

文章编号: CN31-1363(2000)01-0073-06

一种新的 MoSi_2 基复合材料显微结构 及其对力学性能的影响

李建林, 江东亮, 谭寿洪

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷及超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 本文研究了原位生成的 $\text{TiC}/\text{TiB}_2/\text{MoSi}_2$ 三相复合材料的一种新的显微结构及其对力学性能的影响, 结果表明, 当热压金属 Ti , B_4C 和 MoSi_2 的混合粉末时, 在 MoSi_2 的基体内生成由 TiC 和 TiB_2 组成的空心粒子. 其中的 TiC 和 TiB_2 粒子均为纳米粒子. 具有此新显微结构的复合材料, 强度达到 480 MPa, 断裂韧性为 $5.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 较单相 MoSi_2 材料的力学性能有大幅度提高.

关 键 词: 显微结构; 力学性能; 二硅化钼

中图分类号: TB 323 **文献标识码:** A

1 引言

MoSi_2 材料是一种重要的高温材料, 具有高熔点 (2030°C)、高温塑性、优异的耐腐蚀以及高温抗氧化能力等, 近年来作为高温结构材料的重要候选材料成为材料研究的热点之一. 同时, MoSi_2 材料也是重要的功能材料, 用于电热元件, 近年来作为基板材料、反辐射材料等, 但是较差的力学性能限制了其应用范围. 目前研究的重点主要集中在提高 MoSi_2 材料的低温韧性和高温强度, 如加入 SiC 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 等第二相以增韧增强^[1~7], 已有的工作表明, TiC 和 TiB_2 均可使 MoSi_2 材料的力学性能得到提高^[8]. 本文研究了以 Ti 、 B_4C 及 MoSi_2 为原料, 通过反应热压, 原位生成 $\text{TiC}/\text{TiB}_2/\text{MoSi}_2$ 三元复合材料的显微结构和力学性能.

2 实验过程

2.1 样品的制备

MoSi_2 粉体, 纯度 99%, 平均粒度 $5\mu\text{m}$. Ti 粉, 纯度 99.5%, 过 300 目筛. B_4C 纯度 98%, 其余为 C , 平均粒度 $3.5\mu\text{m}$. 将上述粉体以 SiC 球为磨球, 酒精为介质湿混 10h, 干燥后再干混 5h, 过 100 目筛后热压. 热压参数为 1700°C , 40 MPa, 保温 1h. MoSi_2 的体积含量分别为 100%、90%、80%、70%. 即生成的 TiC 和 TiB_2 的总体积为 0%、10%、

收稿日期: 1999-02-03, 收到修改稿日期: 1999-03-15

作者简介: 李建林, 男, 1966 年生, 博士, 讲师

20%、30%。保护气体为氩气。

2.2 显微结构分析

样品加工抛光后, 利用 XRD 分析相组成, SEM, TEM 等分析显微结构。

2.3 力学性能测试

材料的抗弯强度采用三点弯曲法测量。样品尺寸为 $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 36\text{mm}$, 跨距为 30mm , 下压速率 0.5mm/min 。断裂韧性 K_{IC} 在抛光的样品表面采用压痕法测定, 计算公式为,

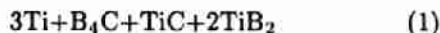
$$K_{IC} = P(\pi c)^{-3/2} \cot \beta$$

其中, P 为载荷 10^4g , C 为裂纹半长度, 压头锥角 $\beta=68^\circ$ 。

3 实验结果及分析

3.1 复合材料的相组成和显微结构

图 1 为 MoSi_2 含量 80 vol% 的 XRD 分析。组成相为 MoSi_2 , TiC 及 TiB_2 , 未发现其它相。因此, 下式的反应是成立的,



该反应式的 Gibbs 自由焓变化为负值。

图 2(a), (b) 给出 MoSi_2 含量 70 vol%, 即 TiC 与 TiB_2 的总体积为 30 vol% 的背散射 SEM 照片。从中可以看到, 在亮色的 MoSi_2 基体中分布有暗色的空心颗粒, 大小平均为 $20\mu\text{m}$ 。图 2(c) 为 (b) 的 Ti 元素面扫描, 表明暗色的空心颗粒由 TiC 与 TiB_2 组成, 但 SEM 照片无法分辨 TiC 与 TiB_2 , 也即 TiC 与 TiB_2 的晶粒很小。

