

TiC 颗粒增韧 MoSi₂ 基复合材料的力学性能

Mechanical Properties of TiC Particles Reinforced MoSi₂ Composites

孙 岚, 潘金生 (清华大学, 北京 100084)

SUN Lan, PAN Jin-sheng (Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 通过湿法混合和热压法制备了不同体积百分比的TiCp-MoSi₂ 复合材料, 研究了TiC 颗粒对MoSi₂ 基体材料显微结构和力学性能的影响。实验结果表明, 在MoSi₂ 基体中加入TiC 颗粒, 细化了基体的晶粒, 改善了其力学性能。与纯MoSi₂ 相比, 含40vol% TiC 颗粒的复合材料的室温抗弯强度提高了65%, 含20vol% TiCp 的复合材料的室温断裂韧性提高了53%, 而且TiC 颗粒的加入大大提高了MoSi₂ 的高温承载能力, 随TiC 颗粒含量的增加, 复合材料的高温抗弯强度大为增加。

关键词: 二硅化钼; 碳化钛颗粒; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 09-0031-04

Abstract: TiCp-MoSi₂ composites with different volume percent were fabricated by wet mixing and hot pressing processing. The effects of TiC particles on microstructure and mechanical properties of MoSi₂ matrix were investigated. The results indicated that the grain size of MoSi₂ matrix material decreased and its mechanical properties were improved because of the addition of TiC particles. The composites displayed an increase of 65% in bending strength for 40vol%TiCp additive and an improvement of 53% in fracture toughness for 20vol%TiCp additive over the values of the matrix. The load-bearing capability of MoSi₂ at elevated temperature was increased rapidly due to the addition of TiC particles and the flexural strength of composite increased with increasing the content of TiC particles.

Key words: molybdenum disilicide; TiC particles; composites; mechanical properties

金属间化合物 MoSi₂ 是一种适于高温结构应用的吸引人的材料^[1]。它的熔点 (2030) 高于 Fe-Al, Ni-Al 和 Ti-Al 金属间化合物, 具有优异的抗氧化能力和高的导热性^[2,3]。另外, MoSi₂ 还具有高硬度和高弹性模量, 这使它具有良好的磨损抗力。然而, 像大多数金属间化合物一样, MoSi₂ 在低温脆性大, 冲击韧性低。在 1000 左右 MoSi₂ 会发生脆 韧转变, 在转变温度以上, MoSi₂ 强度低, 容易发生蠕变。因此, 必须提高室温断裂韧性、高温强度和抗蠕变能力方能实现实用化。

近几年国外通过将 MoSi₂ 与其它硅化物如 WSi₂ 进行合金化和在 MoSi₂ 中加入增强体如高强度陶瓷 SiC、TiB₂、HfB₂、TiC、ZrO₂ 等和延性金属 Nb、Ta、Mo、W 等研制了一系列 MoSi₂ 基复合材料^[1, 4-6], 其中 SiC 是使用和研究最多的增强剂之一, 它的加入不仅较大地改善了 MoSi₂ 基体的韧性, 而且高温抗氧化性比纯 MoSi₂ 更好, 但是该系复合材料存在的问题是由于 SiC 与基体相的热膨胀系数相差较大会使脆性

的基体产生微裂纹^[7], 因而防止基体开裂是进一步提高其性能的关键。与 SiC 相比, TiC 具有更高的熔点 (2300)、强度和弹性模量, 而且 TiC 与 MoSi₂ 的热膨胀系数相近, Meschter 和 Schwartz 的研究^[8]表明直到 1600 TiC 与 MoSi₂ 热力学相容。在这方面, Gibala 等^[9]的研究结果表明 TiC 的加入使得强度降低, 这可能由于复合材料中 TiC 的体积分数较低, 为 10vol%。Yang 和 Jeng^[4]的研究结果显示 20vol% TiC-MoSi₂ 复合材料的韧性略高于纯 MoSi₂, 而抗弯强度却不及基体材料, 复合材料低的强度归因于 TiC 颗粒的不均匀分布。近年来国内虽也有一些学者在 SiC 晶须、ZrO₂ 和 AlN 增强 MoSi₂ 基复合材料方面进行了探索性研究^[10-12], 但用 TiC 颗粒作为增强体还未见报道。本文通过 pH 值调节法^[13]使 TiC 颗粒在 MoSi₂ 中达到均匀的分散, 在此基础上系统地报道了对不同 TiC 颗粒含量的 TiCp-MoSi₂ 复合材料的研究结果。

