

# Mo(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的制备与强韧化

郭瑞霞, 朱高明, 王晓虹, 牛继南, 刘章生, 冯培忠

(中国矿业大学, 江苏 徐州 221116)

**摘要:** 以 Mo、Al、Si 和 MoO<sub>3</sub> 4 种粉末为原料, 通过燃烧合成和真空热压烧结工艺原位制备了 Mo(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料, 分析了其燃烧模式、产物相结构、微观组织和力学性能。结果表明: 添加 Al 之后坯体的燃烧合成反应更加剧烈, 燃烧模式由螺旋模式转入混沌模式。随着合金化 Al 含量的增加, 基体相结构由 C11<sub>b</sub> 型 MoSi<sub>2</sub> 转变为 C40 型 Mo(Si,Al)<sub>2</sub>, 并且在所有复合材料中都可以鉴别出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰, 表明通过燃烧合成技术原位制备了 Mo(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料。复合材料的断裂韧性和抗弯强度最高分别达到 4.25 MPa m<sup>1/2</sup> 和 346 MPa, 比纯 MoSi<sub>2</sub> 提高了 39% 和 60%。复合材料的强韧化机制主要有 Al 合金化强韧化、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 第二相颗粒弥散强韧化、玻璃相的消除以及断裂方式的转变。

**关键词:** 燃烧合成; 二硅化钼; 复合材料; 合金化; 力学性能

中图分类号: TB39

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0150-07

MoSi<sub>2</sub> 以其较高的熔点、适中的密度和良好的高温抗氧化性等优势而被认为是一种极具竞争力的高温结构候选材料<sup>[1,2]</sup>。但是, MoSi<sub>2</sub> 却存在室温韧性差(2~3 MPa m<sup>1/2</sup>) 和高温 (>韧性转变温度) 强度低等缺陷, 严重限制了其作为结构材料的实用化进程<sup>[2-4]</sup>。

目前, 对 MoSi<sub>2</sub> 进行强韧化的主要方法是合金化。Waghmare 等<sup>[3]</sup>通过第一性原理计算表明, 用 Al、Mg、Ge 和 P 取代 Si, 用 V、Nb、Tc 和 Re 取代 Mo 是合金化 MoSi<sub>2</sub> 的理想元素。Al 是很早就进入研究的合金化元素, Sharif 等<sup>[4]</sup>采用电弧熔炼制备的 Mo(Si, 2at% Al)<sub>2</sub> 材料表现出较好的低温 (<600 °C) 固溶软化和高温 (>1300 °C) 固溶强化效果。Maruyama 等<sup>[5]</sup>发现, Mo(Si<sub>0.86</sub>Al<sub>0.14</sub>)<sub>2</sub> 在 500 °C 的 Pest 现象得到明显抑制, 经过 288 ks 氧化, 其质量增重仅为 MoSi<sub>2</sub> 的 1/40; 而在高温, Mo(Si<sub>0.86</sub>Al<sub>0.14</sub>)<sub>2</sub> 的氧化动力学行为遵循抛物线规律。从现有资料来看, Al 合金化有望在 MoSi<sub>2</sub> 强度和低温粉化瘟疫方面获得突破, 但对室温断裂韧性的贡献还不明显, 甚至没有作用<sup>[2,4]</sup>。

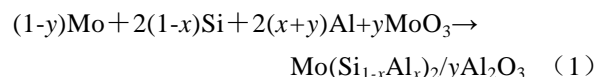
复合化, 即在 MoSi<sub>2</sub> 中加入第二相是另一种有效的强韧化方法, 已有大量采用纤维、晶须和颗粒强韧化 MoSi<sub>2</sub> 的报道<sup>[2,6]</sup>。和 MoSi<sub>2</sub> 相比, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有更高的熔点 (2054 °C), 更低的密度 (3.95 g cm<sup>-3</sup>), 良好的力学性能和化学稳定性, 价格低廉<sup>[7]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MoSi<sub>2</sub> 在 20~1400 °C 表现出优良的热膨胀系数匹配特性, 因

而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一种非常有潜力的第二相增强材料<sup>[2,7]</sup>。

尽管有 Al 合金化 MoSi<sub>2</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合化 MoSi<sub>2</sub> 的研究, 但是采用 Al 合金化协同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合化 MoSi<sub>2</sub> 的研究还鲜见报道, 尤其缺少关于原位制备 Mo(Si,Al)<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的文献资料。本实验通过燃烧合成方法, 原位反应快速合成 Mo(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (体积分数, 下同) 复合粉末, 采用真空热压烧结技术制备块体材料, 并对其合成特征、微观组织和力学性能进行研究, 探讨其强韧化机制。

