

MoSi₂ 机械球磨过程中的物相转变

周琦, 马勤, 郭铁明, 季根顺, 贾建刚

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

摘要: 利用 ZJM10T 型搅拌球磨机、X 射线衍射仪研究 MoSi₂ 粉末在球磨过程中的固态相变行为。结果表明, 随着球磨时间的延长, MoSi₂ 粉末的衍射峰强度不断减弱、衍射峰逐渐宽化。当球磨强度较高, 提供的能量达到相变所需的能量时, 粉末发生 *t*-MoSi₂ 相向 *h*-MoSi₂ 相的转变, 否则, 粉末仅发生物理变化。随着球磨时间的增加, *h*-MoSi₂ 相的量逐渐增加, 继续球磨, MoSi₂ 合金粉末呈非晶化。*h*-MoSi₂ 相与 *t*-MoSi₂ 相在原子的堆垛顺序上有所不同, 它可以在 *t*-MoSi₂ 晶体结构中原位形成。

关键词: 金属材料; MoSi₂; 机械球磨; 固态相变; 堆垛顺序

中图分类号: TF123.111; TG111.5; TG115.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0211(2005)03-0028-04

以多用途而著称的难熔金属硅化物 MoSi₂ 兼具金属和陶瓷的双重特性, 已成为金属间化合物合金中最有希望作为高温结构功能一体化的新材料之一^[1-2]。自 20 世纪 80 年代后期, MoSi₂ 的机械合金化制备技术受到广泛重视^[3-5], 但至今对 *t*-MoSi₂ 和 *h*-MoSi₂ 两种晶相的形成规律与转变机制还没有一个比较统一的认识。

1 实验方法

取一定量不锈钢球和 MoSi₂ 粉末一起装入氩气保护的不锈钢罐中, 球料比分别为 10:1 和 20:1。随后在 ZJM10T 型搅拌球磨机上分别以 450r/min 和 600r/min 的速度研磨。每隔预定时间在氩气保护的手套箱内取少量粉末用 D/MAX-II A X 射线衍射(XRD)仪测定粉末的相组成, 采用 CuK_α 辐射, 石墨单色器, 步进扫描方式且固定时间的方法测量。条件为: 管压 50kV, 管流 80mA, 扫描速度 4°/min, 步长为 0.02°。

2 结果与讨论

2.1 机械球磨过程中的结构变化

MoSi₂ 粉末球磨过程中, 当球料比为 10:1, 转速为 450r/min 时, 球磨 80h 后, 产物中未有新相生成, 见图 1。而当球料比为 20:1, 转速为 600r/min 时, 球磨 60h 后, 产物中有新相生成, 见图 2。经分析可

知, 生成的新相是 *h*-MoSi₂。随着球磨时间的延长, *h*-MoSi₂ 的峰强有逐渐增加的趋势, 继续球磨, MoSi₂ 合金粉末呈非晶化, 即在球磨过程中, 先由 *t*-MoSi₂ 生成 *h*-MoSi₂, 其晶粒尺寸接近纳米晶, 随着球磨过程的继续进行, 粉末逐渐呈非晶化。图 2 表明, 对球磨 30h 的 MoSi₂ 粉末进行 XRD 分析, 当衍射角 $2\theta = 44.614^\circ$ 时出现最大峰值, 所对应的半高宽 $\beta = 9.774 \times 10^{-3}$ rad, 计算的晶粒尺寸 $d_c = 22.17$ nm。而经球磨 60h 的 MoSi₂ 粉末, 当衍射角 $2\theta = 44.627^\circ$ 时出现最大峰值, 所对应的半高宽 $\beta = 8.378 \times 10^{-3}$ rad, 此时晶粒尺寸 $d_c = 21.86$ nm。经球磨 90h 的 MoSi₂ 粉末, 当衍射角 $2\theta = 44.608^\circ$ 时峰值最大, 所对应的半高宽 $\beta = 8.378 \times 10^{-3}$ rad, 此时晶粒尺寸 $d_c = 19.89$ nm。

