

文章编号: 1004-0609(2005)06-0870-06

自蔓延热爆合成 $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ 复合粉末^①

彭 可, 易茂中, 冉丽萍

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以 Mo、W 和 Si 粉为原料, 采用自蔓延热爆合成制备了不同组分的 $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ 复合粉末, 并利用 X 射线衍射仪和扫描电镜对合成产物进行了相组成和产物形貌分析。结果表明: 热爆反应产物纯净, $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ 复合粉末中只有 MoSi_2 和 WSi_2 两相存在; 颗粒的大小取决于体系的摩尔生成焓, 摩尔生成焓越大, 颗粒长大越显著; 热爆合成反应以 Si 的熔化为先导, 反应机制为熔化-溶解-析出-长大机制。

关键词: $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ 复合粉末; 自蔓延热爆合成; 合金化

中图分类号: TF 125.4

文献标识码: A

Synthesis of $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ composite powders by thermal explosion mode of SHS

PENG Ke, YI Mao-zhong, RAN Li-ping

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ composite powders with different molar ratios were prepared by the thermal explosion mode of SHS using Mo, W and Si powders. The phase and morphology of the synthesized products were investigated by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The results show that there are only MoSi_2 and WSi_2 two phases in the reacted products. The molar formation enthalpy of the system determines the particle size. The bigger the molar formation enthalpy is, the more obvious the particles grow. Thermal explosion synthesis is preceded by melting of Si particles, and it proceeds in a melting-dissolving-precipitating-growing mechanism.

Key words: $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ composite powders; thermal explosion mode of SHS; alloying

在目前研究的高温结构材料中, 金属间化合物 MoSi_2 以其高熔点 (2 030 °C)、高的使用温度 (> 1600 °C)、优异的高温抗氧化性和耐蚀性、适中的密度 (6.24 g/cm³)、良好的导热性和导电性等, 已成为高温结构用金属间化合物领域研究的最新热点^[1, 2]。与硅基结构陶瓷相比, MoSi_2 在高温具有金属的特性, 这使得 MoSi_2 在高温具有失效行为的可预见性。但是, 由于 MoSi_2 在 1 000 °C 以下具有较大的脆性, 高温强度不够, 特别是抗蠕变能力低而限制了其作为高温结构材料的应用。因此, 室温

增韧和高温补强是其实用化的关键, 可以通过与其他硅化物合金化来实现^[3]。其中以 WSi_2 合金化效果为最佳, 在 1 500 °C 可将 MoSi_2 的屈服应力提高 8~10 倍^[4]。添加摩尔分数 50% WSi_2 的 MoSi_2 基复合材料的室温韧性提高 86%^[5]。Schwarz 等^[6]比较了添加摩尔分数 50% Mo_5Si_3 和 50% WSi_2 的 MoSi_2 基复合材料的性能, 结果表明 WSi_2 的固溶强化作用明显优于 Mo_5Si_3 的细晶强化。

自蔓延高温合成 (SHS) 制备金属间化合物是目前极具优势和发展前途的制备方法。利用 SHS 制

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50472078); 教育部博士点基金资助项目 (20040533006)

收稿日期: 2004-11-22; 修订日期: 2005-03-03

作者简介: 彭 可 (1979-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 易茂中, 博士, 教授; 电话: 0731-8830894; E-mail: yimaozhong@126.com, pengkecsu@126.com

备金属间化合物可以通过两种模式实现, 即燃烧法和热爆法^[7]。前者是将反应物一端点燃, 反应以燃烧波形式蔓延过压坯; 后者是将反应物放在炉内以一定速度加热直至反应。寇等^[8]研究了 MoSi₂-WSi₂ 复合材料的自蔓延燃烧模式合成过程, 发现当 $n(\text{W}): n(\text{Mo}) \geq 1$ (摩尔比) 时无法直接点火反应生成 MoSi₂-WSi₂ 复合粉末。本文作者探讨了采用自蔓延热爆模式合成 MoSi₂-WSi₂ 复合粉末。

