混合球磨对 YAl_2 颗粒形貌及表面改性的影响

张 鑫 吴国清 凌赵华 黄 正

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 采用扫描电镜、能谱分析、透射电镜等分析方法研究了球磨对 YAl_2 及 YAl_2/Mg 颗粒的组织形貌、YAl_2 颗粒在 YAl_2/Mg 颗粒中的分散性及 YAl_2/Mg 界面结合状况的影响. 结果表明: YAl_2 颗粒经球磨 20 h 后, 其平均粒径约为 1.5 μm, 颗粒边缘尖角数量明显减少, 呈圆滑的近球形. 加入 Mg 颗粒进行混合球磨 20 h 后, YAl_2 颗粒在混合颗粒中呈弥散分布, 且表面包裹一层单质 Mg, YAl_2/Mg 的界面为直接结合型, 未发现有界面反应.

关 键 词: 球磨; 表面改性; 界面结构

中图分类号: TB 331

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2011)11-1425-04

Effect of mix milling on the microstructure and surface modification of YAl_2 particles

Zhang Xin Wu Guoqing Ling Zhaohua Huang Zheng

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: A homogeneous distribution of ultrafine YAl_2 particles in YAl_2/Mg mixture was obtained by mix-milling method. The effect of milling on the microstructure of YAl_2 particles and the dispersion of YAl_2 particles in the mixture were investigated by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDAX) and transmission electron microscope (TEM) techniques. The results show that with increasing milling time, YAl_2 particle size decreases, and the amount of particle sharp corners is significantly reduced. After 20 h of milling, YAl_2 particles have a nearly spherical shape with an average size of approximately 1.5 μm. YAl_2 particles are coated by elemental magnesium, and distribute uniformly in YAl_2/Mg mixture through ball milling.

Key words: ball milling; modification; interfaces

Mg-Li 基合金及其复合材料具有密度低、塑性好、比强度和比模量高、抗高能粒子穿透能力强、减震性能和电磁屏蔽效应优良等优点, 在航空、航天、汽车、现代兵器以及 3C 等领域具有广阔的应用前景[1-2]. 目前, 制备 Mg-Li 基复合材料常用的增强体有 C 纤维、SiC 晶须、不锈钢丝、钛合金丝以及 Al_2O_3, B, B_2O_3, B_4C 颗粒等[3-4]. 其中, 颗粒增强金属基复合材料因批量制造, 加工、成形比较容易且制备成本较低, 成为国内外研究的热点. 研究表明, 对颗粒增强金属基复合材料而言, 增强体颗粒越细, 越有利于提高复合材料的力学性能[5-7]. 但随着增强体颗粒尺寸的减少, 比表面能的增大, 增强体颗粒在基体中的团聚加剧, 进而严重影响复合材料的力学性能[8-10]. 复合材料制备过程中, 常采用机械搅拌、超声波震荡、颗粒表面改性处理、分散剂分散等方法来克服增强体颗粒在基体中的团聚现象[11-12]. 机械搅拌和超声波震荡需借助外力克服颗粒团聚, 分散效果并不理想; 对颗粒进行表面改性则可从根本上解决增强体的团聚问题. 而采用混合球磨法制备复合颗

收稿日期: 2010-06-22; **网络出版时间**: 2011-11-14 17:20; **DOI**: CNKI:11-2625/V.20111114.1720.019

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.2625.V.20111114.1720.019.html

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50901005); 北京市科技新星计划资助项目(2007B016)

作者简介: 张 鑫(1985-), 男, 河北唐山人, 硕士生, guoqingwu@buaa.edu.cn.

粒[13],通过球磨过程中的机械力活化效应对颗粒进行表面改性来缓解超细颗粒的团聚问题已有报道. 文献[14]采用高能球磨法制备 SiC-Al 复合粉体发现可明显提高复合材料的综合力学性能. 文献[15]研究高能球磨制备 SiCp/Al 复合材料的界面结构中发现高能球磨可能更有利于铝基体与颗粒的结合. 因此用混合球磨法制备超细增强体颗粒(一方面利用机械混合对颗粒进行分散,另一方面利用球磨过程中的机械力活化效应对增强体进行表面改性),之后采用搅拌铸造法制备复合材料,可有效改善超细增强体颗粒在复合材料中的团聚,提高复合材料的综合性能.