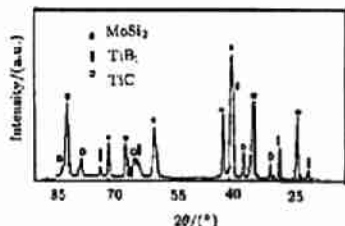


图 1 MoSi_2 含量 80 vol% 的 $\text{TiC}/\text{TiB}_2/\text{MoSi}_2$ 三相复合材料的 XRD 分析

Fig. 1 XRD pattern of the composite with 80 vol% MoSi_2

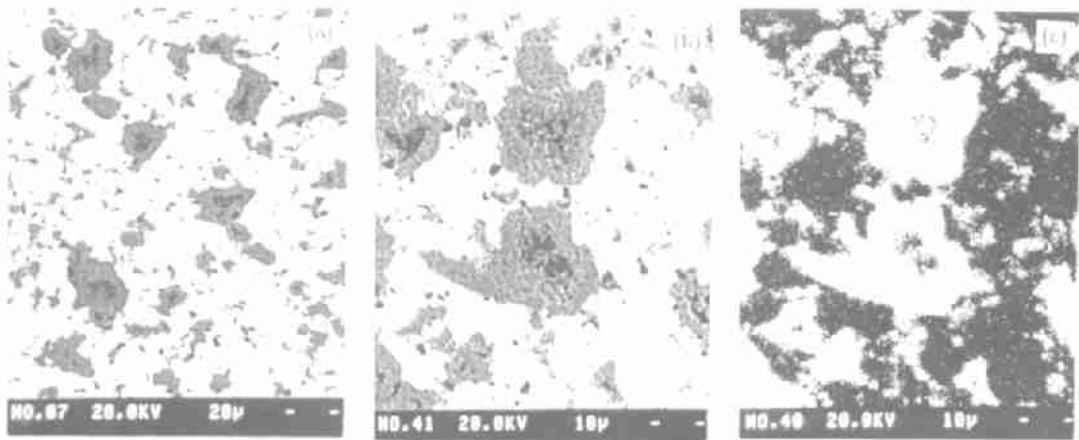


图 2 (a), (b) 为 TiC 与 TiB_2 的总体积为 30 vol% 的背散射 SEM 照片, (c) 为 (b) 的 Ti 元素面扫描

Fig. 2 Backscattered SEM micrographs of the composite with a total volume of TiC and TiB_2 30 vol% (a) and (b), Ti $K\alpha$ X-ray scanning (c)

为进一步研究空心颗粒的结构, 进行了 TEM 观察。在观察中发现, TiC 与 TiB_2 均为

纳米粒子, 直径为 $100\sim 400\text{nm}$, 并且 TiC 主要分布在空心颗粒的内外层, 而 TiB_2 主要分布在空心颗粒的中间层. 图 3 给出 TiC 与 TiB_2 的总体积为 $30\text{ vol}\%$ 的 $\text{TiC}/\text{TiB}_2/\text{MoSi}_2$ 复合材料的 TEM 照片, (a) 采自颗粒的外层, 主要为 TiC 纳米晶粒, (b) 采自颗粒的中间层, 主要为 TiB_2 纳米晶粒.

