

球磨参数对机械合金化制备碳化硅粉体的影响

高丽敏,王振玲,董胜敏

(黑龙江科技学院,哈尔滨 150027)

[摘要] 通过热力学计算分析石英与石墨反应的可行性。研究了机械合金化石英与石墨混合粉末的过程中,球磨工艺(球磨时间、球料比)对机械合金化过程的影响。试验结果表明,采用球料比 50:1,球磨机转速为 300 r/min,球磨时间为 72 h 时,体系提供了足够的能量生成碳化硅。

[关键词] 热力学计算;机械合金化;球磨

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)02-0050-02

Effects of Ball Milling Techniques on SiC Powder by Mechanical Alloying

GAO Li-min, WANG Zhen-ling, DONG Sheng-min

(Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150027, China)

[Abstract] SiO₂ and C's react is analysed by thermodynamics count, The influences of ball milling techniques (ball minlling time, ball-to-powder mass ratio) on Mechanical Alloying of SiO₂ and C mixed powders, in the process the alloying, is invested. The results show that the higher ball milling energy may be obtained when the ball-to-powder mass ratio is 50:1, and rotation speed is 300 r/min. The solid-state reaction between SiO₂ and C can be activated to compose SiC, with mechanical alloy in 72 hours.

[Key words] thermodynamics count; mechanical alloying; ball malling

SiC 陶瓷因具有优良的高温强度、耐磨耐腐蚀性能以及抗热震性而得到越来越广泛的应用,在材料领域发挥着越来越重要的作用。因此,迫切需要对制备 SiC 材料的方法进行进一步的研究,以便在不断提高其优良性能的同时,降低生产成本,简化生产工艺,推动 SiC 陶瓷产品的产业化。机械合金化(MA)最初用于制备复合金属粉末及合金化处理^[1]。我国的 MA 研究起步较晚,大概在 1988 年左右,但发展很快,取得了很多成果^[2]。MA 是新兴的材料制备方法,用 MA 可以获得常规条件下很难合成的具有独特性能的新型合金材料^[3],机械合金化具有以下优点:工艺简单灵活,易于工业化生产,产量大(一台大型球磨机日产量可达吨级);整个过程在室温固态下进行,无需高温熔化,能耗小,不污染环境;合成制备材料体系广,不受平衡相图的限制;根据需要,制备的粉末既可作为最终产品使用,也可利用成熟的粉末冶金成型工艺制备块体产品材料;材料简单而且价格比较便宜。因此采用机械合金化的方法制备 SiC 符合现代高新技术的基础研究和产业化发展的思路。本文主要研究球磨参数对机械合金化法制备碳化硅粉体的影响,探索制备出优质

粉末合适的球磨参数。

1 热力学计算

由于反应涉及到可行性,需要进行热力学分析来证明反应能否进行。选取 10 个温度下^[4],C, Si, CO, CO₂, SiC 和 SiO₂ 6 种物质的自由能,通过生成物的自由能之和减去反应物的自由能之和,观察自由能变化,分析反应可行性。

按一定比例混合可能会发生下列 4 种反应:



为了验证反应能否进行,首先进行自由能计算。选取:298,400,800,1 000,1 200,1 400,1 800,2 000,2 200,2 400 K 这 10 个温度,并通过查表得到常压下这 10 个温度下 C, CO, CO₂, Si, SiC, 和 SiO₂ 这 6 种物质的自由能,计算自由能变化,并绘制这 4 种反应的自由能变化曲线,见图 1。

