2016年11月 Nov 2016

文章编号: 1004-0609(2016)-11-2296-07

放电等离子烧结 MoSi₂ 陶瓷的 微观结构与力学性能



李 恒¹,郝安林²,王雅雷¹,熊 翔¹,陈招科¹,孙 威¹,韩欣欣¹ (1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083; 2. 安阳工学院,安阳 455000)

摘 要: 以微米级 MoSi₂ 粉末为原料,利用放电等离子烧结技术制备致密度达 99%的 MoSi₂ 陶瓷材料。研究烧结 温度对 MoSi₂ 陶瓷的致密化、微观结构和力学性能的影响。结果表明: SPS 烧结技术制备的 MoSi₂ 陶瓷由 MoSi₂、 少量的 Mo₅Si₃ 和 SiO₂ 组成;随着烧结温度的升高,材料的致密化效果明显加强;当烧结温度为 1600 ℃时,材料 的综合性能最优,相对密度和抗弯强度达到 98.9%和 417 MPa。但当烧结温度达到 1800 ℃时,致密度基本保持不 变,MoSi₂ 晶粒长大明显,材料抗弯强度降低。

关键词: MoSi₂; 放电等离子烧结; 微观结构; 力学性能 中图分类号: TB321 文献标志码: A

随着近代科学技术的发展,航天、航空和先进能 源等领域对材料的耐高温和抗氧化性能的要求愈加严 苛。MoSi₂因其高熔点、低密度、良好的导热性和导 电性以及优良的高温抗氧化能力^[1],特别是具有在高温 下保持屈服强度不变的特性而备受关注^[2],是当前高温 结构材料的研究热点之一。然而,MoSi₂陶瓷在低温环 境中(500 °C)会发生粉化现象^[3],严重影响了 MoSi₂ 的适用范围。近年来,有学者研究发现^[4-5],通过提高 MoSi₂材料的致密度(大于MoSi₂理论密度的98%)可以 有效抑制 MoSi₂陶瓷的低温粉化现象。因此,如何制 备出高致密的 MoSi₂陶瓷成为当下的研究热点。

目前,MoSi₂陶瓷常见的制备方法有原位合成 法^[6]、自蔓延合成法(SHS)^[7]、机械合金化法(MA)^[8]、 微波烧结(WA)^[9]、热压烧结(HP)^[10]和热喷涂法^[11]等。 放电等离子烧结(SPS)作为一种新的特种烧结技术,具 有烧结温度低、烧结时间短、单件能耗低、晶粒细小 和操作简单等优点^[12-14]。SPS 对于制备高密度的 MoSi₂陶瓷材料是一种有效的烧结手段。目前,通过 放电等离子烧结技术来制备 MoSi₂材料的研究报道较 少,还需要大量的研究工作。在此,本文作者采用放 电等离子烧结技术来制备 MoSi₂陶瓷,研究了不同烧 结温度对 MoSi₂陶瓷微观结构和力学性能的影响,并 探讨了其致密化行为。

1 实验

1.1 样品制备

实验所用 MoSi₂粉末为辽宁德盛特种陶瓷制造公司生产,粒径为 3~5 μm,纯度≥99.9%。由于粉末采 用真空包装,导致粉末出现软团聚,为排除粉末团聚 对烧结造成的影响,将 MoSi₂粉末进行研磨分散。为 了防止粉末在干燥过程中氧化,选择将粉末在 50 ℃条 件下鼓风干燥 4 h 以充分去除水分。

将干燥后的 MoSi₂粉末装填入石墨模具,然后将 模具放置于放电等离子快速烧结炉(德国 FCT 公司生 产,型号为 HP D 25/3),在真空条件下进行烧结。SPS 烧结工艺如下:升温速率为 100 ℃/min,烧结温度为 1200、1400、1600 和 1800 ℃,烧结时间为 10 min, 对试样施加的轴向压力为 30 MPa。

