

[文章编号] 1004-0609(2001)04-0631-07

(SiC_p+C)/MoSi₂ 复合材料的组织结构及力学性能^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. 广岛大学工学部机械系, 广岛 1-4-1 739-8527, 日本)

[摘要] 通过热压烧结工艺制得了 (SiC_p+C)/MoSi₂ 复合材料, 分析了材料的组织结构、室温和高温力学性能。结果表明: (SiC_p+C)/MoSi₂ 复合材料主要由 MoSi₂ (大量)、 α -SiC_p (大量)、Mo₅Si₃ (多量) 和 β -SiC (少量) 组成, 密度为 5.12 g/cm³, 相对密度为 91%; 增强相的粒径 < 30 μ m, 体积分数为 39%。材料室温硬度、抗弯强度和断裂韧性分别为 12.2 GPa, 530 MPa 和 7.2 MPa·m^{1/2}; 在 800 °C 的维氏硬度为 8.0 GPa, 1 200 °C 和 1 400 °C 的抗压强度分别为 560 MPa 和 160 MPa。与非增强 MoSi₂ 相比, 材料的各种力学性能都有大幅度的提高。

[关键词] 二硅化钼; 碳化硅; 碳; 复合材料; 力学性能

[中图分类号] Q 174.758

[文献标识码] A

MoSi₂ 是一种很有前途的应用于氧化气氛中的高温结构材料, 其熔点 (2 020 $\pm$ 20 °C) 高于 Fe-Al, Ni-Al 和 Ti-Al 等金属间化合物, 高温抗氧化性能与 SiC 陶瓷一样优良, 导热性能与 Fe 相当, 导电性能类似于钢。MoSi₂ 的杰出高温抗氧化性能源于在高温氧化气氛中表面形成一层致密的 SiO₂ 保护膜。然而, 与大多数金属间化合物一样, MoSi₂ 在低温下呈脆性, 高温强度不足。一般认为 MoSi₂ 的韧脆转变温度为 900~1 000 °C, 高于韧脆转变温度 MoSi₂ 则像金属一样呈塑性。因此, 室温韧化和高温强化是 MoSi₂ 应用于高温结构材料之前必须解决的两个主要问题。在 MoSi₂ 中引入陶瓷颗粒, 晶须或连续纤维等第二相是一种有效的强韧化方法^[1~8]。

本研究在 MoSi₂ 中加入 20% (体积分数) 的 SiC 颗粒和 2% (质量分数) 的 C, 经热压烧结制得 (SiC_p+C)/MoSi₂ 复合材料, 以期达到室温增韧和高温增强的目的。通过 XRD 和 EDS 分析了材料的相成分, 测定了材料的室温硬度、抗弯强度和断裂韧性, 对材料的高温力学性能也进行了测试分析。

1 实验

1.1 试样制备

SiC 颗粒以还原-化合法生产, 粒度 < 104 μ m, 纯度 98.5% (质量分数, 下同), 经 XRD 分析其中 α -SiC (II) 89%, α -SiC (I) 4%, SiO₂ 6%。混料前

把 SiC 颗粒置于 15% 的氢氟酸中 10~15 min 进行预处理, 以除去表面的 SiO₂。MoSi₂ 粉末以粉末冶金工艺生产, 粒度 < 120 μ m, 纯度 98%, 经 XRD 分析其中含有微量的 Mo₅Si₃; 碳粉粒度为 30 μ m, 纯度为 99.9%。在 MoSi₂ 粉末中加入 2% 的 C 和 20% (体积分数, 下同) 的 SiC 颗粒, 在酒精介质中玛瑙球球磨 24h, 干燥后装入石墨模中, 在 Ar 气保护下热压而成。热压压力为 24.5 MPa, 温度为 1 600 °C, 保温时间为 45 min。在同样条件下热压制得非增强 MoSi₂。

1.2 显微组织及结构分析

用光学显微镜和扫描电镜 (SEM) 对材料的金相组织、室温和高温断口形貌进行分析, 用 IBAS-2 图像仪测定各组成相的体积分数, 用 GEIGER-FLEX X 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

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) 和弹性模量 (E)。三棱锥显微硬度 (DH₁₁₅) 通过测定压痕深度求得; 弹性模量 (E) 通过压痕深度和载荷的关系曲线求得, 其值由式 (1) 和 (2) 给出:

$$E/(1-\nu^2) = E_i E^* / [E_i - E^* (1-\nu^2)] \quad (1)$$

$$dp/dh = \alpha E^* \cdot A^{1/2} \quad (2)$$

① [收稿日期] 2000-11-15; [修订日期] 2001-01-15

[作者简介] 刘伯威 (1965-), 男, 讲师, 工学硕士。

式中 E 和 ν 分别为试样的弹性模量和泊松比; E^* 为系统的有效弹性模量; E_i 和 ν_i 分别为金刚石压头的弹性模量和泊松比; p 为载荷; h 为压痕深度; dp/dh 为卸载后曲线的斜率; α 为常数 ($=1.167$); A 为压痕面积。实验时 $E_i=1\ 050\text{ GPa}$, $\nu_i=0.3$; 对于脆性材料 $1-\nu\approx 1$; 所以 $E/(1-\nu^2)\approx E$ 。