本研究采用混合球磨 YAl_2/Mg 颗粒的方法对 YAl_2 颗粒的表面进行改性处理,研究了球磨对 YAl_2 及 YAl_2/Mg 颗粒的组织形貌、粒度及 YAl_2 颗粒在 YAl_2/Mg 颗粒中分散性的影响,并对混合球磨后的 YAl_2/Mg 颗粒界面进行微观观察和分析,为制备增强体在基体中分散均匀、综合性能优良的超细颗粒增强 Mg-Li 基复合材料提供基础.

1 试验方法

球磨用原料为 YAl_2 和 Mg 颗粒的复合体系,YAl_2 粒径≤25 μm,Mg 粒径≤125 μm,2 种颗粒的加入量见表 1. 用南京大学仪器厂生产的 QM-1SP 行星式球磨机,磨球及罐体均采用玛瑙,磨球直径为 ϕ6 ~ ϕ20 mm,转速为 400 r/min,球料比为8∶1(质量比). 球磨过程中每 10 min 换向旋转一次,每球磨 2 h 后取少量样品,累计球磨时间为 20 h.

表 1 混合颗粒配比表

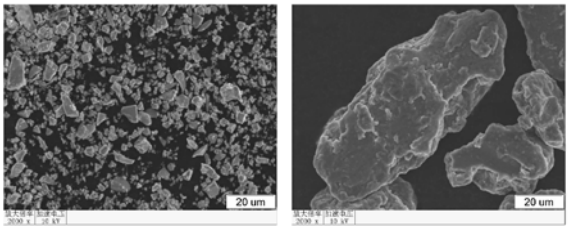
试样号	质量/g	
	YAl_2	Mg
1	12	6
2	18	0

用 JSM-5800 型扫描电镜对不同球磨时间下的 YAl_2/Mg 颗粒进行形貌观察,加速电压为 10 kV;混合球磨 20 h 后的 YAl_2/Mg 颗粒界面观察在带有能谱分析仪(EDAX)的 JEM-2100F 型透射电镜上进行,加速电压为 200 kV;利用 D/max-2000PC 型 X-射线自动衍射仪(铜靶,加速电流 40 mA,加速电压 40 kV,室温)分析 YAl_2/Mg 颗粒的相组成.

2 结果与讨论

2.1 球磨对 YAl_2/Mg 颗粒形貌的影响

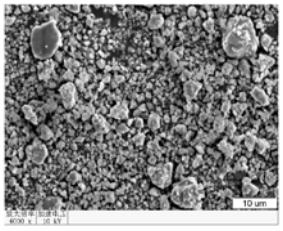
图 1 为混合球磨前 YAl_2 和 Mg 颗粒的形貌照片. 可见,球磨前,YAl_2 颗粒呈不规则形貌,边缘尖角较多,且颗粒间尺寸相差悬殊,其平均粒径约为 9 μm;而 Mg 颗粒边缘比较圆滑,其平均粒径约为 50 μm.



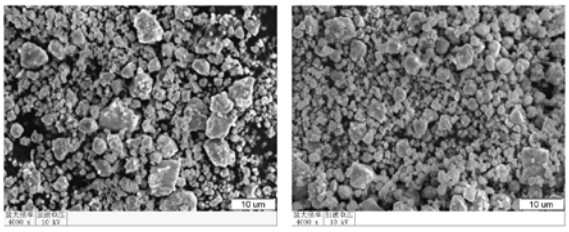
a YAl_2 b Mg

图 1 混合球磨前颗粒形貌

对不同球磨时间下的 YAl_2 颗粒进行形貌观察发现,球磨初始阶段(图 2a),YAl_2 颗粒尺寸迅速减小,但仍有部分大颗粒存在. 随着球磨时间的延长(图 2b),YAl_2 颗粒在冲击、剪切、摩擦、压缩等多种力的作用下,被反复地变形、破碎和焊合,尺寸继续减小,颗粒边缘趋于平滑. 当颗粒间的破碎和冷焊趋于平衡,颗粒尺寸也趋于定值,这时的颗粒尺寸称为球磨极限粒度. 继续延长球磨时间至 20 h,YAl_2 颗粒尺寸变化不大(平均粒径约为 1.5 μm),但颗粒边缘尖角数量明显减少,其形貌呈圆滑的近球形. 因此适当延长球磨时间,可改变颗粒形貌,有助于缓解因颗粒尖角在基体中产生的应力集中现象,对提高复合材料的力学性能有利[16-17]. 图 3 为不同球磨时间下的 YAl_2/Mg 颗粒形貌图,与图 2 相比,加入 Mg 颗粒进行混合球磨后,颗粒的细化速率明显降低,但 YAl_2 颗粒在混合颗粒中的分散均匀性随球磨时间的延长有所提高. 经混合球磨 20 h 后,YAl_2 颗粒(浅色颗粒)在混合颗粒中呈弥散分布.