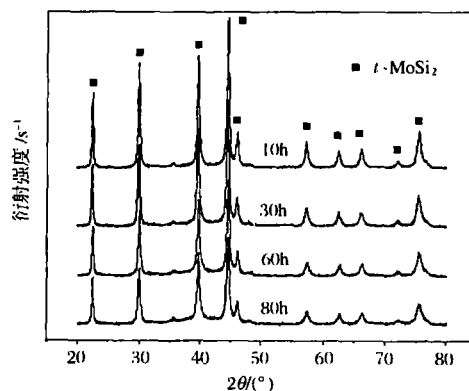


图 1 球磨不同时间后 MoSi₂ 粉末的 XRD

Fig.1 XRD patterns of MoSi₂ powder milled for various times

试验结果表明, 随球磨时间的延长, 峰强逐渐减小并宽化, 这一现象是机械力作用导致粉末晶体结

收稿日期: 2004-03-08

基金项目: 国家教育部高等学校骨干教师资助计划项目

作者简介: 周琦(1963-), 女, 长沙市人, 副教授, 硕士, 主要从事材料微观结构及制备、材料腐蚀与防护等方面的研究。

构无序化和传统解理方式被削弱的结果。球磨过程中,随着微细化而使粒径减小的同时,还产生颗粒表面晶格的不规则化及结晶性的下降,即在机械力作用下,有序的结晶结构被破坏,形成非晶态层最终导致整个结晶颗粒无定形化。由于衍射线的半峰宽化与晶格尺寸呈反比,与晶格应变呈正比,因此,半峰宽增大说明 MoSi₂ 粉末颗粒晶格内应变的加强,晶粒内部产生晶格缺陷。在高速球磨过程中,粉末粒子承受巨大的碰撞和冲击,可产生前述的结晶不规则、非结晶化、中间结晶相等状态,并形成增大的不稳定相。如不断地施加压缩、剪切、弯曲、延伸等力,从而发生大量的塑性变形,使其能量超过不稳定相转移和结晶的活化能时,就要产生物相转变。

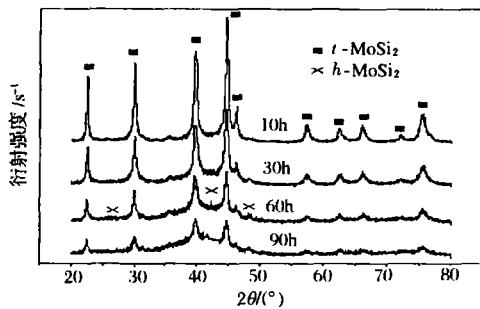


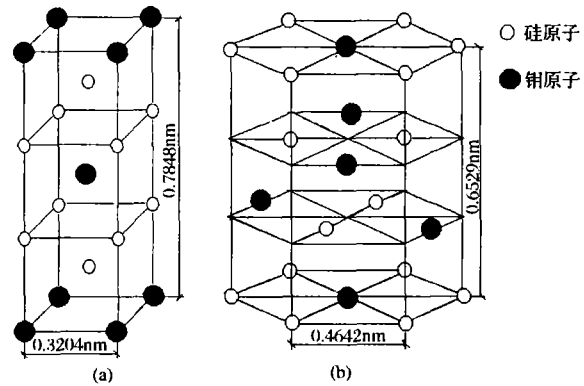
图2 球磨不同时间后 MoSi₂ 粉末的 XRD

Fig.2 XRD patterns of MoSi₂ powder milled for various times

2.2 机械球磨过程中的物相转变

MoSi₂ 具有两种同素异构体,如图3所示。室温下其稳定相是具有 C11_b 型结构的四方相,记作 *t*-MoSi₂,属空间群 I4/mmm 的正方晶系,点阵参数 $a = 0.3204\text{nm}$ 、 $c = 0.7848\text{nm}$ 、 $c/a = 2.452$ 。而高温六方相,记作 *h*-MoSi₂,是 C40 型结构,空间群为 P6₂22 的六方晶系,点阵参数为 $a = 0.4642\text{nm}$ 、 $c = 0.6529\text{nm}$ 、 $c/a = 1.407$ ^[6]。然而,有人认为 MoSi₂ 固相直到熔化仅存在 *t*-MoSi₂ 相,不存在六方相,*h*-MoSi₂ 晶相是杂质稳定化所致^[7]。因此,究竟是 *h*-MoSi₂ 还是 *t*-MoSi₂ 为稳定相仍无定论。