显微硬度 (H_v) 是用 SHIMADZU HMV-2000 显微硬度仪测试的, 载荷 4.9 N , 加载时间 10 s 。室温抗弯强度 (σ_{FS}) 采用三点弯曲法测试, 试样尺寸为 $5\text{ mm}\times 2.5\text{ mm}\times 30\text{ mm}$, 跨距 20 mm , 压头下压速率为 $0.05\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 样本数为 5 。室温断裂韧性 (K_{IC}) 采用压痕法和单边切口梁法 (SENB) 测定。压痕法的计算值由式 (3) 给出^[9], 试验载荷为 98 N 和 196 N , 并同时求出维氏硬度 (H_v)。SENB 法是陶瓷等脆性材料断裂韧性的常规测量方法, 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 (4) 给出^[10]。本研究所用试样尺寸为 $4\text{ mm}\times 2\text{ mm}\times 25\text{ mm}$, 切口深 2 mm , 切口宽 0.16 mm , 跨距 16 mm , 压头下压速率为 $0.05\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 样本数为 5 。

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

式中 E 为弹性模量 (GPa), H 为维氏硬度 (MPa), c 为裂纹半长 (μm), a 为压痕对角线半长 (μm), $d=3$ 。

$$K_{IC}=(P_c/B)(S/W^{3/2})f(C/W) \quad (4)$$

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

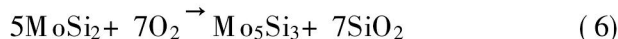
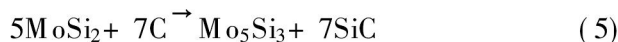
高温抗压强度 (σ_{CS}) 和弹性模量 (E_C) 是在带有高温附件的 INSTRON 1195 电子万能材料试验机上测定的, 试样尺寸 $d8\text{ mm}\times 12\text{ mm}$, 压头下压速度为 $0.5\text{ mm}/\text{min}$, 升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 下压前需保温 10 min 使试样受热均匀, 样本数为 5 。在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 测量材料的高温维氏硬度 (H_v), 试样尺寸为 $d15\text{ mm}\times 5\text{ mm}$, 载荷为 49 N 。

2 结果和讨论

2.1 显微组织及结构

非增强 MoSi_2 和复合材料 (SiC_p+C)/ MoSi_2 的密度以及用 XRD 分析所得材料的各组织结构见表

1。由表可见, 复合材料的相对密度比非增强 MoSi_2 的略有降低。非增强 MoSi_2 主要成分是 MoSi_2 , 同时含有少量的 Mo_5Si_3 ; 复合材料主要由 MoSi_2 和 $\alpha\text{-SiC}$ 组成, 同时还含有多量的 Mo_5Si_3 和少量的 $\beta\text{-SiC}$ 。复合材料组织中新增加了少量的 $\beta\text{-SiC}$, Mo_5Si_3 的含量也比非增强 MoSi_2 中的多得多, 其原因主要是^[11]:



碳的加入起到了两个作用: 一是与 MoSi_2 反应生成 Mo_5Si_3 和 $\beta\text{-SiC}$, 二是脱氧, 使材料中的 SiO_2 玻璃相转化成 $\beta\text{-SiC}$ 和 CO , 这会提高复合材料的力学性能, 特别是高温力学性能。

表 1 2 种材料的密度及组成相

Table 1 Density and phase constituent of two types of materials

Materials	Density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Relative density / %	Phase constituent
MoSi_2	5.95	95.3	MoSi_2 , Mo_5Si_3 (less)
($\text{C}+\text{SiC}_p$)/ MoSi_2	5.12	91.0	MoSi_2 , $\alpha\text{-SiC}$ (20%), Mo_5Si_3 (much), $\beta\text{-SiC}$ (less)

图 1 是两种材料的金相组织照片, 并且用 DUH-202 对图 1 中不同的组成相测定其三棱锥显微硬度 (DH_{115}) 和弹性模量 (E), 结果见图 2。在图 1(a) 中, DH_{115} 为 $1\ 400$, E 为 450 GPa , 平均粒径为 $9\text{ }\mu\text{m}$ 的浅色相应为 MoSi_2 ; DH_{115} 和 E 分别为 $1\ 840$ 和 500 GPa , 粒径为 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 的灰色相应为 Mo_5Si_3 ; 经半定量分析, 深色相中含有 $80\%\sim 87\%$ 的 Si , $13\%\sim 20\%$ 的 Mo , 其 DH_{115} 和 E 分别为 720 和 80 GPa , 考虑到下面 3 个因素: 一是材料的相对密度为 95.3% , 而图像分析仪测得深色相和灰色相的总体积分数为 14.2% ; 二是由粉末冶金工艺生产的 MoSi_2 中本身含有百分之几的 SiO_2 ; 三是在烧结过程中可能发生 $5\text{MoSi}_2+7\text{O}_2\rightarrow\text{Mo}_5\text{Si}_3+7\text{SiO}_2$ 反应, 生成了 SiO_2 ^[11]。因此, 深色相大多应为 SiO_2 玻璃相, 少量为气孔。借用暗场照明在单偏光下观察深色区确有少量的气孔存在。在图 1(b) 中, DH_{115} 和 E 分别为 $1\ 400$ 和 450 GPa , 平均粒径为 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 的浅色相应为 MoSi_2 基体; 由于本试验中使用的原料 SiC 颗粒粒径在 $100\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 经球磨后粒径仍有几个 μm 到 $30\text{ }\mu\text{m}$, 图中粒径较粗大的灰色相应为 SiC 颗粒, 粒径较小的灰色相应为 Mo_5Si_3 和 SiC 混合物。经图像分析仪测定, 图 1(b) 中的灰

