

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0466-06

2% C/MoSi₂ 复合材料的组织结构与性能^①

刘伯威¹, 潘进², 樊毅¹, 张金生¹

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 青岛大学工学部机械系, 青岛 266021)

[摘要] 采用热压烧结工艺制得了 2% C/MoSi₂ (质量分数) 复合材料, 并测定了材料的显微组织和结构、室温和高温力学性能、耐磨性能以及电阻率。结果表明: C/MoSi₂ 复合材料由大量的 MoSi₂、多量的 Mo₅Si₃ 和少量的 β -SiC 组成, 其硬度 Hv 为 1060, 抗弯强度为 470 MPa, 断裂韧性为 5.12 MPa·m^{1/2}, 800 °C 的硬度 Hv 为 750, 1200 °C 的抗压强度为 450 MPa, 1400 °C 的抗压强度为 142 MPa; 在 Al₂O₃ 和 SiC 磨盘上表现出优异的耐磨性能, 材料的电阻率为 349 nΩ·m。与纯 MoSi₂ 相比, 2% C/MoSi₂ 复合材料在硬度、抗弯强度、断裂韧性、高温抗压强度、弹性模量和耐磨性能等方面都有较大的提高。

[关键词] 二硅化钼; 碳; 复合材料; 力学性能

[中图分类号] TQ 174.758.22

[文献标识码] A

MoSi₂ 作为高温防护涂层、电热元件和电触头材料早已为人们所熟知, 而作为高温结构材料进行研究则始于 20 世纪 70 年代中期。MoSi₂ 在 800 °C 的氧化气氛中按下式发生氧化反应: $5\text{MoSi}_2 + 7\text{O}_2 \rightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3 + 7\text{SiO}_2$ 。由于在材料的表层形成 SiO₂ 保护膜, 阻止了氧化反应的继续进行。MoSi₂ 是已知的抗氧化性能最优良的材料, 其高温抗氧化性能比镍基超合金大一个数量级, 使用温度(在空气介质中)达 1600 °C, 更兼它密度适中(6.24 g/cm³)、热膨胀系数低($8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、复合功能强, 因而成为高温结构材料的理想候选者。妨碍 MoSi₂ 作为高温结构材料使用的是它的低温脆性和高温抗蠕变强度不足。在 MoSi₂ 中引入 SiC, TiC, Si₃N₄, ZrO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, Ti₂B₃ 和 ZrB₂ 等陶瓷颗粒以及晶须或纤维是 MoSi₂ 室温韧化、高温强化的有效途径^[1~10]。目前国外有关 MoSi₂ 的制备工艺、断裂机理及改性途径等方面的研究工作异常活跃, 如 Henager, Suzuki 等人报道了用原位生长制备 SiC/MoSi₂ 复合材料^[11,12]。然而, 国内有关的报道较少。本文报道在 MoSi₂ 中加入 2% C (质量分数) 对其组织结构及性能的影响。

1 实验方法

1.1 试样制备

实验用 MoSi₂ 由粉末冶金工艺生产, 粒度 < 132 μm, 纯度 98%, 经 XRD 分析, 其中含有微量的 Mo₅Si₃; 碳粉的粒度为 30 μm, 纯度 99.9%。MoSi₂ 和 C 按 98: 2 的质量比混合, 经湿法混料, 玛瑙球磨 24 h, 干燥后装入石墨模中, 在 Ar 气保护下加压 24.5 MPa, 于 1600 °C 烧结 45 min。在同样条件下制备纯 MoSi₂ 样, 作为对比用材料。

1.2 显微组织及结构分析

用光学显微镜分析材料的金相组织, 用 IBAS-2 图像分析仪测定组成相的体积分数, 用 GEIGER-FLEX X 射线衍射仪测定相结构。用装有 EDAX 附件的 JEOL-JSM35 扫描显微镜分析第二相的化学成分。根据 GB-3850 标准测定材料的密度。

1.3 力学性能测试

显微硬度(Hv)用 SHIMADZU HMV-2000 显微硬度仪测试, 载荷 4.9 N, 加载时间 10 s。使用 SHIMADZU DUH-202 动态显微硬度仪测定材料各组成相的三棱锥显微硬度(DH₁₁₅)。室温抗弯强度(σ_{FS})采用三点弯曲法测试, 试样尺寸为 5 mm × 2.5 mm × 30 mm, 跨距 20 mm, 压头下压速率为 0.05 mm/min。室温断裂韧性(K_{IC})采用维氏硬度压痕法(简称压痕法)和单边切口梁法(SENB 法)测定。压痕法的计算值由式(1)给出^[13], 试验载荷为 98 N 和 196 N, 并同时求出维氏硬度(Hv)。