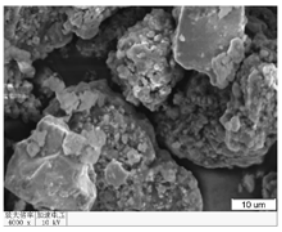


a 2 h

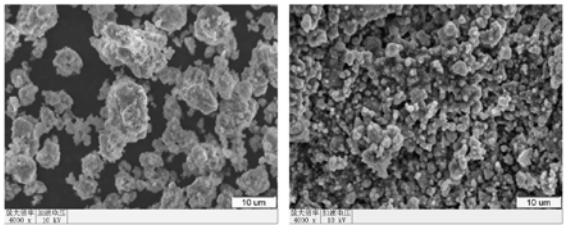


b 10 h c 20 h

图 2 不同球磨时间下的 YAl_2 颗粒形貌



a　2 h



b　10 h　　c　20 h

图 3　不同球磨时间下的 YAl_2/Mg 颗粒形貌

图 4 为 YAl_2,YAl_2/Mg 颗粒的平均粒径与球磨时间关系图. 在相同球磨工艺参数条件下,2 组颗粒粒径随球磨时间的变化趋势不同. 单独球磨 YAl_2 颗粒时,在球磨初期,颗粒细化明显,之后进一步延长球磨时间对颗粒细化作用趋缓. 而混合球磨 YAl_2/Mg 颗粒时,颗粒尺寸随球磨时间的延长缓慢减小. 产生这一现象的原因有 2 个:①混合颗粒中 Mg 粒径较大(Mg 的平均粒径为 53 μm,而 YAl_2 的平均粒径为 8.6 μm),延缓了混合颗粒的细化速度;②由于 YAl_2/Mg 混合颗粒属脆性/延性球磨体系,这类材料在球磨过程中,延性组元 Mg 具有微锻变平和破碎断裂过程,而脆性组元 YAl_2 很快被粉碎. 微锻变平会使颗粒尺寸增大,破碎断裂使颗粒尺寸减小,最终两过程达到平衡,颗粒尺寸不再减小,所以混合颗粒的粒径变化缓慢[18-19]. 由以上分析可知,混合颗粒中由于 Mg 的加入改变了颗粒粒径随球磨时间的细化速率,但两者经球磨 20 h 后的最终粒径相差不大.

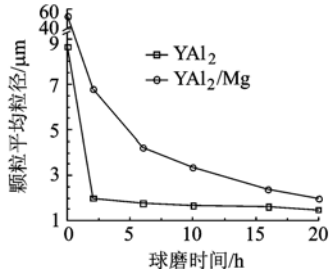


图 4　颗粒平均粒径与球磨时间的关系

不同球磨时间下的 YAl_2/Mg 颗粒 X 射线衍射图如 5 所示. YAl_2/Mg 颗粒经球磨 20 h 后,其主要物相为 YAl_2 和 Mg,并未发现有新相生成.

2.2　YAl_2/Mg 颗粒的界面观察与分析

为了分析混合球磨对 YAl_2 颗粒的表面改性效果,对混合球磨 20 h 后的 YAl_2/Mg 颗粒进行透射、高分辨观察和能谱分析. 图 6a 中的深色心形颗粒直径在 140 ~ 160 nm 之间,其周围被浅色物质包裹. 对混合颗粒进行 EDAX 分析表明,周围浅色絮状物质 Mg 元素含量很高(图 6c),而深色颗粒 Y 和 Al 元素含量较高(图 6d),结合混合颗粒的 XRD 衍射图及其衍射斑点分析可知,球磨 20 h 后,YAl_2 颗粒表面富集了一定量的单质 Mg,因此采用混合球磨 YAl_2/Mg 颗粒的方法,可对 YAl_2 颗粒进行表面改性,使之包覆一层 Mg,且 YAl_2 颗粒与单质 Mg 之间的界面十分清晰,为直接结合型,未发现界面反应. 图 6b 为电子束入射方向分别平行于 YAl_2 颗粒[$\bar{1}14$]和Mg[$2\bar{1}\bar{1}0$]晶向的界面处高分辨照片,图中 YAl_2 与 Mg 的界面呈原子结合,界面附近存在部分原子错排(箭头所示),这与球磨破坏颗粒晶体结构有关.

