

高能球磨过程中 Ti 与 BN 的反应*

李建林 胡克鳌 周勇

(上海交通大学复合材料研究所金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200100)

摘要 通过研究高能球磨工艺制备纳米复合粉体过程中 Ti 与 BN 的反应过程和机理, 对所制备粉体的显微结构进行了表征. 实验结果表明, 采用金属 Ti 和 BN 为原料, 球磨 10 h 后, 即形成球状纳米复合粉体, 其中球状粉体颗粒的尺寸在随后的球磨过程中基本保持不变. BN 由于球磨而发生解理进而包裹 Ti 颗粒可能是形成稳定的球状纳米颗粒的原因. 球磨 30 h 后, Ti 与 BN 开始反应生成 TiN. TiN 纳米粒子与未反应的 Ti, B 和 BN 共同形成平均粒径约 100 nm 的、较均匀分布的球状纳米复合粉体.

关键词 高能球磨, BN, Ti, TiN, 纳米晶

中图分类号 TB303

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)05-0547-04

REACTION OF Ti WITH BN DURING HIGH ENERGY BALL MILLING PROCESS

LI Jianlin, HU Keao, ZHOU Yong

State Key Lab of Metal Matrix-based Materials, Institute of Composite Materials, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

Correspondent: LI Jianlin, Tel: (021)62933751, Fax: (021)62933751, E-mail: lijianlin2000@263.net

Manuscript received 2000-10-16, in revised form 2001-02-13

ABSTRACT Reaction mechanism of Ti with BN during high energy ball milling has been studied. The microstructure development of the powder mixtures was monitored by X-ray diffraction, XPS, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Nanosized spherical particles with an average size of 100 nm are formed after 10 h of milling, which was attributed to that Ti particles were wrapped by BN slices. After 30 h ball milling BN and elemental Ti powder mixture at ambient temperature TiN formed. After 40 h milling, the sphere-like nanosized composite particles are consisting of TiN particles, amorphous B, the residual BN and unreacted Ti.

KEY WORDS ball milling, BN, Ti, TiN, nanocrystal

近年来, 通过高能球磨制备纳米晶金属和金属间化合物材料以及非晶材料等引起广泛的注意^[1-3]. 如采用 Ni, Al, Ti 和 C 为原料制备均匀分布有纳米 TiC 粒子的 NiAl 金属间化合物粉体^[4]. Bing 采用 Mo, Si 和 C 元素为原料, 通过高能球磨制备了 MoSi₂/SiC 复合材料粉体^[5]. 然而, 通常制备的纳米晶粉体, 虽然晶粒为纳米级, 但粉体粒径相差较大, 且是不规则的多面体. 过大和过小的粉体颗粒在烧结过程中会造成材料显微结构不均匀, 从而使粉体材料力学性能下降和不稳定. 优良的陶瓷粉体, 是制备高性能陶瓷的前提条件. 考虑到纳米粒子复合的机制^[6], 一般来讲, 内部分布有纳米粒子的纳米或亚微米级的均匀球形粉体是较为理想的.

目前为止, 能够制备上述纳米或亚微米级粉体的方法主要有以下几种: 气相法, 溶液液相法, 溶胶-凝胶法, 聚合物热分解法、固体热反应法等^[7]. 这几种方法的共同缺点是工艺复杂且成本较高, 还存在有颗粒团聚等问题. 虽然喷雾干燥法也能够制备球形粉体, 但所得到的粒子粒径较大, 难以小于 1 μm. 另外, 喷雾干燥法一般只适合制备氧化物粉体.

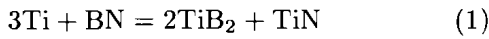
已有的研究表明, 通过 Ti 与 BN 反应生成 TiN/TiB₂ 复合材料是一种较好的方法^[8,9]. 基于此, 本文作者采用高能球磨方法, 通过优化工艺参数, 制备了纳米 TiN 复合材料粉体, 该粉体是较均匀的球形粉体, 粒径为 80—130 nm, 平均粒径约 100 nm. 颗粒内部分布有更小的 TiN 纳米粒子. 以此粉体为原料, 有望制备具有更好性能的 TiN/TiB₂ 复合材料. 本文研究了 Ti 与 BN 在 高能球磨过程中的反应及机制.

