

球磨工艺对机械合金化合成 Ti_3SiC_2 的影响

梁宝岩, 王明智, 韩欣

(燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 以 $3Ti/Si/2C/0.2Al$ 单质混合粉体为原料, 采用机械合金化法制备 Ti_3SiC_2 材料。研究球磨工艺(球磨时间、球料比和球径大小、过程控制剂)对机械合金化合成 Ti_3SiC_2 影响。结果表明, 机械合金化(球料比 10:1, 球径 10 mm)单质混合粉体 7 h 后, 原料粉体发生化学反应, 生成了 TiC 和 Ti_3SiC_2 粉体和块体产物。球料比和球径大小对反应合成 Ti_3SiC_2 影响并不显著, 但明显影响反应的孕育期。适当增大球径和球料比可明显缩短反应的孕育期, 采用较大的磨球或过高的球料比会降低球磨效率, 延长孕育期; 添加过程控制剂(乙醇), 不但会延长反应的孕育期, 而且抑制反应合成 Ti_3SiC_2 。

关键词: 球磨工艺; 机械合金化; Ti_3SiC_2

中图分类号: TG148

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1671-05

三元化合物 Ti_3SiC_2 是一种重要的金属陶瓷, 具有许多特性, 如低密度 (4.53 g/cm^3) 和高熔点 ($> 3000 \text{ }^\circ\text{C}$), 具有良好的导电和导热性, 在室温下导电率和导热率是金属 Ti 的两倍; 具有优良的抗氧化性和抗热震性等。此外, Ti_3SiC_2 具有可加工性, 可用作可加工陶瓷。

机械合金化是一种在室温下进行的合金化工艺, 具有成本低、操作简单、易于批量生产等优点。已有许多研究采用机械合金化 $3Ti/Si/2C$ 粉体^[1-4], 合成了不同纯度的 Ti_3SiC_2 粉体。先前的机械合金化方面的研究主要是侧重于研究机械合金化的反应合成机制^[1,2], 或研究改变原料组成^[2-4]对合成 Ti_3SiC_2 的影响, 但是到目前为止, 还鲜有关于球磨工艺对机械合金化合成 Ti_3SiC_2 粉体影响方面的研究。

在先前的机械合金化研究^[4]中, 发现在原料中掺杂适量的 Al 可显著促进产物 Ti_3SiC_2 含量的提高。故本研究以单质 $3Ti/Si/2C/0.2Al$ 粉体为原料, 研究球磨工艺对 Ti_3SiC_2 纯度的影响。

1 实验

所用原料为 Ti 粉(纯度 $> 99.36\%$, 粒度 $< 80 \mu\text{m}$), Si 粉(纯度 $> 99.6\%$, 粒度 $< 50 \mu\text{m}$), C 粉(纯度 $> 99.0\%$, 粒度 $< 50 \mu\text{m}$), Al 粉(纯度 $> 99.0\%$, 平均粒度为 $20 \mu\text{m}$)。混合粉末按 $3Ti/Si/2C/0.2Al$ 的原子配比来进行称量后, 连同轴承钢球装入不锈钢球磨罐中, 并充满氩气保护, 球磨在行星式高能球磨机上进行。用 $D/MAX2500PC$

转靶 X 射线多晶衍射仪对合成的粉末进行物相分析(采用 $CuK\alpha$ 辐射)。用 $KYKY-2800$ 型扫描电子显微镜(加速电压: 30 kV) 结合 $KeveX-Sig-$ malevel 4 型能谱仪研究和分析材料的显微结构和微区成分。

根据如下公式^[5]可计算出 Ti_3SiC_2 在产物中的质量含量:

$$W_{TiC} = \frac{I_{TiC}}{1.8 + \frac{I_{TiC}}{I_{TSC}}}, \quad W_{Ti_3SiC_2} = \frac{1.8}{1.8 + \frac{I_{TiC}}{I_{TSC}}} \quad (1)$$