1 实验方法

1.1 试样制备

MoSi₂ 粉末和 TiC 颗粒由安泰科技股份有限公司难熔材料分公司提供。MoSi₂ 的平均粒度为 4μm, X 射线分析结果表明粉末是单纯的 MoSi₂, 没有其他结晶相。TiC 颗粒的平均粒度为 3~5μm。

将上述 MoSi₂ 和 TiC 两种粉末按体积百分比进行配比, TiC 的含量分别为 10vol%、20vol%、30vol% 和 40vol%。将各种成分的混合物粉末以无水乙醇为分散介质球磨 24h, 采用 pH 值调节法通过控制两种粉末浆料的 Zeta 电位和粘度使 TiC 颗粒在 MoSi₂ 中均匀分散, 在 75℃ 干燥, 最后在涂以六方氮化硼的石墨模具内热压成 Φ30mm 的试样。热压温度为 1700℃, 压力为 30MPa, 保温时间为 1h, 保护气体为氩气。纯 MoSi₂ 试样采用同样的热压参数制备以作为对比。

1.2 显微结构分析和力学性能测试

用光学/偏光显微镜观察显微结构, 用截线法测定了不同试样的晶粒尺寸。用扫描电镜 (SEM) 观察试样断口的形貌。用 X 射线衍射法进行物相结构分析。由于 MoSi₂ 具有良好的导电性, 采用线切割法 (EDM) 从圆饼上切下性能试样。材料的室温抗弯强度和高温抗弯强度均采用三点弯曲法测定, 试样尺寸为 3mm×4mm×6mm, 跨距 30mm, 室温下加载速率为 0.5mm/min, 高温下加载速率为 0.22kg/s; 室温断裂韧性采用单边缺口梁法测定, 试样尺寸为 6mm×4mm×30mm, 跨距 24mm, 加载速率 0.05mm/min, 加载方向垂直于热压平面。用排水法测体积密度。用 HV-120 维氏硬度计测量样品的维氏硬度。所得结果均为五次测量的平均值。

2 结果与讨论

2.1 试样的致密度及显微结构

表 1 为热压制备的纯 MoSi₂ 和 TiC_p-MoSi₂ 复合材料样品的密度。MoSi₂ 和 TiC_p 的理论密度分别采用 6.24g/cm³ 和 4.25g/cm³, 对于一定体积含量的 TiC_p-MoSi₂ 复合材料, 理论密度采用复合原则, 即 $\rho = V_m \rho_m + V_p \rho_p$, 其中 ρ_m 、 ρ_p 为 MoSi₂、TiC 的理论密度, V_m 、 V_p 为其体积分数。X 射线衍射分析 (图 1) 表明, 复合材料由 MoSi₂ 和 TiC 两相组成, 没有发现其它结晶相。得到的复合材料的密度随 TiC 颗粒含量的增加略有增加。

图 2 显示了 MoSi₂ 的平均晶粒尺寸与 TiC 体积分数之间的关系。可以看出, 在成型过程中, TiC 颗粒的存在明显地阻止了 MoSi₂ 基体的晶粒长大, 随着 TiC 颗粒体积分数的增加, 复合材料的组织结构得以细化。用线性截面法定量测定了平均晶粒尺寸, 纯

MoSi₂ 晶粒尺寸为 9.8μm, 含有 40vol% TiC 颗粒的 MoSi₂ 基体晶粒尺寸为 4.1μm。我值得注意的是, TiC 含量超过 20vol% 时晶粒细化或多或少达到饱和。

表 1 热压制备样品的密度

Table 1 Densities of Samples Prepared by Hot-Pressing

材料	密度/g·cm ⁻³	相对密度/%
MoSi ₂	5.93	95.0
10vol% TiC _p -MoSi ₂	5.74	95.1
20vol% TiC _p -MoSi ₂	5.57	95.3
30vol% TiC _p -MoSi ₂	5.39	95.5
40vol% TiC _p -MoSi ₂	5.20	95.6

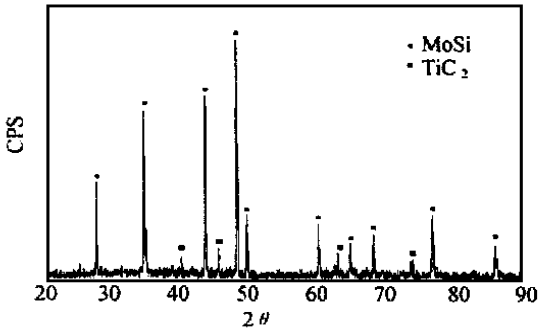


图 1 20vol%TiC_p-MoSi₂ 复合材料的 X 射线衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of 20vol%TiC_p-MoSi₂ composite