* 收到初稿日期: 2000-10-16, 收到修改稿日期: 2001-02-13

作者简介: 李建林, 男, 1966 年生, 副教授, 博士

1 实验方法

现有的高能球磨方面的工作,基本上是以单质元素粉末为原料.而采用化合物为原料的一部分时,由于化合物的分解需要大量能量和热量,减慢了原料之间反应的速度,通过高能球磨更容易制备均匀分布有纳米粒子的纳米复合材料.故此本实验采用金属 Ti 和 BN 为原料,其摩尔比为 3:2,即按照 (1) 式设计, Ti, BN 粉的纯度分别为 99.5% 与 99%, 粒子尺寸分别为 40 与 3.5 nm.



高能球磨实验在 GN-1 型高能球磨机上进行.磨球采用轴承钢球,直径为 5 mm,球料比为 10:1.球磨罐抽真空后充 Ar 气,球磨机转速为 560 r/min.分别球磨不同时间得到不同样品,为保证实验条件的稳定,不能中途取样.

样品的相组成由 X 射线衍射仪测定 D/Max-3AX 型,根据 Scherrer 公式推算样品组成相的晶粒尺寸. XPS 测试采用 NP-1 型 X 射线光电子能谱仪.反应生成的粒子经超声分散后,通过扫描电镜 (SEM, 岛津 8705QH2 型)、透射电镜 (TEM, 日本电子 JEOL-2010) 进行显微形貌观察.

2 实验结果与讨论

2.1 球磨中的反应过程

对球磨不同时间的样品进行了 X 射线衍射分析,图 1a 为原始粉末的衍射图.在球磨 10 h 后, Ti 峰明显宽化,但 Ti 峰位置基本没有变化(图 1 曲线 b),表明金属 Ti 晶格常数没有变化.按照 Scherrer 公式,此时 Ti 晶粒尺寸为 20 nm. BN 的 002 衍射峰在球磨 10 h 后消失,但 100 衍射峰还可观察到.因此,六方晶格结构的 BN 垂直于 C 轴方向发生解理,形成大量的薄片.此时尚未发生 BN 的分解而导致的 B 或 N 原子向 Ti 晶格内部的扩

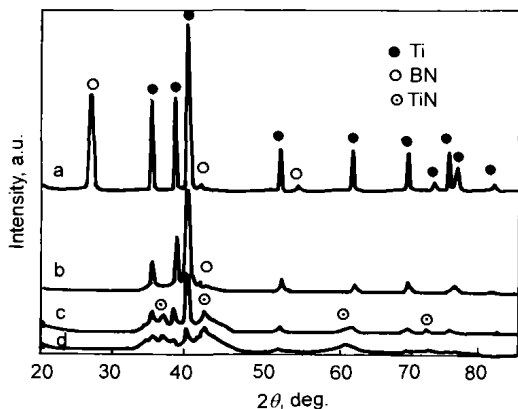


图 1 球磨不同时间样品的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of powder mixture ball milled for 0 h (a), 10 h (b), 30 h (c) and 40 h (d)

散. Ti 颗粒被大量的薄片包裹.这种现象与 BN 易于解理成薄片的特性是一致的.

在随后的球磨过程中, Ti 峰变低并继续宽化, Ti 峰位置仍然没有变化.此现象在球磨过程中一直持续到 30 h (图 1 中曲线 c).

在实验中,前 10 h 的球磨完成 BN 的分散.在 30 h 后发现 BN 开始分解, N 原子向 Ti 原子扩散融合并开始生成 TiN.此时的样品 XRD 分析发现,出现较弱的 TiN 衍射峰,晶格常数与 TiN 的晶格常数基本一致(图 1 中曲线 c).在 N 原子向 Ti 颗粒内扩散过程中,由于磨球不断的撞击,引发 N 与 Ti 发生反应,在原来 BN 颗粒附近生成 TiN 相.生成的 TiN 在磨球不断撞击和剪切作用下,很快被不断移走.因此生成的 TiN 粒子很细小.另一方面, Ti 峰位置基本没有变化(图 1 中曲线 b),因此 N 原子主要沿 Ti 晶粒的晶界扩散.