在长时间的球磨过程中,粉末粒子产生塑性变形并伴随着超结构中众多不完全位错的产生而引入大量的层错,即在 *t*-MoSi₂ 晶相中产生大量的层错,这些层错便形成大量的更为细小的 C40 型 *h*-MoSi₂ 纳米微晶。MoSi₂ 球磨产生的层错能即与 C40 型和 C11_b 型结构的自由能差相当,根据计算 C40 型和 C11_b 型结构的自由焓相差差不多,即这两种结构的层错能相差很小(约为 $0.025\text{eV}\cdot\text{atm}^{-1}$)^[8]。由于体系



(a) - *t*-MoSi₂; (b) - *h*-MoSi₂

图3 MoSi₂ 的晶体结构

Fig.3 Crystal structure of MoSi₂

中微观粒子总是由混乱度小的状态自动趋向于混乱度大的状态,直至混乱度最大或微观状态数量最多的平衡态为止。由图3和图4不难看出,C40型结构原子堆垛的无序性要比C11_b型大,其对称性低于C11_b型,又 *t*-MoSi₂ 与 *h*-MoSi₂ 物质结构不同,它们可以影响振动频率,从而影响振动熵,进而影响结构的稳定性^[9]。因此 *h*-MoSi₂ 的位形熵与振动熵均大于 *t*-MoSi₂,也就是说 C40 型结构要比 C11_b 型结构具有更大的熵值,换言之 *t*-MoSi₂ → *h*-MoSi₂ 的转变从热力学上而言是一熵增 ($\Delta S > 0$) 的自发过程。从 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 来看,由于 ΔH 较小,所以当温度升高(相当于机械研磨加强) $T\Delta S$ 一项增大,就可使 $\Delta G < 0$,从而使 *t*-MoSi₂ → *h*-MoSi₂ 转变成为可能。

从 *t*-MoSi₂ (C11_b 型) 和 *h*-MoSi₂ (C40 型) 两种晶体结构的密排面 {110} 和 {0001} 上的原子组态而言,两者基本相同仅堆垛顺序不同。C11_b 型结构的堆垛顺序是 ABABAB……,见图4a,当沿 C11_b 型结构 [110] 方向观察时,可清楚地看到 (110) 晶面的这种堆垛方式。C40 型结构的堆垛顺序是 ABCABC……,见图4b,当沿 C40 型结构 [0001] 方向观察时,也可清楚地看到 (0001) 晶面的这种堆垛方式。显然,对 C11_b 型结构的 {110} <111> 滑移系进行 1/2 柏氏矢量的滑移操作,即可实现 C40 型结构,即 C40 型结构可以在 C11_b 型结构的层错上原位形成^[10]。文献[11]表明,对大多数无序合金及一些有序合金,存在 *fcc* → *hcp* 相变现象。面心结构 (*fcc*) 向密排结构 (*hcp*) 的相变是通过内禀层错的方式进行的,即 Shockley 不全位错在 *fcc* 的 {111} 面上运动,产生 ABC ∥ BCABC 堆垛(竖线代表层错面),层错面附近的堆垛次序 BCBC 是 *hcp* 结构的堆垛方式,因此 *fcc* 结构的一个内禀层错是一个 *hcp* 核胚。如果每隔

