

烧结温度对液相反反应烧结制备

Al/MoSi₂ 材料相形成的影响^①

孙祖庆 叶 峰 杨王珩 陈国良

(北京科技大学材料系, 北京 100083)

摘 要

在研制 Al/MoSi₂ 颗粒复合材料的基础上, 对过渡性液相反反应烧结过程机理进行了研究, 重点探讨了温度的影响。结果表明, 烧结温度略高于共晶温度时, 液相产生, 不同类型化合物的生成产生了竞争。随着烧结温度的逐步提高, 生成相发生 Al₁₂Mo → Al₅Mo → Mo(Si, Al)₂ 的变化。接近 800 °C 烧结, 能获得细小, 弥散的 Mo(Si, Al)₂ 强化相。

关键词: 过渡性液相反反应烧结 DTA 分析 铝基颗粒复合材料

液相反反应烧结工艺是最近几年才兴起的一种生产金属基复合材料的新工艺。它利用液相反应及其放热效应实现原位复合, 是一种可独立控制增强剂类型、形状和体积分数的方法。它与混合法、内氧化法、沉淀法及金属渗透法等传统的方法相比, 能保证增强相与基体之间的界面洁净, 并可避免颗粒在基体中的分布不均。目前这一工艺已在金属间化合物和铝基颗粒复合材料制造领域中得到较为广泛的研究, 但国内刚开始起步, 国外的有关报道仅涉及组织与性能方面的结果, 很少介绍工艺的详细过程^[1-3], 为此作者系统地研究了各工艺参数对液相反反应烧结 Al/MoSi₂ 颗粒复合材料组织和性能的影响。本文仅涉及烧结过程中温度对析出相形成顺序、形态及分布等方面的影响的研究内容。

1 试验方法

本试验选用低熔点铝粉 ($T_m = 660\text{ °C}$) 作

为溶剂金属粉末, 钼粉与硅粉作为陶瓷相形成元素粉末。钼、硅粉在温度不太高时能溶于铝, 而反应形成的 MoSi₂ 不溶于铝液, 符合利用该工艺制备铝基颗粒复合材料的要求。另外, MoSi₂ 的熔点很高, 以第二相方式存在, 可能有较高的组织稳定性。利于在较高温度下使用。

本试验用原料由纯铝粉、纯钼粉、纯硅粉机械混合而成, 各组分的纯度 (wt.-%) 为: Al 粉 > 99.5, Mo 粉 > 98.0, Si 粉 > 99.0。用 RY10 冷压机将一定粒度配比的混合粉在合适的压力下压制得到 $d 16\text{ mm} \times 7.5\text{ mm}$ 的压坯试样。粉末压成坯后在自制的管式炉中进行烧结, 控温精度为 $\pm 1\text{ °C}$ 。烧结工艺见图 1, 烧结温度分别控制为 620、720、740、750、760、780 和 800 °C, 烧结时间相同, 气氛为大气。烧结后试样的组织形貌观察在 Cambridge S-250 上进行。用 Rigaku X 射线衍射分析仪进行组织中的相的定性分析, 辐射源为 Cu-K α 。用 CR-G 型高温差热分析仪测定 Al-Si-Mo 系压坯试

① 本文于 1992 年 9 月 20 日收到初稿

样的示差热分析曲线, 分析烧结过程中液固相反应及各类相变过程, 试样尺寸为 $\phi 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

在不同温度烧结后的 SEM 组织形貌观察如图 1 所示。当烧结温度分别为 620、660、720 °C 时(图 1(a)(b)), Al 基体上分布着接近四方型的块状物, 尺寸约为几十微米, 能谱定性分析表明它为 $\text{Mo}_2\text{Al}_{1-x}$ 。X 射线衍射分析结果(图 2)表明, 除了铝基体以外, 主要相为

MoAl_{12} , 即图中四方型块状物, 也有少量 Si、Mo 及 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 存在。

烧结温度为 740 °C 时, 铝基体上的四方型块状物尺寸变小, 四方形棱角逐渐圆滑; EDX 和衍射分析表明, 相组成为 MoAl_5 。同时出现一些尺寸为微米级的白色小颗粒(图 1(c))。

