

燃烧合成 MoSi_2 的组织结构特征分析^①

王学成 柴惠芬 王笑天

(西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049)

摘 要 利用钼粉硅粉间蔓延式燃烧合成工艺制备了 MoSi_2 金属间化合物。研究发现: 合成中首先在颗粒外表面发生剧烈溶解反应, 并形成一厚约 $25\sim 30\ \mu\text{m}$ 的成份梯度变化过渡薄层, MoSi_2 是在薄层富硅侧以结晶方式形成。合成过程中硅已熔化, 并通过 MoSi_2 产物颗粒之间的孔隙向钼颗粒表面反应前沿快速铺展, 使原硅颗粒处成为与硅颗粒尺寸相当的孤立大气孔, 而 MoSi_2 颗粒间孔隙或液态硅流动通道在反应后经历不完全烧结, 以分散小气孔形式残留在 MoSi_2 颗粒聚集区中。合成产物均具有大气孔与 MoSi_2 颗粒聚集区混合分布的组织结构特征。

关键词 二硅化钼 燃烧合成 颗粒 气孔 液相

MoSi_2 是近年来广泛研究的高温结构材料^[1-3]。传统 MoSi_2 材料粉末冶金生产工艺历史悠久、经验成熟, 在 MoSi_2 加热元件生产中获得广泛应用。但粉末冶金 MoSi_2 产品中较高含氧量一直是影响 MoSi_2 结构材料力学性能的突出问题^[4, 5]。燃烧合成(Combustion Synthesis), 也称自蔓延高温合成或 SHS, 是利用化合物生成时的强放热现象将合成体系迅速加热到高温, 并自动维持合成过程的一种新工艺, 具有生产效率高和产品纯净化等特点, 特别适宜制备难熔难加工材料^[6, 7]。最近用 SHS 工艺合成 MoSi_2 材料已引起注意, 文献[8, 9]中已报导过有关合成 MoSi_2 的宏观燃烧学特征及产物相结构特点, 但对合成反应的机理很少披露, 而这些信息对于了解、掌握和控制合成过程是至关重要的。本文通过对不同工艺条件下燃烧合成 MoSi_2 产物组织结构特征及其合成动力学过程分析, 探讨了燃烧合成 MoSi_2 的反应机理与微观组织形成过程。

1 试验过程

本研究采用粗(-325 目, 纯度 $>99.5\%$)

细(粒径 $<10\ \mu\text{m}$, 纯度 $>99.0\%$)两种硅粉, 分别与粒径 $2.31\ \mu\text{m}$ 或粒径 $250\ \mu\text{m}$ 两种钼粉(纯度均高于 99.8%)反应制备 MoSi_2 , 其中颗粒状细钼粉及不规则块状粗硅粉扫描电镜像如图 1 所示。

将原料粉按原子比 $\text{Mo}:\text{Si}=1:2$ 混合均匀后, 再压成直径 $14\ \text{mm}$, 相对密度 $64\pm 2\%$ 的试验坯样, 经真空干燥除气后的试验坯样置于图 2 所示反应装置中, 在氩气保护下从坯样一端点火引发反应, 使燃烧波自动向试样另一端蔓延。合成后试样经磨平、抛光后, 分别进行 X 射线衍射相分析、金相组织和扫描电镜组织观察及微区成份分析(EDAX)。

2 试验结果

2.1 细钼粉坯样合成后的组织结构

图 3(a)、(b)分别是试样合成前后 X 射线衍射相分析结果, 由图可见, 合成态试样中反应物钼或硅的特征衍射峰都已消失, 说明 $\text{Mo}-\text{Si}$ 间化合反应已完成, 反应产物基本上为 C11_b 型 MoSi_2 , 也有极少量 Mo_5Si_3 相。图 4(a)、(b)分别为试样在合成前后的显微组织,