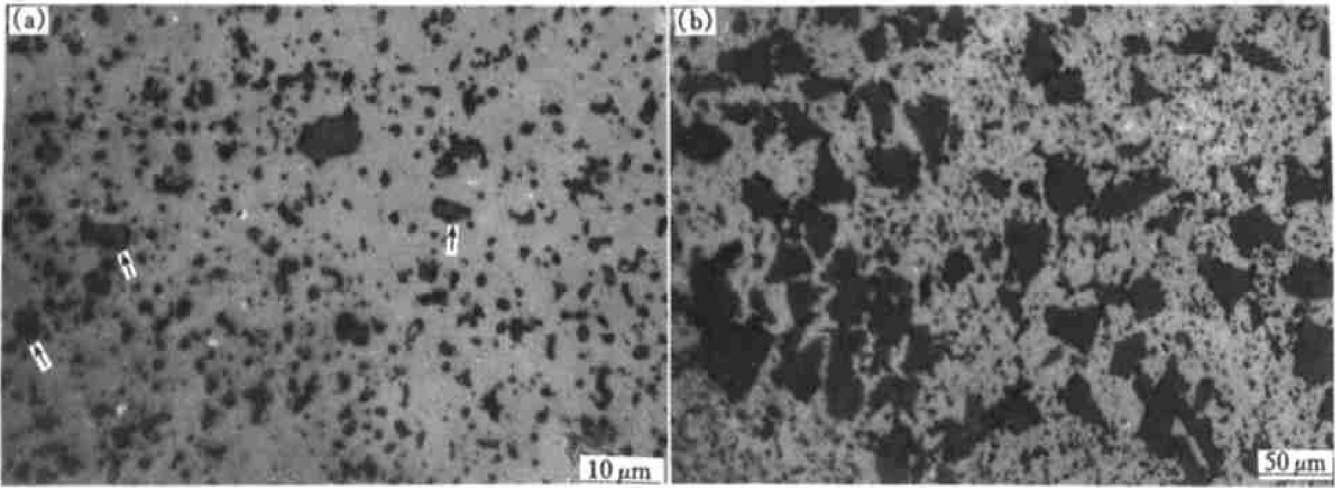


图 1 MoSi₂(a) 和 (SiC_p+ C) / MoSi₂(b) 的金相组织照片

Fig. 1 Micrographs showing morphology of MoSi₂(a) and (SiC_p+ C) / MoSi₂(b)

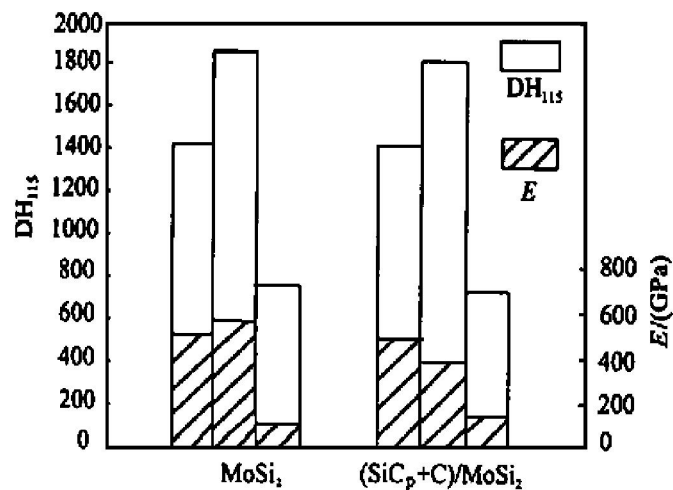


图 2 2 种材料各组成相的三棱锥显微硬度 (DH₁₁₅) 和弹性模量(E)

Fig. 2 Dynamic microhardness(DH₁₁₅) and elastic modulus(E) for different phases of two types of materials

色相的体积分数为(39 ±3) % , 其 DH₁₁₅ 为 1 800~ 1 820, E 为 400~ 420 GPa。与上同理, 深色相应为 SiO₂ 玻璃相和气孔, 其 DH₁₁₅ 和 E 分别为 720 和 150 GPa。