进一步提高烧结温度到 760 °C、780 °C, 白色大块 $\text{Mo}_2\text{Al}_{1-x}$ 化合物相的中心周围分布着另一种类型的暗灰色、花絮状化合物(图 1(d)(e)), 能谱分析结果表明, 白色块状物 $\text{Mo}_2\text{Al}_{1-x}$ 中的 Mo 含量为 20 at.-%, 而暗灰色块状物 $\text{Mo}_2\text{Al}_{1-x}$ 中的 Mo 含量为 7.5 at.-%, 它们

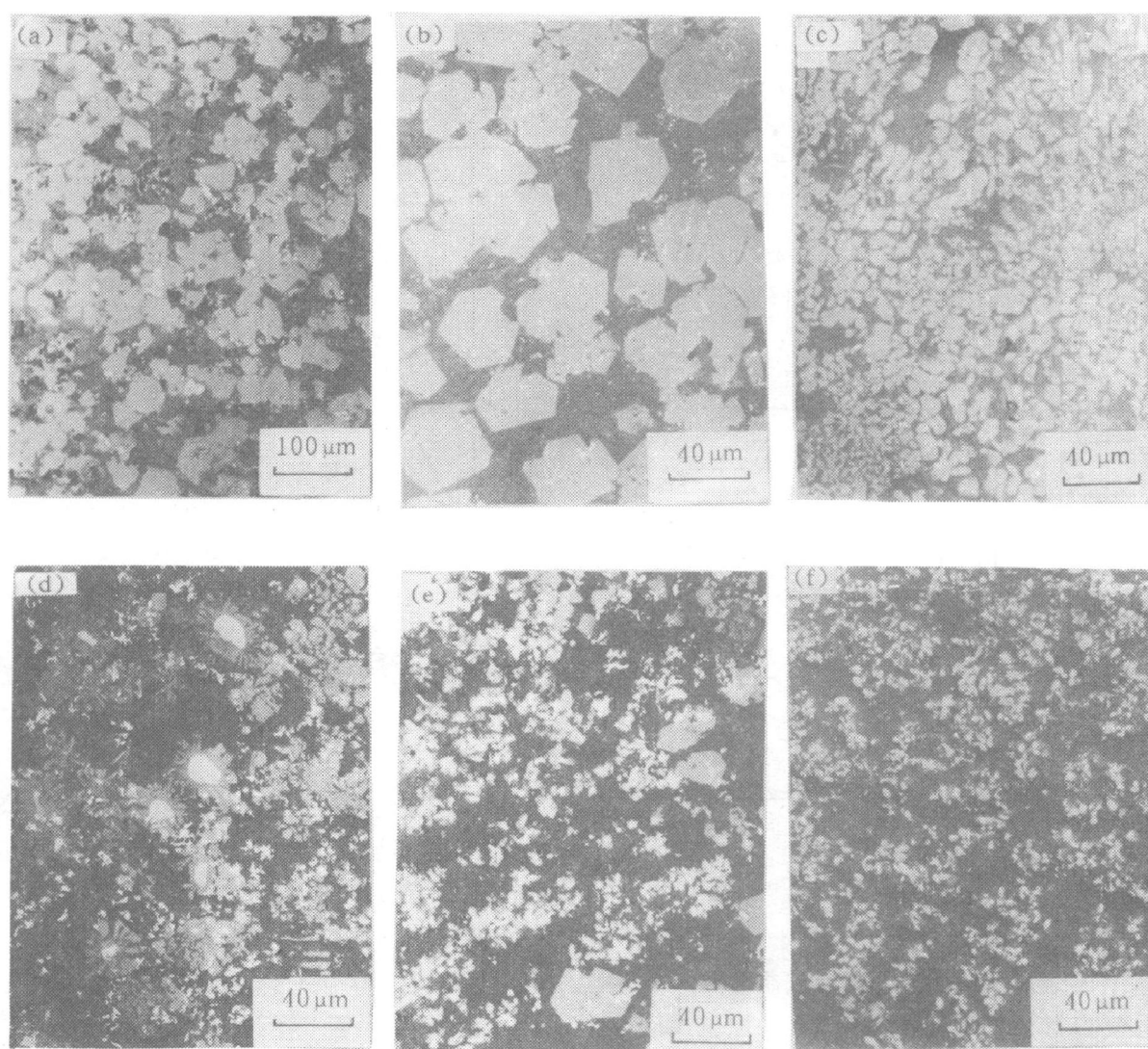


图1 不同温度下 Al-Si-Mo 系合金的 SEM 显微金相图

(a)—620 °C; (b)—720 °C; (c)—740 °C; (d)—760 °C; (e)—780 °C; (f)—800 °C

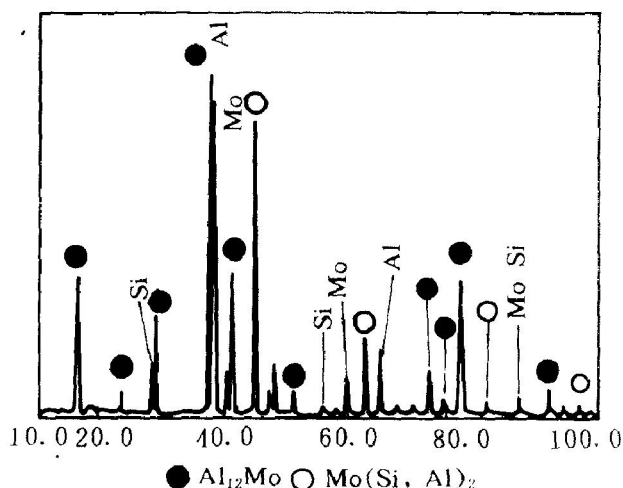


图2 图1(a)中试样的X射线衍射图

之间存在着 Mo 原子从里向外扩散的浓度梯度。

烧结温度为800℃时,白色大块状物几乎不存在,铝基体上分布着大量尺寸为微米级的白色小粒子(图1(f))。X射线衍射分析确定白色粒子为 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 化合物(图3),这种颗粒状的第二相组织是比较理想的。