## 1 实验

以 Mo 粉 (纯度 99.0%, 粒度 3~5 μm)、Si 粉 (纯度 99.9%, 粒度 ≤50 μm)、Al 粉 (纯度 99.0%, 粒度 ≤74 μm)、MoO<sub>3</sub> 粉 (纯度 99.0%, ≤74 μm) 为原始材料, 根据反应式:



按照 MoSi<sub>2</sub> (a)、Mo(Si<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b)、Mo(Si<sub>0.90</sub>Al<sub>0.10</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c)、Mo(Si<sub>0.80</sub>Al<sub>0.20</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d) 4 种比例进行配料。以乙醇为介质, 采用行星式球磨机混合 5 h, 然后干燥。通过冷压成型工艺将混合粉末压制成直径 16 mm 高度 15 mm 的圆柱坯体, 在坯体底部钻一深度 5 mm 的小孔, 插入直径 0.1 mm 的 WRe3-WRe25 热电偶丝测温。然后将粉末

收稿日期: 2015-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(51104161); 江苏省“青蓝工程”基金(苏教师[2012]39号)

作者简介: 郭瑞霞, 女, 1987年生, 硕士, 中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116, 电话: 0516-83591939, E-mail: guoruixia1987@163.com

压坯放入自制的带有石英玻璃观察窗口的燃烧合成装置中,用钼丝作为点火源,通电引燃坯体,在 0.1 MPa 氩气气氛中燃烧合成。将燃烧合成得到的多孔体进行破碎、球磨,然后在 1700 °C、27.5 MPa 下保温 2 h,进行热压烧结,制备出 Al 合金化协同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合化 MoSi<sub>2</sub> 块体材料。

用 CCD 摄像机记录燃烧合成反应过程,由此分析燃烧合成图像和燃烧模式。选用德国 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪分析反应产物相组成。用 FEI Quanta™ 250 型扫描电镜配合 Bruker QUANTAX400-10 能谱仪进行试样表面形貌观察和成分分析。采用三

点弯曲试验法测试热压烧结材料的抗弯强度。采用单边切口梁法测试热压烧结材料的断裂韧性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 燃烧合成特征

图 1 为实验记录的 4 种成分试样的燃烧合成图像。由图可见,所有试样都发生了自蔓延燃烧合成反应,但是成分不同的试样表现出不同的燃烧模式。

由图 1a 可见,纯 MoSi<sub>2</sub> 试样在靠近点火线圈的右侧首先被点燃,试样一旦被点燃就形成稳定的燃烧波,宏观表现为一个稳定的呈直线的燃烧波前沿,但燃烧