2. 2 材料的室温力学性能

图 3 比较了两种材料的维氏硬度, (SiC_p+ C) / MoSi₂ 复合材料的维氏硬度为 12. 2 GPa, 比非增强 MoSi₂ 的 7. 8 GPa 高 56%。由图可以看出, 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, 压痕所包含的缺陷(如气孔) 增多所致。图 4 比较了两种材料的室温断裂韧性(K_{IC}) 和抗弯强度(σ_{FS})。复合材料的抗弯强度为 530 MPa, 比非增

强 MoSi₂ 的 405 MPa 高 33%。复合材料的断裂韧性为 7. 2 MPam^{1/2} (SENB 法测定), 比非增强 MoSi₂

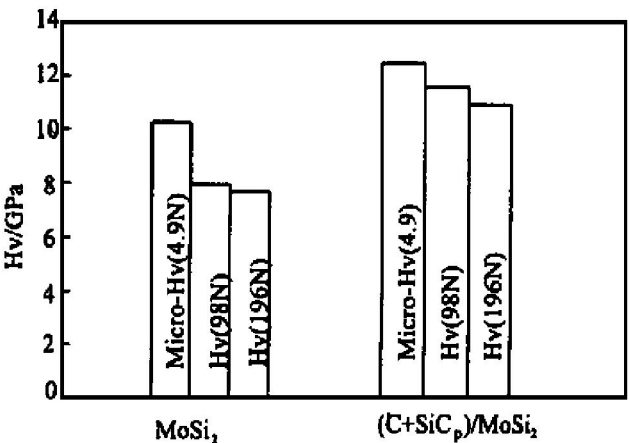


图 3 2 种材料的维氏硬度(Hv) (括号中数据为载荷)

Fig. 3 Vickers hardness of two types of materials (datum in brackets is applied load)

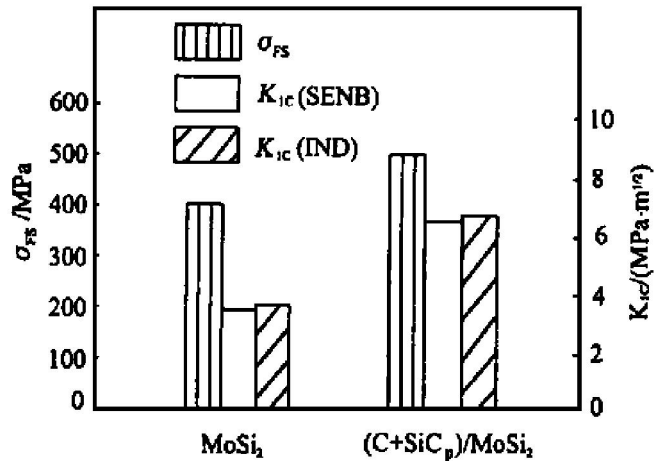


图 4 2 种材料的抗弯强度(σ_{FS}) 和断裂韧性(K_{IC})

Fig. 4 Flexural strength(σ_{FS}) and fracture toughness (K_{IC}) of two types of materials

的 $4.15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 高73%。另外,用压痕法测量材料的断裂韧性时其计算式较多,本研究采用的(3)式所得结果与 SENB 法测得的结果十分接近。

图5是两种材料的室温断口形貌,由图5(a)可见,非增强 MoSi_2 呈沿晶解理断裂,断口平齐,呈岩块状,视场灰暗,深色部分的 SiO_2 玻璃相或气孔,大多分布于浅色 MoSi_2 相的晶界上,这将严重影响材料的力学性能,特别是高温力学性能。复合材料

尽管也呈脆性断裂,但断口起伏大,并有一定程度的亮纹线存在。由断口形貌分析可知,室温下非增强 MoSi_2 呈典型的脆性断裂,而复合材料的韧性有较大提高。图6是两种材料的维氏压痕和裂纹(载荷98 N)。不难看出,非增强 MoSi_2 比复合材料的压痕大,由统计结果知其裂纹也长些。在图6(d)中,裂纹有偏转,裂纹前沿有分叉。由陶瓷材料的增韧机制可知:裂纹偏转或分叉会降低裂纹

