

纳米晶 Mg_2Si 块体的制备及力学性能*

王莉^{1,2}, 秦晓英², 朱晓光², 张 建²

(1 合肥工业大学理学院电子科学与技术教研室, 合肥 230009; 2 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

摘要 采用机械激活固相反应及真空热压方法制备纳米晶 Mg_2Si 金属间化合物块体材料。研究表明, 过量 Mg 配量对获得纯相 Mg_2Si 至关重要。在 1.5 GPa 压力于 450°C 热压得到的纯相 Mg_2Si 纳米块体(相对密度 $D \sim 98\%$, 晶粒度 $d \sim 54\text{nm}$) 断裂韧性达 $1.67\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 较常规粗晶 Mg_2Si 有明显提高。

关键词 Mg_2Si 纳米晶 真空热压

Synthesis and Mechanical Properties of Bulk Nanocrystalline Mg_2Si

WANG Li^{1,2}, QIN Xiaoying², ZHU Xiaoguang², ZHANG Jian²

(1 School of Science, Hefei University of Technology, Hefei 230009; 2 Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics Academia Sinica, Hefei 230031)

Abstract Bulk nanocrystalline Mg_2Si ($n\text{-}Mg_2Si$) is synthesized by mechanically activated solid-state reaction and vacuum hot-pressing. The results indicate that over stoichiometry of Mg is imperative in obtaining monolithic Mg_2Si . The fracture toughness of the high dense $n\text{-}Mg_2Si$ sample ($D \sim 98\%$, $d \sim 54\text{nm}$) hot-pressed at 450°C is $1.67\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ which is much higher than that of conventional Mg_2Si .

Key words Mg_2Si , nanocrystalline, vacuum hot-pressing

0 引言

随着航空航天技术及汽车工业的发展, 对于具有低密度、高比强度(强度/重量比)、耐高温等特点的轻质材料的需求越来越迫切。 Mg_2Si 由于具有低密度($1.99\text{g}/\text{cm}^3$)、高熔点(1083°C)及高对称性的简单晶体结构(反萤石结构), 极有希望被用来制造适合在中等温度范围内使用的发动机的关键部件(如汽缸、活塞等)^[1]。同时, Mg_2Si 为窄带隙半导体, 具有高热电势率和低热导率, 是一种很有前途的中温热电材料。但与其它金属间化合物一样, 常规 Mg_2Si 存在着严重的脆性问题, 在室温~450°C 的延展率几乎为零, 难以对其进行加工和应用。而微结构的纳米化可提高晶粒在形变过程中的转动能力以及增加晶界滑移对整个应变的贡献, 从而有可能改善其脆性^[2,3]。本文报道采用机械激活固相反应与热压相结合的方法制备纳米晶 Mg_2Si 块体样品, 并进一步研究了微结构的改变对其力学性质的影响。

1 实验

原料选用纯度为 99% 的镁粉和硅粉, 混合后与磨球和润滑剂一起密封在真空球磨罐中, 再向真空球磨罐注入高纯 Ar 气(99.999%), 放在行星式球磨机上进行球磨。 Mg_2Si 的块体样品则由真空热压获得。本实验制备了两组样品。组 1 为 Mg 粉和 Si 粉以 Mg_2Si 化学计量比混合, 用球料比为 25:1 的铁球球磨 60h, 在 400°C 于 300MPa 压力下热压 1h, 随后该块体在不同温度下等时退火 1h。组 2 是 Mg 过量 5% (质量分数) 与 Si 粉混合, 球料比为 50:1。采用 ZrO_2 球球磨 25h, 然后在不同温度下

于 1.5 GPa 压力下热压 1h。应用 X 射线衍射(XRD)、X 射线能谱(EDS)、场发射扫描电镜(FE-SEM)及宏观密度测定对两组块体样品的微观结构进行表征, 并用压痕法测量块体的维氏硬度和断裂韧性。

