

高能机械化学法制备超微氮化钼粉体

安 耿¹, 刘高杰²

(1. 金堆城钼业集团有限公司技术中心, 陕西 西安 710068; 2. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 利用自行设计的高能机械化学球磨机, 在室温下通过使钼粉在 NH_3 气氛下高能球磨得到了超微氮化钼粉体。XRD 和 SEM 分析表明, 在球料比仅为 8:1 的情况下, 经过 30 h 球磨, 粉体平均粒度在 100 nm 以内。机械化学反应过程中, 氨气分子在钼金属清洁表面的化学吸附起着重要的作用, 球磨过程中介质球碰撞储存于钼粉中的能量则提供了 Mo-N 化学吸附向氮化钼转变所需的激活能。在 Mo 与 NH_3 的高能机械化学反应过程中, 球磨转速的高低对整个反应的速度很大的影响。

关键词: 高能机械化学法; 超微粉体; 氮化钼

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2007)06-0012-03

Ultrafine Molybdenum Nitride Powder Prepared by High-energy Mechanochemistry Method

AN Geng¹, LIU Gao-jie²

(1. Jindui Cheng Molybdenum Group Co., Ltd, Xi'an 710068; 2. School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Using the high-energy mechanochemistry ball mill of self-designing, the ultramicro molybdenum nitride powder was prepared through the reaction of molybdenum and ammonia at room temperature. The ratio of grinding media to material was 8:1. After 30 hours of milling, the average particle size was within 100 nm. The chemisorption of ammonia onto the fresh molybdenum surfaces created by milling was the dominated processes governing solid-gas reaction. While the energy input due to introduction of high density of grain-boundaries and lattice defects offered the activation energy for the transition from Mo-N chemisorption to molybdenum nitride. The rotational speed of milling plays a critical role in the reaction speed of mechanochemistry process.

Key words: high-energy mechanochemistry method; ultrafine powder; molybdenum nitride

金属氮化物由于其超高的硬度、卓越的温度稳定性和热稳定性以及良好的耐腐蚀性能等特性, 引

起了人们极大的关注。钼是一种难熔稀有金属, 钼的氮化物除了具有一般金属氮化物的特性外, 还具有类似贵金属的电子结构和催化特性以及良好的电容特征和充放电行为, 因此被广泛用于机械、航空航天、石油化工以及电子电器等领域^[1-9]。随着纳米技术的发展, 纳米材料的应用日渐广泛, 从而也将使氮化钼的应用更加广泛。

机械化学法是利用机械能来诱发化学反应和诱导材料组织、结构和性能的变化, 以此来制备新材料或对材料进行改性处理的一种方法^[6,7], 自 1951 年 Peters 等^[8]开始做了大量研究工作以来获得了很大的发展, 被广泛用于制备超微及纳米粉体、纳米复合材料、各种弥散强化合金材料等。本文中通过利用自行设计的高能机械化学球磨机, 使纯金属钼在连续通入氨气的情况下, 通过高能球磨制备出超微氮化钼粉体。

1 实验方法

实验是在自行设计的一台机械化学高能搅拌式球磨机上进行。这台球磨机可抽真空, 能连续通入保护气体和反应气体, 并可在不破坏整体气氛下取样。

实验所用钼粉的费氏粒度为 4.2 μm , 纯度大于 99.9%。实验用气体为高纯氨气, 在球磨过程中连续输入。球磨介质为 $\phi 1\text{ mm}$ 氧化锆陶瓷球, 球料比为 8:1 (质量分数)。

样品的形貌用 S-2700 扫描电子显微镜和 JEM-200CX 透射电子显微镜观察, 粒度分析在 JSM-6700F 高分辨率扫描电子显微镜进行, 物相分析借助日本理学 RIGAKU D/MAX-2400 X 衍射仪, 辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ 。

2 实验结果

图 1 是不同球磨时间后所得产物的 XRD 结果。球磨之前, XRD 曲线上仅是一组 Mo 的 bcc 标准衍

收稿日期: 2006-11-30。

第一作者简介: 安耿 (1978-), 男, 工程师。电话: 029-88378614, E-mail: angeng168@yahoo.com.cn。

射谱。球磨初期,球磨仅引起 Mo 的衍射峰的宽化。在球磨 3 h 后,由机械能引起的 Mo 与 NH_3 的固态-气态化学反应开始发生,此时已经有少量的 Mo_2N 形成,而由于生成的氮化物相的例比相当低,另一方面氮化钼在生成的初期难以形成相应的晶体结构,因而 X 衍射图谱上没有明显的与氮化钼相对应的衍射峰出现。随球磨时间的进一步增加, Mo_2N 含量也不断增加。球磨 30 h 后,原始粉末 Mo 的衍射峰几乎全部消失,取代的是一组具有 fcc 结构的 Mo_2N 的衍射谱。

