

微波烧结制备 MoSi_2 及 SiC/MoSi_2 纳米复合陶瓷

刘长虹 艾云龙 何文

(南昌航空大学材料科学与工程学院,南昌 330063)

文 摘 采用微波烧结法制备了 MoSi_2 和 10vol% SiC/MoSi_2 纳米复合陶瓷。通过 SiC 预加热体的混合式加热法和合理的保温结构设计,实现了 MoSi_2 低温阶段的快速升温,提高了温度均匀性。密度和力学性能测试结果表明,1 450℃保温 60 min 烧结工艺下, MoSi_2 试样的相对密度达到 93.4%,断裂韧度 $4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 10.53 GPa,弯曲强度为 186 MPa。10vol% SiC/MoSi_2 试样尽管相对密度下降为 90.3%,但各项力学性能均优于 MoSi_2 试样。相比 1 650℃热压烧结,微波烧结温度降低了 200℃, MoSi_2 和 SiC/MoSi_2 试样致密性有所下降,但力学性能有较大提高,尤其是 MoSi_2 试样。断口扫描分析表明,微波烧结试样相对热压烧结试样基体晶粒更细,孔隙细小且分布均匀; SiC/MoSi_2 试样微波烧结的晶粒细化效果不如 MoSi_2 明显。

关键词 微波烧结,力学性能,晶粒细化, SiC , MoSi_2 陶瓷

Microwave Sintering of MoSi_2 and SiC/MoSi_2 Nanocomposite Ceramics

Liu Changhong Ai Yunlong He Wen

(School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063)

Abstract MoSi_2 and SiC/MoSi_2 nanocomposite ceramics were prepared by microwave sintering. Hybrid heating using SiC as preheating material and reasonable design of heat preservation system realized the fast elevation of temperature of MoSi_2 on the low temperature stage, and enhanced the temperature uniformity of MoSi_2 . The density and mechanical properties tests showed that under the sintering parameters of 1 400℃ and holding 60 min, the properties of pure MoSi_2 sample achieved relative density of 93.4%, fracture toughness $4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, Vickers hardness 10.53 GPa, and bending strength 186 MPa. All the mechanical properties of 10vol.% $\text{SiC}-\text{MoSi}_2$ were superior to that of pure MoSi_2 , though the relative density decreased to 90.3%. The temperature of microwave sintering MoSi_2 and SiC/MoSi_2 samples decreased 200℃ lower than hot-pressing sintering temperature (1 650℃), but the mechanical properties were actually enhanced greatly, in particular MoSi_2 sample. Fracture surfaces indicated that compared to hot-pressing sintered samples, the microwave sintered samples presented refined grain size, fine and uniform pore. However the effect of grain refinement of microwave sintering to SiC/MoSi_2 was weaken compared to pure MoSi_2 sample.

Key words Microwave sintering, Mechanical properties, Grain refining, SiC , MoSi_2 ceramics

0 引言

MoSi_2 在航空领域中具有广泛的应用前景。复合化是改善其性能的有效途径,而 SiC 颗粒或晶须被认为是 MoSi_2 基陶瓷材料最有发展前途的复合方法之一。已有的研究表明, SiC/MoSi_2 系复合材料不仅强韧性得到较大改善^[1],而且表现出比 MoSi_2 更好的抗氧化性。先进制备工艺的成熟和应用有助于更好的发挥 MoSi_2 及其复合材料的性能潜力。微波烧结对

为一种重要工艺手段,对结构陶瓷显示出巨大的潜力,尤其是对于制备高致密性、超细晶粒结构的高强度高韧性纳米陶瓷材料非常有利。微波烧结对解决常规烧结陶瓷致密性不高,导致材料性能无法充分发挥,热压烧结陶瓷难以满足各种成型,特别是航空航天对高温构件形状的要求等问题。但由于各种材料的微波介电特性不同,可应用微波烧结的陶瓷材料种类并不多^[2-7]。目前国内外有关 MoSi_2 材料的改性等

收稿日期:2011-09-07

基金项目:江西省自然科学基金资助项目(2009GZC0107)

