

机械合金化制备纳米级超细晶材料

何 航 倪红卫 黄群新
(武汉科技大学材料冶金学院, 武汉 430081)

摘 要 机械合金化是一种很有发展前景的固态合金化方法, 已成功地应用于制备纳米级超细晶弥散强化材料、磁性材料、超导材料、纳米晶材料等。介绍了机械合金化技术制备纳米级超细晶材料的发展及其工艺过程以及采用该技术制备的纳米级超细晶材料的力学性能、磁性能和储氢性能。

关键词 机械合金化 纳米晶材料 制备 性能

Nano-Crystalline Ultrafine Grain Materials Produced by Mechanical Alloying

He Hang, Ni Hongwei and Huang Qunxin
(College of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract The mechanical alloying is an excellent technology of alloying in solid state which has good prospects and has been applied successfully to produce nano-crystalline ultrafine grain dispersion strengthened materials, magnetic materials, superconducting materials and nano-crystalline materials. The development and process of mechanical alloying to produce nano-crystalline ultrafine grain materials and the mechanical, magnetic and deposited hydrogen properties of the materials are presented in this paper.

Material Index Mechanical Alloying, Nano-Crystalline Material, Producing, Properties

进入 21 世纪, 由于保护环境和节省能源等方面原因, 石油管线、轻量节能汽车、重型机械、船舰、高层建筑物、大跨度桥梁等对传统结构材料——钢铁的强度、韧性、使用寿命、安全可靠性能以及加工性能等要求更加严格。为满足这些要求, 一些新技术、新工艺相继被开发出来, 并得到广泛应用。细晶强化就是提高钢的强度、改善钢的韧性、延长钢的使用寿命以及增强钢的可靠性等的理想途径。

研究表明: 金属材料中的晶粒细化到纳米级(通常指晶粒尺寸小于 100 nm)后, 金属材料中晶界数量大幅度增加而使材料的机械性能、力学性能、耐腐蚀性能、电磁性能等得到很好改善。美国爱达荷州国家工程和环境实验室开发出平均晶粒尺寸为 80 nm 的纳米级超细晶合金钢(专利号 US6258185), 这种合金钢的硬度达 1 303 ~ 1 630 DPH, 比常规钢中硬质合金钢(1 025 DPH)还要高^[1]。

迄今为止, 已经开发出来的细晶强化方法主要有: 液相法、气相法和机械合金化法 3 个大类, 包含几十种具体的方法^[2]。其中, 机械合金化技

术由于具有设备简单、产量高、产品晶粒细、原料适应性强、适宜大规模工业化生产等优点, 已成为制备纳米级超细晶材料的理想方法。

1 机械合金化技术及其发展

机械合金化(Mechanical Alloying, 简称 MA)就是将两种或两种以上的金属粉末颗粒按一定比例混合后放入高能球磨罐内, 在机械能的驱动下, 金属粉末被反复碰撞、挤压, 发生大塑性变形, 使晶粒尺寸逐渐变小, 达到纳米级, 并在固态下完成原子的扩散、固相反应以及相变等过程, 获得合金和合金化合物纳米级超细晶粉末的方法。它是在 20 世纪 60 年代末由美国 INCO 公司(国际镍公司)的 Benjamin^[3] 等人提出。当时机械合金化方法主要是用于制备具有极好高温强度和抗蠕变能力的氧化物弥散强化超合金。20 世纪 80 年代初, 美国科学家 Koch^[4] 及其同事采用机械合金化手段成功地获得 Ni₆₀Nb₄₀ 非晶粉末, 此后, 该方法得到迅速发展。W. Schlum 和 H. Grewe 通过大量的实验研究之后, 于 1988 年提出机械合金化方法能够制备纳米晶体^[5]。后来, Fecht^[6] 等用机械合

金化方法成功地制备出纳米级超细晶合金,开创了机械合金化技术新领域。

现在,机械合金化方法已成功应用于制备纳米级超细晶弥散强化材料、磁性材料、超导材料、非晶材料、纳米晶材料、轻金属高比强材料和过饱和弥散固溶体等^[7]。

美国、德国、日本等发达国家纷纷投入大量的人力、物力和财力,做了大量的研究工作,取得了显著的成果,并已经实现机械合金化技术的工业化生产,如美国 INCO 公司已经建成了铁、镍、铝基氧化物弥散强化合金的机械合金化生产线,生产能力达 350 t/年^[8]。

我国机械合金化研究工作从 1988 年开始,十多年来已取得了十分显著的进展^[9-11]

2 机械合金化技术制备纳米晶材料^[12-14]

