

球磨条件对 MoSi_2 形成的影响^①

王德志^{†, ††} 刘心宇[†] 左铁镛[†] 成 钧[†] 钱介文[†]

[†] (中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

^{††} (长沙铁道学院机电工程学院, 长沙 410075)

摘 要 通过对 Mo、Si 混合粉末的机械球磨, 研究了不同球磨条件对 MoSi_2 形成的影响。用 X 射线衍射仪、透射电镜和扫描电镜对不同球磨时间的粉末进行了检测与分析, 结果表明, 在较低球料比的条件下 (10: 1), 不同转速的球磨均会使 Si 固溶于 Mo 中, 形成 $\text{Mo}(\text{Si})$ 过饱和固溶体, 但较低转速 (100 r/min) 的球磨不能发生合金化而形成 MoSi_2 , 只有较高转速 (225 r/min) 的球磨才会通过机械诱发扩散固溶而逐渐形成 MoSi_2 ; 在较高球料比的条件下 (20: 1), MoSi_2 是通过机械诱发自蔓延反应而形成的。

关键词 机械合金化 二硅化钼 扩散 固溶 自蔓延反应

中图法分类号 TF122

在高温结构材料的研究与开发中, MoSi_2 由于具有较高的熔点 (2 030 °C)、适中的密度 (6.24 g/cm³)、良好的热导性和电导性以及优异的高温抗氧化和耐腐蚀的能力而成为最有希望和前途的候选材料之一, 引起了材料研究作者的极大兴趣^[1, 2]。 MoSi_2 的合成方法有多种, 如电弧熔炼、铸造或粉末压制/烧结等, 这些传统的工艺至少需要考虑两个重要的因素: 首先, 传统的熔炼方法被 MoSi_2 的高熔点所阻碍; 其次, 氧在材料合成过程中会与硅反应形成 SiO_2 , 以第二相的方式存在于 MoSi_2 基体中, 降低了材料的力学性能。机械合金化 (Mechanical alloying) 作为一种新的材料合成方法, 在制备许多新型合金如非晶、准晶、纳米晶以及超导材料、稀土永磁材料、金属间化合物等方面有其特色, 由于所有的合金化反应发生在固态, 因而也适宜于合成高熔点材料如 MoSi_2 ^[3, 4]。

在机械合金化形成 MoSi_2 的研究上, Patankar^[5] 和 Yen^[6] 等人认为其形成机理为一种机械诱发自蔓延反应的合成机理, 这一结论

是基于一定的球磨条件得出的, 对于不同球磨条件下 MoSi_2 的固态形成机理未作进一步的研究, 并且国内还缺乏这方面的工作。本文通过对 Mo、Si 混合粉末的机械球磨, 研究了不同球磨条件对 MoSi_2 形成的影响。

1 实验方法

将纯钼粉 (99.9%, < 48 μm) 和纯硅粉 (99.99%, < 48 μm) 按 Mo-66.7% Si (原子分数) 在 QM-1F 型行星式球磨机内进行球磨, 不锈钢球规格为 d 20 mm 和 d 10 mm, 球料比为 10: 1 时, 转速为 100 r/min 和 225 r/min, 球料比为 20: 1 时, 转速取为 225 r/min, 球磨罐用 O 型环密封并通入一定压力的氩气以防氧化。在选定的时间内取出少量粉末, 用 SIEMENS-500 型 X 射线衍射仪 (CuK α) 对所取粉末进行步进扫描, 步进宽度为 0.02°、计数时间为 3 s, 用 JSMT-200 型扫描电镜和 H800 型透射电镜对所取粉末进行组织结构分析。