式中 I_{TiC} 和 I_{TSC} 分别为 $TiC(200)$ 和 $Ti_3SiC_2(104)$ 峰的积分强度。

2 结果与讨论

2.1 原料粉体的机械合金化过程

图 1 为球磨不同时间后的单质混合粉末的 XRD 图谱。可见, 球磨仅 2 h, 粉体中的石墨衍射峰就消失, 碳发生了非晶化。随着球磨时间的延长, 其它单质的衍射峰强度逐渐变弱, 宽度变大。球磨 3~6 h 时, Ti , Si 的衍射峰基本没有什么变化, 但 Ti 峰逐渐向高角偏移, 而 Si 峰位并没有改变, 这表明 $Ti-Si$ 形成了 $Ti(Si)$ 过饱和固溶体。文献[6]已报道了采用高能球磨 $Ti_{86.5}Si_{13.5}$ 粉体, 可获得 $Ti(Si)$ 过饱和固溶体, 经机械合金化处理后, Si 在 Ti 中的固溶度可达到 $12.7\text{at}\%$ 。当球磨 7 h 时, 粉体 XRD 上的单质峰完全消失, 出现了 TiC , Ti_3SiC_2 衍射峰, 这说明单质混合粉末发生了化学反应, 生成了 TiC 和 Ti_3SiC_2 。

收稿日期: 2008-09-05

作者简介: 梁宝岩, 男, 1979 年生, 博士生, 燕山大学, 河北 秦皇岛 066004, 电话: 0335-8061671, E-mail: baoyanl@126.com; 通讯作者: 王明智, E-mail: wmwz@ysu.edu.cn

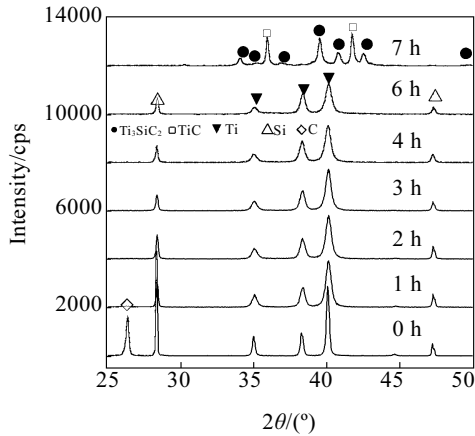


图 1 不同时间下机械合金化粉体的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of mechanical alloyed powders

反应完成后取粉时，在罐内发现了一些坚硬的小块体(图2a)，此现象同其它机械合金化合成Ti₃SiC₂的研究结果^[1,2]相同，是原料粉体发生机械诱发自蔓延反应合成Ti₃SiC₂等化合物的一个重要特征。这主要是由于球磨到临界反应阶段时，显著细化的粉体颗粒聚集成一些大小不一的团聚体，在发生自蔓延反应过程中，由于反应微区局部温度很高，粉体颗粒熔化-凝固，最终团聚物“烧结”形成了这些块体。如图2c, 2d高倍断面形貌图所示，块体由大量约2 μm大小的等轴晶粒和长约10 μm，宽1~2 μm的板条型晶粒组成。经EDS分析可知，板条晶粒为Ti₃SiC₂，而等轴状晶粒为TiC。

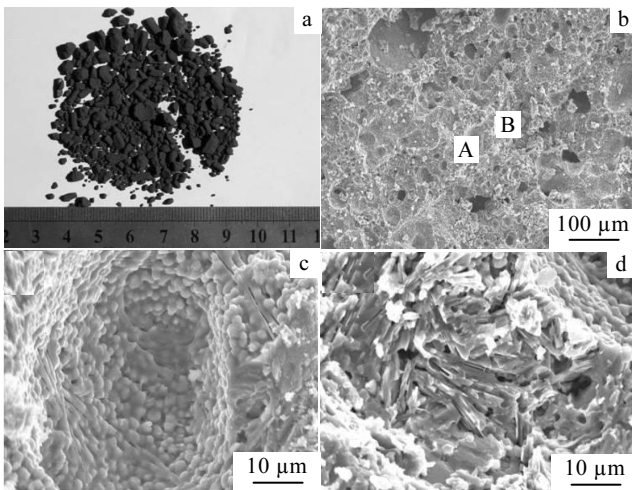


图 2 球磨过程中得到的块体外观及断面形貌
Fig.2 (a) Appearance; (b) fracture morphology at low latitude; (c) (A) morphology in (b); (d) (B) morphology in (b) for bulks obtained during ball milling