作者简介:刘长虹,1978 年出生,讲师,主要从事结构陶瓷制备及改性研究。E-mail:chliu29@163.com

方面研究很多,但对于微波烧结制备 MoSi₂ 复合材料的研究则极少见^[8]。因此,探索 MoSi₂ 及 SiC/MoSi₂ 纳米复合陶瓷材料的微波烧结技术很有意义。

1 实验

1.1 原料

MoSi₂ 粉(平均粒径 25 μm),河南登封电热元件公司生产;SiC 纳米粉(平均粒径 30 nm),中科院沈阳金属研究所生产。

将 MoSi₂ 粉在 QM-IP 型球磨机中球磨 48 h 后配成悬浮液,然后与经过聚乙二醇(PEG)分散剂、水介质的超声波分散处理的 SiC 悬浮液混合,用水介质、玛瑙磨球球磨 24 h,球料比 3:1,转速 200 r/min,最后烘干、碾碎、过筛,得到混合均匀的复合粉体。称好一定质量粉体倒入模具中,放在压片机上,在 45 MPa 单向压力下保压 2 min 后取出得到生坯。

1.2 实验过程

烧结在 MW-L0316V 型微波烧结炉(长沙隆泰微波热工有限公司生产)中氩气保护下进行,微波源频率为 2.45 GHz,输出功率 0.3~3.0 kW 连续可调,最高温度 1 600℃。采用 Raytek 红外测温仪测温,整个升降温过程可以按照设定工艺自动控制。采用了三种工艺进行烧结,制备的试样编号及相应工艺参数如表 1 所示。

表 1 烧结试样的编号及相应工艺参数

Tab.1 Sample numbers and the corresponding technical parameters

试样	成分	烧结温度/℃	保温时间/min
1#	10vol% SiC/MoSi ₂	1400	20
2#	10vol% SiC/MoSi ₂	1450	20
3#	10vol% SiC/MoSi ₂	1450	60
4#	MoSi ₂	1450	60

1.3 测试

利用 FEI-QUANTA 200 型扫描电镜进行断口分析,XJP-6A 型光学金相显微镜进行压痕及裂纹分析。按照 QB/T 1642—1992 标准采用排水法测定试样的相对密度。

按 GB6569—86 规定在 WDW-50 型电子万能试验机上测试室温三点弯曲强度,试样跨距为 36 mm,压头压下速率为 0.5 mm/min。

采用压痕法测量试样的断裂韧度 K_{IC} 。首先使用 HVS-50 型维氏硬度计压头在抛光的试样表面上加载(载荷为 98 N,时间为 15 s),测量所生成的压痕对角线长度(2a)及裂纹长度(2c),算出维氏硬度值 H ,并由下式^[9]计算 K_{IC} 的值:

$$(K_{IC}/Ha^{1/2})(H/E)^{2/5} = 0.018(c/a)^{-1/2}$$

式中, E 为弹性模量,按各组成相的弹性模量和体积分数由复合法则计算,即

$$E = V_1E_1 + V_2E_2 + V_3E_3 + \dots$$

2 结果及分析

2.1 MoSi₂ 材料微波加热特点以及保温辅热装置设计

微波烧结是利用材料对微波的吸收转化为材料内部的热能而使材料升温,因而材料本身的特性对微波烧结有很大的影响。微波频率和微波电场强度一定时,材料吸收微波电磁能产生的功率耗散正比于材料的有效介电损耗因子。烧结材料的介电损耗过小或过大都不能使其有效加热。M. Panneerselvam 曾经提到 MoSi₂ 是一种良好的微波吸收体^[10],但实验中如果未采用任何辅热装置,MoSi₂ 在低温时升温会十分缓慢,如室温下以 800 W 功率加热 1 h 温度还未升至 350℃。MoSi₂ 是一种在低温阶段介电损耗小,而在高温下介电损耗大大增加的陶瓷材料。为了使其在微波场下被有效加热,采用常规加微波的混合加热法,在坯体周围放置可强烈吸收微波生热的预热体材料。SiC 具有价格低、强烈吸收微波而升温迅速的特点,并且在高温(1 200℃以上)时对微波的吸收大大降低。这样 SiC 在低温阶段吸收了大部分的微波能量温度上升,然后通过热传导和热辐射常规方法加热 MoSi₂ 坯体。随着温度的上升,MoSi₂ 的介电损耗也随之上升,发热就主要靠自身吸收微波来实现。考虑到 SiC 材料在常温下对微波有很好的耦合能力但微波的穿透深度随温度的升高而减少的特点,使用壁厚 4 mm 的 SiC 空心棒作为预热体,以较好的发挥混合加热的作用。壁厚过薄,则预加热阶段的升温速率就会受到影响;壁厚过厚,则微波不能很好的到达被加热试样。

