

Fe-Cu 系机械球磨合金化研究

楚伟峰¹, 赵烈伟¹, 吴欣²

(1. 安徽江淮汽车股份有限公司, 合肥 230601; 2. 哈尔滨工业大学, 威海 264200)

摘要: **目的** 为了实现 Fe 粉和 Cu 粉的合金化及观察其过程变化。**方法** 采用机械球磨的方法, 利用扫描电子显微镜等仪器, 对球磨过程中的组织演变过程及微观形貌进行了研究。**结果** 通过球磨得到了十几个纳米尺寸的晶粒。**结论** 通过球磨可以得到过饱和固溶体。

关键词: Fe-Cu; 机械合金化; 固溶度; 晶粒尺寸

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2014.02.008

中图分类号: TG113

文献标识码: A

文章编号: 1674-6457(2014)02-0041-04

Fe-Cu Alloy System Induced by Mechanical Alloying

CHU Wei-feng¹, ZHAO Lie-wei¹, WU Xin²

(1. Jianghuai Automobile Co., Ltd., Hefei 230601, China; 2. Harbin Institute of Technology, Weihai 264200, China)

ABSTRACT: **Objective** To realize the Fe powder and Cu powder alloying and to observe its process changes. **Methods** Using the methods of mechanical ball milling, the evolution and morphology in the process of milling were studied using scanning electron microscopy. **Results** The results showed that grains of 10 nm size were obtained by ball milling. **Conclusion** Supersaturated solid solution could be obtained by ball milling.

KEY WORDS: Fe-Cu; mechanical alloying; solid solution; grain size

机械合金化 (mechanical alloying, 简称 MA) 是 20 世纪 60 年代末, 由美国 INCO 公司的 J. S. Benjamin 发展起来的, 最初用于制备复合金属粉末以及合金粉末的均匀化处理^[1]。目前对机械合金化的研究仍然处于分析探索阶段, 一般侧重于过饱和固溶体合金的制备和性能分析的研究。通过不同实验结果对比及总结, 可以探索出新型合金的制备方法^[2]。然而在机械合金化诱导固溶度扩展机理方面, 缺少应有的深入研究, 使试验缺乏有效的理论指导, 因此研究 Fe-Cu 合金的固溶问题对探讨固溶理论是有意义的。

1 形成超饱和固溶体的基本原理

在机械合金化过程中, 通过不同组元的自由能变化形成超饱和固溶体^[3], 如图 1 所示。

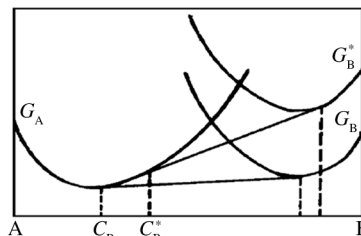


图1 室温下 A 和 B 两组元自由能曲线

Fig.1 Free energy curve of element groups A and B at room temperature

收稿日期: 2013-12-12

作者简介: 楚伟峰(1986—), 男, 山东菏泽人, 工程师, 主要从事汽车冲压工艺及材料应用研究。

2 实验

2.1 材料

铜粉,纯度为 99.9%,粒度为 200 目。铁粉,纯度为 99.9%,粒度为 200 目。甲醇,纯度 $\geq 99.5\%$,莱阳经济技术开发区精细化工厂生产。氩气,纯度 $\geq 99.5\%$,烟台市牟平儒林气体有限公司生产。

2.2 设备

1) 行星式球磨机。主要技术参数^[4]:型号为 QM-1SP4,规格为 4 L;钢球的直径为 5 mm 和 10 mm。

2) X 射线衍射仪(XRD)。实验用 XD-2/3 型 X 射线衍射仪由北京普析通用仪器有限责任公司生产,技术参数如下:测角仪扫描半径为 180 mm,扫描方式为 $\theta/2\theta$,扫描轴为水平;测角仪角度重现性为 0.0006° ;X 射线发生器 kV、mA 稳定度:优于 0.03%,X 射线发生器额定功率为 3 kW。

3) 扫描电子显微镜(SEM)。采用由捷克生产的 TESCAN 5136 SM 型扫描电子显微镜,极限放大倍数为 $\times 300$ k,加速电压为 5.00~30.00 kV。

2.3 方案及过程

2.3.1 球磨过程

按 Fe70Cu30(原子个数比)将 600 g 球磨钢球和 30 g 试样装入球磨罐中。钢球直径为 5 mm 和 10 mm,2 种球配比适当^[5]。时间参数分别为 5,10,20,40,60 h,转速为 350 r/min。