2 结果及讨论

2.1 块体微结构的表征

图 1 为组 1 的块体样品在不同温度进行退火处理后的 XRD 图谱。由图可见, 除了 620°C 热处理的样品外, 其它所有样品中都有 Si 相残留。这是由于虽然在球磨时 Mg 粉和 Si 粉的配比为化学计量比, 但是在制备过程中有一部分 Mg 会不可避免地损耗掉(在球磨过程中, Mg 比 Si 更容易粘附在磨球上, 造成 Mg 的损失; 而在热压过程中, 真空状态下细的 Mg 粉更容易生成 Mg 蒸气蒸发掉), 造成 Mg 欠缺。在 400°C 热压样品的曲线上除了 Mg_2Si 和 Si 相的峰外, 还明显有 Fe 的峰, 而在 480°C 退火后 Fe 峰强度变弱; 560°C 退火样品的曲线上出现了 $FeSi$ 峰和 Fe 峰叠加在一起, 同时还出现了 MgO 的峰; 到了 620°C 时 Fe 峰消失只有 $FeSi$ 的峰存在, 而 MgO 的峰更加明显。表 1 列出了组 1 中不同样品的致密度以及各种相的质量百分含量。

随着退火温度的升高, Mg_2Si 峰的峰宽逐渐变窄, 反映了其晶粒度的增大。图 2 是组 1 中样品晶粒度随退火温度变化的曲线。从图 2 中可以看到, 随着退火温度的升高块体的晶粒度单调增加, 当退火温度为 620°C 时, 晶粒度由原来的 33nm 增加到大约 85nm。

表 1 组 1 中样品经不同温度 T_a 退火后块体的相对致密度 D 及杂质相含量

Table 1 Relative densities and the content of impurity phases after annealing at different temperature T_a for the samples hot-pressed under 300MPa(group 1)

$T_a/^\circ\text{C}$	400	480	560	620
$D/\%$	85.6	83.6	84.6	87.9
$W(\text{Fe})/\%$	8.74	3.69	—	0
$W(\text{FeSi})/\%$	0	—	—	9.1
$W(\text{MgO})/\%$	0	0	5.2	10.2

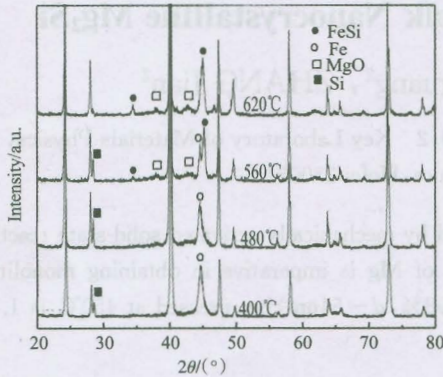


图 1 在 400°C 于 300MPa 热压得到的块体样品及经不同温度退火 1h 后的 XRD 曲线

Fig. 1 XRD patterns of the samples hot-pressed at 400°C and then annealed at different temperatures

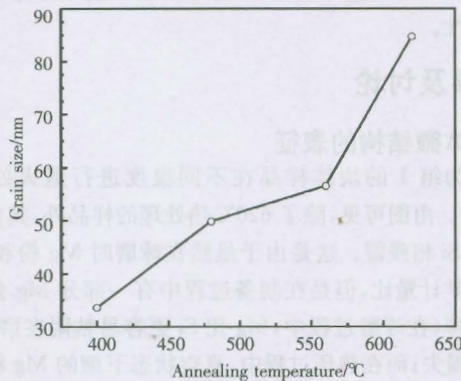


图 2 晶粒度随退火温度变化的曲线

Fig. 2 Variation of mean grain size with annealing temperature for the samples hot-pressed at 400°C

实验发现提高 Mg 的配比后,经 400°C 和 450°C 热压可以得到纯 Mg_2Si 相。说明过量的 Mg 补偿了制备过程中的损失。进一步升高热压温度至 500°C 以上,开始出现较弱的 FeSi 和 MgO 的峰。表 2 列出了组 2 中不同块体各种组成相的质量百分含量。

图 3 为组 2 中不同样品的晶粒度和致密度随热压温度变化的曲线。由图 3 可见,随着热压温度的升高,块体的晶粒度和致密度也随之增加,但在 500°C 后二者的变化减缓,并趋于稳定。在 600°C 热压时晶粒度为 69nm,而密度达 98.5%。由表 1、图 2 和图 3 可见,与在高温下退火相比,直接在高温下采用高压热压不仅可大幅度提高致密度,而且还可减缓晶粒的生长。

