

纳米 $\text{ZrO}_2/\text{SiC-WSi}_2/\text{MoSi}_2$ 复相陶瓷的 显微结构与耐磨性

艾云龙^{1,2}, 王珉¹, 左敦稳¹

(1. 南京航空航天大学机电工程学院, 江苏南京 210016;

2. 南昌航空工业学院材料科学与工程学院, 江西南昌 330034)

摘要: 将纳米 ZrO_2 和 SiC 颗粒与微米 $\text{WSi}_2/\text{MoSi}_2$ 颗粒进行球磨分散、混合, 通过热压烧结制备 $\text{ZrO}_2/\text{SiC-WSi}_2/\text{MoSi}_2$ 复相陶瓷, 研究了它的显微结构与耐磨性并与 MoSi_2 材料进行了对比。结果表明: SiC/ZrO_2 纳米颗粒的复合化以及钨的合金化能使复相陶瓷晶粒细化, 复相陶瓷的硬度较 MoSi_2 陶瓷明显提高, 耐磨性优于 MoSi_2 陶瓷, 磨损机制主要为粘着磨损兼有疲劳微断裂。

关键词: 复相陶瓷; 显微结构; 耐磨性

中图分类号: TG146.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3738(2006)12-0048-03

Microstructure and Wear Resistance of $\text{ZrO}_2 / \text{SiC-WSi}_2 / \text{MoSi}_2$ Ceramic Nanocomposites

AI Yun-long^{1,2}, WANG Min¹, ZUO Dun-wen¹

(1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330034, China)

Abstract: $\text{ZrO}_2/\text{SiC-WSi}_2/\text{MoSi}_2$ ceramic composites were prepared by hot-pressed sintering after ZrO_2 and SiC nanoparticles were dispersed and mixed by wet-milling. The microstructure and wear resistance of the composites were investigated. The compositing of SiC and ZrO_2 nanoparticles and alloying of W induced the grain of ceramic composites fined. The hardness and wear resistance of ceramic composites are much higher than those of MoSi_2 ceramic. The wear mechanism is mainly adhesive wear accompanied with microfracture induced by fatigue.

Key words: ceramic composite; microstructure; wear resistance

0 引言

MoSi_2 及其复合材料以高的熔点(2 030 °C)、高的使用温度(>1 600 °C)、良好的高温抗氧化性、良好的导热性和导电性等特点, 而被认为是继镍基超合金之后出现的一类极具竞争力的新型高温结构材料^[1]。同时, MoSi_2 也具有潜在的高温摩擦学应用价值而受到关注, Hawk 等^[2-5]的研究表明, MoSi_2 可作为耐磨材料或用以改善陶瓷材料的耐磨性; 国内学者已在有关 MoSi_2 摩擦学性能^[6] 以及第二相对 MoSi_2 磨损形貌的影响^[7] 等方面开展研究, 但对

复相协同作用影响 MoSi_2 复合陶瓷摩擦磨损特性方面缺乏深入的探讨。为此, 作者研究了 MoSi_2 和 $\text{ZrO}_2/\text{SiC-WSi}_2/\text{MoSi}_2$ 复相陶瓷的显微结构与耐磨性, 对其摩擦磨损机制进行了分析和探讨。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

用钨、钼和硅粉末作为原料, 粒度分别为: <3.5 μm 、<3 μm 和 <147 μm , 纯度 99.9%, 按照原子比 0.6 : 0.4 : 2 配比进行混合, 经高温自蔓延合成并通过球磨获得的 $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ 复合粉体(粒径 $\leq 10 \mu\text{m}$)与纳米 SiC (粒径 $\leq 40 \text{ nm}$, 中科院沈阳金属研究所产)、 ZrO_2 (粒径 $\leq 20 \text{ nm}$, 武汉地大纳米材料制造有限公司产)粉体按 10% SiC + 10% ZrO_2 + 80% $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ (体积分数)的配比通过行星式球磨机

收稿日期: 2005-12-20; 修订日期: 2006-04-28

基金项目: 航空基础科学基金资助项目(04G56008)

