

# 粉末冶金行业突破性创新技术

## ——机械合金化技术

New Innovational Technology in Powder Metallurgy  
—— Mechanical Alloying Technology

供稿/王泽鸿, 季根顺, 王天祥, 贾建刚, 张建斌 / WANG Ze-hong, JI Gen-shun, WANG Tian-Xiang,

JIA Jian-gang, ZHANG Jian-bin

### 内容导读

通过高能球磨使得粉末经受反复的变形、冷焊、破碎, 从而实现元素间合金化的复杂物理化学过程——这就是机械合金化。机械合金化是一种非平衡加工技术, 可以避开普通冶金方法的高温熔炼、凝固过程, 在室温下实现金属的合金化。机械合金化可以合成制备纳米晶材料、准晶材料、非晶材料、过饱和固溶体以及稳态或亚稳态金属间化合物。机械合金化制备的材料具有均匀细小的显微组织(可达到亚微米级别), 在性能上优于普通方法制备的材料, 已成为生产常规手段难以制备的合金及新材料的好方法。近年来, 机械合金化经大力研究和拓展, 已经成为粉末冶金行业取得突破性进展的新技术之一。

机械合金化技术最初是由 John Benjamin 及其合作者在国际镍公司研究与发展实验室提出的, 用于制备氧化弥散强化合金<sup>[1]</sup>。1983 年 Koch 等人<sup>[2]</sup>在 SPEX 8000 型球磨机中球磨银粉和镍粉, 发现最终产物是非晶态材料, 至此人们才认识到机械合金化是一种很有潜力的非平衡加工技术。随后, 人们将机械合金化的研究、应用拓宽到纳米晶材料、准晶材料、非晶材料、过饱和固溶体以及稳态或亚稳态金属间化合物的合成制备<sup>[3]</sup>。期间, 人们还发现混合粉末可以通过机械激活诱发化学反应, 即在常温下或至少在远低于通常制备材料所需的反应温度下发生机械化学反应<sup>[4,5]</sup>。值得注意的是, 机械合金化研制的某些材料在性能上优于普通方法制备的材

料, 例如用机械合金化制备的 Ti3Al、TiAl 和 TiAl3 金属间化合物, 其比重轻、弹性模量高、蠕变极限高, 可应用于航空高温结构材料<sup>[6]</sup>。

### 机械合金化设备

机械合金化是在高能球磨设备中完成的, 不同的球磨装置其设计、材料、效率等均不相同, 其中最常见的是行星式球磨机、振动式球磨机、搅拌式球磨机<sup>[1]</sup>。

#### ➤ 行星式球磨机

如图 1 所示为行星式球磨机及其原理图, 利用行星自转和公转原理, 使得磨球在球罐内高速运动, 当磨球转到顶部是, 由于重力作用落到底部,

作者单位: 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050

从而对罐底的粉末形成冲击力,实现粉末间的合金化。由此可知,转速越高,冲击力越大,球磨效率越高。但是由于向心力作用,转速达到一定值时,小球将沿球罐内壁转动而落不下,降低效率,所以行星式球磨机拥有一定的转速范围。

#### ➤ SPEX 振动式球磨机

SPEX 系列震动式球磨机主要用于实验研究,通常只有一球罐盛放磨球和样品,球罐可以进行每秒几千次的往复震动,期间,球罐伴随着侧向运动。因此此类球磨进行的是高强度抖动式球磨,属于效率最高的球磨机。图2为 SPEX 8000 型高能球磨机。

#### ➤ SPEX 搅拌式球磨机

图3为 Model 1-S 型搅拌式球磨机及其原理图。如图所示,磨球和粉末一起装入球罐,磨球靠

一组叶轮推动。搅拌式球磨机具有操作简便,装料量大等优点,不过其效率相对较低。

### 机械合金化制备合金粉末体系

机械合金化是一个通过高能球磨使得粉末经受反复的变形、冷焊、破碎,从而实现元素间合金化的复杂物理化学过程。在球磨过程中,球-粉末-球之间发生大量的碰撞现象,在碰撞作用下,粉末发生严重塑性变形,并不断地细化。晶粒的细化增加了反应的接触面,缩短原子的扩散距离,促进不同成分颗粒之间发生扩散和固态反应,实现粉末的合金化。