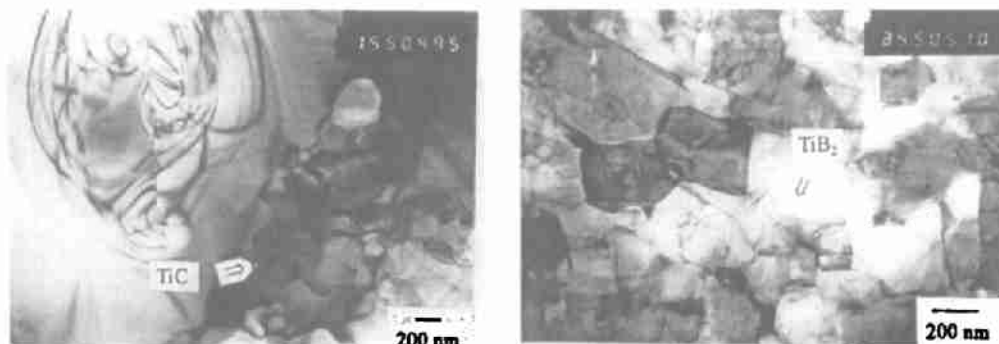


图 3 TiC 与 TiB_2 的总体积为 $30\text{ vol}\%$ 的 $\text{TiC}/\text{TiB}_2/\text{MoSi}_2$ 三相复合材料的 TEM 像

Fig. 3 TEM images of the composite with a total volume of TiC and TiB_2 $30\text{ vol}\%$

(a) TiC grains in outer shell; (b) TiB_2 grains in middle shell

图 4 给出一个放大的空心颗粒背散射 SEM 照片和元素 C 的线扫描结果. 进行不同方向 10 余次元素 C 线扫描有相同的结果, 即 C 的含量在空心颗粒的内外层较多, 图 4 为其中一次的结果. 这与上面的 TEM 分析 TiC 为聚集在颗粒的内外层是一致的.

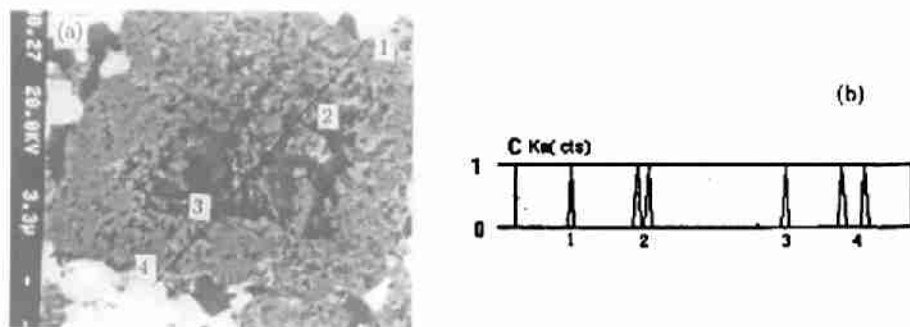


图 4 TiC 与 TiB_2 组成的空心颗粒 (a) 及 C 元素的线扫描 (b)

Fig. 4 (a) A hollow particle consisting of TiC and TiB_2 grains, and (b) its C $\text{K}\alpha$ line scanning

3.2 空心颗粒的形成机制

在热压过程中, 到达热压温度 (1700°C) 加压时, 温度已超过 Ti 的熔点 1670°C , Ti 会被压散成为较小的液滴. 由于金属 Ti 的还原作用, B_4C 在 Ti 表面分解出 B, C 原子并向 Ti 液滴内扩散, 直到 Ti 液滴的中心部分. 当 B 或 C 的浓度含量达到 B 或 C 的溶解度时, TiC 或 TiB_2 即生成. 由于 B_4C 颗粒的粒径很小 ($3.5\text{ }\mu\text{m}$), 在 Ti 的周围有多个 B_4C 分子同

时分解扩散,因而在 Ti 的内部会有多处 B 或 C 含量达到 TiC 或 TiB₂ 的生成浓度,因此生成的 TiC 或 TiB₂ 较为细小. 根据反应式 (1), 反应生成物的总体积比反应物的总体积减小 17%. 因此,在 Ti 的中心部分首先出现孔洞,随着反应的进行,中心的孔洞逐渐扩大,直至反应结束.

由于 B₄C 原料中含有 2% 游离 C,在 B₄C 分解前即可首先扩散进入到 Ti 的中心部分,结果空心颗粒的内层分布有 TiC, 相应的 C 含量较高. B₄C 分解后的 B, C 原子在 Ti 中的扩散系数不同,会造成 TiC 或 TiB₂ 的不均匀分布. B, C 原子在 Ti 中的扩散系数的具体数据尚未得到,但由于 C 原子在 Ti 中的溶解度 > B 原子的溶解度^[9],可以推断 B 原子在 Ti 颗粒中的扩散系数大于 C 原子的扩散系数^[10],因此,空心颗粒的中间层主要为 TiB₂, 而颗粒的外层主要为 TiC.