1.2 分析与表征

采用 Archimedes 排水法测定 MoSi₂陶瓷试样的体积密度,并计算得出陶瓷试样的相对密度,计算公式如下:

$$\rho_0 = m_1 \rho_1 / (m_1 - m_2) \tag{1}$$

基金项目:中国博士后科学基金资助项目(2014M562129);国家自然科学基金资助项目(51405522)

收稿日期: 2015-12-28; 修订日期: 2016-05-21

通信作者: 熊翔,教授,博士; 电话: 13308414388; E-mail: xiongx@csu.edu.cn

 $\rho_{\rm rel} = \rho_0 \, / \, \rho_{\rm th}$

(2)

式中: ρ_0 为陶瓷试样的体积密度,g/cm³; ρ_1 为实验温 度下浸渍液体的密度,g/cm³; m_1 为干燥陶瓷试样的 质量,g; m_2 为液体中饱和试样的表观质量,g; ρ_{rel} 为陶瓷试样的相对密度,%; ρ_{th} 为 MoSi₂的理论密度 (6.24 g/cm³)。

利用日本理学 D/max2550VB+18K 转靶 X 射线衍 射仪(XRD)分析陶瓷材料的物相组成。利用扫描电子 显微镜(FEI CO., NOVA Nano230)对陶瓷材料的显微 组织结构和断口形貌进行分析。根据 GB/T 6569-2006 在 INSTRON 试验机上测定 MoSi₂陶瓷材料的抗弯强 度,试样尺寸为 40 mm×5 mm×4 mm,试样跨距为 30 mm,加载速率为 1 mm/min,每组试样 5 个。弯曲 强度按式(3)计算:

$$\sigma_{\rm f} = \frac{3FL}{2bh^3} \tag{3}$$

式中: σ_f为弯曲强度, MPa; *F* 为最大破坏载荷, N; *L* 为跨距, mm; *h* 为试样厚度, mm; *b* 为试样宽度, mm。

2 结果与讨论

2.1 MoSi₂粉末的烧结行为

图 1 所示为不同烧结温度条件下模具压头位移随 烧结时间的变化曲线。可以看出,在烧结的初始阶段, 残余气体和粉末的受热会导致试样发生轻微的膨胀; 在烧结过程进行 1200 s之后,试样开始出现收缩位移, 实现致密化过程。由图 1 还可以看出,当烧结温度为



图 1 不同烧结温度下 MoSi₂ 试样收缩程度与时间的关系 Fig. 1 Relationship between shrinkage and time of sample MoSi₂ sintered at different sintering temperatures

1200 ℃时,烧结试样的收缩位移及速度均远小于 1400、1600 和 1800 ℃烧结试样的,MoSi₂试样的烧结 致密化效果较差,这是由于烧结温度偏低导致试样无 法完成有效烧结。但当烧结温度≥1400℃时,MoSi₂ 试样的收缩位移及速率迅速提高,MoSi₂试样能快速 地完成致密化过程,达到较高的致密度。随着烧结温 度进一步提高,试样的最大收缩位移逐渐提升。但 1600 ℃烧结和 1800 ℃烧结相比,致密化效率已无明 显差异。

2.2 MoSi₂陶瓷的微观结构

图 2 所示为不同烧结温度条件下 MoSi₂陶瓷试样 的 SEM 像。可以明显发现,1200 ℃条件下烧结的 MoSi₂陶瓷材料疏松多孔,材料烧结不充分,整体致 密化效果较差(见图 2(a))。放大图片显示(见图 2(b)), 1200 ℃烧结的 MoSi₂陶瓷内部存在大量孔隙结构, MoSi₂晶粒尺寸与原始粉末相近,颗粒间结合较差, 烧结效果不明显。当烧结温度升高至 1400 ℃以上时, MoSi₂材料烧结充分,烧结体内部孔隙的尺寸大大减 小,数量明显减少,仅存在少量微小孔洞(见图 2(c), (e),(g))。进一步放大观察(见图 2(d),(f),(g)),烧结 后的 MoSi₂陶瓷结构主要由灰色和白色两种晶粒构 成,随着烧结温度的升高,烧结体内部孔洞的数量、 形状发生了明显的变化,尤其是孔洞的形状随着烧结 温度的升高逐渐显现出球化特征。