保温结构设计对微波烧结有较大的影响。虽然微波的体加热方式可以实现样品整体同时加热,但在高温下通过坯体表面的热传导和辐射导致热量散失较严重,被烧结材料温度梯度方向自内向外,若保温效果不好易造成表面温度低于中心温度,样品温度分布不均匀,导致不能均匀烧结或产生热应力开裂。采用的保温装置结构如图 1 所示。保温桶避免了整个加热体系直接与大气接触,减少了样品表面的能量损失。将样品放置于保温桶中的 Al₂O₃ 坩埚内,在坩埚与桶之间填充 Al₂O₃ 空心球,而 SiC 棒则均匀放置在空心球中间。Al₂O₃ 保温材料对微波有很好的透过深度,不会影响被烧结材料对微波能的吸收。在设计中适当减小坯体与保温层之间的间隔,加大保温层的厚度有利于改善加热的均匀性。

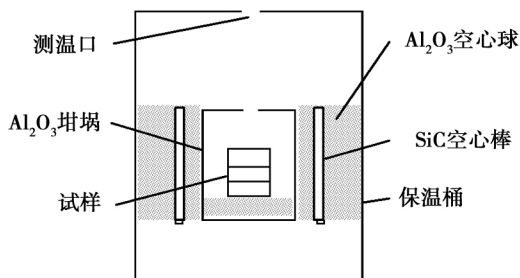


图1 微波烧结保温装置设计

Fig.1 Design of heat preservation system in microwave sintering

从图2可见烧结后试样直径明显减小,表面光亮、无明显裂纹,只有外缘有少量剥落,这是由于模具使用较久、尺寸精度降低致使压制时生坯外缘结合不牢造成的。试样切开后也未发现裂纹,说明在整个烧结过程中试样的温度场较均匀,应力较小。通过SiC预加热体的混合式加热法和合理的保温结构设计,实现了MoSi₂低温阶段的快速升温,提高了温度均匀性,使烧结成功率大大提高。

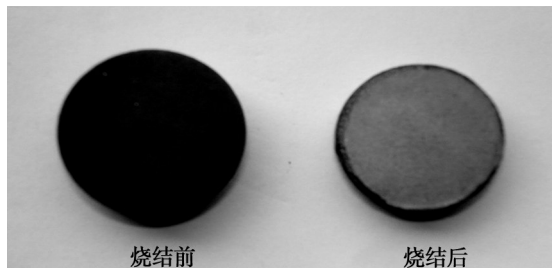


图2 2号试样烧结前后外观照片

Fig.2 Appearance of sample 2 before and after sintering

2.2 试样的致密度和力学性能

陶瓷生坯经过烧结后体积收缩,密度增大。表2

数据表明,在保温20 min时,1400和1450℃烧结温度下SiC/MoSi₂试样均未能达到致密化,其相对密度低于90%。在1450℃烧结温度下延长保温时间至60 min时SiC/MoSi₂复合陶瓷基本达到致密化,其相对密度达到90.3%,而此时纯MoSi₂为93.4%。多次微波烧结实验证明,对于MoSi₂,无论是添加SiC还是ZrO₂纳米复合相,都会使其致密性下降,这种现象在以往热压烧结时同样存在。

表2 试样的相对密度和力学性能

Tab.2 Relative density and mechanical properties of samples

试样	相对密度 /%	维氏硬度 /GPa	断裂韧度 /MPa·m ^{1/2}	弯曲强度 /MPa
1#	83.9	9.14	4.39	-
2#	85.2	10.32	5.06	-
3#	90.3	11.60	5.58	251
4#	93.4	10.53	4.50	186