1 热力学分析

绝热温度 (T_{ad}) 为反应的放热使体系能达到的最高温度, 即假定反应在绝热条件下进行, 所放出的热量全部用于加热生成物, 生成物所能达到的最高温度就是绝热温度。它是描述 SHS 反应特征的最重要的热力学参数, 可以作为判断燃烧反应能否自我维持的定性依据。一般情况下, 只有当 $T_{\text{ad}} > 1800 \text{ K}$ 时, 反应才能自发进行, 否则只有对体系提供足够的外部能量, 才能维持自发反应^[9]。 T_{ad} 可以通过下式计算:

$$\Delta H_{T_0}^{\ominus} = \int_{T_0}^{T_{\text{ad}}} c_p dT \quad (1)$$

式中 $\Delta H_{T_0}^{\ominus}$ 为在温度 T_0 下生成物的生成焓; T_0 为反应初始温度; T_{ad} 为绝热温度; c_p 为生成物摩尔热容。

当 T_{ad} 超过生成物熔点 (T_m) 时, 计算公式则为

$$-\Delta H_{T_0}^{\ominus} = \int_{T_0}^{T_m} c_p dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{\text{ad}}} c_{pl} dT \quad (2)$$

式中 ΔH_m 为产物熔化热; Δc_{pl} 为生成物液相热容。

利用物质吉布斯自由能函数法^[10]可简便计算出在不同反应温度下 MoSi₂ 和 WSi₂ 的生成焓, 结果如图 1 所示。在 Si 熔化前, MoSi₂ 和 WSi₂ 的生成焓随着反应温度的升高而缓慢的增加。在 Si 熔化后, MoSi₂ 和 WSi₂ 的生成焓随着反应温度的升高而缓慢的减少。在 Si 熔点, 由于 Si 熔化需要吸热, 根据能量守恒定律, 在绝热情况下这部分能量转化为反应放热, 所以在 Si 熔点温度, MoSi₂ 和 WSi₂ 的摩尔生成焓最大。

大量计算表明, 硅化物的绝热温度普遍较低。当 T_0 为 298 K 时, 生成物 MoSi₂ 和 WSi₂ 的 T_{ad} 分别为 1943 K 和 1512 K, WSi₂ 含量在 30% 以上的体系绝热温度小于 1800 K。从式 (1) 可以看出, 对体系的反应物进行预热即提高初始反应温度, 可提高绝热温度, 使反应得以进行。根据式 (1) 和式 (2)

