

# MoSi<sub>2</sub> Prepared by Mechanical Alloying and Analysis of Structure Property

Xiao-hong Zhang<sup>1</sup>, Zheng-ping Wang<sup>2</sup>, Ying-jie Qiao<sup>1</sup>

Harbin Engineering University, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin, Heilongjiang

Harbin Engineering University, College of Science, Harbin, Heilongjiang

Email: qiaoyingjie@hrbeu.com.cn

**Abstract:** With Si powders and Mo powders as reactant, MoSi<sub>2</sub> compound was synthesized by mechanical alloying. The effect of ball milling charge ratio, ball to powder weight ratio and time on the mechanical alloying synthesis of MoSi<sub>2</sub> were studied. XRD and SEM were used to analyze the structure and phase composition. The results show that fine grain of MoSi<sub>2</sub> intermetallic compound powder were obtained with milling additives, 20:1 of ball to powder weight ratio, 600r/min of ball milling charge ratio, 48h of ball milling time.

**Keywords:** mechanical alloying, MoSi<sub>2</sub>, ball to powder weight ratio, synthesis

## 机械合金化制备 MoSi<sub>2</sub> 及组织性能分析

张晓红<sup>1</sup>, 王政平<sup>2</sup>, 乔英杰<sup>1</sup>

(哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江, 哈尔滨 150001)

(哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江, 哈尔滨 150001)

Email: qiaoyingjie@hrbeu.edu.cn

**摘要:** 采用机械合金化法, 以 Si 粉和 Mo 粉为原料制备 MoSi<sub>2</sub>, 分析球磨机转速、球料比以及球磨时间等因素对产物的影响, 并采用扫描电镜、X 射线衍射等测试手段对产物的结构和相组成进行分析, 结果表明: 在球磨助剂的作用下, 当球料比为 20:1 时, 在 600r/min 的转速下球磨 48h, 能够获得颗粒细小的合金化 MoSi<sub>2</sub> 金属间化合物粉体。

**关键词:** 机械合金化; 二硅化钼; 球料比; 制备

### 1 引言

难熔金属间化合物二硅化钼(MoSi<sub>2</sub>) 由于具有很高的熔点(2030℃)、极好的抗氧化性和适中的比重, 特别是它具有可贵的 R 特性, 即在温度升高时其强度并不下降, 因此使其在国际材料界被广泛的关注。MoSi<sub>2</sub> 的制备方法通常有机械合金化法(MA), 热压法(HP), 高温自蔓延合成法(SHS), 放电等离子烧结法(SPS)、等离子喷涂法(PS)等。其中机械合金化作为一种高能球磨粉末合成的新技术, 具有以下优点: (1)可以在室温下产生原子级合金化; (2)能够获得低杂质含量的合金, 在制备 MoSi<sub>2</sub> 的过程中, 有助于避免氧的混入; (3)能够容易地控制第二相的添加和产品的尺寸<sup>[1-3]</sup>。

机械合金化法合成 MoSi<sub>2</sub> 可分四个阶段<sup>[4-8]</sup>: (1)初始活化; (2)活化; (3)合金化; (4)微晶和非晶化。由于在球磨过程中, 磨球的激烈碰撞使粉末颗粒产生空

位、位错等大量晶格缺陷, 导致系统内储能增加, 引起 Mo(Si)固溶和原子级反应。本文采用 Si 粉和 Mo 粉为原料, 室温下机械合金化制备 MoSi<sub>2</sub>, 并分析球料比、球磨机转速、球磨时间以及球磨助剂等因素对机械合金化的影响, 优化试验工艺, 并通过 SEM、XRD 等分析测试手段对产物的结构和组成进行分析和表征。

### 2 试验

#### 2.1 MoSi<sub>2</sub> 的合金化制备

采用郑州驰达钨钼制品有限公司的 Mo 粉和上海寿长实业发展有限公司生产的 Si 粉为原料, 采用 QM-1SP4 型行星式球磨机对 Mo 粉和 Si 粉进行混合球磨, 通过表 2 所列的试验参数机械合金化制备 MoSi<sub>2</sub>。

