

文章编号: 1000-5889(2005)04-0035-03

## 二硅化钼基材料的晶界腐蚀方法探讨

郭铁明<sup>1,2</sup>, 马勤<sup>1,2</sup>, 周琦<sup>1,2</sup>, 季根顺<sup>1,2</sup>, 贾建刚<sup>1,2</sup>

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃兰州 730050; 2. 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料国家重点实验室, 甘肃兰州 730050)

**摘要:** 通过采用所选的化学腐蚀剂的系列实验, 对不同工艺制备的  $\text{MoSi}_2$  基材料进行了晶界腐蚀实验, 利用 XJG-04 型金相显微镜和扫描电子显微镜 (SEM), 研究了  $\text{MoSi}_2$  基材料腐蚀后的显微组织, 并对其腐蚀结果进行了探讨. 研究发现, 用热压烧结法制备的致密度较高的  $\text{MoSi}_2$  基材料具有晶间腐蚀敏感性, 可用  $(\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O})$  作为其晶界腐蚀剂显示晶粒大小;  $\text{MoSi}_2$  基材料的微观结构对晶界腐蚀有很大的影响, 孔隙等缺陷越少, 越有利于晶界的腐蚀, 当孔隙率较高时其腐蚀模式主要为缝隙腐蚀, 不宜用腐蚀的方式显示晶粒大小.

**关键词:** 二硅化钼; 晶界; 腐蚀方法; 致密度; 孔隙

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A

### Methodological probe into grain boundary etching of molybdenum disilicide based materials

GUO Tie-ming<sup>1,2</sup>, MA Qin<sup>1,2</sup>, ZHOU Qi<sup>1,2</sup>, JI Gen-shun<sup>1,2</sup>, JI A Jian-gang<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 2. State Key Lab. of Advanced Non ferrous Materials, Gansu Province, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** By means of serial experiments of chemical corrodents, grain boundary etching of  $\text{MoSi}_2$ -based materials prepared with different processings was conducted. Microstructure of corrosion of these materials was investigated by using metallographical microscope XJG-04 and scanning electron microscope (SEM), and the result of corrosion was discussed also. It was found that there is sensibility of intergranular corrosion in the  $\text{MoSi}_2$ -based materials with finer texture, which was prepared by means of hot pressed sintering process and the solution of  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  can be used as grain boundary corrosive to show the size of grain. The microstructure of  $\text{MoSi}_2$ -based materials has great influence on grain boundary corrosion, and the fewer the defects such as porosity, the more beneficial to grain boundary corrosion would be. When the porosity is higher, the corrosion behaves mainly as a sort of crevice corrosion, so that the corrosion is not a suitable way to show the size of grain.

**Key words:**  $\text{MoSi}_2$ ; grain boundary; etching method; fineness; porosity

二硅化钼是一种优异的新型功能结构一体化材料<sup>[1~3]</sup>, 但是二硅化钼的室温脆性和较低的高温强度限制了其作为高温结构材料的应用, 室温增韧和高温补强是二硅化钼作为高温结构材料实用化的关键. 目前, 这方面的改善措施主要是合金化和复合化两种方法<sup>[4~6]</sup>. 但无论是哪一种措施, 都通过采用控制晶界相和基体晶粒大小、改善合金化和复合化颗粒或晶须的合理分布的方法来实现.

由于二硅化钼具有良好的抗腐蚀性能, 氢氟酸、王水及其它酸均不能对其造成腐蚀<sup>[7]</sup>. 关于  $\text{MoSi}_2$  晶粒尺寸的测量, 通常是抛光后直接利用偏光显微镜来观察晶粒尺寸的大小, 而用化学侵蚀来显示晶界的方法却未见报道. 利用偏光显微镜来观察晶粒尺寸时, 一方面受到设备的限制, 另一方面受到试样成分的限制. 当试样受成分的影响不再呈现各向异性时, 就无法利用偏光显微镜来观察晶粒尺寸了. 因此, 评定  $\text{MoSi}_2$  晶粒尺寸的大小, 选择合适的腐蚀剂、测量晶粒尺寸就成了亟待解决的问题. 本文探索了用腐蚀方法, 快速有效地显示二硅化钼的晶界.

收稿日期: 2004-09-17

作者简介: 郭铁明(1969-), 女, 甘肃通渭人, 硕士, 工程师.

# 1 实验方法

## 1.1 试样选择及制备

本实验选取了用热压法和无压法制备的两种纯  $\text{MoSi}_2$  试样,分别编号为 USA、GH. 两种试样的致密度分别为 92.53% 和 72.88%. 试样经金相砂纸粗磨、精磨,然后用毛尼抛光,抛光粉选择  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 抛光后表面应无划痕.

## 1.2 实验方案

由于  $\text{MoSi}_2$  基材料具有金属-陶瓷的两重特性,拥有极强的抗腐蚀性能,普通的腐蚀剂很难使之产生腐蚀.但  $\text{MoSi}_2$  基材料中存在着  $\text{SiO}_2$  玻璃相,且可能在晶界析出,因此本实验选择氢氟酸(HF); 强氧化剂选用硝酸( $\text{HNO}_3$ ),采取  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  方案;水选择蒸馏水,这样是为了更好地控制腐蚀时间.具体腐蚀方案组分如表 1 所示.