一层{111}面产生一个内禀层错,则hcp核胚得以加厚,fcc结构转变为hcp结构。所以,MoSi₂的相变毫

无疑问必然也要经受这一变化过程,即在机械合金化过程中发生t-MoSi₂相向h-MoSi₂相的转变。

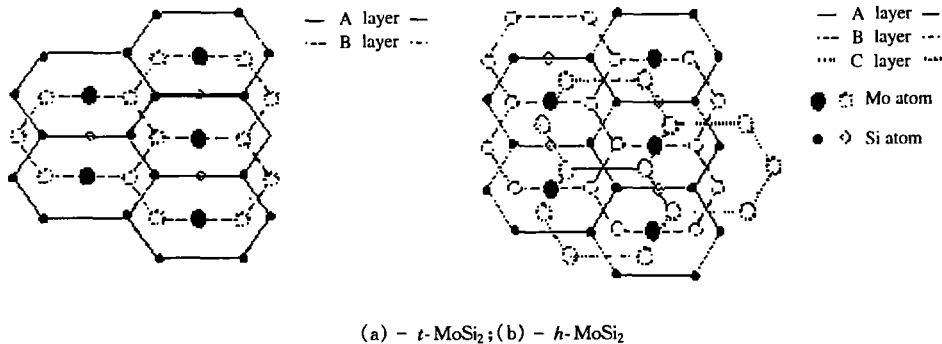


图 4 MoSi₂ 结构密排面上的原子堆垛顺序

Fig. 4 Stacking order of a close-packed plane in MoSi₂

从动力学角度主要是球料比、转速、球磨时间的影响等。由图 1 可见,球料比为 10:1 时,MoSi₂ 粉末球磨 80h 仍未有 h-MoSi₂ 相出现,而图 2 显示,球料比为 20:1 时已有少量 h-MoSi₂ 相生成。这说明球料比较低时,球磨中球的数量较少,发生球与球的碰撞次数较少,球间粉末的碰撞力低,粉末不能获得足够的能量,物相转变所需时间较长。球料比较高时,球磨过程中球与球的碰撞次数增多,球的碰撞力加大,球间粉末相对减少,易于变形和细化,系统内储能增加,混合粉末在较短时间内有足够的能量发生相变,即物相转变所需时间较短^[12]。同样,转速较低,传递的能量不足以引起相变,转速增大,传递的能量增大,从而引起物相转变^[13]。

根据能量高低材料结构可分为稳态结构与亚稳态结构。材料得到的结构是稳态或亚稳态,取决于转变过程的推动力和阻力(即热力学条件和动力学条件),阻力小时得到稳态结构,阻力很大时则得到亚稳态结构。亚稳态结构可能长期保持相对稳定,但在合适条件下有可能逐步向稳态结构过渡^[14]。在非平衡制备过程中,由于存在动力学上的阻力,亚稳相在具有实际意义的时间尺度内可成为“稳定”存在的相,这种现象存在于任何合金系。对 Mo-Si 合金系,h-MoSi₂ 是室温亚稳相,球磨过程中粉末粒子产生的塑性变形诱发了 t-MoSi₂ → h-MoSi₂ 的相变,即

经长时间研磨,t-MoSi₂ 逐渐向纳米晶态的 h-MoSi₂ 转变,直到最终都形成非晶态的 MoSi₂。因此只要通过一种外界过程增加合金相热力学系统的过剩焓或过剩自由能,如图 4 所示,使其达到一定值,就具备形成亚稳相的能量条件。此外还必须在动力学上控制条件,使这种被注入过剩焓或过剩自由能的亚稳相不能得到恢复,就可以得到“稳定”的亚稳相。

3 结论

(1) MoSi₂ 粉末球磨过程中,随球磨时间的延长,X 射线衍射峰强逐渐降低且宽化。

(2) 球磨 MoSi₂ 粉末的过程中,当球磨强度较低,提供的能量不足以发生固态相变时,粉末仅发生物理变化。当球磨强度较高,提供的能量达到相变所需的热力学条件和动力学条件时,粉末发生 t-MoSi₂ 相向 h-MoSi₂ 相的转变。

(3) h-MoSi₂ 相与 t-MoSi₂ 相在原子堆垛次序上有所不同,h-MoSi₂ 相可以在 t-MoSi₂ 晶体结构中原位形成。

(4) 在高能球磨过程中,粉末粒子承受巨大的碰撞和冲击,从而发生大量的塑性变形。这些塑性变形诱发了 t-MoSi₂ → h-MoSi₂ 的相变。因此 h-MoSi₂ 是一种较高能态的室温亚稳相,其生成需要一定的能量条件。

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] 陈雪梅. MoSi₂ 基复合陶瓷的高温氧化行为[J]. 机械工程材料,1999,23(3):30-32.
- [3] Schwarz R B, Srinivasan S R. Synthesis of molybdenum disilicide by mechanical alloying [J]. Materials Science and Engineering, 1992, A155: 75-83.
- [4] 柳 林,秦 勇. 球磨能量对 Mo-Si 混合粉末机械合金化的影响[J]. 金属学报,1996,32(4):423-427.