根据起始粉末性质, Benjamin 和其他的科研工作者将粉末组成分为延性/延性、延性/脆性和脆性/脆性系统,分别在唯象学上对机械合金化过程的力

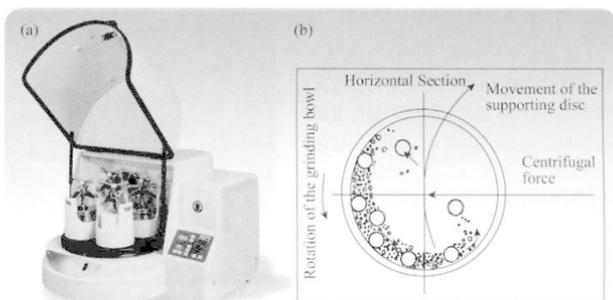


图1 Fritsch Pulverisette P-5 型行星式球磨机 (a) 及其原理图 (b)

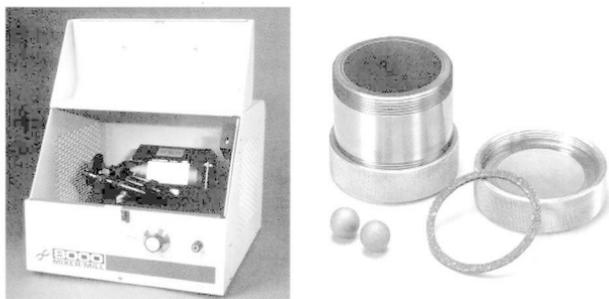


图2 SPEX 8000 型高能球磨机

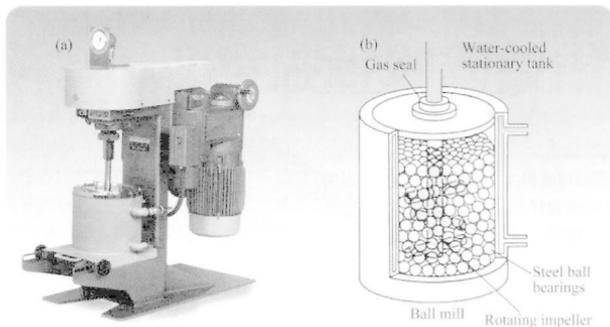


图3 Model 1-S型搅拌式球磨机(a)及其原理图(b)

学和物理学现象进行了描述<sup>[1,7]</sup>。

#### ► 延性/延性系统

以Fe和Al混合粉末的机械合金化为例<sup>[8]</sup>。

图4为Fe<sub>3</sub>Al粉末颗粒球磨3h的SEM图的横截面视图。由图可知,在球磨初期,金属粉末经反复地挤压变形,经过破碎、焊合、再挤压,形成层状的复合颗粒。

图5为Fe<sub>3</sub>Al粉末颗粒球磨60h的SEM图像。由图可知,复合颗粒在球磨机机械力的不断作用下,层状结构不断细化。这是由于球磨初期所形成的层状结构,在不断地球磨下,产生加工硬化,接着破碎,使得颗粒粒度不断减小所致。

#### ► 延性/脆性系统

以Fe和Si混合粉末的机械合金化为例<sup>[9]</sup>。

图6为Fe<sub>3</sub>Si混合粉末球磨不同时间后的SEM图像。图6(a)为球磨5h后粉末的情况,粉末Fe在研磨介质的作用下发生严重的塑性变形,而脆性粉末Si迅速被破碎,形成超细粉末,被破碎的Si有着很高的表面能,团聚在一起或是聚集在Fe粉表面以降低系统自由能。图6(b)为球磨10h后粉末的情况,由于包覆在Fe粉表面的超细Si颗粒阻止Fe粉的延展,加速Fe粉的断裂,颗粒粒度迅速下降,图中有部分晶粒已达到亚微米级别。