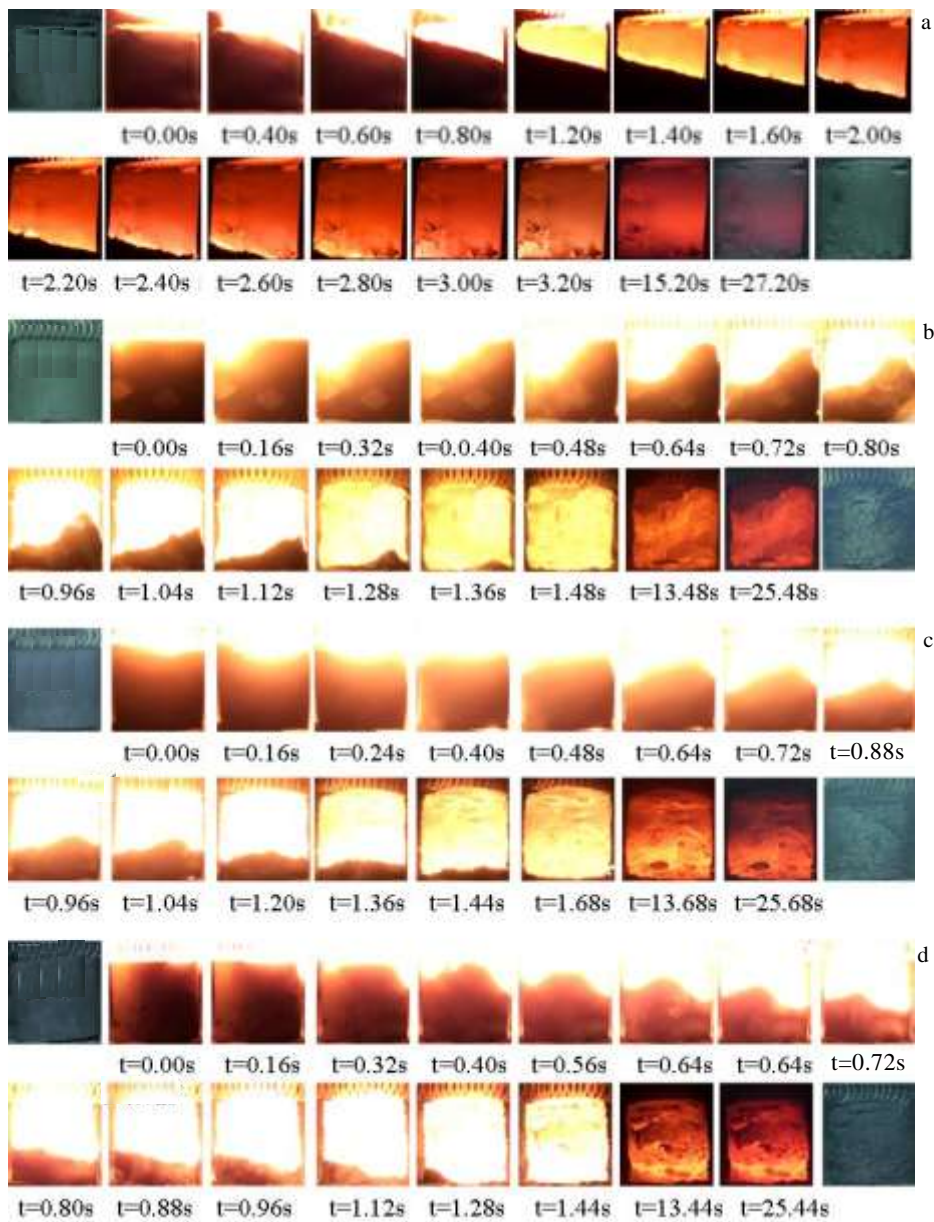


图 1 燃烧合成图像

Fig.1 Recorded combustion synthesis images of specimens: (a) MoSi<sub>2</sub>, (b) Mo(Si<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>/10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Mo(Si<sub>0.90</sub>Al<sub>0.10</sub>)<sub>2</sub>/10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (d) Mo(Si<sub>0.80</sub>Al<sub>0.20</sub>)<sub>2</sub>/10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

初期和后期有所不同。燃烧初期(1.20 s 之前), 燃烧波呈一条亮色的直线均匀向下推移, 燃烧波前沿各点的亮度保持一致, 即形成稳定的燃烧波, 属于稳态燃烧模式; 而燃烧后期(1.20 s 之后), 燃烧波前沿的亮度不再一致, 沿圆柱体表面形成多个小尺寸亮点, 各亮点围绕圆柱形试样从已燃烧区向未燃烧区螺旋移动, 直至反应结束, 即形成螺旋燃烧模式。此时燃烧体系丧失稳定性而处于非稳定状态, 因而燃烧合成后期属于非稳态模式。燃烧结束后, 试样在整体形状保持不变的情况下发生轻微膨胀。

燃烧模式的改变与反应体系放热条件密切相关, 如果诱发燃烧合成反应的热量不足, 则容易导致非稳态燃烧, 如果有足够的热量, 则易形成稳态燃烧。本实验采用电阻丝点燃, 在通电点火过程中, 电阻丝产生大量热, 这些热量通过热传导和热辐射到达试样表面, 因此距离电阻丝越近的位置接收到的热量越多, 所以燃烧前期除了燃烧合成反应自身放热外, 还有电阻丝提供的额外热量, 热量较高, 发生的是稳态燃烧。试样一旦被点燃, 电源即被切断, 来自外部的热量逐渐消失, 燃烧合成反应主要依靠自身放热维持, 故热量较少, 导致非稳态燃烧, 故燃烧后期的特征反映的是材料本质的反应模式。

由图 1b~1d 可见, Al 合金化协同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合化之后, 燃烧模式发生了明显变化, 燃烧过程试样发出耀眼的光芒, 表明燃烧温度较高, 燃烧合成化学反应更加剧烈, CCD 摄像机难以捕捉到更清晰精细的信息。仔细观察可以发现, 图 1b 所示 Mo(Si<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 试样左侧首先被点燃, 然后逐渐形成一条沿着圆柱体表面平稳过渡的弧状燃烧前沿, 并以稳定的速度向试样下部推移, 燃烧波前沿各点亮度相同(0.80 s 之前)。而燃烧后期(0.96 s 之后), 燃烧前沿发生了明显变化, 失去了时间上的周期性, 形成了锯齿状结构, 即混沌燃烧模式, 但燃烧前沿亮度保持一致, 表明燃烧前沿具有足够的热量维持自蔓延反应的进行。图 1c 所示 Mo(Si<sub>0.90</sub>Al<sub>0.10</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 试样和图 1d 所示 Mo(Si<sub>0.80</sub>Al<sub>0.20</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表现出相同的特征, 即燃烧初期形成稳定的弧线前沿, 燃烧后期出现了混沌特征。燃烧合成反应后, 试样沿径向出现收缩。

