

Si₃N₄(p)/SiC_(w)协同复合 MoSi₂ 材料的强韧化及机理研究

周宏明, 易丹青, 柳公器, 肖来荣

(中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、维氏硬度计、电子万能材料试验机研究 MoSi₂-Si₃N₄(p)/SiC_(w) 复合材料的结构、形貌、硬度、断裂韧性, 并对 SiC 晶须和 Si₃N₄ 颗粒复合强韧化 MoSi₂ 的机理进行了探讨。结果表明, SiC 晶须和 Si₃N₄ 颗粒对 MoSi₂ 具有协同强韧化作用, MoSi₂-20% Si₃N₄(p)-20%SiC_(w)(体积分数, 下同)复合材料的抗弯强度达 427 MPa, 室温断裂韧性达到 10.4 MPa·m^{1/2}, 均高于单一强韧化剂的强韧化效果。MoSi₂-20% Si₃N₄(p)-20%SiC_(w) 复合材料的强化机理为细晶强化和弥散强化; 韧化机制为细晶韧化、裂纹偏转与分支和微桥接韧化。

关键词: MoSi₂; 复合材料; Si₃N₄ 颗粒; SiC 晶须; 强韧化机制

中图分类号: TG 148

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-1955-05

MoSi₂ 具有较高的熔点(2030 °C)、较低的密度(6.24 g/cm³)和良好的高温抗氧化能力等特性, 已成为极具发展潜力的高温结构材料^[1,2]。美国国家航空和宇宙航行局^[3]已把 MoSi₂ 作为工作温度高达 1600 °C 的涡轮发动机最佳候选材料展开研究。然而, MoSi₂ 作为高温结构材料应用的最大障碍是它的室温韧性和高温强度不足^[4,5], 在 900~1000 °C 会发生脆性-韧性转变(BDT), BDT 温度以下呈现陶瓷状脆性, BDT 温度以上具有金属般塑性, 特别是当温度升高到 1400 °C 以上时急剧软化; 其次它在 450~550 °C 时会发生“pest”氧化。为了提高 MoSi₂ 的综合使用性能, 加入某种异相颗粒、晶须或长纤维制备 MoSi₂ 基复合材料是改善其力学性能的有效途径^[6~10]。

Si₃N₄ 具有高的强度, 良好的抗热震性能, 相对较高的室温断裂韧性, 在高温下与 MoSi₂ 在热力学上稳定。Si₃N₄ 的添加不仅可提高 MoSi₂ 的力学性能, 并可大幅度提高其抗氧化性能^[11]。Robert 等人^[12]的研究表明, 在 MoSi₂ 中添加 30%~50% 的 Si₃N₄, 可在其表面形成 Si₂ON 保护性薄膜, 大幅度提高其抗氧化能力, 避免“pest”氧化发生。作者前期研究工作^[13]表明, 添加 Si₃N₄ 可大幅度提高 MoSi₂ 的室温韧性及抗弯强度。SiC 颗粒及其晶须作为 MoSi₂ 的强韧化剂已有较多的研究报道, 具有显著的强韧化效果, 研究表明^[14], 经热压法制备的 SiC/MoSi₂ 纳米复合材料在 1520 K 时的弯曲强度从 77 MPa 提

高到 606 MPa。目前, 采用 SiC 晶须和 Si₃N₄ 颗粒复合强韧化 MoSi₂ 的研究尚未见报道。本实验以 Si₃N₄ 颗粒和 SiC 晶须作为 MoSi₂ 的复合强韧化剂, 采用湿法混合随后热压制成 MoSi₂-Si₃N₄(p)/SiC_(w) 复合材料, 通过对其力学性能和显微组织以及断裂特征进行分析, 探讨 Si₃N₄ 颗粒和 SiC 晶须对 MoSi₂ 的增韧补强效果及其作用机制。

