

球磨作用下陶瓷粉体材料的机械化学相变行为机制研究进展*

肖松文¹, 肖 骁², 曾子高¹

(1 长沙矿冶研究院, 长沙 410012; 2 中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要 概述了球磨作用下陶瓷粉体材料的机械化学效应与相变行为, 通过机械化学相变过程的能量学分析, 确定其实质是“晶粒尺寸效应”, 球磨提供的能量大小及方式是影响陶瓷粉体机械化学效应与相变行为的关键因素; 球磨作用下, 陶瓷粉体产生结构缺陷与发生相变的主要作用机制是应力/应变诱导下的剪切作用; 粉体材料剪切形变与剪切微观结构演变、球磨介质及环境(气氛)的物质交换/化学作用对相变过程的影响研究不深入, 极大地阻碍了陶瓷粉体机械化学相变研究成果的产业化应用及技术的精细化发展; 这将是进一步研究的重点。

关键词 球磨 陶瓷粉体材料 机械化学 相变 剪切

Research Progress in Behavior and Mechanism of Mechano-Chemical Phase Transformation of Ceramic Material under Ball Milling

XIAO Songwen¹, XIAO Xia², ZENG Zigao¹

(1 Changsha Research Institute of Mining & Metallurgy, Changsha 410012;

2 College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract The mechano-chemical effects and phase transformation behavior of ceramic powder materials under ball milling are summarized in this paper. The essence of the mechano-chemical effects and phase transformation behavior is “grain size effect”. The magnitude and mode of the energy input produced by ball milling are the key factors affecting the mechano-chemical effects and phase transformation behavior of ceramic powder materials. The shear effect induced by stress/strain is the main inducement to structural defect and phase transformation. The lack of in-depth researches on the shear deformation and microstructure evolution of powder materials and the effect of energy exchanging/chemical effect between milling media and ambient environment on the phase transformation greatly hinders the development of industrialization application and technology of mechano-chemical phase transformation of ceramic materials.

Key words ball milling, ceramic powder, mechano-chemistry, phase transformation, shear

0 前言

与金属材料不同, 陶瓷属于脆性材料, 一般情况下塑性差。在机械球磨的冲击、挤压、剪切等作用, 陶瓷粉末颗粒首先发生超细粉碎, 同时晶粒迅速细化, 达到纳米级, 从而具有很高的化学活性^[1,2]; 进一步许多陶瓷材料则发生固态相变与化学反应, 有些甚至在很轻球磨强度或很短球磨时间下即发生相变, 得到常温亚稳相或高温高压稳定相产物^[3-5]。球磨作用下, 陶瓷材料的机械化学相变属于应力/应变诱导相变, 相变过程遵循其内在作用机制, 而且取决于球磨提供的能量大小, 并与球磨介质及球磨机内气氛成分等环境因素密切相关^[6]。

1 球磨作用下陶瓷材料的机械化学效应与相变行为

1.1 陶瓷材料的机械化学效应

陶瓷材料实质是由晶相、玻璃相、气相组成的多晶体, 晶体结构以离子键与共价键为主, 由于晶体结构复杂, 原子价键具有

明显方向性, 晶粒取向混乱, 致使滑移系非常少, 位错不易向周围晶粒传播, 而在晶界处塞积, 产生应力集中, 引起裂纹的形核、扩展和脆性断裂。因此一般情况下, 陶瓷材料对变形高度敏感, 在冲击、挤压、剪切等作用下, 常呈崩溃式破坏而晶粒细化。

在机械球磨作用下, 无机陶瓷粉末颗粒(晶粒)粒度变化的特征曲线如图 1 所示^[1]。其中曲线 1 表示陶瓷粉末颗粒之间不发生团聚的情况, 随着能量输入, 颗粒不断发生细化, 直至脆性-塑性转变的临界尺寸才终止颗粒细化过程, 结晶性较好的刚玉、方镁石、石英即如此^[7]。曲线 2 表示颗粒之间发生团聚的情况, 粉末粒度达到团聚临界尺寸后, 进一步延长球磨时间或增加球磨强度, 颗粒之间将发生团聚, 使颗粒粒度增大; 实际过程中, 粉末是否发生团聚则与物料化学成分、球磨介质类型、添加剂类型及数量等因素密切相关。曲线 3 则表征晶粒尺寸的变化情况, 随着球磨的进行, 晶粒尺寸逐渐减小, 当达到晶粒分裂/聚集、重结晶临界值后, 晶粒又出现生长长大, 最后趋向动态平衡。

