

文章编号: 1000-5889(2003)04-0041-04

二硅化钼机械球磨过程的研究

周琦^{1,2,3}, 马勤^{1,2}, 郭铁明^{1,2}

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 甘肃省有色金属新材料国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050; 3. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 通过 X 射线衍射仪、电子显微镜和 ZJM^{10T} 型搅拌机研究了 MoSi₂ 粉末球磨过程。结果表明: 机械球磨过程中, MoSi₂ 粉末的衍射峰强度随球磨时间的增加不断减弱且逐渐宽化; 其机械化学变化随球磨时间的延长表现为: 晶粒尺寸减小, 显微应变增加, 有效温度系数增加。机械化学效应因子之间的变化关系如下: 晶粒尺寸与有效温度系数和显微应变呈逆变关系; 显微应变随有效温度系数增加而增大。

关键词: MoSi₂; 机械球磨; 机械化学

中图分类号: TG115.5 **文献标识码:** A

Investigation of mechanical ball milling process of MoSi₂

ZHOU Qi^{1,2,3}, MA Qin^{1,2}, Guo Tie-ming^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 2. State Key Lab of New Nonferrous Metallic Materials of Gansu Province, Lanzhou 730050, China; 3. State Key Lab of Metallic Material Strength, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The ball milling process of MoSi₂ powder in the mixer of ZJM^{10T} type is investigated by means of XRD and SEM. The investigation result shows that, with the increasing of milling time in such process, the intensity of diffraction peak of MoSi₂ power decrease continuously while the width of that increases gradually; its mechano-chemistry varies in such manner that the size of crystalline grains diminishes, microscopic strain increases, and the coefficient of effective temperature imcreases, also. The variation relationship between the mechano-chemical effect factors are as follows: the crystalline grain size varies inversely with the microscopic strain and the effective temperature coefficient, and the microscopic strain increases with the effective temperature coefficient.

Key words: mechanical ball milling; mechano-chemcstry

机械化学是机械学与化学的一个交叉学科, 机械化学变化是由摩擦材料相互作用的机械能、热能等共同引发的, 因此摩擦化学又称机械化学, 主要研究摩擦过程中的化学和物理化学变化以及利用摩擦过程中各种效应在工程技术中的应用等^[1]。机械化学的研究是近年来摩擦学研究中最活跃的领域之一^[2]。难熔金属间化合物 MoSi₂ 具有高的熔点(2 030 °C)、高的使用温度、适中的密度(6.24 g/cm³)、极好的高温抗氧化性和耐腐蚀性、良好的导电性和导热性、高的热稳定性及较好的强度, 作为优良的电

热组件材料得到了实际应用, 在高温结构应用方面也具有潜在的价值^[3,4]。燃烧合成是制备难熔化合物理想的技术之一, 但由于 Mo-Si 系化合反应属低放热体系, 直接进行自蔓延高温合成(SHS)比较困难。因此, 目前常常利用机械球磨来增加粉末的活性^[5,6], 以利于 SHS 的进行。MoSi₂ 的机械球磨过程是一典型的摩擦过程, 这一过程不仅是传统意义上物质的细化过程, 而且还伴有复杂能量转化的机械化学变化^[7,8]。机械球磨过程中的机械化学效应能影响材料的微观组织进而赋予材料独特的性能^[9], MoSi₂ 粉末球磨过程的研究既具有机械化学方面重要的理论意义, 又可为 MoSi₂ 的实际生产应用提供实验依据。

收稿日期: 2003-05-10

基金项目: 国家教育部高等学校骨干教师资助计划; 国家教育部重点实验室访问学者专项基金

作者简介: 周琦(1963), 女, 湖南长沙人, 副教授, 硕士。

1 实验过程

原料采用纯度优于 99.9%、粒度为 200 目的市售 MoSi_2 粉末, 研磨设备采用 ZJM10T 型搅拌球磨机, 罐体为不锈钢, 以 GCr15 轴承钢球为研磨体, 将球料比为 10:1 的钢球与 MoSi_2 粉末放入球磨罐中, 通入氩气保护, 以防止球磨过程 MoSi_2 粉末氧化. 通水冷却, 使球磨过程中产生的热量及时导出, 转速为 450 r/min, 隔一段时间取出少许试样进行 XRD 物相分析.