表 1 方案 2 腐蚀剂的组分及用量

Tab. 1 Composition and dose of corrodent of scheme - II

组分	HF/ml (分析纯)	$\text{HNO}_3$ /ml (分析纯)	$\text{H}_2\text{O}$ /ml
1	20	10	40
2	10	20	40
3	15	5	50
4	5	15	50

## 1.3 腐蚀条件与方法

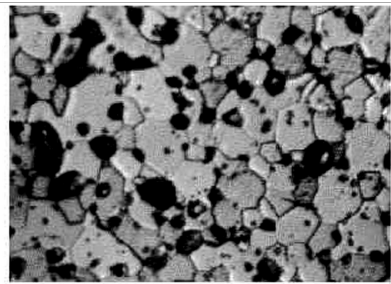
由于 HF 与  $\text{HNO}_3$  加热后容易挥发,使得试剂的浓度减小,影响腐蚀效果与结果分析,因此不对该系列进行加热,而是直接对试样进行擦拭.本实验采用将棉花球浸透试剂后擦拭的腐蚀方法,但棉花球需不断地补充新鲜试剂,并且要定时、及时观察试样的变化,避免过度腐蚀.

# 2 结果与讨论

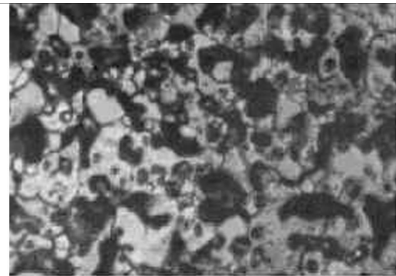
采用表 1 中组分 1 进行腐蚀时,USA 试样在腐蚀 15 min 后显示出了晶界;而 GH 试样在腐蚀 20 min 后才显示出了晶界线条,受孔隙的影响无法显示完整的晶粒.采用组分 2 进行腐蚀,USA 试样采用滴蚀的腐蚀方法在 1 min 内就腐蚀出晶界,获得了令人满意的腐蚀效果;GH 试样在 4 min 的时间内也出现了晶界.组分 3 所需要的腐蚀时间最长,长达 1 h 以上;组分 4 所需时间比较适中,USA 试样为 5 min.腐蚀时试样均有气泡产生.由此可见,腐蚀剂中随着  $\text{HNO}_3$  质量分数的增加,腐蚀时间变短,腐蚀速率明显增大.

采用组分 2 腐蚀后的金相照片如图 1 所示.

图 2a 和图 2b 分别为 USA 试样经腐蚀前后的 SEM 金相图像.图 2a 中黑色相为孔洞,孔洞中的白



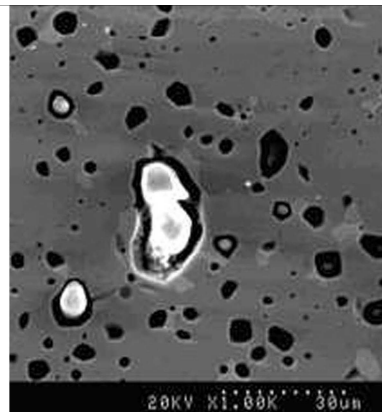
(a) USA 500×



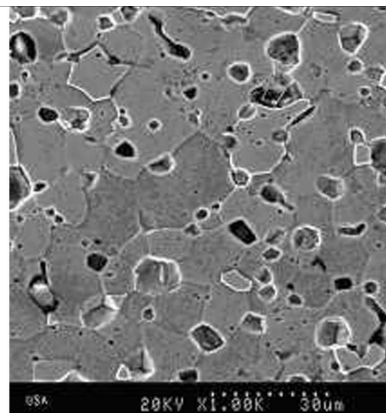
(b) GH 500×

图 1 两种试样经腐蚀后的金相照片

Fig. 1 Micrographs of corrosion of USA specimen (a) and GH specimen (b)



