

超重力场辅助燃烧合成 Mo 合金

鲁楠^{1,2}, 贺刚², 刘家希^{1,2}, 李江涛^{1,2}

(1. 中国科学院大学, 北京 100049)

(2. 中国科学院理化技术研究所 低温工程学重点实验室, 北京 100190)

摘要: 以 Al、MoO₃、SiO₂ 和 B₂O₃ 为原料, 采用超重力场辅助燃烧合成的方法制备了 Mo 合金, 并研究了 B₂O₃ 组分含量对 Mo 合金的物相组成、微观结构和力学性能的影响。在 1000 g 超重力场作用下, 燃烧合成生产的金属与陶瓷熔体快速分离和凝固, 获得致密度高的 Mo 合金样品。采用 X 射线衍射 (XRD) 仪、扫描电子显微镜 (SEM) 对 Mo 合金的物相组成和微观形貌进行了研究。对反应合成产物的 X 射线衍射分析表明, 随着 B₂O₃ 组分含量的增加, 产物中有新相生成, 新相的主要成分为 Mo₃Si 和 Mo₅SiB₂。结果表明: 当反应物 B₂O₃ 组分的质量分数由 0 增加至 12%, 产物 Mo 合金的密度由 9.76 g/cm³ 下降至 9.35 g/cm³, 硬度由 300 MPa 增加至 1035 MPa, 抗弯强度由 711 MPa 下降至 460 MPa。在超重力场的作用下, B₂O₃ 含量的增加促进了新相的产生, 新相 Mo₃Si 和 Mo₅SiB₂ 的产生对 Mo 合金起到了增强的作用。

关键词: 燃烧合成; 超重力场; Mo 合金

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-311-04

钼是一种具有许多优异的物理化学及力学性能的稀有金属, 其原子间的结合力极强, 在常温 and 高温条件下都具有较高的强度。此外, 金属钼还具有膨胀系数小, 导电率大, 导热性好, 在常温下不与盐酸、氢氟酸及碱溶液反应等优点。因此, 钼及其合金在冶金、农业、电气、化工、环保和宇航等领域有着广泛的应用和良好的前景^[1]。

虽然钼及其合金具有许多优异的性能, 但它具有低温脆性, 限制了其应用范围^[2]。因此, 不断研究开发性能优异的 Mo 合金及其新型制备方法具有重要意义。

超重力场辅助燃烧合成技术是结合了燃烧合成和超重力技术的特点, 具有工艺简单、反应迅速、反应温度高等优点, 是一种快速制备无机块状材料的新技术^[3-5]。超重力场辅助燃烧合成技术一方面利用燃烧反应放出的热量生成产物熔体; 另一方面, 利用超重力场对传质和传热过程的定向强化, 使得产物熔体快速沉降, 冷却后得到致密度高的块状材料^[4]。

Liu Guanghua 等^[6,7]采用了超重力燃烧合成的方法, 利用铝热反应放出的热量制备了 W-Cr 合金。当 $n(W):n(Cr)=1:1$ 时, 采用这种新型技术制备的 W-Cr 合金具有呈梯度分布的微观结构; 且其硬度提高到 11.2 GPa, 是采用粉末烧结技术制备的 W-Cr 合金硬度的 2 倍。在此基础上, 本实验以 Al、MoO₃、SiO₂ 和

B₂O₃ 为原料, 采用超重力场辅助燃烧合成的方法制备 Mo 合金。并研究 B₂O₃ 含量对产物 Mo 合金的物相组成、微观形貌和力学性能的影响。有望为制备致密度高的 Mo 合金提供一种高效快速的实验方法。

1 实验

实验原料为 Al 粉 (粒度范围为 45~75 μm, 纯度为 99.9%); MoO₃ 粉 (粒度约为 45~75 μm, 纯度为 99.9%); SiO₂ 粉 (粒度范围为 25~45 μm, 纯度为 99.0%); B₂O₃ 粉 (粒度范围为 45~150 μm, 纯度为 99.0%)。反应原料固定 $n(Al):n(MoO_3)=1:1$, 改变 SiO₂ 与 B₂O₃ 的配比, 从而控制 B₂O₃ 的质量分数分别为 0%、1.5%、3%、6% 和 12%。将反应原料按照设定的配比混合均匀, 称取 200 g 原料粉体压坯制成直径 40 mm 柱状铝热剂坯体。将铝热剂坯体装于石墨模具中, 安置点火钨线圈, 装载在超重力实验装置的反应室中, 关闭反应室并将其抽真空至 100 Pa, 启动超重力实验装置, 使其在 1000 g ($g=9.8 \text{ m/s}^2$) 的超重力场下运行。利用置于样品表面的钨丝通电放出的热量引发铝热反应, 反应过程中放出大量的热, 冷却后得到了产物 Mo 合金。在 1000 g 超重力场作用下, 燃烧合成生产的金属与陶瓷熔体快速分离和凝固, 得到了致密的 Mo 合金样品。对反应得到的 Mo 合金样品进行机械加