相关研究表明, 在球磨作用下, 陶瓷材料超细粉碎后, 进一步的晶粒细化过程与金属材料十分相似, 为位错产生与运动的

* 国家自然科学基金重点项目(50434010)

肖松文: 男, 1968 年生, 博士, 教授级高工 E-mail: swinxiao@126.com

塑性形变过程^[8];当晶粒尺寸达到纳米级后,显微应变显著增加,晶粒界面局域过热(Overheating),并表现出很高的活性^[9],晶粒之间能快速进行物质扩散及交换,发生固态相变/化学反应。

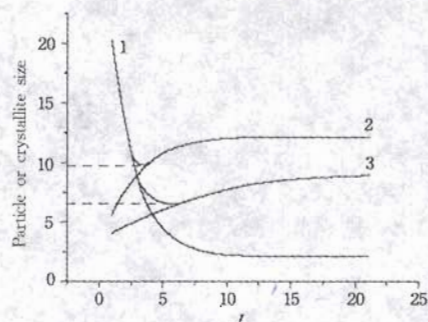


图1 球磨过程中陶瓷粉末粒度变化特征规律曲线^[1]

Fig. 1 Schematic representation of particle (crystal-lite) size versus time (intensity) of mechanical milling^[1]

1.2 陶瓷化合物的固态相变行为

在球磨作用下,许多陶瓷氧化物都发生相变^[3],其中二氧化钛最受人们关注^[10~14]。

一系列研究都表明,球磨能促进锐钛矿型二氧化钛发生晶型转变,变为金红石。但是,因试验条件不同,不同研究的相变过程及速度、中间产物等方面结论差异很大。近年人们研究发现:在高能球磨(行星磨)条件下,二氧化钛相变的中间产物为 α - PbO_2 型 TiO_2 (II)(s- TiO_2)或 TiO_2 (III)^[5,10~12]。Ruiming Ren等则研究发现:高能球磨作用下, TiO_2 相变可以多路径同时进行,既可由锐钛矿型直接转变成金红石型,又可由中间相s- TiO_2 再转变为金红石型,还可通过锐钛矿型、s- TiO_2 发生非晶化后,再晶化得到金红石型产物^[13];吴其胜等的研究进一步确认了锐钛矿型 TiO_2 经非晶化、再晶化得到金红石型 TiO_2 的晶型转变路径的可能性^[14]。

除了二氧化钛外,发生相变的实例还有:(1)二氧化锆,球磨作用下发生马氏体相变,由单斜晶型转变为四方晶型^[15,16];(2)氧化铅(PbO),斜方晶型铅黄经超细粉碎转变成四方晶型^[17];(3)氧化铝,不稳定的r,k,x- Al_2O_3 经球磨转变为高温稳定相 α - Al_2O_3 ^[18];(4)氧化钇、氧化铈,在钢球介质球磨作用下,立方晶型 Y_2O_3 首先变为单斜晶型,进一步则发生非晶化,单斜H- Nb_2O_5 则与之相反,先发生非晶化,进一步则转变为立方晶型^[19];(5)碳酸钙($CaCO_3$),一般来说,球磨将使方解石转变为文石,但Criado研究发现碳酸钙在球磨过程中发生方解石和文石晶型的循环相变^[20]。

另外,一系列研究发现氧化物陶瓷相变行为与球磨介质(气氛)环境有关。据S Begin-Colin等报道,球磨介质对 TiO_2 相变速度影响显著,尤其是由 α - PbO_2 转变为金红石型,刚玉球介质中的相变速度比钢球介质快得多^[21];Pan Xiaoyan等研究发现,纳米 TiO_2 相变速度随着球磨气氛环境(氮气、空气、氧气)中氧气分压降低而加快^[22]。此外,S Begin-Colin等还报道:在钢罐及钢球介质环境中球磨, WO_3 与Fe发生氧化还原反应,但不发生相变;在铝罐及铝球介质环境中球磨, WO_3 则发生相变,由单斜晶型转变成立方晶型^[6]。

2 陶瓷材料机械化学相变的能量学分析

2.1 陶瓷材料机械化学相变的能量学基础

机械化学与传统热化学不同,属于典型非平衡态变化,产物一般为常规热力学条件下很难得到或得不到的亚稳相、非平衡相,但是它并不违反能量守恒的热力学基本定律,从能量学角度,球磨作用下陶瓷化合物机械化学相变的实质是“晶粒尺寸效应”相变。