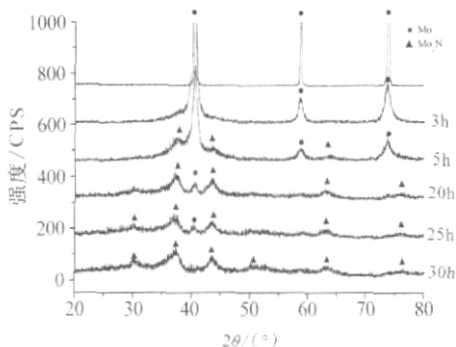


图 1 Mo 在 NH_3 气氛中不同时间球磨后的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of Mo after milling in NH_3 atmosphere

图 2 是不同球磨时间的样品的 SEM 照片。可以看出,原始钼粉颗粒大小差别较大。随球磨时间的增加,粉体颗粒逐渐细小均匀化。在球磨 30 h 后,相比原始钼粉,粉体的颗粒更加细小均匀,同时由于颗粒的细化,粉体有部分团聚现象。

图 3 为球磨 30 h 后样品的 TEM 形貌图。可以看出,颗粒分布相对均匀,尽管颗粒之间会有一定的团聚现象发生,但从形貌上仍可以看出颗粒为纳米量

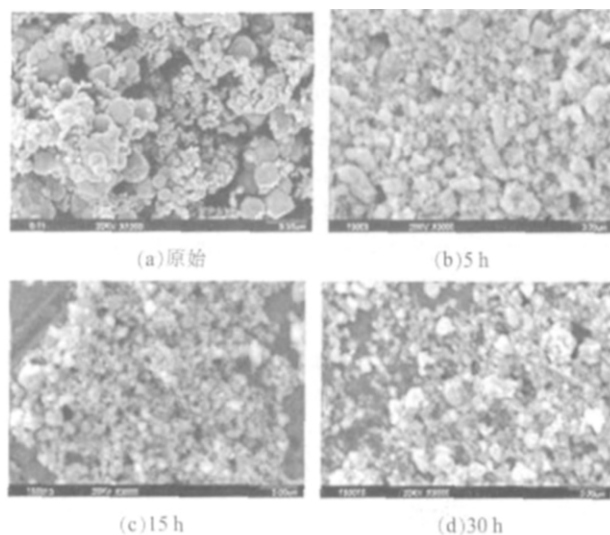


图 2 不同球磨时间样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM micrograph of samples milled by different time

级的微粒。TEM 的选区电子衍射的分析也同样表明样品的晶体结构为 fcc。

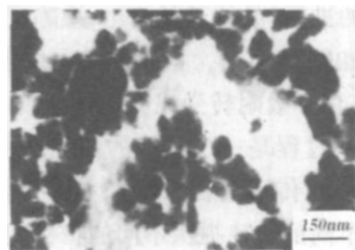


图 3 球磨 30 h 后样品的 TEM 形貌图
Fig. 3 TEM image of sample after 30 h of milling

图 4 是在高分辨率扫描电子显微镜下测得的粉体的粒度大小。球磨 5 h 后(图 4(a)),相比原始钼粉,粉体的颗粒分布相对均匀,颗粒尺寸也明显减小。球磨 30 h 后(图 4(b)),粉体进一步变得均匀细小,成分主要为 Mo_2N 。虽然存在一定的团聚,但可以看出,粉体的平均粒度在 100 nm 以内。

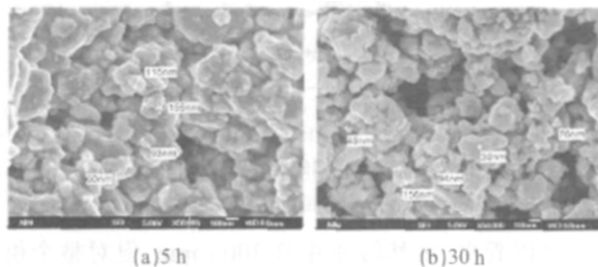


图 4 不同球磨时间样品粒度的高分辨率 SEM 照片
Fig. 4 High resolution SEM micrograph of particle sizes milled by different time

3 讨论

大量的研究表明,机械球磨过程中气体分子在金属表面上发生可离解式的化学吸附是机械化学过程中固态-气态反应的基本过程^[9~11]。一方面,简单气体(如 O_2 、 N_2 、 NH_3 等)在清洁表面上的化学吸附通常是“零激活”过程(即不需要克服动力学势垒)。因此只要 Mo 粉末具有洁净的表面, NH_3 分子将在其表面形成化学吸附,从而使 NH_3 分子发生离解,而创造大量新鲜界面正是高能球磨初期的基本过程。另一方面,Mo-N 化学吸附向 Mo-N 氮化物的转变同样受热力学和动力学条件控制。化学吸附向氮化物转变,由于需要成分和结构的调整以及化学键态的改变,则需要一定的能量激活,即要实现由化学吸附向氮化物的转变,外界必须提供足够的能量以克服动力学势垒。在高能球磨过程中,介质球的碰撞是向粉末

提供能量的唯一途径,这一能量是以界面能和缺陷能的形式储存在粉末中,从而引起系统自由能的提高。随球磨的进行,晶粒不断细化,缺陷密度增加,体系的自由能也随之增加,当粉末的自由能达到所需的激活能时,化学吸附转变成氮化物。