X 射线衍射分析仪型号为 D/MAX-II A. 采用 Cuka 辐射, 石墨单色器, 步进扫描方式且固定时间的方法测量. 实验条件为: 管压 50 kV, 管流 80 mA, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° .

2 结果与讨论

2.1 机械球磨过程中的机械化学变化

1) 机械球磨过程中的 XRD 变化

MoSi_2 粉末球磨不同时间后的 XRD 谱线示于图 1. 可以看出, 随球磨时间的延长, MoSi_2 粉末的衍射峰的峰强逐渐降低, 峰宽逐渐增大. 经球磨 80 h 后, XRD 图谱中未有新的衍射峰出现, 说明在该实验条件下, 提供的球磨能量不足以发生相转变, 即未生成任何新相.

对这个变化过程, 可用图 3 颗粒形貌随球磨时间的演变图来简单的表示. 在球磨过程中, 颗粒的尺寸磨到一定的程度时已不再减小, 相反由于表面活性增强, 颗粒开始团聚. 加入助磨剂后, 助磨剂吸附于固体表面, 减小颗粒的表面力, 阻止颗粒的粘附和团聚的作用, 故颗粒团聚现象不明显, 且随球磨时间的进行, 颗粒尺寸继续减小.

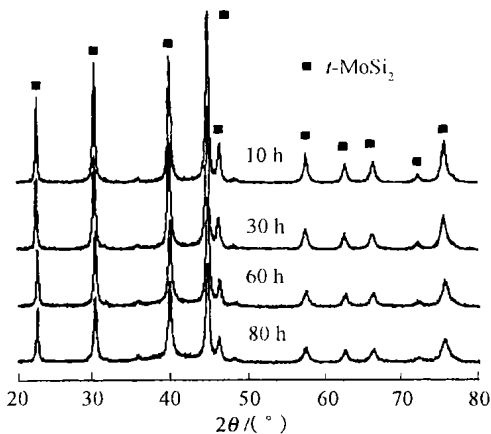


图 1 MoSi_2 粉末球磨不同时间的 XRD 图

Fig-1 XRD patterns of MoSi_2 powder milled for various times

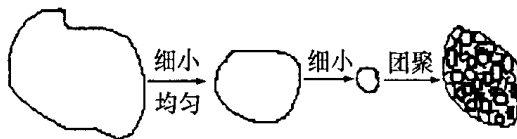


图 2 MoSi_2 粉末球磨不同时间后的形貌 (SEM)

Fig-2 SEM of MoSi_2 powder with different milling time

2) 机械球磨过程中的颗粒尺寸变化

图 2 为 MoSi_2 粉末球磨不同时间后的 SEM 形貌. 随球磨时间的增加, 输入的能量不断地增大, MoSi_2 粉末的颗粒尺寸经历了一个由较粗、不规则且不均匀向细小、均匀、接近球形, 继而团聚的转化过程. 在图 2a 中, 平均粒径在 $110 \mu\text{m}$, 图 2b 中平均粒径减为 $80 \mu\text{m}$, 图 2c 则减至 $60 \mu\text{m}$. 可见随球磨过程的进行, MoSi_2 粉末的颗粒尺寸不断减小, 颗粒表面积逐渐增大, 使得表面张力增大, 表面活性增强, 极易造成颗粒间团聚.