球磨作用下,陶瓷粉末的自由能状态变化如图2。球磨过程中,输入的机械能不断转化为陶瓷粉末的内能,并以表面自由能、晶格缺陷内能、应变能的形式贮存。随着球磨的不断进行,粉末粒度、晶粒尺寸越来越小,粉末表面自由能越来越高,并在体系总能量中占主导地位,当晶粒尺寸减少到某一临界值后,亚稳相体系能量比稳定相更低,即发生“晶粒尺寸效应”相变,得到亚稳相。在此基础上,继续球磨,亚稳相粉末同样将发生晶格应变及晶粒生长,变得不稳定,如有可能则进一步发生相变;若两者能量差别不大,如二氧化锆,则得到混合晶型产物;或者如碳酸钙,发生方解石和文石晶型的循环转变。

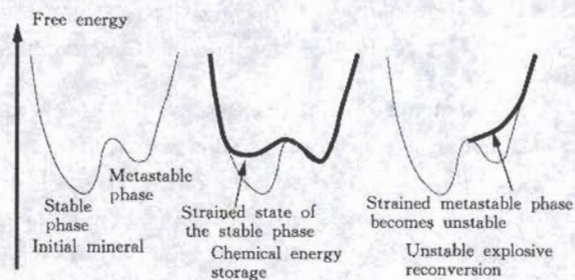


图2 球磨作用下陶瓷粉末相变过程的自由能状态变化
Fig. 2 The free energy and poly-morph phase changes of ceramic powders during ball milling

2.2 机械化学相变中能量转化与利用的影响因素

球磨作用下,陶瓷材料的机械化学行为首先取决于球磨提供给氧化物粉末的能量大小及方式,具体影响因素包括球磨机类型、介质球的密度及尺寸大小、球料比、球磨运动转速等。

球磨机类型及其内部结构不同,其应力形式及能量利用效率也不同,图3、图4给出了不同球磨机的应力速度、物料比能量输入数值范围^[23]。在所有类型球磨机中,传统滚筒球磨机应力速度、物料比能量输入都最低,相应地,其能量利用效率也最低、球磨效果最差;行星磨机、搅拌磨机的应力速度快,物料比能量输入值比滚筒球磨机高1~2个数量级。因此,其能量利用效率高、球磨效果好,故机械化学球磨作业一般采用行星磨机或搅拌磨机。

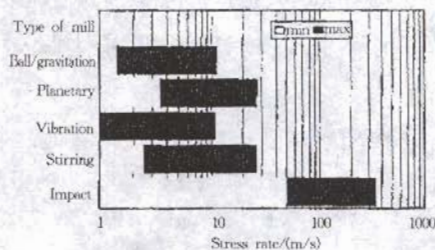
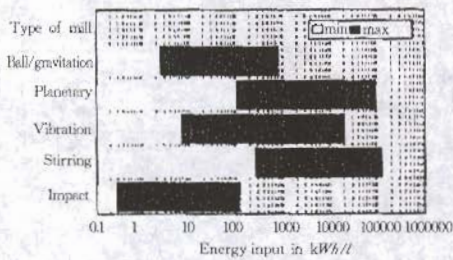


图3 不同类型磨机的应力速度数值范围
Fig. 3 Stress rate in different mills



(假设球料比为 10, 球磨时间 1h)

图 4 不同类型磨机的物料比能量输入数值范围

Fig. 4 Stress energy related to material mass

另外, 介质球尺寸及密度大小不同, 磨球/粉末之间作用力/能量转化方式也不同。大尺寸、大密度球冲击能大, 在其作用下物料易发生破碎, 小尺寸球与物料粉体之间作用以摩擦、剪切为主, 物料粉体易发生相变与非晶化; 因此, 软机械化学作业宜采用小尺寸介质球^[24]。

球料比是影响机械化学相变速度及进程的关键因素, 在其他条件相同情况下, 磨球/粉末碰撞传递给粉末的能量值与球料比成正比; 球料比越高, 磨球之间所包容的粉末量越少, 单位重量粉末输入能量越多, 相应地, 陶瓷氧化物相变速度越大, 相变所需时间越短^[21, 22]。