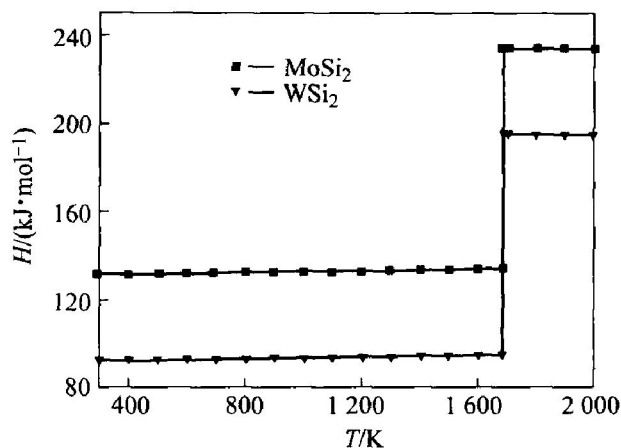


图 1 在不同温度下 MoSi₂ 和 WSi₂ 的生成焓

Fig. 1 Enthalpy of formation of MoSi₂ and WSi₂ at different temperatures

可以计算出在不同初始温度下体系的绝热温度, 计算所需热力学参数列于表 1^[10]。由于文献中没有 MoSi₂ 和 WSi₂ 液态时的比热容值, 通常假定熔点温度时的固态比热容值为其液态比热容值^[11]。MoSi₂ 和 WSi₂ 的熔化热难以估算, 热力学计算中经常用与其结构相似物质的熔化热代替^[12]。由于 MoSi₂、WSi₂ 和 CoSi₂ 化学组成相似, 故假定 CoSi₂ 熔化热 (99.910 kJ/mol) 即为 MoSi₂ 和 WSi₂ 的熔化热^[13, 14]。图 2 所示为在不同初始温度下不同体系的绝热温度。可见, 绝热温度随着初始温度的增加而升高, 达到 MoSi₂ 或 WSi₂ 熔点后, 绝热温度保持不变, MoSi₂ 或 WSi₂ 完全熔化后, 绝热温度继续随着初始温度的增加而升高。当初始温度高于 Si 熔点时, 绝热温度的计算与文献 [14] 不同。研究表

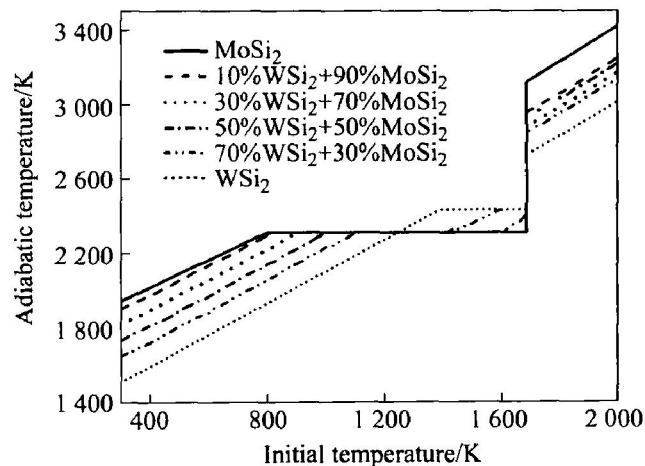


图 2 在不同初始温度下不同体系的绝热温度

Fig. 2 Variation of adiabatic temperature with initial reactant temperature for formation of MoSi₂-WSi₂ alloys

表 1 MoSi₂ 和 WSi₂ 的热力学参数^[10]

Table 1 Thermodynamic parameter of MoSi₂ and WSi₂

Compound	Melting point/K	Latent heat of fusion/(kJ·mol ⁻¹)	$c_p/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$			c_p of liquid/(J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
			A_1	A_2	A_3	
MoSi ₂	2 303	99.910	67.831	11.970	- 6.569	95.274
WSi ₂	2 433	99.910	67.831	11.042	- 6.092	94.593

$$c_p = A_1 + A_2 \times 10^{-3} T + A_3 \times 10^5 T^{-2} + A_4 \times 10^{-6} T^2.$$

明, 在高的加热速率下, Si 颗粒先熔化^[15]。根据能量守恒定律, Si 熔化所吸收的能量, 会作为反应放热的一部分释放出来。通过计算, 当初始温度为 Si 熔点时, Si 的熔化热分别占 MoSi₂ 和 WSi₂ 生成焓的 42.8% 和 51.3%, 所有体系的反应放热均使产物完全熔化。

2 实验

实验所用原料为 Mo 粉(平均粒度 1 μm, 纯度 99.99%)、W 粉(平均粒度 1 μm, 纯度 99.99%) 和 Si 粉(平均粒度 38 μm, 纯度 99.0%)。根据反应式 $(1-x)Mo + xW + 2Si = (1-x)MoSi_2 + xWSi_2$ 配料, 分别按 $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0$ 混料。均匀混合后压制成相对密度约 55%, 尺寸为 $d 12 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆柱压坯。将压坯装入钼舟中, 推入钼丝炉中。坯料先在低温下于 H₂ 气氛中停留 30 min, 以排出压坯中的空气, 而后迅速推入 1 420 °C 的高温段, 使之快速升温, 保温 10 min 后推入冷却段冷却。对合成产物进行 X 射线衍射分析, 确定其物相组成; 利用扫描电镜对合成产物表面形貌及试样捣碎、球磨后的颗粒形貌进行分析。