上述分析表明, Al 合金化协同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合化之后, 试样的燃烧特征由螺旋模式转变为混沌模式。这与燃烧合成热力学特征密切相关, 图 2 为实测 4 种试样的燃烧合成反应温度曲线, 由图可见, 纯 MoSi<sub>2</sub> 的燃烧温度为 1670 K, 复合材料的燃烧温度分别为 2256、2227 和 2349 K, 即 Al 合金化和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合化之后, 试样的实测燃烧温度分别提高了 586、557 和 679 K。

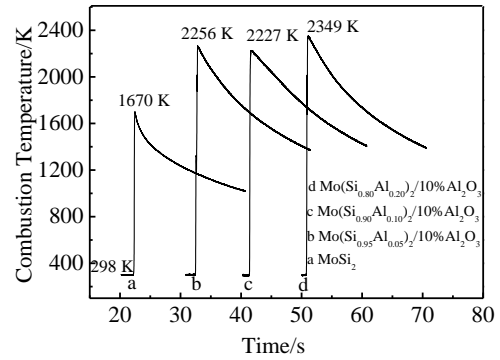


图 2 实测燃烧温度随时间变化曲线

Fig.2 Actual combustion temperature profiles

另外, 本研究还涉及到 Al 和 MoO<sub>3</sub> 之间的化学反应, 也就是铝热反应, 铝作为强还原剂在形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的过程中放出大量的热, 使得反应温度更高, 反应过程更剧烈。

### 2.2 XRD 结果

图 3 为燃烧合成产物的 XRD 图谱。由图 3 中 a 谱线可见, 以 Mo 和 Si 2 种元素粉末为原料, 通过燃烧合成技术合成了 C11<sub>b</sub> 型 MoSi<sub>2</sub>, 同时可以鉴别出痕量 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>。添加少量 Al 之后, C11<sub>b</sub> 相衍射峰依然是最强峰, 但是在图 3 的 b 谱线中可以鉴别出微弱的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰, 表明燃烧合成时 Al 原位形成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 第二相。随着 Al 含量的增加, 在图 3 的 c 谱线中可以鉴别出明显的 C40 型 Mo(SiAl)<sub>2</sub> 衍射峰, 表明 Mo(Si<sub>0.90</sub>Al<sub>0.10</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 燃烧合成产物为 MoSi<sub>2</sub>、Mo(SiAl)<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三相共存状态。当 Al 含量进一步增加到最大时, 图 3 中 d 谱线所示, 复合材料中已经不存在 MoSi<sub>2</sub> 衍射峰, 只有 Mo(SiAl)<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两相结构, 表明通过燃烧合成技术原位获得了 Al 合金化协同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合化 MoSi<sub>2</sub> 材料。由此可见, 随着 Al 含量的增

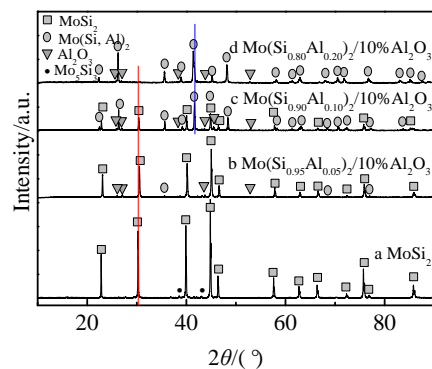


图 3 燃烧合成产物的 X 射线衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of the combustion synthesis products

加, MoSi<sub>2</sub> 衍射峰由强减弱直到消失, Mo(SiAl)<sub>2</sub> 衍射峰从无到有, 逐渐变成最强峰; 添加 Al 之后所有试样中都形成了第二相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 获得了预期设想的复合材料。