1 实验

采用燃烧合成法制备纯度为 99.9% 的 MoSi₂ 原料粉末, 其平均粒度为 2.5 μm; β-Si₃N₄ 的纯度为 99.9%, 粒度小于 1 μm; β-SiC 晶须的纯度为 98%, 直径小于 0.5 μm, 长径比大于 10, 采用盐酸和氢氟酸酸洗、超声波分散后, 烘干待用。三者按一定的体积含量进行配料, 与若干 WC 球装入尼龙罐并加入适量的无水乙醇, 加盖密封后放在滚筒式球磨机上混合 48 h, 随后干燥过筛并倒入石墨模具, 在 30 MPa 压力下, 加热到 1700 °C 热压 30 min 制成 Φ52 mm×6 mm 的坯材, 其组成分别为 MoSi₂、MoSi₂-20%Si₃N₄(p)、MoSi₂-20%SiC_(w)、MoSi₂-20%Si₃N₄(p)-20%SiC_(w)。

采用三点弯曲法在 Instron 电子万能材料试验机上测抗弯强度, 试样尺寸 3 mm×4 mm×36 mm, 跨距 30 mm, 加载速度 0.5 mm/min; 由于压痕法测定断裂韧性简易直观, 而且对许多脆性材料来说, 压痕断裂韧性接近于用双悬臂梁法的测定值。更为重要的是

收稿日期: 2008-10-25

基金项目: 中国博士后基金资助项目(20060400261)

作者简介: 周宏明, 男, 1974 年生, 博士后, 副教授, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8877173

它可以在小试样上进行测试。本实验中所使用的断裂韧性试样，乃是由室温三点弯曲试样经压断后，将断口进行磨平抛光，然后进行测试。断裂韧性的计算公式如下^[15]：

$$K_{IC} = 0.016\sqrt{E/H}(P/C^{3/2}) \quad (1)$$

式中： E 为杨氏模量； H 为维氏硬度； P 为载荷(N)； C 为半裂纹长度(mm)。用阿基米德法测体积密度；用Dmax-2500VB X射线衍射仪(Cu $K\alpha$ 辐射， $\lambda=0.1541$ nm)对所制备的样品进行结构分析，步进宽度为 0.02° ，计数时间为 3 s。用 Sirion200 型场发射扫描电镜对材料的断口形貌、显微组织、压痕裂纹和微裂纹进行分析；在 POLYVAR MET 金相测试系统上测定材料的硬度，测量的载荷为 49 N。

2 结果与讨论

2.1 样品的显微结构分析

采用 X 射线衍射仪对热压后的 $MoSi_2$ -20% Si_3N_4 (p)、 $MoSi_2$ -20% SiC (w) 和 $MoSi_2$ -20% Si_3N_4 (p)-20% SiC (w) 复合材料进行分析，结果如图 1 所示。

从图 1 可见，所制备复合材料主要由所添加的强化相和 $MoSi_2$ 组成，另外均含有少量的 Mo_5Si_3 ，这主要是由于 $MoSi_2$ 和 O_2 在热压条件下的高温反应所致(见反应式(2))。强化相与 $MoSi_2$ 之间没有其它新的产物，即在高温热压工艺条件下， SiC 、 Si_3N_4 和 $MoSi_2$ 均能保持各自的稳定性，没有明显的化学反应发生，这是制备性能优良复合材料的前提。

采用扫描电子显微镜对纯 $MoSi_2$ 和 $MoSi_2$ -20% Si_3N_4 (p)、 $MoSi_2$ -20% SiC (w)、 $MoSi_2$ -20% Si_3N_4 (p)-20% SiC (w) 复合材料的显微组织进行了观察，结果如图 2 所示。

由图 2 可见，所制备样品的组织均比较致密，只有极少量的气孔存在，这与样品的致密度分析结果是一致的(表 1)。从图 2a 可以看出，纯 $MoSi_2$ 的显微组织中包括灰色区域的 $MoSi_2$ 、白色区域的 Mo_5Si_3 和黑色的区域的 SiO_2 ，其中 Mo_5Si_3 和 SiO_2 是由 $MoSi_2$ 和 O_2 在热压条件下的高温反应所致(式(2))。 SiO_2 在 XRD 分析中未能被检测出来可能是由于样品中 SiO_2 的量较少缘故。