对比1#、2#、3#试样可知,随着致密性提高,SiC/MoSi₂复合材料试样的硬度、断裂韧度逐步上升。再对比3#、4#试样,在1450℃保温60 min烧结条件下,尽管SiC/MoSi₂复合试样的孔隙率较纯MoSi₂大,但其各项力学性能仍然好于纯MoSi₂(维氏硬度提高10.2%,断裂韧度提高24.0%,弯曲强度提高34.9%),体现了第二相强韧化的效果。

2.3 微波烧结与热压烧结效果比较

针对微波烧结实验结果,与以往热压烧结MoSi₂和10vol% SiC/MoSi₂的结果^[11]作了一个比较(表3)。热压烧结工艺参数为1650℃保温45 min,单向施压25 MPa。

表3 微波烧结与热压烧结结果比较

Tab.3 Comparison of relative density and mechanical properties between microwave and hot-pressing sintered samples

试样	烧结方式	相对密度/%	维氏硬度/GPa	断裂韧度/MPa·m ^{1/2}	弯曲强度/MPa
MoSi ₂	1650℃热压烧结	96.7	9.77	2.52	160
	1450℃微波烧结	93.4	10.53	4.50	186
10vol% SiC/MoSi ₂	1650℃热压烧结	96.0	10.78	4.83	237
	1450℃微波烧结	90.3	11.60	5.58	251

从表3数据可知,在烧结温度比热压烧结低200℃情况下,微波烧结的纯MoSi₂试样相对密度仅下降了3.3%。在微波电磁能的作用下,材料内部分子或离子动能增加,降低了烧结活化能,从而加速了陶瓷材料的致密化速率,同时由于扩散系数的提高,使得材料晶界扩散加强,提高了陶瓷材料的致密度,

从而实现了材料的低温快速烧结。

从力学性能看,微波烧结的纯MoSi₂好于热压烧结试样,尤其是断裂韧度,提高了78.6%。分析原因,晶粒细化是一个很重要的因素。当晶粒尺寸减小时,晶界增多,位错滑移和裂纹扩展困难,体现了韧化效果。陶瓷材料在烧结中末期,随着坯体结构的致密

化,晶粒也不断地长大。一般说来,晶粒长大速率随温度升高呈指数增加。对于 1 450℃ 微波烧结的纯 MoSi₂ 试样,虽然能将其晶界腐蚀出来,却很难用金相法测定其晶粒度,因为基体晶粒太细小,在光学金相显微镜下很难准确区分。比较断口的扫描照片(图 3)可以看到,微波烧结 MoSi₂ 晶粒明显更细,其平均晶粒尺寸大约只有热压烧结 MoSi₂ 的三分之一,估算为 2.8 μm。通过维氏硬度压痕照片(图 4)可以更直观的比较两者的韧性。热压烧结 MoSi₂ 试样压痕周围裂纹多,长短不一,并呈不规则分布,沿压痕对角线裂纹最长且粗;而微波烧结 MoSi₂ 试样压痕周围裂纹少而短,基本是由两对角线的扩展,有一端裂纹不明显,并且其裂纹相对较细,说明其韧性较好。

观察热压烧结 MoSi₂ 的断口[图 3(a)]还可发现不同的孔洞大小差别很大,并且基本为已球化的闭口孔。相比之下微波烧结 MoSi₂ 的断口[图 3(b)]上孔洞要小的多,并且分布较均匀。此外还存在一定数量

的尚未球化的不规则孔隙,这说明该工艺条件下烧结过程只进入第三个阶段不久,还未达到最终致密化。若稍微提高烧结温度则有可能迅速完成致密化过程,形成更细小、数量更少的孔隙。可见微波烧结有利于降低烧结温度,形成均匀、细小的孔隙,并抑制基体晶粒长大,从而改善烧结体内部显微结构的均匀性,提高材料的力学性能。

