

SiC_w/MoSi₂ 的化学炉自蔓延高温合成及反应过程研究^①

许剑光^{1,2}, 张厚安¹, 张宝林², 李文兰²

(1. 湖南科技大学 先进材料制备与应用技术研究所, 湖南 湘潭 411201; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 采用“化学炉”自蔓延高温合成(COSHS)技术,成功地原位合成了 SiC_w/MoSi₂ 复合粉体。通过在原料中引入 Si₃N₄ 晶须,在产物中获得了 SiC 晶须。XRD 结果表明,产物中除了主要的 MoSi₂ 和 SiC 相,还含有少量的 Mo_{4.8}SiC_{0.6}。研究了中间产物的相组成和反应过程中的温度变化,指出“化学炉”自蔓延合成 SiC_w/MoSi₂ 复合粉体的反应过程包括如下两步反应:① Mo 与 Si 自蔓延反应生成 MoSi₂;② Si₃N₄ 与 C 反应生成 SiC 和 N₂。

关键词: MoSi₂; SiC 晶须;“化学炉”自蔓延高温合成;原位复合

中图分类号: TB33.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-6099(2008)04-0098-03

Preparation of SiC_w/MoSi₂ Powder by “Chemical Oven” Self-propagation High-temperature Synthesis and Study of Reaction Process

XU Jian-guang^{1,2}, ZHANG hou-an¹, ZHANG Bao-lin², LI Wen-lan²

(1. Institute of Material Surface Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hunan, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: SiC_w/MoSi₂ composite powder has been successfully in-situ synthesized by “chemical oven” self-propagation high-temperature synthesis (COSHS) method. The introduction of Si₃N₄ whisker into the raw material made Si₃N₄ whisker produced in the combustion product. XRD results show that the combustion product contains a little of Mo_{4.8}SiC_{0.6} besides mainly consisting of MoSi₂ and SiC phases. The phase composition and temperature variation of the intermediate during the reaction product were studied. It is indicated that the reaction process of “chemical oven” self-propagation high-temperature synthesis of SiC_w/MoSi₂ includes two steps as follows: ① The self-propagation reaction between Mo and Si makes MoSi₂; ② The reaction between Si₃N₄ and C makes SiC and N₂.

Key words: MoSi₂; SiC whisker; chemical oven SHS; in-situ compounding

二硅化钼(MoSi₂)具有良好的高温抗氧化性、高弹性模量、低热膨胀系数、较高的强度、耐化学腐蚀、良好的抗热震性及高熔点等优点,作为高温发热体元件材料获得了广泛应用,并被认为是极具发展潜力的新型高温结构材料^[1-2]。二硅化钼材料的室温增韧与高温补强以及提高高温抗蠕变性能是其实用化的关键。目前,材料的复合化和合金化是主要的改善措施。

从已被研究的 MoSi₂ 基复合材料来看, SiC/MoSi₂ 系复合材料不仅强韧性得到了较大的改善,而且还表现出比纯 MoSi₂ 更好的高温抗氧化性。SiC/MoSi₂ 系复合材料存在的最大问题是因基体与增强相热膨胀系数相差过大而引起的基体开裂现象。但已有研究^[3]表明,增强剂颗粒存在一个临界尺寸,在该尺寸以下基

体开裂可以被抑制。因此,优化 SiC 的尺寸大小、加入数量和分布形态,进而控制 SiC 增强相周围的热应力场,是防止基体开裂,进一步改善该系复合材料力学性能的关键。原位复合技术^[4]为制备可控组织的 SiC/MoSi₂ 系复合材料提供了一类优异的方法,其中以放热分散(XD)工艺、固态置换反应工艺、机械合金化(MA)、自蔓延高温合成工艺(SHS)等最为著名。

在已经进行的通过原位复合得到 SiC/MoSi₂ 复合材料的研究中,大多数都局限于 SiC 颗粒增强 MoSi₂ 材料,而 SiC 颗粒增韧的效果与晶须相比有不小的差距。另一方面,使用 SHS 技术原位合成 SiC/MoSi₂ 粉体,也存在反应体系绝热温度低,反应难以进行的难点。少数通过 SHS 方法合成 SiCp/MoSi₂ 粉体的过程^[5],有较明