由于到达热压温度 (1700°C) 加压时,温度已超过 Ti 的熔点 1670°C, Ti 会被压散成为较小的液滴,因此图 2 中生成的空心粒子 (20 μm) 小于原料中的 Ti 颗粒 300 目 (50 μm). 实验还发现对于 TiC 和 TiB₂ 的总体积含量不同的复合材料,空心颗粒大小平均都是 20 μm,这是由于都具有上述相同的反应机制. 从图 2 还可看到,空心粒子的空心形状与空心颗粒的形状相似,这也从另一方面说明空心颗粒的扩散形成机制.

由反应式 (1), 生成的 TiC 与 TiB₂ 的体积比为 1 : 2.2. TiC 与 TiB₂ 的杨氏模量分别为 462 GPa, 529 GPa, 均大于 MoSi₂ 基体的 440 GPa.

3.3 TiC/TiB₂/MoSi₂ 三相复合材料的力学性能

为对空心粒子对 TiC/TiB₂/MoSi₂ 复合材料的力学性能的影响进行研究,图 5 给出室温下复合材料的力学性能与 TiC/TiB₂ 含量的关系.

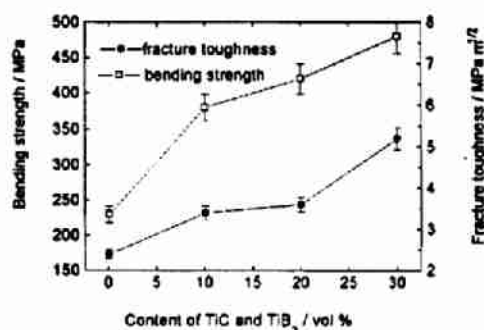


图 5 室温下复合材料的力学性能与 TiC 和 TiB₂ 总含量的关系

Fig. 5 Mechanical properties vs the content of TiC and TiB₂ at room temperature



图 6 TiC, TiB₂ 两相含量为 30 vol% 时复合材料的断口照片

Fig. 6 SEM micrograph of fractured surface of composite with 30 vol% TiC and TiB₂

与纯 MoSi₂ 相比,复合材料的抗弯强度均有提高,且随 TiC, TiB₂ 两相的增加而不断提高. 在 TiC /TiB₂ 体积含量为 30 vol% 时达到 480 MPa, 较纯 MoSi₂ 的 220 MPa 提高了一倍以上. 图 6 给出 TiC, TiB₂ 两相含量为 30 vol % 时材料的断口照片. 从中可看到断裂为沿晶与穿晶的混合断裂,在断裂表面有断裂的由 TiC, TiB₂ 组成的空心粒子. 由于空心粒子的尺寸较大,且弹性模量高于基体,因而受到较高的应力,同时减小了基体材料所受应

力. 由于 TiC 和 TiB₂ 两相均有高的模量, 且 TiC, TiB₂ 的晶粒细小, 包含裂纹等缺陷的可能性很小, 因而此细晶构成的空心颗粒强度很高^[11], 要使之断裂需消耗大量能量, 从而使复合材料的断裂强度得到提高. 由于空心粒子的数量增加时, 会分担更多的应力, 同时每个空心粒子所受应力将减小. 因此, 复合材料的强度进一步提高. 在本实验的范围内, TiC / TiB₂ / MoSi₂ 复合材料的强度持续提高.