3 结果与分析

3.1 热爆产物相的组成

图 3 所示为热爆合成产物粉碎后的 X 射线衍射谱。这 5 个样品的 X 射线衍射谱中衍射峰位置所对应的晶面间距 d 及 I/I_0 数据列于表 2。从图 3 和表 2 中可看出所有样品的反应都很完全, 没有 Mo₃Si、Mo₅Si₃、W₅Si₃ 和未反应元素, 而且都只有一套 X 射线衍射峰。这是因为四方 MoSi₂ 和四方 WSi₂ 均为 C_m 长程有序结构, 点阵常数 a 分别为 0.320 5、0.321 1 nm, c 分别为 0.784 5、0.782 9 nm, 所以 MoSi₂ 和 WSi₂ 的晶面间距 d 值非常接近, MoSi₂ 和 WSi₂ 的 X 射线衍射谱中 d 所对应的

2θ 角也非常接近, 但每个峰所对应的强度有所不同。另外, Mo 和 W 同为体心立方结构, 其原子半径分别为 0.201、0.202 nm, 点阵常数分别为 0.314 7、0.316 5 nm, Mo 和 W 可以形成连续固溶体。因此, 普遍认为 MoSi₂ 中的部分 Mo 被 W 所取代, 同时 WSi₂ 中的部分 W 被 Mo 所取代, 反应生成物以固溶体 (Mo_x, W_{1-x}) Si₂ 的形式存在^[5, 8]。

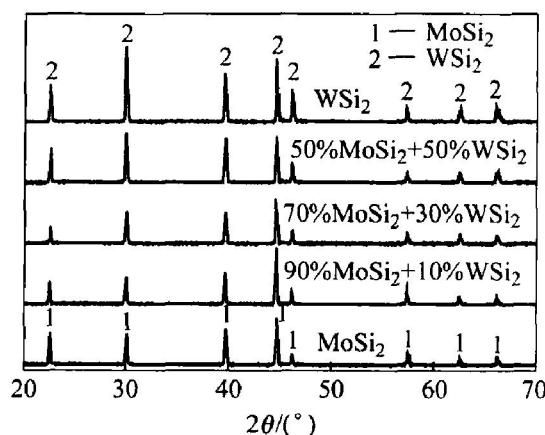


图 3 热爆合成产物的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of thermal explosion synthesized products

3.2 热爆产物表面的 SEM 分析

图 4 所示为热爆合成产物表面的 SEM 形貌。热爆合成 MoSi₂ 的烧结长大现象尤为明显, 其平均颗粒尺寸大于 10 μm, 大部分区域已完全烧结, 孔洞数目少, 大小与颗粒尺寸相当。50% MoSi₂ + 50% WSi₂ 样品的平均颗粒尺寸小于 10 μm, 局部区域晶粒聚集长大。WSi₂ 样品的平均颗粒尺寸小于 5 μm, 颗粒之间相互接触, 产生了烧结颈, 但长大现象不明显。颗粒长大的程度取决于体系的摩尔生成焓。摩尔生成焓越大, 颗粒长大得越显著。在 Si 熔点温度, MoSi₂、50% MoSi₂ + 50% WSi₂ 和 WSi₂ 的摩尔生成焓分别为 234.645、215.158 和 195.670 kJ/mol。实验结果与文献[14]的明显不同, 这是因为在本实验条件下, 提高了初始反应温度, 反应放热增加, 且所有体系的反应放热均使产物完全熔融,

表 2 样品的 d 和 I/I_0 数据与 MoSi₂ 和 WSi₂ 的 JCPDS 卡片数据比较

Table 2 Comparison of experimental d and I/I_0 with JCPDS data for MoSi₂ and WSi₂