通过XRD分析(图3)可知，块体的相组成与粉体相似，都由TiC和Ti₃SiC₂组成，但块体中Ti₃SiC₂含量比粉体高20%左右(图5)。机械合金化块体产物中钛硅碳纯度都明显高于粉体中钛硅碳的。造成这种差异的原因在于上述讨论提及的反应发生所必需的团聚物尺寸因素。反应时，由于磨球的高速运动，在传播反应的同时，也迅速的降低燃烧温度，带走反应放出的热量，而较大的团聚物相比小团聚物(可以视之为细小的复合粉体颗粒)有较好的蓄热性能，散热速度要慢得多，而球磨过程的复合颗粒的厚度仅为10⁻⁴~10⁻³ m之间，高速运动的磨球起到了传统自蔓延烧结中起淬熄作用的钢模具一样，反应放出的热会迅速地被磨球带走。因此，在大团聚物中反应温度更接近绝热温度，故块体产物中Ti₃SiC₂的纯度要高一些。

2.2 球径大小的影响

本研究采用直径(D)分别为10, 12, 15, 20 mm 4种直径的磨球进行比较。如图3a所示，当球径为10 mm时，孕育期为7 h；随着球径变大，孕育期逐渐缩短，至球径为15 mm时，孕育期仅为4 h；但球径为20 mm时，孕育期又延长至5 h。

在每次碰撞过程中，每个磨球传递给粉体颗粒的能量ΔE可表示为^[7]：

$$\Delta E = K_c m_b \omega_p^2 R_p^2 \tag{2}$$

式中：K_c为常数，与磨球的几何参数和碰撞的弹性系数有关；m_b为磨球质量；ω_p为球磨机转速；R_p表示行星球磨机的旋转半径。因此，增大球径会增加粉体的塑性变形能。单个钢球质量大，在球磨过程中球与球的撞击力增强，球磨效率提高。但球径过大，有限的罐体容积会限制大球的运动，从而使磨球间的相互间以辗压作用为主，而撞击作用为辅，故会降低球磨效率，从而延长孕育期。

图4为MA合成块体产物的宏观形貌。可见，当球径为10 mm时，这些块体颗粒都比较小，随着球径增大，块体的尺寸也越来越大，数量随之减少，当球径为20 mm时，最大的块体产物长约20 mm，同该磨球的大小相近。显然，球径的变化明显影响反应产物的外观。这主要是由于燃烧反应发生前，粉体颗粒会紧密结合在一起，聚集成能够诱发反应所要求的复合颗粒团聚体。而在相同球料比的条件下，球越小，则数量越多，直径为10 mm的磨球约为直径20 mm的磨球数量的6倍多。当球数量较多时，球间的孔隙越小，球磨形成的团聚体尺寸越小，数量越多，反应后得到的块体产物尺寸比较小，而且颗粒大小也比较均匀。反之，球径较大，则球磨过程中形成的团聚体尺寸越大，块

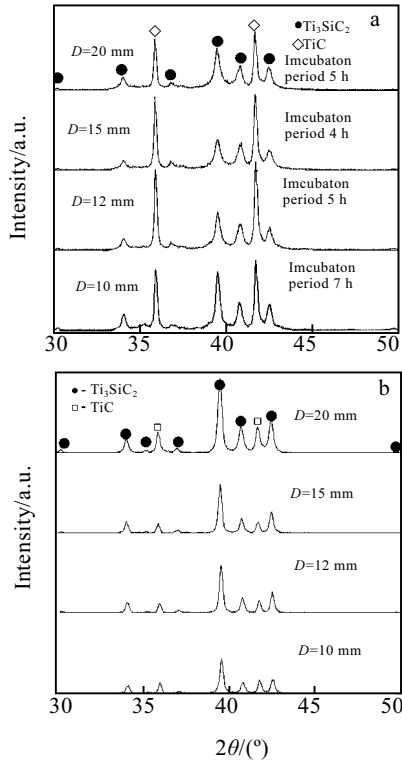


图3 球料比为10:1,采用不同直径(D)的磨球,机械合金化合成的粉体及块体产物的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of (a) mechanical alloyed powders and (b) bulks product by using milling ball with different diameter (D), the same charge ration of 10:1