2.1 机械合金化技术制备纳米晶材料的工艺过程

机械合金化技术制备纳米级超细晶材料主要是通过两类途径来实现,即粗晶材料经研磨形成纳米晶和非晶合金经研磨形成纳米晶。其中粗晶材料研磨形成纳米晶的基本原理为:宏观上看,在高速球磨机内,磨球与磨球、磨球与磨罐壁之间的高速碰撞和激烈摩擦作用,使得它们之间的粉末在反复冲击、剪切和压缩等过程中,发生大塑性形变直到断裂,粉末的组织结构不断细化并发生扩散和固相反应形成纳米级超细晶粉末;微观上看,金属粉末在细化、扩散和固相反应过程中,形成高密度位错,这些高密度位错逐渐发生多边化,随着粉末塑性变形越来越大,发生多边化的位错先缠结,再移动并逐渐形成“位错胞”。当“位错胞”达到一定数量时,“位错胞”胞壁开始转化为晶界,逐步形成纳米晶。这时,绝大多数原子都处于晶界上,纳米级超细晶材料的特殊性能就是这些处于晶界上的原子造成的。

无论是晶体材料经研磨形成纳米晶,还是由非晶合金经研磨形成纳米晶,其典型工艺为^[15]:

(1) 原料粉末准备。根据成品成分及其性能要求,选择相应的两种或多种单质或合金粉末,按一定的配比组成机械合金化原料粉末;

(2) 合理地选取球磨介质。根据合金化成品、原料以及球磨设备,选择适当材料的球磨介质,如硬质钢球、刚玉、包覆碳化钨球、玛瑙球等;

(3) 将原料粉末和球磨介质按合理的比例装入球磨机中;

(4) 先将球磨机内抽成真空,再冲入一定的如氩、氮等气体,以防止球磨过程中合金粉末被污染和氧化;

(5) 开始球磨。在这个过程中,由于剧烈地碰撞,原料开始产生塑性变形,原料粉末不断被细化,并发生扩散和固相反应,形成合金粉末,从而实现合金化。

2.2 机械合金化技术制备的纳米晶材料的性能

2.2.1 力学性能

最先利用机械合金化将纯铁制成纳米晶粒的是 Jang 和 Koch^[16],他们将纯铁经过长时间研磨,平均晶粒尺寸达到了 6 nm,其维氏硬度值达到了 10 GPa。

机械合金化技术可以成功地制备性能优异的 2024 铝合金^[17]。其过程为将 2024 铝合金粉末快速冷凝之后,经机械合金化高能球磨,使平均晶粒尺寸达到 25 nm 左右,并形成饱和固溶体,再将这些粉末经过热静压固结工艺成型,并使平均晶粒尺寸控制在 150 nm 以下。分析发现:在室温下,这种 2024 铝合金材料的屈服强度、抗拉强度和延伸率分别达到 510 MPa、550 MPa 和 12%。

贾德昌^[18]等人在实验室内以 Al、Ti、Nb 粉末为原料,按 Al-12Ti-6Nb(质量百分数)比例配制,采用机械合金化、冷压成型和真空热压烧结相结合的工艺,成功地制备了密度 3.043 g/cm³ 的 Al-12Ti-6Nb 合金,这种合金的抗弯强度为 570 ± 10 MPa。

2.2.2 磁性能

纳米级超细晶可以有效地提高磁性材料的矫顽力,增加剩磁比等。从而有效地改善磁性材料的各项性能。所以,纳米级超细晶磁性材料的研究已经受到人们的普遍重视。

德国西门子公司 Schultz^[19]等人率先利用机械合金化制备了 Nd-Fe-B 永磁材料,他们采用高能球磨和低温退火相结合的工艺,成功地制备出平均晶粒尺寸为 50 nm 的 Nd₂Fe₁₄B 硬磁相粉末,再利用这些合金粉末制成树脂粘结磁体、各向同性磁体和各向异性磁体,它们的矫顽力分别达到了 15.8 kA/cm, 16.1 kA/cm, 10.7 kA/cm, 其中各向异性磁体试样的剩磁为 1.25 T, 磁能积为 295 kJ/m³^[20]。

张健^[20]等将 100~200 μm 的 SmCo_5 粉末颗粒经过高能球磨机球磨之后,在低于 1×10^{-3} Pa 的高真空中经过适当温度退火处理后,可获得平均晶粒尺寸为 10~37 nm 的样品。通过分析发现,样品的磁能积(BH)为 84.56~88.8 kJ/m^3 ,最大矫顽力(H_c)达 1 845 kA/m ,最大饱和磁化强度($4\pi M_s$)为 0.979,最大剩磁比(M_r/M_s)约为 0.76。

2.2.3 储氢性能

清洁能源是 21 世纪能源发展的主要方向。氢能源的利用已经成为人类的必然选择。因此,氢气储存合金材料作为一种新型的功能材料已经引起人们极大关注。在氢气气氛下,利用机械合金化技术可以直接获得储氢合金材料,这种工艺制备的储氢材料可以降低吸放氢反应的活化能。很多科技工作者对机械合金化纳米晶储氢材料进行了大量的研究。