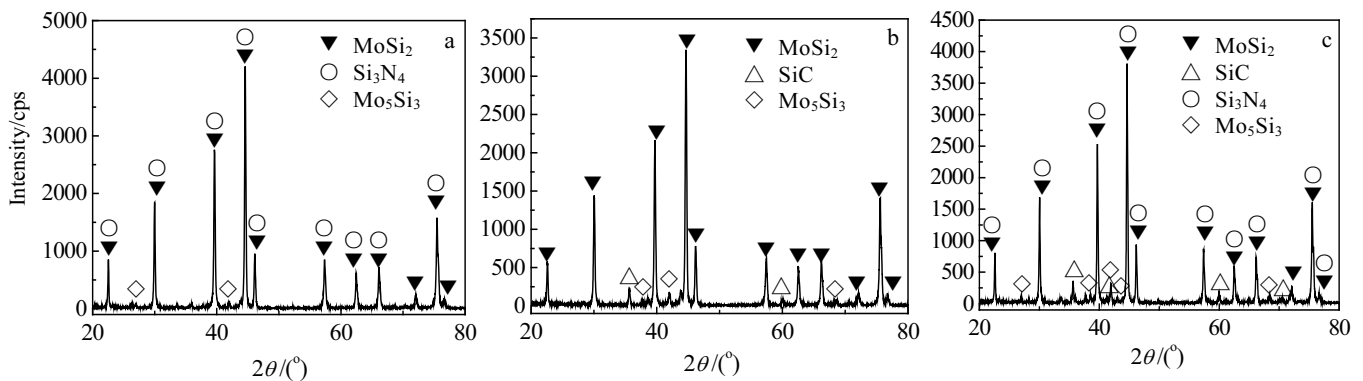


图 1 $MoSi_2$ 基复合材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $MoSi_2$ -based composites: (a) $MoSi_2$ -20% Si_3N_4 (p), (b) $MoSi_2$ -20% SiC (w), and (c) $MoSi_2$ -20% Si_3N_4 (p)-20% SiC (w)

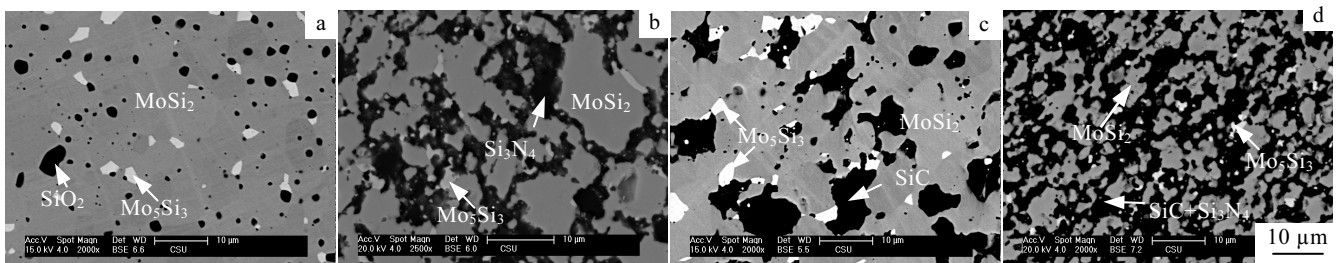


图 2 样品的显微组织(背散射电子像)

Fig.2 SEM images of samples: (a) $MoSi_2$, (b) $MoSi_2$ -20% Si_3N_4 (p), (c) $MoSi_2$ -20% SiC (w), and (d) $MoSi_2$ -20% Si_3N_4 (p)-20% SiC (w)

