

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2018.12.003

Mo基MoSi₂复合材料的力学和抗热震性能研究

张士宪^{1,2}, 赵晓萍¹, 李慧², 梁精龙²

(1. 河北工业职业技术学院, 石家庄 050091; 2. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北省现代冶金技术重点实验室, 唐山 063009)

摘要: 采用热浸镀法制备Mo基MoSi₂复合材料, 通过对Mo基MoSi₂复合材料的硬度和镀层结合强度的研究, 揭示了该材料的室温力学性能和抗热震性能。结果表明, Mo基MoSi₂复合材料具有较高的表面硬度; 材料表面镀层和钼基体达到了良好的冶金结合, 镀层与基体具有很高的结合强度; 经过多次热冲击实验后, 镀层与基体结合紧密, 具有良好的抗热冲击性能和抗疲劳性能, 起到保护Mo基体的关键作用。

关键词: Mo基MoSi₂复合材料; 硬度; 结合强度; 热震性

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A

Study on Mechanical Properties and Thermal Shock Resistance of Mo-MoSi₂ Composite Materials

ZHANG Shixian^{1,2}, ZHAO Xiaoping¹, LI Hui², LIANG Jinglong²

(1. Hebei College of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, China; 2. Key Laboratory of Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

Abstract: Mo-MoSi₂ composite materials were prepared by hot dip coating process. The mechanical properties under room temperature and thermal shock resistance of Mo-MoSi₂ composite materials were revealed through hardness testing and coating combination degree research. The results showed that Mo-MoSi₂ composite material had high surface hardness. Good metallurgical bonding can be obtained between the surface coating and molybdenum matrix, and the coating had high bonding strength with the substrate. After many thermal shock tests, the coating was still bound to the substrate tightly, and had good thermal shock resistance and fatigue resistance which played a key role in protecting Mo matrix.

Keywords: Mo-MoSi₂ composite materials; hardness; bonding strength; thermal shock performance

引言

MoSi₂材料具有优异的高温抗氧化^[1-2]、抗热冲击性、良好的导电导热性和稳定的电阻特性以及适

中的密度, 被广泛用于高温结构材料、高温发热元件^[3]以及高温抗氧化涂层^[4-5]等领域。然而其室温脆性和低的高温强度严重限制了它的发展应用^[6]。Mo基MoSi₂材料是一种新型的高温结构材料、防氧

收稿日期: 2018-02-27

修回日期: 2018-03-15

基金项目: 河北工业职业技术学院资助科研项目(ZY2016002); 河北省基础研究项目(E2016209163); 河北省高等学校科学技术研究项目(BJ2017050)

化涂层和发热体元件,对其力学性能的研究和评价十分重要。Mo基 MoSi₂复合高温材料的室温力学性能主要用硬度、抗弯强度^[7-8]和断裂韧性^[9]等来表征,通过对 Mo基 MoSi₂复合高温材料的硬度、抗弯强度和镀层结合强度的研究,初步揭示了该材料的室温力学性能和抗热震性能,对 Mo基 MoSi₂复合材料的研究起到了一定的指导意义。

1 实验方法

实验选用纯度为7N的多晶硅作为热浸镀实验的镀液体系。采用SK16-BYL高温管式炉进行热浸镀实验,以5 L/min的流量向管式炉内通入氩气,待炉内氧气排除干净后开始升温实验。热浸镀温度为1430~1520 °C,热浸镀时间为5~20 min。退火实验在高温退火炉内进行。在真空状态下,退火时间为60~120 min,退火温度条件为1000~1400 °C下进行退火扩散处理。

硬度测试选择为维氏硬度,实验力为30 Hgf (294.2 N),保荷时间(施力时间)为10 s。将维氏硬度压痕试样在KYKY2800扫描电子显微镜下扫描。采用三点抗弯法来研究材料的镀层与钼基体的结合强度,整个实验是在配有计算机数据采集系统的WE-100C液压式万能实验机上进行。

热震性实验首先在热浸镀温度为1490 °C,热浸镀时间为15 min的工艺条件下制备出了原始样品,样品具有良好的表面形貌和均匀的组织结构;然后把原始样品装入箱式马弗炉中进行耐热冲击性能实验和热疲劳性能实验。选取500 °C进行检测,将样品放入箱式马弗炉进行迅速加热,保温10 min后迅速取出水淬,急冷、急热反复进行50次。最后采用扫描电子显微镜对材料的表面形貌和断面形貌进行观察。