① 收稿日期: 1997-09-04; 修回日期: 1998-03-02 王德志, 男, 30 岁, 博士

2 实验结果与讨论

2.1 不同转速条件下的球磨过程

图 1 为球料比为 10: 1, 转速为 100 r/min 的条件下 Mo-66.7% Si 粉末混合物球磨不同时间的 XRD 谱。随球磨时间的延长, Mo 和 Si 衍射峰的强度均下降, 但没有明显的峰的宽化; 球磨至 200h 时, 除了 Mo 衍射峰外, 仍有较强的 Si 衍射峰存在, Mo 的衍射峰位置有一些偏移。用最小二乘法计算出 Mo 的点阵常数, 如图 2 所示。发现 Mo 的点阵常数随球磨时间的增加而减少, 由于球磨的能量较低, 此过程中无 MoSi_2 生成。

图 3 为球料比为 10: 1, 转速为 225 r/min

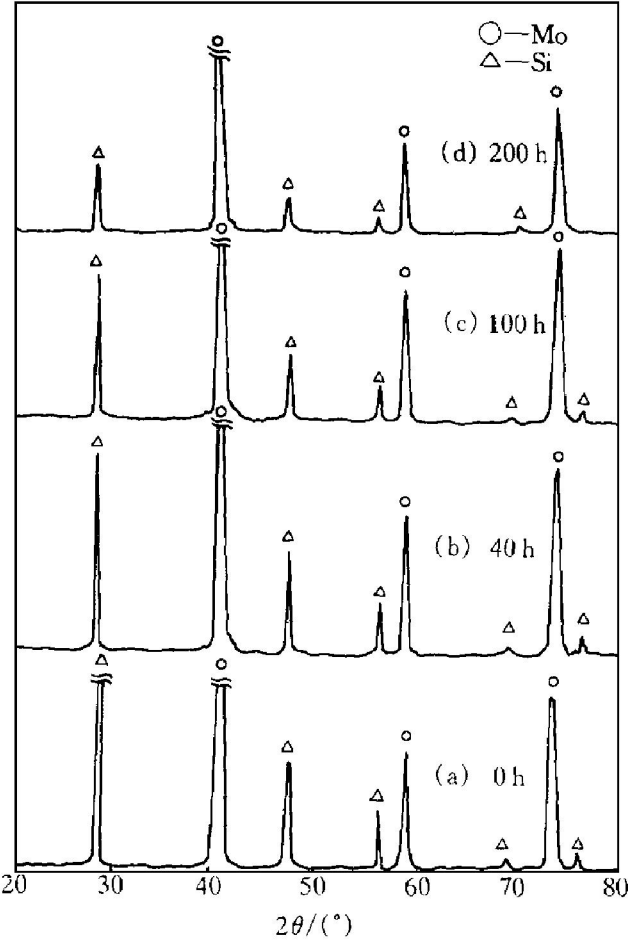


图 1 球料比为10: 1, 转速为 100 r/min 的条件下 Mo-Si 混合物球磨不同时间的 XRD 谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Mo-Si powders milled with different time (10: 1, 100 r/min)

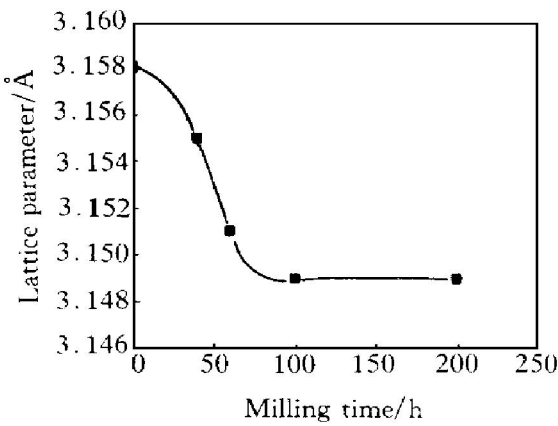


图 2 球料比为10: 1, 转速为 100 r/min 的条件下 Mo 点阵常数的变化情况

Fig.2 Variation of lattice parameter of Mo with milling time for Mo-Si powder mixture (10: 1, 100 r/min)