① [收稿日期] 2000-07-12; [修订日期] 2000-10-15

[作者简介] 刘伯威(1963-), 男, 讲师, 工学硕士

SENB 法是测量陶瓷等脆性材料断裂韧性的方法之一, 其测量结果受试样切口深、切口宽及材料晶粒度的影响, 其值由式(2) 给出^[14], 所用试样尺寸为 4 mm × 2 mm × 25 mm, 切口深 2 mm, 切口宽 0.16 mm, 跨距 16 mm, 压头下压速率 0.05 mm/min。

$$K_{IC} = 0.129 (c/a)^{-3/2} (E\Phi/H)^{2/5} H a^{1/2} / \Phi \quad (1)$$

式中 E —弹性模量(GPa), H —维氏硬度(MPa), c —裂纹半长(μm), a —压痕对角线半长(μm), $\Phi = 3$ 。

$$K_{IC} = (P_c/B)(S/W^{3/2})f(C/W) \quad (2)$$

式中 P_c —破坏载荷(N), B —试样厚(mm), C —切口深(mm), W —试样高(mm), S —跨距(mm), $f(C/W) = 2.9(C/W)^{1/2} - 4.6(C/W)^{3/2} + 21.8(C/W)^{5/2} - 37.6(C/W)^{7/2} + 38.7(C/W)^{9/2}$ 。

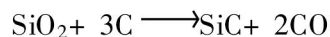
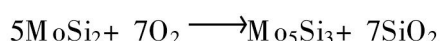
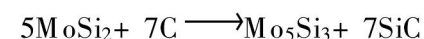
高温抗压强度(σ_{cs})和弹性模量(E_c) 在带有高温附件的 INSTRON 1195 电子万能材料试验机上测定, 试样尺寸为 12 mm × 8 mm, 压头下压速度为 0.5 mm/min, 升温速率为 20 °C/min, 下压前需保温 10 min 使试样受热均匀。在 800 °C 测量材料的高温维氏硬度(Hv), 试样尺寸为 5 mm × 15 mm, 载荷为 49 N。

材料磨损率的测试在盘式磨损试验机上进行, 试样截面尺寸 3 mm × 3 mm, 摩擦对偶为 Al₂O₃ 和 SiC 磨盘, 磨盘的线速度限制在 1 m/s。材料的电阻率用微欧级 TZ 型接触电阻检测仪测定。

2 结果和讨论

2.1 材料的显微组织及结构

经测定纯 MoSi₂ 材料的密度为 5.95 g/cm³, 相对密度为 95.3%, C/MoSi₂ 复合材料的密度为 5.54 g/cm³, 相对密度为 93.2%。图 1 所示为两种材料的 XRD 谱图, 由图可知, 纯 MoSi₂ 材料由大量的 MoSi₂ 和少量的 Mo₅Si₃ 组成。C/MoSi₂ 复合材料由大量的 MoSi₂、多量的 Mo₅Si₃、少量的 β -SiC 组成。根据谱图的衍射峰相对强度, C/MoSi₂ 复合材料中 MoSi₂ 的晶粒比纯 MoSi₂ 的细, Mo₅Si₃ 的含量比纯 MoSi₂ 的要多得多, 并且在 C/MoSi₂ 复合材料中新增加了 β -SiC 相。C/MoSi₂ 复合材料中 β -SiC 的形成和 Mo₅Si₃ 的增多原因主要是发生了下列反应^[7]:



碳的加入起两个作用: 一是与 MoSi₂ 反应, 生成 Mo₅Si₃ 和 β -SiC; 二是脱氧, 使材料中的 SiO₂ 玻璃相转化成 β -SiC, 从而使材料中的有害缺陷减少。