(下转第 33 页,Continued on p. 33)

Effect of Cold Deformation and Ageing Heat Treatment on Microstructure and Hardness of Cu-Cr-Zr Alloy

WANG Ming-jia, WANG Yan

(Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Department of Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinghuangdao 066004, Hebei, China)

Abstract

The variation of the microstructure and hardness of a Cu-Cr-Zr alloy in various strains and ageing temperatures is investigated. The results show that the hardness of Cu-Cr-Zr alloy can be increased by the cold deformation and the ageing heat treatment, respectively, and the comprehensive result of ageing treatment after cold deformation for the Cu-Cr-Zr alloy is more remarkable. The hardness of the alloy appears a peak while ageing at 480°C.

Keywords: metal material; Cu-Cr-Zr alloy; cold deformation; ageing heat treatment; hardness

(上接第 30 页, Continued from p.30)

- [5] Bokhonov B B, Konstanchuk I G, Boldyrev V V. Sequence of phase formation during mechanical alloying in the Mo-Si system [J]. *Journal of Alloying and Compounds*, 1995, (218): 190 - 196.
- [6] Mitchell T E, Castro R G. Dislocations, twins, grain boundaries and precipitates in MoSi₂ [J]. *Materials Science and Engineering*, 1992, A155: 241 - 249.
- [7] William J Boettinger. Application of ternary phase diagrams to the development of MoSi₂-based materials [J]. *Materials Science and Engineering*, 1992, A155: 33 - 44.
- [8] Eungjoon Chi, Jaeyeob Shim. Silicide formation by solid-state diffusion in Mo/Si multiplayer thin films [J]. *Journal Mater Sci*, 1996, (31): 3567 - 3572.
- [9] 肖纪美, 朱逢吾. 材料能量学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 193 - 204.
- [10] 马勤, 余宁, 康沫狂, 等. Mo, Si 混合粉末的机械合金化[J]. *材料研究学报*, 1998, 12(3): 270 - 273.
- [11] 陈奇志, 褚武扬, 颜庆云, 等. 有序合金中 FCC→HCP 相变温度内出现的缺陷[J]. *金属学报*, 1999, 35(1): 1 - 5.
- [12] 张厚安, 王德志, 刘心宇. 二硅化钼机械合金化过程的研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 1999, 137(6): 556 - 559.
- [13] 李岩, 刘心宇. 二硅化钼球磨工艺的探讨[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2000, 142(9): 11 - 14.
- [14] 石德珂. 材料科学基础[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003: 27 - 30.

Solid Phase Transformation of MoSi₂ in Mechanical Milling Process

ZHOU Qi, MA Qin, GUO Tie-ming, JI Gen-shun, JIA Jian-gang

(State Key Laboratory of New Nonferrous Metallic Materials of Gansu Province, College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract

The solid phase transformation of MoSi₂ in mechanical milling process are studied with ZJM10T miller and X-ray diffractometer(XRD). The results show that the intensity and width of diffraction peak of MoSi₂ powder are continuously decreased and increased with the increase of the mechanical milling time, respectively. During the process of milling, the *h*-MoSi₂ phase appears while the strength of milling is high enough, otherwise only the physical changes occur in MoSi₂ powder. The amount of *h*-MoSi₂ is gradually increased, and the MoSi₂ powder will be transferred into non-crystalline structure with the continuously increasing of the grinding time. The stack sequence of *h*-MoSi₂ is different from the *t*-MoSi₂, and *h*-MoSi₂ can be formed from the crystallite of *t*-MoSi₂ in situation.

Keywords: metal material; MoSi₂; mechanical milling; solid phrase transformation; stacking fault