由图 2(b)可以看到,在 1200 ℃烧结时粉末颗粒间 已经形成了烧结颈,颗粒相连成片,但粉末颗粒间仍 有一定孔隙,大量孔隙连通形成疏松结构。这是因为 在放电等离子烧结条件下, MoSi₂ 粉末的烧结过程受 到焦耳热和颗粒放电的共同作用, MoSi, 颗粒间放电 会产生的瞬时高温使颗粒表面熔化和蒸发,颗粒接触 处形成烧结颈,热量由中心向四周迅速扩散导致颈部 快速冷却,蒸汽压低于其他部位,气相物质凝聚在颈 部形成蒸发-凝固传递^[15];但是由于烧结温度较低, MoSi,的原子活化度不足,原子扩散与流动速度较低, 粉末颗粒之间的烧结颈在较短的烧结过程中不能充分 长大,导致材料内部存在大量连通的孔隙网络,使 MoSi₂烧结体的致密化程度较低。在 1400 ℃烧结温度 下,大部分连通孔隙消失,进而形成形状不规则的细 小闭孔(见图 2(d)),陶瓷体已经比较致密,表明试样 得到了较为充分的烧结。当烧结温度提高到 1600 ℃ 时,试样内部的孔隙已经全部转化为闭孔,并开始球 化,部分小孔消失,孔隙数量明显减少(见图 2(f)),这 说明在 1600 ℃烧结温度下,试样的烧结程度较 1400



图 2 不同温度烧结 MoSi₂ 陶瓷的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of MoSi₂ ceramics sintered at different temperatures: (a), (b) 1200 $^{\circ}$ C; (c), (d) 1400 $^{\circ}$ C; (e), (f) 1600 $^{\circ}$ C; (g), (h) 1800 $^{\circ}$ C

℃时烧结更加充分。而当烧结温度提高到1800 ℃时, 试样内部的孔隙已经基本球化,并且平均孔径有所减 小(见图 2(h)),说明试样烧结程度再次提升。这是因 为提升烧结温度可以使粉末颗粒的活性增加,促进原 子的扩散流动,加快烧结的进行,提升陶瓷烧结的致 密化效率,使陶瓷的致密化程度得到提高。

2.3 MoSi₂陶瓷的相组成

图 3 所示为 MoSi₂ 原料粉末的 XRD 谱。粉末主 要由 MoSi₂和少量的 Mo₅Si₃组成。图 4 所示为不同烧 结温度下 MoSi₂陶瓷的 XRD 谱。可以看到,当烧结 温度为 1200 ℃时,陶瓷的物相成分仍只为 MoSi₂和少 量的 Mo₅Si₃,且各组成物相的衍射峰位置及相对强度 与原始粉末基本一致。当烧结温度升高至 1400 ℃时, 陶瓷试样的 XRD 谱中出现了微弱的 SiO₂ 衍射峰,说 明 MoSi₂ 粉末在烧结过程中发生了轻微的氧化。同样, 当烧结温度上升至 1600 ℃和 1800 ℃时,陶瓷试样由 MoSi₂、少量的 Mo₅Si₃和 SiO₂ 组成。SiO₂ 的生成是由 于 MoSi₂ 粉末体在压力的作用下紧密接触,粉末坯体 内部存在的少量氧在烧结过程中无法有效排出,在高 温条件下将会与 MoSi₂ 粉末表面发生反应(见式(4))。 因此, SPS 烧结 MoSi₂ 陶瓷的 XRD 谱中出现了 SiO₂ 衍射峰, MoSi₂ 陶瓷的 XRD 谱中无明显 SiO₂ 衍射峰 是由 SiO₂ 含量较小所致。

 $5\text{MoSi}_2 + 7\text{O}_2 \rightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3 + 7\text{SiO}_2(g) \tag{4}$



图 3 MoSi₂ 原始粉末的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of MoSi₂ powder





