

文章编号: 1003-7837(2004)01-0034-06

高能球磨制备纳米 WC-Co 复合粉末工艺的优化*

张凤林^{1,2}, 朱敏¹

(1. 华南理工大学机械工程学院, 广东广州 510640; 2. 广东工业大学机电学院, 广东广州 510090)

摘要: 采用正交试验法对高能球磨制备纳米 WC-Co 复合粉的工艺参数进行了优化. 试验表明, 球料比为 15:1, 球径 8 mm 和 12 mm 的球比 1:1, 球磨介质为 12 ml 无水乙醇及球磨机转速为 250 r/min, 有利于细化 WC-Co 复合粉末.

关键词: 球磨; 纳米材料; WC-Co 复合粉; 正交试验

中图分类号: TF123.74 **文献标识码:** A

高能球磨是合成先进材料的一种简单的方法, 是利用机械合金化作用合成一些用普通方法难以合成的亚稳结构材料的方法. 如合成互不固溶体系固溶体、过饱和固溶体、金属间化合物的非晶相、准晶和纳米晶^[1~4].

人们一直试图通过对球磨过程中材料的变形、断裂机理的研究以及球磨过程的运动学、热力学的研究来建立球磨过程材料变化的模型. 由于其过程的复杂性, 影响参数多, 虽然有人建立了个别模型^[5~7], 但目前还不能通过控制球磨过程中的参数来准确预测材料的最终微观结构.

对于高能球磨工艺, 研究者通常只是凭经验简单地固定一种或几种工艺参数, 然后研究在不同工艺参数下所制备材料的微观特性. 由于每个研究者的试验材料以及试验条件的差异, 致使各种工艺参数之间不能比较. 在硬质合金工业中使用的球磨机通常是滚筒式, 转速较低(100 r/min), 一般用于 WC 和 Co 粉的机械混合. 由于其对材料的细化作用非常有限, 所以不能称为高能球磨. 将高能球磨用于超细或纳米 WC-Co 复合粉末的制备目前还较少, 并仅限于实验室研究. 为提高高能球磨制备纳米复合粉末的效率, 并了解影响球磨效果的主要参数, 有必要

对 WC-Co 体系高能球磨的工艺参数进行优化.

1 影响球磨产物微观结构与特性的因素

高能球磨是一个复杂的运动和变形过程, 最终球磨产物的微观结构与特性主要与以下因素有关.

(1) 原材料的特性. 原材料中两相或多相的硬度、塑性决定着球磨产物中两相或固溶体的分布状态. 通常可以将球磨原材料分为韧-脆体系如 Fe-Cu^[1], 韧-脆体系如 Zr-NiZr₂^[8], WC-Co, 脆-脆体系如 Si-Ge^[9].

(2) 球磨机种类. 根据球磨机的运动方式, 可以将其分为振动式如 SPEX、行星式如 Fritsch 和搅拌式如 Model IS.

(3) 磨球和球磨罐材料. 磨球的密度越大, 参与球磨的能量就越大, 球磨的效率就越高. 由于球磨罐与磨球的材料会在球磨的过程中进入原料, 形成污染, 因此应尽可能采用与原料相同的球磨罐和磨球来消除或降低污染.

(4) 球磨过程的工艺参数. 如球料比、磨球的直径及不同直径球的配比, 助磨剂种类、球磨机转速、

* 基金项目: 广东省“十五”重大专项资助项目(A1070105).

收稿日期: 2003-08-05

作者简介: 张凤林(1972-), 男, 河北人, 讲师, 博士研究生.

球磨时间等.除球磨时间外,不同的球磨体系都有各自最适宜的参数,都需要做试验确定最优参数.一般情况下,延长球磨时间,可以提高合金化程度,细化材料的微观结构或非晶化.但球磨到一定时间,冷焊和材料颗粒断裂达到平衡后,材料不再细化^[10].