#### 2.2 样品的性能及表征

采用荷兰飞利浦(FEI)公司生产的 Quanta 200 扫

表 2 机械合金化实验参数

Table2 Parameters of mechanical alloying experiments

编号	球料比	转速 (r/min)	时间 (h)	是否加入助磨剂
A1	20:1	600	20	是
A2	10:1	600	20	
A3	20:1	450	20	
A4	10:1	450	20	
B1	10:1	600	20	
B2	20:1	600	20	
C1	20:1	450	48	否
C2	20:1	600	12	
C3	20:1	600	24	
C4	20:1	600	36	
C5	20:1	600	48	
C6	20:1	600	54	

描电子显微镜(Scanningelectron Microscope, SEM)观察原始粉末显微组织、材料表面及断口形貌像以及压痕扩展路径, 加速电压为 20kV。采用日本理学电机(Rigaku)Dmax-rB 型旋转阳极 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 分析仪分析混料过程中的物相变化以及粉末在反应烧结过程中相的变化以及烧结后材料。实验条件为 Cu 靶  $K\alpha$  辐射, 加速电压 40kV, 电流 50mA, 扫描速度  $8^\circ/\text{min}$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 球料比对机械合金化的影响

在 600r/m 的转速和球磨时间为 20h 的情况下考察了球料比分别为 10:1 和 20:1 两组不同情况下的合金化粉末的 XRD 衍射峰, 如图 3 所示。从图中可以看出, 采用 20:1 的球料比获得的合金粉末的衍射峰明显强于采用 10:1 的球料比条件的衍射峰强度。产生这种情况的原因可能是由于在球磨罐体积相同的条件下, 较高的装球量可以提高磨介填充率, 使在其他条件一定的状况下有效提高球磨效率。但球料比也不能过高, 因为过高的磨介填充率会使磨球在达到最大撞击能的过程中遇到内层磨球的阻碍, 从而降低撞击能量, 不仅粉碎效率低还增加比能耗。在试验研究中还发现, 过高的球料比会造成合金化粉末的产出率的下降, 同时也会使球磨介质的污染程度增加。本试验选取的磨介填充率为 0.3, 在此磨介填充率的条件下, 采用 20:1 的球料比将使球磨效率更高, 更有利于机械合金化的进行。

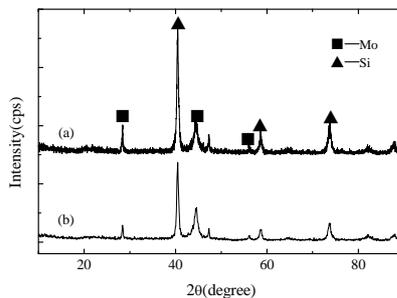


Fig.3 XRD pattern after ball milling for 600r/min with different ratio

of grinding media to material

(a) ratio of grinding media to material is 20:1, ball milling for 20h;

(b) ratio of grinding media to material is 10:1, ball milling for 20h

图 3 不同球料比 600r/min 球磨后的 XRD 图谱

#### 3.2 球罐转速对机械合金化的影响

磨球对粉料的撞击能量直接影响机械合金化的效果。球磨机的转速又对磨球的撞击能量大小有着直接的作用。选取了直径  $\Phi 10\text{mm}$  的磨球分别在 450r/min 和 600r/min 的转速下进行球磨, 48h 后观察机械合金化的结果, 并分析球磨机的转速对产物的影响, 其结果如图 4 所示。从图中可以看出, 球磨机不同的转速对球磨产物产生明显的影响。转速为 450r/min 时, 球磨 48h 后的粉料的 XRD 图谱中的 Mo 衍射峰依然尖锐。但转速升至 600r/min 后, 同样球磨 48h, XRD 衍射峰强明显增强, 且  $\text{MoSi}_2$  衍射峰明显出现。这是由于当球料比相同时, 转速越大, 磨球对粉料的撞击能量越高, 越有利于新相的生成。