图 2b、2c 和 2d 分别为 MoSi_2 -20% $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})$ 、 MoSi_2 -20% $\text{SiC}(\text{w})$ 、 MoSi_2 -20% $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})$ -20% $\text{SiC}(\text{w})$ 复合材料的扫描电镜照片。图中黑色条状部分为强化相，大片灰色部分为 MoSi_2 基体，白色岛状部分为 Mo_5Si_3 。从图 2 可以清晰看出，各个相之间结合比较紧密，而且分布均匀，这为良好的性能奠定了较好的基础；另外，虽然 SiC 晶须和 Si_3N_4 粒子分布比较均匀，但许多粒子已明显聚集长大。从图 2 可以看出，随强化相含量的增多， MoSi_2 的晶粒变得更细小， MoSi_2 -20% $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})$ -20% $\text{SiC}(\text{w})$ 复合材料具有最小的晶粒组织。

2.2 复合材料的力学性能

采用阿基米德法对热压成形的试样进行致密度的测量结果如表 1 所示。采用式(1)计算材料的断裂韧度， MoSi_2 多晶体的杨氏模量 $E=440$ GPa， Si_3N_4 颗粒的 $E=300$ GPa， SiC 晶须的 $E=448$ GPa，对于一定体积分数的 MoSi_2 - $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})/\text{SiC}(\text{w})$ 复合材料， $E=E_mV_m+E_fV_f+E_wV_w$ ，其中 E_m 、 E_f 和 E_w 为 MoSi_2 、 Si_3N_4 颗粒和 SiC 晶须的模量，而 V_m 、 V_f 和 V_w 为其体积分数^[16]。采用 294 N 的载荷，使 $C/a=2.5$ (C 为裂纹半长度 mm， a 为压痕半长度 mm)。材料的力学性能如表 1 所示。

从表 1 可见，样品的致密度均在 96% 以上，说明所采用的热压工艺参数是可行的，只是随强化相添加量增大，其致密度略有降低，这是由复合材料中添加较多的高熔点强化相导致的。从表 1 还可看出，添加了强化相的复合材料，其抗弯强度、断裂韧度和维氏硬度均较纯 MoSi_2 得到大幅度提高，其中同时添加 SiC 晶须和 Si_3N_4 颗粒的复合材料具有最高的抗弯强度、断裂韧度和维氏硬度，分别达到 427 MPa、10.4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 11.4 GPa，分别为纯 MoSi_2 抗弯强度和断裂韧度的 2 倍、3.4 倍和 1.4 倍，结果表明 SiC 晶须和 Si_3N_4 颗粒对 MoSi_2 具有良好的协同强韧化效果。

表 1 样品的致密度(d)与力学性能

Table 1 Mechanical properties and densities of fracture toughness samples

Sample	Density, $d/\%$	Bending strength, $\sigma_{\text{bending}}/\text{MPa}$	Fracture toughness, $K_{\text{IC}}/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	HV/GPa
MoSi_2	98.6	216	3.1	8.1
MoSi_2 -20% $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})$	97.5	335	8.2	9.3
MoSi_2 -20% $\text{SiC}(\text{w})$	98.1	368	7.6	9.6
MoSi_2 -20% $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})$ -20% $\text{SiC}(\text{w})$	96.3	427	10.4	11.4

2.3 复合材料的强韧化机理分析

2.3.1 复合材料的强化机理

为分析复合材料的强化机制，通过扫描电镜对纯 MoSi_2 和复合材料的断口形貌进行分析，结果如图 3 所示。

从图 3a 可以看出，纯 MoSi_2 的晶粒粗大，断口平齐，呈解理断裂，在晶界上分布有黑色的 SiO_2 粒子，并有深色气孔存在，大多分布于灰色 MoSi_2 相的晶界上，这主要是 MoSi_2 的结晶各相异性和层状结构造成的^[16]。 SiC 晶须和 Si_3N_4 粒子的引入，在一定程度上影响了 MoSi_2 的某些本征特性，有可能使单晶 MoSi_2 的

