

NbC 粉末的机械合金化合成^①

章桥新 张东明

(武汉工业大学新材料研究所, 武汉 430070)

摘 要 研究了Nb+C(碳黑)的混合粉末的机械合金化合成NbC的过程及产物, 结果表明NbC的合成是间隙原子C以扩散固溶方式进行的, 机械合金化可使C在Nb中的扩散系数增加 10^6 倍, 扩散激活能减少20%以上, 短时的MA处理可以使NbC的合成反应温度显著降低。

关键词 NbC粉 机械合金化 X射线分析

机械合金化(Mechanical Alloying: MA)是七十年代初期发展起来的一种新型的材料制备技术, 并已在各种材料的制备中得到应用。金属碳化物是一类重要的陶瓷材料, 传统碳化物制备是用其金属氧化物或纯金属粉在高温下进行碳化反应合成, 这不仅需要消耗大量的能量, 而且还要与之配套的高温设备。机械合金化技术制备金属碳化物是在常温下进行, 它利用钢球之间的高速碰撞, 使之发生合金化。用机械合金化技术制备NbC粉末, 并用X射线、透射电镜等对制备过程及产物进行了分析。

1 试验方法

将Nb金属粉(纯度99%)和碳黑按原子百分比1:1的比率装入密封的硬质合金罐中, 于Ar气保护下, 在行星球磨机上进行机械合金化。球磨机的转速为200 r/min, 钢球直径 d 10 mm, 球、料比为20:1。取不同球磨时间的粉末在D/MAX-YB衍射仪上进行X射线分析, 在H-600 STEM/EDX电镜上用 $K\alpha$ 做电镜分析。

2 实验结果与讨论

图(1)是Nb-C混合粉末经不同MA处理

的X射线谱的变化情况。从图可以看出:(1) MA40h就可见NbC峰, 90h时NbC峰非常明显, 300h时Nb的峰就完全消失, 谱线为NbC峰;(2)经过一定时间MA处理, 可见Nb的(100)和(110)(211)均变得不对称和移向低角度, 这是C原子固溶于Nb中之故;(3)较短时间MA处理合成的NbC, 其峰值没有达到标准NbC峰值, 如90h, 150h, 180hMA合成的NbC峰值均略小于标准值($2.58 \text{ \AA}$), 230h时才出现标准峰值, 此时仍有小于标准值的峰, 300h时基本为标准值峰。这是因为NbC为非化学计量化合物, 其C原子在44 at.-%~48 at.-%之间, C的缺位会使NbC的晶格常数减小。这点也从粉末的红外光谱分析获得了证实。红外光谱分析在60 SXB型仪器上进行, KBr压片, 其结果: MA15h时红外谱线没有任何峰, 180h, 300h时均表现出一个具有NaCl型结构的三重简并谱, 但180h的谱波数(706 cm^{-1})比300h谱波数(698 cm^{-1})略高, 这反映是原子间距缩短造成的红外吸收峰的峰位移向高波数。这和X射线分析结果是一致的。因此, NbC的形成是一个扩散过程, 这与MA制备TiC不同, TiC的MA合成是采用自蔓延方式^[1], 这种合成方式是一个突变过程, 即MA一定时间后, 通过自蔓延方式瞬间完成TiC合成反应。

① 收稿日期: 1994-01-22

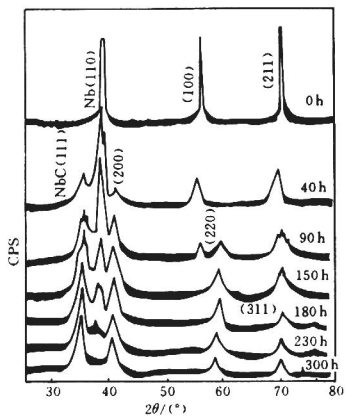


图1 Nb+C混合粉末不同时间MA处理的X射线谱

图(2)是300hMA后得到的NbC粉末在透射电镜下的形貌及相应的衍射特征。NbC的颗粒非常微小,即使在最小的选区光阑下也只能得到衍射环。该衍射分析结果与X射线分析

一致均为NbC。我们采取对游离C分析方法,分析其合成效果,其结果表明300hMA处理可得到94%以上NbC粉末,其粉末大小只有几十纳米。MA过程中杂质分析表明180h以前,粉末的杂质含量(主要是球和罐被磨损的物质)极少,其中Fe的含量不到1%,从球和罐上可以发现均粘满了球磨粉,且球的直径略有变大。杂质的含量主要是后期混入的,300h时Fe的含量为4%左右,W、Co的含量远远小于Fe量,由此可以说明MA过程中杂质主要是球的后期磨损带入的,此时对NbC的合成没有什么影响。另外短时MA处理使NbC的合成温度大为降低。

我们把一般混料和MA20h的Nb+C粉压块放入抽真空后充入一定量Ar气的高温炉中,用红外测温仪观察他的温度变化,当加热到1000℃左右,MA20h的粉料突然发生大量的反应放热而产生剧烈的升温,而一般的混料1000℃也没有这种现象,随后对产物分析MA20h时已为NbC。这种短时的MA处理降低合成温度是非常有工业意义的。

