrams[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987. 347.

Fabrication of Fe-Sn intermetallic compound powders by solid-liquid reaction milling

CHEN Ding¹, CHEN Zhen hua², CHEN Gang², HUANG Pei yun¹

(1. College of Materials Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Materials Science and Engineering,
Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: A novel patent technology, defined as solid-liquid reaction milling was employed to prepare Fe-Sn intermetallic powders. The so called solid-liquid reaction milling is a method of preparing the solid-state intermetallic compound powders by the reaction between the milling medium and the liquid-state metal at a certain temperature range. To accelerate the reaction, some element powders with the same composition as the milling medium can also be added. FeSn_2 , FeSn , Fe_3Sn_2 and $\text{Fe}_{1.3}\text{Sn}$ nanocrystalline powders were fabricated by the solid-liquid reaction milling. The reaction mechanisms and advantages were discussed.

Key words: solid-liquid reaction milling; intermetallic compounds; nanocrystalline powder

(编辑 吴家泉)