

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0269-04

高能球磨制备纳米 TiC 粉末^①

朱心昆, 赵昆渝, 程抱昌, 林秋实, 张修庆, 陈铁力, 苏云生, 雍岐龙

(昆明理工大学 材料系, 昆明 650093)

[摘要] 应用高能球磨机, 用 Ti 和 C 粉末在室温下合成了纳米级 TiC 晶粒, 并对合成后的粉末进行了微观组织分析。实验结果表明: 用机械合金化(MA)法可以在比较短的时间内合成 TiC 粉末, 其合成机理为机械碰撞诱发的自蔓延反应机理。经过球磨反应可以得到平均颗粒大小为 5.641 μm , 并且具有 10 nm 左右的纳米晶粒 TiC 粉末。DAT 分析表明, 利用加热方法合成 TiC 必须在 636.5 $^{\circ}\text{C}$ 以上才能进行, 而通过球磨工艺可以使该合成过程在室温下进行。

[关键词] 陶瓷材料; 纳米晶体; 机械合金化

[中图分类号] TB383

[文献标识码] A

由于科学技术的进步, 对材料的需求越来越大, 陶瓷材料以其优异和独特的性能引起了广泛的重视和迅速的发展, 导致许多新型陶瓷材料的产生及其在工业中的应用。其中 TiC 陶瓷由于具有高熔点和高硬度, 可以作为工具材料, 已经成为国内外专家的研究热点, 正日益显示出其在工业上的应用前景和发展前途。

机械合金化(MA)在制备材料过程中, 由于晶粒细化, 反应界面面积大大增加, 且动态地保持了未反应的新鲜界面相接触, 加上晶粒碰撞过程中温度升高, 一些结构参数发生改变, 扩散距离减小, 缺陷密度增大, 从而促进了晶体之间的扩散, 增大了固态反应的反应动力, 致使诱发低温下的固-固反应、固-液反应、固-气反应, 这种利用组元间的化学反应制备所需材料的技术即是反应球磨技术^[1~4]。

制备 TiC 的传统方法都是在高温下进行, 由于 TiC 晶粒在高温下容易长大, 所以就不容易得到比较细小的 TiC 粉末颗粒或者具有纳米级晶粒的 TiC 粉末, 而采用反应球磨方法, 就可以保证合成过程在低温(相对于传统工艺而言)进行。另外, 在球磨过程中, 反应物和反应产物不断地被磨细, 从而保证了合成产物颗粒的细小和均匀, 生产出纳米级的 TiC 晶粒。反应球磨法制备 TiC 的合成工艺过程简单易行, 是一种很有发展前途的制备纳米晶体材料的方法^[5~8]。

1 实验方法

本实验所用原料为粒度小于 74 μm 、纯度 > 99% 的 Ti 粉及粒度小于 74 μm 、纯度 > 99% 的 C 粉。Ti 和 C 的摩尔比为 1:1 配料, 将配好的粉末放入具有氩气保护下球磨罐中, 在行星式球磨机中球磨不同时间。将在不同工艺条件下得到的粉末进行 X 射线衍射分析, 由 Scherrer 公式计算并得到粉末的晶粒大小。应用 EPMA, TEM 和激光粒度仪进行粉末颗粒形貌观察和粉末粒度分析。

将摩尔比为 1:1 的 Ti 和 C 粉末手工研磨均匀后压制成薄片, 进行 DTA 分析。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

对不同球磨时间的粉末进行 XRD 分析, 如图 1 所示。由图可见, 合成产物都是 TiC。表明应用该球磨工艺室温下并且在很短的时间内即能得到 TiC 粉末, 而且随着球磨时间的延长, 衍射峰明显变宽。应用 Scherrer 公式确定粉末的平均晶粒尺寸(如表 1 所示), 可以知道经过球磨后的 Ti 和 C 粉末可以合成得到具有 10 nm 左右的 TiC 粉末, 并且在很短时间(120 min)内就可以得到 18 nm 的 TiC 粉末。由此表明该球磨工艺具有很高的能量, 能在

① [基金项目] 云南省应用基础研究基金资助项目(960009Z)