2 试验方法

试验中采用 Fritsch Pulverisette-5 高能球磨机,为避免球磨罐体和球对试验材料的污染,球磨罐为自制的 $D 80 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ 的 YG8 硬质合金罐,磨球材质为 YG8 硬质合金.试验材料为河源富马硬质合金有限公司生产的 WC(99.8%, $F_{ss} 5.6 \mu\text{m}$), Co

(99%, $F_{ss} 1.0 \mu\text{m}$).为最大限度地避免球磨过程的氧化,所有操作都在氩气保护的手套箱中进行,球磨过程也是在氩气保护气氛下进行的.试验中采用正交试验法优化 WC-Co 复合粉末球磨的工艺参数.在不考虑交互作用的情况下,进行 5 因素 4 水平正交试验,正交试验因素水平设计见表 1.本正交试验考虑的五个因素是球料比、磨球直径、球磨介质、球磨介质用量、球磨机转速;而各水平是根据球磨罐的容量、市售硬质合金球直径范围、球磨介质的成本和粉末干燥、球磨机的转速等因素制定的.试验中采用球磨粉末的 WC 相晶粒尺寸、粒度指标中的中直径和比表面积三个指标进行优化分析.

表 1 $L_{16}(4^5)$ 正交试验因素和水平设计

Table 1 Design of factors and levels of $L_{16}(4^5)$ orthogonal test

水平	因素				
	A	B	C	D	E
	球料比	磨球直径 ¹⁾ /mm	球磨介质种类	球磨介质用量/ml	球磨机转速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)
1	5:1	6	蒸馏水	0	100
2	10:1	6,8	无水乙醇	4	150
3	15:1	8,12	丙酮	8	200
4	20:1	12,18	75%乙醇	12	250

注: 1) 当使用两种直径的磨球时,它们的质量比为 1:1.

正交试验中采用 SA-CP4 型粒度分析仪测量粉末的粒度,WC-Co 球磨粉末在 40% 乙二醇酒精溶液中经超声波分散 30 min 后再进行测量.在 Phillips X-Pert 衍射仪上进行 XRD 分析($\text{Cu-K}\alpha$).用 Stokes and Wilson 公式计算晶粒尺寸:

$$\beta = \beta_d + \beta_s = \frac{k\lambda}{d \cos\theta} + 4\epsilon \tan\theta. \quad (1)$$

式(1)中 β 是经仪器宽度校正的各衍射峰的高宽(FWHM); β_d 和 β_s 分别是由于晶粒尺寸细化和内应力引起的 FWHM 宽化; k 为常数取 0.9.

β_d 和 β_s 服从 Cauchy 分布,可表示为:

$$B_0 = \beta_d + \beta_s. \quad (2)$$

式(2)中 B_0 是衍射峰宽, β_s 是标准试样的衍射峰宽.

用未经球磨的 WC 粉末作为标样,选取 WC 的 (0001), (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) 三个峰来计算 WC-Co 球磨试样中 WC 相的平均晶粒尺寸.

3 试验结果与分析

3.1 正交试验直观分析

正交试验试验结果列于表 2.正交试验直观分析是利用正交表中的 K 值和极差 R 来优化最佳工艺参数以及判断各因素重要性的分析方法.晶粒尺寸可利用球磨的 WC-Co 复合粉末的 X 射线衍射图谱进行计算.图 1 为球磨 WC-Co 复合粉末 1~16 号正交试验的 X 射线衍射图谱.从图 1 可以看出,经过不同工艺的球磨,WC 的谱线都有不同程度的宽化.从晶粒尺寸的角度看最优工艺是 $A_4B_4C_2D_4E_4$;从中直径角度看最优工艺是 $A_4B_3C_1D_4E_4$;而从比表面积角度看最优工艺是 $A_4B_3C_1D_4E_4$.可以看出中直径和比表面积指标得出的最优工艺是相同的,也就是通过高能球磨 WC-Co 粉末的两个粒度指标是一致的.从 WC 晶粒尺寸得到的最优工艺与从粒度指标得到的最优工艺的区别仅在 B 和 C 因素.