3 陶瓷材料机械化学相变的行为机制

3.1 概况

从能量起源角度出发, 固体机械化学相变(反应)系由机械力触发启动, 微观上属于应力/应变诱导相变^[25]。球磨过程中, 介质球与粉体之间主要产生 4 种形式的作用: 冲击、磨擦、剪切、挤压, 其中剪切对陶瓷超细粉末结构缺陷的产生及相变起决定作用^[3], 剪切(应力)作用使陶瓷超细粉末产生晶格畸变与位错, 发生晶面滑移等位错运动, 从而导致其结构基元局部重排, 产生相变。

与纯粹的应力/应变诱导相变封闭体系不同, 球磨作用下的机械化学相变为开放体系, 球磨介质及球磨环境(气氛)成分与球磨物料之间存在物质交换, 相关成分将以杂质、反应物等形式参与相变及化学反应, 从而影响相变方向及进程。

3.2 TiO₂ 类型氧化物机械化学相变的剪切作用机制

早在 1960 年代, Wadsley 就提出了晶体剪切 (Crystallographic shear, CS)、晶体剪切面 (Crystallographic shear plane) 的概念来描述 TiO_{2-x}、WO_{3-x}、MoO_{3-x} 等欠氧非化学计量氧化物的形成机理及其结构缺陷; 这些氧化物虽然存在氧原子的亏欠, 但其晶体结构中并不存在点缺陷(氧空位), 而是在 TiO₂ (金红石)、WO₃、MoO₃ 母体八面体结构模板之间形成不连续的面, 即晶体剪切面, 从而避免点缺陷(氧空位)的形成; 若剪切面在晶体结构中随机分布, 称为 Wadsley 缺陷, 若剪切面在晶体结构中有序分布, 则形成一新相, 例如 Ti_nO_{2n-1} (n=3~9) 系列氧化物^[26]。

在晶体剪切理论基础上, Simons 等提出了锐钛矿- α -PbO₂ (TiO₂-II)、 α -PbO₂-金红石结构转变的剪切作用机制^[27, 28]。具体来说, α -PbO₂ 与金红石结构之间相变为点阵畸变相变, 存在以下的取向关系: $[100]_a // [100]_R$ 、 $[210]_a // [211]_R$ 、 $[310]_a // [311]_R$ 、 $[001]_a // [011]_R$, 具体可用图 5 表示两者结构转变关系, 即金红石(011)面沿位移矢量 $R=1/2 [0\bar{1}1]_r$ 方向发生重复

剪切滑移, 即转变得到 α -PbO₂ 结构。(图 5 中(a)为金红石, (b)为塑性变形金红石(α -PbO₂) (111)_r1/2[011]_R 反相分离边界, (c)为 α -PbO₂ 结构(TiO₂))

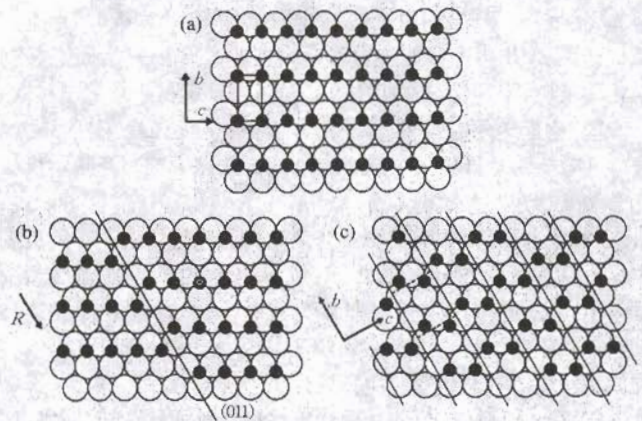


图 5 金红石及相关结构中阴离子(大空圆)与阳离子(小实圆)单层排列关系示意图

Fig. 5 Single layers showing close-packed anions (large open circles) and the overlying octahedrally coordinated cations (smaller filled circles) in idealized rutile type and related structures

实际上, 球磨作用是二氧化钛形成晶体剪切面结构的适宜条件。相关试验证明, 球磨作用能使二氧化钛发生部分失氧, 随着球磨时间延长, TiO₂ 中 x 值逐渐减少, 如 ЛрхлЦлА Т А 试验发现, 球磨 60min 后, x 值降为 1.95。由此, 作者认为, 用剪切面作用机制解释球磨作用下二氧化钛相变及进一步反应行为是合理的。但非常遗憾, 目前还没有支持此观点的直接结构证据, 尤其令人疑惑的是, 在球磨条件下, 二氧化钛主要发生 α -PbO₂-金红石相变, 还未发现金红石- α -PbO₂ 相变, 无疑这应是进一步研究的重点。