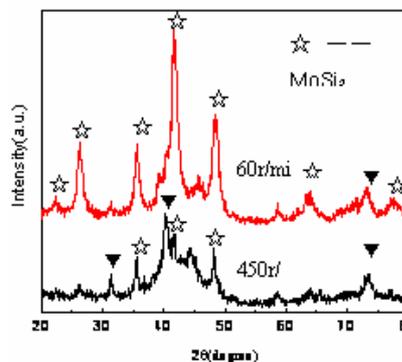


Fig. 4 XRD pattern of powder at different rotational speed

图 4 不同球罐转速下的 XRD 图

### 3.3 球磨时间对机械合金化的影响

在球料比和球罐转速一定的情况下，球磨时间的长短影响最终合金化粉末的质量。球磨时间短，导致机械合金化不完全，不能够使粉末完全转变为  $\text{MoSi}_2$  基体粉末，但是球磨时间过长，虽然可以达到机械合金化的完全反应，但是，在消耗过多能量的同时还容易对基体中引入杂质相。考察转速为 600r/min，球料比为 20:1 的条件下，球磨 12h、24h 和 48h 后的粉料的 XRD 图谱，如图 5 所示，结果最终以达到完全合金化为目的。从图中可以看出，600r/min 球磨 12h 后，Si 的衍射峰已经完全消失，同时有  $\text{MoSi}_2$  的衍射峰产生，说明此时机械合金化反应已经开始。球磨 24h 时后， $\text{MoSi}_2$  的衍射峰显著地增强，说明机械合金化主要在这个阶段发生，但此时的单质 Mo 的峰仍为最强峰。延长球磨时间至 48h 时，Mo 峰基本上消失，说明机械合金化已经基本完成，所以 600r/min 球磨的机械合金化产物为  $\text{MoSi}_2$ 。XRD 的衍射结果表明，在这种球磨的条件下，机械合金化的形成过程需要较长的孕育期，生成的新的合金化相  $\text{MoSi}_2$  也是在一个相当长的时间内逐渐形成的。这种需要较长的时间逐渐形成新相的机械合金化反应的机理一般被认为是由机械诱导的扩散控制反应。

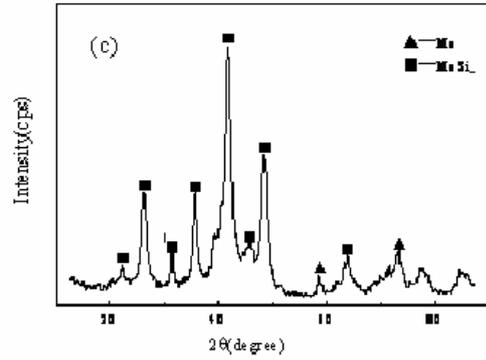
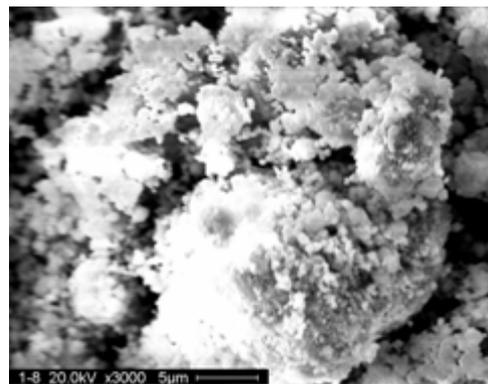
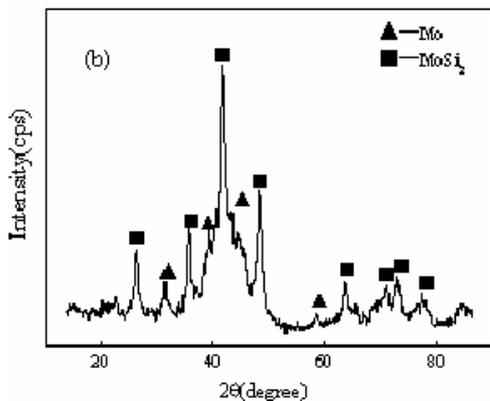
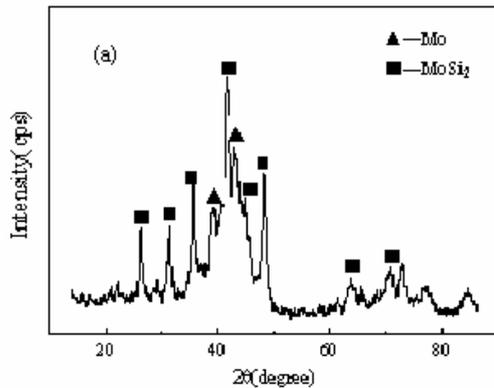