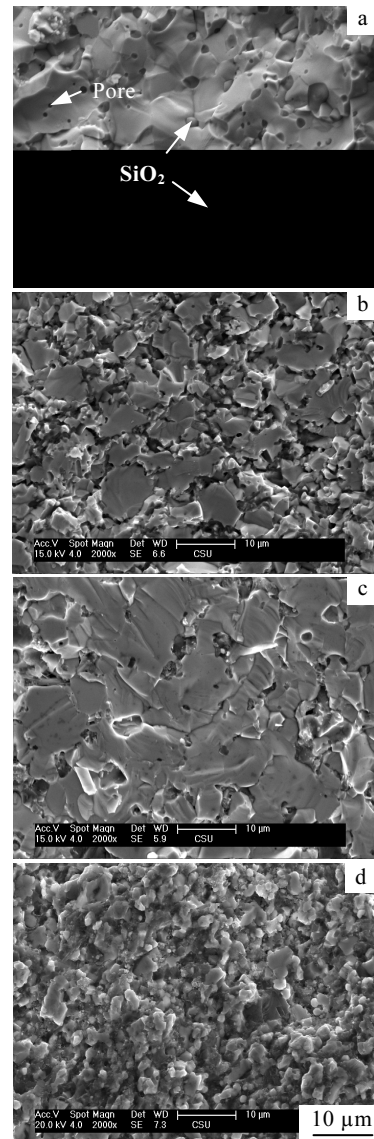


图 3 样品的三点弯曲断口 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of fracture surface of t samples by three-point bending test: (a) MoSi_2 , (b) MoSi_2 -20% $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})$, (c) MoSi_2 -20% $\text{SiC}(\text{w})$, and (d) MoSi_2 -20% $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})$ -20% $\text{SiC}(\text{w})$

低能解理面发生一些变化，同时削弱了晶界，致使沿晶断裂分量有所增加。从图 3b、3c 和 3d 可看出，添加强化相的复合材料的断口宏观上表面不平，微观上有许多较小的不规则的平面组成，说明加入 SiC 晶须或 Si₃N₄ 粒子后，MoSi₂ 的晶粒细化，呈现出解理-沿晶断裂的模式，而且还可发现，同时添加 SiC 晶须和 Si₃N₄ 粒子的复合材料的晶粒细化作用最明显(与图 2d 的分析结果一致)，这是导致 MoSi₂-20% Si₃N_{4(p)}-20%SiC_w 复合材料具有最高抗弯强度的主要原因。从图 2b、2c、2d 和图 3b、3c、3d 都可以看到有强化相在晶界析出，析出的 SiC 晶须或 Si₃N₄ 颗粒均有弥散强化的作用。因此，复合材料抗弯强度的提高主要是由于 SiC 晶须或 Si₃N₄ 颗粒的弥散强化和 MoSi₂ 基体的晶粒细化所致。

2.3.2 复合材料的韧化机制

2.3.2.1 细晶韧化

由图 2 可知，添加的 Si₃N₄ 颗粒和 SiC 晶须对基体 MoSi₂ 晶粒在热压过程中的长大有明显的阻碍作用，复合材料的晶粒变细小。细化晶粒能够提高材料的断裂韧性，是由于细化晶粒，可增大相邻晶粒之间的约束，使晶粒内的形变立即传递给周围相邻的晶粒而产生均匀形变，不容易产生应力集中，不容易形成裂纹。另外，相对于两侧的晶粒而言，晶界是点阵畸变区，起着抑制裂纹扩展的势垒作用，晶粒越细，裂纹失稳扩展所消耗的能量越大。判别裂纹是否失稳扩展的判别式为^[17]：

$$(\sigma_0 d^{1/2} + k_y) k'_y \geq \beta \mu \gamma \quad (3)$$

式中： σ_0 为位错的摩擦阻力； d 为晶粒度； k_y ， k'_y ， β 为常数； μ 为切变模量； γ 为比表面积。由式(3)可知，减小晶粒尺寸，可使裂纹不容易发生失稳扩展。因此，Si₃N₄ 颗粒和 SiC 晶须的加入，可使 MoSi₂ 材料的晶粒细化、阻碍裂纹的形成和失稳扩展，从而有效地提高材料的断裂韧性。