图 5(a)所示为 1600℃烧结制备 MoSi₂陶瓷材料微 观结构的 BES 像。可以看到,材料主要由灰色相(见 图 5(a)中 1 处)、白色相(见图 5(a)中 2 处)和孔洞组成。 图 5(b)所示为 1800 ℃烧结制备 MoSi₂陶瓷材料微观结 构的 SEM 像。可以发现,陶瓷基体上有不规则环形 亮斑。根据 EDS 元素分析(见图 6), 灰色组织相由 Mo 和 Si 组成, 且两者摩尔比约为 1:2(见图 6(a)), 说明此 灰色相为 MoSi₂。不规则块状特征的白色相分布在 MoSi₂ 基体内, 由 Mo 和 Si 组成, 两者摩尔比约为 5:3(见图 6(b)), 说明此白色相为 Mo₅Si₃。不规则环形 亮斑由 Si 和 O 组成, 两者摩尔比约为 1:2(见图 6(c)), 说明此亮斑为 SiO₂。由于 SiO₂导电性差, 所以在二次 电子扫描下产生放电现象, 形成环形亮斑。



图 5 不同温度烧结 MoSi₂陶瓷内部组织的 SEM 像 Fig. 5 SEM images of MoSi₂ ceramic sintered at different temperatures: (a) 1600 ℃; (b) 1800 ℃

2.4 MoSi₂陶瓷的力学性能

表1所列为不同烧结温度 MoSi₂试样的体积密度、 相对密度和抗弯强度数据。可以看出,当烧结温度为 1200 ℃时, MoSi₂试样尚未达到致密化,其体积密度 为 4.81 g/cm³,相对密度仅为 77.1%。而当烧结温度提 升至 1400、1600 和 1800 ℃时,MoSi₂试样的体积密 度和相对密度明显上升,基本实现致密化,且随着烧 结温度的升高,试样的体积密度和相对密度进一步上 升,1800 ℃烧结条件下试样的体积密度和相对密度分 别可达 6.18 g/cm³和 99.0%。另外,由表 1 还可看到, 随着烧结温度的升高,MoSi₂试样的抗弯强度逐步增 加,1800 ℃烧结条件下稍有下降。当烧结温度为 1600 ℃时,MoSi₂试样的抗弯强度最高,达到 417 MPa。



表1 MoSi₂陶瓷材料的密度、相对密度及抗弯强度

Table 1Bulk density, relative density, bending strength of $MoSi_2$ cer	amics
---	-------

Sample No.	Sintering temperature/°C	Bulk density/($g \cdot cm^{-3}$)	Relative density/%	Bending strength/MPa
M12	1200	4.81	77.1	264
M14	1400	6.05	97.0	301
M16	1600	6.17	98.9	417
M18	1800	6.18	99.0	408

综合上述数据分析表明,在1600℃烧结条件下,MoSi₂ 材料的致密化效果和力学性能最为理想。

图 7 所示为不同烧结温度下 MoSi₂ 试样断口的 SEM 像。不同烧结温度条件下 MoSi₂ 试样均呈脆性断 裂特征。当烧结温度为 1200 ℃时,材料断口可以明显 看到大量的 MoSi₂粉末颗粒,其尺寸大小与原始粉末 差异不大(见图 7(a))。这说明在 1200 ℃烧结条件下, MoSi₂ 粉末颗粒未发生有效烧结,材料内部存在大量 孔隙,这是此温度条件下烧结试样抗弯强度较低的主 要原因。当烧结温度为 1400 ℃时,MoSi₂粉末颗粒发 生了充分的烧结长大,形成较大的晶粒,且材料内部 孔隙减少,材料致密化效果明显提高。试样断口以岩 石形貌为主(见图 7(b)),表明断裂的主要模式为沿晶 断裂^[16],说明 MoSi₂ 晶粒间的结合较弱,因而其弯曲 强度提高幅度较小,提高至 301 MPa。当烧结温度为 1600 ℃时,材料内部孔隙数量减少,材料相对密度明 显提高,但 MoSi2 晶粒尺寸增大,材料内部闭孔数量 增加,连通孔隙消失,断口上出现明显的台阶形貌(见 图 7(c)),表明断裂模式由沿晶断裂转变为穿晶断 裂^[16],晶粒结合强度高,因此抗弯性能较 1400 ℃时 有了较大提升(见表 1)。而当烧结温度提高到 1800 ℃ 时,材料内部晶粒进一步长大,孔隙呈明显的球形特 征,且主要分布在晶界和晶粒内部(见图 7(d))。但由 于材料内部晶粒明显长大,力学性能稍有下降。总之, 随着烧结温度的升高,MoSi2 的烧结越充分,材料内 部缺陷减少,结构更加致密,断裂时需要的能量增大, 裂纹扩展所需要的临界应力也相应增大,因此试样的 抗弯强度明显上升。