#### ► 脆性/脆性系统

以Si-Ge粉末的机械合金化为例,图7为Si-

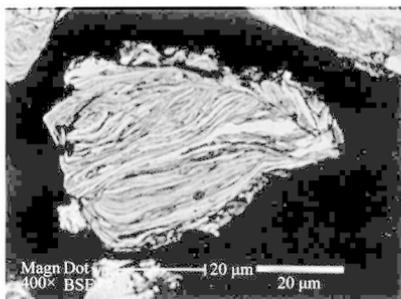


图4 Fe<sub>3</sub>Al粉末颗粒球磨3h的SEM图的横截面视图

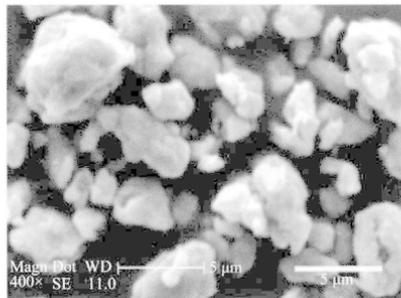
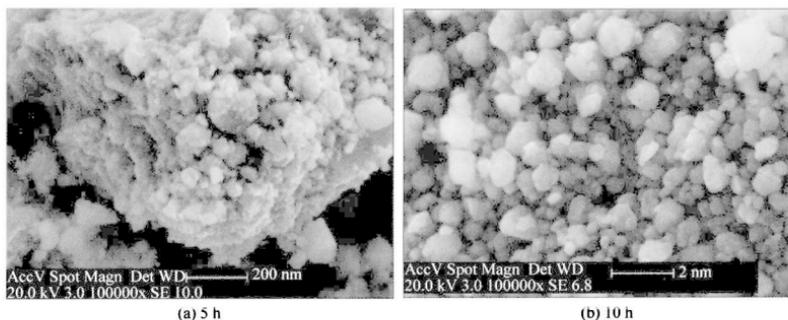


图5 Fe<sub>3</sub>Al粉末颗粒球磨60h的SEM图像

图6 Fe<sub>3</sub>Si混合粉末球磨不同时间后的SEM图像

Ge混合粉末球磨12h的SEM图。Si和Ge都是脆性物质，在球磨时，直接破碎，颗粒变小。当颗粒减小至一定尺度时，会显示出塑性性能，此时颗粒不再变小。在脆性方面，Si比Ge表现的更甚，即Si比Ge更脆，因此球磨后，比较脆的Si颗粒包裹Ge之中。研究表明，脆性/脆性系统(Si-Ge)在低于一定的温度下不发生合金化，这是由于脆性/脆性系统所需求的扩散距离较大，需要较多的能量才能够发生扩散，实现合金化。

### 机械合金化制备金属粉末的影响因素

#### ▶ 球磨装置

不同球磨装置的球磨能量、球磨效率、球磨物料的污染程度以及球磨介质与球磨容器内壁的力的作用各不相同，对球磨结果起着至关重要的影响。在球磨过程中，球磨介质对球磨容器内壁的撞击会使球磨容器内壁的部分材料脱落而进入球磨物料中造成污染，所以球磨容器的材料及形状对球磨结果有重要影响。

#### ▶ 球磨速度

在一定范围内，球磨机转速越高，产生能量越大，当转速达到临界值时，由于向心力作用，球磨介质紧贴于球磨容器内壁，无法产生任何冲击作用，不利于塑性变形和合金化进程。另一方面，转速越高，球磨系统温度越高，不利于实验安全。

