

W 和 W-Mo 对等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料显微组织的影响

熊博文¹, 龙文元¹, 陈哲², 万红¹, 严有为³

(1. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(2. 南昌工程学院, 江西 南昌 330099)

(3. 华中科技大学 模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 利用等离子烧结 (SPS) 技术, 对 Nb-20Si, Nb-20Si-10W 和 Nb-20Si-10W-10Mo 试样进行了烧结, 主要研究了 W 和 W-Mo 对 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料显微组织的影响。利用扫描电镜 (SEM) 观察显微组织, X 射线衍射仪 (XRD) 分析相组成, 电子探针微观分析 (EPMA) 进行成分分析。结果表明: 烧结样品相对密度达到 99.59%; W 可以很好地固溶在 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料中, 且显微组织没有变化; W-Mo 固溶后显微组织有明显变化, 出现了单质 Nb 相, W 和 Mo 复合固溶的 Nb 相固溶体, 并且有部分 Nb 固溶在 W 相中, 在 Nb₅Si₃ 相中没有发现固溶现象。

关键词: 等离子烧结; 原位合成; 显微组织; Nb/Nb₅Si₃ 复合材料

中图分类号: TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1112-04

高温结构材料是航空、航天耐热部件的重要材料, 随着航空航天技术的迅速发展, 针对高温结构材料进行了大量的研究^[1,2]。Nb₅Si₃ 具有很高的熔点 (2515 °C), 较低密度 (7.16 g/cm³) 和优异的高温性能^[3-5], 因此作为高温结构材料具有潜在的应用前景。但 Nb₅Si₃ 具有低的室温韧性和较差的冷加工性能, 近来研究发现, Nb₅Si₃ 可以与韧性极好且熔点较高的 Nb 复合形成具有很好开发前景的 Nb/Nb₅Si₃ 原位复合材料。放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, 简称 SPS) 可以在较短的烧结时间和较低的烧结温度下制备出性能优良的高致密度材料, Carrillo-Heian 等人利用此方法成功制备出 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料^[6]。

由于韧性相 Nb 的加入是以牺牲强度来提高室温韧性的^[7,8], 大量报道^[9-13]表明通过合金化可以起到固溶强化作用, 从而改善材料性能, 但通过合金化来改善放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 原位复合材料性能的报道还罕见。本研究着重研究难熔金属 W 和 W-Mo 的固溶对放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 原位复合材料组织的影响。

1 实验方法

实验原料为高纯 Nb 粉 (44 μm, 99.9%), Si 粉 (74

μm, 99.6%), W 粉 (50 μm, 99.5%) 和 Mo 粉 (110 μm, 99.5%)。将原料粉末按摩尔比配制成 Nb-20Si, Nb-20Si-10W 和 Nb-20Si-10W-10Mo。原料分别在混料机中进行均匀混合 24 h, 混合粉料装入 φ15 mm 的石墨模具中, 在 SPS-1050 型放电等离子烧结装置中进行真空反应烧结, 升温速度为 150 °C/min, 烧结温度为 1500 °C, 烧结时间为 10 min, 对试样施加的轴向压力为 6 kN。

试样分别用 HF:HNO₃=3:1 的溶液进行腐蚀, 用 MeF-3 型光学显微镜 (OM)、JSMT-200 型扫描电镜 (SEM) 观察所得材料的显微组织, 用 D/max-III B 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析材料的相组成, 用 JXA-800R 型电子探针 (EPMA) 对材料进行微区成分分析。采用阿基米得原理测量试样密度。

2 结果与分析

2.1 W 对放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 原位复合材料组织的影响

图 1 为 Nb-20Si 和 Nb-20Si-10W 烧结试样的显微组织。从图 1 可看出所制备的材料结构致密, 无明显的孔隙存在。与传统烧结工艺相比, SPS 有其独有的特点, 由于脉冲电流的作用, 在烧结颈位置产生局部

收稿日期: 2008-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(50276023); 江西省科技厅基金(DB200701049); 南昌航空大学基金(EC200701021)资助项目

作者简介: 熊博文, 男, 1980 年生, 硕士, 讲师, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-3953300, E-mail: bowenxiong@163.com

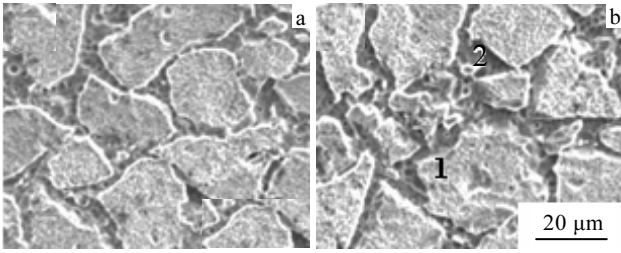


图 1 Nb-20Si (a)和 Nb-20Si-10W (b)烧结材料的显微组织
Fig.1 SEM images of composites for (a) Nb-20Si and (b) Nb-20Si-10W