合金化 Al 对基体相结构组成的影响与 Tabaru<sup>[8]</sup>和 Dasgupta<sup>[9]</sup>等通过电弧熔炼制备单一的 Al 合金化的结果一致。即当 Mo(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub> 中的  $x=0.05$  时, 产物结构以 C11<sub>b</sub> 相为主。当  $x=0.1$  时, 则形成 C11<sub>b</sub> 和 C40 两相共存状态, 其中 C40 相衍射峰较强。当  $x=0.2$  时, 转变为单一的 C40 结构。仔细观察发现, 添加少量 Al 之后 ( $x=0.05$ ), C11<sub>b</sub> 相衍射峰向高角度方向偏移, 其中最强峰(103)面的  $2\theta$  位置从  $44.835^\circ$  增加到  $45.027^\circ$ ; 相应的晶面间距从  $0.20199\text{ nm}$  缩小为  $0.20117\text{ nm}$ , 这不符合置换固溶对晶格参数影响的基本规律。因为 Si 原子半径为  $0.117\text{ nm}$ , Al 原子半径为  $0.143\text{ nm}$ , Al 原子半径大, 因而 Al 合金化置换 Si 之后理应发生晶格膨胀, 晶面间距增加, 但是本实验却发生晶格收缩, 这与 Al 的化学物理特性密切相关。和 Si 相比, Al 和氧的亲合力更大, 因而 Al 极易和颗粒表面及周围环境中的氧发生反应形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 这种现象在 Zhang<sup>[10]</sup>和 Mitre<sup>[11]</sup>等的实验中都得到证实。他们分别向含有氧杂质的 MoSi<sub>2</sub> 中添加 Al, Al 通过原位氧化反应形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 第二相, 所以本实验必然有微量 Al 和环境中的氧发生反应形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 从而使得参与合金化的 Al 有所减少, 导致 C11<sub>b</sub> 相晶体中出现空位, 使得晶格收缩。类似空位引起的晶格收缩在作者前期的研究中得到证实<sup>[12]</sup>。前期机械诱发自蔓延反应结果表明: 随着 Mo:Si 摩尔比从 1:2.1、1:2.0 变化到 1:1.9, 产物中 C11<sub>b</sub> 相最强峰(103)面的  $2\theta$  位置从  $44.62^\circ$ ,  $44.67^\circ$  增加到  $44.84^\circ$ ; 即随着原子配比从富 Si 区向贫 Si 区转变, C11<sub>b</sub> 相最强峰发生右移, 尤其是 Si 含量较低时, 衍射峰右移现象较明显。说明 Si 的减少增加了产物中的空位缺陷, 使得 C11<sub>b</sub> 相晶格发生收缩。本实验完全按照式(1)化学计量比进行设计配料, 一旦有少量 Al 发生氧化, 则 C11<sub>b</sub> 相在原始 Si 原子位置出现空位缺陷, 导致晶格收缩, 晶面间距减小, 衍射峰向右偏移。当 Al 含量增加到  $x=0.1$  时, C11<sub>b</sub> 相衍射峰相对于 MoSi<sub>2</sub> 样品也发生右偏, 但右偏角度小于  $x=0.05$  样品, 其中(103)面衍射峰  $2\theta$  处在  $44.871^\circ$  的位置, 因而  $x=0.1$  样品中仍有空位缺陷存在, 但由于有更多原子半径较大的 Al 替代 Si, 使得晶格收缩有所减弱。

当 Mo(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub> 中 Al 含量  $x=0.1$  时, 其主要相转变为 C40 型 Mo(SiAl)<sub>2</sub>。对比发现, 随着合金化 Al 含量  $x$  从 0.1 增加到 0.2, C40 相衍射峰发生左移, 表明有更多的 Al 进入 C40 相晶格内部, 使其发生晶格膨胀, 这与 Al 更容易向 C40 相富集以及 Al 原子具有较

大的原子半径一致。因为高温下 C40 相比 C11<sub>b</sub> 相更稳定, 因而 Al 更容易向 C40 相富集, 使得 C11<sub>b</sub> 相中的 Al 含量减少, 甚至难以检测<sup>[9]</sup>, 而 C40 相中的 Al 含量增加。

图 3 中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰非常弱, 这与原子序数密切相关。因为 X 射线衍射引起的质量散射系数随原子序数的增加而增加, 显然, Mo(SiAl)<sub>2</sub> 构成元素的原子序数远大于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 构成元素的原子序数, 因而 Mo(SiAl)<sub>2</sub> 具有较高的质量散射系数, 衍射峰强度较高, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较低的质量散射系数, 衍射峰强度较低。Deevi<sup>[13]</sup>通过铝热反应合成了 MoSi<sub>2</sub>/51%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料, 尽管 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的体积分数达到了 51%, 但其最强峰的高度却只有 MoSi<sub>2</sub> 的 15% 左右。Köbel<sup>[14]</sup>制备了 MoSi<sub>2</sub>/75%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电子复合材料, XRD 图谱中 MoSi<sub>2</sub> 依然是最强峰, 进一步证明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 X 射线的散射能力较弱, 因而衍射峰强度较低。