^① 收稿日期: 1994-06-27; 修回日期: 1994-09-12

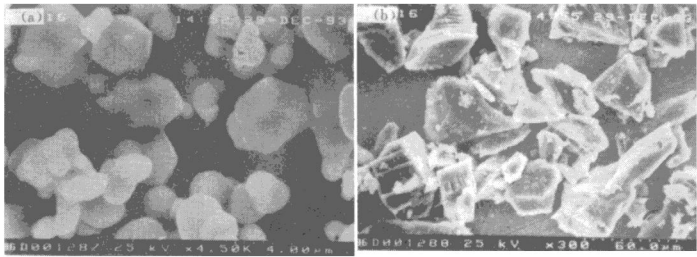


图1 部分试验用原料粉扫描电镜像
(a)—细钼粉；(b)—粗硅粉

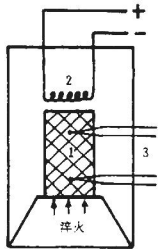


图2 试验装置示意图
1—试样；2 点火器；3 热电偶

由图4(b)可见，合成态试样中有大量气孔，这与其多孔海绵状宏观特征相一致。根据气孔尺寸可将其分为两大类：粗大气孔(图4(b)中气孔A)及许多分散小气孔(图4(b)中气孔B)，其中小气孔都分布在 MoSi_2 产物颗粒聚集区中，而大气孔的尺寸及分布与反应前坯样中硅粉特征(图4(a))很接近，说明在 $T_c=1816\text{K}$ 条件下，反应伴随硅粉熔化($T_m=1683\text{K}$)及其向周围铺展过程，使原始硅粉位置处成为残留气孔。

细钼细硅粉合成时合成反应温度提高到 1893K ，试样显微组织与细钼粗硅合成样相似，即试样呈多孔特征，且 MoSi_2 产物颗粒尺

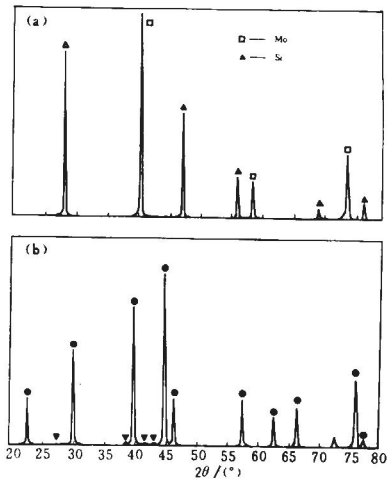


图3 试验合金X射线相分析结果
(a)—合成前；(b)—合成后
(b)中圆点表示正四方 MoSi_2 ，三角表示 Mo_5Si_3

寸与原料硅粉粒度无关，只是其中A型气孔尺寸明显下降，分布更均匀。

2.2 添加粗钼粉后产物的组织结构

细钼粉试样合成反应速度太快，在最终产

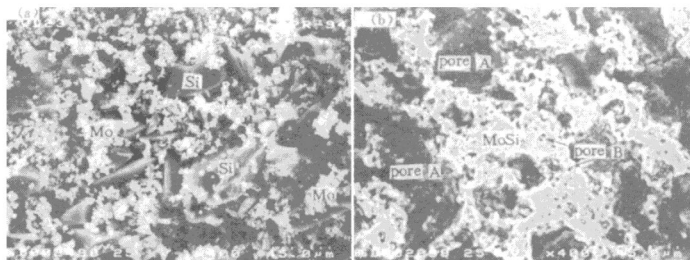


图4 细钼粉粗硅粉试样的扫描电镜像

(a)—合成前；(b)—合成后

物中未留下任何转变过程信息。为了深入了解合成反应机理，本研究采取在试样中添加少量粗钼粉，以便保留更多反应中微观组织结构演变动力学特征。

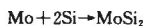
添加 1/4 粗钼粉(250 μm)后，合成温度下降至 1745 K，合成试样仍为多孔海绵状，扫描电镜显微组织分析发现细钼粉处已转变完毕，粗钼粉周围虽已形成大量细小 MoSi_2 颗粒，但心部仍有纯钼残留(图 5(a))，仔细观察其结构，可见在残钼与 MoSi_2 产物间有一厚度约为 25~30 μm 过渡薄层，EDAX 分析表明：图 5(b)所示过渡薄层 a、b、c 位置处的钼含量分别为 87%、56%和 19%原子分数，其梯度变化成份与 Mo-Si 合金系中任一化合物不相对应，是 Mo-Si 直接接触后剧烈固溶反应的一种特有非平衡过渡状态。它的存在说明尽管 Mo-Si 间化学反应过程主要发生在钼粉表面处，但 MoSi_2 产物相并非由 Mo-Si 原子直接化合而成，而是在薄层范围内经快速中间固溶过渡反应后逐渐形成。另外由图 5(a)、(b)可见 MoSi_2 产物有两个显著特征，一是 MoSi_2 呈颗粒状，其粒径 $< 5 \mu\text{m}$ ，与原粒硅粉(粒径 $< 45 \mu\text{m}$)或钼粉(250 μm)尺寸无关；二是 MoSi_2 颗粒间分布许多微小孔隙，在接近薄层处的 MoSi_2 颗粒间仍有少量硅含量超过 MoSi_2 的网状富硅相存在