对于 10vol% SiC/MoSi₂ 试样,1 450℃ 微波烧结下其相对密度为 90.3%,比 1 650℃ 热压烧结下低了 5.7%。虽然致密化程度不高,但其力学性能相对热压试样仍然有所提高,只是幅度没有纯 MoSi₂ 试样的大,其断裂韧度只提高了 15.5%。从图 3(c)(d)可见,微波烧结 SiC/MoSi₂ 试样基体晶粒相对热压烧结下有所细化,但效果不如纯 MoSi₂ 明显。SiC 纳米复合相加入 MoSi₂ 后,其本身就有阻碍基体晶粒长大的作用,此时微波烧结细化作用就不够显著。

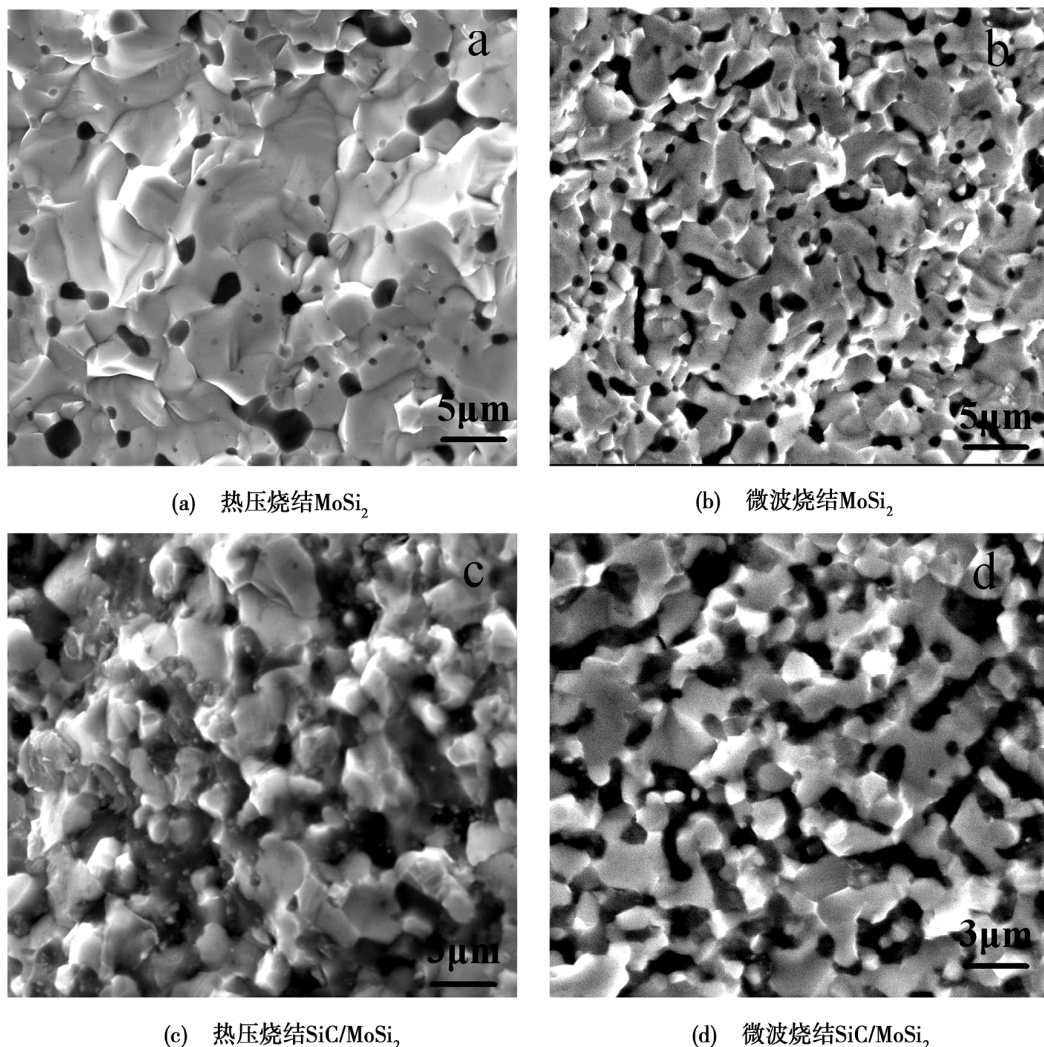
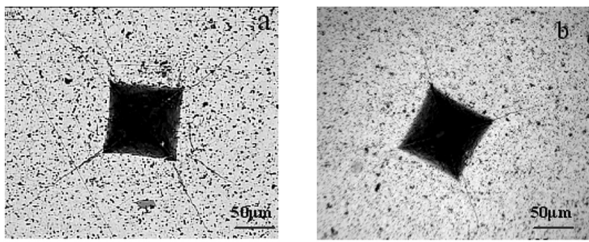