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家重点研发计划专项 (2016YFB0700204); 国家自然科学基金 (51432004, 51401225, 51372255)

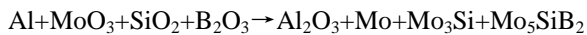
作者简介: 鲁楠, 女, 1993 年生, 硕士生, 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190, 电话: 010-82543695, E-mail: lunan@mail.ipc.ac.cn

工和表面抛光处理，以用于进一步的分析。

采用 X 射线衍射 (XRD, D8Focus, 布鲁克, 德国) 对 Mo 合金样品进行物相分析; 并采用配备能谱仪 (EDS, INCA, 牛津仪器, 英国) 的扫描电子显微镜 (SEM, S-4300, 日立, 日本) 对样品的微观形貌进行分析。通过阿基米得排水法测定 Mo 合金试样的密度; 并采用自动转塔维氏硬度计 (HV-10Z 型, 上海联尔试验设备有限公司) 测定 Mo 合金样品的硬度 (测量参数为: 载荷 10 kg, 加载时间 5 s)。采用微机控制电子万能试验机 (UTM5105, 深圳三思纵横科技股份有限公司) 测定样品的抗弯强度。

2 结果与分析

超重力场辅助燃烧合成 Mo 合金反应的主要方程式如下:



在超重力场的作用下, 利用铝热反应产生的热量, 生成的产物熔体快速分离, 得到了致密度高的 Mo 合金样品, 如图 1 所示。通过改变 B₂O₃ 组分的质量分数, 研究 B₂O₃ 组分含量对 Mo 合金的物相组成、微观结构和力学性能的影响。

2.1 物相分析

反应原料固定 $n(\text{Al}):n(\text{MoO}_3)=1:1$, 不同的 B₂O₃ 组分质量分数条件下的 Mo 合金样品的 XRD 分析结果如图 2 所示。

由图可知, 随着 B₂O₃ 组分含量的增加, 体系中有新相产生, 新相的主要成分为 Mo₃Si 和 Mo₅SiB₂。当体系中的 B₂O₃ 含量达到 6% 时, 在图 2 中可以观察到新相的衍射峰。

2.2 Mo 合金的微观结构分析

图 3 为含量分别为 0% 和 6% B₂O₃ 时, HF 溶液腐蚀前后的 Mo 合金的 SEM 照片。由图 3a, 3b 可知, 随着 B₂O₃ 含量的增加, 无定形的 Si 含量降低, 说明 B 会与 Si 形成熔点较低的玻璃态熔体, 加速 Si 组分的

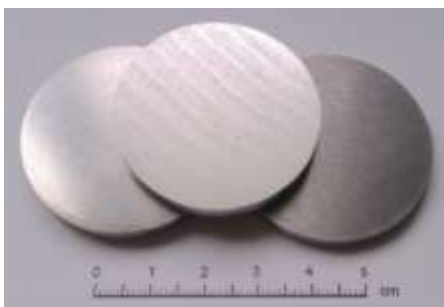


图 1 Mo 合金样品的实物照片

Fig.1 Photograph of Mo alloy

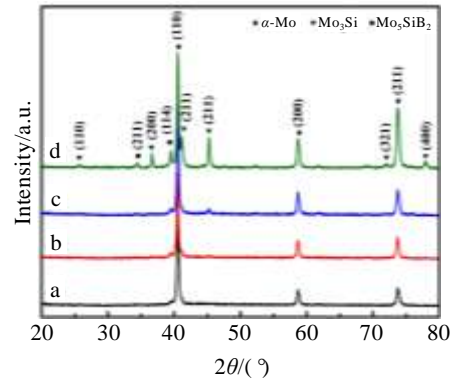


图 2 不同的 B₂O₃ 组分质量分数条件下的 Mo 合金样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the samples prepared under different contents of B₂O₃: (a) 0%, (b) 1.5%, (c) 3%, and (d) 6%

分离。由图 3c, 3d 可知, 随着 B₂O₃ 含量的增加, 晶界的体积分数增加, 从而提高了 Mo 合金样品的硬度。可见, B₂O₃ 含量的增加有利于 Mo 合金硬度的增加。