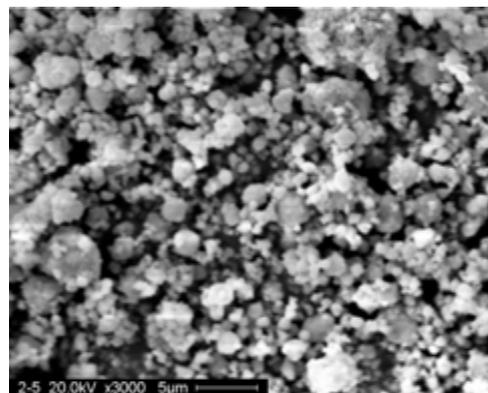
Fig.3-5 Affect of ball milling time on mechanical alloying (a) 12h; (b)24h; (c)48h

图 5 球磨时间对机械合金化的影响

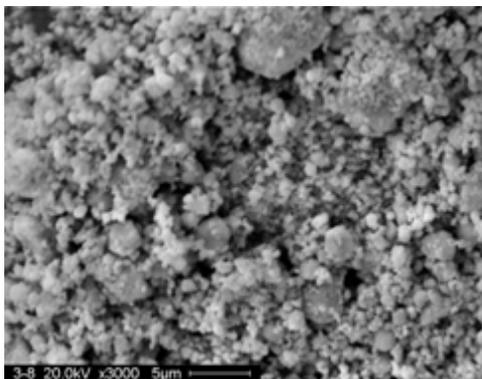
图 6 为转速为 600r/min，球料比为 20:1 条件下球磨不同时间所得粉末在放大倍数为 3000 倍时的扫描电镜照片。由图可以看出，在球磨刚开始的时候，还有较大颗粒存在，随着球磨时间的增加，在 24 小时到 36 小时期间，颗粒变的细小均匀，这时机械合金化达到最好的效果。球磨到 48 小时，有部分粉体出现团聚的现象。



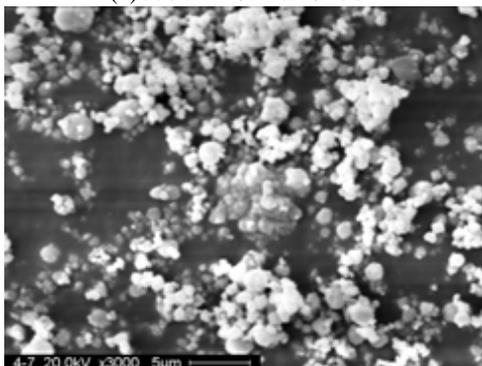
(a)600r/min, 20:1, 12h;



(b)600r/min, 20:1, 24h;



(c)600r/min, 20:1, 36h



(d)600r/min, 20:1, 48h

Fig. 6 SEM photos of the powder milled for different time

图 6 球磨不同时间后粉末的表面形貌

### 3.4 球磨助剂对机械合金化的影响

球磨助剂选择为乙醇,采用湿混的方法进行球磨,加入乙醇量为球磨罐体积的 1/2,将粉末和磨球完全浸没。所得试样经干燥研磨后进行 XRD 分析,所得图谱如图 7 所示。由图可以看出,无论在何种球磨条件下,都没有新相产生,说明球磨时助磨剂的加入并不能促使 Mo 粉和 Si 粉向 MoSi<sub>2</sub> 发生转变。