由图 3 可见，添加强化相后，MoSi₂ 的晶粒明显细化，断裂模式由纯 MoSi₂ 材料的解理断裂逐渐过渡为复合材料的解理-沿晶断裂，断裂起伏面加大，解理断裂的比例减小，裂纹扩展阻力即断裂韧性 K_{IC} 明显提高。

2.3.2.2 裂纹偏转与分支增韧

通过扫描电子显微镜对纯 MoSi₂ 与 MoSi₂-20%Si₃N_{4(p)}-20%SiC_w 复合材料的裂纹扩展途径进行分析，结果如图 4 所示。

由图 4 可见，压痕裂纹的扩展路径在复合材料与基体材料中迥然不同。同样的载荷下，纯 MoSi₂ 中压痕周围的裂纹非常多，而且较平直，裂纹扩展得很长，

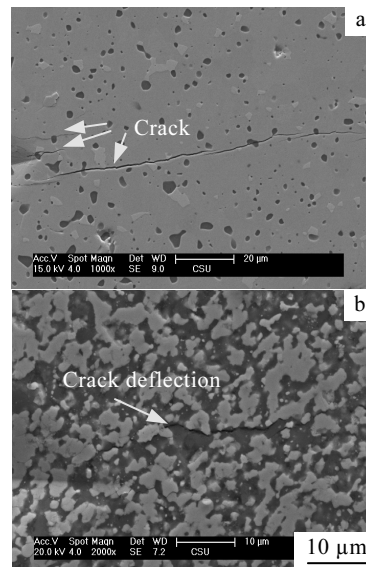


图 4 裂纹的扩展途径

Fig.4 Propagation path of crack: (a) MoSi₂ and (b) MoSi₂-20%Si₃N_{4(p)}-20%SiC_w

以穿晶裂纹为主(图 4a)。从图 4b 可见，复合材料只在压痕角尖端部位产生裂纹，而且发生偏转，裂纹扩展较短，这是由于 SiC 晶须和 Si₃N₄ 粒子在晶界处的阻挡作用，使裂纹遇到 SiC 晶须和 Si₃N₄ 颗粒时发生偏转和分叉，使裂纹沿晶界扩展受阻并且更加曲折，裂纹以穿晶和沿晶裂纹混合组成。一般认为裂纹绕过颗粒比穿过颗粒韧化效果强^[18]。然而当裂纹遇到颗粒时，是绕过还是穿过，这与颗粒在基体中的分布，颗粒间距、形状大小，有无缺陷，基体的受力状态，颗粒与基体的界面状态，以及裂纹扩展的方向与颗粒排列的角度等许多因素有关。

总之，裂纹的偏转与分支是 MoSi₂-20%Si₃N_{4(p)}-20%SiC_w 复合材料具有较好的断裂韧性的另一个重要原因。

2.3.2.3 裂纹微桥接增韧

在 MoSi₂ 材料中添加一定的 SiC 晶须和 Si₃N₄ 颗粒后，在变形过程中，裂纹扩展不仅会发生偏转、分支和弯曲(见图 4b)，还会发生裂纹的微桥接(图 5)。这是由于在强化相粒子与 MoSi₂ 基体间存在着弹性模量和膨胀系数的差异，造成材料内部产生径向张应力和切向压应力，这种应力的存在和外力相互作用，使裂纹发生偏转、分支和微桥接，从而提高材料的抗断裂能力、增加韧性。