高温^[14],也可引起粉末间稀薄气体电离,产生的放电等离子可以使颗粒之间产生瞬间高温,不仅使颗粒表面杂质迅速气化,净化和活化颗粒表面,并且使颗粒表面发生熔化。在 SPS 初期,由于粉末的致密化程度不高,出现的烧结颈和稀薄气体电离相对较少,主要是轴向压力使颗粒出现重排;随着轴向压力作用时间增长,粉末致密化程度提高,产生大量的焦尔热和等离子放电热,使颗粒表面出现大量液相,并且当温度升高 1414 °C 时, Si 全部熔化, Nb 和 Si 反应加剧,颗粒之间的塑性流动性能也得到提高^[15],在焦尔热、放电热、反应热和轴向压力共同作用下,粉末的致密化得到极大的提高;随着致密化的提高,孔隙减少,脉冲电流作用降低,焦尔热和轴向压力使粉末进一步致密化,相对密度可以达到 99.59% 以上。从图 1 可以看出 Nb 相分布比较均匀,主要由于脉冲电流对粉末材料的作用比较均匀,使反应同时发生,另外,脉冲电流经过粉体产生一定的冲击力和间歇放电电压,使粉末得到充分的振动,这种作用使组织均匀化^[14]。

对比图 1a 和 1b,可以发现加入 W 后,组织形貌基本一致,为了进一步分析颗粒相和基本成分,对图 1b 中的 1 点(颗粒)和 2 点(基体)进行了电子探针能谱分析,其结果如图 2 所示。1 点颗粒相中除了含有 Nb 外,还含有 18.66 at% 的 W;而 2 点基体相中含有 Nb, Si, W 3 种元素, Nb(62.57 at%)、Si(37.72 at%) 原子比接近 5:3, W 在基体中的含量仅为 1.71 at%。

用 X 射线衍射仪(XRD)分析 W 合金化后 SPS 原位 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料的相组成,如图 3 所示。图 3 的衍射峰中没有出现 W 峰,说明 W 均固溶到 Nb 和 Nb₅Si₃ 相中。结合电子探针能谱分析结果,可以确定 W 合金化 SPS 原位 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料组织为固溶体,其中大部分 W 固溶在 Nb 相中,少量 W 固溶在 Nb₅Si₃ 化合物中。

2.2 W-Mo 对放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 原位复合材料组织的影响

成分为 Nb-20Si-10W-10Mo 烧结试样的显微组织如图 4 所示。在脉冲电流和轴向压力作用下同样得到

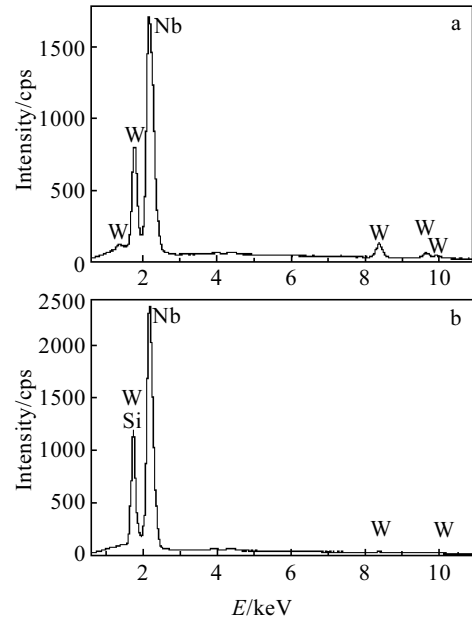


图 2 图 1b 中 Nb-20Si-10W 烧结试样 2 个位置点电子探针能谱分析结果
Fig.2 EPMA spectra of Fig.1b two points of SPS composite from Nb-20Si-10W sample: (a) point 1 and (b) point 2

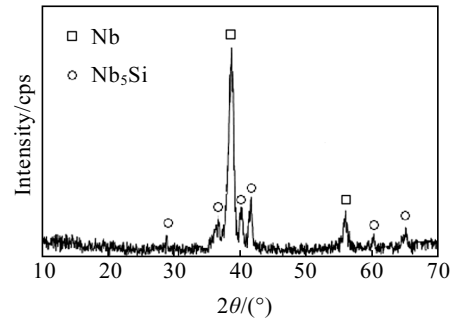


图 3 Nb-20Si-10W 烧结试样的 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of SPS composite from Nb-20Si-10W sample