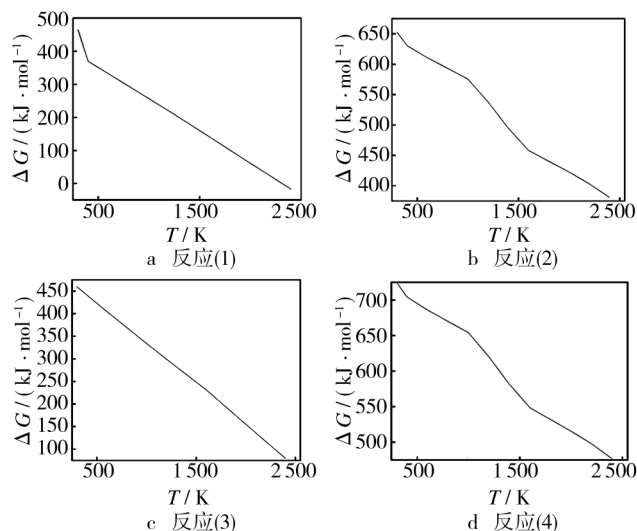


图 1 吉布斯自由能随温度的变化曲线

Fig. 1 Gibbs free energy variation curve with temperature

从以上 4 个反应的吉布斯自由能随温度变化曲线可以看出,只有反应(1)吉布斯自由能出现了负值。因此,根据热力学定律,反应自由能下降,反应可进行。

2 试验

试验采用高纯度的 SiO_2 粉和 C 粉, SiO_2 粉和 C 粉的比例按照反应 $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{SiC} + \text{CO}_2$ 进行配制。本实验采用直径分别为 5, 10, 20 mm 3 种硬质不锈钢球进行球磨,各种不锈钢球的个数按照球磨机的球磨介质的级配进行配比,按照球料比 30:1, 40:1, 50:1 确定 SiO_2 粉和 C 粉的质量。将称量准确的原料和不锈钢球放入球磨罐中,将球磨罐固定到 ND7-2L 变频行星式球磨机上,调整球磨机转速 300 r/min(球磨机最高转速)。当球料比为 30:1 时,分别球磨 24, 48, 72 h。球料比为 40:1 和 50:1 时,以转速 300 r/min 分别球磨 72 h,待试样冷却后卸下球磨罐取出试样供测试分析用。

利用 X-Ray Diffractometer 对机械合金化后试样进行观察,分析测试结果。

3 试验结果与讨论

3.1 球磨时间对机械合金化制备 SiC 的影响

球料比为 30:1,球磨机转速 300 r/min,对球磨时间分别为 24, 48, 72 h 的试样进行 X 射线衍射物相分析, XRD 见图 2。结果表明:石英与石墨粉末在转速 300 r/min,球料比为 30:1,球磨时间分别为 24, 48, 72 h 的条件下球磨,最后都没有生成 SiC, C 和 SiO_2 均有剩余,可以判断球磨时发生的反应温度没有达到能生

成 SiC 的温度,球磨体系提供的能量不足以生成 SiC。

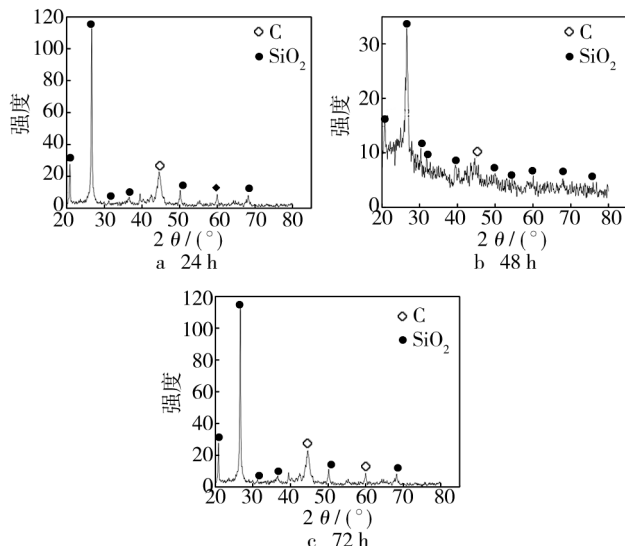


图 2 石英和石墨粉末球磨不同时间后的 XRD 分析

Fig. 2 XRD patterns of SiO_2 and

C powder for different minnling times

3.2 球料比对机械合金化制备 SiC 的影响

球磨时间为 72 h,球磨机转速 300 r/min,分别采用球料比为 30:1, 40:1 和 50:1,对球磨后的试样进行 XRD 测定,结果见图 3。从图 2 中可以看出,球料比为 30:1 时没有碳化硅相的生成;当球料比为 40:1 时有 Si_5C_3 相生成,并且仍有部分原料 SiO_2 剩余,未完全参与反应。当球料比为 50:1 时,只有 SiC 相的生成。以上现象说明,当球料比为 30:1 时没有达到 SiC 生成所需的能量,所以没有碳化硅相的生成;随着球料比的增大,在球磨过程中,由于粉末颗粒不断发生断裂,产生了大量的新鲜表面,当粉末颗粒能量达到一定值时,

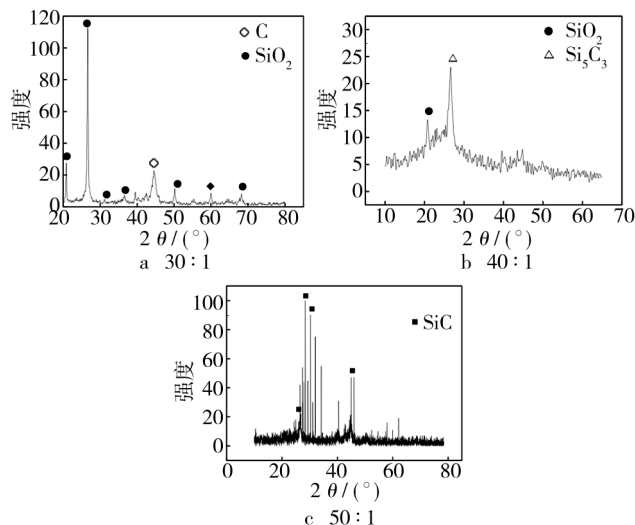


图 3 石英和石墨粉末在不同球料比下的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of SiO_2 and C powder