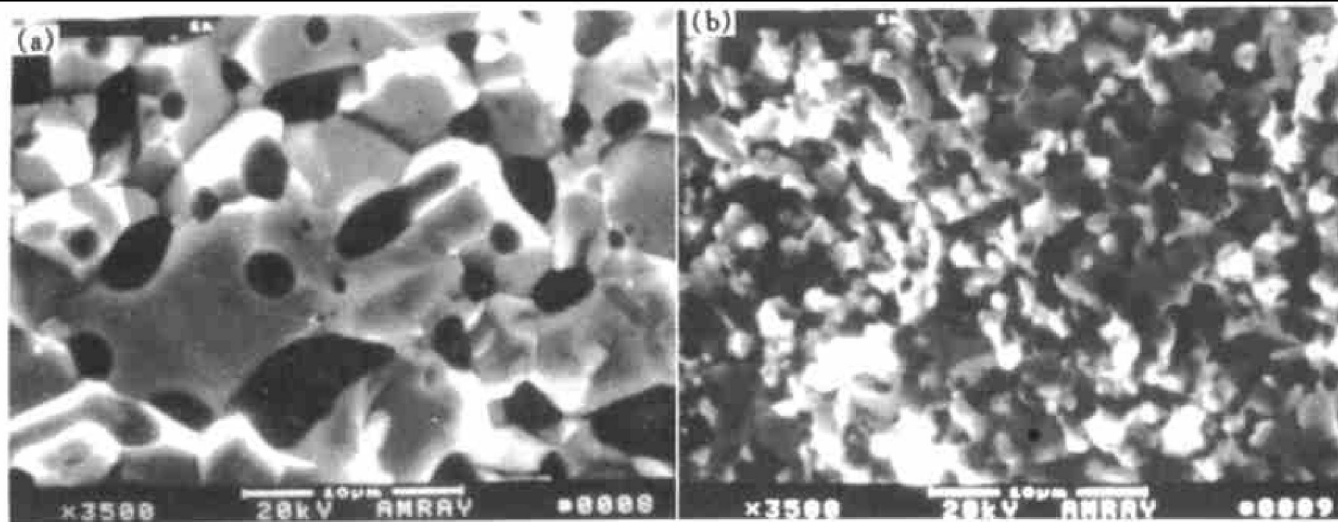


图5 MoSi_2 (a)和 $(\text{SiC}_p + \text{C})/\text{MoSi}_2$ (b)的室温断口形貌

Fig. 5 Fracture surface of MoSi_2 (a) and $(\text{SiC}_p + \text{C})/\text{MoSi}_2$ (b) at room temperature

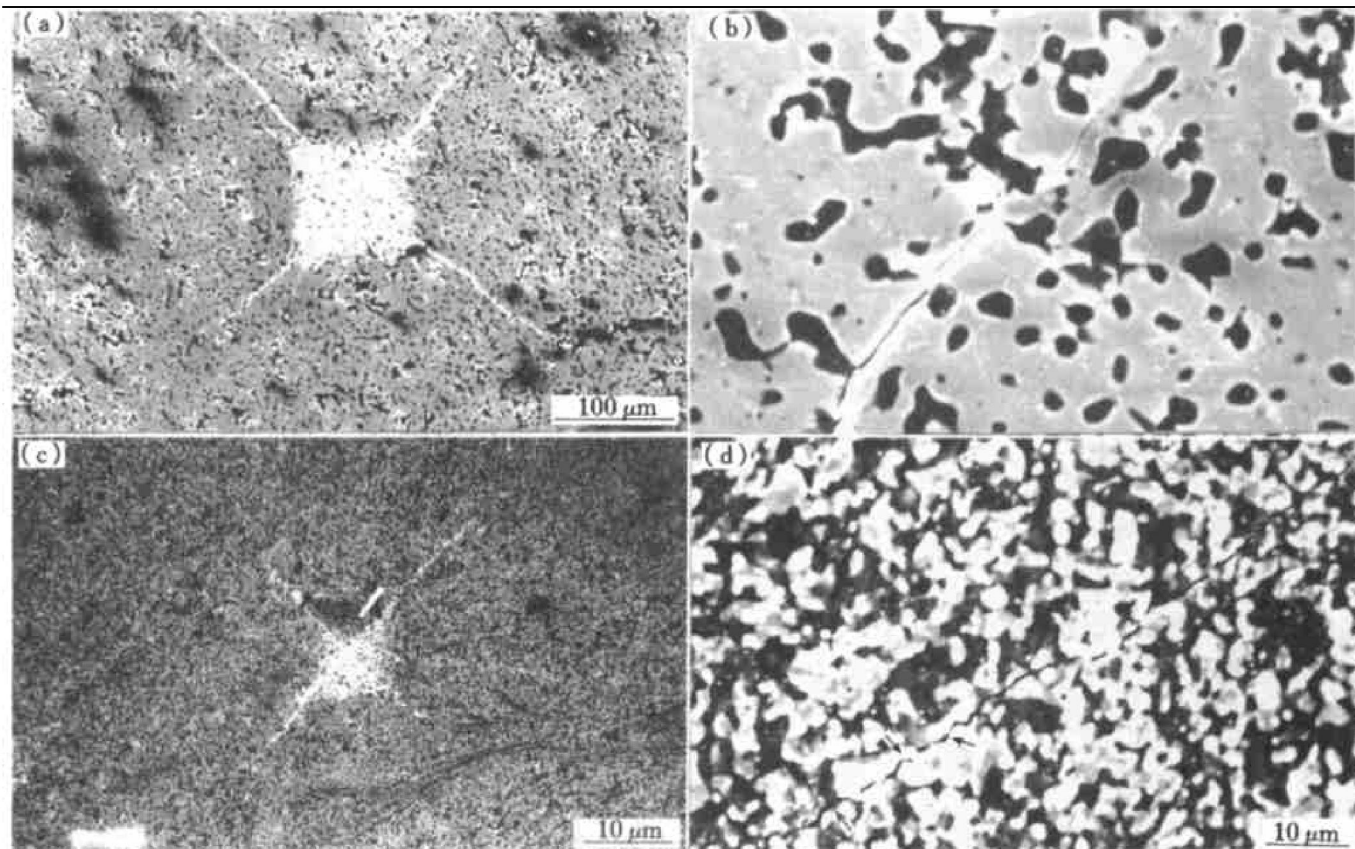


图6 MoSi_2 (a, b)和 $(\text{SiC}_p + \text{C})/\text{MoSi}_2$ (c, d)的维氏压痕及裂纹

Fig. 6 SEM photographs of indents and cracks of MoSi_2 (a, b) and $(\text{SiC}_p + \text{C})/\text{MoSi}_2$ (c, d)