2 结果与分析

2.1 硬度分析

2.1.1 纯钼表面维氏硬度

为了比较纯钼基体和 Mo基 MoSi₂复合材料的维氏硬度,首先对纯钼基体进行了维氏硬度测试,在纯钼基体上进行了3次压痕,分别测量对角线长度,记录测试结果并进行修约,然后对3次测试结果取平均值,得到纯钼基体的平均维氏硬度,具体数据见表1。

表1 纯钼表面维氏显微硬度(HV30/10)

测试对象	维氏硬度值/MPa			平均维氏硬度值/MPa
	238.0	232.2	234.5	
纯钼	238.0	232.2	234.5	234.9

从表1可知,钼基体整体的表面硬度变化不大,大致在230~240 MPa范围内波动,说明钼基体整体比较均匀。

2.1.2 热镀工艺条件对 Mo基 MoSi₂材料表面硬度的影响

图1是1490 °C下热浸镀10 min后的试样表面物相分析、断面元素分布,由图1(a)可以看出试样表面主要由Si和MoSi₂组成,而由图1(b)可知,试样形成了近30 μm厚的镀层,镀层Si含量随着深度的增加逐渐降低,直至纯钼基体,说明热浸镀法可以在钼基体表面形成以MoSi₂为主,且Si含量呈梯度降低的复合材料。图2为镀层显微维氏硬度表面压痕放大200倍和500倍后的扫描电镜照片,发现压痕的四条对角线清晰可见,没有裂纹出现,初步确定镀层表面具有较高的硬度。

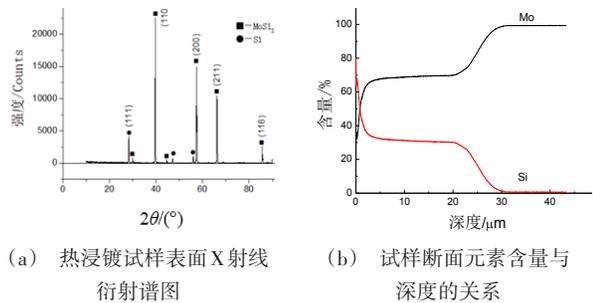


图1 热浸镀试样表面及断面特征分析

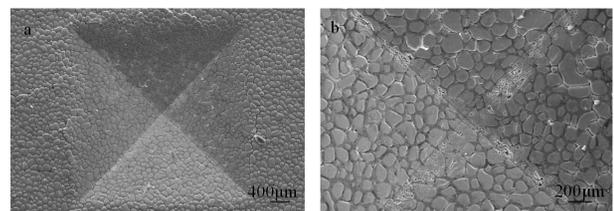


图2 热浸镀试样表面压痕SEM照片

表2为各热浸镀条件下测得的显微维氏硬度,图3为不同温度下热浸镀试样表面X射线衍射谱线。从表2数据可以得出,当固定热浸镀温度为

1500 ℃左右时,改变热浸镀时间对Mo基MoSi₂复合材料表面的维氏硬度基本没有影响,Mo基MoSi₂复合材料表面维氏硬度基本在187.6~190.7 MPa之间,因为当热浸镀温度固定的时候,热浸镀时间对材料表面物相组成基本没有影响,所以才会产生材料表面硬度变化不大的现象。当固定热浸镀时间为15 min时,改变热浸镀温度对Mo基MoSi₂复合材料表面的维氏硬度影响较大。当热浸镀温度为1430 ℃时,材料表面硬度最大,维氏硬度值为237.2 MPa,这是由于热浸镀温度较低时,材料表面物相中含有一定量的Si(如图3a),从而导致了表面硬度较高;当热浸镀温度为1490 ℃时,材料表面硬度最小,维氏硬度值为193.8 MPa,X射线衍射谱线显示该温度下试样表面仍由MoSi₂和Si组成,但是相对于1430 ℃热浸镀试样来说,温度越高,晶粒会变得越粗大,导致表面硬度越低;热浸镀温度为1460 ℃和1520 ℃时,材料表面硬度又有所增加,维氏硬度值分别为199.4 MPa和201.1 MPa,检测发现材料表面物相发生了变化,产生了少量的Mo₅Si₃,改善了材料的力学性能,从而导致了材料表面维氏硬度的增加。

表2 热镀条件对显微维氏硬度的影响(HV30/10)