### 2.3 微观组织

图 4 为热压烧结材料的微观形貌。由图 4a 可见, 纯 MoSi<sub>2</sub> 材料微观组织主要包括灰色基体 C11<sub>b</sub> 型 MoSi<sub>2</sub> 和黑色 SiO<sub>2</sub> 玻璃相以及少量圆形孔洞, 同时还零星存在一些亮度比基体稍高的物相。结合 XRD 分析, 该亮色相为 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>。添加 Al 之后, 材料中不再有黑色 SiO<sub>2</sub> 玻璃相, 而是出现了和基体界线分明的第二相颗粒。EDS 分析表明, 这些不规则的颗粒为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。表明通过燃烧合成技术原位合成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增强复合材料, 同时抑制了 MoSi<sub>2</sub> 材料中有害 SiO<sub>2</sub> 玻璃相的产生。由此说明和 Si 相比, Al 的添加更有利于吸收周围环境中的氧, 从而使 Si 都能够参与形成 MoSi<sub>2</sub> 的反应, 并且随着 Al 含量的增加, 第二相颗粒逐渐减小, 分布更加均匀。图 5 为添加 Al 之后 3 种材料灰色基体的 EDS 能谱图。由图 5 可见, 随着 Al 含量的增加, 复合材料基体中的 Al 峰逐渐升高。表明 Al 确实起到合金化作用, 通过固溶置换进入基体晶格内部, 形成了 Mo(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>。由此说明, 尽管 C11<sub>b</sub> 型 MoSi<sub>2</sub> 依然是 Mo(Si<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 试样的主要相, 但是这里的 C11<sub>b</sub> 相不再是由 Mo 和 Si 2 种元素组成, 而是由 Mo、Si、Al 3 种元素组成的呈 C11<sub>b</sub> 型晶体结构的 Mo(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub> 相。

### 2.4 力学性能

图 6 为热压烧结材料的力学性能。由图可见, Al 合金化协同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合化改善了 MoSi<sub>2</sub> 的力学性能, 纯 MoSi<sub>2</sub> 的断裂韧性和抗弯强度分别为  $3.06\text{ MPa m}^{1/2}$  和  $216\text{ MPa}$ ; 添加少量 Al ( $x=0.05$ ), 复合材料的韧性和强度分别为  $4.10\text{ MPa m}^{1/2}$  和  $240\text{ MPa}$ , 提高了 34% 和 11%; 随着 Al 含量的进一步提高 ( $x=0.10$ ), 复合

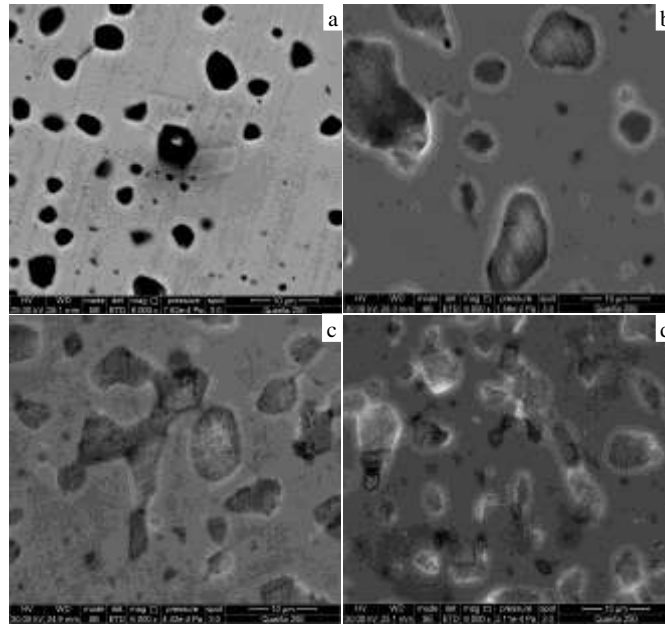


图 4 真空热压烧结材料 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphologies of different samples after hot pressing: (a) MoSi<sub>2</sub>, (b) Mo(Si<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Mo(Si<sub>0.90</sub>Al<sub>0.10</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (d) Mo(Si<sub>0.80</sub>Al<sub>0.20</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

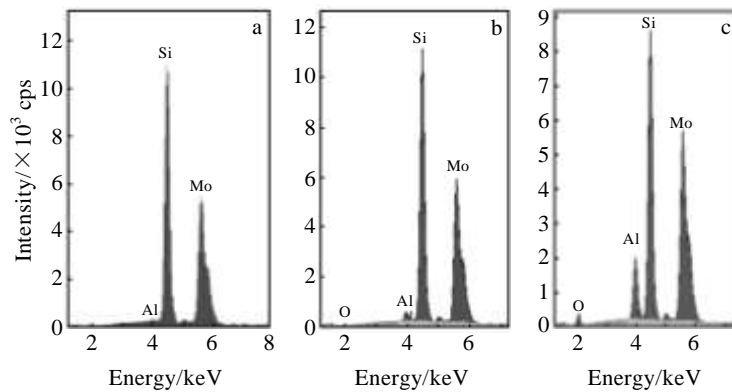


图 5 含 Al 试样灰色基体能谱图

Fig.5 Energy dispersive spectra of the matrix for different samples: (a) Mo(Si<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Mo(Si<sub>0.90</sub>Al<sub>0.10</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (c) Mo(Si<sub>0.80</sub>Al<sub>0.20</sub>)<sub>2</sub>/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