Nb为体心立方晶体结构,这种结构有八面体和四面体间隙。但C之类的间隙原子一般

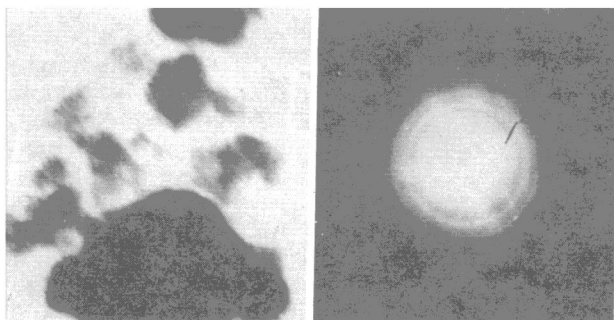


图2 MA合成NbC的颗粒形貌和衍射特征

溶于八面体间隙中。因为八面体间隙为非对称的,在(011)方向半径为 $0.633R_{\text{原子}}$ 。(001)方向为 $0.154R_{\text{原子}}$,当C填入八面体间隙时,受到(001)方向四个原子压力较小,溶入时比四面体间隙受到的阻力要小,它所引起晶格畸变也是不对称的,在(011)方向引起的畸变较小,(001)方向较大。不同时间MA处理X射线谱线上可以清楚的看到Nb的(110)和(100)面间距增大,(110)面峰尤为明显。NbC为NaCl型结构,C正好处于Nb的八面体间隙位置,但因NbC中C可在44 at.-%~48 at.-%之间变化,这表明有一部分间隙被空着,而图1中随MA时间延长NbC的峰值逐步趋向于标准的NbC峰值也正好说明这点,同时也证明了NbC的合成是C原子以扩散固溶方式进行的。

NbC制备一般采用下述两种方法即固相法的 Nb_2O_5 (或 Nb_2O_3 、Nb)粉+碳黑、气相法的 $\text{Nb} + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y$,它们的合成温度均为1300~1400℃。而MA是利用高速碰撞的钢球来挤压粉末,使粉末相互冷焊在一起,同时,也使粉末产生新鲜洁净化原子表面形成→冷焊→破碎这一过程反复进行。其次MA使粉末不断细化、纳米化。这种纳米化的微粉颗粒有更开放的表层,其开放的表层将有利于原子的扩散合金化。另外,MA过程中产生的种种缺陷,碰撞时瞬间的温升等因素都有利于C原子的扩散。若C在Nb中的扩散系数用 $D = D_0 \exp(-\Delta H/RT)$ 表达。式中 D_0 为扩散常数, ΔH 为扩散激活能, T 为温度, R 为气体常数,且 $D_0 = 4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\Delta H = 138.0 \text{ kJ/mol}^{[2]}$ 。原子扩散距离用 $d = (2Dt)^{1/2}$ 式进行估算,式中 t 为时间(s),当 $T = 300 \text{ K}$ 、 $t = 300 \text{ h}$ 时,扩散距离 $d \approx 8.6 \times 10^{-3} \text{ Å}$;而 $T = 1600 \text{ K}$, $t = 1 \text{ h}$ 时, $d \approx 3.0 \times 10^6 \text{ Å}$,这说明在室温下C的扩散是非常缓慢的。尽管NbC的标准

生成焓和生成自由能分别为 -140.8 kJ/mol 和 -139.2 kJ/mol ,因C的扩散非常缓慢在室温下NbC不可能生成。从图1可见,MA40h就有NbC生成,若假设C原子扩散距离为 $d = 2.0 \text{ Å}$ (因Nb的晶格常数为 3.30 Å), $T = 300 \text{ K}$ 时的扩散系数 $D = 1.39 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{s}$,扩散激活能 $\Delta H = 105.8 \text{ kJ/mol}$ 。由此可知,MA过程中球与球对粉末的作用将至少使C的扩散系数提高 10^6 倍,扩散激活能 ΔH 减少20%,若考虑Nb颗粒大小,则C的实际扩散距离 d 将更大,这要求有更高扩散系数和更小的扩散激活能。MA降低C的扩散激活能和提高扩散系数的驱动力肯定与球间碰撞对颗粒界面的压力,缺陷的增加,纳米化及局部温升有关。然而它们的具体作用机制和主要因素是什么?还有待于进一步的研究。短时的MA处理使NbC的合成反应温度降低是与颗粒纳米化,异类原子在深层次的复合等因素有关。

3 结论

机械合金化可以使Nb+碳黑的混合粉末合成NbC,这种合成是C原子以扩散固溶方式进行的,且机械合金化使室温下C在Nb中扩散系数增加和降低扩散激活能。同时,这种混合粉未经短时间的MA处理可以显著降低其反应合成温度,这是非常有工业意义的。

参考文献

- 1 鳄川周治,武田敏.粉体おすひ粉末冶金,1989,36(50):42.
- 2 夏立芳,张振信(编著).金属中的扩散.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1989.84.