为防止球磨过程中试样氧化,应检查球磨罐是否漏气,通气嘴在没拧紧之前是否通气^[6]。进行抽真空之后通入氩气。每次取粉之后,采用同样方法处理。

2.3.2 结构分析

对球磨后的试样进行 X 射线分析,绘出其 X 射线衍射图^[7]。对 Fe70Cu30 配比的 Fe-Cu 二元系使用 X 射线衍射仪分析,通过 Origin 软件进行不同衍射曲线的对比^[8]。

2.3.3 形貌分析

实验中,主要对 Fe70Cu30 经球磨 12,60 h 的 2 个样品进行扫描分析。使用扫描电镜,选用 3 k 倍、5 k 倍放大倍数,标尺为 50,20 μm ^[9],观察球磨后样

品的组织形貌、颗粒形状、颗粒尺寸。

3 结果分析

3.1 物相分析

将衍射数据导入 Jade 5.0,作平滑、扣除背底处理^[10],得到如图 2 所示球磨 12 h 和 60 h 的衍射曲线。考虑形位公差对闭环的影响。

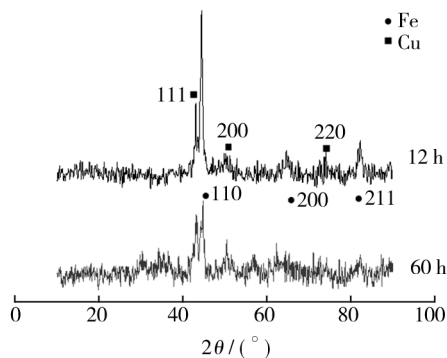


图 2 Fe70Cu30 球磨不同时间的衍射曲线

Fig. 2 Diffraction curves of Fe70Cu30 at different time

由图 2 可以看出,在球磨 12 h 时各衍射峰还比较明显,强度较高。球磨至 60 h 时,只有 Fe(110)晶面 Cu(111)晶面衍射峰较明显,同时衍射峰出现宽化,衍射强度明显降低。衍射峰的变化,是因为经过长时间的球磨晶粒细化,球和球之间的碰撞使晶格畸变甚至遭到破坏^[11]。在球磨 60 h 以后,衍射峰逐渐消失在背底之中,说明粉末得到了极度细化。同时也证明了通过机械球磨,Fe 和 Cu 之间发生了互溶,形成了固溶体^[12]。

3.2 晶粒尺寸变化

晶粒的细化可以通过半高宽来反映,利用软件也可以直接计算出晶粒尺寸^[13],见表 1 和表 2。从观察到的衍射峰来看,半高宽变化非常明显,Cu 的 111 晶面半高宽由 0.313 rad 宽化至 0.381 rad,其他晶面半高宽已经变为原来的好几倍,说明晶粒得到了充分的细化。

从表 2 可以看出,在球磨 12 h 时 Fe 的晶粒尺寸为 12.3 nm,Cu 的晶粒尺寸为 53.4 nm。传统理论认为,变形量的增大,位错胞的数量和取向差也增大,从而晶粒细化形成了纳米晶。

表1 Fe70Cu30 中 Fe 和 Cu 的衍射峰半高宽 β
Table 1 Diffraction peak half width β of Fe
and Cu in Fe70Cu30

球磨 时间/h	Fe 晶面指数			Cu 晶面指数		
	110	200	211	111	200	220
12	0.391	0.538	0.717	0.313	0.100	0.274
60	0.647			0.381	0.503	

表2 Fe70Cu30 晶粒尺寸
Table 2 Grain size of Fe70Cu30

球磨 时间/h	Fe 晶面指数				Cu 晶面指数			
	110	200	211	平均值	111	200	220	平均值
12	18.6	8.9	9.3	12.3	35.3	52.2	72.7	53.4
60	17.2				10.7	19.8		15.3

3.3 形貌分析

图3所示为Fe70Cu30粉末在50 μm标尺下的扫描电镜图片(加速电压20 kV,扫描速度6)。球磨12 h时粉末颗粒大小差别很大,最大颗粒尺寸在5~10 μm之间,尺寸为2 μm左右的颗粒均匀分布。60 h时均匀分布着尺寸为1~2 μm的颗粒,个别大颗粒(10 μm左右)零星分布。