的条件下 Mo-66.7% Si 粉末混合物球磨不同时间的 XRD 谱。随球磨时间的延长, Si 衍射峰的强度明显下降, Mo 的衍射峰发生宽化, 其位置有一些偏移, 用最小二乘法计算出 Mo 的点阵常数, 如图 4 所示。发现 Mo 的点阵常数随球磨时间的增加而减少, 由于球磨的能量较高, 因而球磨至 40h 时, 开始出现 MoSi_2 的衍射峰, 同时存在较强的 Mo 衍射峰和较弱的 Si 衍射峰。球磨至 50h 时, Si 峰消失, 只存在较弱的 Mo 衍射峰和较强的 MoSi_2 衍射峰。

2.2 不同球料比条件下的球磨过程

图 5 为球料比为 20: 1, 转速为 225 r/min 条件下 Mo-66.7% Si 粉末混合物球磨不同时间的 XRD 谱。与图 3 中的 XRD 谱不同, 随球磨时间的延长, Si 衍射峰的强度明显下降, Mo 的衍射峰宽化, 但其位置没有明显偏移。球磨至 4.5 h, 还没有出现 MoSi_2 的衍射峰; 但球磨至 5 h 时, 出现大量的 MoSi_2 衍射峰, 说明 MoSi_2 的形成在不到 30 min 的时间内发生。

2.3 MoSi_2 的机械合金化机理

由于 Mo-Si 的球磨体系为低韧性金属脆性非金属体系, 在机械合金化过程中, Mo 发生塑性变形, 产生大量的缺陷(如位错和空位等), 同时 Si 发生破碎和细化, Si 镶钳在 Mo

颗粒的表面, 随 Mo 的变形而变形。Mo-66.7%Si 混合粉末在机械合金化过程中, 剧烈的塑性变形产生大量缺陷, 如图 6 所示, 使得活化能降低, 在热力学上等同于温度的升高^[7], 有助于扩散的进行, 因此, Mo 的自扩散和 Si 在 Mo 中的扩散加大。

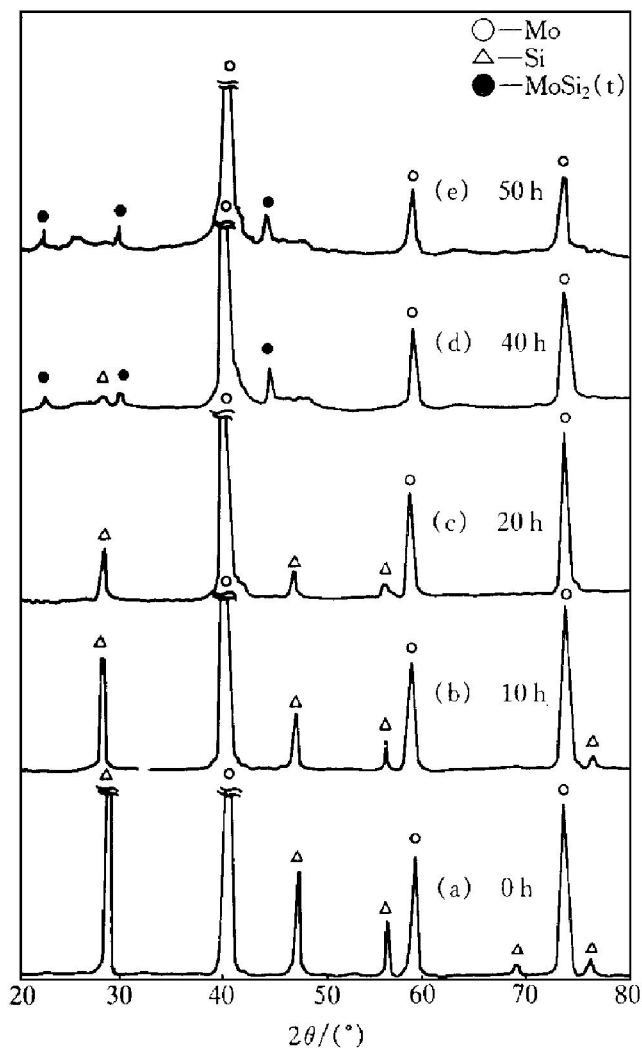


图 3 球料比为 10:1, 转速为 225 r/min 的条件下 Mo-Si 混合物球磨不同时间的 XRD 谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Mo-Si powders milled with different time (10:1, 225 r/min)