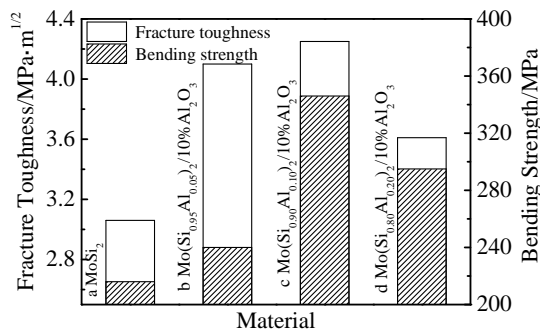


图 6 真空热压烧结材料的断裂韧性和抗弯强度

Fig.6 Fracture toughness and bending strength of different samples after hot pressing

材料的性能分别达到 4.25 MPa m<sup>1/2</sup> 和 346 MPa，提高了 39% 和 60%；继续增加 Al 含量 (x=0.20)，复合材料的性能有所下降，分别为 3.61 MPa m<sup>1/2</sup> 和 295 MPa，但仍然高于纯 MoSi<sub>2</sub>。

复合材料性能的提高与第二相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的原位形成密切相关。SEM 微观形貌显示，纯 MoSi<sub>2</sub> 中存在大量 SiO<sub>2</sub> 玻璃相，但是添加 Al 之后，不再有玻璃相形成，而是原位形成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。XRD 结果表明，添加 Al 后开始形成 Mo(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub> 相，表明 Al 进入 MoSi<sub>2</sub> 晶格内部，使 MoSi<sub>2</sub> 中部分 Mo-Si 共价键被 Mo-Al 金属键替代，而 MoSi<sub>2</sub> 之所以存在室温脆性，就是因为 MoSi<sub>2</sub> 晶格中存在很强的 Mo-Si 共价键<sup>[3]</sup>，

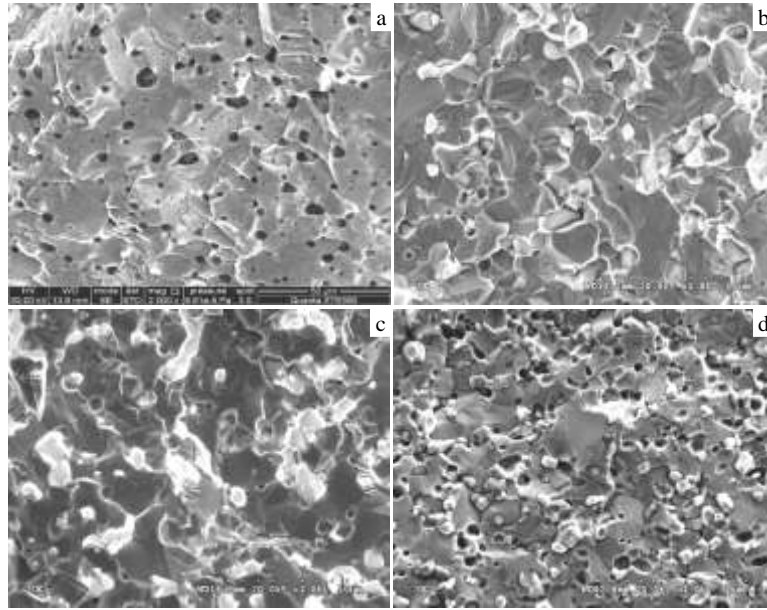


图 7 真空热压烧结材料断口形貌

Fig.7 Fracture morphologies of different samples after hot pressing: (a)  $\text{MoSi}_2$ , (b)  $\text{Mo}(\text{Si}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_2/10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Mo}(\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10})_2/10\% \text{Al}_2\text{O}_3$ , and (d)  $\text{Mo}(\text{Si}_{0.80}\text{Al}_{0.20})_2/10\% \text{Al}_2\text{O}_3$

因而弱化 Mo-Si 键可以起到强韧化作用。但是随着 Al 含量的增加, 基体已经完全转化为 C40 结构, 而 C40 结构却不利于性能的改善<sup>[15]</sup>, 所以过多的 Al 合金化反而使得性能下降。图 7 为热压烧结材料的断口形貌。由图 7 可见, 纯  $\text{MoSi}_2$  主要发生的是穿晶断裂, 并且在晶界三角区存在一些孔洞和玻璃相。但是添加 Al 之后发生的是穿晶和沿晶的混合断口。沿晶断裂的出现使得裂纹扩展路径围绕晶界发生偏转, 消耗更多的能量, 因而有利于提高断裂韧性。另外, 添加 Al 之后在晶界三角区形成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 取代了原来的孔洞和玻璃相, 孔洞和玻璃相都不利于性能的提高, 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  却可以起到第二相弥散强韧化作用。从添加 Al 的试样中还可以观察到颗粒拔出之后留下的小坑, 这和纯  $\text{MoSi}_2$  的孔洞有本质区别, 本研究原位合成了  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 因而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒和基体之间属于冶金结合, 在断裂过程中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的拔出需要消耗更多的能量, 有利于材料性能的提高。此外, 在复合材料中还观察到裂纹偏转和桥接现象, 裂纹扩展路径的延长对于提高材料性能十分有益。