文献[21]采用机械合金化技术成功制备了 MmM_5 -30% Mg 纳米复合储氢合金,并将这种合金在室温下与熔炼 MmM_5 的吸氢性能进行比较。结果发现:采用机械合金化制备的 MmM_5 -30% Mg 纳米复合储氢合金的最大吸氢量相当于熔炼合金

MmM_5 的 1.5 倍。

Wang Erde^[22]等人在实验室将平均尺寸为 20 μm 的 Mg 粉(>99%)、 Ni 粉(>99.5%)和 MnO_2 粉末,按 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_3(\text{MnO}_2)_2$ (质量百分比)混合后,在氢气氛下,采用高能球磨研磨 82 h,制备出 Mg-Ni-MnO_2 储氢材料。研究发现:经过长时间的研磨后,该复合材料具有相当优良的吸、放氢性能,200 $^\circ\text{C}$ 可在 50 s 内充氢达 6.2%(质量百分数),在 300 $^\circ\text{C}$ 和 0.1 MPa 下,可以在 400 s 内使放氢量达到 6.2%(质量百分数)。

3 结束语

随着采用机械合金化技术制备纳米级超细晶材料研究的不断深入,作为一种制备纳米晶级超细材料的重要方法,机械合金化技术的优点会更加突出,必将受到人们的极大关注。同时,随着机械化粉末的固结成型、弥散合金化、超硬强化合金、超硬材料、储氢合金、硬磁材料以及催化剂等在实际工业生产上的应用研究不断进展,机械合金化技术将成为一条制备纳米级超细晶材料的实用化途径,必将带来巨大的经济效益和社会效益。

参考文献

- 1 宋洪伟.微米、亚微米与纳米超细晶粒钢的研究进展.世界科技研究与发展,2002(6):31
- 2 王 崎,杨丽颖,刘 飏.纳米晶材料的研究及其进展.中国粉体技术,2002(10):37
- 3 张 伟,王树林.机械合金化的研究和发展.矿山机械,2003(8):50
- 4 居 毅,李宗权.机械合金化的原理及在磁性材料研究中的应用.功能材料,2002,33(1):12
- 5 张志琨,崔作林.纳米技术与纳米材料.北京:国防工业出版社,2000
- 6 Fecht H J, Hellstern E, Fu Z, et al. Nanocrystalline Metals Prepared by High-energy Ball-milling. Metall. Trans, 1990, A21:2332
- 7 杨朝聪.机械合金化技术及其发展.云南冶金,2001,30(1):38
- 8 王庆学,张联盟.机械合金化-新型固态非平衡加工技术.中国陶瓷,2002(4):36
- 9 徐 民,程力智,何开元.机械合金化 $\text{Mn}_{90}\text{Bi}_{10}$ 纳米晶合金的结构和磁性.金属功能材料,1997(3):112
- 10 周兰章,郭建亭,全明秀. NiAl/TiC 纳米材料机械合金化合成机理.金属学报,1997(11):1222
- 11 李伯林,朱 敏,李 隆.机械合金化形成的 Fe-Cu 纳米晶过饱和固溶体的硬化和软化.金属学报,1997(4):420
- 12 李 凡,吴炳尧.机械合金化-新型的固态合金化方法.机械工程材料,1999(8):22
- 13 朱 敏.纳米结构合金的机械合金化制备.华南理工大学学报(自然科学版),2002(11):89
- 14 张先胜,冉 广.机械合金化的反应机制研究进展.金属热处理,2003(6):28
- 15 王世敏,许祖勋,傅 晶.纳米材料制备技术.北京:化学工业出版社,2001
- 16 Minoru Uemoto. Nanocrystallization of Steels By Severe Plastic Deformation. Materials Transactions, 2003, 44(10):1900
- 17 王尔德,胡连喜.机械合金化纳米晶材料研究进展.粉末冶金技术,2002(6):135
- 18 贾德昌,周 玉,雷廷权.机械合金化 Al-12Ti-6Nb 的组织结构与力学性能.稀有金属材料与工程,1997(2):36
- 19 董生智.机械合金化制备 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Mo}) <, 12 > \text{N} <, x >$ 永磁材料[博士后论文].北京:北京科技大学,1996
- 20 张 健,沈保根.球磨 SmCo_5 纳米晶的结构与磁性.金属功能材料,2001(6):10
- 21 朱文辉,朱 敏,高 岩.机械合金化 $\text{Mg/MnNi}_x(\text{CoAlMn})_x$ 复合储氢合金的组织结构与吸氢特性.中国稀土学报,1999(4):313
- 22 Wang Erde, Yu Zhenxing. Hydrogen Storage Properties of Nanocomposite Mg-Ni-MnO_2 Made by Mechanical Milling. Trans. Nonferrous Met. Soc. China., 2002(4):228

何 航,男,28岁,在读硕士生。从事钢铁新材料研究。

收稿日期:2004-10-11