① 收稿日期: 2008-03-20

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50232020)

作者简介: 许剑光(1977-),男,湖南洞口人,副教授,博士,主要研究方向为高温结构陶瓷和金属间化合物。

显的固相反应特征,容易造成反应的不完全。

“化学炉”自蔓延高温合成(COSHS)技术^[6],就是指在反应体周围放置具有强放热反应潜能的物料覆盖层,该覆盖层的燃烧反应提供强热使置于其中的相对难以引发或较弱的反应体系发生燃烧合成反应。本工作通过此方法,以 Mo、Si、C 及 Si₃N₄ 晶须为主要原料,原位合成了 SiC_w/MoSi₂ 复合粉体,并对合成过程进行了研究。

1 实验方法

以 Mo、Si、C 及 Si₃N₄ 晶须为主要原料。其中 Mo 粉(株洲硬质合金厂生产)纯度大于 98.2%,粒径 2~5 mm。Si 粉采用单晶硅块,经粉碎、球磨而制得,平均粒径为 6.10 μm,纯度为 98.92%。C 黑的比表面积 160 m²/g,纯度 99.9%。Si₃N₄ 晶须通过自蔓延法自制得到^[7],半径为 1~2 mm,长径比在 10~20 之间。将 Mo、Si、C 和 Si₃N₄ 晶须按照复合粉体中 SiC 的体积比 15% 配比,混合好的粉末经过球磨、干燥、过筛等步骤,然后装入石墨坩埚中使用 COSHS 技术在 0.5 MPa 的 Ar 气(纯度 99.9%)气氛中合成复合粉体。用钨铼热电偶测燃烧波温度(由计算机记录信号并予以处理)。利用铜块吸热淬火的方法,来观察燃烧产物的中间形态。

燃烧产物的相组成由日本 Riaku 制造的 RAX-10 型全自动 X 射线衍射仪测定,X 射线为 CuK_α(0.15406 nm)。采用扫描电镜(日本岛津 Shimadzu EP-MA8705QH II 型电子探针仪)观察粉体的显微形貌。

2 结果与讨论

2.1 相组成和显微结构

图 1 是燃烧产物的相组成分析。从图谱上可以看出,燃烧产物的主相为 MoSi₂ 和 SiC。另外,燃烧产物中还有少量的 Mo_{4.8}SiC_{0.6},它很有可能是 MoSi₂ 材料一种合适的增强相^[8]。在燃烧产物中没有检测到残余 Si 和 Si₃N₄,表明此反应体系的“化学炉”自蔓延反应比较完全。

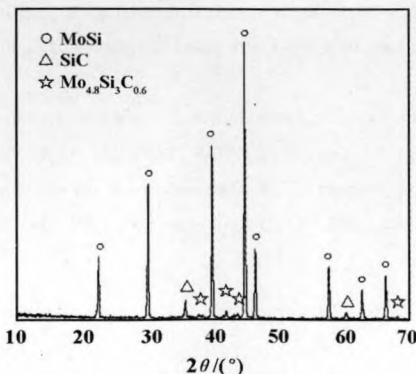


图 1 燃烧产物的 XRD 图谱

图 2 是燃烧产物的显微形貌,产物中有明显的层状结构相,带有液相特征,但是晶粒要稍小一些,并且反应的最高温度达到了 1 477 °C(图 3),超过了硅的熔点(1 410 °C),因此 SHS 过程应该还是以液相反应为主。除此之外,还有少量晶须状的结构,通过 EDS 能谱半定量分析,其主要组成(原子百分数,%)为: C(49.2),Si(45.3),Mo(3.2),N(2.3)。从组成上来看,这主要是 SiC 晶须。