(图 5(b))。

3 分析与讨论

3.1 MoSi_2 产物相形成过程

试验中 MoSi_2 合成反应可简单表示为：



以上反应式只表示了合成过程的始态与最终结果，并不反映其中间过渡反应机理。根据试验结果，合成反应并非简单由 A2 结构 Mo 经 Si 合金化向 C11_b 结构 MoSi_2 转变，其中包括一系列复杂过程。图 6 示意表示了 MoSi_2 形成过程：

(1) 点火：本研究所有试样燃烧合成温度(1745~1893 K)均超过硅熔点 1683 K，即硅在合成中被加热熔化。试样中虽未见残留硅粉，但残留钼颗粒周围 MoSi_2 产物层中的孔隙大都朝向钼粒中心(图 5(a)、(b))，显示液态硅的流动痕迹，可见硅的变化是整个合成反应的前奏，即在点火热源或已反应区热量向燃烧波前沿快速传导作用下，燃烧波前沿处温度迅速超过 T_{Si}^{m} ，反应物硅被加热熔化，液态硅在毛细管张力作用下很快向周围铺展，大大增加了 Mo-Si 间接接触面积，触发合成反应快速进行。

(2) 燃烧主反应：Mo-Si 原子间直接固溶

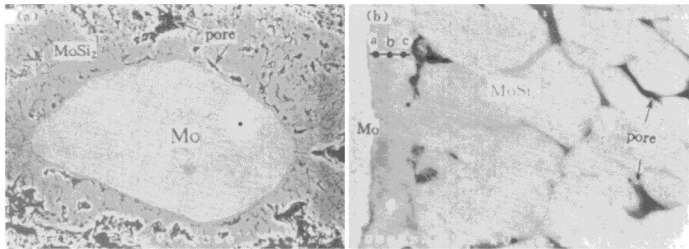


图5 添加粗钼粉试样反应后残留钼颗粒周围的扫描电镜像
(a)—低倍组织；(b)—高倍组织

反应和放热现象，导致在钼颗粒表面一薄层范围内(图6中a-b层)形成一高温区，促使薄层内Mo-Si原子快速互溶，形成含钼量由Mo/薄层界面向外梯度下降的过渡反应薄层，薄层外侧富硅成份处溶点相对较低，而熔化成富硅液相(图6a-b层附近的黑色部分)。

(3) MoSi₂ 结晶析出：随着反应过渡薄层向钼颗粒心部快速推移，富硅液相将逐渐偏离放热反应高温区的影响范围，随温度下降其中将不断结晶析出MoSi₂ 晶粒(图6)。

(4) 连续反应过程：MoSi₂ 形成伴随较高摩尔体积下降(理论值为40.3%^[12])，因此MoSi₂ 颗粒周围可出现许多孔隙，此时液态硅

可在毛细管张力作用下，沿MoSi₂ 颗粒间孔隙不断向钼颗粒表面的反应前沿传递，在MoSi₂ 产物层前方重新形成富硅液相，重复上述溶解—析出过程，在反应过渡薄层与MoSi₂ 产物间不断形成MoSi₂ 颗粒(图6)，使反应物硅和钼减少，直到两者之一或两者同时消耗完为止。

根据以上MoSi₂ 形成过程，除非合成反应温度超过MoSi₂ 熔点(2303K)，否则无论原料硅粉或钼粉粗细与否，MoSi₂ 都将以细小颗粒状结晶析出，即MoSi₂ 产物粒度与原料颗粒尺寸无关。

3.2 气孔形成过程

许多研究将燃烧合成产物多孔特征归结为反应摩尔体积下降($\Delta V < 0$)、生坯中气孔向产物“遗传”和反应中气体挥发及其排放三个主要原因^[6, 10, 11]，但对气孔的形态、分布及形成过程尚缺乏深入研究，其形成机理也不清楚。笔者近年来从事燃烧合成金属间化合物研究中发现，合成反应动力学过程，尤其是反应物质量传递过程与产物中气孔形成密切相关。燃烧合成的关键是形成快速反应放热过程，否则合成反应将因环境吸热而熄灭。对于粉末混合坯样中的合成反应，如果仅依靠反应物间原子扩散质量传递方式将无法获得快速反应或燃烧波自发扩展过程，因此几乎所有快速燃烧合成体系中都出现液态甚至气态反应物，由于液态反