球磨至 30 h 仍未发现 TiB_2 相形成.这是由于生成 TiB_2 所需的 B 原子分数是生成 TiN 所需的 N 原子分数的 2 倍.且如果完全反应,生成的 TiN 的体积约为生成 TiB_2 的 2 倍.因此比较而言, TiN 较为容易生成.

对球磨至 30 h 的样品进行的 XPS 分析发现(图 2), Ti 元素发生化学位移,一个较弱的 Ti 的 $2p_{3/2}$ 峰在 455.8 eV 处出现,发生与 TiN 相对应的化学位移,即生成了 TiN 相.未发现与 TiB_2 相对应的化学位移,即此时尚未发生 Ti 与 B 的作用.

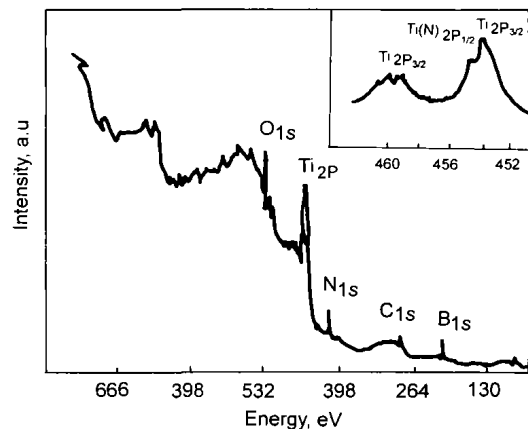


图 2 球磨 30 h 样品的 XPS 图谱

Fig.2 XP spectrum of powder mixture milled for 30 h and Ti spectrum

球磨 40 h 的样品的 X 射线衍射图(图 1 中曲线 d),表明 Ti 峰明显降低,但仍未出现 TiB_2 的衍射峰,即在本实验中, TiN 先于 TiB_2 出现.从图 1 还可以看到非晶态的衍射背底,说明此时一部分 Ti 与 B, BN 发生了一定程度的非晶化.已有的研究表明,不断的高能球磨会使纳米晶界积累的大量过剩自由焓,会促使晶态向非晶态转变^[10].

2.2 球磨中的反应机制

球磨过程中, 磨球的撞击使 Ti 晶粒细化, 成为纳米晶. 脆性的 BN 则被解理并插入到 Ti 纳米晶大量的晶界上, 起到隔离作用, 使 Ti 颗粒细化. 从图 3 可以看到, 球磨 10 h 即成为平均 100 nm 的近球形颗粒, 在随后的球磨过程中尺寸基本没有变化, 但相组成发生了变化. 由图 1 可知, 球磨 30 h, 颗粒中已出现细小的 TiN 粒子, 但 TEM 未直接观察到. 据 Scherrer 公式估计, TiN 粒

子大小为 5 nm 左右.

现有的研究结果认为^[11], 高能球磨实现的化学反应过程主要有两种: 扩散控制的逐渐反应和放热控制的快速自蔓延反应. 并且, 逐渐反应生成的粒子细小而快速自蔓延反应生成粗大的粒子, 减慢反应的速度能够细化生成的颗粒. 如果反应热焓与等压热容量的比值 $\Delta H_{f273}/c_p > 2000$, 反应表现为放热控制的快速自蔓延反应 (表 1). 但是, 发生快速自蔓延反应之前必须有一个球