图 4 为 Mo 合金样品的微观形貌图及其 EDS 分析结果。由图可知, Mo 合金样品主要成分为 Mo, SiO₂ 以及 Mo₃Si, 这与 XRD 的实验结果相符合。结合 EDS 实验结果分析, 在 Mo 合金样品中, Mo 包裹着 SiO₂ 和 Mo₃Si 的小颗粒, 小颗粒的填充提高了 Mo 合金的致密度。在超重力场的作用下, 生产的产物熔体各组分快速沉降和凝固, 从而形成了 Mo 包裹 SiO₂ 和 Mo₃Si 小颗粒的合金结构。

2.3 Mo 合金的力学性能

表 1 为不同 B₂O₃ 组分含量时 Mo 合金的力学性能。从表中可知, 随着 B₂O₃ 组分含量的增加, Mo 合金样品的密度呈逐渐下降的趋势, 当 B₂O₃ 组分的质量分数从 0 增加到 12%, Mo 合金样品的密度由 9.76 g/cm³ 下降至 9.35 g/cm³。而 Mo 合金样品的硬度随着 B₂O₃ 质量分数的增加而增加, 当 B₂O₃ 组分的质量分数从 0 增加到 12%, 硬度则从最初 300 MPa 增加到 1035 MPa。因此, B₂O₃ 组分含量的增加有利于 Mo 合金的致密化, 这与 SEM 实验结果相吻合。

B₂O₃ 组分含量对产物 Mo 合金样品的抗弯强度的影响表现为: 随着 B₂O₃ 组分含量增加, Mo 合金的抗弯强度下降。当 B₂O₃ 的含量从 0 增加到 6% 时, Mo 合金样品的抗弯强度从 711 MPa 下降到 460 MPa, 且当 B₂O₃ 含量为 12% 时, Mo 合金样品的抗弯强度不可测得。因此, 随着 B₂O₃ 含量的增加, 产物 Mo 合金样品的抗弯强度下降, Mo 合金变脆, 当 B₂O₃ 组分的质量分数增加至 12%, 其强度已经无法测得。

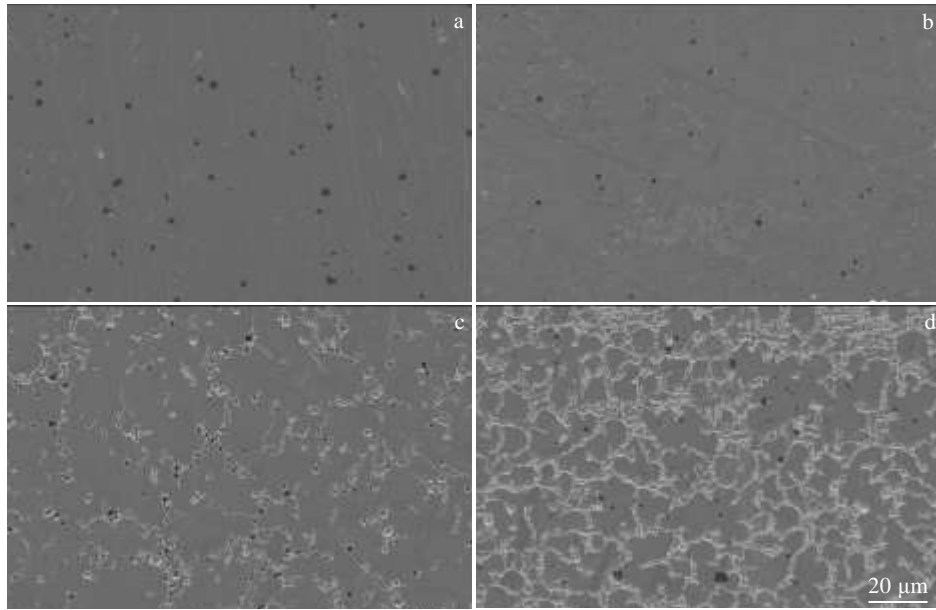


图 3 不同 B₂O₃ 含量的 Mo 合金样品腐蚀前后的 SEM 照片

Fig 3 SEM images of Mo samples before (a, b) and after (c, d) corrosion with different contents of B₂O₃: (a, c) 0% and (b, d) 6%

表 1 Mo 合金样品的基本物理性能

Table 1 Measured basic physical properties of the Mo alloy

B ₂ O ₃ content, ω/%	Density/ g cm ⁻³	Vicker's hardness/ MPa	Flexural strength/ MPa
0	9.76	300	711
1.5	9.61	410	693
3	9.48	702	664
6	9.40	876	460
12	9.35	1035	-