[收稿日期] 2000-06-05; [修订日期] 2000-09-08

[作者简介] 朱心昆(1959-), 男, 教授。

短时间内合成具有纳米级的 TiC 粉末。对于 Ti-C 系统来说,通过界面扩散机制生成大量的反应产物需要 10~20 h^[9],而由本实验制备 TiC 仅需要 75 min,在如此短的时间内,要通过扩散机制生成大量的 TiC 是不可能的,只能认为它是通过机械碰撞诱发的自蔓延反应机理生成 TiC 粉末^[9]。

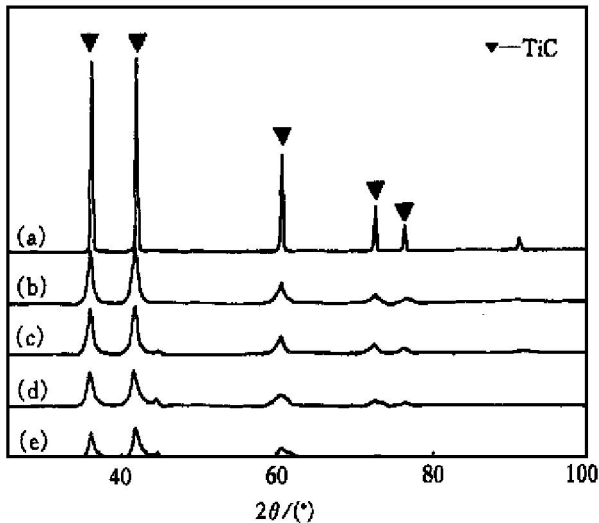


图 1 不同球磨时间的粉末 X-Ray 衍射图谱
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of TiC at different milling time

(a) —Milling 75 min; (b) —Milling 240 min;
(c) —Milling 360 min; (d) —Milling 600 min;
(e) —Milling 1 290 min

表 1 不同球磨时间和 TiC 晶粒尺寸的关系

Table 1 Relation between milling time and TiC grain size

Milling time/min	120	240	600	1 620
Grain size/nm	18	13	11	7

2.2 球磨时间对粉末颗粒度的影响

将球磨 240 min 和 600 min 的粉末在激光粒度仪中进行粉末颗粒度测量,实验表明两者的粉末粒度相差不大,表明球磨时间的延长并不能显著改变粉末的粒度。球磨 240 min 的粉末粒度主要集中在 3~6 μm,而球磨 600 min 的粉末粒度也主要为 3~6 μm,这从粉末的显微形貌观察中也可发现。其主要原因是当粉末被破碎到一定程度后,由于颗粒的表面积相当大,表面自由能增加,它们会重新聚集以降低表面能,破碎和聚集最终达到平衡。

2.3 差热(DTA)分析

将摩尔比为 1:1 的 Ti 和 C 的混合粉末压制成小薄片,在氩气保护下进行 DTA 分析,结果如图 2 所示。从图中可以看出该曲线在 636.5 °C 开始有一

个明显的放热峰,它为 TiC 形成的开始温度,整个反应到 872.4 °C 结束^[10]。由此表明 Ti+C=TiC 的合成反应必须在高温进行,在室温是不可能合成的。但经过高能球磨的 Ti 和 C 粉末在室温下就可以形成 TiC,这就说明经过高能球磨的粉末由于晶粒细化,反应界面面积大大增加,并且动态地保持未反应的新鲜界面相接触,加上碰撞过程中局部的温度升高,从而使 TiC 粉末的一些结构参数发生了改变,扩散距离减小,缺陷密度增大,促进了扩散,增大了固态反应的反应动力,从而诱发低温下的自蔓延反应合成。