3.3 其它陶瓷材料机械化学相变的微观机制

氧化锆在球磨作用下的相变属于典型的马氏体相变。氧化锆有立方、四方、单斜 3 种晶型, 单斜氧化锆 (m -ZrO₂) 可以看作四方晶 (t -ZrO₂) 沿 β 角偏转一角度而构成, 剪切作用能使 m -ZrO₂ 发生向 t -ZrO₂ 的转变。Andelka M 等采用 TEM、HR-TEM 等手段分析了 ZrO₂、ZrO₂-Y₂O₃ 粉末球磨产物的精细结构, 发现在球磨剪切作用下, m -ZrO₂ 晶粒在纳米晶界处产生位错与层错、发生晶面剪切形变和晶面裂开, 形成一薄层结构, 相变即在此发生, 得到 t -ZrO₂^[29]。

另外, 杨晓云等用高分辨率电子显微技术直观证实, 在球磨剪切作用下, α -SiC 相邻密排面上不断引入不全位错, 不全位错的运动使 6H 的一个 (3, 3) 堆垛向 (4, 2)、(5, 1) 至 (6, 0) 堆垛过渡形成 6 层 3C-SiC (111) 堆垛, 从而不需靠位错增殖机制实现 6H-SiC 向 3C-SiC 的多型转变^[30]。

实际上, 剪切变形局域化、形成剪切带是金属粉体球磨细化与机械合金化过程中常见的组织结构变化行为^[24, 31]。与金属材料相比, 陶瓷材料导热性更差, 剪切带流变集中倾向更大, 更易形成转变剪切带, 并导致结构破坏失效、发生相变与化学反应^[32]。Levitas V I 经过系统研究, 从微观层面建立了应变诱导结构变化与化学反应的剪切带反应模型^[25, 33], 不过该模型并不涉及剪切带内微观结构演变, 毫无疑问, 这将是进一步研究的重点。

4 结语

(1)在机械球磨的冲击、挤压、剪切等作用下,陶瓷粉末颗粒首先发生超细粉碎,同时晶粒迅速细化,达到纳米级,并产生大量位错,表现出很高的相变/反应活性;进一步则发生固态相变与化学反应,得到常温亚稳相或高温高压稳定相产物。

(2)能量学分析表明,陶瓷粉末机械化学相变的实质是“晶粒尺寸效应”,球磨提供的能量大小及方式是影响陶瓷粉体机械化学相变行为的关键因素。

(3)球磨作用下,陶瓷粉体产生结构缺陷与相变的主要机制是应力/应变诱导下的剪切作用;但与纯粹应力/应变诱导相变体系不同,球磨作用下相变体系为开放体系,球磨介质及环境(气氛)成分与物料之间存在物质交换与化学作用,这将影响其物料的相变过程及化学反应行为。

(4)受条件限制,目前在陶瓷粉体材料机械化学相变领域还十分欠缺粉体材料剪切形变与剪切微观结构演变、球磨介质及环境(气氛)的物质交换/化学作用对相变过程的影响等方面的研究,这极大地阻碍了陶瓷粉体机械化学相变理论研究的深入与技术研究成果的产业化应用及精细化发展,这应是我们进一步研究的重点。