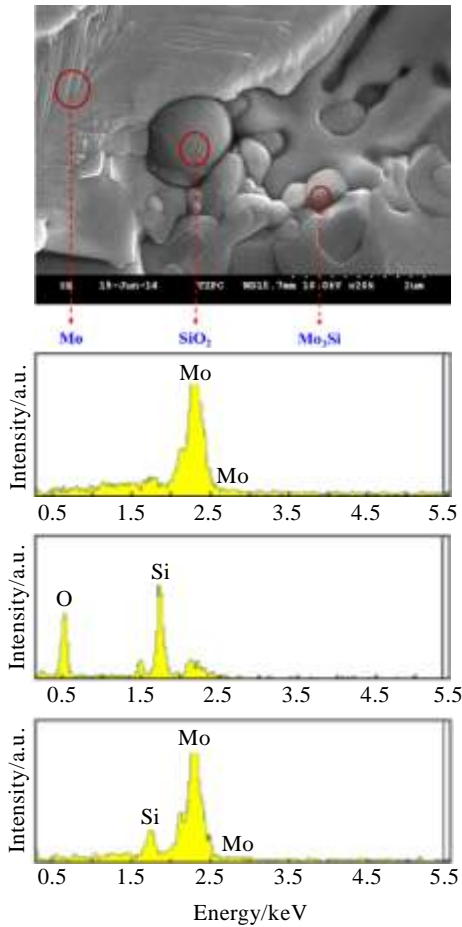


图 4 Mo 合金的 SEM 照片及 EDS 分析结果

Fig.4 SEM micrograph and EDS analysis of the Mo alloy

3 结 论

1) 以 Al、MoO₃、SiO₂ 和 B₂O₃ 为原料，采用超重力场辅助燃烧合成的方法制备了 Mo 合金。利用铝热反应放出的热量，在超重力场的作用下，产物熔体快速沉降和凝固，得到了致密度高的 Mo 合金。

2) 研究了 B₂O₃ 含量对产物 Mo 合金的物相组成、微观结构和力学性能的影响。随着 B₂O₃ 组分质量分数的增加，Mo 合金样品的密度下降，硬度增加，抗弯强度下降。

3) B₂O₃ 含量的增加既有利于 Si 组分的分离，又有利于晶界体积分数的增加，从而提高 Mo 合金样品的硬度。随着 B₂O₃ 含量的增加，产物中有新相生成，新相的主要成分为 Mo₃Si 和 Mo₅SiB₂。新相的生成对 Mo 合金起到了增强的效果。

参考文献 References

[1] Luo Zhenzhong(罗振中). *China Molybdenum Industry*(中国钼

- 业)[J], 2003, 27(2): 7
- [2] Chen Chuang(陈 闯), Wei Shizhong(魏世忠), Zhang Guoshang(张国赏) *et al.* *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2012, 40(5): 45
- [3] Liu Guanghua, Wang Quansheng, Li Jiangtao *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 41: 622
- [4] Liu Guanghua, Li Jiangtao. *Journal of Asian Ceramic Societies* [J], 2013, 1: 134
- [5] He Gang, Liu Guanghua, Yang Zengchao *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40: 15 265
- [6] Liu Guanghua, Li Jiangtao, Chen Kexin *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2016, 182: 6
- [7] Liu Guanghua, Fan Dingdong, Li Jiangtao *et al.* *Materials Letters*[J], 2016, 166: 43

Fabrication of Mo Alloy by Combustion Synthesis under High Gravity

Lu Nan^{1,2}, He Gang², Liu Jiayi^{1,2}, Li Jiangtao^{1,2}

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(2. Key Laboratory of Cryogenics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Mo alloy was prepared with Al, MoO₃, SiO₂ and B₂O₃ as raw materials by combustion synthesis under high gravity, and the effects of B₂O₃ contents on the phase composition, microstructure and mechanical properties of the prepared Mo alloy were discussed. In a high gravity field with an acceleration of 1000 g, the metal melt and ceramic melt obtained by combustion synthesis were rapidly separated. After cooling and solidification, dense Mo alloy was obtained. The phase composition and microstructure of the Mo alloy were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM), respectively. The XRD results show that with the increasing of the B₂O₃ contents, there is a new phase in the product. And the new phase is composed of Mo₃Si and Mo₅SiB₂. It is found that when the content of B₂O₃ increases from 0 to 12wt%, the density of the prepared Mo alloy is reduced from 9.76 g/cm³ to 9.35 g/cm³; hardness is increased from 300 MPa to 1035 MPa and flexural strength is decreased from 711 MPa to 460 MPa. In a high gravity field, the increasing of the B₂O₃ contents promotes the formation of the new phase composed of Mo₃Si and Mo₅SiB₂, and the new phase plays an important role in enhancing the hardness of Mo alloy.

Key words: combustion synthesis; high gravity field; Mo alloy

Corresponding author: He Gang, Ph. D., Research Associate, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China, Tel: 0086-10-82543695, Email: ipchg@mail.pc.ac.cn