3) 机械球磨过程中机械化学效应因子的变化

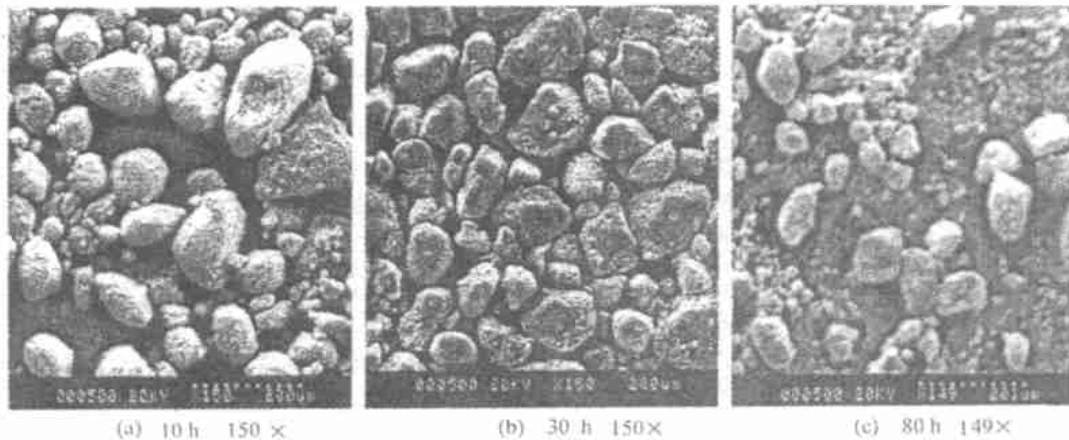


图 3 颗粒形貌随球磨时间的演变图

Fig-3 The Variation of Particular Shape with different milling time

机械化学效应因子主要有晶粒尺寸、显微应变、有效温度系数。

由于晶粒尺寸和显微应变对 X 射线衍射峰有宽化的影响,因此可由扣除了仪器宽化后的衍射峰宽度算出粉末晶粒尺寸和显微应变,计算采用积分宽度法,其计算式为

$$\frac{\beta^2}{\tan^2 \theta} = \frac{\lambda}{d_c \tan \theta \sin \theta} + 16 \epsilon^2$$

式中 λ —— X 射线波长

β —— 经仪器宽化校正后衍射峰的积分宽度

θ —— 衍射角

ϵ —— 显微应变

d_c —— 粉末晶粒尺寸

计算时取 MoSi_2 的(110)和(200)晶面的衍射峰数据进行分析。

有效温度系数 B_{eff} 对应于晶体结构的无序化,其值由下式给出:

$$\ln \frac{I_{\text{ob}}}{I_{\text{th}}} = \ln k - 2 B_{\text{eff}} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

式中 I_{ob} —— 实验测量得到的衍射线强度

I_{th} —— 标准样品的衍射线强度

k —— 常数

计算时取 MoSi_2 的(110)和(200)晶面的衍射峰数据进行分析。

图 4 显示了不同球磨时间后的 MoSi_2 粉末的晶粒尺寸和显微应变变化曲线。如图所示,球磨刚开始,晶粒尺寸快速减小到纳米级,但随球磨的进行, MoSi_2 粉末晶粒尺寸的减小逐渐变慢,当球磨时间超过 20 h 后,粉末晶粒尺寸变化不大,即晶粒尺寸有一极限值。这种变化与晶粒尺寸在球磨中的细化机制有关。球磨初期,晶粒的细化主要是粗大粒子直接撞击、碎化后产生,到球磨后期,晶粒尺寸细化主要是由于细小粒子通过晶界滑动,速度很慢,因而晶粒尺寸减小速度变缓,最后几乎不发生变化,达到极限值。此外当粉末晶粒细化到一定程度时,其尺寸变小,单位体积的表面自由能增加,如要继续细化则需较大能量,故细小晶粒的进一步细化变得非常困难。对显微应变,在初期呈快速增长,约 20 h 后变化也不大,也存在一极限值,说明机械化学效应不明显。由于机械球磨过程中,粉末会发生塑性变形,进而引入大量高密度位错,位错密度随球磨时间的延长而增加,故显微应变随缺陷的增多而快速增加;当变形量继续增大时,位错密度趋于饱和,直到获得最终晶粒尺寸。Fecht 和 Eckert 等人^[10]研究了球磨过程中晶粒尺寸的变化,发现每种物质均有一个极限尺寸。