图 3 试样的室温断口扫描照片

Fig. 3 Fracture surfaces of samples



(a) 热压烧结 (b) 微波烧结

图4 MoSi₂ 试样的维氏硬度压痕照片

Fig. 4 Indentation micrograph of MoSi₂ samples

3 结论

(1) 通过 SiC 预加热体的混合式加热法和合理的保温结构设计, 实现了 MoSi₂ 低温阶段的快速升温, 提高了温度均匀性。

(2) 1 450℃ 保温 60 min 工艺烧结下, 纯 MoSi₂ 试样的相对密度达到 93.4%, 断裂韧度达 4.5 MPa·m^{1/2}, 维氏硬度为 10.53 GPa, 弯曲强度为 186 MPa。10vol% SiC/MoSi₂ 试样尽管相对密度下降为 90.3%, 但各项力学性能均优于纯 MoSi₂ 试样, 体现了第二相强韧化效果。

(3) 在烧结温度比热压低 200℃ 的情况下, 虽然 1 450℃ 微波烧结的 MoSi₂ 和 SiC/MoSi₂ 试样致密性比热压烧结试样有所下降, 但力学性能较热压烧结试样均有较大提高, 尤其是 MoSi₂ 试样。

(4) 微波烧结试样相对热压烧结试样基体晶粒更细, 孔隙细小且分布均匀; 而对于 SiC/MoSi₂ 试样微波烧结的晶粒细化效果则不如 MoSi₂ 明显。

参考文献

- [1] 刘伯威, 潘进, 樊毅, 等. SiC 颗粒强韧化 MoSi₂ 复合材料[J]. 复合材料学报, 2002, 19(1): 59-63
- [2] 李云凯, 纪康俊, 钟家湘, 等. 纳米 Al₂O₃-ZrO₂ (3Y) 复相陶瓷的微波烧结[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(6): 740-744
- [3] 周曦亚, 高钦, 欧阳世翁, 等. 微波快速烧结 ZTA 细晶复合陶瓷[J]. 材料研究学报, 1994, 8(3): 253-256
- [4] 刘阳, 胡晓力, 张伟南, 等. 微波烧结 Al₂O₃-TiC 复合材料[J]. 陶瓷学报, 2002, 23(1): 34-37
- [5] Travitzky N A, Goldstein A, Avsian O, et al. Microwave sintering and mechanical properties of Y-TZP/20wt% Al₂O₃ composites[J]. Mater. Sci. & Eng., 2000, A286: 225-229
- [6] Upadhyaya D D, Ghosh A, Gurumurthy K R, et al. Microwave sintering of cubic zirconia[J]. Ceramics International, 2001, 27: 415-418
- [7] 徐耕夫, 庄汉锐, 李文兰, 等. 氮化硅陶瓷的微波烧结[J]. 硅酸盐通报, 1998(4): 53-58
- [8] 冯培忠, 曲选辉, 王晓虹, 等. 二硅化钼材料复合强韧化的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(9): 12-15
- [9] 马勤, 杨延清, 康沫狂. 压痕法测定热压 MoSi₂ 基复合材料 K_{IC} 值的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1996, 25(2): 30-32
- [10] Panneerselvam M, Agrawal A, Rao K J. Microwave sintering of MoSi₂-SiC composites. Mater., Sci. & Eng., 2003, A356: 267-273
- [11] 艾云龙. 基于 SiC/ZrO₂ 协同作用的 MoSi₂ 改性技术研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2008

(编辑 任涛)