作者简介: 艾云龙(1962—), 男, 湖南临湘人, 博士研究生。

导师: 王珉教授

(QM-IP)混料、湿磨;有机溶剂为酒精。磨球分别为 $\phi 30\text{ mm}$ 和 $\phi 8\text{ mm}$ 刚玉球,球料比为 3:1,球磨机转速为 152 r/min,每 20 min 正反转一次,球磨时间为 48 h。球磨后利用超声波振荡 30 min 分散处理。用 MLP-18C 型真空热压炉将球磨、分散后的复相陶瓷粉体热压成型(温度 1 700 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 37 MPa、恒温保持 30 min)制得待测试样。为了便于比较,采用相同工艺制备纯 MoSi_2 陶瓷试样。

1.2 试验方法

用 XJL-02 型光学显微镜、LEICA DMIRM 型图像分析仪和 FEI QUANTA 200 型扫描电镜(SEM)分析试样的显微结构;用 TG3288 型分析天平和阿基米德排水法测定热压试样的孔隙率。参照 GB 6394—1986,用面积法测量试样的晶粒度,用截线法测量试样的平均晶粒尺寸;用 HVS-1000 型显微硬度计测量试样的显微硬度,载荷为 200 g,加载时间为 15 s。用 MM-200 型耐磨试验机对 MoSi_2 及其复相陶瓷的耐磨性进行评价。试验条件为:转

速 200 r/min,在室温条件下加载 50 N,对偶材料为 GCr15(60 HRC),磨损试验时间为 7 h。

2 结果与讨论

2.1 显微结构

由图 1 可见,复相陶瓷晶粒比较细小, SiC 弥散分布于晶内、晶界上; ZrO_2 有少量团聚,且大多分布在晶界,有一定的“内晶型”结构(图 1c)。这主要是在纳米/微米复合颗粒的烧结过程中,粒径较大的纳米颗粒会沉淀在晶界位置,而小于一定尺寸的颗粒则会包裹在基体晶粒的内部形成“内晶型”的结构。说明通过本试验工艺,纳米 SiC 颗粒的分散效果较好,相比之下纳米 ZrO_2 颗粒分散稍差,使得第二相 ZrO_2 的大小差别较大。另外,X 射线衍射^[8]表明复相陶瓷基体相为 $(\text{W}_{0.4}\text{Mo}_{0.6})\text{Si}_2$ 固溶相。

在热压过程中,气孔不可避免地残留下来。由表 1 和图 1 可见,复相陶瓷的孔隙率比 MoSi_2 的大,原因可能是钨的加入导致烧结温度偏低造成的。

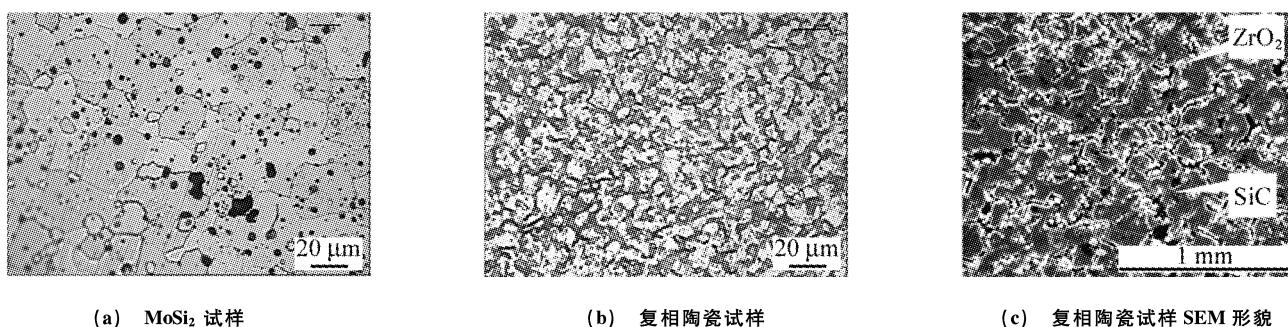


图 1 试样显微结构

Fig. 1 Metallographic micrographs of samples (a) MoSi_2 , (b) ceramic composites and (c) SEM micrograph of ceramic composites