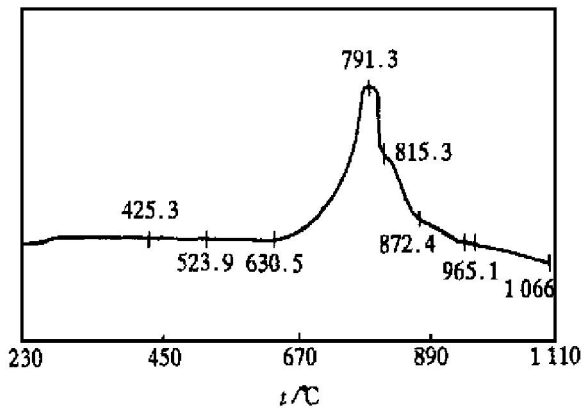


图 2 Ti 和 C 混合粉末(摩尔比 1:1)的 DTA 曲线图

Fig. 2 DTA curve of mixture powder of Ti and Si

2.4 反应合成后粉末的微观组织形貌

从粉末的显微组织(图 3)分析可见,虽然从表面上看粉末颗粒大小在 10 μm 左右,但仔细分析图 3(c)就会发现,它是选取图 3(b)中的大颗粒在高倍下的观察结果。从图 3(c)就会发现大颗粒是由许多小颗粒组成,这是由于当颗粒小到一定程度时,它们就会发生聚集而形成大颗粒。另一方面,由于机械碰撞诱发的自蔓延反应使合成反应比较激烈而造成颗粒破裂,粉末的形貌与高温自蔓延合成条件下得到的 TiC 相类似^[10],会产生比较多的小孔洞。