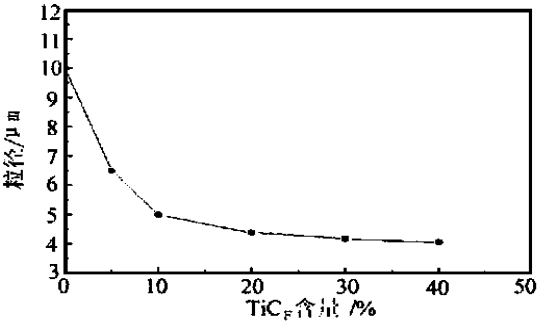


图 2 MoSi₂ 平均晶粒尺寸与 TiC 含量的关系
Fig. 2 Relation between MoSi₂ average grain size and TiC content

2.2 力学性能

在 98N 载荷下不同成分的复合材料的维氏硬度值见图 3。随着 TiC 颗粒体积分数的增加, 复合材料的硬度提高。首先从图 2 可以看出, 作为第二相的 TiC 颗粒能普遍起到细化晶粒的作用; 其次 TiC 颗粒自身的硬度 (HV 为 27.5GPa) 高于 MoSi₂ 基体的硬度 (HV 为 9.3GPa), 故复合材料的硬度显著提高并随

TiC 颗粒加入量的增加而增加。

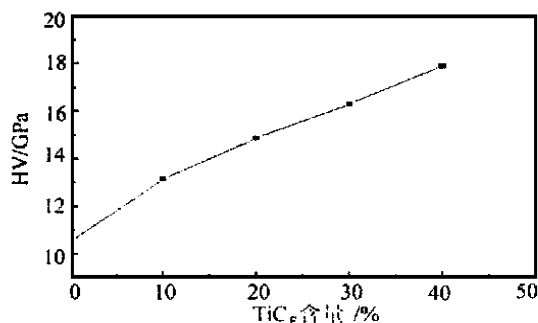


图3 TiC_p-MoSi₂ 复合材料的维氏硬度

Fig. 3 Vickers hardness of TiC_p-MoSi₂ composites

室温和高温的三点弯曲强度与 TiC 颗粒含量的关系如图 4 所示。从图中可以看出, 无论在室温还是

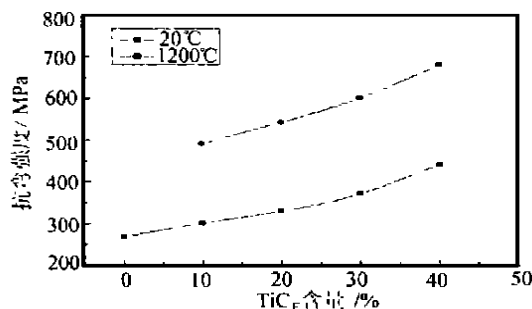


图4 三点抗弯强度与 TiC 颗粒含量的关系

Fig. 4 Variation in 3-point bending strength as a function of TiC content

在高温, 复合材料的抗弯强度随着 TiC 体积分数的增加而增加。室温下, 当 TiC 颗粒含量达 40vol% 时, 复合材料的抗弯强度比纯 MoSi₂ 提高了 65%。高温下, 抗弯强度的增加比室温略微明显, 并且明显高于室温抗弯强度。值得注意的是, 由于纯 MoSi₂ 在 1000 左右将由脆性转变为韧性, 在该温度以下材料像陶瓷一样表现为脆性, 而在该温度以上却像金属一样在外力的作用下会发生塑性变形, 难以弯断, 因而无法测得其弯曲强度。为了比较复合材料和纯 MoSi₂ 的性能, 在相同的载荷下, 测定了纯 MoSi₂ 和 20vol% TiC_p-MoSi₂ 复合材料的位移。在 1200 , 纯 MoSi₂ 在 400N 载荷下试样中心的位移为 1.6mm, 复合材料试样中心的位移为 0.5mm, 可见 TiC 的加入大大提高了 MoSi₂ 的刚度, 可以推断, 其高温抗蠕变能力也将有很大的提高。

图 5 为室温抗弯强度试样断裂表面的 SEM 照片。可以看出, 室温下纯 MoSi₂ 材料的断裂呈脆性, 视

场呈灰暗色, 有气孔存在, 这是由 MoSi₂ 结晶学的各向异性的层状结构造成的^[14]。复合材料的断口也为脆性断口, 然而与纯 MoSi₂ 不同的是从宏观上看表面略有凹凸不平, 从微观上看为许多细小的不规则的平面, 40vol% TiC_p 的复合材料断口上的不规则平面比 20vol% TiC_p 的复合材料更细更小, 这与 TiC 颗粒加入后导致细化相一致。强度的提高是晶粒得以细化和细小的 TiC 颗粒均匀分布于 MoSi₂ 基体中对基体具有弥散强化作用的综合结果。