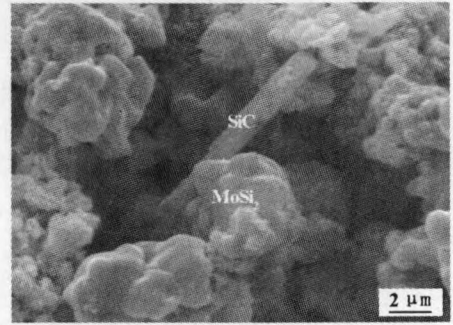
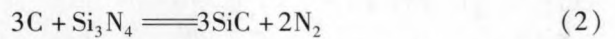


图 2 SiC_w/MoSi₂ 复合粉体的 SEM 形貌

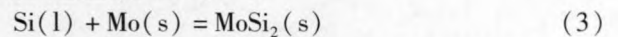
2.2 反应过程研究

在本文的反应体系中,主要包括以下 2 个反应:



其中反应(1)是一个高放热的反应,而反应(2)是吸热反应。在自蔓延反应体系中,尽管有外加的能量场,但这些热量并不足以使反应(2)进行,整个燃烧过程中主要是靠反应(1)放出的热量来维持反应的持续进行。因此,反应(1)应该在反应(2)之前进行。

图 3 给出了 COSHS 技术合成 SiC_w/MoSi₂ 复合粉体时的温度变化曲线,并与纯 MoSi₂ 作了比较。从图中可以看出,SiC_w/MoSi₂ 体系的升温速率达到了 1 000 °C/min,并且最高燃烧温度达到了 1 477 °C。在这样高的升温速率下,Si 粉达到熔点(1 410 °C)先熔融再与 Mo 粉反应生成 MoSi₂^[9]:



这个反应放出大量的热,使系统温度迅速升高,在图 3 上可以看到,从 370 °C 到 840 °C 左右有一个快速

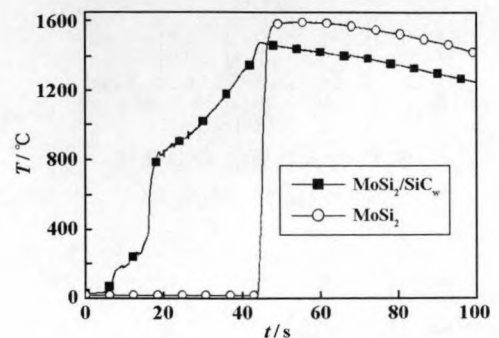
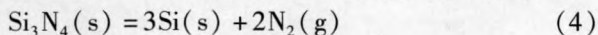


图 3 SiC_w/MoSi₂ 和纯 MoSi₂ 的温度曲线

升温区(370 °C前较慢升温是外层“化学炉”加热引起),其升温速率接近于纯 MoSi₂ 体系的升温速率。也就是说,此时主要是钼粉和硅粉的反应,只是由于体系中 C 和 Si₃N₄ 吸收了部分热量而使升温减慢。

Wang 等人研究了 Ar 气氛中 C 与 Si₃N₄ 的反应^[10],认为 Si₃N₄ 在反应体系被加热到1 300 °C左右会开始分解,然后温度继续升高,达到硅的熔点时,熔融的 Si 会与 C 反应生成 SiC,而此时 Si₃N₄ 的分解也会加速:



在“化学炉”自蔓延的条件下,由于升温速率相当快,这2个反应几乎是同时进行。从 SiC 晶须的 EDS 分析结果可知, SiC 晶须上仍然含有少量 N 元素,因此 SiC 晶须很有可能就在 Si₃N₄ 晶须表面形成。反应(4)和反应(5)合起来就是反应(2),这是个吸热过程。在图3中可以看到, SiC_w/MoSi₂ 复合粉体后期的升温速率明显放缓,并且最高温度也只达到了1 477 °C,比普通自蔓延合成 MoSi₂ 的温度还要低,这就是反应(2)的影响。

为了进一步验证以上推测的反应过程,作者设计了淬熄实验。得到的淬熄样品可用肉眼分辨出有3个区域,未反应区、反应区和已反应区,取下未反应区和反应区的试样进行 XRD 分析,见图4。