2.2 晶粒度

由表 1 可见,复相陶瓷的晶粒度明显增加,晶粒尺寸明显减小。其晶粒细化的机理为^[8]:首先,复相陶瓷基体中的钨与钼发生合金化作用,形成了固溶相,烧结过程中降低了 MoSi_2 主晶相长大趋势;其次, SiC 、 ZrO_2 纳米颗粒的加入提高了成核浓度,在减少晶粒尺寸的同时,促使晶粒大小均匀,减小了晶粒异常长大的可能;第三, ZrO_2 熔点(2 870 $^{\circ}\text{C}$)和 SiC 熔点(2 800 $^{\circ}\text{C}$)较高,在高温热压过程中, ZrO_2 和 SiC 颗粒不会随基体颗粒同步长大,可抑制基体晶粒的长大,使组织结构均匀化;第四,复相陶瓷中有一部分纳米颗粒被包裹在 $\text{WSi}_2/\text{MoSi}_2$ 基体晶粒内部,形成了“内晶型”结构,这导致了“纳米化效应”:即纳米粒子进入微米级 $\text{WSi}_2/\text{MoSi}_2$ 基质颗粒之后,在基体晶粒内部产生大量次界面和微裂纹,引

表 1 复相陶瓷和 MoSi_2 试样性能参数

Tab. 1 Properties of ceramic composites and MoSi_2

试样	实际 密度 $\rho'/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	理论 密度 $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	孔隙率 $\theta/\%$	晶粒 度/级	平均晶 粒尺寸 $d/\mu\text{m}$	显微 硬度 /MPa
复相陶瓷	6.66	7.34	9.26	10	5.1	1 161
MoSi_2	6.08	6.24	4.39	6	23.7	1 027

起基体颗粒的潜在分化,相当于组织的再细化;第五,有一部分纳米颗粒分布在晶界,形成“晶界型”结构,会形成一种间层作用,能有效阻碍晶粒的长大。

2.3 硬度

由表 1 可见,复相陶瓷的硬度与 MoSi_2 相比有所提高。这主要是因为:(1) 纳米 SiC 颗粒对基体有弥散强化作用,阻止了位错的运动,提高了材料的

抗屈服能力,进而提高了材料的硬度;(2) ZrO_2 颗粒大多分布在晶界,能产生一种间层作用,阻碍位错运动,提高材料的硬度;(3) 钨元素硅化物与钼元素硅化物具有相似的晶体结构,钼、钨和硅颗粒自燃烧合成时,钼、钨原子互相置换,造成结构有所变换而形成改进型 C11_b 长程有序结构 $(\text{W}_{0.4}\text{Mo}_{0.6})\text{Si}_2$ ^[8],使得复合材料晶粒细化,产生了细晶强化,进而提高了材料的硬度,另外,由于 WSi_2 的弹性模量(468 GPa)比 MoSi_2 (430 GPa)的大, $(\text{W}_{0.4}\text{Mo}_{0.6})\text{Si}_2$ 固溶相刚性好,也能提高材料的硬度。

2.4 耐磨性

由图 2 可见, MoSi_2 和复相陶瓷在前 1 h 内磨损量均较大,为典型的磨损磨合阶段。这是因为,在这个阶段,摩擦副表面具有一定的粗糙度,两个接触面接触面积很小,在载荷作用下会产生较快的磨损;从总的耐磨曲线来看,复相陶瓷的磨损量比 MoSi_2 的小;对比图 3、图 4 可见,复相陶瓷的磨痕明显比 MoSi_2 的细,表明复相陶瓷耐磨性比 MoSi_2 好。