图 2 是两种材料的金相组织照片, 对图 2 中不同灰度的相用 DUH-202 测定 DH₁₁₅。在图 2(a) 中, DH₁₁₅ 为 1 400, 平均粒径为 9 μm 的浅色相应为 MoSi₂ 基体; DH₁₁₅ 为 1 840, 粒径为 2~3 μm 的灰色相应为 Mo₅Si₃; 深色相的 DH₁₁₅ 为 720, 经半定量分析, 相中含有 80%~87% 的 Si, 13%~20% 的 Mo。考虑到有以下 3 个因素的影响: 1) 材料的相对密度为 95.3%, 而图像分析仪测得深色相和灰色相的体积分数之和为 14.2%; 2) 由粉末冶金工艺生产的 MoSi₂ 中含有百分之几的 SiO₂; 3) 在烧结过程中可能发生 5MoSi₂ + 7O₂ → Mo₅Si₃ + 7SiO₂ 反应, 生成了 SiO₂。因此, 深色相大多应为 SiO₂ 玻璃相, 少量为气孔(借用暗场照明在单偏光下观察, 也确证了有少量气孔)。在图 2(b) 中, DH₁₁₅ 为 1 400, 粒径 3~5 μm 的浅色相应为 MoSi₂ 基体; DH₁₁₅ 为 1 800, 粒径 < 3 μm 的灰色相应是 XRD 分析结果中的 Mo₅Si₃ 和 β -SiC; 借用暗场照明, 在单偏光下观察知, 深色相应为孔洞。孔洞的成因较复杂, 主要是热压过程中反应收缩和产生气泡而引起。用图像分析仪测得灰色相和深色相的体积分数之和为 (25 ± 2.2)%。

2.2 材料的室温力学性能

图 3 所示为两种材料维氏硬度的比较。C/MoSi₂ 复合材料的维氏硬度为 10.4 GPa(载荷 98 N), 比纯 MoSi₂ 的 7.9 GPa 高 31%。由图同时可以看出, 同一种材料的维氏硬度随载荷的增大而降低, 其原因是载荷加大, 压痕所包括的缺陷(如孔洞)增多。图 4 所示为两种材料的室温抗弯强度(σ_{fs})和断裂韧性(K_{IC}) 的比较, C/MoSi₂ 复合材料的抗弯强度为 470 MPa, 比纯 MoSi₂ 的 405 MPa 高 16%; 断裂韧性为 5.12 MPa·m^{1/2}, 比纯 MoSi₂ 的 4.15 MPa·m^{1/2} 高 23%。压痕法测量材料断裂韧性的计算式较多, 研究中采用式(1) 所得结果与 SENB 法测得的结果十分接近。压痕法测断裂韧性具有简单易行、节材省工的优点。