for different ball-to-powder mass ratio

3 结论

用常温镍盐封闭处理解决了铝合金阳极氧化膜在高温条件下封闭的不稳定性、能耗高、速度慢、污染大等问题,而且具有很好的耐蚀性和耐磨性。因此,常温镍盐封闭处理在铝合金阳极氧化膜的封闭处理中有着广泛的应用前景。

[参 考 文 献]

- [1] 朱祖芳. 铝阳极氧化膜封孔技术之进展[J]. 电镀与涂饰, 2000,19(3):32—37.

- [2] 崔昌军,彭乔. 铝及铝合金的阳极氧化研究综述[J]. 全面腐蚀控制,2002,16(6):12—17.
- [3] 高云震. 铝合金表面处理[M]. 北京:冶金工业出版社, 1991.
- [4] 周育红,韩喜江,周德瑞,等. 铝及铝合金阳极氧化膜的封闭技术[J]. 哈尔滨工业大学学报,2003,35(11):1325—1327.
- [5] 易忠胜,张良. 铝常温镍盐封孔剂的试验研究[J]. 桂林工学院学报,2001,21(3):285—287.
- [6] 马雄林. 铝阳极氧化膜的各种封闭方法评述[J]. 电镀与精饰,2000,13(5):17—21.
- [7] 房宝军. 铝合金型材阳极氧化膜的滴碱与落砂试验[J]. 轻合金加工技术,2002,30(7):40—42.
- [8] 田连朋,左禹,赵景茂,等. 铝合金阳极氧化膜醋酸镍封闭方法耐蚀性研究[J]. 腐蚀与防护,2006,27(2):58—62.

(上接第 42 页)

最佳的浸渗工艺参数为浸渗 2 min,扩散 2 h,可获得良好渗层组织,此时渗层厚度为 109 μm 。

3 结论

45 钢进过热浸渗铝时,随着浸渗时间和扩散时间的延长,渗层厚度逐渐增加。最佳浸渗工艺参数为:750 $^{\circ}\text{C}$ 浸渗 2 min,900 $^{\circ}\text{C}$ 热扩散 2 h,可获厚度为 109 μm 良好渗层。

[参 考 文 献]

- [1] 吴笛,刘炳,易大伟,等. 碳钢热浸镀铝工艺参数的优化研究[J]. 热加工工艺,2008,37(8):51—53.
- [2] 郝建堂,张翠兰. 我国熔剂法热浸渗铝工艺发展概况[J]. 金属热处理,1995,(1):3—5.
- [3] 钱卫江,顾文桂. Si 对热浸镀 Al 界面化合物层生长的限制作用[J]. 金属学报,1994,(9):403—406.
- [4] Wen Deng, Xiong Liang-yue. Microdefects and Valence Electron Densities in Fe-Al Intermetallic Compounds[J]. Acta Metallurgica Sinica,2002,38(5):453—457.

(上接第 51 页)

形成化学键,生成 Si_5C_3 相;当球料比增大到 50:1 时,因为机械合金化提供给体系足以生成 SiC 相的能量,有 SiC 相生成。

4 结论

1) 通过热力学计算,石英与石墨能够发生反应生成 SiC。

2) 球磨时间 72 h,球料比为 30:1 时没有碳化硅的生成,随着球料比的增加,在球料比为 50:1 时通过 XRD 衍射分析证明,有碳化硅相的生成。

[参 考 文 献]

- [1] Koch C C, Cavin O B, Mckacy C G, et al. Preparation of "Amorphous" Ni60Nb40 by Mechanical alloying[J]. Applphys Lett, 2004, 43(11):1 017.
- [2] Gaffet E, Abdellaoui M, Malhouroux-Gaffet N. Formation of Nanostructural Materials Induced by Mechanical Processing[J]. Mater Trans, 1995, 36(2): 198—209.
- [3] Seidel M, Eckert J, Zueco Rodrigo E, et al. Mg Based Amorphous Alloys with Extended Aupercooled Liquid Region Produced by Mechanical Alloying[J]. J Norrcry Sol, 2004, 25: 205—207.
- [4] 梁英教,车荫昌. 无机物热力学数据手册[K]. 沈阳:东北大学出版社,1993.