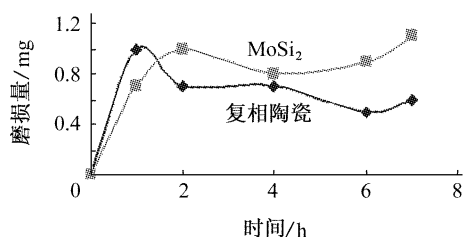


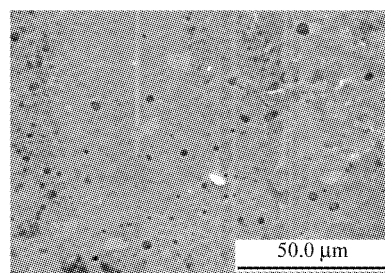
图 2 MoSi_2 及其复相陶瓷的磨损量随时间的变化

Fig. 2 Wear curves of MoSi_2 and ceramic composites

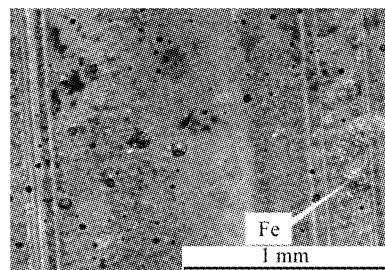
另由图 3 可见, MoSi_2 表面沿磨削方向形成了一些细小的沟槽痕迹并存在凹坑,且其磨痕较宽;磨损表面分布有剥落的颗粒并存在微小剥落区,剥落区与微裂纹相连。 MoSi_2 表层的剥落主要来源于磨损过程中疲劳裂纹的形成和扩展。这是由于在长时间运转条件下,对偶材料 GCr15 对 MoSi_2 表面反复摩擦引起其表层应力波动,应力集中处萌发疲劳微裂纹,裂纹扩展出现小面积的剥落区,表面出现凹坑。图 3b 表明,铁主要分布在孔洞里,表明 MoSi_2 存在少量的粘着磨损。由此可见, MoSi_2 的磨损失效机理主要为疲劳微断裂兼有微切削。

由图 4 可见,复相陶瓷试样表现出明显的粘着特征,粘着区铁元素富集,为对偶材料 GCr15 转移的铁,同时,材料表面还有微裂纹,因而复相陶瓷试样的磨损失效机理主要为粘着磨损兼有疲劳微断裂。

材料的耐磨性能取决于材料的硬度、弹性模量、



(a) 表面形貌

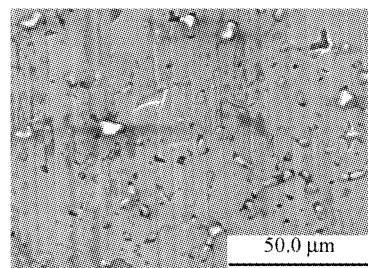


(b) 铁元素面扫描

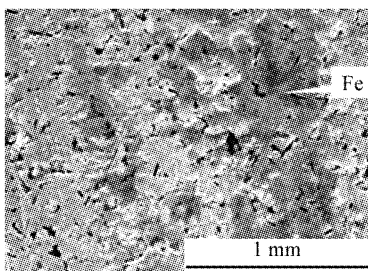
图 3 MoSi_2 试样磨损表面 SEM 形貌

Fig. 3 SEM on worn surface of MoSi_2 sample

(a) surface morphology (b) SEM for element Fe



(a) 表面形貌



(b) 铁元素面扫描

图 4 复相陶瓷试样磨损表面 SEM 形貌

Fig. 4 SEM on worn surface of ceramic composites sample

(a) surface morphology (b) SEM for element Fe

强度和显微结构^[9,10]。从图 2 来看,复相陶瓷的磨损量要比 MoSi_2 的小,可以认为主要是以下几个方面的原因:(1) 硬度。材料硬度升高,摩擦因数会降低,复相陶瓷的显微硬度比 MoSi_2 的高;(2) 晶粒度。材料晶粒越细,摩擦因数越小,而且强韧性好,复相陶瓷试样晶粒细小;(3) 弹性模量。弹性模量

(下转第 79 页)

碳体在铁素体/奥氏体界面上的析出,形成大量板条状贝氏体组织^[9]。冷却速率变化对相变及显微组织有明显的影 响,当冷速减半时,相应的贝氏体转变温度升高,即贝氏体相变区域缩小;当冷速加倍时,相应的贝氏体转变温度降低,贝氏体相变区域扩大。当冷速减半时,组织由在高温阶段一定冷速时转变的组织 和 600℃以下半速冷却时转变的组织组成,由于冷速变化时在中温转变区,所以最终的组织与半速恒速转变的组织相近;当冷速加倍时,最终的组织与以倍速恒速冷却转变的组织相近。

3 结 论

(1) EH36 钢在连续冷却条件下的相变产物是多种显微组织的混合物,在 400~650℃范围内,在 4~16℃/s 冷速范围内转变成贝氏体为主的组织,且随着冷速的增大,贝氏体的体积分数增加。

(2) 在冷却速率 ≥ 1 ℃/s 时,先以一定的冷速冷却至 600℃,然后将冷速减半时,其显微组织与半速恒速冷却的组织相近;而先以一定的冷速冷却至 600℃,然后将冷速加倍时,其显微组织与两倍恒速

冷却的组织相近。

参考文献:

- [1] 王连军. 中国船舶制造业: SCP 范式分析[J]. 重庆工商大学学报, 2005, 15(6): 75—79.
- [2] 蔡廷书. 船板钢冶炼工艺技术的进步[J]. 宽厚板, 1999, 5(5): 7—10.
- [3] Chen M Y, Linkens D A, Howarth D J, *et al.* Fuzzy model-based charpy impact toughness assessment for ship steel[J]. ISIJ International, 2004, 44(6): 1108—1113.
- [4] 东 涛, 付俊岩. 中厚钢板的技术需求与对策[J]. 微合金化技术, 2003, 3(2): 12—14.
- [5] 博·武志. 日本新近开发的高强度钢[J]. 宽厚板, 1997, 3(5): 31—36.
- [6] 林慧国, 傅代直. 钢的奥氏体转变曲线[M]. 北京: 机械工业出版社, 1988.
- [7] Brammfit B L, Speer J G. A Perspective on the morphology of bainite[J]. Metall Trans, 1990, 21A(4): 817—829.
- [8] Katsumata M, Ishiyama O, *et al.* Microstructure and mechanical properties of bainite containing martensite and retained austenite in low carbon HSLA steels[J]. Materials Transactions JIM, 1991, 32(8): 715—728.
- [9] 崔忠圻. 金属学与热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1996.

(上接第 50 页)

越高,原子间的结合力越强,摩擦因数越小,复相陶瓷的弹性模量比 MoSi₂ 的高。因此,钨元素的合金化作用以及纳米 SiC、ZrO₂ 颗粒的复合作用使复相陶瓷的耐磨性明显高于 MoSi₂ 陶瓷。

另外,磨损机制也有所变化:MoSi₂ 的失效形式主要为疲劳微断裂兼有微切削;复相陶瓷的磨损机理为粘着磨损兼有疲劳微断裂。这主要是由于硬度差别引起的。由于复相陶瓷的硬度较高,与对磨材料硬度相差较大,使得复合材料摩擦副中较软的 GCrl5 磨损较大,并粘着在较硬的复相陶瓷表面,形成粘着磨损。

3 结 论

(1) 钨元素产生的合金化及 SiC、ZrO₂ 颗粒的纳米效应均能使 ZrO₂/SiC-WSi₂/MoSi₂ 复相陶瓷晶粒细化。

(2) ZrO₂/SiC-WSi₂/MoSi₂ 复相陶瓷硬度较 MoSi₂ 陶瓷有明显提高。

(3) ZrO₂/SiC-WSi₂/MoSi₂ 复相陶瓷的耐磨性优于 MoSi₂ 陶瓷,复相陶瓷磨损机制主要为粘着磨损兼有疲劳微断裂。

参考文献:

- [1] 马 勤, 杨延清, 康沫狂. MoSi₂ 及其复合材料的应用及展望[J]. 材料导报, 1997, 11(2): 61—64.
- [2] Hawk J A, Alman D E, Stoloff N S. Abrasive wear behavior of MoSi₂-Nb composites[J]. Script Metall Mater, 1994, 31(4): 473—478.
- [3] Hawk J A, Alman D E. A comparative study of the abrasive wear behavior of MoSi₂[J]. Script Metall Mater, 1995, 32(5): 725—730.
- [4] Hawk J A, Alman D E, Petrovic J J. Abrasive wear behavior of a Si₃N₄-MoSi₂ composite[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(5): 1297—1302.
- [5] Hawk J A, Alman D E, Petrovic J J. Abrasive wear of Si₃N₄-MoSi₂ composites[J]. Wear, 1997, 203—204: 247—256.
- [6] 张厚安, 刘心宇, 陈 平. 二硅化钼自配副在干摩擦条件下的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(5): 456—459.
- [7] 吕晋军, 王静波, 杨生荣, 等. 第二相对 MoSi₂ 磨损形貌的影响[J]. 电子显微学报, 2002, 21(5): 723—724.
- [8] 艾云龙, 刘长虹, 左敦稳, 等. ZrO₂/SiC-WSi₂/MoSi₂ 纳米复相陶瓷制备及增韧机制探讨[J]. 材料工程, 2004, (1): 33—37.
- [9] 张清纯. 陶瓷材料的力学性能[M]. 北京: 科学技术出版社, 1987. 368—380.
- [10] 张厚安, 陈 平. 金属间化合物二硅化钼在干摩擦条件下的磨粒磨损特性[J]. 机械工程材料, 2002, 26(5): 21—22.