MoSi ₂		WSi ₂		Experimental data									
(JCPDS)		(JCPDS)		MoSi ₂		10% WSi ₂		30% WSi ₂		50% WSi ₂		WSi ₂	
d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
3.923 1	31.0	3.910 0	50.0	3.927 4	51.4	3.931 4	49.2	3.930 8	45.8	3.924 4	48.1	3.921 0	51.0
2.966 8	60.0	2.970 0	100.0	2.966 6	65.2	2.972 4	61.0	2.974 1	82.9	2.972 3	100.0	2.976 0	100.0
2.266 1	73.0	2.270 0	70.0	2.266 3	72.5	2.269 6	57.7	2.270 6	81.8	2.270 6	67.6	2.272 9	60.7
2.026 4	100.0	2.020 0	85.0	2.026 5	100.0	2.029 0	100.0	2.028 2	100.0	2.027 4	89.2	2.027 4	83.0
1.962 0	23.0	1.962 0	50.0	1.962 5	22.5	1.964 9	29.7	1.964 9	37.0	1.964 9	38.7	1.966 5	35.1
1.602 8	21.0	1.604 0	25.0	1.602 5	27.1	1.605 0	29.0	1.605 0	32.3	1.605 5	19.6	1.607 6	19.9
1.483 2	13.0	1.485 0	20.0	1.483 5	15.3	1.484 4	17.7	1.484 4	30.0	1.484 0	21.3	1.483 6	19.1
1.409 8	18.0	1.412 0	30.0	1.409 7	18.4	1.410 9	16.9	1.411 6	23.7	1.409 0	24.7	1.409 4	17.0
1.307 5	5.0	1.304 0	7.0	1.308 0	5.9	1.308 3	4.0	1.307 6	5.2	1.306 7	6.2	1.305 8	4.3
1.257 0	33.0	1.258 0	50.0	1.257 0	34.0	1.257 9	30.2	1.257 9	46.0	1.258 2	39.1	1.259 3	31.4
1.241 1	3.0	1.241 0	11.0	1.241 2	5.8	1.242 0	4.0	1.242 0	6.6	1.242 0	5.4	1.242 3	6.9
1.132 4	17.0	1.131 0	17.0	1.132 8	19.9	1.133 1	29.1	1.132 8	23.3	1.132 4	17.2	1.132 2	12.1