前沿的应力, 消耗能量, 阻止裂纹继续向前扩展, 因而其断裂韧性得以提高。

2.3 材料的高温力学性能

经测得在 800 °C 时复合材料的维氏硬度为 8.0 GPa, 比非增强 MoSi₂ 的 6.0 GPa 高 33%。图 7 比较了 2 种材料在 1 200 °C 和 1 400 °C 的抗压强度 (σ_{cs}) 和弹性模量 (E_c)。在 1 200 °C 时, 复合材料的抗压强度为 560 MPa, 比非增强 MoSi₂ 的 360 MPa 高 55%。在 1 400 °C 时复合材料的抗压强度为 160 MPa, 是非增强 MoSi₂ 的 81 MPa 的近两倍。在 1 200 °C 和 1 400 °C 时, 复合材料的弹性模量分别为 7.7 GPa 和 2.5 GPa, 比非增强 MoSi₂ 的 5.3 GPa 和 1.5 GPa 分别为高 45% 和 66%。

图 8 是非增强 MoSi₂ 和复合材料在 1 200 °C 抗压试验中的载荷—形变曲线。由图可见: 在 MoSi₂ 的曲线上有明显的屈服点, 有典型的塑性变形段, 弹性段斜率较少, 而复合材料的曲线上没有明显的屈服点, 基本上由弹性段构成, 加载至很高时材料呈突然性破裂。由于 MoSi₂ 的韧脆转变温度在 900 ~ 1 000 °C, 高温下 MoSi₂ 不象传统的陶瓷呈脆性, 而象金属呈塑性。从 1 200 °C 时的抗压试验中发现, 非增强 MoSi₂ 试样被压成鼓状(如图 9 所示), 呈现出良好的塑性, 而复合材料呈脆性破碎。

在 1 200 °C 的抗弯试验中, 由于非增强 MoSi₂ 完全呈现出塑性, 试样被压成 45° 角仍未折断, 因而 2 种材料在 1 200 °C 的抗弯强度数据不齐。将非增强 MoSi₂ 已被折成 45° 角的试样进一步加力折断, 其断口形貌示于图 10(a), 复合材料 1 200 °C 的断口形貌示于图 10(b)。在图 10(a) 中, 高温断口上有许多明显的滑移台阶, 呈波纹状, 这就是断口上所称的蛇形滑移痕迹; 波纹蛇形区以外有滑移台阶尺寸低于电镜鉴别能力的无特征平坦区。由此可见, 在高温下非增强 MoSi₂ 呈滑移延伸韧性断裂。在图 10(b) 中可见长度与宽度不等的大小孔洞, 这是典型的韧窝断裂断口。韧窝断裂的过程包括以下 3 步^[10]: 1) 在第二相和基体界面或第二相本身开裂, 形成微孔;

2) 微孔长大;

3) 微孔间基体变形, 形成内缩颈, 微孔间聚合, 微孔与裂纹连接, 裂纹扩展, 材料断裂。

根据照片中孔洞的形状与大小, 不难分析出以上 3 个过程。

在高温下, MoSi₂ 从脆性向韧性转变, 其形变取决于位错的移动。在 (SiC_p+ C)/MoSi₂ 复合材料中由于存在高强度、高弹性模量的 SiC 颗粒, 当有位错扫过时, 位错会被钉扎, 滑移受阻, 因此其高温强度较高。非增强 MoSi₂ 材料的高温强度低, 除

