

高能球磨法制备磨球表面铝涂层的研究

A Study of Al Coating on Bearing Ball by High Energy Ball Milling

齐宝森, 姚 新, 王成国, 徐 英 (山东工业大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

QI Bao-sen, YAO Xin, WANG Cheng-guo, XU Ying

(College of Materials Science and Engineering,

Shandong University of Technology, Jinan 250061, China)

摘要: 利用高能机械球磨法在 GCr15 钢磨球表面获得了铝涂层。探讨了该涂层的组织与相结构, 并且分析了其退火后的变化。

关键词: 高能球磨; 表面涂层; 轴承钢磨球

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 03-0039-03

Abstract: The microstructure and phase structure of Al coating on GCr15 bearing ball by high energy mechanical ball milling was probed, and this variation of annealing coating was analyzed.

Key words: high energy ball milling; surface coating; bearing ball

利用高能机械球磨法制备、合成粉体材料, 近 20 年来在理论研究以及新材料研制方面, 均显示出越来越旺盛的活力。但在高能机械球磨时, 由于磨球、粉末之间强烈地撞击, 致使粉末在磨球表面形成薄或厚的涂层。该涂层不仅对粉末进一步细化有很大关系, 而且对常温下实现金属表面涂层具有指导意义。

关于金属磨球表面涂层, 目前国内外研究报道甚少^[1, 2]。本试验研究的目的在于明确高能球磨过程中钢球表面铝涂层的形成规律及其性质, 确定表面铝涂层的组织、相结构等, 为常温下获取铝涂层工艺奠定基础。

1 试验方法

试验所采用的设备为 QM-1SP 行星式球磨机, 转速固定为 150rpm, 磨球材料 GCr15, 直径 8.3mm, 试验粉末选用粒度 53 μm 、纯度大于 98% 的金属铝粉。试验用球料比固定为 10 : 1。试验时, 将磨球与粉末装入不锈钢罐中紧固密封、抽真空, 然后充入氩气保护。试验时间分别为 12h, 24h, 48h 与 72h, 每次取出 2~3 个钢球试样进行试验分析与测定。选取 72h 球磨试样为例进行重点分析, 同时对其又进行了退火试验, 退火工艺为 850 $^{\circ}\text{C}$ 保温 4h。

利用 JXA-840 扫描电镜对涂层进行微观形貌观察, 使用 EDAX9100 型能谱仪进行微区元素成分的面分析, 用 H-800 型透射电镜进行涂层的相分析。

2 试验结果及分析

高能球磨过程中铝粉粉末量与球磨时间之间的关系如图 1 所示。可以看出: 随球磨时间的延续, 铝粉粉末量逐渐减少, 而与之对应的铝涂层深度逐渐增加。由试验可观察到, 韧性的纯铝粉末在高能球磨过程中表现出强烈的冷焊性。在球磨初期, 冷焊主要发生在粉末粒子之间, 其结果导致纯铝粉末的粒度急剧增大, 最大粉末直径可达几毫米之多。继续球磨, 粉末粒子开始粘附在磨球表面上, 至 48h 后绝大多数粉末都已粘附磨球表面而形成涂层。当继续球磨至 72h 时, 所剩粉末量微乎其微, 这说明铝粉末几乎都粘附于磨球之上。

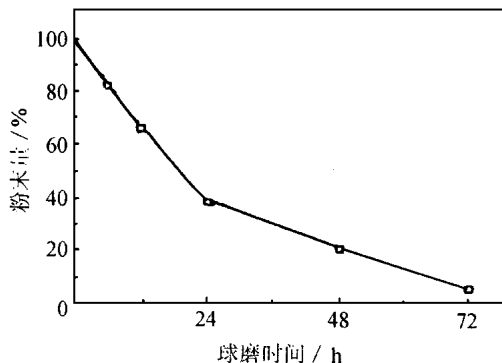


图 1 粉末量与球磨时间的关系

Fig. 1 Powder ratio vs milling time during ball milling pure Al powders

选取球磨 72h 的磨球作为分析对象,可观察到磨球涂层表面不够均匀,其金相组织如图 2 所示。可以看出,铝涂层较厚、其深度可达 0.3~0.5mm,隐约可见涂层中由于铝粉末承受撞击而产生挤压变形所形成的层状复合结构痕迹,同时还可明显地观察到涂层与磨球表面之间有一条深黑色长沟,这说明涂层与磨球表面存有明显的空隙。

进一步试验证实磨球表面铝涂层是由纯铝粉末直接粘附磨球表面而形成的,图 3 示出了其 TEM 形貌图像以及相应的电子衍射环花样,经计算确定该涂层是由铝的多晶体构成。其晶粒非常细小、约为 300~500nm,它主要取决于粉末装填量以及磨球尺寸等工艺参数。这些超细化晶粒含有大量的晶界面积,其性能不同于普通多晶体晶粒。由位错理论可知,当晶粒尺寸小到一定程度后,位错的萌生、增殖与塞积将变得十分困难,这将使 Hall-Petch 关系得以成立的变