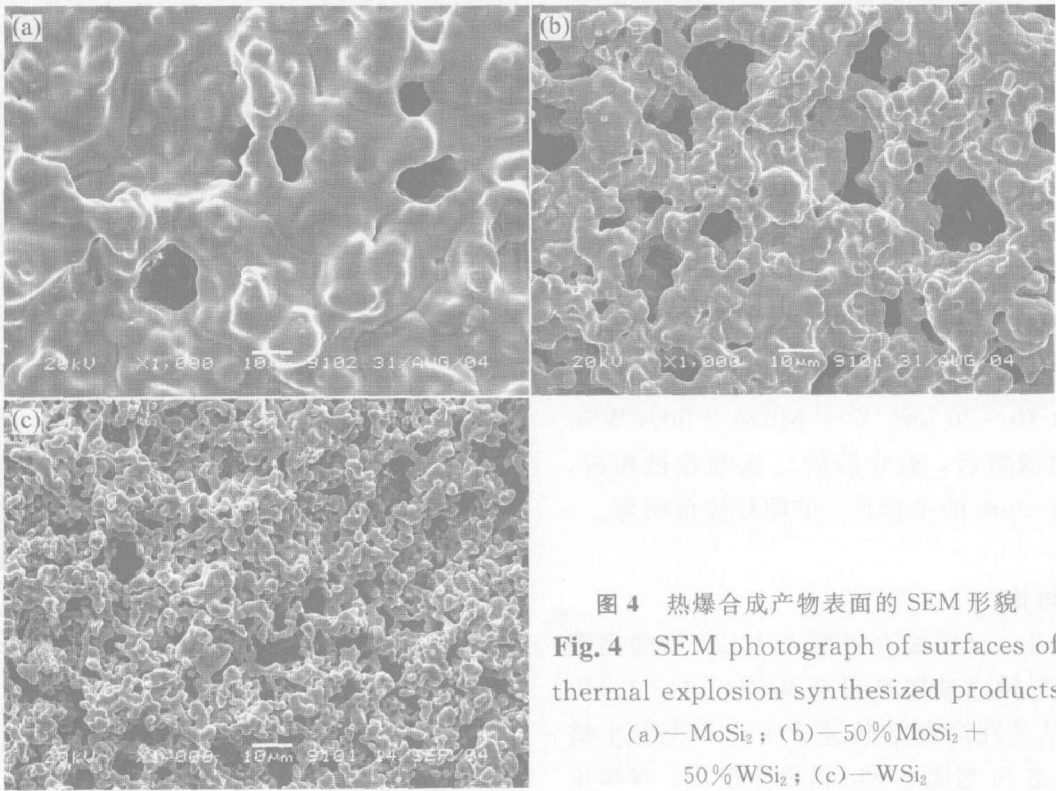


图 4 热爆合成产物表面的 SEM 形貌
Fig. 4 SEM photograph of surfaces of thermal explosion synthesized products
(a)—MoSi₂; (b)—50% MoSi₂+ 50% WSi₂; (c)—WSi₂

颗粒间产生了烧结颈, 产物呈网状多孔。

3.3 热爆产物颗粒形貌分析

破碎后热爆合成产物 SEM 形貌如图 5 所示。热爆合成的 MoSi₂ 破碎后多为 30~ 50 μm 的单颗粒, 棱角分明, 具有脆性粉末特征(图 5(a))。而

50% MoSi₂+ 50% WSi₂ 热爆合成产物破碎后得到的多为二次颗粒(图 5(b))。二次颗粒由更为细小的单颗粒(< 10 μm) 构成, 其棱角不明显, 单颗粒之间形成一定的粘结面, 在二次颗粒内存在细微空隙, 其致密度较低。