综上所述，添加 SiC 晶须和 Si₃N₄ 颗粒的复合材料的增韧机制主要为晶粒细化增韧、裂纹的偏转分叉和微桥接增韧。

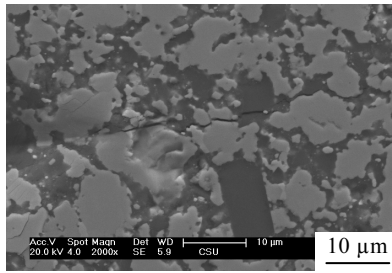


图 5 MoSi_2 -20% $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})$ -20% $\text{SiC}(\text{w})$ 复合材料中的裂纹微桥接
Fig.5 Crack micro-bridging in MoSi_2 -20% $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})$ -20% $\text{SiC}(\text{w})$ composite

3 结 论

1) MoSi_2 -20% $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})$ -20% $\text{SiC}(\text{w})$ 复合材料的抗弯强度、断裂韧度和维氏硬度分别为 427 MPa、 $10.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 11.4 MPa, 分别为纯 MoSi_2 抗弯强度、断裂韧度和维氏硬度的 2 倍、3.4 倍和 1.4 倍, SiC 晶须和 Si_3N_4 颗粒对 MoSi_2 具有良好的协同强韧化效果。

2) MoSi_2 -20% $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})$ -20% $\text{SiC}(\text{w})$ 复合材料的强化机制为细晶强化和弥散强化; 韧化机制为细晶韧化、裂纹偏转与分支和微桥接韧化。

参考文献 References

- [1] Vasudevan A K *et al. Mater Sci & Eng*[J], 1992, A115: 1
[2] Zhou Hongming(周宏明) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2006, 20(11): 404

- [3] Mohan G H. *Mater Sci & Eng*[J], 1999, A261: 24
[4] Zhang Xiaoli(张小立) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(12): 1037
[5] Ma Qin(马勤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(3): 170
[6] Lan Sun *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2002, 22: 791
[7] Houan Zhang *et al. Mater Sci & Eng*[J], 2003, A345: 118
[8] Inui H *et al. Mater Sci & Eng*[J], 2001, A34: 31
[9] Qin Ma *et al. Composites Science and Technology*[J], 2001, 61: 963
[10] Newman A *et al. Mater Sci & Eng*[J], 1999, A261: 252
[11] Yamada K *et al. Mater Sci & Eng*[J], 1999, A261: 270
[12] Robert W K *et al. Mater Sci & Eng*[J], 1999, A261: 300
[13] Zhou Hongming(周宏明) *et al. Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2008, 32(3): 23
[14] Meng Mianwu(蒙冕武) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(8): 1235
[15] Wang Xuecheng(王学成) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 1995, 5(2): 103
[16] Wang Gang *et al. Materials Letters*[J], 2004, 58: 308
[17] Xiao Jimei(肖纪美). *The Toughness and Toughening of Metal*(金属的韧性与韧化)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1983: 156
[18] Ma Qin(马勤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1996, 25(2): 30

Strengthening and Toughening Effect and Its Mechanism for $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})/\text{SiC}(\text{w})$ - MoSi_2 Composite

Zhou Hongming, Yi Danqing, Liu Gongqi, Xiao Lairong
(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The structure, morphology, hardness, breaking toughness, strengthening and toughening mechanism of MoSi_2 - $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})/\text{SiC}(\text{w})$ composites were investigated by means of XRD, SEM, Vickers hardness tester and electrical omnipotence material tester in this paper. It is shown that the SiC whiskers and Si_3N_4 particles have the coordinated strengthening and toughening effect on MoSi_2 , the bending strength and room temperature fracture toughness of MoSi_2 -20 vol% $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})$ -20 vol% $\text{SiC}(\text{w})$ composite are 427 MPa and $10.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively, which is higher than that of MoSi_2 strengthened and toughened by SiC whiskers or Si_3N_4 particles. The strengthening mechanism of MoSi_2 - $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{p})/\text{SiC}(\text{w})$ composites are the fine grains and dispersion strengthening, and the toughening mechanism are the fine grain toughening and the crack deflection and the micro bridge join toughening.

Key words: MoSi_2 ; composite; Si_3N_4 particle; SiC whisker; strengthening-toughening mechanism

Biography: Zhou Hongming, Post Doctor, Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8877173