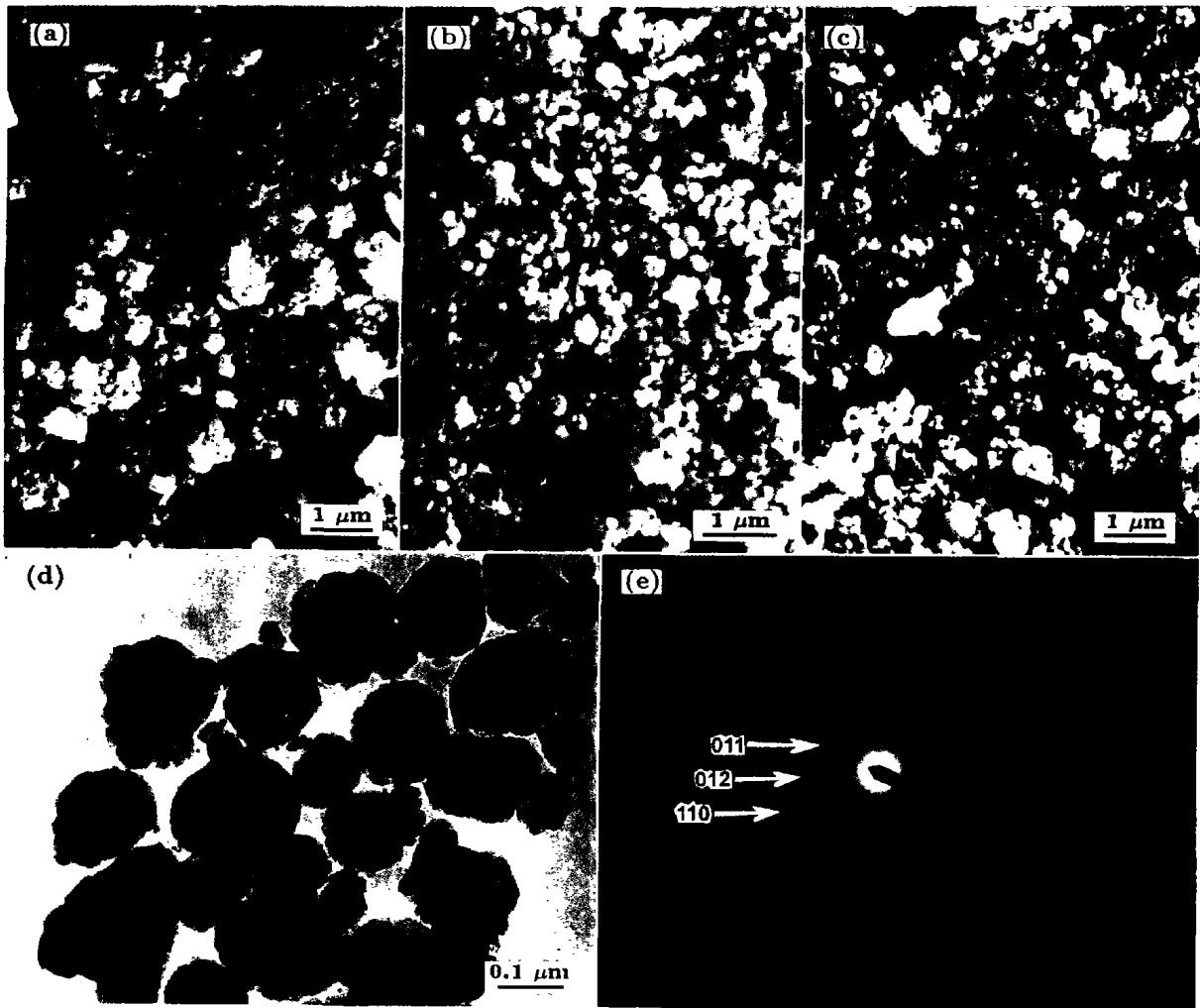


图 3 球磨后复合粉体的显微结构像

Fig.3 SEM morphologies of ball milling powder mixture 10 h (a), 30 h (b), 40 h (c) and TEM image (d) after 30 h showing appearance of the nanocrystalline Ti particles

表 1 球磨过程的几个典型反应

Table 1 Typical reactions in mechanical alloying processing

Reaction	Heat of formation ΔH_{f297} , kJ	$\Delta H_{f297}/c_p$, 10^3	Mode of reaction
Ti+N→TiN	-81×4.2	9.4	Combustive
Ti+2B→TiB ₂	-67×4.2	6.5	Combustive
Ti+C→TiC	-44×4.2	5.5	Combustive
B+N→BN	-60×4.2	20	Combustive