工艺条件		维氏硬度值/MPa			平均维氏硬度值/MPa
固定条件	变化条件				
1490 ℃	5 min	186.7	192.1	184.0	187.6
	10 min	187.3	188.8	192.9	189.7
	15 min	190.2	192.5	189.5	190.7
	20 min	193.3	186.5	188.3	189.4
15 min	1430 ℃	241.4	232.4	237.8	237.2
	1460 ℃	198.6	201.1	198.6	199.4
	1490 ℃	193.8	197.4	190.3	193.8
	1520 ℃	203.7	198.6	201.0	201.1

2.1.3 退火工艺条件对Mo基MoSi₂材料表面硬度的影响

首先在热浸镀时间为15 min,热浸镀温度为1490 ℃的工艺条件下,制备出具有相同表面形貌、物相组成和镀层厚度的Mo基MoSi₂复合材料。对退火前各试样表面的位置硬度测试表明,材料表面的维氏硬度平均值为188.6 MPa(HV30/10)。然后将试样进行不同退火工艺退火,表3为退火后试样

表面的显微维氏硬度,图4为退火后试样表面X射线衍射谱线。

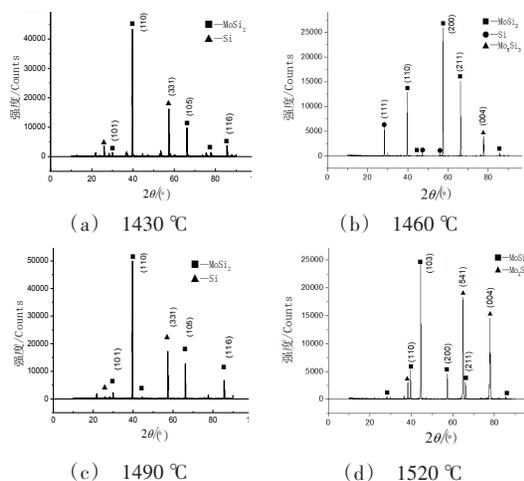


图3 不同温度下热浸镀试样表面X射线衍射谱线

表3 退火条件对显微维氏硬度的影响(HV30/10)

工艺条件		维氏硬度值/MPa			平均维氏硬度值/MPa
固定条件	变化条件				
1100 ℃	60 min	204.3	195.1	195.6	198.3
	120 min	191.7	202.0	198.7	197.5
	150 min	199.3	190.9	193.5	194.6
120 min	1000 ℃	193.5	197.7	189.7	193.6
	1200 ℃	195.5	203.8	196.1	198.5
	1400 ℃	207.8	217.2	208.8	211.3

从表3数据可知,退火后试样表面的显微维氏硬度均有所增加,但退火温度对试样表面的维氏硬度影响较大。当退火温度为1400 ℃时,试样表面的维氏硬度增加到211.3 MPa,远大于退火前的188.6 MPa。退火温度为1000 ℃时,Si和Mo原子获得了一定的能量,但是由于能量较低,在120 min退火过程中没有进行长距离扩散,对表面物相组成没有太大影响,仍然主要由MoSi₂和Si组成;当退火温度为1200 ℃时,Si和Mo原子获得的能量升高,促进了原子的扩散,形成了少量的Mo₅Si₃、Mo₃Si,导致了表面形貌的轻微变化,使得表面显微维氏硬度略有增加;当退火温度为1400 ℃时,扩散效果更加明显,试样表面由Mo₃Si、Mo₅Si₃、MoSi₂和Si组成(图3b),Mo原子不断向外扩散,先前被Si原子填充的晶界也变成了细小的晶粒,试样表面物相组成发生了很大变化,导致表面显微维氏硬度迅速增加。

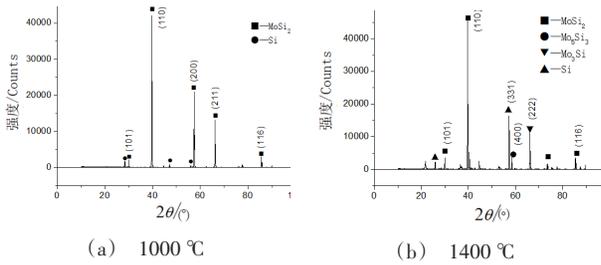


图4 退火后试样表面X射线衍射谱线

2.2 结合强度

2.2.1 弯曲实验法

本实验选用的试样尺寸为9.76 mm×1.82 mm, 实验跨距为10 mm,最大弯曲力为2180 KN。

图5是试样的力-变形曲线。在整个弯曲实验过程中,试样首先发生了弹性变形,随着实验力的不断增大,试样受拉面没有观察到裂纹和剥落现象产生,当实验力达到恒定值后,试样发生了很大变形,受拉面仍然没有裂纹和剥落现象产生,继续增大实验力直至试样发生脆性断裂,始终没有观测到裂纹和剥落现象。可以断定材料表面镀层和钼基体达到了良好的冶金结合,镀层与基体具有很高的结合强度。