在高温, 随着 TiC 颗粒含量的增加, 复合材料的抗弯强度显著提高。关于第二相颗粒在高温下增强 MoSi₂ 的机制目前尚无定论, 一般认为是颗粒弥散强化, 第二相颗粒的强化程度取决于颗粒在韧性基体中的分布。在增强相均匀分布的情况下, 增强相体积分数的增加, 将减小增强相之间的平均距离或平均自由程。在增强相具有一定体积分数的情况下, 其尺寸的减小也将缩短颗粒之间的平均距离或平均自由程, 从理论上讲, 颗粒越细越好。细的颗粒作为位错运动的障碍, 位错要切过它需要很大的应力, 或者颗粒在位错路径上阻碍其运动, 必须增大外力才能使位错通过颗粒。尽管大多数颗粒弥散模型基于球形颗粒, 但是同样体积分数的棒或盘的强化效果相当于球形颗粒的两倍^[15], 晶须为小棒状, 满足优化强度的几何形状, 如果用细小的 TiC 晶须作为第二相, 其强化效果会更好。另外, 值得注意的是, MoSi₂ 在 1200 处于强塑性状态, 自身的强度并不差, 如果将温度提高到 1400 以上使 MoSi₂ 处于软塑性状态, 预计 TiC 颗粒的强化效果会更好。

图 6 为断裂韧性与 TiC 颗粒含量的关系。由图可见, TiC 颗粒的加入使 MoSi₂ 的室温断裂韧性得到了很大的提高, 含 TiC 颗粒 20vol% 的复合材料的断裂韧性相对于纯 MoSi₂ 基体提高了 53%。进一步增加 TiC 颗粒的含量, 断裂韧性反而略有下降。有关 TiC 颗粒的加入使得 MoSi₂ 断裂韧性提高的机理将在其它的文章中讨论。

上述实验结果表明 TiC 颗粒的显著改善了 MoSi₂ 基体的力学性能。这与文献 [4, 9] 报道的 TiC 的加入导致了强度降低不同。我们认为 TiC_p-MoSi₂ 复合材料高的力学性能归因于 TiC 在 MoSi₂ 中的均匀分散和提高了的 TiC 的体积分数。目前, 关于这种材料的显微结构和力学性能之间的相互作用正在深入研究。

3 结论

(1) 采用 pH 调节工艺得到了 TiC 颗粒均匀分散

的 MoSi_2 基复合材料, MoSi_2 基体的晶粒尺寸随 TiC 颗粒体积分数的增加而减小, 并在含量超过 20vol% 时基本达到饱和。

(2) 与纯 MoSi_2 相比, 复合材料的强度有了较大

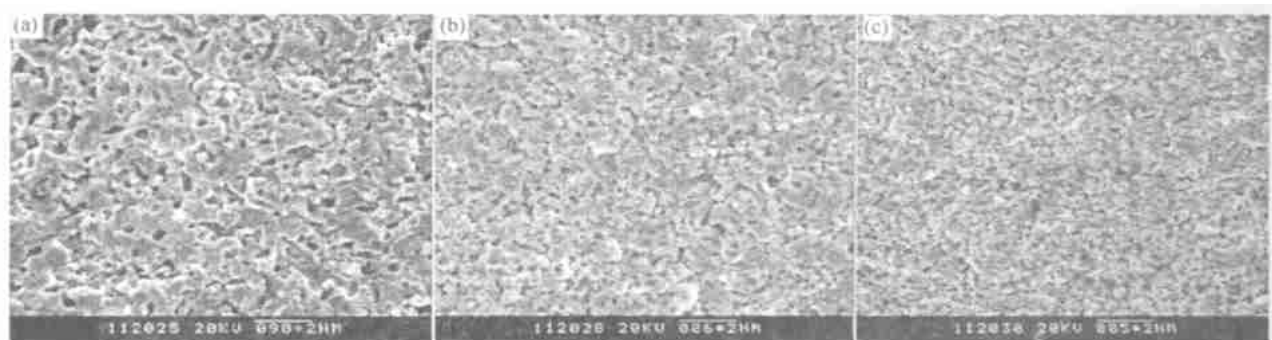


图5 三点弯曲试样断口的 SEM 照片 (a) MoSi_2 ; (b) 20vol% TiCp-MoSi_2 ; (c) 40vol% TiCp-MoSi_2

Fig. 5 SEM micrographs of fracture surface of monolithic MoSi_2 and TiCp -reinforced composites