磨过程,使反应物充分混合.虽然反应 (1) 的 $\Delta H_{f273}/c_p=4100$, 具备高能球磨过程中实现自蔓延反应的热力学条件,但本实验中由于 BN 的解理并包裹 Ti 颗粒,而 BN 的摩擦系数极小,因此磨球的撞击作用无法使 BN 薄片不断插入 Ti 颗粒而实现纳米尺度的混合,无法实现自蔓延反应.只是由于扩散作用,生成了 TiN(图 1 中曲线 c).随着球磨过程的继续进行, TiN 不断生成,一段时间后基本成为 TiN 与 Ti, B 和 BN 的混合物.

与现有的高能球磨实验结果不同,本实验得到的粉体为直径 80—130 nm 左右的球形纳米粒子,而不是通常得到的由纳米晶组成的微米级粒子.这些微米颗粒一般为不均匀的多面体,且粒径分布很宽.高能球磨方法容易制备这些纳米晶颗粒,但制备直径 100 nm 左右的球形纳米粒子尚未有过报道. Ding^[12] 等采用 Na 与 FeCl₂ 为原料,通过高能球磨方法制备出纳米 Fe 颗粒,但 Fe 所占体积比很小.而本实验中所有颗粒均为 100 nm 左右球形纳米粒子.

Ding^[12] 等认为 Na 与 FeCl₂ 反应生成的大量 NaCl 稀释了缓慢生成的 Fe 粒子,使之无法接触而保持为纳米粒子.在本实验中,由于生成的球形粒子相互接触,因此其形成机理与纳米 Fe 粒子的形成机理是不同的.本实验中主要是由于 BN 对 Ti 的包裹作用.但是,此时颗粒的尺寸与何种因素有关,能否继续细化以及其他体系中能否形成纳米级颗粒等问题尚不清楚,还有待进一步研究.

高能球磨工艺简单且成本很低,该复合粉体是具有内嵌纳米粒子的纳米级球形粒子,且分散性良好.进一步的研究发现,在热处理过程中该复合粉体完成反应^[1].因

此,本实验中的发现具有一定的理论意义和使用价值,预计在材料粉体的制备方面会有新的用途,提供一种新的方法.有关研究正在进行.

3 结论

采用金属 Ti 和 BN 为原料,通过高能球磨能够原位反应生成纳米 TiN 粒子.长时间球磨后形成嵌有纳米 TiN 粒子的球形颗粒复合粉体,粉体颗粒平均尺寸为 100 nm.在 40 h 的球磨过程中, Ti 颗粒被 BN 包裹可能是未发生自蔓延反应的原因.

参考文献

- [1] Ma E. *J Mater Res*, 1993; 8: 1836
- [2] Catka A. *Scr Metall Mater*, 1992; 27: 999
- [3] Koch N. *Appl Phys Lett*, 1983; 43: 1017
- [4] Guo J T, Zhou L Z. *Acta Metall Sin*, 1999; 36: 89
(郭建亭,周兰章.金属学报,1999;36:89)
- [5] Bing K Yen. *J Am Ceram Soc*, 1996; 79: 2222
- [6] Nihara K. *J Ceram Soc Jpn*, 1991; 99: 974
- [7] Shi J L. *Technology of Modern Inorganic Non-Metal Materials*. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993: 17
(施剑林.现代无机非金属材料工艺学.长春:吉林科学技术出版社,1993:17)
- [8] Weeber W. *Physica*, 1989, B153: 93
- [9] Zhang G, Jin Z, Yue X G. *J Am Ceram Soc*, 1995; 78: 2831
- [10] Tomoshige R, Muryama A. *J Am Ceram Soc*, 1997; 80: 761
- [11] Munir Z A. *J Am Ceram Soc Bull*, 1988; 67: 342
- [12] Ding J, Miao W F. *Appl Phys Lett*, 1995; 67: 3804