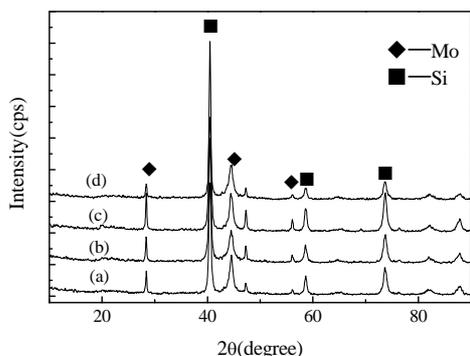


Fig.7 XRD pattern of ball milling products after adding alcohol

图 7 加入乙醇后所得球磨产物的 XRD 图谱

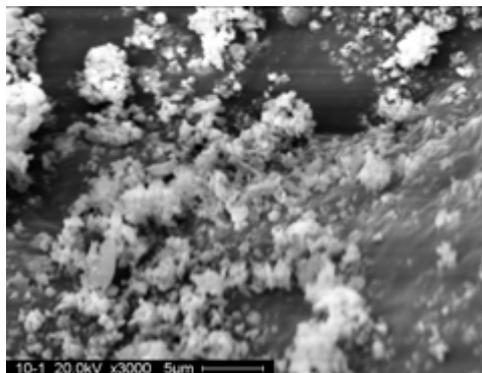


Fig.8 SEM photo of ball milling product after adding alcohol

图 8 加乙醇后球磨产物的 SEM 照片

(a) 450r/min, 20:1, 20h; (b) 600r/min, 10:1, 20h;

(c) 450r/min, 10:1, 20h; (d) 600r/min, 20:1, 20h

图 8 为加入乙醇转速 600r/min, 球料比为 20:1 条件下球磨 20 小时所得产物的在放大倍数为 3000 倍时的 SEM 照片。从图中可以看出,虽然没有新相生成但粉末变的更加细小均匀,说明助磨剂的加入有助于粉末的细化使其得到更好的分散。在球磨过程中,颗粒的尺寸磨到一定的程度时,已不再减小,相反由于表面活性增强,颗粒开始团聚,加入助磨剂的试样,助磨剂吸附于固体表面,减小颗粒的表面力,阻止颗粒的粘附和团聚的作用,故颗粒团聚现象不明显,且随球磨时间的进行,颗粒尺寸继续减小。

## 4 结论

在乙醇球磨助剂的作用下,当球料比为 20:1 时,在 600r/min 的转速下球磨 48h,能够获得颗粒细小的合金化 MoSi<sub>2</sub> 金属间化合物粉体。

## References (参考文献)

- [1] Hongyi Zhou, Danqing Yi, Zhangzhi Shi. MoSi<sub>2</sub>-based high-temperature structural materials research. *Materials Review*. 2006, 20: 404~408.  
周宏明, 易丹青, 石章智. MoSi<sub>2</sub> 基高温结构材料的研究进展. *材料导报*. 2006, 20: 404~408.
- [2] Houan Zhang, Jianguang Xu, Jianhui Yan. Molybdenum disilicide and its preparation and properties of composite materials. National Defence Industry Press. Beijing. 2007: 1~3.  
张厚安, 许剑光, 颜建辉, 胡小平. 二硅化钼及其复合材料的制备与性能. 国防工业出版社. 北京. 2007: 1~3.
- [3] A.K.Vasudevan, J.J.Petrovic. A comparative Overview of Molybdenum Disilicide Composite. *Materials Science and Engineering*. 1992, A115:1~17.
- [4] Ma Q, Wang C and Xue Q. Structure development during mechanical alloying of Mo and Si Powders[J]. *稀有金属材料与工程*. 2003, 32(3):170-172.
- [5] R. B. Schwarz, S. R. Srinivasan, J. J. Petrovic. Synthesis of Molybdenum Disilicide by Mechanical Alloying. *Mater.Sci.Eng.* 1992, A155:75~83.

- [6] T. Dasgupta, A.M. Umarji. Thermal properties of MoSi<sub>2</sub> with minor aluminum substitutions. *Intermetallics*. 2007, 15: 128~132
- [7] Qin Ma, Ning Yu, Mokuang Kang. Mo, Si mixed powder by mechanical alloying [J]. *Materials Research*, 1998,12(3):267-271  
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):267-271
- [8] Xinyu Liu, Houan Zhang, Mengjun Wang. Mechanical alloying of MoSi<sub>2</sub> based composite materials. *Materials Review*. 2002, 26(5): 17 ~ 20 刘心宇, 张厚安, 王孟君. 机械合金化制备 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料. *材料导报*. 2002, 26(5): 17~20