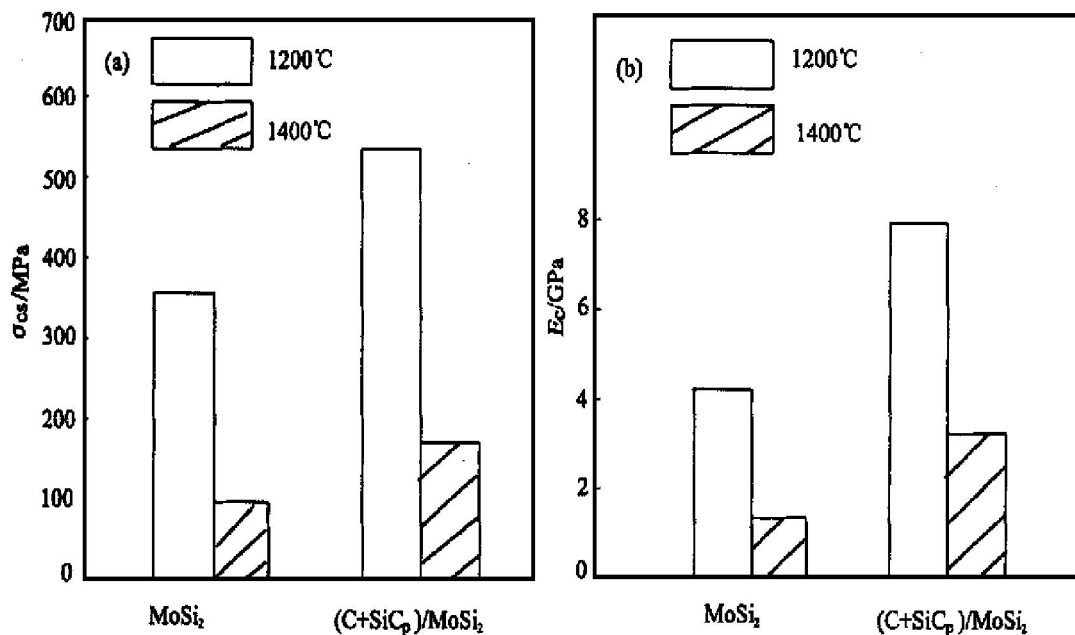


图 7 2 种材料在 1 200 °C 和 1 400 °C 的抗压强度 (σ_{cs}) 和弹性模量 (E_c^*)

Fig. 7 Compressive yield strength (σ_{cs}) and elastic

modulus (E_c) of two types of materials at 1 200 °C and at 1 400 °C

(Since the surface of Al₂O₃ loading rod was indented a pit during the test at 1 200 °C and at 1 400 °C, enhancing the amount of deformation, E_c is used only in comparison with elastic modulus among different materials)

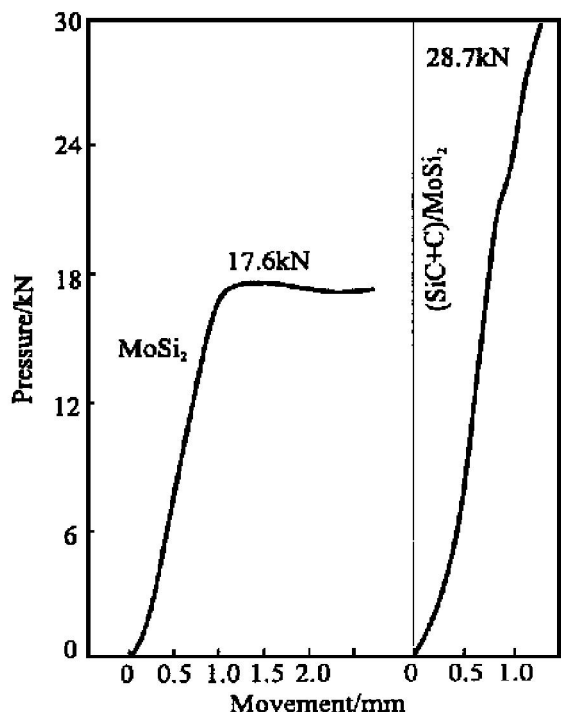


图 8 在 1200 °C 抗压试验中两种材料的载荷-形变曲线

Fig. 8 Load-deformation curves of two types of materials in a compressive test at 1200 °C

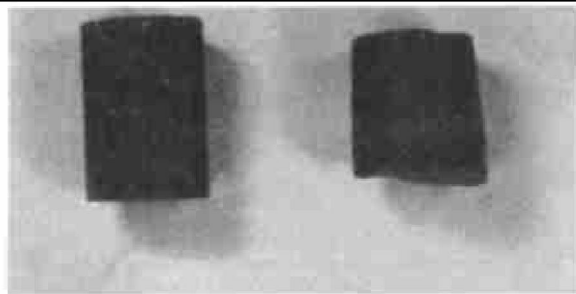


图 9 经 1200 °C 抗压试验后非增强 MoSi2 试样的照片

Fig. 9 Photograph of MoSi2 after a compressive test at 1200 °C

了其本身在高温下由脆性向塑性转变外,材料中含有低熔点的SiO₂玻璃相也是重要原因之一。(SiC_p+C)/MoSi₂复合材料的高温力学性能优异除了上述原因外,由于C的加入,消除了有害成分SiO₂玻璃相也是另一重要原因。

4 结论

1) (SiC_p+C)/MoSi₂ 复合材料主要由 MoSi₂ 和 α-SiC 组成,同时含有多量的 Mo₅Si₃ 和少量的 β-SiC,与非增强 MoSi₂ 相比,组成相中 Mo₅Si₃ 增多且新增了少量的 β-SiC。