与纯 MoSi₂ 相比, 复合材料的断裂韧性也均有提高, 且随 TiC, TiB₂ 两相的增加而不断提高. 在含量为 30vol% 时达到 5.2 MPa·m^{1/2}, 较纯 MoSi₂ 的 2.2 MPa·m^{1/2} 提高一倍以上. 图 7 是压痕法测断裂韧性时, 裂纹扩展过程中在 TiC, TiB₂ 组成的空心颗粒处发生偏转和分叉的 SEM 照片. 从中可看到裂纹扩展到 TiC, TiB₂ 空心颗粒的空心处裂纹尖端会突然钝化, 从而缓解了裂纹尖端的应力集中, 使应力集中由一点扩展到一个空间曲面, 并在空间曲面上有两处的薄弱处裂纹再次形核扩展, 材料的断裂韧性因此得到提高. TiC, TiB₂ 组成的空心颗粒增多, 上述的增韧机制重复进行, 断裂韧性提高越多, 在本实验中, TiC, TiB₂ 两相的体积含量从 10~30 vol%, 断裂韧性一直保持增长.

上述实验结果证明热压 TiC / TiB₂ / MoSi₂ 复合材料较纯 MoSi₂ 材料断裂韧性和抗弯强度均有大幅度提高, 其中的主要贡献归于 TiC, TiB₂ 共同形成的空心粒子的作用. 从图 6 还可看到, 强度与韧性同步提高, 是空心粒子复合材料的特点之一, 这是一种新的机制. 已有的工作指出, 陶瓷基体中存在少量均匀分布的微气孔, 材料的强度及韧性均有提高^[12]. 但是, 由于气孔易聚集长大, 要在基体中形成均匀分布的微气孔是极困难的. 本实验的发现可能是有用的. 由于实验采用的 Ti 粉较粗, 生成的空心粒子较大, 在复合材料基体中会有一些的应力集中. 如采用较细的 Ti 粉, 材料的性能可能会进一步得到提高.



图 7 裂纹的扩展轨迹

Fig. 7 Trajectory of crack extension

4 结论

1. 热压金属 Ti, B₄C 及 MoSi₂ 的混合粉末制取 TiC / TiB₂ / MoSi₂ 三相复合材料时, 在 MoSi₂ 的基体内原位生成由纳米 TiC 和 TiB₂ 组成的空心颗粒.

2. 新的显微结构大幅度提高材料的力学性能. 复合材料的强度及韧性同步增加, 当 TiC 和 TiB₂ 的总体积含量为 30 vol% 时, 复合材料的强度达到 480 MPa, 断裂韧性为 5.2 MPa·m^{1/2}.

参考文献:

- [1] Srinivasan S R. *Mat. Res. Symp. Proc.*, 1993, **288**: 1099-1104.
- [2] Shah D M. *Mat. Sci. Eng.*, 1992, **A155**: 45-57.

- [3] Ward C M. *Intermetallics*, 1996 , 4 : 217-229.
- [4] Mitra R. *Mat. Sci. Eng.*, 1997 , A225 : 151-157.
- [5] Lee J I. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998 , 81 (2) : 421-424.
- [6] Aikin R M. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1991 , 12 (9-10) : 1643.
- [7] Lee J I. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1998 , 81 (12) : 423.
- [8] Vasudeevan A K. *Mat. Sci. Eng.*, 1992, A155 : 1-17.
- [9] 基费尔等. 王少钢译. 硬质合金. 北京: 中国工业出版社, 1963. 73 , 209.
- [10] 黄 昆. 固体物理. 北京: 高等教育出版社, 1979. 83.
- [11] Nihara K. *J. Ceram. Soc. Jpn*, 1991 , 99 (10) : 974-982.
- [12] 张清纯. 陶瓷材料的力学性能. 北京: 科学出版社, 1987. 99.

A Novel Microstructure and Its Effects on Mechanical Properties of TiC/TiB₂/MoSi₂ Composites

LI Jian-Lin, JIANG Dong-Liang, TAN Shou-Hong

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: A novel microstructure of TiC /TiB₂ / MoSi₂ composite and its effect on mechanical properties were studied. The results indicate that hollow particles, consisting of TiC and TiB₂ nanosized grains, can be formed in MoSi₂ matrix when the mixed powder of elemental Ti, B₄C and MoSi₂ was reactively hot pressed. The bending strength of these composites with the new microstructure reaches at 480 MPa, and the highest fracture toughness is 5.2 MPa·m^{1/2}.

Key words microstructure; mechanical properties; molybdenum disilicide