形机制不再适用。而进一步的 TEM 观察发现,在变形的铝涂层粉末中含有许多大小不一的位错环、其尺寸在 50~100nm 范围内(如图 4a 所示),同时还发现

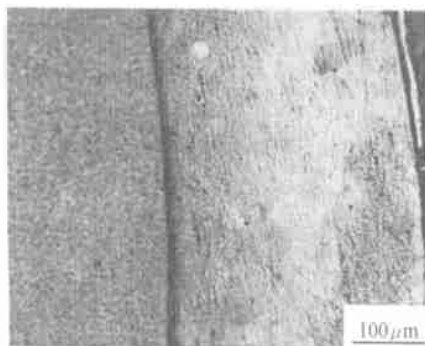


图 2 GCr15 钢表面铝涂层的金相组织
Fig. 2 Optical microstructure of Al coating on GCr15 steel during ball milling

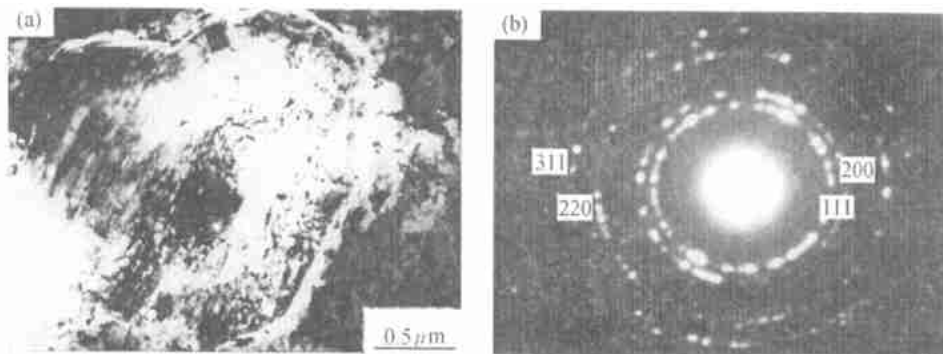


图 3 铝涂层的电子形貌图像及相应的电子衍射环
Fig. 3 TEM image of Al coating and the corresponding diffraction pattern

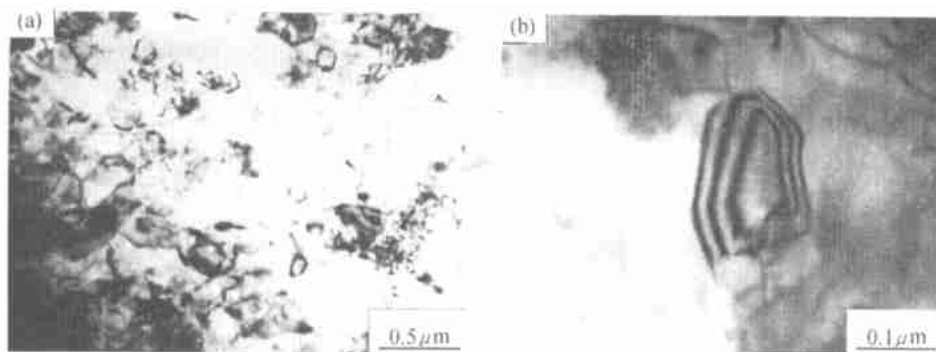


图 4 铝涂层的 TEM 组织 (a) 位错环; (b) 层错
Fig. 4 TEM images of Al coating (a) dislocation rings; (b) stacking fault

铝晶格中存在层错(如图 4b 所示)。

将高能球磨 72h 后的 GCr15 钢磨球试样于 850℃ 温度下退火 4h,退火后表面涂层的 SEM 组织形貌图像如图 5a 所示。由图可见,表面铝涂层出现了

明显的分层现象(与图 2 相比),在扩散层中,区域(见图 5a)出现了大量的黑色针状析出物,针状析出物形态由表及里逐渐变小且无方向性地分布于涂层的扩散层(区域)中,其放大后的形貌图像

如图 5b 所示。同时对铝涂层、扩散层 (, , 区域) 进行了能谱分析, 其结果如表 1 所示。可以看出, 在退火过程中由于 Al, Fe, Cr 等元素原子在涂层与基体之间相互扩散, Al 元素含量由表及里逐渐减少而 Fe, Cr 元素含量由表及里逐渐增加。

为确定针状析出物的相结构, 又对其进行 TEM 形貌观察与电子衍射分析 (见图 6)。通过对衍射斑点的标定, 确定针状析出物为 Al_6Fe 金属化合物。

表 1 表面铝涂层经退火后不同区域的能谱分析结果 (wt%)