2.3 材料的高温力学性能

当温度为 800 °C、载荷为 49 N 时, 测得 C/MoSi₂ 复合材料的维氏硬度为 7.3 GPa, 比纯 MoSi₂

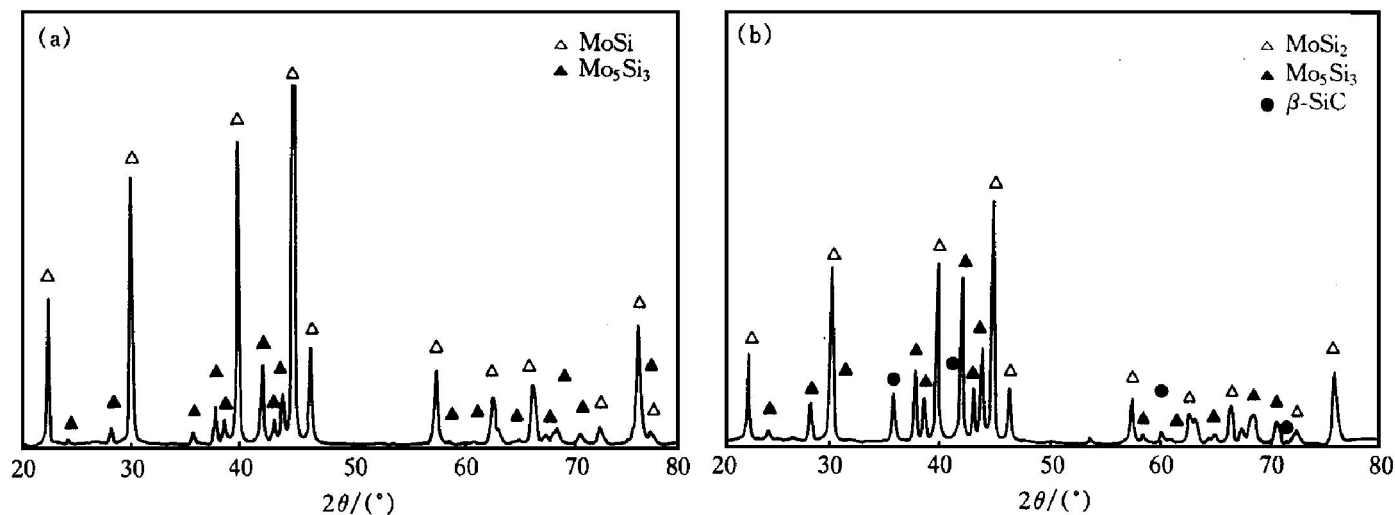


图 1 MoSi_2 (a) 和 C/MoSi_2 (b) 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of MoSi_2 (a) and C/MoSi_2 (b) composite

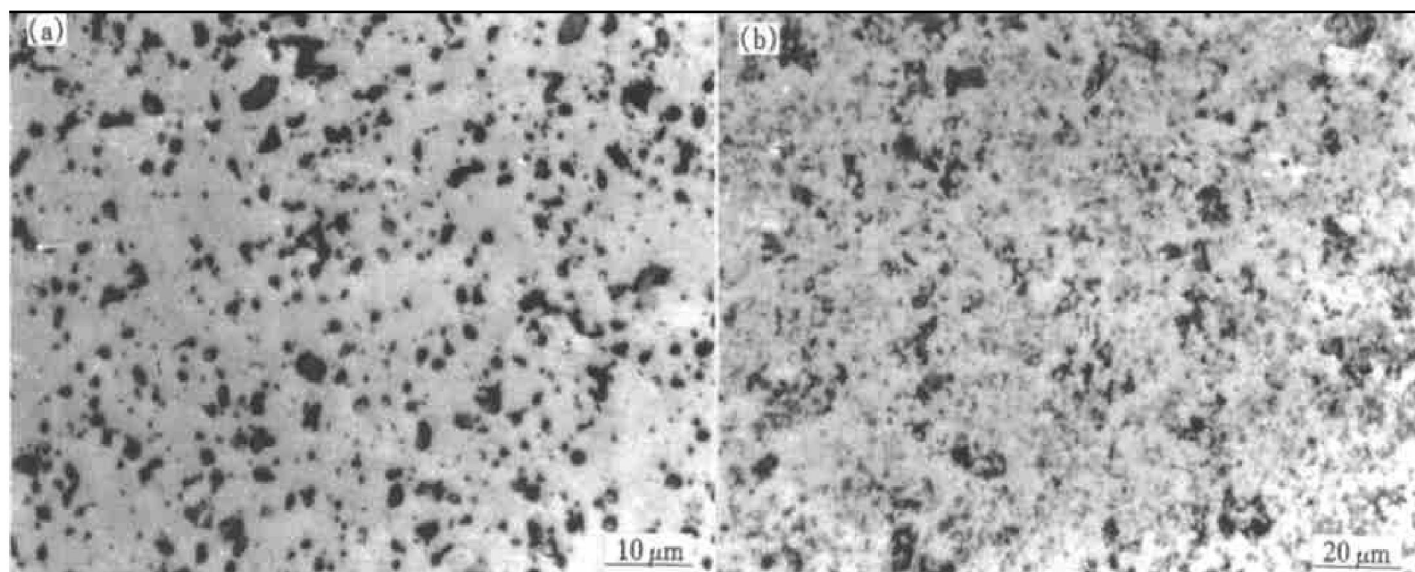


图 2 MoSi_2 (a) 和 C/MoSi_2 (b) 的金相组织照片

Fig. 2 Morphologies of MoSi_2 (a) and C/MoSi_2 (b)

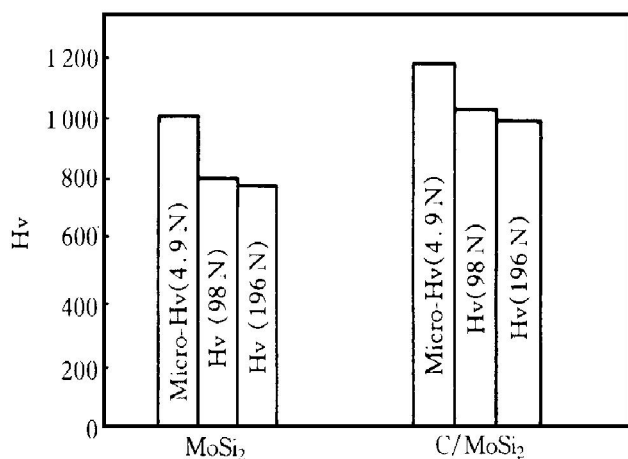


图 3 两种材料维氏硬度的比较(括号中为载荷)