- 图 7 不同温度烧结温度试样的断口形貌
- Fig. 7 Fractographs of MoSi₂ ceramics sintered at different temperatures: (a) 1200 °C; (b) 1400 °C; (c) 1600 °C; (d) 1800 °C

3 结论

1) 采用放电等离子烧结技术(SPS)可大大促进 MoSi₂陶瓷材料的烧结致密化,在1400℃的条件下即 可达到 97%以上的高致密度,在 1600 ℃可达到 98.9%,接近全致密状态。

2) 在 1600 ℃烧结温度和 30 MPa 压力条件下, MoSi₂ 陶瓷的烧结密度为 6.17 g/cm³,抗弯强度可达 417 MPa,材料的致密化效果和抗弯性能最为理想。 材料的抗弯性能主要由材料的致密度和晶粒尺寸所影 响,随着烧结温度的升高,材料致密化程度增加,材 料抗弯强度增加,同时,材料的晶粒尺寸也伴随着烧 结温度的升高而增大,从而使材料抗弯性能下降。

REFERENCES

- 张来启,高强,林均品. MoSi₂ 超高温结构材料的研究进展
 [J]. 中国材料进展, 2015, 34(2): 126-134.
 ZHANG Lai-qi, GAO Qiang, LIN Jun-pin. The state-of-art of ultra-high-temperature structural MoSi₂[J]. Materials China, 2015, 34(2): 126-134.
- [2] 韩 超. MoSi2 基耐高温涂层的制备及性能研究[D]. 哈尔滨:

哈尔滨工业大学, 2014: 5-6.

HAN Chao. Preparation and properties of MoSi₂-based high temperature ceramics coating[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014: 5–6.

- [3] YAN J H, XU H M, ZHANG H A. MoSi₂ oxidation resistance coatings for Mo₅Si₃/MoSi₂ composites[J]. Rare Metals, 2009, 28(4): 418–422.
- [4] CHEN J X., LI C H, FU Z, TU X Y, SUNDBERG M, POMPE R. Low temperature oxidation behavior of a MoSi₂-based material[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 261(1/2): 234–244.
- [5] KUCHINO J, KUROKAWA K, SHIBAYAMA T, TAKAHASHI
 H. Effect of microstructure on oxidation resistance of MoSi₂ fabricated by spark plasma sintering[J]. Vacuum, 2004, 73(3/4): 623–628.
- [6] DAI Lei, YU Yao, ZHOU Hui-zhu, YAN Xiao-yong, ZHU Jing, LI Yue-hua, WANG Ling. In-situ synthesis of MoSi₂ coating on molybdenum substrate by electro-deoxidation of a SiO₂ layer in molten salt[J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 13663–13670.
- [7] MIKHEEV M V, BAZHIN P M, STOLIN A M, ALYMOV M I. Effect of titanium on the rheological properties of MoSi₂-based materials prepared by SHS[J]. Inorganic Materials, 2016, 52(2): 141–146.
- [8] SHAHROUZ Z, HAMID R B, ALI S. Synthesis and characterization of MoSi₂-Mo₅Si₃ nanocomposite by mechanical

alloying and heat treatment[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 31: 236–241.