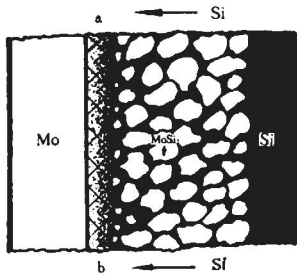


图6 燃烧合成 MoSi₂ 中的结晶析出过程示意图

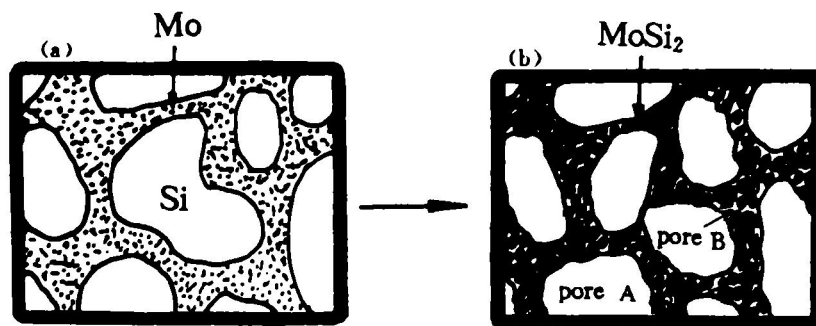


图7 液态硅铺展反应过程与产物多孔特征示意图

(a)—反应前; (b)—反应后

应物流动或气态反应物渗透传质速度要比原子扩散速度快得多,使得这些合成体系中快速反应得以持续下去。

如图6所示, MoSi_2 合成过程中钼并不熔化,故合成反应只能以液态硅向钼表面流动传质方式进行,这种反应物不均匀质量传递过程必然导致原硅粉处形成与其尺寸成正比的气孔(图4(b)或图7中的气孔A),而 MoSi_2 颗粒间的液态硅传递通道在反应后快速冷却中经历短时不完全烧结,以分散小气孔形式残留在 MoSi_2 颗粒聚集区中。两种气孔中,气孔A主要由硅颗粒熔化后向周围铺展流动过程引起,其尺寸与原料硅粒度有关; MoSi_2 中微小气孔起因于 MoSi_2 析出过程,也与硅铺展流动有关,但其尺寸及分布特征与原料无关。

另外,本研究所用坯样相对密度较低,其中残留气孔必然借助液态硅流动过程进行迁移,并与气孔A合并,这也是产物气孔率较高的原因之一。

4 结论

(1) 利用硅粉与钼粉间放热化学反应合成 MoSi_2 时,钼粉表面 Mo-Si 直接接触处首先发生固溶反应,形成一厚约为 $25\sim 30\mu\text{m}$ 的过渡

反应薄层,其中成份呈梯度变化。

(2) 合成过程中反应物硅已熔化,并在反应过渡薄层富硅成份一侧形成液相,其中不断结晶析出尺寸与反应物粒度无关的 MoSi_2 颗粒。

(3) MoSi_2 合成过程中始终伴随的反应物硅通过 MoSi_2 颗粒间孔隙向钼颗粒表面传递过程,最终导致原硅颗粒处成为孤立大气孔,而 MoSi_2 颗粒间孔隙或液态硅流动通道合成后经短时不完全烧结,以分散小气孔形式存在于 MoSi_2 产物聚集区中使所有合成试样均具有大气孔与 MoSi_2 颗粒聚集区混合分布的组织结构特征。

参考文献

- 1 Mescheter P T *et al.* JOM, 1989, 4(1): 52.
- 2 王学成, 柴惠芬, 王笑天. 材料工程, 1993, (11): 16.
- 3 Pettrovic J J *et al.* Mat Sci Eng, 1992, A155: 1.
- 4 Cotton L D *et al.* Mat Sci Eng, 1991, A144: 287.
- 5 Aikin Jr R M. Scr Metall, 1992, 26(7): 1025.
- 6 Munir Z A. Ceram Bull, 1988, 67(2): 342.
- 7 Holt J B. Annu Rev Mat Sci, 1991, 21: 305.
- 8 Zhang S *et al.* J Mat Sci, 1991, 26: 3685.
- 9 Deevi S C. J Mat Sci, 1991, 26: 3343.
- 10 Rice R W *et al.* J Am Ceram Soc, 1985, 68(5): C122.
- 11 Dunmead S C *et al.* J Mat Sci, 1991, 26: 2410.