Fig. 3 Vickers hardness of two types of materials (data in brackets are the applied load)

的 6.4 GPa 提高了 14%。图 5 所示为两种材料在 1200 °C 和 1400 °C 抗压强度和弹性模量的比较。由图 5 可见, 在 1200 °C 时 C/MoSi_2 复合材料的抗压强度为 450 MPa, 比纯 MoSi_2 的抗压强度 360 MPa 高 25%; 在 1400 °C 时的抗压强度为 142 MPa, 比纯 MoSi_2 的抗压强度 81 MPa 高 75%。 C/MoSi_2 复合材料在 1200 °C 和 1400 °C 的弹性模量分别为 7.6 GPa 和 2.7 GPa, 比纯 MoSi_2 的 5.3 GPa 和 1.5 GPa 分别提高了 43% 和 80%。

在 C/MoSi_2 复合材料中, 由于存在较多的 Mo_5Si_3 和少量的 $\beta\text{-SiC}$ 两种高强度、高弹性和高熔点的颗粒, 且其尺寸较小, 分布均匀, 对 MoSi_2 基体能起到较好的颗粒强化作用。当裂纹在材料中

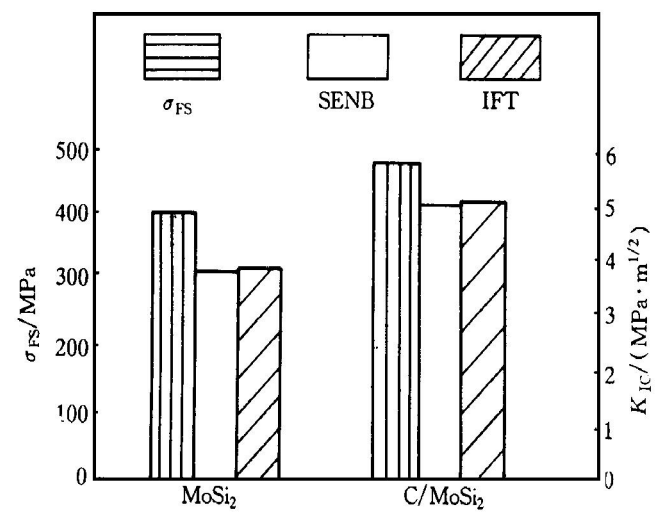


图 4 两种材料的抗弯强度(σ_{FS})和断裂韧性(K_{IC})

Fig. 4 Flexural strength (σ_{FS}) and

fracture toughness (K_{IC}) of two types of materials

扩展时, 这些高强度、高弹性的颗粒能阻碍裂纹的扩展, 使裂纹尖端发生偏转或分叉, 消耗能量, 从而起到了室温增韧的作用(如图 6 所示)。在高温下, 材料的塑性变形主要取决于位错的移动, 当有位错扫过时, 两种高熔点、高强度的粒子会钉扎位错, 阻止位错继续移动; 另一方面, 在 MoSi₂ 中加碳后, 由于消除了材料中的 SiO₂ 玻璃相, 因而 C/ MoSi₂ 复合材料具有较好的高温力学性能。