#### ▶ 球磨时间

球磨时间是影响结果的最重要因素之一。在一

定的条件下，球磨时间越长，合金化程度会越来越高，颗粒尺寸会逐渐减小，最终形成一个稳定的平衡态，即颗粒的冷焊和破碎达到动态平衡，此时颗粒尺寸不再变化。但另一方面，球磨时间越长造成的污染也就越严重。图8为颗粒尺寸与球磨时间之

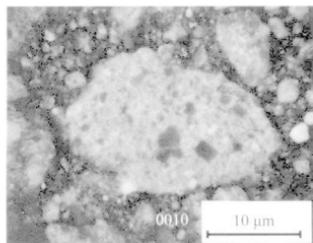


图7 Si-Ge混合粉末球磨12h的SEM图

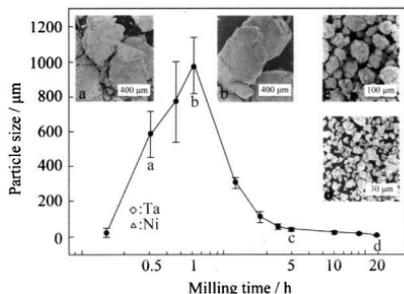


图8 颗粒尺寸与球磨时间之间的关系图

间的关系图。

#### ➤ 球磨介质

球磨介质的材料、形状、密度以及尺寸的大小和分布都对机械合金化有一定的影响。

#### ➤ 球料比

球料比指的是球磨介质与球磨物料的重量比，不同的球磨装备都有其特定的球料比范围。

#### ➤ 球磨温度

球磨温度是机械合金化的一个重要影响因素，它对机械合金化的产物有一定影响。

除了以上几因素，机械合金化的影响因素还有充填率、气体环境、过程控制器。这些影响因素并不相互独立，例如球磨温度与球磨速度和球磨时间有关。

### 结束语

机械合金化是一种非平衡加工技术，可以避免普通冶金方法的高温熔化、凝固过程，在室温下实现合金化。机械合金化可以合成制备纳米晶材料、准晶材料、非晶材料、过饱和固溶体以及稳态或亚稳态金属间化合物。机械合金化制备的材料具有均匀细小的显微组织(可达亚微米级别)，在性能上优于普通方法制备的材料，已成为生产常规手段难以制备的合金及新材料的好方法。

#### 参考文献

- [1] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 2001, 46: 1-18
- [2] Koch C C, Cavin O B, McKamey C G, et al. Preparation of "amorphous" Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> by mechanical alloying. *Appl Phys Lett*, 1983, 43: 10171019
- [3] 郑锋, 顾华志, 黄璞, 等. 机械合金化制备纳米晶 Fe-Si 合金的研究. *粉末冶金技术*, 2006, 24(6): 434-440
- [4] Heinicke G. *Tribochemistry*. Berlin, Germany: Akademie Verlag, 1984
- [5] McCormick P G. *Mater Trans Japan Inst Metals*, 1995, 43:101-41
- [6] 郑鲁. 机械合金化及其应用. *金属世界*, 1996(4):10
- [7] 卡雷, 雷廷权. *金属与合金工艺*. 北京: 科学出版社, 1999:197
- [8] Khodaei M, Enayati M H, Karimzadeh F. Mechanochemical behavior of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al-Fe powder mixtures to produce Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powder. *J Mater Sci*, 2008, 43:132-138
- [9] Li F, Huang H B, Chen X, et al. Mechanical alloying and phase transformation in Fe-Si alloy. *Journal of Southeast University (English Edition)*, 2009, 25(3): 404-407

#### 作者简介

王泽鸿(1987—), 男, 硕士研究生, E-mail: 464844478@qq.com, 主要从事新型金属材料研发及其组织性能研究。

张建斌(1972—), 男, 博士, E-mail: jbzhangjb@gmail.com. 兰州理工大学副教授, 从事金属材料组织性能和表面改性研究。参编教材4本, 发表EI检索论文20余篇。