2) 在 MoSi₂ 中加入 20% 的 SiC 和 2% 的 C,达到了室温增韧和高温增强的目的。

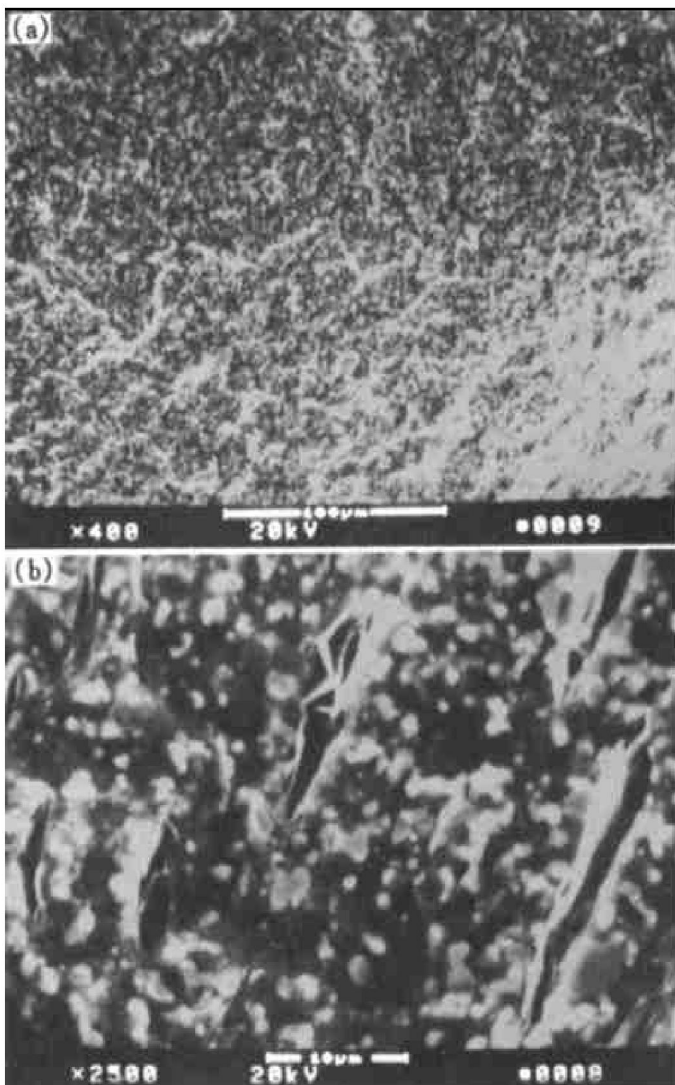


图 10 MoSi₂(a) 和 (SiC_p+C)/MoSi₂(b) 试样在 1200 °C 的断口形貌

Fig. 10 Fracture surface of MoSi₂(a) and (SiC_p+C)/MoSi₂(b) sample at 1200 °C

[REFERENCES]

- [1] WANG Derzhi(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.
- [2] Vasudevan A K, Petrovic J J. A comparative overview of molybdenum disilicide composites [J]. Mater Sci Eng, 1992, A155: 1-17.
- [3] Wiedemeier H, Singh M. Thermochemical modelling of interfacial reactions in molybdenum disilicide matrix composites [J]. J Mater Sci, 1992, 27: 2974-2978.
- [4] Subrahmanyam J, Mohan R R. Combustion synthesis of MoSi₂/WSi₂ alloys [J]. Mater Sci Eng, 1994, A183: 205-210.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] JIN Yan-ping(金燕苹). SiC 晶须强韧化 MoSi₂ 复合材料 [J]. Chinese Journal of Materials Research(中国材料研究学报), 1994, 8(2): 183– 187.
- [9] 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.
- [10] GUAN Zhen-duo(关振铎). Physical Properties of Inorganic Materials(无机材料物理性能) [M]. Beijing: Qinghua University Press, 1992. 38– 106.
- [11] Cook J, Khan A, Lee E, et al. Oxidation of MoSi₂-based composites [J]. Mater Sci Eng, 1992, A155: 183– 198.

Microstructures and mechanical properties of (SiC_p+ C)/MoSi₂ composite

LIU Bo-wei¹, PAN Jin², FAN Yi², 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] SiC particle with carbon reinforced molybdenum-disilicide (MoSi₂) matrix composite had been fabricated by hot press sintering, and the microstructure, the mechanical properties at room temperature and at elevated temperature of the composite were measured. (SiC_p+ C)/MoSi₂ composite has a phase constituent with very much α -SiC, much Mo₅Si₃ and less β -SiC in MoSi₂ matrix. The density and the relative density of the composite are 5.12 g/cm³ and 91.0%. The reinforced phase of the composite has a size less than 30 μ m and the total volume fraction of the reinforced phase is 39%. The Vickers hardness, the flexural strength and the fracture toughness of the composite at room temperature are 12.2 GPa, 530 MPa and 7.2 MPam^{1/2}, respectively. The Vickers hardness is 8.0 GPa at 800 °C, the compressive yield strength are 560 MPa and 160 MPa at 1 200 °C and at 1 400 °C, respectively. As compared with unreinforced MoSi₂, all properties of (SiC_p+ C)/MoSi₂ composite have been enhanced notably.

[Key words] molybdenum-disilicide; silicon carbide; carbon; composite; mechanic properties

(编辑 朱忠国)