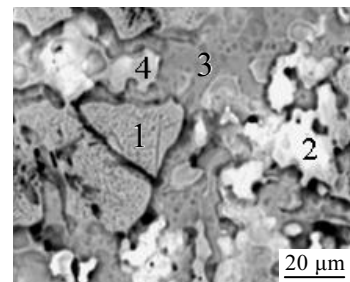


图 4 Nb-20Si-10W-10Mo 复合材料 SEM 形貌
Fig.4 SEM image of SPS composite from Nb-20Si-10W-10Mo sample

无明显孔隙存在的致密微观结构。由于 W、Mo 的共同作用，Nb-20Si-10W-10Mo 试样的显微结构与 Nb-20Si 和 Nb-20Si-10W 有明显的不同，出现了 4 种不同形貌的相，为了进一步分析相成分，在图 4 中取 4 点进行了电子探针能谱分析，其结果如图 5 所示。

从图 5 可看出 1 点仅为单质 Nb 相，2 点包含有 W(69.19 at%)和 Nb(30.81 at%)，3 点有 Nb(62.27 at%)和 Si(37.73 at%)，4 点包含 Nb(68.74 at%)、Mo(24.97 at%)和 W(6.29 at%)，且 3 点的 Nb、Si 原子比接近 5:3。

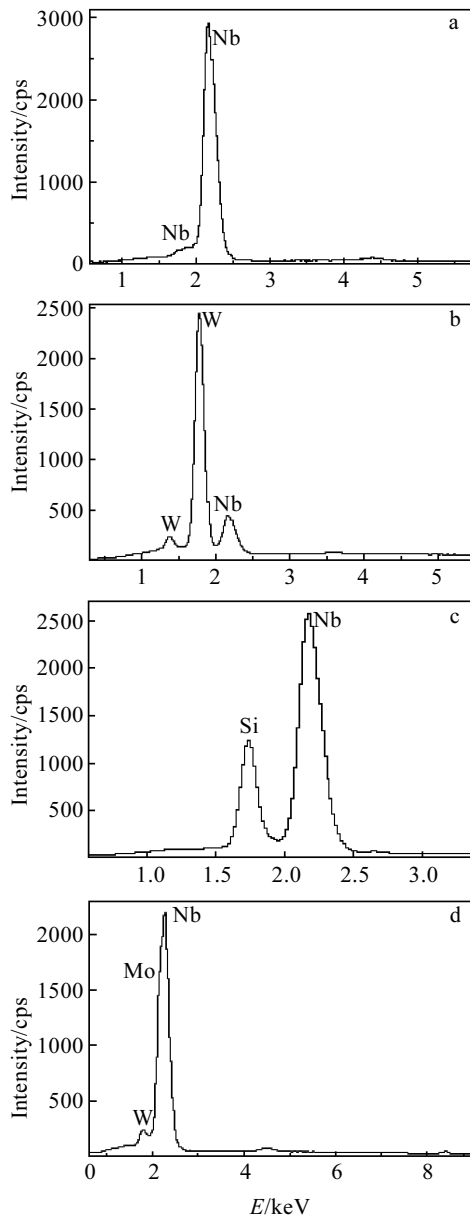


图 5 图 4 中 Nb-20Si-10W-10Mo 烧结试样 4 个位置点的电子探针能谱分析结果

Fig.5 EPMA spectra of Fig. 4 four points of SPS composite from Nb-20Si-10W-10Mo sample: (a) point 1, (b) point 2, (c) point 3, and (d) point 4

X 射线衍射仪分析 Nb-20Si-10W-10Mo 试样的相组成如图 6 所示。从图 6 中可知 W-Mo 合金化后 SPS 原位 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料的相包含有 Nb 相、Nb₅Si₃ 相和 W 相，没有出现 Mo 相。结合电子探针能谱分析结果可以确定 W-Mo 合金化后 SPS 原位 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料的组织包含 Nb 相、Nb₅Si₃ 相和 W 相，其中有单质 Nb 相，W 和 Mo 复合固溶形成的 Nb 相固溶体，另外，有部分 Nb 固溶在 W 相中形成 W 相固溶体，Nb₅Si₃ 没有形成固溶体。