2.4 材料的耐磨性能

由于 MoSi₂ 具有较高的硬度、强度和弹性模量, 因而 MoSi₂ 及其复合材料具有较高的耐磨性

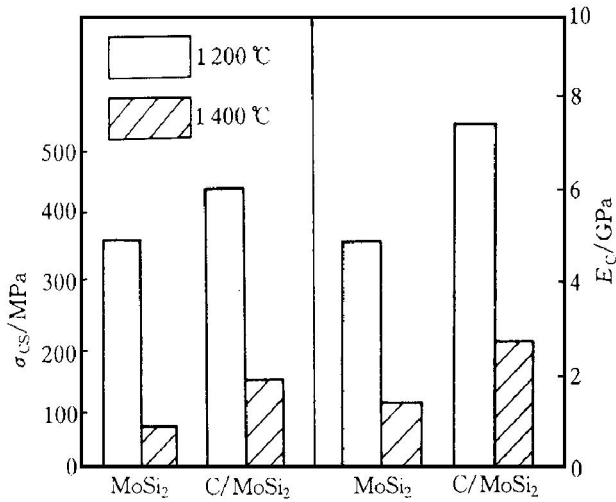


图 5 两种材料在 1200 °C 和 1400 °C 的抗压强度(σ_{CS})和弹性模量(E_C)的比较

Fig. 5 Compressive yield strength (σ_{CS}) and

elastic modulus (E_C) of two types of materials at 1200 °C and 1400 °C

能。图 7 所示为这两种材料在 Al₂O₃ 磨盘上的磨损率, 由图可见, 在同一载荷下, 纯 MoSi₂ 的磨损率比 C/ MoSi₂ 复合材料的大得多, 并且随载荷的加大这种差别迅速扩大。在载荷为 1 MPa 时, 纯 MoSi₂ 的磨损率为 60 μm/ min, C/ MoSi₂ 复合材料的磨损率为 12 μm/ min; 在载荷为 2.5 MPa 时, 纯 MoSi₂ 的磨损率为 130 μm/ min, 而 C/ MoSi₂ 复合材料为 30 μm/ min。图 8 所示为两种材料在 Al₂O₃ 和 SiC 磨盘上当载荷为 2 MPa 时的磨损率比较, 由图可见: 在 Al₂O₃ 磨盘上, C/ MoSi₂ 复合材料的磨损率为 22 μm/ min, 是纯 MoSi₂ 的 120 μm/ min 的 1/ 6; 在 SiC

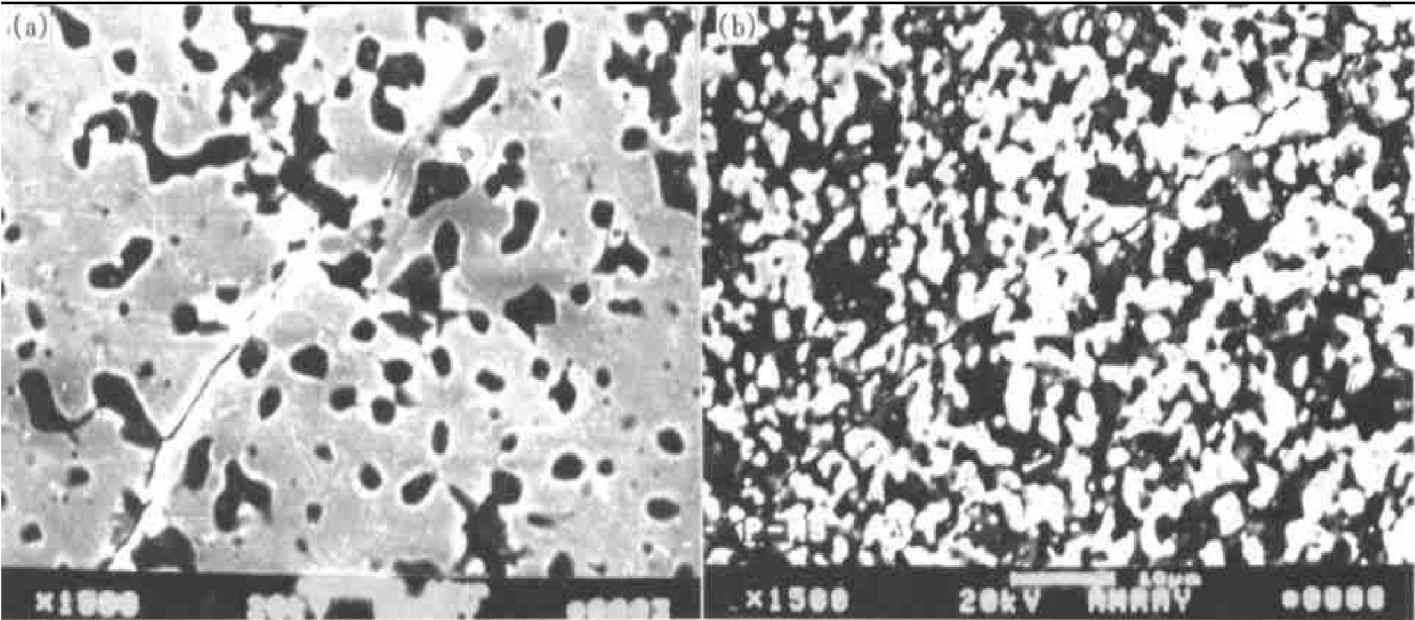


图 6 MoSi₂(a) 和 C/ MoSi₂(b) 的裂纹照片

Fig. 6 Micrographs showing cracking of MoSi₂(a) and C/ MoSi₂(b)