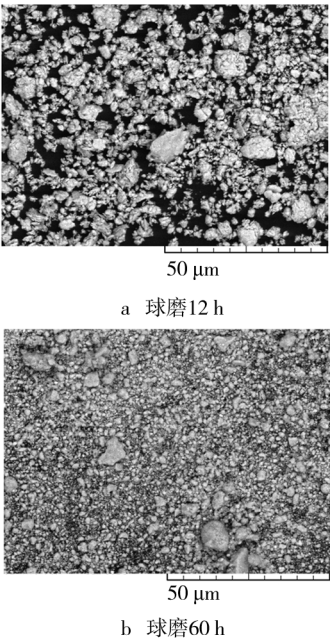


图3 不同球磨时间 Fe70Cu30 粉末 50 μm 标尺下的电镜扫描图
Fig. 3 Electron microscopy images of Fe70Cu30 powder prepared with different milling time at 50 μm Scale

为进一步分析颗粒尺寸情况,观察其20 μm标尺下的SEM图,见图4^[14]。可以看到,球磨12 h时颗粒不规则,颗粒还很大,从所选区域来看,球磨至60 h时颗粒尺寸已达到1 μm以下,分布少量4~6 μm的颗粒。通过图4a,b对比分析可知:通过60 h的球磨,粉末已经得到了细化。至于少量较大颗粒的存在,不排除球磨不均匀方面的因素,但是由于微粒团聚、焊合而形成也是可能的,同时球磨条件、杂质也会影响SEM的结果^[15]。

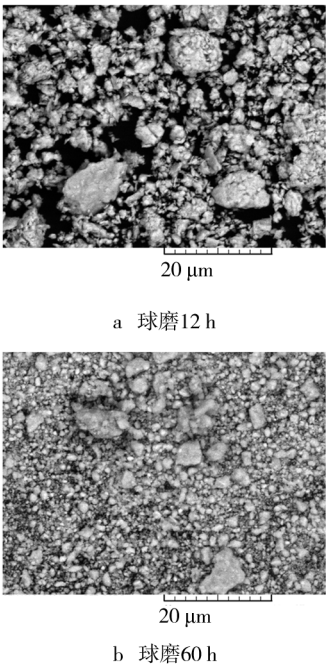


图4 不同球磨时间 Fe70Cu30 粉末 20 μm 标尺下的电镜扫描图
Fig. 4 Electron microscopy images of Fe70Cu30 powder prepared with different milling time at 20 μm Scale

通过对Fe70Cu30衍射曲线、晶粒尺寸及SEM形貌的分析可知:经过60 h的机械球磨,Fe晶格常数变大,Cu晶格常数变小,半高宽增加,得到了尺寸为十几个纳米的晶粒和1 μm以下的颗粒粉末。

4 结论

通过对Fe70Cu30(原子个数比)进行机械球磨发现,在常规条件α-Fe固溶度不足5%(原子分数)的Fe-Cu系合金固溶度明显增加,证明通过机械合金化方法可以制备出常规条件下难以得到的过饱和固溶体。

通过扫描电镜照片分析发现,在球磨初期颗粒较大,出现了层片状结构,随着球磨加工的进行,颗粒破碎,团聚成较大颗粒,最终细化充分。验证了机械合金化的过程中,颗粒由塑性变形加工硬化到破碎(表面能增加),然后团聚,断裂能提高,最后再细化的过程。

在本实验条件下,经过 60 h 球磨的 Fe70Cu30 样品,得到了十几个纳米尺寸的晶粒,粉体粒度达到了 1 μm 以内。

参考文献:

- [1] BENJAMIN J S. Amorphization by Ball Milling Metallurgical Transaction [J]. Scientific American, 1976, 234 (5): 7—150.
- [2] 徐建林,郭强. 球磨介质对机械球磨法制备纳米锑粉影响的研究[J]. 航空材料学报, 2013 (1): 50—53.
XU Jian-ling, GUO Qiang. Effect of Milling Mediums on Nano-Sb Powders Prepared by Ball Milling [J]. Journal of Aerospace Materials, 2013 (1): 50—53.
- [3] 郝旭暖,吴国强. 机械球磨与烧结 W 基材料的组织与性能[J]. 粉末冶金技术, 2012 (1): 34—35.
HAO Xu-nuan, WU Guo-qiang. Microstructure and Properties of W-based Material Fabricated by Mechanical Milling and Hot Pressing [J]. Powder Metallurgy Technology, 2012 (1): 34—35.
- [4] 宁霞蕊,查五生,张丽,等. 固相反应法制备超细氧化铈的球磨工艺优化研究[J]. 无机盐工业, 2012 (8): 25—27.
NING Xia-rui, ZHA Wu-sheng, ZHANG Li, et al. Optimization of Ball Mill Technology for Preparation of Ultrafine CeO_2 by Solid State Reaction [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012 (8): 25—27.
- [5] 孙玉凤,张爱民,刘总堂. 球磨处理对碳纳米管吸附苯胺的影响[J]. 离子交换与吸附, 2012 (5): 837—841.
SUN Yu-feng, ZHANG Ai-min, LIU Zong-tang. Influence of Ball Milling on Adsorption of Aniline onto Carbon Nanotubes [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2012 (5): 837—841.
- [6] 吴开霞,查五生,贾永灿,等. 机械球磨在碳纳米管铝基含油轴承制备中的作用[J]. 粉末冶金技术, 2013, 31 (2): 25—28.
WU Kai-xia, ZHA Wu-sheng, JIA Yong-can, et al. Effect of Mechanical Milling on Preparing Carbon Nanotubes Aluminum Base Oil-impregnated Bearing [J]. Powder Metallurgy Technology, 2013, 31 (2): 25—28.
- [7] 张柯,刘峰,宫明明,等. 球磨法制备 Fe-1% C 纳米晶及其热稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21 (6): 1397—1403.
ZHANG Ke, LIU Feng, GONG Ming-ming, et al. Preparation of Fe-1% C Nanocrystalline by Mechanical Milling and Its Thermal Stability [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21 (6): 1397—1403.
- [8] 覃红桥. 机械球磨法制备 CNTs/Al 复合粉末[J]. 轻金属, 2011 (5): 59—61.
QIN Hong-qiao. Preparation of CNTs/Al Composite Powder by Mechanical Ball Milling [J]. Light Metals, 2011 (5): 59—61.
- [9] 王欣,胡连喜,王珩,等. 机械球磨热压烧结 Mo-50% Cu 合金的组织性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40 (5): 902—905.
WANG Xin, HU Lian-xi, WANG Heng, et al. Microstructure and Properties of Mo-50% Cu Alloy by Mechanical Milling and Pressure-Assisted Solid State Sintering [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40 (5): 902—905.
- [10] 吴晓娟,沈以赴,练绵炎. 机械球磨法制备 Ti-Cu 阻燃合金层及其性能研究[J]. 金属功能材料, 2010, 17 (3): 47—50.
WU Xiao-juan, SHEN Yi-fu, LIAN Mian-yan. Fabrication of Ti-Cu Burn Resistant Coating by Mechanical Ball Milling and Its Properties Study [J]. Metallic Functional Materials, 2010, 17 (3): 47—50.
- [11] 曹鑫鑫,杨福胜,吴震,等. 合机械合金化 Mg_2Ni 储氢材料的吸氢动力学实验研[J]. 西安交通大学学报, 2013, 47 (5): 44—47.
CAO Xin-xin, YANG Fu-sheng, WU Zhen, et al. Experimental Study on Hydriding Kinetics of Mechanically Alloying Mg_2Ni Alloy [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2013, 47 (5): 44—47.
- [12] 冉旭,黄显峰,段利利. 铜-石墨复合材料的摩擦学性能和磨损机理[J]. 材料导报, 2012, 26 (8): 33—36.
RAN Xu, HUANG Xian-feng, DUAN Li-li, et al. Tribological Properties and Wear Mechanism of Copper-graphite Composite [J]. Materials Review, 2012, 26 (8): 33—36.
- [13] GUZMAN A, RIBERA O, AGUILAR C, et al. Mechanical Alloying and Subsequent Heat Treatment of Ag-Zn Powders [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013 (7): 512—515.
- [14] 陈哲,陆伟,严彪. 机械合金化制备高熵合金研究进展[J]. 金属功能材料, 2012, 19 (3): 52—54.