图 1 及图 3 和图 5 中 Mo 衍射峰的宽化主要是由于晶粒细化与应变增加的结果, 其位置的偏移原出于 Si 的固溶; Si 衍射峰的下降主要是破碎、点阵畸变与固溶于 Mo 中而引起的。图 2 和图 4 所反映的 Mo 点阵常数的减小除了上述原因外, 还由于 Si 向 Mo 中扩散, 部分 Si 原子占据 Mo 点阵中的某些位置, 而 Si

的原子半径($r_{\text{Si}} = 1.1750 \text{ \AA}$)较 Mo 的原子半径($r_{\text{Mo}} = 1.3625 \text{ \AA}$)小, 使 Mo 的点阵常数减小。

在机械合金化过程中, 由于大量的塑性变形, 一定区域的温度应该很高, 但热量却很快通过罐体、球和粉末而消失, 使球磨温度不是很高(最高约 280 °C 左右)^[8]。根据 Mo-Si 二元相图, 在球磨温度下 Si 在 Mo 中的溶解度几乎为零, 较低球料比时(10:1), Si 通过扩散固溶于 Mo 中, 因而形成的是 Mo(Si) 过饱和固溶体; 而在较高球料比时(20:1), 细小的脆性粒子 Si 通过扩散而镶钉在低韧性的 Mo 颗粒之间, 形成复合颗粒。造成以上两种情况的原因还有待于从热力学和动力学上作进一步的研究。

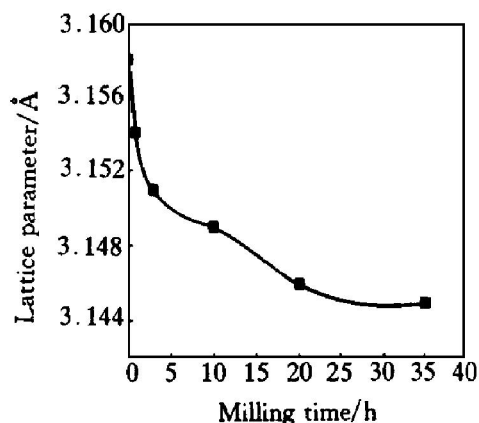


图 4 球料比为 10:1, 转速为 225 r/min 的条件下 Mo 点阵常数的变化情况

Fig. 4 Variation of lattice parameter of Mo with milling time for Mo-Si powder mixture (10:1, 225 r/min)

在球料比为 10:1, 转速为 100 r/min 的条件下进行的球磨过程, 只发生 Mo 粉和 Si 粉颗粒的断裂和破碎, 如图 7(a) 所示, 球间碰撞的最大压力不足以使 Mo 粉颗粒的产生大量塑性变形和重焊, 使得系统的储能较低, Mo(Si) 过饱和固溶体的内能始终不能越过 MoSi₂ 的生成能量势垒, 不会发生合金化, 无 MoSi₂ 的形成。在球料比为 10:1, 转速为 225 r/min 的条件下进行球磨, MoSi₂ 是逐渐形成的(如图 3)。这是由于 Mo(Si) 过饱和固溶体随球磨时间的