表 2 $L_{16}(4^5)$ 正交试验表与试验结果
Table 2 $L_{16}(4^5)$ orthogonal test table and test results

试验号	A	B	C	D	E	试验结果				
	1	2	3	4	5	晶粒尺寸/nm	中直径/nm	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$		
1	1	1	1	1	1	104.6	2656	0.267	0.62	
2	1	2	2	2	2	46.5	1413	0.479	0.43	
3	1	3	3	3	3	59.4	1392	0.605	0.662	
4	1	4	4	4	4	33.3	592	1.269	1.454	
5	2	3	2	3	4	23.4	693	1.069	1.041	
6	2	2	1	4	3	23.1	564	1.030	1.091	
7	2	1	4	1	2	45.1	3586	0.192	0.19	
8	2	4	3	2	1	48.9	1938	0.422	0.615	
9	3	1	3	4	2	23.8	698	0.85	0.964	
10	3	2	4	3	1	31.8	837	0.747	0.648	
11	3	3	1	2	4	22.5	569	1.067	0.922	
12	3	4	2	1	3	17.3	2676	0.251	0.237	
13	4	1	4	2	3	23.2	866	0.721	1.208	
14	4	2	3	1	4	11.1	1503	0.433	0.668	
15	4	3	2	4	1	35.7	769	0.856	0.733	
16	4	4	1	3	2	26.5	667	0.941	1.071	
晶粒尺寸/nm	K_{1j}	243.8	145	176.7	178.1	221				
	K_{2j}	140.5	196.7	122.9	141.1	141.9				
	K_{3j}	95.4	141	143.2	141.1	123				
	K_{4j}	96.5	126	133.4	115.9	90.3				
	R	148.4	70.7	53.8	62.2	130.7				
中直径/nm	K_{1j}	4688	5821	3208	8150	4795				
	K_{2j}	6059	4060	5240	4425	5792				
	K_{3j}	4520	3300	4686	3259	4715				
	K_{4j}	3126	5212	5259	2559	3091				
	R	2976	4383	1430	7798	3007				
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	K_{1j}	2.893	2.506	3.5045	1.429	2.454				
	K_{2j}	2.825	2.763	2.548	2.932	2.5585				
	K_{3j}	2.843	3.4775	2.6095	3.392	2.9025				
	K_{4j}	3.3155	3.13	3.2145	4.1235	3.9615				
	R	0.4905	0.9715	0.9565	2.6945	1.5075				

从 B 因素即球径考虑, 如果要获得最小的晶粒尺寸, 球径越大越好, 这是由于大球的能量高, 对 WC 相的断裂、变形有利, 从而可以减小其晶粒尺寸; 而从粒度指标考虑, 小球的研磨效果好, 有利于降低球磨过程中粉末的团聚和冷焊, 但球径太小, 磨球的能量不足以破碎大的颗粒。

对于 C 因素——球磨介质, 从图 1 可以看出蒸馏水有利于降低粉末的粒度, 而无水乙醇有利于降低 WC 的晶粒尺寸。很多人都发现湿磨有利于球磨

效率的提高。比如 Carter 发现添加表面活性剂可以提高方解石球磨效率, 并发现表面活性剂在脆性材料球磨时起到加速脆性断裂裂纹性生成和扩展的作用^[11]。Grenchanyuk 则发现在球磨塑性较好的金属粉末 (Fe, Co, Fe-Ni) 时添加某些表面活性剂也可以明显加速粉末的细化^[12]。此外, Radlinski 发现, 添加表面活性剂在机械合金化制备纳米结构的 TiC, Al-Ti, (Co-Fe)₇₅Si₁₅B₁₀ 等材料时都取得了非常好的细化效果, 并有助于减少制备过程中的污染^[13]。