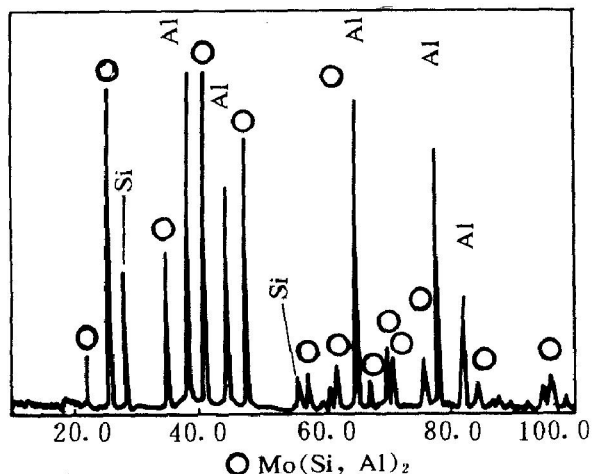


图3 图1(f)中试样的X射线衍射图

上述结果表明,用这一工艺制备 Al/MoSi_2 颗粒复合材料时,化合物在液相中原位反应生成,烧结温度远低于化合物的熔点,一旦某个范围具有合适的成分条件,就会立即析出,液相不可能有长时间均匀化的过程。在不同温度

下,构成化合物的各组元在液态铝中的溶解及扩散速度的相对大小将制约化合物析出的类型。烧结温度从620℃逐步提高到740℃,主要反应产物由四方型块状化合物 $\text{Mo}_3\text{Al}_{11}$ 逐渐过渡为白色颗粒状析出相 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 。

Al-Si-Mo 系压坯试样烧结过程的示差热分析曲线如图4所示。可以看出,试样在升温过程中发生的吸热与放热效应引起温度偏离线性升高,直到437℃左右出现了平缓的波峰,579℃时出现波谷,随后在663℃出现一个尖锐的峰值,687℃又出现波谷,经过温度的波动上升至784℃再次出现波峰,826℃峰止,以后曲线平缓地线性上升,912℃时曲线又到一个峰点。1000℃以后开始冷却,直到591℃及531℃出现两个放热峰。