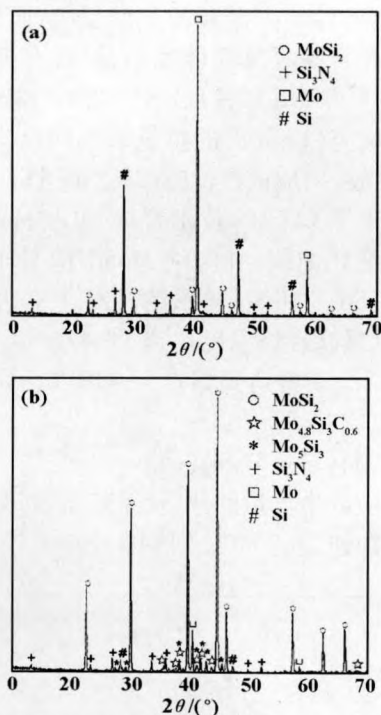


图4 熄火界面的 XRD 图谱

(a) 未反应区; (b) 反应区

从图4可以看出,未反应区除了原料之外,仅仅检测到了少量的 MoSi₂ (未反应区与反应区的分界并不明显,所以有少量的反应产物带入),说明在自蔓延反应前反应物并没有因为“化学炉”的加热而有其他反应发生。而在反应区除了原料外,已经有较多的 MoSi₂ 生成,并检测到了少量的 Mo_{4.8}SiC_{0.6},但是没有发现 SiC,这充分的表明了反应(1)是在反应(2)之前进行。原料中的 C 黑由于是无定形的,故在 XRD 图谱中无显示。

3 结 论

1) 使用“化学炉”技术,促使绝热温度很低的体系也可以顺利进行自蔓延反应,成功的原位合成了 SiC 晶须与 MoSi₂ 的复合粉体。产物中除了主要的 MoSi₂ 和 SiC 相,还含有少量的 Mo_{4.8}SiC_{0.6},对于 MoSi₂ 也可能是一种合适的增强相。

2) “化学炉”自蔓延合成 SiC_w/MoSi₂ 复合粉体可以分为两个反应过程,首先是 Mo 粉与 Si 粉发生自蔓延反应生成 MoSi₂,反应放出强烈的热量使体系温度升高,然后促使 Si₃N₄ 与 C 生成 SiC 和 N₂ 的反应。

参考文献:

- [1] 颜建辉,张厚安,李益民,等.不同致密度的 MoSi₂ 材料在1 200 °C的循环氧化特性[J].矿冶工程,2006,26(6):81-83.
- [2] Petrovic J J. Toughening strategies for MoSi₂-based high temperature structural silicides[J]. Intermetallics, 2000, 8:1175-1182.
- [3] 金燕苹,洪涛,郑灵仪,等. SiC 晶须强韧化 MoSi₂ 复合材料[J]. 材料研究学报,1994,8(2):183-187.
- [4] Costa E Silva A, Kaufman M J. Applications of in situ reactions to MoSi₂-based materials[J]. Mater Sci Eng, 1995, A195:75-88.
- [5] 许迪春,徐庭献,袁启明. MoSi₂/SiC 材料合成过程研究[J]. 硅酸盐通报,2001(6):14-17.
- [6] Xu J G, Zhang B L, Li W L, et al. Synthesis of pure molybdenum disilicide by the “chemical oven” self-propagating combustion method[J]. Ceram Int, 2003, 29:543-546.
- [7] Chen D Y, Zhang B L, Zhuang H R, et al. Synthesis of β-Si₃N₄ whiskers by SHS[J]. Mater Res Bull, 2002, 37:1481-1485.
- [8] Suzuki Y, Niihara K. Synthesis and mechanical properties of Mo ≤ 5Si₃C ≤ 1 and Mo ≤ 5Si₃C ≤ 1-based composites[J]. Intermetallics, 1998(6):7-13.
- [9] Devvi S C. Diffusional reactions in the combustion synthesis of MoSi₂[J]. Mater Sci Eng, 1992, A149:241-251.
- [10] Wang H, Ischman G. In situ synthesis of silicon carbide whiskers from silicon nitride[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74:1519-1522.