破碎产物经长时间球磨后, 颗粒分散后的

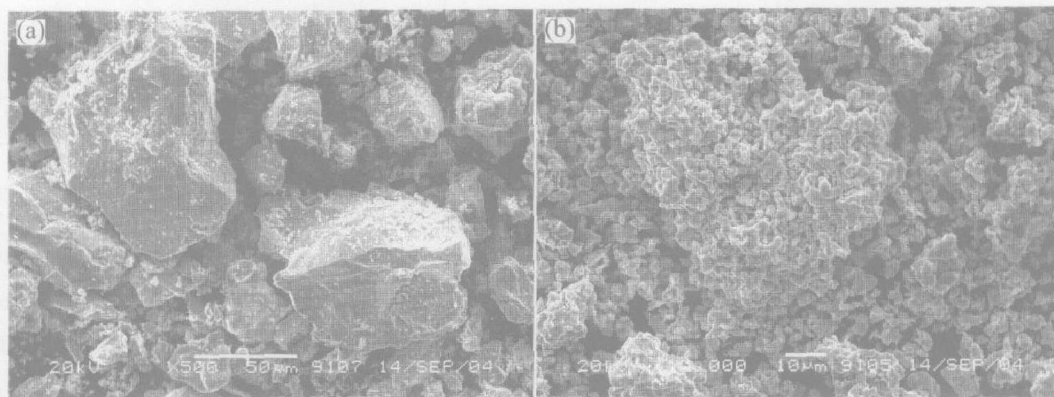


图 5 热爆产物破碎后的 SEM 照片

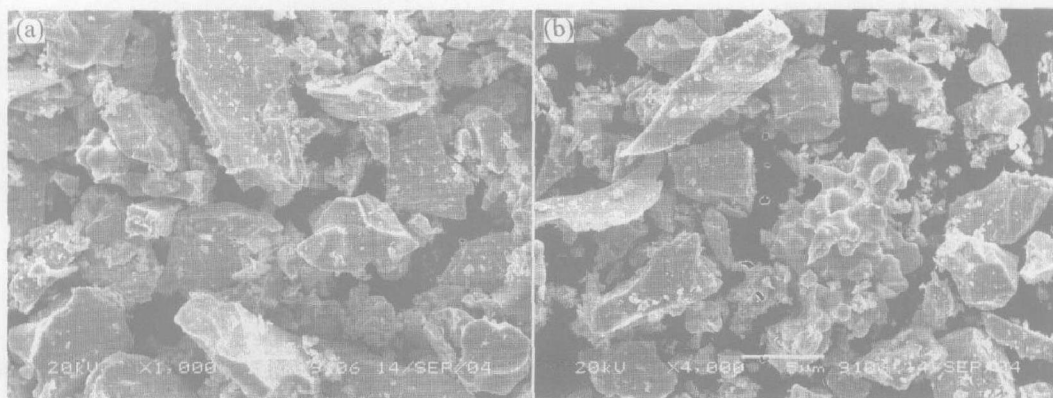
Fig. 5 SEM photographs of thermal explosion synthesized products after crushing(a) —MoSi_2 ; (b) $\text{—50\% MoSi}_2 + 50\% \text{WSi}_2$ 

图 6 热爆产物球磨后的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of thermal explosion synthesized products after milling(a) —MoSi_2 ; (b) $\text{—50\% MoSi}_2 + 50\% \text{WSi}_2$

SEM 形貌如图 6 所示。从图 6(a) 可以看出, 球磨后 MoSi_2 的颗粒形貌特征同破碎的颗粒相同, 但粒径变小, 约为 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 。 $50\% \text{MoSi}_2 + 50\% \text{WSi}_2$ 热爆合成产物球磨后, 破碎后的二次颗粒被粉碎, 形成粒径约为 $5 \mu\text{m}$ 的单颗粒, 单颗粒棱角明显。

3.4 分析与讨论

在本实验中, 试样被直接推入 1420°C 的高温段, 试样在几分钟内被加热到 Si 熔点 (1412°C) 以上。Deevi^[15] 认为在高的加热速率下, Si 先发生熔化, 熔化后液态 Si 与固态 Mo 再发生反应, 直接生成 MoSi_2 。可以认为本实验中热爆合成反应以 Si 的熔化为先导, 热爆反应的初始温度为 1420°C , 液态 Si 与固态 Mo 或 W 直接反应生成 MoSi_2 或 WSi_2 , 同时, 液态 Si 迁移率约为固态的 $10^3 \sim 10^5$ 倍^[16], 反应速率大大提高, 所以所有样品热爆反应都很完全, 没有 Mo_3Si 、 Mo_5Si_3 、 W_5Si_3 和未反应元素。从图 2 可以看出, 当初始温度超过 Si 熔点温

度时, 所有体系的绝热温度均超过 MoSi_2 和 WSi_2 的熔点, 其反应机制为熔化-溶解-析出-长大机制: Si 首先熔化, 液态 Si 在毛细管张力的作用下向固态 Mo 或 W 颗粒表面流动铺展并润湿固态颗粒, 液态 Si 在固态颗粒表面发生化学反应形成液态的 MoSi_2 或 WSi_2 , 液态 Si 不断的与固态颗粒反应, 同时 MoSi_2 和 WSi_2 从远离反应前沿的过饱和硅液中以固熔体 (Mo , W) Si_2 的形式结晶析出。接着, 相近邻的颗粒产生烧结颈, 晶粒长大。

4 结论

1) 以 Mo、W 和 Si 粉为原料, 采用自蔓延热爆合成可以制备不同组分的 $\text{MoSi}_2\text{—WSi}_2$ 复合材料。热爆反应产物纯净, $\text{MoSi}_2\text{—WSi}_2$ 复合材料中只有 MoSi_2 和 WSi_2 两相存在。