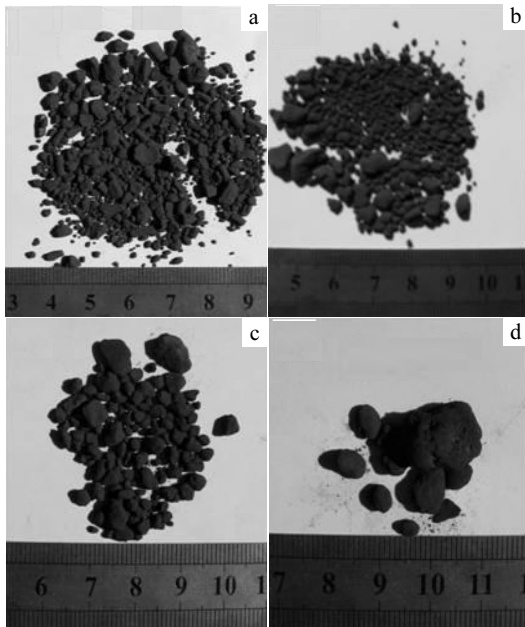


图4 不同磨球直径下机械合金化合成的块体产物的宏观形貌

Fig.4 The appearances of the bulk products with (a) 10 mm, (b) 12 mm, (c) 15 mm, and (d) 20 mm

体产物尺寸也就越大。在本研究中发现,采用大球磨时,特别是直径20 mm的磨球,原料粉体球磨到接近临界反应时间时,部分大球甚至“淹没”于团聚的粉体中,难以运动。因此,当反应发生时,这些粉体团聚物类似于传统自蔓延反应的坯体,差别主要是致密度低得多而已,发生燃烧反应后,就会转变成较大的块体。

图5为MA产物中Ti₃SiC₂含量随球径的变化关系。可见,颗粒产物中Ti₃SiC₂含量随球径变化不明显,含量约为90%。而粉体产物中Ti₃SiC₂含量略有变化,含量在55%~70%。

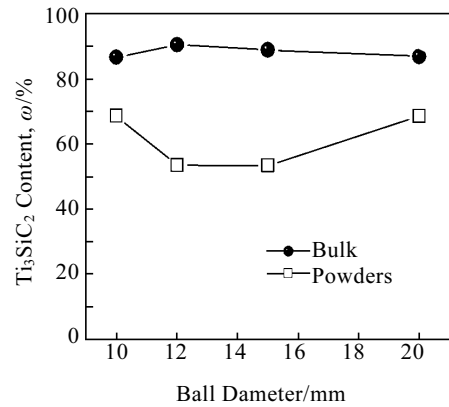


图5 产物中Ti₃SiC₂含量随球径的变化关系

Fig.5 The effect of ball size on Ti₃SiC₂ content

2.3 球料比的影响

当球径一定(直径为15 mm),球料比为5:1,孕育期为9 h时,随着球料比的增大,反应孕育期先逐渐缩短至2 h(球料比为20:1),而后当球料比增至30:1时,孕育期又延长至3 h(如图6a)。球料比对块体Ti₃SiC₂和TiC峰值强度影响不太大(图6b)。

在球磨过程中,球磨t时间后,磨球的有效碰撞次数N可表示为^[8]:

$$N = kC_r t / R \tag{3}$$

式中:R为球磨罐内的磨球半径;C_r为球料比;k为常数,取决于磨球的几何参数。

由式(3)可知,当球径大小一定时,粉体颗粒参与碰撞的平均频率与球料比成正比。对于机械诱发自蔓延反应来说,反应的孕育期与球料比成反比。因此,当球料比越大时,磨球与粉体颗粒之间发生的碰撞频率越大,粉体颗粒细化速度越快,达到临界反应温度所需的时间也就越短,但是当球填充系数过大时(在本研究中,球料比为30:1时,磨球的填充系数达65%),由于球的运动缺乏足够的空间,阻碍了球与球之间的碰撞,不利于在球磨过程中的能量积累,从而导致机械

合金化效率降低, 故孕育期会反而变长。

随着球料比的增加, 块体颗粒的尺寸越小, 数量越多(图7)。同上一节分析的原因相同, 造成这样结果的原因也是磨球的数量。球料比越大, 则磨球数量越多, 相应块体产物的尺寸越小。

图8为反应产物中Ti₃SiC₂含量随球料比的变化关系。可见, 同球径对MA产物纯度的影响差不多, 产物中Ti₃SiC₂含量变化也不大, 颗粒中块体和粉体产物含量分别约为90%和55%~75%。

2.4 过程控制剂的影响

由于MA合成Ti₃SiC₂反应过程强烈, 因此可通过添加过程控制剂来延缓或控制燃烧反应的过程。本研究以图3中球磨工艺(球料比10:1, 球径10 mm)粉体为研究对象, 掺杂了1%的乙醇作过程控制剂以进行比较。添加乙醇后, 反应的孕育期为10 h。而未掺乙醇的粉体, 孕育期仅为7 h。图9为掺杂乙醇后机械合金化产物的XRD图谱及块体产物宏观照片。比较图9a和图3可知, 相比没添加乙醇的MA产物, 添加乙醇后的产物中Ti₃SiC₂衍射峰的相对强度明显下降, 而粉体产物的衍射峰强度下降程度尤其明显。