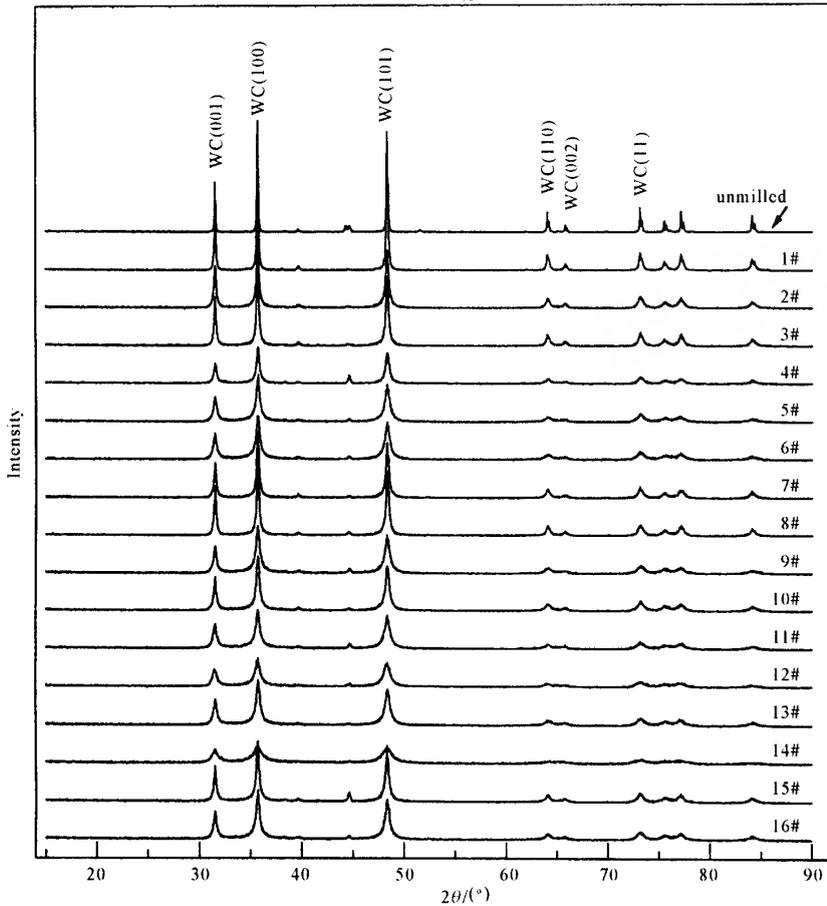


图 1 正交试验球磨 WC-Co 复合粉末的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectrums of ball milled WC-Co composite in orthogonal experiments

一般认为球磨介质在球磨过程中的作用机理有两种理论.一种是吸附降低硬度学说,认为从微观的角度,球磨介质可以吸附在变形固体微裂缝的表面上,从而降低固体的表面能,形成新的表面,当吸附层沿变形固体缺陷表面以二维的方式渗入时,产生的侧压力起劈分作用,并在卸载时防止缺陷重新组合,这就降低了固体的强度以及在周围载荷下的韧性,从而增加了固体的变形^[14].另一种理论是矿浆流变学说,认为球磨介质不是由于吸附而导致固体力学性能的变化,而是由于介质的作用对矿浆的粘度和流动性的改善,从而提高球磨效率^[15]. Suzuki 等人在球磨 Si 时发现湿磨时浆料的粘度会影响磨球的冲击能量,而表面张力影响材料的断裂韧性^[16].这正说明了添加表面活性剂在球磨过程中的作用是这两种作用机理的综合作用.对于蒸馏水在

降低粒度方面所起的作用就很难用吸附降低硬度学说来解释,因为蒸馏水的表面张力(表面能)最大,不能起到降低表面能的作用,其作用可能主要来自矿浆流变机理.

至于 D 因素——球磨介质用量,在试验选定的范围内,介质的量越多,对于晶粒尺寸的减小和粒度的细化越有利,干磨(介质用量为 0)不利于球磨.