图 4 中晶粒尺寸在 60 h 后减小到 25 nm,显微应变在 60 h 后已达到约 0.32%。

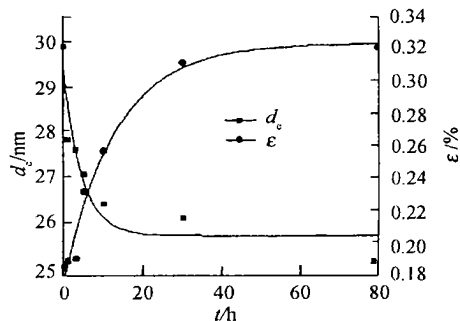


图 4 不同球磨时间的晶粒尺寸和显微应变

Fig. 4 Variation of crystallite grain size and microstrain with milling time

图 5 为 MoSi_2 粉末球磨不同时间后测得的有效温度系数(B_{eff})的变化。由图可见,随球磨时间延长,有效温度系数增加。球磨刚开始时,有效温度系数增加较快,随后增长幅度逐渐变缓。到一定时间后,有效温度系数趋于一极限值,在 60 h 后达到 $0.103 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ 。由于球磨过程将导致晶体内部缺陷增加,晶体的无序度增大,又因德拜系数 B 与原子的无序度 u 存在如下关系: $B = (8\pi^2/3) u^2$,即无序度 u 随晶体缺陷的增加而增大,故 B_{eff} 也相应增加。 B_{eff} 的极限值主要取决于材料的本征性质,且与许多因素有关,如结合键、结构、密度、粗糙度等。总之,有效温度系数 B_{eff} 可以表征晶体结构的变形度。从实验可知,20 h 后, B_{eff} 的变化不大,这说明 20 h 变形度已达最高值,即此时机械化学效应因子几乎不再变化,粉末的活化程度也不再增加。

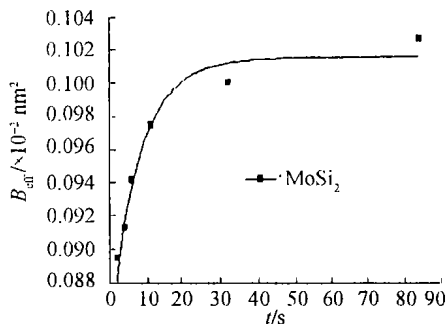


图 5 不同球磨时间的 MoSi_2 的有效温度系数

Fig. 5 Variation of effective temperature factor of MoSi_2 with milling time

2.2 机械化学效应因子之间的关系

在球磨过程中,机械化学效应因子随时间的变化速度是不同的。图 6 反映了球磨后 MoSi_2 的晶粒尺寸和显微应变的关系,随晶粒尺寸减小,显微应变增加,二者呈逆变关系,且同时发生变化。

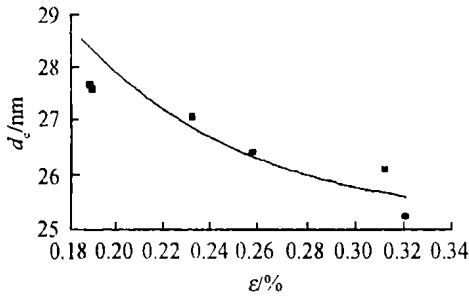


图 6 球磨过程中 MoSi₂ 的晶粒尺寸和显微应变的关系

Fig. 6 Relationship between crystallite grain size and microstrain of MoSi₂ in milling process

图 7 为晶粒尺寸与有效温度系数的关系,从图中看出,晶粒尺寸随有效温度系数的增加而减小,二者也呈逆变关系,说明随晶粒尺寸的减小晶格原子的无序度增大.