### 3 结 论

1) 采用一步法燃烧合成工艺可以原位合成  $\text{Mo}(\text{SiAl})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料。添加 Al 之后, 复合材料的燃烧模式由螺旋模式转入混沌模式, 燃烧温度从 1670 K 升高到 2227~2349 K。

2) 随着合金化 Al 含量的增加,  $\text{MoSi}_2$  衍射峰强度由强减弱直到消失,  $\text{Mo}(\text{SiAl})_2$  衍射峰从无到有, 逐渐变成最强峰; 添加 Al 之后都形成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相, 表明 Al 确实起到合金化和复合化两种作用。

3) 复合材料的断裂韧性和抗弯强度最高达到  $4.25 \text{ MPa m}^{1/2}$  和 346 MPa, 比纯  $\text{MoSi}_2$  提高了 39% 和 60%。其强韧化机制主要包括消除了晶界玻璃相、Al 合金化引起的固溶强韧化、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  第二相颗粒弥散强韧化以及断裂方式的转变。

### 参考文献 References

- [1] Perepezko J H. *Science*[J], 2009, 326: 1068
- [2] Petrovic J J. *Intermetallics*[J], 2000, 8: 1175
- [3] Waghmare U V, Bulatov V, Kaxiras E. *Mater Sci Eng A*[J], 1999, 261: 147
- [4] Sharif A A, Misra A, Petrovic J J. *Intermetallics*[J], 2001, 9: 869
- [5] Maruyama T, Yanagihara K. *Mater Sci Eng A*[J], 1997, 239-240: 828
- [6] Zhou Hongming(周宏明), Yi Danqing(易丹青), Liu Gongqi(柳公器) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(11): 1955
- [7] Bundschuh K, Schütze M. *Mater Corros*[J], 2001, 52: 204
- [8] Tabaru T, Shobu K, Sakamoto M. *Intermetallics*[J], 2004, 12: 33

- [9] Dasgupta T, Bhattacharya A K, Umarji A M. *Solid State Commun*[J], 2003, 126: 573
- [10] Zhang G J, Yue X M, Watanabe T. *J Mater Sci*[J], 1999, 34: 997
- [11] Mitra R, Rama-Rao V V, Venugopal-Rao A. *Intermetallics*[J], 1999, 7: 213
- [12] Feng P, Qu X, Akhtar F *et al. J Alloy Compd*[J], 2008, 456: 304
- [13] Deevi S C, Deevi S. *Scripta Metall Mater*[J], 1995, 33: 415
- [14] Köbel S, Plüschke J, Vogt U *et al. Ceram Int*[J], 2004, 30: 2105
- [15] Inui H, Moriwaki M, Ito K *et al. Philos Mag A*[J], 1998, 77: 375

## Preparation, Structure and Mechanical Properties of $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composites

Guo Ruixia, Zhu Gaoming, Wang Xiaohong, Niu Jinan, Liu Zhangsheng, Feng Peizhong  
(China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:**  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  composites were prepared by combustion synthesis and hot-pressing sintering. The combustion characteristics, phase composition, microstructure and mechanical properties of the  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  composites were investigated. The results show that the combustion synthesis mode, determined by image analysis, is spiral combustion in  $\text{MoSi}_2$  sample; however, it is chaotic combustion in  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  samples. X-ray diffraction analysis confirms that the main phase composition of combustion products are changed from tetragonal  $\text{MoSi}_2$  to hexagonal  $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$  with the increasing of aluminum content, and the diffraction peaks of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  can be identified in  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  samples.  $\text{Mo}(\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10})_2/10\%\text{Al}_2\text{O}_3$  has the maximum fracture toughness of  $4.25 \text{ MPa m}^{1/2}$  and bending strength of 346 MPa, which are 39% and 60% larger than those of the monolith  $\text{MoSi}_2$ , respectively. The toughening and strengthening mechanism can be attributed to solid solution of aluminum alloying, alumina particle reinforcement, the removal of glass phase and intergranular fracture.

**Key words:** combustion synthesis; molybdenum disilicide; composites; alloying; mechanical properties

---

Corresponding author: Feng Peizhong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-83591939, E-mail: pzfeng@cumt.edu.cn