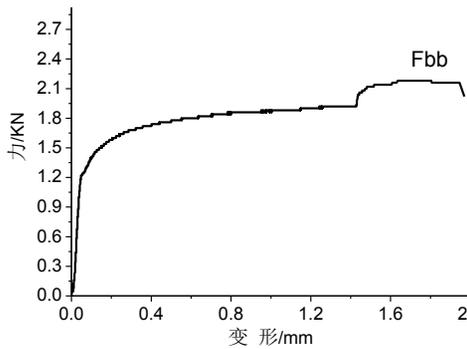
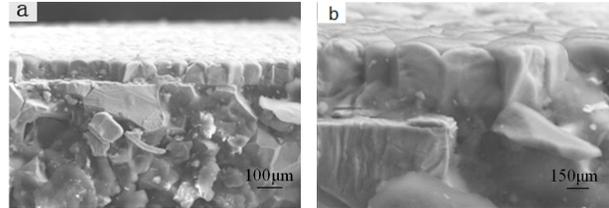


图5 试样的应力-变形曲线

图6为试样整体断裂后的断面形貌照片。从图6(a)可以看到,试样在断裂后,断面部分位置发生了崩裂;从图6(b)可以看到,试样的断裂位置随机的分布在镀层的晶粒和晶界上,并且可以观测到断裂后的晶粒。当断裂位置分布在晶界上的时候,不容易造成镀层崩裂,镀层和基体基本处在同一平面上,当断裂位置分布在晶粒上的时候,容易造成晶粒的崩裂或者穿晶断裂,主要是由于MoSi₂的室温脆性造成的。通过对弯曲后试样断面的表面形貌分析可以看出,热浸镀镀层与基体之间具有

良好的结合强度,镀层的断裂形式主要是沿晶断裂和穿晶断裂两种形式。



(a) 800倍 (b) 1000倍

图6 试样整体断裂后的断面SEM照片

2.2.2 压痕实验法

通过图2所示热浸镀后显微维氏硬度检测的镀层表面压痕可以发现,十字对角线清晰、整齐,外延没有出现拓展裂纹,表明镀层和基体具有良好的结合强度。其主要原因是采用热浸镀渗硅制备的Mo基MoSi₂复合材料镀层厚度较厚,镀层中物质呈渐变形式,极大程度上减小了镀层与基体变形的不协调性,从而减小了应力作用。此外,由于材料制备在1430 °C以上的温度下进行,Mo、Si原子均获得了较高的扩散能力,使得镀层与基体达到了良好的冶金结合,极大的提高了镀层与基体的结合强度。200倍时,整个压痕的四角处没有扩展的裂纹出现,对角线痕迹清晰可见;对压痕进一步放大至500倍时,可以更加清楚地看到压痕对角线和镀层表面的晶粒,没有任何裂纹产生,镀层具有很强的韧性。

2.2.3 热震性实验

图7为热震实验后试样的表面和断面形貌,经过对比a和b,c和d图,可以看出50次反复热震后,Mo基MoSi₂复合材料表面颜色由金属光泽的灰色变为暗淡灰色,整体粗糙度下降,但是镀层未发生裂纹、鼓泡,甚至脱落等现象;对比e和f,发现热镀层与钼基体之间有一条过渡带,经过热震后,该过渡带仍未出现裂纹,跟热震前没有太大变化,说明镀层与钼基体形成了良好的冶金结合,具有良好的结合性能。其主要原因是,Mo与Si可以形成多种形式的化合物,而且可以随着元素含量的不同形成物质组成逐渐变化的梯度层,Mo→Mo+Mo₃Si→Mo₅Si₃+MoSi₂→MoSi₂+Si。逐渐变化的梯度层可以降低基体与镀层之间的膨胀系数差别,防止由于急冷急热形成的应力使镀层剥离,因此使Mo基MoSi₂复合材料具备优良的热稳定性能。