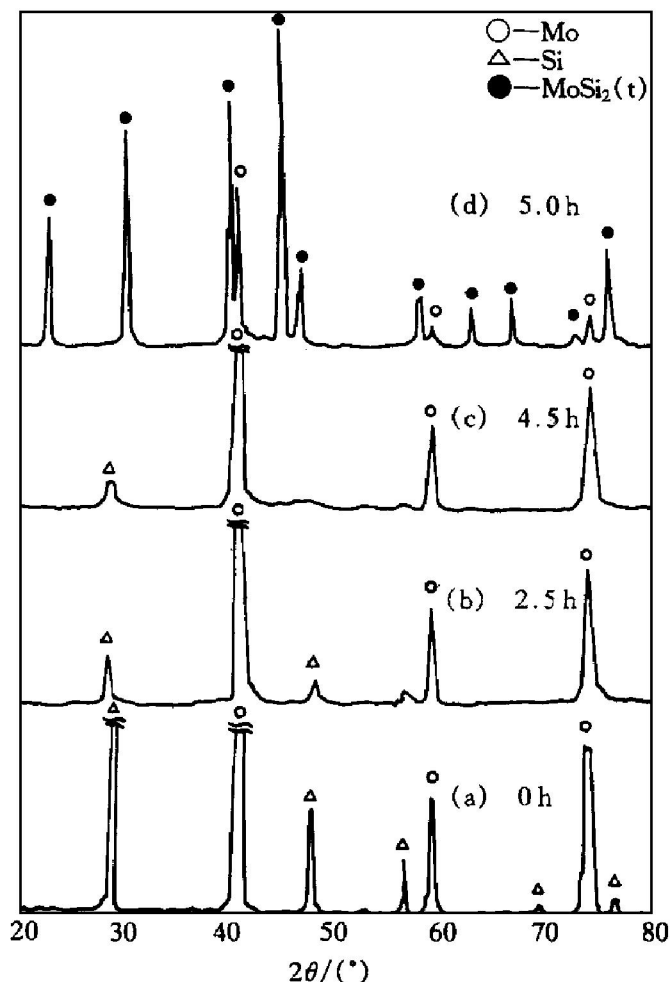


图5 球料比为20:1和转速为225 r/min条件下
Mo-Si粉末混合物球磨不同时间的XRD谱

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Mo-Si
powders milled with different time
(20:1, 225 r/min)

延长, 不断发生塑性变形、断裂和重焊, 如图7(b)所示, 表面能增大, 储能加大, 当Mo(Si)过饱和固溶体的局部区域内能逐渐越过 MoSi_2 的生成能量势垒时, 形成 MoSi_2 。另外, 在这种条件下, 球数较少, 球间碰撞的几率较小, 球间粉末通过球的碰撞所获得的能量亦较少, 因而不能局部诱发自蔓延反应, 而是通过机械诱发扩散固溶逐渐形成 MoSi_2 。

在球料比为20:1, 转速为225 r/min的条件下进行球磨, MoSi_2 在4.5~5.0 h不到30 min的时间内大量形成(如图5), 这种极为迅速的反应表明是一种自蔓延反应。在机械合金化过程中, 这种自蔓延反应的发生通常存在一个孕育或诱发期^[5, 6], 其长短取决于实验条件

和材料组成。在机械合金化的诱发期, 随球磨时间的延长, Mo、Si粉末颗粒反复发生断裂、破碎和重焊, 提高了缺陷密度, 使反应物的界面能和表面能加大, 冷加工的储能加大; 当反应混合物的颗粒尺寸细到一定程度时, 就可以通过磨球与粉末颗粒间的碰撞以及碰撞诱发放热反应所释放的热量来“点燃”。一旦点燃反应混合物, 放热反应所释放的热量就会蔓延并点燃未反应的部分, 使整个过程自维持, 并且在这种条件下, 球数较多, 球间碰撞的几率较大, 球间粉末通过球的碰撞所获得的能量亦较大, 因而局部诱发自蔓延反应并使反应自维持, 使粉末在短时间内形成 MoSi_2 。



图6 球料比为20:1和转速为225 r/min条件下 Mo-Si粉末混合物球磨4.5 h时的TEM照片(×7500)

Fig. 6 TEM images of Mo-Si powder
mixture milled for 4.5 h
(20:1, 225 r/min; ×7500)