Table 1 Energy analysis results of different areas in Al coating after annealing

元素含量	表面铝涂层	扩散区	扩散区	扩散区
Al	89.39	37.93	23.98	5.22
Fe	10.28	60.81	74.65	93.32
Cr	0.33	1.26	1.38	1.46

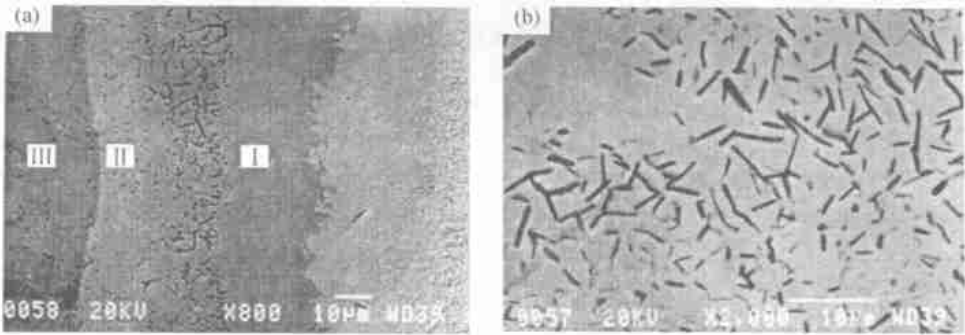


图 5 表面涂层退火后的 SEM 图像以及析出物的形态

Fig. 5 SEM images of Al coating after annealing (a) and the needle-like precipitates (b)

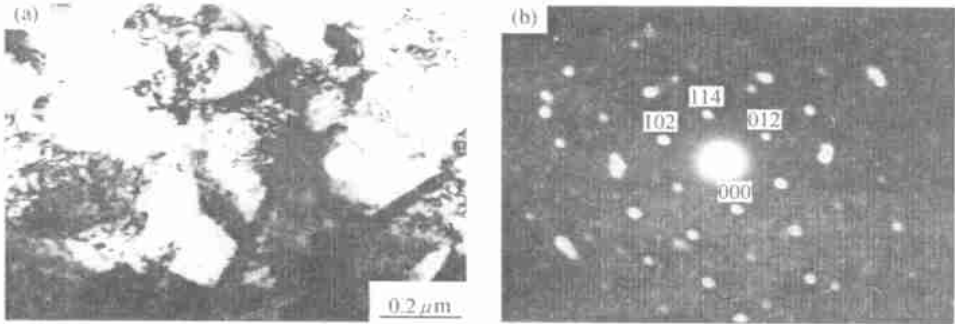


图 6 针状析出物的 TEM 形貌图像及相应的电子衍射斑点

Fig. 6 TEM images of the needle-like precipitates (a) and the corresponding diffraction pattern (b)

3 讨论

高能机械球磨过程中, 磨球与磨球、粉末与磨球之间会产生强烈地碰撞, 碰撞使粉末发生强烈塑性变形并产生大量新鲜表面, 这些粉末同磨球可产生分子引力而结合在一起, 从而使粉末冷焊于磨球表面。当球磨强度较低时, 冷焊基本上是由绝热的塑性变形引起的, 而强烈球磨时, 还会因粉末表面升温产生热变形而加剧冷焊过程; 然而涂层与钢球表面的结合是物理结合, 其结合界面存在明显的间隙, 伴随着球磨强度的提高会使已冷焊于磨球表面的粉末涂层急剧加工硬化而使之发生剥离。但是, 由于纯铝粉末涂层的塑、韧性良好, 在本试验条件下还未达到加工硬化的速率与冷焊的速率相互平衡的状态, 故而致使磨球表

面铝涂层深度不断增加。

涂层纯铝粉末中位错环的形成是由于剧烈的冷塑性变形形成大量过饱和空位, 空位沿密排面 {111} 聚集而形成空位集团, 这些空位集团又进一步形成单原子层的空位片, 空位片崩塌后即形成不可滑移的 Frank 位错环; 至于发现纯铝晶格中存在层错, 它是由于面心立方晶格的铝中的 {111} 面在变形时容易发生错排而形成堆垛层错, 全位错在切应力作用下发生分解反应也可产生层错, 另外当 Frank 位错环不断吸收大量的点缺陷长大时最终也能形成可见的堆垛层错。

4 结论

(1) 利用高能机械球磨法在 GCr15 钢磨球表面获得由铝的多晶体组成的涂层。 (下转第 44 页)