- [J]. Failure Analysis and Prevention, 2008, 3(2): 28—30.
- [13] 白明远, 刘高远, 王大为. 发动机传动齿轮断裂失效分析[J]. 失效分析与预防, 2007, 2(3): 37—41.
- BAI Ming-yuan, LIU Gao-yuan, WANG Da-wei. Fracture Failure Analysis of Transmission Shaft Gear of an Engine [J]. Failure Analysis and Prevention, 2007, 2(3): 37—41.
- [14] 朱凯, 何军, 陈志川. 转臂开裂原因分析[J]. 失效分析与预防, 2007, 2(3): 42—45.
- ZHU Kai, HE Jun, CHEN Zhi-chuan. Analysis of Fracture of an Abutment [J]. Failure analysis and Prevention, 2007, 2(3): 42—45.
- [15] 崔约贤, 王长利. 金属断口分析[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998: 77—91.
- CUI Yue-xian, WANG Chang-li. Metal Fracture Analysis [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1998: 77—91.
- [16] 秦会常, 贾波, 王传政, 等. 某药模底座失效分析[J]. 精密成形工程, 2013, 5(1): 54—57.
- QIN Hui-chang, JIA Bo, WANG Chuan-zheng, et al. Failure Analysis of Punch for Pressing Powder Block [J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2013, 5(1): 54—57.

(上接第 40 页)

- [10] GUPTA P K, GUPTA N K. A Study on Axial Compression of Tubular Metallic Shells having Combined Tube-cone Geometry [J]. Thin-walled Structures, 2013, 62: 85—95.
- [11] 吴进, 贾芬, 王蒙蒙, 等. 石膏型渗流制备泡沫铝填充圆管压缩行为研究[J]. 精密成形工程, 2011, 3(4): 22—25.
- WU Jin, JIA Fen, WANG Meng-meng, et al. Study on Compressive Behavior of Foam-filled Tubes Prepared by Gypsum Mould Infiltrating Casting [J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2011, 3(4): 22—25.
- [12] 陈吉生, 鄂大辛, 张敬文. 1Cr18Ni9Ti 管材拉伸断裂过程中裂纹扩展的研究[J]. 兵工学报, 2013, 34(7): 865—868.
- CHEN Ji-sheng, E Da-xin, ZHANG Jing-wen. Research on Crack Propagation in the Crack Process of 1Cr18Ni9Ti Tube Under Uniaxial Tension [J]. Acta Armamentarii. 2013, 34(7): 865—868.
- [13] 陈吉生, 鄂大辛, 张敬文. 材料模型对 1Cr18Ni9Ti 管材拉伸有限元仿真的影响[J]. 精密成形工程, 2012, 4(4): 10—12.
- CHEN Ji-sheng, E Da-xin, ZHANG Jing-wen. Effects of Material Models on Finite Element Simulation for Uniaxial Tension of 1Cr18Ni9Ti Tube [J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2012, 4(4): 10—12.
- [14] 刘娟, 鄂大辛, 张敬文. 小直径薄壁管直接拉伸方法研究[J]. 实验技术与管理, 2012, 29(3): 56—58.
- LIU Juan, E Da-xin, ZHANG Jing-wen. Study on Tensile Method of Thin-walled Tube with Small Diameter [J]. Experimental Technology and Management, 2012, 29(3): 56—58.
- [15] E Da-xin, HE H H, LIU X Y, et al. Spring-back Deformation in Tube Bending [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2009, 16(2): 177—183.
- [16] E Da-xin, LIU Y F. Springback and Time-dependent Springback of 1Cr18Ni9Ti Stainless Steel Tubes under Bending [J]. Materials and Design, 2010, 31(3): 1256—1261.
- [17] 钱匡武, 李效琦, 肖林钢, 等. 金属和合金中的动态应变时效现象[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2001, 29(6): 8—23.
- QIAN Kuang-wu, LI Xiao-qi, XIAO Lin-gang, et al. Dynamic Strain Aging Phenomenon in Metals and Alloys [J]. Journal of Fuzhou University (Natural Science), 2001, 29(6): 8—23.

(上接第 44 页)

- CHEN Zhe, LU Wei, YAN Biao. Research Progress of Preparation of High Entropy Alloy by Mechanical Alloying [J]. Metallic Functional Materials, 2012, 19(3): 52—54.
- [15] 李国德, 王艳, 曹中秋. 晶粒细化对金属 Cr 在含 Cl⁻介质中腐蚀电化学行为的影响[J]. 化工学报, 2012, 63(2): 561—567.
- LI Guo-de, WANG Yan, CAO Zhong-qiu. Effect of Refined Grain Size on Corrosion Behavior of Metal Cr in Media Containing Chloride Ions [J]. CIESC Journal, 2012, 63(2): 561—567.