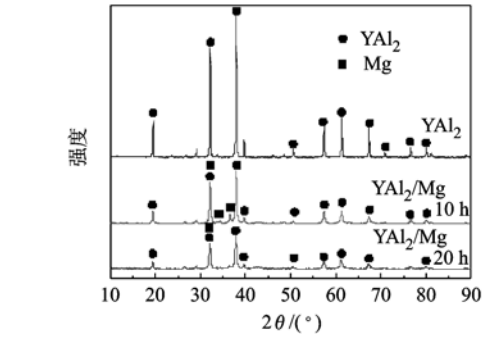
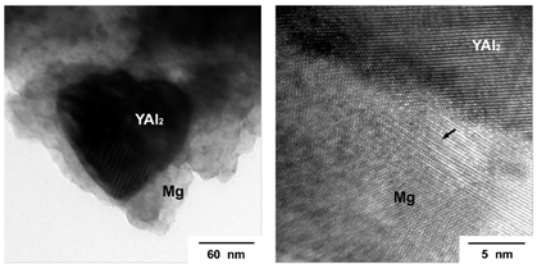
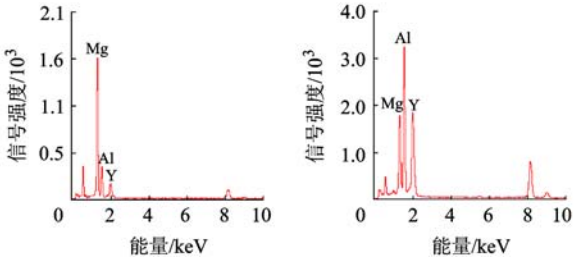


图 5　不同球磨时间下的 YAl_2/Mg 颗粒 X 射线衍射图谱



a　TEM 相　　b　界面处高分辨



c　界面处明物质 EDAX 分析　d　界面处暗物质 EDAX 分析

图 6　YAl_2/Mg 颗粒透射形貌

球磨过程中,混合颗粒被强烈地塑性变形,产生应力及应变,颗粒内产生高密度的晶体缺陷(空位、位错等)和扩散偶,降低了元素扩散激活

能,有利于组元在室温下进行原子或离子扩散;另一方面颗粒不断地被反复破碎和焊合,致使颗粒不断细化,表面产生大量新鲜的结合界面,提高了颗粒表面活性[19-21]. 以上两因素均有利于 YAl_2 颗粒表面包覆 Mg 元素.

3 结 论

1) YAl_2 颗粒经球磨 20 h 后,其平均粒径约为 1.5 μm,颗粒边缘尖角数量明显减少,其形貌呈圆滑的近球形. 当加入 Mg 颗粒进行混合球磨时,颗粒的细化速率有所降低,但 YAl_2 颗粒在混合颗粒中的分散性得到改善.

2) 采用混合球磨 YAl_2/Mg 颗粒的方法可使 YAl_2 颗粒表面包裹一层单质 Mg,进而达到表面改性的目的. YAl_2/Mg 界面为直接结合型,未发现界面反应.

参考文献 (References)

[1] Kudela S. Magnesium-lithium matrix composites: an overview [J]. International Journal of Materials and Product Technology, 2003,18(1/2/3):91 - 115

[2] Zhang D, Ma C J, Qin J N, et al. Interfacial structure and mechanical properties of MgLi matrix composites[J]. Composite Interfaces,2001,8(5):383 - 391

[3] 马春江,张荻,覃继宁,等. 镁锂基复合材料界面结构及热力学分析[J]. 稀有金属,1999,23(6):401 - 404
Ma Chunjiang, Zhang Di, Qin Jining, et al. Study on thermodynamics and interfacial structure of Mg-Li based composites[J]. Chinese Journal of Rare Metals,1999,23(6):401 - 404(in Chinese)