(a) MoSi_2 ; (b) 20vol% TiCp-MoSi_2 ; (c) 40vol% TiCp-MoSi_2

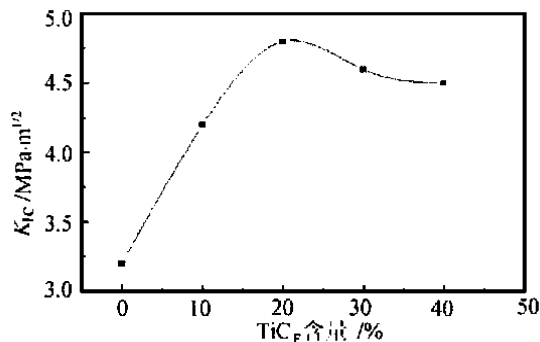


图6 室温断裂韧性与 TiC 颗粒含量的关系

Fig. 6 Variation in fracture toughness at room temperature as a function of TiC content

的提高。室温抗弯强度由 268MPa 增加到 443MPa, 提高了 63%; 高温承载能力也大大提高, 而且随 TiC 含量的增加, 高温抗弯强度显著提高。

(3) 复合材料的室温断裂韧性比纯 MoSi_2 有了很大的改善, 20vol% TiCp-MoSi_2 复合材料的断裂韧性最高, 为 $4.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 比纯 MoSi_2 提高了 53%。

参考文献

- [1] A K Vasudevan, J J Petrovic. A comparative overview of molybdenum disilicide composites [J]. Mater Sci Eng, 1992, A 155: 1—17.
- [2] J Schlichting. Molybdenum disilicide as a component of modern high temperature composites [J]. High Temperatures-High Pressures, 1978, 10 (3): 241—269.
- [3] J B Berkowitz-Mattuck, M Rossetti, D W Lee. Enhanced oxidation of molybdenum disilicide under tensile stress: relation to pest mechanisms [J]. Metal Trans, 1970, 1: 479—483.
- [4] D E Alman, K G Shaw et al. Fabrication, structure and proper-

ties of MoSi_2 -based composites [J]. Mater Sci & Eng, 1992, A 155: 85—93.

- [5] J M Yang, W Kai, S M Jeng. Development of TiC particle-reinforced MoSi_2 composite [J]. Scripta Metall, 1989, 23: 1953—1958.
- [6] R M Aikin et al. Strengthening of discontinuously reinforced MoSi_2 composites at high temperatures [J]. Mater Sci Eng, 1992, A 155: 121—133.
- [7] T C Lu, A G Evan, et al. Matrix cracking in intermetallic composites caused by thermal expansion mismatch [J]. Acta Metal. Mater, 1991, 39 (8): 1883—1890.
- [8] P J Meschter, D S Schwartz. Silicide-matrix materials for high temperature applications [J]. J Metals, 1989, 41 (11): 52—55.
- [9] R Gibala, A K Ghosh, D C Van Aken, D J Srolovitz, et al. Mechanical behavior and interface design of MoSi_2 -based alloys and composites [J]. Mater Sci Eng, 1992, A 155: 147—158.
- [10] 金燕平, 洪涛, 郑灵仪, 李鹏兴. SiC 晶须强化 MoSi_2 复合材料 [J]. 材料研究学报, 1994, 8 (2): 183—187.
- [11] 陈雪梅, 陈志刚, 刘军. $\text{ZrO}_2\text{-MoSi}_2$ 复合材料中 ZrO_2 的强韧化机理 [J]. 机械工程材料, 1998, 22 (3): 10—12.
- [12] 李建林, 江东亮, 谭寿洪. AlN 对 MoSi_2 材料的显微结构与力学性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 1999, 27 (4): 493—499.
- [13] 孙岚, 潘金生, 刘亚军. SiC 晶须增韧 MoSi_2 复合材料的制备和力学性能 [J]. 复合材料学报 (待发表).
- [14] R K Wade, J J Petrovic. Fracture Modes in MoSi_2 [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75 (6): 1682—1684.
- [15] J J Petrovic et al. Molybdenum disilicide matrix composite [P]. 1991, United States Patent, 5000896.

收稿日期: 2001-02-27

作者简介: 孙岚 (1966—), 女, 博士。主要从事晶须增韧补强的复合材料研究, 联系地址: 清华大学新斋 734# (100084)