2) 自蔓延热爆合成中, 颗粒长大的程度取决于体系的摩尔生成焓。摩尔生成焓越大, 颗粒长得

越显著。

3) 热爆合成的 MoSi_2 颗粒致密, 球磨后粉末粒度较粗; 50% MoSi_2 + 50% WSi_2 热爆合成产物多为二次颗粒, 球磨后粉末粒度较细。

4) 自蔓延热爆合成 MoSi_2 - WSi_2 复合材料的反应机制为熔化-溶解-析出-长大机制: 熔融 Si 流动铺展并润湿固态 Mo 或 W 颗粒, 液态 Si 在固态颗粒表面发生化学反应形成液态的 MoSi_2 或 WSi_2 , 在远离反应前沿的过饱和硅液中固熔体 (Mo, W) Si_2 结晶析出。接着, 相近邻的颗粒产生烧颈缩, 晶粒长大。

REFERENCES

- [1] Petrovic J J, Vasudevan A K. Key developments in high temperature structural silicides [J]. Mater Sci Eng A, 1999, A261(1-2): 1-5.
- [2] Courtright E L. A comparison of MoSi_2 matrix composites with other silicon-base composite systems [J]. Mater Sci Eng A, 1999, A261(1-2): 53-63.
- [3] Petrovic J J. Toughening strategies for MoSi_2 -based high temperature structural silicides [J]. Intermetallics, 2000(8): 1175-1182.
- [4] Petrovic J J, Honnell R E. SiC reinforced MoSi_2 / WSi_2 alloy matrix composites [J]. Ceram Eng Sci Proc, 1990, 11(7-8): 734-744.
- [5] ZHANG Hou-an, CHEN Pin, WANG Meng-jun, et al. Room-temperature mechanical properties of WSi_2 / MoSi_2 composites [J]. Rare Metals, 2002, 21(4): 304-307.
- [6] Schwarz R B, Srinivasan S R, Petrovic J J. Synthesis of molybdenum disilicide by mechanical alloying [J]. Mater Sci Eng A, 1992, A155(1-2): 75-83.
- [7] 穆柏春. 陶瓷材料的强韧化 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 75-85.
MU Bai-chun. Strengthening and Toughening of Ceramic Material [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. 75-85.
- [8] KOU Kai-chang, YANG Yan-qing, AI Yun-long, et al. Self-propagating high-temperature combustion synthesis of MoSi_2 - WSi_2 composite [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2000, 29(3): 190-192.
- [9] 殷 声. 燃烧合成 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 50-57.
YIN Sheng. Combustion Synthesis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999. 50-57.
- [10] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 611-1153.
YE Da-lun, HU Jian-hua. Practical Data Hand Book of Inorganic Thermodynamics [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. 611-1153.
- [11] Subrahmanyam J. Thermochemical evaluation of combustion synthesis of MoSi_2 -SiC composites [J]. Am Ceram Soc, 1993, 76(1): 226-228.
- [12] Kubaschewski O, Alcock C B. Metallurgical Thermochemistry [M]. 5th ed. Oxford: Pergamon, 1989. 187-188.
- [13] Kosolapova T Y. Hand Book of High Temperature Compounds: Properties, Production and Applications [M]. New York: Hemisphere, 1990. 254.
- [14] Subrahmanyam J, Rao R M. Combustion synthesis of MoSi_2 - WSi_2 alloys [J]. Mater Sci Eng A, 1994, A183(1-2): 205-210.
- [15] Deevi S C. Diffusional reactions in the combustion synthesis of MoSi_2 [J]. Mater Sci Eng A, 1992, A149(2), 241-251.
- [16] 张来启, 孙祖庆, 张 跃, 等. MoSi_2 -SiC 复合材料原位合成热力学和动力学分析 [J]. 金属学报, 1998, 34(11): 1205-1209.
ZHANG Lai-qi, SUN Zu-qing, ZHANG Yue. Thermodynamic and kinetic analysis of in situ synthesis of MoSi_2 -SiC composite [J]. Acta Metal Sin, 1998, 34(11): 1205-1209.

(编辑 陈爱华)