(a) 腐蚀前 1 000×



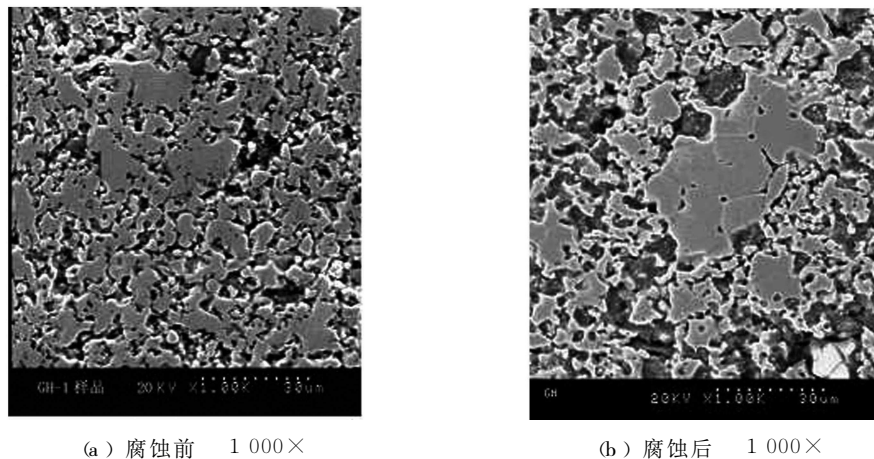
(b) 腐蚀后 1 000×

图 2 USA 试样经腐蚀前后的 SEM 图像比较

Fig. 2 SEM micrographs before and after corrosion of USA specimen

色发亮相为 $\text{SiO}_2$ 玻璃相<sup>[8]</sup>,图2b中可以清晰地看出晶界,并且腐蚀后孔隙的分布特征更能清楚地表现出来,孔洞大多分布于晶界,一些孔洞中镶嵌的玻璃相也清晰可见。

图3a和图3b分别为GH试样经腐蚀前后的SEM金相图像.GH试样由于致密度仅为72.88%,



(a) 腐蚀前 1 000×

(b) 腐蚀后 1 000×

图3 GH试样经腐蚀前后的SEM图像比较

Fig.3 SEM micrographs before and after corrosion of GH specimen

实验中发现USA试样较GH试样的晶界更为清晰,而且晶界显示的时间也明显短.这是由于USA试样致密度高(为92.53%),故腐蚀主要以晶界腐蚀为主,具有晶间腐蚀敏感性;而GH试样由于孔隙率高(孔隙率为27.12%),腐蚀液优先在这些缺陷处腐蚀试样的基体,造成腐蚀液浓度的不断减小,从而使局部晶界显示的时间变长,其腐蚀模式主要为缝隙腐蚀。

对比两种试样在相同的腐蚀方法和腐蚀条件下各试样腐蚀出晶界所需要的时间和腐蚀的效果,通过SEM形貌分析,可以发现:试样的微观结构尤其是孔隙等内因决定了晶界腐蚀过程的快慢和腐蚀效果的好坏,孔隙等缺陷越少,越有利于晶界的腐蚀.当孔隙的数量过高时,由于试样的缝隙腐蚀,则不能用金相腐蚀的方式显示晶粒大小。

### 3 结论

1) 采用 $(\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O})$ 作为致密度较高的 $\text{MoSi}_2$ 基材料的晶界腐蚀剂是可行的,它具有速度快、操作简单、容易配制、腐蚀效果良好等优点。

2) 用无压烧结法制备的致密度较低的 $\text{MoSi}_2$ 基材料,其腐蚀模式主要为缝隙腐蚀.因此不能采用金相腐蚀法显示晶粒大小。

3) 根据腐蚀实验结果来看,该腐蚀剂中的HF

样品中存在大量的空隙,如图3a中的黑色相所示.经腐蚀后在一些连续相上仍能显示出晶界,但是由于大量孔隙的存在破坏了基体的连续性,从而不能显示出完整的晶粒.此外,通过图3a与图3b的对比可看出,经腐蚀后的试样中黑色孔隙的数量有所增加,这说明腐蚀液在这些缺陷处溶化了试样的基体。

存在一个有效腐蚀的最小极限值,HF含量超过这个数值并不会增加腐蚀速度;而腐蚀剂随着 $w(\text{HNO}_3)$ 的增加,腐蚀过程将会大大加快。

4)  $\text{MoSi}_2$ 基材料具有晶间腐蚀敏感性.其显微结构对晶界腐蚀有很大的影响.孔隙等缺陷越少,越有利于晶界的腐蚀。

### 参考文献:

- [1] 马勤,康沫狂,杨延清.二硅化钼基复合材料的现状与前景[J].复合材料学报,1998,15(3):1-6.
- [2] 马勤,阎秉均,尹洁,等.热压 $\text{ZrO}_2\text{-MoSi}_2$ 复合材料的强化效果与机理[J].甘肃工业大学学报,2001,27(4):23-26.
- [3] JIANG W. Working life evaluation of  $\text{MoSi}_2/\text{oxide}$  composite heating elements [J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2000, 64(11): 1 089-1 093.
- [4] 江莞,赵世柯,王刚.二硅化钼材料的研究现状及应用前景[J].无机材料学报,2001,16(4):577-584.
- [5] 罗永第,杨连发.二硅化钼发展现状、市场及应用前景[J].中国铝业,1997(6):124-126.
- [6] YAO Z, STIGLICH J, SUDARSHAN T S. Molybdenum silicide based materials and their properties [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1999, 8(3): 291-304.
- [7] 顾立德.特种耐火材料[M].北京:冶金工业出版社,2002.
- [8] 郭铁明,马勤,周琦,等. $\text{SiO}_2$ 对热压 $\text{MoSi}_2$ 组织结构及性能的影响[J].兰州理工大学学报,2004,30(3):31-34.