

Fe-C 纳米合金材料的制备 *

李来风 陈兆甲

(中国科学院低温技术实验中心)

李依依

(中国科学院金属研究所)

摘 要 用高能球磨机将纯铁粉和石墨粉球磨, 制备出 $\text{Fe}(943\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})-\text{C}(57\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 纳米合金粉末, 平均晶粒尺寸小于 15nm. 将 Fe-C 纳米粉冷等静压和热等静压, 制备出直径 8mm×35mm 的纳米棒材, 硬度达 HRC 63, 有望代替高速钢做切削刀具.

关键词 机械合金化 纳米固体材料 硬度
分类号 TG135, O75

THE FABRICATION OF Fe-C NANOMETER MATERIALS

LI Laifeng** CHEN Zhaojia

(Cryogenic Laboratory, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

LI Yiyi

(Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT $\text{Fe}(943\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})-\text{C}(57\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ nanometer alloy powders were prepared by mechanical alloying in a vertical-vibration high energy ball mill. X ray analysis indicated that the mean grain size is less than 15nm. The solid material rod 8 mm in diameter and 35mm in length was fabricated through CIP(Cold Isostatic Press) and HIP (Hot Isostatic Press) processes with these powders. The hardness of rod material is as high as that of high speed steel.

KEY WORDS mechanical alloying, nanometer materials, hardness

制备纳米材料的常用方法有: 气相沉积、分子束外延、MOCVD、溶胶-凝胶、水热反应等^[1], 这些方法的工艺复杂, 产量低(每次仅几克). 机械合金化是一种有前途的方法, 但行星式球磨机的一次产量仅有十几克^[2]. 本文用立式垂直振动高能球磨机制备 Fe-C 纳米合金.

实 验 以平均颗粒尺寸为 $45\mu\text{m}$ 的石墨和平均颗粒尺寸为 $60\mu\text{m}$ 纯度为 99% 的铁粉为原料, 按 $\text{Fe}(943\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})-\text{C}(57\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 的配比称重, 混合均匀后放入垂直振动高能球磨机罐中, 球料比为 20:1. 抽真空 ($0.2\sim 0.5\text{Pa}$) 后通入氩气保护, 球磨 10h. 采用美国 ABB Autoclave System INC 生产的冷等静压和热等静压装置, 将得到的 Fe-C 纳米合金粉制成棒材. 将粉末 ($\sim 25\text{g}$) 装入一胶皮管中, 机械泵抽真空后封好, 然后置于冷等静压装置,

* 国家教委和中国科学院留学基金资助项目. 1997 年 9 月 1 日收到初稿; 1998 年 11 月 20 日收到修改稿.

本文联系人: 李来风, 博士, 研究员, 北京市 100080, 中科院低温中心

** To whom correspondence should be addressed

加压至 300MPa, 保持 1min 后, 缓慢卸压, 得到直径 8mm×35mm 的棒坯, 将棒坯放入铜管, 抽真空后钎焊密封. 将铜管放入热等静压装置, 以 20 °C/min 的速率升温, 在 450 °C 保温 30min, 同时加压力, 在温度 750 °C, 压力 200MPa 的状态下保温 1h, 然后降温、降压. 纳米 Fe-C 合金的晶粒尺寸和相分析是在法国产 CPS120 型 X

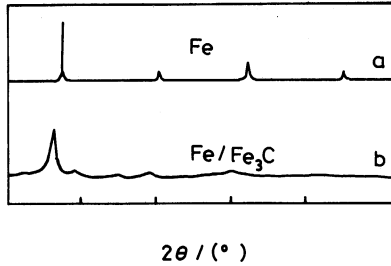


图 1 常规纯铁粉 (a) 和纳米 Fe-C 合金 (b) 的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD pattern of commercial Fe powders (a) and nanocrystalline Fe-C alloy powders (b)

射线衍射仪上完成的, 采用 Debye-Scherrer 公式, 经仪器宽化校正后计算出晶粒尺寸. Mössbauer 谱测量采用 ^{57}Fe 放射源, 在室温下测量速度谱. 电镜观察是在 JEOL 4000EX 上进行的, 电压 400kV, 点分辨率为 0.17nm, 样品放在碳膜铜网上.

结果和讨论 图 1a 为非纳米铁的衍射图, 图 1b 为纳米 Fe-C 合金粉的衍射图, 其中的衍射峰明显变宽, 这是晶粒细小所致, 计算表明晶粒尺寸为 15nm. 出现了 Fe-C 化合物的衍射峰, 没有游离的石墨衍射峰, 证明 C 完全参与了反应. 图 2 为纳米粉的电镜照片, 晶粒尺寸在 10nm 范围, 与 X 射线结果相吻合. 球磨 5 或 7h 后材料的晶粒尺寸均大于 30nm, 而且反应不完全, 但球磨 15h 的晶粒尺寸较球磨 10h 没有明显的减小. 这些分析表明, 球磨 10h, 完全可以制备出高质量的 Fe-C 纳米合金粉.