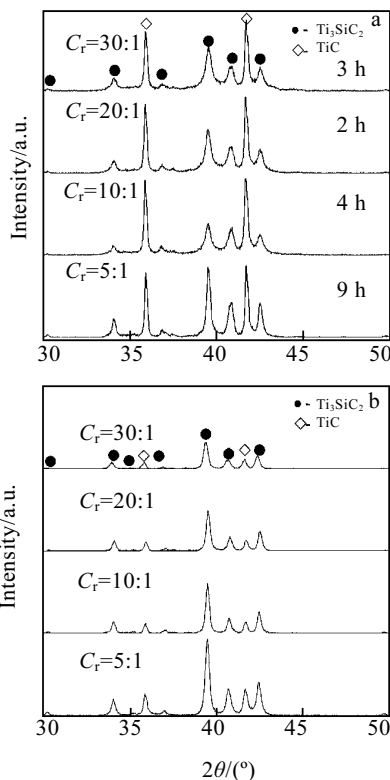


图6 采用不同球料比, 机械合金化合成的粉体及块体产物的XRD图谱

Fig.6 XRD pattern of (a) mechanical alloyed powders and (b) bulk products by using different charge ratio.

此外, 较强的TiSi₂峰也出现了。即使忽略产物中TiSi₂和铁的影响, 根据式(1)计算可知, 粉体和块体的Ti₃SiC₂含量也分别仅为28.6%和77.4%, 明显低于上述相同工艺得到的Ti₃SiC₂的含量。显然掺过程控制剂不仅会延长孕育期, 而且不利于反应合成Ti₃SiC₂, 降低机械合金化合成产物中Ti₃SiC₂的含量。由于添加控制剂, 虽然抑制了团聚, 但也使球体表面起保护作用的包裹的粉量大为减少, 而且球磨时间延长, 也导致了对磨球磨损加剧, 故会在产物中会引入一定量的铁杂质, 而铁杂质的进入则会起到稀释剂的作用, 阻碍原料粉体原子间的接触, 此外, 文献[9]也指出微量铁的掺杂会抑制钛硅碳的反应合成。

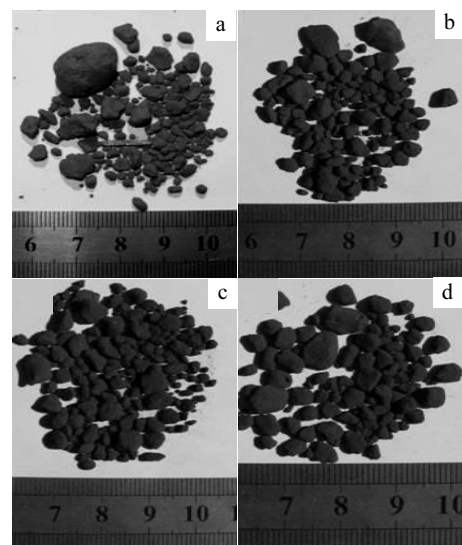


图 7 不同球料比下得到的块体产物的外貌

Fig.7 Appearances of the bulks products ball-milled at different charge ratios: (a)10: 1, (b)12: 1, (c)15: 1, and (d)20: 1