对于 E 因素——球磨机转速得出的结论与普遍的观点是一致的,即转速越高,每次球的冲击能量越大,对粉末的细化作用越好.

3.2 正交试验方差分析

为了进一步了解各因素对球磨效果影响的程度,还需要进行方差分析.由于表 2 中无误差列,因此,采用重复比表面积试验来进行方差分析.

在表 3 中, A 因素的离差平方和 S_A 很小,小于

误差的离差平方和 S_{e1} , 因此可以归入误差的离差平方和 S_e . 经过 F 检验计算可以看到, 在本试验选取的球料比的范围内, A 因素(球料比)对比表面积的影响并不显著, 其它因素对比表面积的影响都很明显, 也就是磨球直径的配比、球磨介质的种类、球磨介质用量、球磨机转速等工艺参数对球磨制备 WC-Co 复合粉末的粒度和晶粒尺寸影响较大.

表 3 试验结果中的比表面积的方差分析

Table 3 Variance analysis of specific surface area from the experimental results

方差来源	离差平方和	自由度	方差	F ¹⁾	显著性
A	0.081225	3	0.027075	2.005204	
B	0.28979	3	0.096097	7.154059	**
C	0.326756	3	0.108919	8.066623	**
D	1.942384	3	0.647461	47.95165	**
E	1.71607	3	0.237202	17.56744	**
eI(A)	0.081225	3	0.027075		
eI	0.17532	16	0.010958		
e	0.256545	19	0.013502		

注: 1) $F_{0.95}(3, 19) = 3.13$; $F_{0.99}(3, 19) = 5.01$.

3.3 球磨工艺的选择

为了制备纳米结构的 WC-Co 复合粉末, 对高能球磨的各工艺参数进行了优化, 但基于不同的晶粒尺寸和粒度指标, 所得到的最优工艺参数有所差别. 从晶粒尺寸的角度看, 最优工艺参数是 $A_4B_4C_2D_4E_4$, 从粒度角度看最优工艺参数是 $A_4B_3C_1D_4E_4$. 综合两个指标确定最优工艺参数为 $A_4B_3C_2D_4E_4$. 但还要考虑到球磨的产率, 太小的球料比不能满足较大产出量的需要. 由于球料比的改变对复合粉末的粒度影响不显著, 因此选取 $A_3B_3C_2D_4E_4$ 作为最终的工艺, 即球料比 15:1, 磨球为球径 8 mm 和 12 mm 的各占 50%, 球磨介质为无水乙醇, 其用量为 12 ml, 球磨机转速 250 r/min.

4 结论

通过正交试验对高能球磨制备纳米结构 WC-Co 复合粉末过程中球料比、磨球直径配比、球磨介质种类、球磨介质的添加量、球磨机转速等五个影响因素进行了优化. 通过直观分析和方差分析得出如下结论.

(1) 采用球料比 15:1、球径 8 mm 和 12 mm 的磨

球 1:1 及采用无水乙醇 12 ml 作球磨介质, 球磨机转速为 250 r/min 有利于减小 WC-Co 复合粉末的晶粒尺寸和粒度.

(2) 除球料比外, 磨球直径配比、球磨介质种类、球磨介质的添加量和球磨机转速在球磨过程中对粒度细化的影响较大.

参考文献:

- [1] Zhu M, Fecht H J. Softening effect in nanocrystalline Fe-Cu supersaturated solid solutions[J]. *Nanostru Mater*, 1995, 6: 921-935.
- [2] Huang J Y, Yu Y D, Wu Y K, *et al.* Microstructure and homogeneity of nanocrystalline Co-Cu supersaturated solid solutions prepared by mechanical alloying[J]. *J Mater Res*, 1997, 12(4): 936-946.
- [3] Froes F H, Sujanarayana C, Russell K, *et al.* Synthesis of intermetallics by mechanical alloying[J]. *Mater Sci and Engng A*, 1995, 192: 612-623.
- [4] Murty B S. Mechanical alloying-a novel synthesis route for amorphous phase[J]. *Bulletin of Mater Sci*, 1993, 16(1): 1-17.
- [5] Maurice D R, Courtney T H. The physics of mechanical alloying: a first report[J]. *Metall Trans*, 1990, A21: 289-303.
- [6] Koch C C. Research on metastable structures using high energy ball milling at North Carolina State University[J]. *Mater Trans Japan Inst Metals*, 1995, 36: 85-96.
- [7] Magini M, Iasonna A. Energy transfer in mechanical alloying [J]. *Trans Japan Inst Metals*, 1995, 36: 123-133.
- [8] Lee P Y, Koch C C. Formation of amorphous Ni-Zr alloy powder by mechanical alloying of intermetallic powder mixtures and mixtures of nickel or zirconium with intermetallics [J]. *J Mater Sci*, 1988, 23: 2837-2845.
- [9] Davis R M, Koch C C. Mechanical alloying of brittle components: silicon and germanium [J]. *Scripta Metall*, 1987, 21: 305-310.
- [10] Sujanarayana C. Mechanical alloying and milling [J]. *Progress in Materials Science*, 2001, 46: 1-184.
- [11] Carter G M, Henshall J L, Wakeman R J. Influence of surfactants on the mechanical properties and comminution of wet-milled calcite [J]. *Powder Technology*, 1991, 1-3: 403-410.
- [12] Grenchanyuk V G, Shelyokava E M. Milling of ferromagnetic materials in the presence of surface-active agent [J]. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1986, 25(5): 359-360.
- [13] Radlinski A P, Calka A, Ninham B W, *et al.* Application of

surface active substances in mechanical alloying[J]. *Materials Science & Engineering A*, 1991, A134:1346-1349.

- [14] Sohoni S, Sridhar R, Mandal G. The effect of grinding aids on the fine grinding of limestone, quartz and Portland cement clinker[J]. *Powder Technology*, 1991, 67:277-286.

- [15] Velamakanni Bhaskar, Fuersterau D W. The effect of the

absorption of polymeric additives on the wet grinding of minerals 2: Dispersion and fine grinding of concentrated suspensions[J]. *Powder Technology*, 1993, 75:11.

- [16] Suzuki, Kazuo, Kuwahara, *et al.* Effects of fluids on vibration ball mill grinding [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1986, 19(3):191-195.

Optimization of technologies of high energy ball milling on nanostructured WC-Co composite

ZHANG Feng-lin^{1,2}, ZHU Min¹

(1. Faculty of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510640; 2. Faculty of Mechanical and electronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510090)

Abstract: In this paper, an orthogonal experiment is introduced to optimize the technological parameters of high energy ball milling on nanostructured WC-Co composite. It is of benefit to fineing of WC-Co composite that the ratio of ball to powder is 15:1, the ball diameter is 8 mm and 12 mm, absolute alcohol with low surface tension is used as grinding medium and its amount is 12 ml, and the milling speed is 250 r/min.

Key words: ball milling; nano-structure material; WC-Co composite powder; orthogonal test



GYZD 系列数控自动加药机

广州有色金属研究院选矿所设备中心生产的 GYZD 系列数控自动加药机采用微机控制, 每台主机可同时控制 128 个加药点. 每点的给药量范围每分钟数千毫升到零点儿毫升, 误差小于 5%. 该机利用微机的强大功能, 设计出极好的用户界面, 全中文提示, 使用简单方便; 具有年月日统计和打印功能, 便于总结生产经验, 提高作业指标.

该机各种控制电路均采用集成器件设计而成, 集成度高, 性能可靠. 执行机构采用高质量的新型给药专用电磁阀, 保证加药机长期安全运行, 并具有防腐能力, 可用于酸碱溶液的添加.

地址: 广州市天河区长兴街广州有色金属研究院选矿所 邮编: 510651

网址: <http://www.gzrnm.com>

电话: 020-37239066、61086392、37239220、37239221 传真: 020-37238535

GYZD 自动加药机