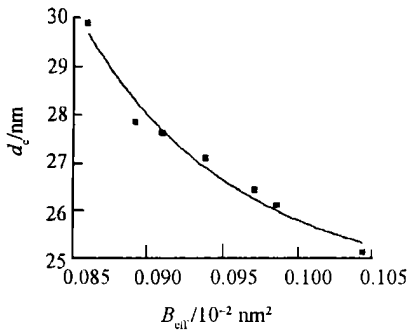


图 7 MoSi₂ 粉末在球磨过程中的晶粒尺寸与有效温度系数的关系

Fig. 7 Relationship between crystallite grain size and effective temperature factor in milling process

图 8 显示了显微应变与有效温度系数的关系.从图中可看出,随有效温度系数的增大,显微应变增大,即晶格原子无序度增大时,显微应变增大.

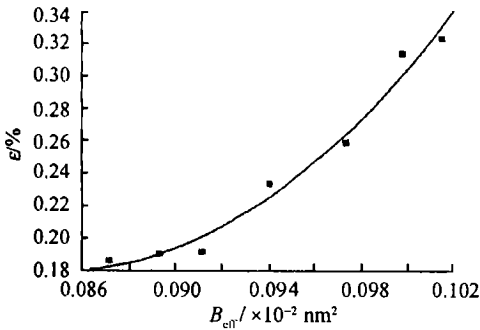


图 8 MoSi₂ 粉末在球磨过程中的显微应变与有效温度系数的关系

Fig. 8 Relationship between microstrain and effective temperature factor in milling process

3 结论

1) MoSi₂ 粉末球磨过程中,随球磨时间的延长,其衍射峰强度逐渐降低,峰宽逐渐宽化,颗粒尺寸逐渐减小

2) 当球料比为 10:1,转速为 450 r/min 时,MoSi₂ 粉末在机械球磨 80 h 后,仍未有新相生成.

3) 机械球磨过程中,机械化学效应因子的变化如下:晶粒尺寸减小,显微应变增加,有效温度系数增大.

4) 机械球磨过程中,机械化学效应因子之间的关系如下:晶粒尺寸与有效温度系数和显微应变呈逆变关系;显微应变随有效温度系数增加而增大.

5) 在本实验中,MoSi₂ 粉末晶粒尺寸的减小、显微应变和有效温度系数的增加趋于一极限值,表明物料所能储存的能量也趋于一极限值.

6) 本实验条件下,球磨 20 h 后,机械化学效应几乎不再变化.对粉末机械活化时可根据机械化学效应因子的变化情况掌握球磨时间.

致谢:本文得到兰州理工大学科研基金“优秀青年教师培养计划”资助.

参考文献:

- [1] 扬南如. 机械力化学过程及效应 [J]. 建筑材料学报, 2000, 3 (1): 19-25 .
- [2] 薛群基, 刘维民. 摩擦化学的主要研究领域及其发展趋势 [J]. 化学进展, 1997, 9(3): 311-318.
- [3] 马 勤, 康沫狂, 杨延清. 二硅化钼基复合材料的现状与前景 [J]. 复合材料学报, 1998, 15(3): 1-6.
- [4] Petrovic J J. Mechanical behavior of MoSi₂ and MoSi₂ composites [J]. Mater Sci & Eng, 1995, A192-A193: 31-37.
- [5] Iwamoto N, Esaka S U. Mechanical alloying of transition metal-silicon mixed powder [J]. Mater Sci Forum, 1992, (88-90): 763-770.
- [6] Lagerbon J. Effect of partial mechanical alloying on the self-propagating high-temperature synthesis of Ni₃Si [J]. Journal of Material Science, 1999, (34): 1 477-1 482.
- [7] 卢寿慈. 粉体加工技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [8] 吴其胜. 无机材料机械力化学研究进展 [J]. 材料科学与工程, 2001, 19(1): 137-142.
- [9] 王翠霞, 马 勤, 周 琦, 等. MoSi₂ 的机械研磨相变 [J]. 甘肃工业大学学报, 2002, 28(4): 39-42.
- [10] Bokhonov B B, Konstanchuk I G, Boldyre V V. Sequence of phase formation during mechanical alloying in the Mo-Si system [J]. Journal of Alloying and Compounds, 1995, (218): 190-196.
- [11] 齐 民. 机械合金化过程中的固态相变 [J]. 功能材料, 1995, 26(5): 472-476.