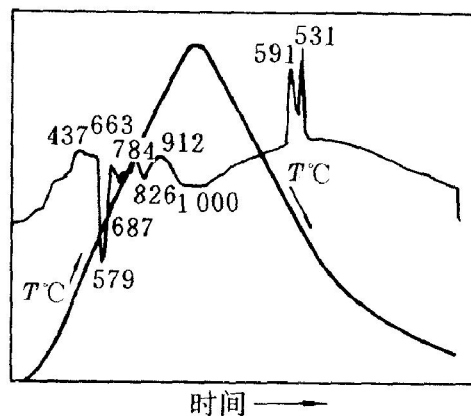


图4 试验合金的 DTA 曲线图

结合相分析结果,Al-Si-Mo 系在进行液相反应烧结时,按温度区间划分可能发生如下反应:

(1) 示差热分析曲线(图4)表明,Al、Si、Mo 三者之间易发生反应,在低于579℃的较低温度下即有缓慢的固相反应发生,引起曲线偏离线性。

(2) 579~663℃。579℃时,烧结温度已达到 Si-Al 的共晶温度,少量液相随之产生,曲线上出现波谷。随着温度的升高,加快了 Mo 在 Al 液中的溶解及扩散,反应生成大量白色块状化合物(图1(a))。到663℃曲线出现放热

峰。X射线衍射分析结果表明(图2), 在这一温度范围烧结, 主要以 MoAl₁₂ 的形成作为特征。

(3) 663~740℃。这时烧结温度已超过纯 Al 熔点, 曲线上 687℃ 波谷的出现可能与此有关; 大量液相的产生加速了 Si、Mo 在 Al 中的扩散, 同时, 局部区域的 Al 液很快与 Mo 反应, 能谱定性分析表明, 生成相为熔点较高的 Al₅Mo 化合物。此时溶解在 Al 液中的 Si 的扩散虽然得到加快, 但出现的 Mo(Si, Al)₂ 粒子仍较少(图1(b))。这一温度区间的液相烧结, 使烧结体中形成大量的 Mo₂Al_{1-x} 相(MoAl₅)。从而在进一步的烧结过程中, 即使产生大量液相, 也不致于造成烧结体的整体熔化, 烧结过程得以持续下去。

(4) 740~800℃。740℃ 以上烧结, 温度偏离线性升高, 由于温度的进一步提高, Si 在 Al 液中的溶解、扩散也进一步加快, 随着 Si 溶于 Al 液中量的增加, Mo 原子在 Al 液中的扩散加剧, 原先形成的 Mo₂Al_{1-x} 化合物相失稳, 原位析出的 Mo(Al, Si)₂ 相的数量逐渐增加(图1(e)), 放出大量的热, 曲线上 784℃ 的放热峰可能与此反应有关。800℃ 以上烧结时, Mo₂Al_{1-x} 化合物基本消失, Mo(Si, Al)₂ 化合物的原位析出, 形成新的高温骨架相, 完成 Al-

Mo-Si 系中强化相的均匀弥散析出(图1(f), 图3)。

(5) 随着这一液相反应烧结过程的结束, 温度降到 600℃ 左右, Al 液开始凝固, 差热分析曲线上的放热峰可能与此有关。这一阶段对 Al-Mo-Si 系 Mo(Si, Al)₂ 强化相的形成不产生影响, 但对烧结过程中未完全反应的已溶解的 Si 及 Al 液凝固后的脱溶会产生作用。

3 结 论

烧结温度对液相反应烧结制备 Al/MoSi₂ 颗粒复合材料的组织产生显著影响, 低于 740℃ 析出相为亚稳相 Mo₂Al_{1-x} 化合物, 740℃ 以上烧结为 Mo₂Al_{1-x}, 逐渐过渡为 Mo(Si, Al)₂, 温度提高到 800℃, 可获得弥散细小的 Mo(Si, Al)₂ 强化相。

参考文献

- 1 Feng C R & Michel D J. Scripta Metall, 1991, 25: 1793.
- 2 Kuruvilla A K et al. Scripta Metall, 1990, 24: 873.
- 3 Bose A et al. Powder Metall Int, 1988, 20(3): 29.