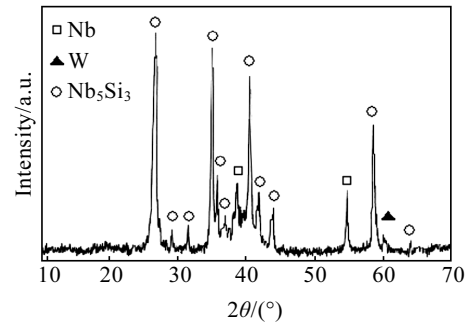


图 6 Nb-20Si-10W-10Mo 烧结试样的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of SPS composite from Nb-20Si-10W-10Mo sample

3 结 论

1) 在烧结温度 1500 °C，烧结时间 10 min，轴向压力 6 kN 的条件下，通过等离子烧结可以制备出 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料，且结构致密，无明显的孔隙，烧结样品相对密度达到 99.59% 以上。

2) Nb-20Si-10W 与 Nb-20Si 的烧结样品的显微组织相同，显微组织是 Nb 相和 Nb₅Si₃ 化合物组成的复合组织。W 可以全部固溶形成固溶体，其中 W 大部分固溶在 Nb 相中，部分固溶在 Nb₅Si₃ 化合物中。

3) Nb-20Si-10W-10Mo 与 Nb-20Si-10W、Nb-20Si 烧结样品显微组织明显不同，W-Mo 合金化后 SPS 原位 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料的组织包含 Nb 相、Nb₅Si₃ 相和 W 相，其中有单质 Nb 相，W 和 Mo 复合固溶的 Nb 相固溶体，另外，部分 Nb 固溶在 W 相中形成 W 相固溶体，Nb₅Si₃ 没有形成固溶体。

参考文献 References

[1] Kim W Y, Tanaka H, Hannda S. *Intermetallics*[J], 2002, 10: 625
 [2] Fu Hengzhi (傅恒志). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报) [J], 1998, 18(4): 52
 [3] Yeh C L, Chen W H. *J Alloy Compd*[J], 2006, 425: 216

- [4] Chen Z, Yan Y W. *J Alloy Compd*[J], 2006, 413: 73 925
- [5] Geng J, Tsakiroopoulos P, Shao G. *Intermetallics*[J], 2007, 15: 69 [11] Chan K S. *Mater Sci Eng A*[J], 2002, A329~331: 513
- [6] Carrillo-Heian E M, Unuar C, Gibeling J C *et al. Scripta Materialia* [J], 2001, 45: 405 [12] Chan K S, Davidson D L. *Mater Sci Eng A*[J], 2003, 34A: 1833
- [7] Chattopadhyay K, Balachandran G, Mitra R *et al. Intermetallics*[J], 2006, 14: 1452 [13] Geng J, Tsakiroopoulos P, Shao G. *Intermetallics*[J], 2006, 14: 227
- [8] Sha J, Hirai H, Tabaru T *et al. Metall Mater Trans*[J], 2003, (4A): 2861 [14] Wang Pengbo(王鹏波), Yang Guanjun(杨冠军), Mao Xiaonan(毛小南). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3): 484
- [9] Subramanian P R, Mendiratta M G *et al. Mater Sci Eng A*[J], 1997, A239~240: 1 [15] Chen Zhe(陈哲), Yan Youwei(严有为). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(3): 484
- [10] Chan K S, Davidson D L. *Mater Sci Eng A*[J], 1999, 30A:

Effects of W and W-Mo Additions on Microstructures of Nb/Nb₅Si₃ in Situ Composites by Spark Plasma Sintering

Xiong Bowen¹, Long Wenyan¹, Chen Zhe², Wan Hong¹, Yan Youwei³

(1. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330099, China)

(3. State Laboratory for Die Technology, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Nb-20Si, Nb-20Si-10W and Nb-20Si-10W-10Mo samples were prepared by a spark plasma sintering (SPS), the effects of W and W-Mo additions on the microstructure of Nb/Nb₅Si₃ composites were mainly investigated. The microstructures were examined by scanning electron microscope (SEM). X-ray diffraction (XRD) was used for phase identification of the samples. The compositions were analyzed by electron-probe micro-analysis (EPMA). Results indicate that Nb/Nb₅Si₃ composites up to 99.59% of theoretical density are fabricated. W can be perfect solid-solutioned in Nb/Nb₅Si₃ composites, and the microstructure of Nb/Nb₅Si₃ composites is not changed, but the microstructure of Nb/Nb₅Si₃ composites is obviously changed after addition of W-Mo, Nb monophase, the solid solution of W and Mo in Nb, and the solid solution of partial Nb in W appear, but the solid solution phenomena of Nb₅Si₃ is not detected.

Key words: spark plasma sintering; in-situ synthesis; microstructure; Nb/Nb₅Si₃ composites

Biography: Xiong Bowen, Master, College of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-3953300, E-mail: bowenxiong@163.com