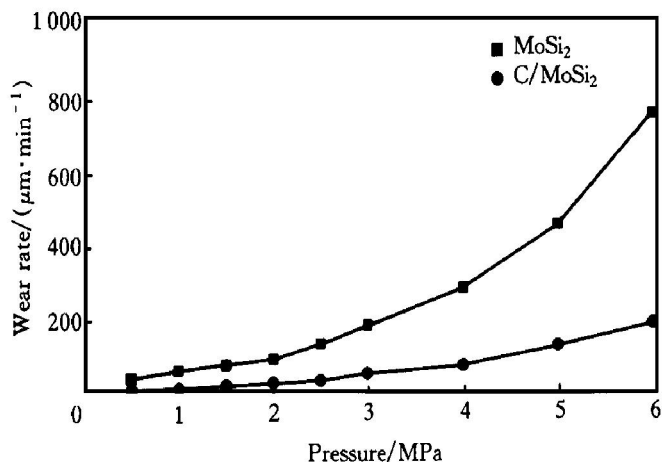
图7 MoSi₂ 和 C/MoSi₂ 在 Al₂O₃ 磨盘上的磨损率

Fig. 7 Dependence of applied pressure on wear rate of MoSi₂ and C/MoSi₂
(Abraded on Al₂O₃ grind wheel)

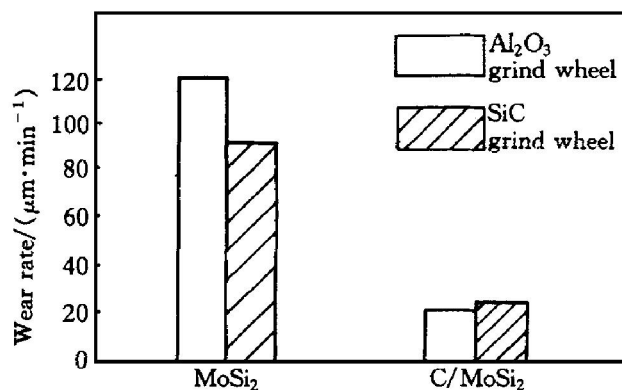
图8 MoSi₂ 和 C/MoSi₂ 在 Al₂O₃ 和 SiC 磨盘上的磨损率

Fig. 8 Wear rate of MoSi₂ and C/MoSi₂ abraded on Al₂O₃ and SiC grind wheel
(Applied pressure 2 MPa)

磨盘上, C/MoSi₂ 复合材料的磨损率为 25 μm/min, 只有纯 MoSi₂ 的 90 μm/min 的 27%。材料的耐磨性能主要取决于材料的硬度、弹性模量、强度和显微结构, 在 MoSi₂ 中加入 C 后, 复合材料在这几方面都得到了改善。

2.5 材料的电阻率

用微欧级 TZ 型接触电阻检测仪测得纯 MoSi₂ 的电阻率为 22.8 μΩ·m, C/MoSi₂ 复合材料的电阻率为 34.9 μΩ·m, 复合材料的电阻率有较大的提高。

3 结论

1) 2% C/MoSi₂ 复合材料主要由 MoSi₂ 组成, 同时也含有多量的 Mo₅Si₃ 和少量的 β-SiC。在 MoSi₂ 中加入碳, 减少了材料中的有害缺陷, 生成

了强化相 Mo₅Si₃ 和 β-SiC。

2) 与纯 MoSi₂ 相比, 2% C/MoSi₂ 复合材料的室温抗弯强度提高了 16%, 断裂韧性提高了 23.5%, 1200 °C 的抗压强度提高了 25%, 1400 °C 的抗压强度提高了 75%。在硬度和弹性模量方面也得到了改善。

3) 在 Al₂O₃ 和 SiC 磨盘上, 2% C/MoSi₂ 复合材料表现出优异的耐磨性能。电阻率比纯 MoSi₂ 高。

[REFERENCES]