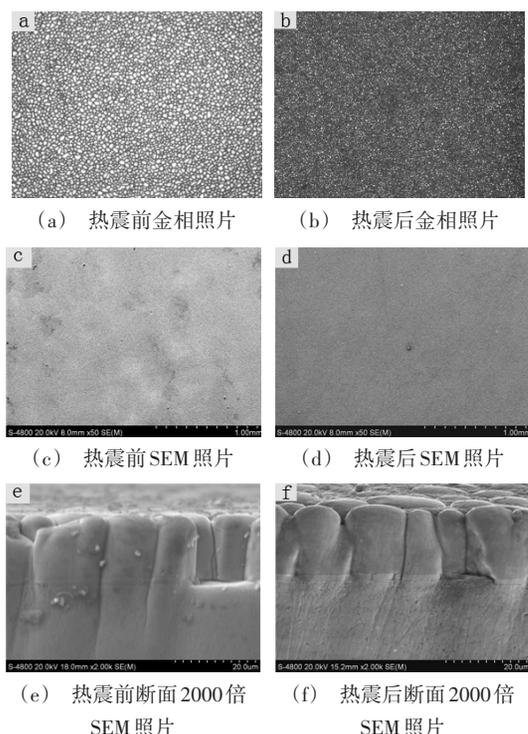


图7 热震前后试样照片

图8为热震前后材料的力-变形曲线,材料抗弯强度分别是920 MPa(热震前)和765 MPa(热震后),略有降低,原因是反复热震促使基体材料发生回复所致,但是由于钼本身具有很好的强度,因此材料仍然具有良好的弯曲力学性能。

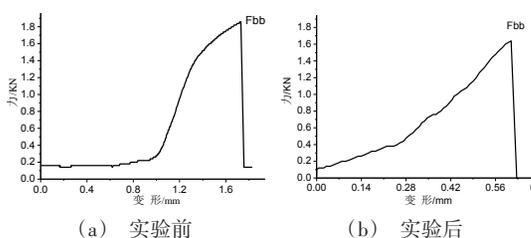


图8 样品热震性实验前后的力-变形曲线

3 结论

(1)当固定热浸镀温度为1500℃时,改变热浸镀时间对Mo基MoSi₂复合材料表面的维氏硬度基本没有影响;当固定热浸镀时间为15 min时,改变热浸镀温度对Mo基MoSi₂复合材料表面的维氏硬度影响较大。当热浸镀温度为1430℃时,材料表

面硬度最大,维氏硬度值为237.2 MPa;当热浸镀温度为1490℃时,材料表面硬度最小,维氏硬度值为193.8 MPa;当热浸镀温度为1460℃和1520℃时,材料表面硬度较大,维氏硬度值分别为199.4 MPa和201.1 MPa。

(2)材料表面镀层和钼基体达到了良好的冶金结合,镀层与基体具有很高的结合强度。弯曲法实验中没有出现镀层的起皮和剥落现象,镀层的断裂方式主要为沿晶断裂和穿晶断裂两种形式;压痕实验中压痕的十字对角线清晰,外延没有出现拓展裂纹,热冲击实验和抗疲劳实验中,镀层和基体结合良好,复合材料具有良好的热震性和抗热疲劳的能力。

参考文献

- [1] 张勇,王雄禹,于静,等.高温应用钼及钼合金表面改性研究进展[J].材料导报,2017,31(7):83-87.
- [2] Fu W B, Dai M J, Wei C B et al. Magnetron sputtering preparation and properties of SiC/MoSi₂ oxidation protective coating for carbon/carbon composites prepared [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(10): 2543-2548.
- [3] 颜建辉,张志,徐红梅,等.钼基表面MoSi₂涂层的制备及其高温抗氧化性能[J].热加工工艺,2014,43(8):171-174.
- [4] 王平,熊翔,闵小兵,等.MoSi₂基高温结构材料高温相变行为的研究进展[J].矿冶工程,2014,34(2):113-117.
- [5] 汪异,颜建辉,王跃明,等.液相沉淀-热还原法制备Mo-MoSi₂复合粉末[J].稀有金属,2017,41(4):384-389.
- [6] 田晶,孙奕昀.MoSi₂-SiC复合材料的氧化行为及计算机辅助分析[J].铸造技术,2015,36(5):1100-1102.
- [7] 张来启,段立辉,林均品.原位合成MoSi₂-SiC复合材料700℃的氧化行为[J].材料研究学报,2015,29(8):561-568.
- [8] 丛湘娜.Mo基体表面制备Ir-Zr涂层的组织结构与氧化性能研究[D].南京:南京航空航天大学,2012.
- [9] 王璟,白书欣,李顺,等.Mo基体上钨酸钼热障涂层的研究[J].稀有金属材料与工程,2010,39(5):824-827.