[4] 刘海燕,李峻青,刘冰,等. Mg-Li 基复合材料的研究近况[J]. 材料导报,2006,20(S2):401 - 403
Liu Haiyan, Li Junqing, Liu Bing, et al. The current research of Mg-Li matrix composites[J]. Materials Review,2006,20(S2): 401 - 403(in Chinese)

[5] Rahimian M, Parvin N, Ehsani N. Investigation of particle size and amount of alumina on microstructure and mechanical properties of Al matrix composite made by powder metallurgy[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(4/5): 1031 - 1038

[6] Hassan S F, Gupta M. Effect of particulate size of Al_2O_3 reinforcement on microstructure and mechanical behavior of solidification processed elemental Mg[J]. Journal of Alloys and Compounds,2006,419(1/2):84 - 90

[7] 陈剑锋,于志强,武高辉,等. 金属基复合材料强度的影响因素[J]. 金属热处理,2003,28(2):1 - 9
Chen Jianfeng, Yu Zhiqiang, Wu Gaohui, et al. Factors influencing on the strength of metal matrix composites[J]. Heat Treatment of Metals,2003,28(2):1 - 9(in Chinese)

[8] Trojanová Z, Drozd Z, Kúdela S, et al. Strengthening in Mg-Li matrix composites [J]. Composites Science and Technology, 2007,67(9):1965 - 1973

[9] Ayyar A, Chawla N. Microstructure-based modeling of the influence of particle spatial distribution and fracture on crack growth in particle-reinforced composites [J]. Acta Materialia, 2007, 55(18):6064 - 6073

[10] Yotte S, Breysse D, Riss J, et al. Cluster characterisation in a metal matrix composite[J]. Materials Characterization, 2001, 46(2/3):211 - 219

[11] Cheng N P, Li C M, Hui Q, et al. Effect of particle surface treatment on the microstructure and property of SiCp/AA6066 composite produced by powder metallurgy[J]. Materials Science and Engineering A,2009,517(1/2):249 - 256

[12] Lan J, Yang Y, Li X C. Microstructure and microhardness of SiC nanoparticles reinforced magnesium composites fabricated by ultrasonic method[J]. Materials Science and Engineering A, 2004,386(1/2):284 - 290

[13] 李凤生. 纳米/微米粒子复合技术及应用[J]. 纳米科技,2007,4(4):3 - 7
Li Fengsheng. Composite technology and application of nano/microparticles [J]. Nanoscience & Nanotechnology, 2007, 4(4):3 - 7(in Chinese)

[14] 金兰,盖国胜,李建国,等. 球磨法和搅拌铸造法制备 SiCp/Al 复合材料[J]. 稀有金属材料与工程,2009,38(S1): 558 - 562
Jin Lan, Gai Guosheng, Li Jianguo, et al. Preparation of SiCp/Al MMCs by ball milling and stir casting[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2009,38(S1):558 - 562(in Chinese)

[15] 樊建中,左涛,徐骏,等. 高能球磨粉末冶金 SiCp/Al 复合材料的界面结构[J]. 稀有金属,2004,28(4):648 - 651
Fan Jianzhong, Zuo Tao, Xu Jun, et al. Interfacial structures of SiCp/Al composites fabricated by high energy milling conjunction with powder metallurgy[J]. Chinese Journal of Rare Metals,2004,28(4):648 - 651(in Chinese)

[16] Qin S Y, Chen C R, Zhang G D, et al. The effect of particle shape on ductility of SiCp reinforced 6061 Al matrix composites [J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 272(2): 363 - 370

[17] Romanova V A, Balokhonov R R, Schmauder S. The influence of the reinforcing particle shape and interface strength on the fracture behavior of a metal matrix composite[J]. Acta Materialia,2009,57(1):97 - 107

[18] 陈振华,陈鼎. 机械合金化与固液反应球磨[M]. 北京:化学工业出版社,2006:1 - 56
Chen Zhenhua, Chen Ding. Mechanical alloying and solid-liquid reaction milling[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 1 - 56(in Chinese)

[19] Zhang D L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling[J]. Progress in Materials Science,2004,49 (3/4):537 - 560

[20] Lu L, Lai M O, Zhang S. Diffusion in mechanical alloying[J]. Journal of Materials Processing Technology,1997,67(1/2/3): 100 - 104

[21] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling[J]. Progress in Materials Science,2001,46(1/2):125 - 129

(编 辑:文丽芳)