3 结论

(1) 在较低球料比的条件下(10:1), 不同转速的球磨均会使Si固溶于Mo中, 形成Mo(Si)过饱和固溶体。

(2) 在较低球料比(10:1)时, 较低转速(100 r/min)的球磨不能发生合金化而形成 MoSi_2 , 只有较高转速(225 r/min)的球磨才会通过机械诱发扩散固溶逐渐形成 MoSi_2 。

(3) 在较高球料比(20:1)、较高转速(225 r/min)的条件下, MoSi_2 是通过机械诱发自蔓延反应而形成的。

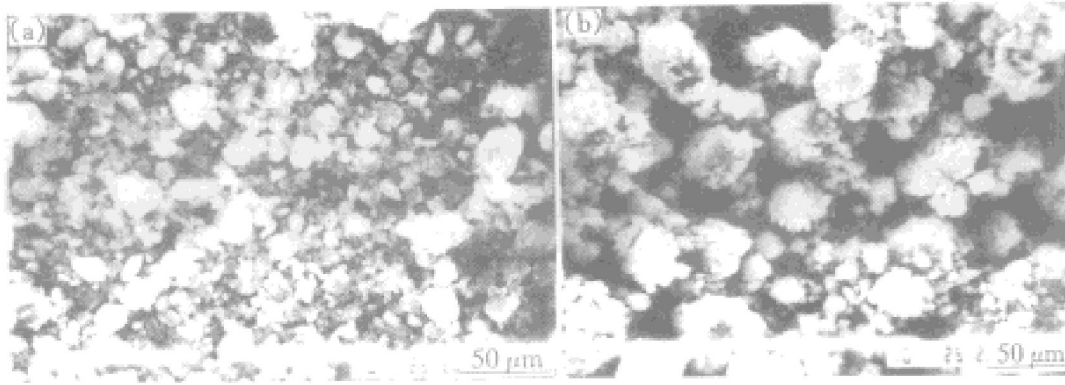


图 7 球料比为 10: 1, 不同转速条件下 Mo-Si 粉末球磨的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of Mo-Si powder mixture milled at ball-to-powder mass ratio 10: 1

(a) —200 h at rotation speed 100 r/min; (b) —20 h at rotation speed 225 r/min

REFERENCES

- Petrovic J J. MRS Bull, 1993, 18(7): 35.
- Vasudevan A K and Petrovic J J. Mater Sci Eng, 1992, A155: 1.
- Sundaresan R and Froes F H. JOM, 1987, 39(8): 22.
- (Sam) Froes F H, Suryanarayana C, Russell K *et al.* Mater Sci Eng, 1995, A192/193: 12.
- Patankar S N, Xiao S Q *et al.* J Mater Res, 1993, 8(6): 1311.
- Yen B K and Kihara J. Mater Sci Eng, 1996, A220: 8.
- Bhattacharya A K, Arzt E *et al.* Scripta Metall, 1992, 27(5): 635.
- Lu L and La M O. Materials & Design, 1993, 16(1): 33.

EFFECT OF BALL MILLING CONDITION ON FORMATION OF MoSi₂

Wang Dezhi^{†, ††}, Liu Xinyu[†], Zuo Tieyong[†], Cheng Jun[†] and Qian Jiewen[†]

[†] *Department of Materials Science and Engineering,*

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

^{††} *Electromechanic Engineering College,*

Changsha Railway University, Changsha 410075, P. R. China

ABSTRACT The mixture of Mo and Si powders was milled by mechanical ball milling. The effect of ball milling conditions on the formation of MoSi₂ was systematically investigated. The milled powders with various milling times were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that ball milling results in the supersaturated solid solution of Mo(Si) under combination of low rotation speed and low ball-to-powder mass ratio (10: 1). MoSi₂ could only be formed under the condition of high rotation speed (225 r/min). The formation of MoSi₂ during mechanical alloying was characterized by diffusion and solid solution. On the other hand, MoSi₂ was formed via the mechanically-induced self-propagating reaction under condition of high ball-to-powder mass ratio (20: 1).

Key words mechanical alloying MoSi₂ diffusion solid solution self-propagating reaction

(编辑 朱忠国)