- [9] PANNEERSELVAM M, AGRAWAL A, RAO K J. Microwave sintering of MoSi₂-SiC composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 356(1/2): 267–273.
- [10] WU Wen-wen, WANG Zhuo, ZHANG Guo-jun. ZrB₂-MoSi₂ composites toughened by elongated ZrB₂ grains via reactive hot pressing[J]. Scripta Materialia, 2009, 61(3): 316–319.
- [11] 王 平,熊 翔,闵小兵. 热喷涂制备 MoSi₂高温结构材料的 工艺研究[J]. 矿冶工程, 2013(2): 108-111.
 WANG Ping, XIONG Xiang, MIN Xiao-bing. Hot spraying technique for mosi₂-based high-temperature structural materials[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013(2): 108-111.
- [12] MUNIR Z A. The effect of external electric fields on the nature and properties of materials synthesized by self-propagating combustion[J]. Materials Science and Engineering, 2000, 287(2): 125–137.
- [13] 倪东惠,谭文昌,郑军君. Si 含量对放电等离子烧结制备 (1-x)Ti₃SiC₂+xSiC 复合材料的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(6): 1279-1284.
 NGAI Tung-wai, TAN Wen-chang, ZHENG Jun-jun. Influence

of Si content on (1-x)Ti₃SiC₂+xSiC composites prepared by spark plasma sintering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(6): 1279–1284.

- [14] 黄平军,张玉勤,蒋业华.放电等离子烧结温度对Ti-3Zr-2Sn-3Mo-15Nb 合金微观组织和力学性能的影响[J].中国有色金属学报,2013,23(8):2200-2205.
 HUANG Ping-jun, ZHANG Yu-qin, JIANG Ye-hua. Effect of spark plasma sintering temperatures on microstructure and mechanical properties of Ti-3Zr-2Sn-3Mo-15Nb alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(8): 2200-2205.
- [15] 白 玲, 葛昌纯, 沈卫平. 放电等离子技术[J]. 粉末冶金技术, 2007, 25(3): 217-223.
 BAI Ling, GE Chang-chun, SHEN Wei-ping. Spark plasma sintering technology[J]. Powder Metallurgy Technology, 2007, 25(3): 217-223.
- [16] 钟群鹏, 赵子华, 张 峥. 断口学的发展及微观断裂机理研究[J]. 机械强度, 2005, 27(3): 358-370.
 ZHONG Qun-peng, ZHAO Zi-hua, ZHANG Zheng. Development of "fractography" and research of fracture micromechanism[J]. Journal of Mechanical Strength, 2005, 27(3): 358-370.

Microstructure and mechanical properties of MoSi₂ prepared by spark plasma sintering

LI Heng¹, HAO An-lin², WANG Ya-lei¹, XIONG Xiang¹, CHEN Zhao-ke¹, SUN Wei¹, HAN Xin-xin¹

State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
 Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

Abstract: Using $MoSi_2$ micropowder as raw material, $MoSi_2$ ceramics with relative density of 99% was prepared by spark plasma sintering. The effects of sintering temperature on the densification, microstructure and mechanical properties of $MoSi_2$ ceramics were studied. The results show that the $MoSi_2$ ceramics prepared by SPS are made of $MoSi_2$ and a small amount of Mo_5Si_3 and SiO_2 . With the increase of sintering temperature, the relative density of product is improved apparently. When the sintering temperature is 1600 °C, the comprehensive property of the products is optimal, and the relative density and bending strength are up to 98.9% and 417 MPa, respectively. When the sintering temperature rises to 1800 °C, the relative density remains the same, while the bending strength reduces due to the grain size growth. **Key words:** MoSi₂; spark plasma sintering; microstructure; mechanical property

Received date: 2015-12-28; Accepted date: 2016-05-21

(编辑 龙怀中)

Foundation item: Project(2014M562129) supported by the Postdoctoral Fund Project of China; Project(51405522) supported by the National Natural Science Foundation of China

Corresponding author: XIONG Xiang; Tel: +86-13308414388; E-mail: xiongx@csu.edu.cn