- [1] Petrovic J J, Vasudevan A K. A perspective on MoSi₂ based composites [A]. Graves J A. Intermetallic Matrix Composites II [C]. Pittsburgh, Pennsylvania: MRS, Park III, 1992: 229–239.
- [2] Chang H, Kung H, Gibala R. Plasticity enhancement of MoSi₂ at elevated temperatures through the addition of TiC [A]. Graves J A. Intermetallic Matrix Composites II [C]. Pittsburgh, Pennsylvania: MRS, Park III, 1992: 253–258.
- [3] WANG De-zhi(王德志), LIU Xin-yu(刘心宇), ZUO Tie-yong(左铁镛), et al. 球磨条件对 MoSi₂ 形成的影响[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(4): 600–604.
- [4] Wiedemeier H, Singh M. Thermochemical modelling of interfacial reactions in molybdenum disilicide matrix composites [J]. J Mater Sci, 1992, 27: 2974–2978.
- [5] Subrahmanyam J, Mohan Rao R. Combustion synthesis of MoSi₂-WSi₂ alloys [J]. Mater Sci Eng, 1994, A183: 205–210.
- [6] Alman D E, Shaw K G, Stoloff N S, et al. Fabrication, structure and properties of MoSi₂-base composites [J]. Mater Sci Eng, 1992, A155: 85–93.
- [7] Cook J, Khan A, Lee E, et al. Oxidation of MoSi₂-based composites [J]. Mater Sci Eng, 1992, A155: 183–198.
- [8] Schwarz R B, Srinivasan S R, Petrovic J J, et al. Synthesis of molybdenum disilicide by mechanical alloying [J]. Mater Sci Eng, 1992, A155: 75–83.
- [9] Castro R G, Smith R W, Rollett A D, et al. Ductile phase toughening of molybdenum disilicide by low pressure plasma spraying [J]. Mater Sci Eng, 1992, A155: 101–107.
- [10] Vasudevan A K, Petrovic J J. A comparative overview of molybdenum disilicide composites [J]. Mater Sci Eng, 1992, A155: 1–17.
- [11] Henager C H. In situ synthesis of a MoSi₂/SiC compos-

- ite using solid state displacement reactions [A]. Graves J A. Intermetallic Matrix Composites II [C]. Pittsburgh, Pennsylvania: MRS, Park III, 1992: 281–287.
- [12] Suzuki M, Nutt S R, Aikin R M. Creep behavior of SiC-reinforced XDTM MoSi₂ composite [A]. Graves J A. Intermetallic Matrix Composites II [C]. Pittsburgh, Pennsylvania: MRS, Park III, 1992: 267–274.
- [13] Ebrahimi F, Aragao B G J. Evaluation of fracture toughness of duplex microstructures by an indentation technique [J]. Mater Sci Eng, 1994, A177: 7–10.
- [14] GUAN Zhen-duo(关振铎), ZHANG Zhong-tai(张中太), JIAO Jin-sheng(焦金生). Physical Properties of Inorganic Materials (无机材料的物理性能)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1992. 58–60.

Microstructure and properties of carbon reinforced molybdenum-disilicide composite

LIU Bo-wei¹, PAN Jin², FAN Yi¹, ZHANG Jin-sheng¹

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;

(2. Department of Mechanical Engineering, Hiroshima University, Kagamiyama 1-4-1, Higashi-Hiroshima, 739-8527, Japan)

[Abstract] Carbon reinforced molybdenum-disilicide composite (2% C/MoSi₂) was fabricated by hot press sintering successfully. The microstructure, the mechanical properties at room temperature and at elevated temperature, the wear resistance and the resistivity of the composite were determined. C/MoSi₂ composite has a phase constituent with much Mo₅Si₃ and β-SiC in MoSi₂ matrix. The flexural strength, fracture toughness and Vickers hardness at room temperature are 470 MPa, 5.12 MPa·m^{1/2} and 1060 Hv respectively. The compressive yield strength of the composite decreases from 450 MPa (1200 °C) to 142 MPa (1400 °C), Vickers hardness at 800 °C is 750 Hv. The wear resistance abraded on Al₂O₃ and SiC grind wheel is very excellent, and the resistivity is 34.9 μΩ·m. Compared with unreinforced MoSi₂, C/MoSi₂ composite has been improved at hardness, flexural strength, fracture toughness, compressive yield strength at elevated temperature, elastic modulus and wear resistance obviously.

[Key words] molybdenum-disilicide; carbon; composite; mechanical properties

(编辑 吴家泉)