机械化学过程是一个外界的强制过程,能量通过搅拌轴的转动传递到粉末体中,从而引起一定的氮化反应。不同的转速提供不同的机械能,这直接影响粉末的反应速度。图5是在和本实验其他条件相同,只是转速相对较低的情况下不同球磨时间样品的X射线衍射图,二者转速相差300 r/min。

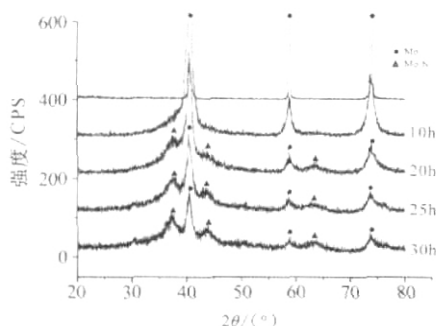


图5 相对低转速下不同球磨时间样品的XRD图

Fig5 XRD patterns of Mo after milling in NH_3 atmosphere at lower speed

可以看出,虽然转速相差300 r/min,但对整个机械化学反应过程却有很大的影响。在这种相对的低转速下直到球磨10 h以后才开始Mo与 NH_3 的固态-气态化学反应。球磨20 h后的机械化学反应情况与高速下5 h的反应情况相当。经过30 h球磨后,高速下Mo与 NH_3 的氮化反应基本完毕,而低速下的反应只完成了60%左右。因此,在Mo与 NH_3 的高能机械化学反应过程中,转速的高低对整个反应的速度起着很大的作用。

4 结 论

(1) 高能机械化学法是制备超微金属氮化物的一种方法。本实验利用自行设计的高能机械化学球磨机,在室温下通过使钼粉在 NH_3 气氛下高能球磨得到了超微的氮化钼粉体。在球料比仅为8:1的情况下,经过30 h球磨,粉体平均粒度在100 nm以内。

(2) 机械化学反应过程中,氨气分子在钼金属清洁表面的化学吸附起着重要的作用,球磨过程中介质球碰撞储存于钼粉中的能量则提供了Mo-N化学吸附向氮化钼转变所需的激活能。

(3) 在Mo与 NH_3 的高能机械化学反应过程中,球磨转速的高低对整个反应的速度起着很大的影响。

参考文献(References):

- [1] OYAMA S.T. The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides[M]. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1996: 25-62.
- [2] LEE J.S., YEOM H.M., PARK K.Y., et al. Preparation and benzene hydrogenation activity of supported molybdenum carbide catalysts [J]. J Catal, 1991, 128: 126.
- [3] SARANGAPATIL S., TILAK B.V. Materials for electrochemical capacitor [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(11): 3791-3799.
- [4] TOTTH L.E. Transition Metal Carbides and Nitrides[M]. New York: Academic Press, 1971.
- [5] 郝志显, 魏昭彬, 王来军, 等. $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 催化剂上的乙炔选择性加氢 [J]. 催化学报, 2000, 21(3): 24-27.
- [6] 熊仁根, 游效曾, 董浚修. 机械化学及其应用[J]. 化学通报, 1995(4): 7-10.
- [7] 杨华明, 邱冠周, 王淀佐. 超细粉碎机械化学的发展[J]. 金属矿山, 2000(9): 21-24.
- [8] PETERS K. Mechanochemistry Peaktionen [M]. Frankfurt, 1962: 78-98.
- [9] 柳林. 机械驱动下Ta- N_2 氮化反应的研究[J]. 物理学报, 2002, 51(3): 603-607.
- [10] 吴雪梅, 陈静, 诸葛兰剑, 等. Nb和 N_2 在球磨过程中的固-气反应 [J]. 材料科学与工艺, 1999, 7(01): 83-86.

浙江丰利非金属矿物粉体深加工设备受青睐

国家重点高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司吸收国内外多种辊碾设备的优点,自主创新研制成功一种内分级式高压超细辊碾磨——CGM1000型超细辊压磨。该机属于干法辊碾式超细粉体制粉设备,能同时完成微粉粉碎和微粉分选的两道工序。采用流体力学原理,粉碎细度可达 $d_{97}=3\sim 35\ \mu\text{m}$,具有性能好、效率高、占地面积小、易安装等特点,产品粒度指标好、性能稳定。该机适用于常规物料的研磨粉碎,如高岭土、石灰石、方解石、滑石、石墨等湿度小于8%、莫氏硬度在6级以下的非易燃易爆物料的超细粉碎加工,是理想的非金属矿物粉体材料的深加工设备。

该公司与国际著名粉体工程技术开发商德国HOBBER公司联合研制开发的非金属矿粉体深加工生产线同样受到客户的欢迎。HOBBER已有40余年专业研究开发非金属矿生产线的经验,在国际上享有较高的知名度。HOBBER技术在全世界各地各行业的数百家用户中得到了广泛应用,已建成多条年产2~30万吨高岭土、碳酸钙等非金属矿生产线,稳定运行数年,取得了较好的经济效益。在中国,浙江丰利采用HOBBER技术已经为不同的客户设计出了不同的生产线,这些生产线都解决了不同的技术难题,真正做到了粒度超细化、质量高纯化、表面改性化。

(吴宏富)