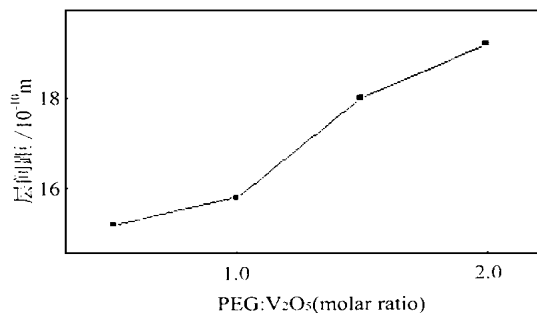


图3 VXG层间距与PEG含量的关系

Fig. 3 Relationship between basal distance d and molar ratio of PEG to VXG

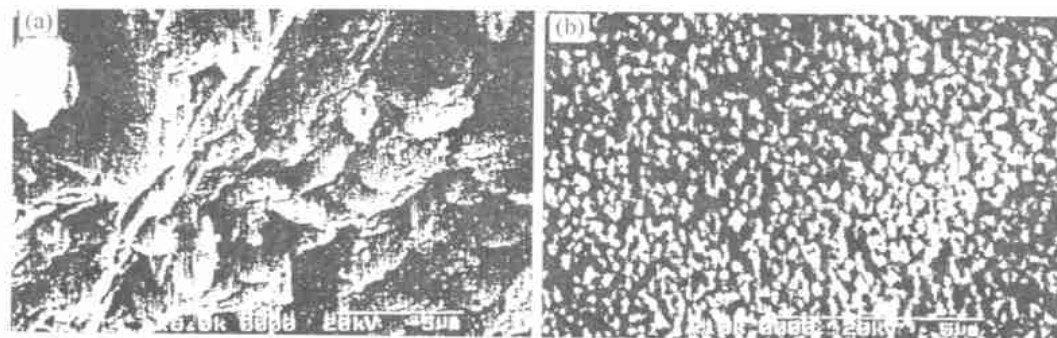


图4 VXG和PEG/VXG $m(\text{PEG}) : m(\text{V}_2\text{O}_5) = 1 : 1$ 纳米复合物的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM of VXG and PEG/VXG $m(\text{PEG}) : m(\text{V}_2\text{O}_5) = 1 : 1$

物纳米复合材料的方法,即用多钒酸作引发剂,在制备五氧化二钒干凝胶的同时,将聚乙二醇嵌入到五氧化二钒的层状结构中去,该方法简单实用,可以在一定的范围内调控PEG/VXG复合的摩尔比,从而来控制纳米复合材料的层间距,为更好地了解纳米复合材料的界面结构提供了一条新思路。实验表明,PEG/VXG纳米复合材料保持了VXG的层状结构,同时增加了三维方向的有序性,且随着PEG含量的增大,层间距增大。原则上,本方法也适用于其他水溶性聚合物与五氧化二钒干凝胶纳米复合材料的制备。

参考文献

- [1] Liu Yu-Ju, et al. Intercalation of Water-soluble polymers in V_2O_5 xerogel [J], Advanced Materials, 1993, 5(5): 369-372.
- [2] Kanatzidis M G, et al. J Am Chem Soc, 1987, 109: 3797-3799.
- [3] Liu Y J, DeGroot D C, Schindler J L, et al. J Chem Soc, Chem Commun, 1993, 593-596.

收稿日期: 1999-07-01

作者简介: 余晴春 (1965-), 女, 浙江人, 副教授, 硕士, 现主要从事锂电池及燃料电池的研究, 联系地址: 上海交通大学化学系 (200240)。

本文编辑: 杨雪

产生的不同区域。水溶性的聚乙二醇大分子与五氧化二钒胶束可以相互连接成骨架而形成空间网状结构,并在骨架结构的孔隙中充满液体,这就是胶体化学中研究的胶凝作用,所以不会出现相分离。这也与XRD的分析吻合,PEG的加入,使复合物在三维方向的有序度增加。但是,聚乙二醇含量越大,需加入的多钒酸越少,这样复合物比纯的五氧化二钒干凝胶在层状排列的无序度增加。

3 结论

实验采用了一种新的制备聚合物/无机层状化合

* * * * *

(上接第41页)

(2) 磨球表面涂层是由纯铝粉末冷焊于磨球表面而生成的。

(3) 经退火后,磨球表面纯铝涂层发生了明显的扩散,并有大量针状析出物 Al_6Fe 生成。

参考文献

- [1] Keizo Kobayashi. Formation of Coating Film on Milling Balls for Mechanical Alloying [J]. Mater Trans JIM, 1995, 36(2): 134-137.
- [2] Hitoshi Hashimoto. Simulation of Ball Motion for Analysis of Coating Phenomena during Tumbler-Ball Milling of Cu Powder [J]. Mater Trans JIM, 1994, 35(1): 40-45.

收稿日期: 2000-04-10; 修订日期: 2000-12-18

作者简介: 齐宝森 (1946-), 男, 山东省济南市人, 副教授, 主要从事材料“表面工程”方面的教学与科研工作, 联系地址: 山东济南经十路73号山东大学(南校区)材料科学与工程学院 (250061)。

本文编辑: 李海霞