对 Mössbauer 谱的分析表明, Fe 和 C 除生成 Fe_3C 外, 还生成少量的 $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ 和 Fe_2C (图 3a). 纳米材料晶界处原子数目与晶粒内原子数比较接近, 对 Mössbauer 谱的贡献很显著, 谱的一部分由晶粒内铁原子贡献, 一部分为晶界上铁原子贡献. 因此可以利

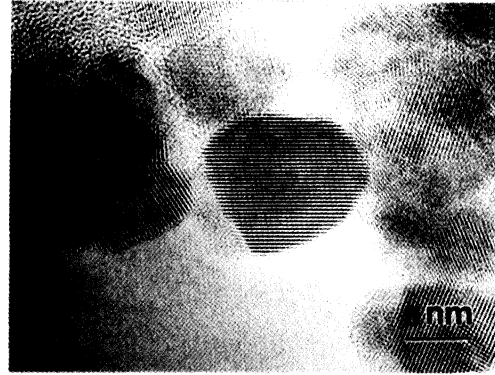


图 2 机械合金化粉体的高分辨电镜照片
Fig.2 HRTEM micrograph of nanocrystalline Fe-C alloy powders

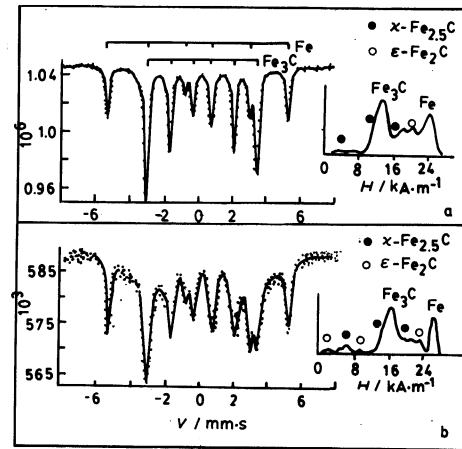


图 3 球磨后 (a) 和球磨后经 900 °C 2h 退火 (b) 样品的 Mössbauer 谱 (内嵌图为内磁场分布曲线)

Fig.3 ^{57}Fe Mössbauer spectra of nanocrystalline Fe-C alloy powders and the distribution of the hyperfine magnetic field. as-milled state (a) and annealed state (900 °C × 2h) (b)

用 Mössbauer 谱研究纳米材料的晶界行为^[3~6]. 铁原子与碳结合生成化合物, 使铁原子近邻环境改变, 谱线亦发生变化. 无论铁原子在何种位置, 都能敏感地反应在 Mössbauer 谱线上. 根据 Mössbauer 谱可以计算内磁场. 图 3a, b 分别为球磨后和球磨后在 900 °C 退火 2h 样品的 Mössbauer 谱. 可以看出, 内磁场导致铁原子基态能级分裂, α -Fe 对应 6 个共振吸收峰, Fe_3C 也对应 6 个吸收峰, 但峰值的位置有变化. 从内磁场分布曲线上可以看出纳米样品的吸收强度峰值向低内磁场方向偏移 (图 3a), 而经高温退火的样品 (平均晶粒尺寸约 200nm) 的吸收峰对应的内磁场高 (图 3b).

分析表明, 本工作采用的工艺参数 (温度、压力、时间等) 未使晶粒明显长大, 其晶粒尺寸小于 20nm. 用 Archimedes 法测量烧结后棒材的理论密度为 96%, 硬度为 HRC63, 达到了高速钢的水平.

结 论 采用垂直振动高能球磨机, 将纯铁粉和石墨粉直接球磨合成, 一次制备 240g 纳米合金粉, 仅需 10h. 合成的 Fe-C 纳米晶粒粉经冷等静压、热等静压处理, 可制备出直径 8mm 长度 35mm 的纳米棒材, 硬度为 HRC 63.

参 考 文 献

- 1 张立德, 牟季美, 纳米材料科学 (沈阳, 辽宁科学技术出版社, 1994)
- 2 董晓树, 纳米铁低温热物性研究, 硕士论文, 中国科学院低温中心 (1997)
- 3 M.O.Kientz, G.L.Caer, P.Delcroix, L.Fournes, B.Fultz, P.Matteazzi, B.Malaman, *Proc. 2nd Inter.Conf.on Nanostructured Materials*, Oct. 3~7, 1994, Germany, p.5~8
- 4 P.Matteazzi, G.Le Caer, *J.Am.Ceram.Soc.*, **74**, 1382(1991)
- 5 P.Matteazzi, G.Le Caer, *Hyperfine Interactions*, **68**, 177(1991)
- 6 P.Matteazzi, G. Fame, *Mater.Res.Bull.*, **26**, 1283(1991)