参考文献

- Karagov G R, Lyakhov N Z. Mechano-chemical grinding of inorganic oxides. *Kona*, 2003, (21):76
- Indris S, Bork D, Heiljans P. Nano-crystalline oxide ceramics prepared by high-energy ball milling. *J Mater Synthesis and Processing*, 2000, 8(3-4):245
- Lin I J, Nadiv S. Review of the phase transformation and synthesis of inorganic solids obtained by mechanical treatment (mechano-chemical reaction). *Mater Sci Eng*, 1979, 39:193
- 王燕民, 潘志东. 陶瓷及其复合材料合成的机械力化学效应. *硅酸盐学报*, 2005, 33(4):507
- 李玲, 陈国华. 机械力化学制备陶瓷材料的研究进展. *中国陶瓷工业*, 2003, 10(5):52
- Begin-cocin S, Caer G Le, Zandona M, et al. Influence of the nature of milling media on phase transformation induced by grinding in some oxides. *J Alloys Comp*, 1995, 227:157
- Heegn H, Birkeneder F, Kamptner A. Mechanical activation of precursors for nanocrystalline materials. *Cryst Res Technol*, 2003, 38(1):7
- 杨志卿, 贺连龙, 金志雄, 等. 球磨诱发 AlN 陶瓷微观结构的演变. *金属学报*, 2001, 37(3):230
- 刘新宽, 马明亮, 席生歧, 等. 氧化铝高能球磨时机械力化学效应研究. *材料科学与工艺*, 2000, 8(2):41
- Begin-cocin S, Caer G Le, Mocellin A, et al. Polymorphic transformations of titania induced by ball milling. *Philosophical Magazine Letters*, 1994, 69(1):1
- Emilija M Kostic, Sandor J Kiss, Snezana B Boskovic, et al. Mechanically activated transition of anatase to rutile. *Am Ceram Soc Bull*, 1997, 76(6):60
- Pan Xiaoyan, Chen Yi, Ma Xueming, et al. Phase transformation of nano-crystalline anatase powders during high energy planetary ball milling. *Trans Non-ferrous Met Soc China*, 2003, 13(2):271
- Ren Ruiming, Yang Zhenguo, Shaw L L. Polymorphic transformation and powder characteristics of TiO₂ during high energy milling. *J Mater Sci*, 2000, 35:6015
- 吴其胜, 高树军, 张少明, 等. 高能球磨锐钛矿型 TiO₂ 晶型转变的研究. *材料科学与工艺*, 2002, 10(4):382
- Bailey J E, Lewis D, Librant Z M, et al. Phase transformation in milled zirconia. *J Brit Ceram Soc*, 1972, 71:25
- Daniel Michel, Fiancoise Fandot, Eric Graff, et al. Stabilized zirconias prepared by mechanical alloying. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(11):2884
- Gavrilkina S M, Kopaeva L I, Batsanov S S. Anomalous phase transition in shock-compressed PbO. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 2003, 39(6):723
- Wang Yiguang, Suryanarayana C, An Linan. Phase transformation in nanometer-sized γ -alumina by mechanical milling. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(3):780
- Ikeya T, Senna M. Amorphization and phase transformation of Nb₂O₅ by fine grinding. *J Mater Sci*, 1987, 22:2497
- Criado J M, Dianez M J. Influence of the mechanical treatment on the structure and the thermal stability of alkaline-earth carbonates. *J Mater Sci*, 2004, 39:5189
- Begin-cocin S, Girot T, Caer G Le, et al. Kinetics and mechanisms of phase transformations induced by ball-milling in anatase TiO₂. *J Solid State Chem*, 2000, 149:41
- Pan Xiaoyan, Ma Xueming. Phase transformation in nanocrystalline TiO₂ milled in different milling atmospheres. *J Solid State Chem*, 2004, 177:4098
- Heegn H. Mechanical induced changes in structure and properties of solids. *Proceedings of XXI international mineral processing congress, Rome Italy, 2000. DA45*
- Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Prog Mater Sci*, 2001, 46:1
- Levitas V I. Continuum mechanical fundamentals of mechano-chemistry. In: *High-pressure surface and engineering*. Edited by Gogotosi Y, Dommich V. Taylor & Francis Publisher, 2003. 161
- Roberts L E J. *Solid state chemistry (Inorganic chemistry series one volume 10)*. Maryland: University Park Press, 1972
- Simons P Y, Frank dachille. Possible topotaxy in the TiO₂ system. *The American Mineralogist*, 1970, 55:403
- Hyde B G, Andersson S. *Inorganic crystal structures*. New York: Wiley Inter-science, 1988. 98
- Andelka M, Tonejc, Igor Djerdy, et al. Structure of ball milled ZrO₂ and ZrO₂-10mol% Y₂O₃ powders revealed by HRTEM image processing. *Fizika A*, 2001, 10(4):177
- 杨晓云, 矿元, 黄和鸾, 等. 球磨诱导 6H-SiC-3C-SiC 的多型转变. *中国科学(E辑)*, 1999, 29(1):21
- Fecht H J. Nanostructure formation by mechanical attrition. *Nano-structured Materials*, 1995, 6:33
- Meyers Marc A, Nesterenko Vitali F, Lasalvia Jerry C, et al. Shear localization in dynamic deformation of materials: micro-structural evolution and self-organization. *Mater Sci Eng*, 2001, A317:204
- Levitas V I, Nesterenko V F, Meyers M A. Strain-induced structural changes and chemical reactions-II: modelling of reactions in shear band. *Acta Mater*, 1998, 46(16):5947