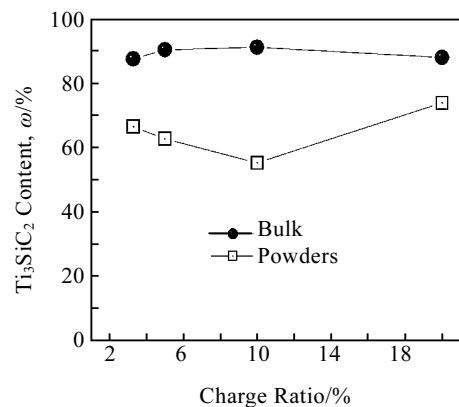


图 8 机械合金化合成产物中Ti₃SiC₂含量与球料比的变化关系

Fig.8 Effect of charge ratio on the Ti₃SiC₂ content in the MAed product

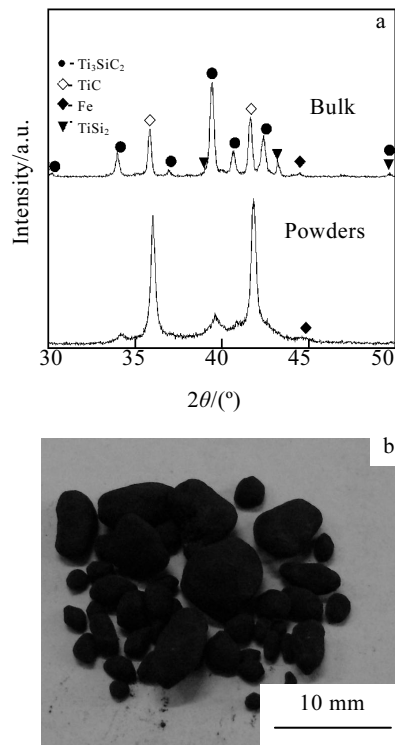


图9 掺杂乙醇后机械合金化产物的XRD图谱及块体产物宏观照片

Fig.9 (a) XRD pattern and (b) appearance of the bulk product of the mechanical alloyed powders with doped ethanol

由于添加乙醇后,减少了反应物颗粒聚集成团的机率,因此反应后块体产物的数量和质量显著下降(如图9b所示),块体颗粒仅有几个小块,数量大为减少,而质量则仅为前者的三分之一。

由上可知,掺杂过程控制剂,虽然抑制了反应前

后粉体的团聚,但同时也阻碍了反应的进行,不利于机械合金化反应合成Ti₃SiC₂。

3 结论

1) 球磨工艺对机械合金化合成Ti₃SiC₂有显著的影响。适当增加球料比或球径会缩短反应的孕育期,但不显著改变产物中的Ti₃SiC₂含量。

2) 添加过程控制剂,在延长孕育期的同时,也抑制反应合成Ti₃SiC₂,降低了合成产物中Ti₃SiC₂的含量。

参考文献 References

- [1] Jingfeng Li, Toshiro Matsuki, Ryuzo Watanabe. *J Am Ceram Soc*[J], 2005, 5: 1318
- [2] Shibo Li, Hongxiang Zhai. *J Am Ceram Soc*[J], 2005, 88(8): 2092
- [3] Orthner H R, Tomasi R, Botta W J F. *Mater Sci Eng A*[J], 2000, 336: 202
- [4] Songzhe Jin, Baoyan Liang, Jing-Feng Li *et al.* *J Mater Process Tech*[J], 2007, 182: 445
- [5] Zhang Z F, Sun Z M, Hashimoto H. *Metall Mater Trans*[J], 2002, 33: 3321
- [6] Gu Y W, Goia L S, Jarfors A E W *et al.* *Physica B*[J], 2004, 352: 299
- [7] Magini M, Iasonna A, Padella F. *Scripta Mater*[J], 1996, 34(1): 13
- [8] Schaffer G B, McCormick P G. *Metal Trans A*[J], 1992, 23: 1992
- [9] Tzenov N, Barsoum M W, El-Raghy T. *J Euro Ceram Soc*[J], 2000, 20: 801

Effect of Ball milling Parameters on the Synthesis of Ti₃SiC₂ by Mechanical Alloying

Liang Baoyan, Wang Mingzhi, Han Xin

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Ti₃SiC₂ compound was synthesized by mechanical alloying (MA) using the starting materials consisting of 3Ti/Si/2C/0.2Al powder mixtures, and the effects of ball milling parameters (ball milling time, charge ratio, ball size, process control addition and attrition medium) on the MA synthesis of Ti₃SiC₂ were studied. The results show that, the powders and bulks product containing TiC and Ti₃SiC₂ were synthesized by chemical reaction between Ti, Si and C mixed powders after milling at ball size of 10 mm and ball-to-powder ratio of 10:1 for 7 h. Appropriate increase of ball size and charge ratio may obviously shorten the incubation period for reaction. However, using over large ball or high rate of ball-to-powder ratio will reduce the milling efficiency to extend incubation period. Adding alcohol as the process control addition (PCA) may not only prolong the incubation period, but also inhibit the synthesis of Ti₃SiC₂.

Key words: ball milling; mechanical alloying; Ti₃SiC₂

Biography: Liang Baoyan, Candidate for Ph. D., Yanshan University, Qinhuangdao 066004, P. R. China, Tel: 0086-335-8061671;

Corresponding Author: Wang Mingzhi, E-mail: wmwz @ysu.edu.cn