2.5 TEM 分析

图 4 是粉末球磨 4 h 后的透射电子明场像,由图可知样品中的小颗粒是由尺寸为 10~20 nm 的众多纳米级晶粒所组成。这一结果与 X 射线衍射分析相吻合。

3 结论

1) 用 MA 法可以在比较短的时间内合成 TiC

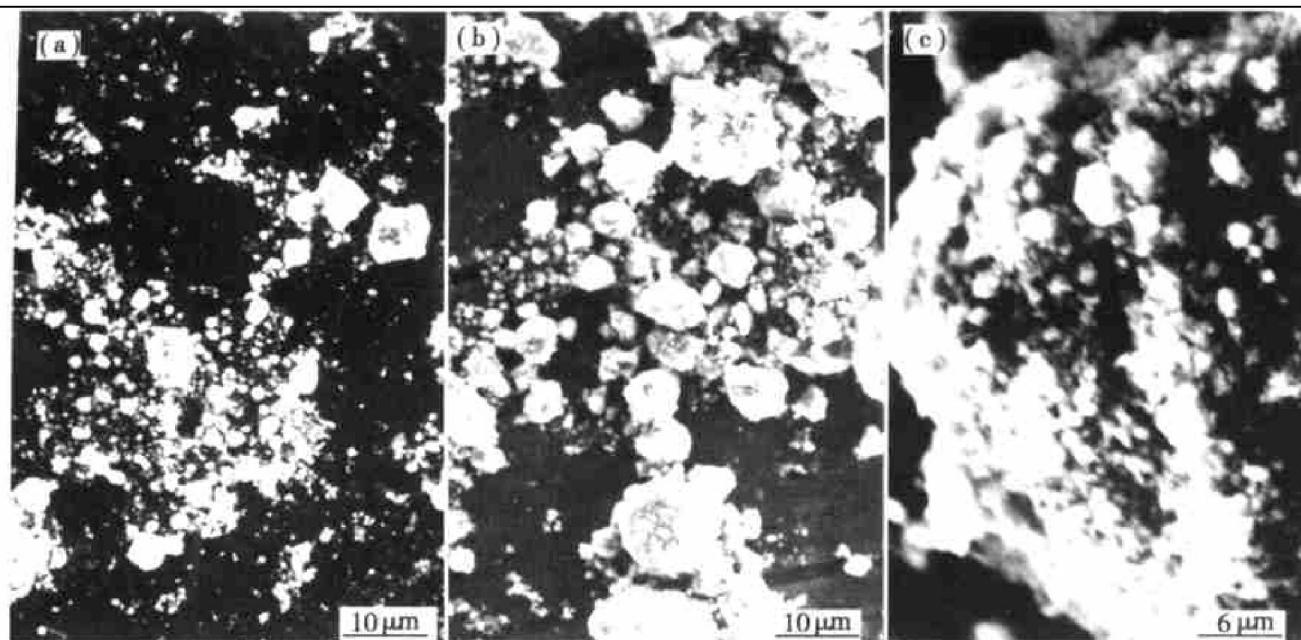


图 3 不同球磨时间后粉末的显微结构

Fig. 3 SEM of powder milled for different times

(a) —Milling 180 min; (b) —Milling 1 260 min; (c) —Milling 1 260 min

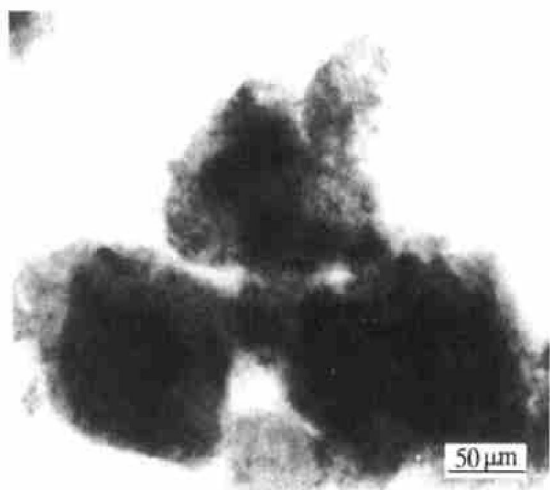


图 4 粉末球磨 4 h 后的 TEM 明场像

Fig. 4 TEM bright-field image of powder milled for 4 h

粉末, 它的合成机理为机械碰撞诱发的自蔓延反应机理。

2) 经过反应球磨可以得到平均颗粒大小大约为 $4\mu\text{m}$, 并且具有 10nm 左右的纳米级 TiC。

3) 依据 DTA 分析, 应用加热方法合成 TiC 必须在 636.5°C 以上才能进行, 但通过球磨工艺可以使该合成过程在室温进行。

[REFERENCES]

[1] El-Eskandarany M S. Structural evolution of rod milled Cu_2O and Ti powders during mechanical solid state reduction [J]. Materials Transactions, JIM, 1995, 36(2):

182– 187.

[2] Schaffer G B and McCormick P G. Combustion and resultant powder temperatures during mechanical alloying [J]. Journal of Materials Letter, 1990, 59: 1014– 1016.

[3] Alonso T and LIU Yirong. Low temperature reduction of SmCl_3 during mechanical milling [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1993(29): 55– 58.

[4] Schaffer G B and McCormick P G. Anomalous combustion effects during mechanical alloying [J]. Metallurgical Transaction A, 1991, 22A: 3019– 3023.

[5] El-Eskandarany M S. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide alloy powders by mechanical solid state reaction [J]. Metall Mater Trans, 1996, 27A: 2374– 2382.

[6] El-Eskandarany M S, Konno T J, Sumiyama K, et al. Morphological and structural studies of mechanical alloyed $\text{Ti}_{44}\text{C}_{56}$ powder [J]. Mater Sci Eng, 1996, A217/218: 265– 268.

[7] Yen B K, Aizawa T and Kihara J. Reaction synthesis of titanium silicides via self-propagating reaction kinetics [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(7): 1953– 1956.

[8] Gaffet E, Abdellaoui M and Malhouroux-Gaffet N. Formation of nanostructural materials induced by mechanical processings (Overview) [J]. Materials Transaction, JIM, 1995, 36(2): 198– 209.

[9] Guo J T, Zhou L Z and Li G S. 机械合金化制备 NiAl-TiC 复合材料的研究 [J]. J Mater Eng(材料工程), 1999(6): 3– 6.

[10] ZHU Xin-kun(朱心昆), ZHAO Kun-yu(赵昆渝),
ZHANG Jia-qi(张家棋), et al. TiC 的燃烧合成方法

[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国
有色金属金属学报), 1996, 6(Suppl. 2): 423- 424.

Fabrication of nanocrystalline TiC powder by high-energy ball milling

ZHU Xin-kun, ZHAO Kun-yu, CHENG Bao-chang, LIN Qiu-shi,
ZHANG Xiu-qing, CHEN Tie-li, SHU Yun-sheng, YONG Qir-long
(Department of Materials, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, P. R. China)

[Abstract] The fabrication of nanocrystalline TiC by a high-energy ball milling at room temperature was studied. The results show that TiC powder is fabricated within short time. The formation mechanism is self-propagating reactive synthesis induced by mechanical alloying. The particle size of TiC is $5.64\mu\text{m}$, and crystalline grain of TiC is 10 nm. The process of nanocrystalline TiC fabricated is occurred at room temperature.

[Key words] ceramic; nanocrystalline; mechanical alloying

(编辑 龙怀中)