表 2 在 1.5GPa 压力下于不同温度 T_h 热压所获块体样品(组 2)的杂质相含量

Table 2 The content of impurity phases in the samples hot-pressed (under 1.5GPa) at different temperature T_h (group 2)

$T_h/^\circ\text{C}$	400	450	500	600
$W(\text{MgO})/\%$	0	0	4.7	6.7
$W(\text{FeSi})/\%$	0	0	3.0	4.2

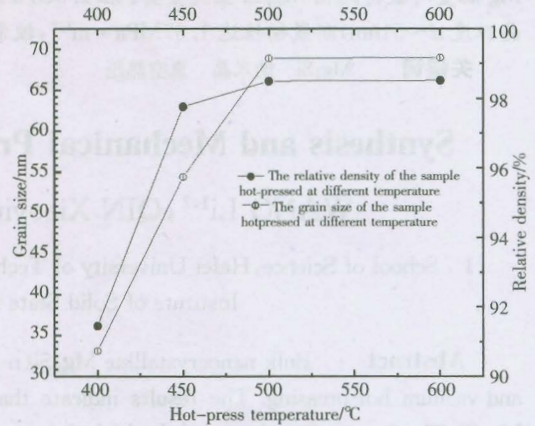


图 3 不同温度热压所得样品的晶粒度及对应致密度

Fig. 3 Mean grain size and relative density of bulk Mg_2Si samples as a function of hot-pressing temperature

2.2 纳米块体的力学性质

采用压痕法对不同条件下得到的 Mg_2Si 块体的断裂韧性进行测量,断裂韧性 K_{IC} 由 Niihara 的公式^[4]计算得到:

$$\left(\frac{K_{IC}\Phi}{Ha^{\frac{1}{2}}}\right)\left(\frac{H}{E\Phi}\right)^{2/5} = 0.035\left(\frac{L}{a}\right)^{-1/2} \quad (1.25 \leq \frac{c}{a} \leq 3.5) \quad (1)$$

$$\left(\frac{K_{IC}\Phi}{Ha^{\frac{1}{2}}}\right)\left(\frac{H}{E\Phi}\right)^{2/5} = 0.129\left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad \left(\frac{c}{a} \geq 2.5\right) \quad (2)$$

其中: H 为 Vickers 硬度, a 为压痕对角线长度的 1/2, c 为表面裂纹长度的 1/2, E 为弹性模量(120GPa),而 Φ 为一常数,约等于 3。

图 4 为 300MPa 压力下在 400°C 热压得到的 Mg_2Si 块体不同温度退火 1h 后其断裂韧性和硬度随退火温度变化的曲线。随着退火温度的升高,块体硬度变大,但当温度高于 500°C 后硬度下降;而断裂韧性则随着退火温度的升高单调变小。由表 1 可知组 1 中块体的致密度基本都是 86%~88%。在致密度接近不考虑弹性模量变化的情况下,晶粒度越小,裂纹扩展需要提供生成新表面的表面能就越多,则裂纹扩展就越困难。换言之,这种断裂韧性随退火温度的升高而减小的重要原因之一可能是晶粒的长大。此外,高温(>500°C)退火后,脆性陶瓷相 MgO 相和 FeSi 相的生成则可能进一步促使其断裂韧性下降。

图 5 为 1.5GPa 热压 1h 得到的块体的断裂韧性和硬度随热压温度变化的曲线。由图 5 可见块体断裂韧性随着热压温度的升高,由 400°C 的 $1.16\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 升高到 450°C 的 $1.67\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,达到峰值。此数值明显高于文献报道的常规 Mg_2Si 的断裂韧性($0.46\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)^[5],随后持续减小,而硬度则单调升高。450°C 热压后断裂韧性的迅速增大与其致密度的急剧升高一致,可以认为是由密度的增大引起的。在进一步升高热压温度后,致密度变化不大,基本在 98% 左右,但此时 MgO 相和 Fe-

Si 随着热压温度的升高而生成, 它们的存在和含量的增多可能是导致其断裂韧性值在 450°C 后持续减小的主要原因。此外, 我们注意到同样在 400°C 热压的样品, 由于组 2 样品的制备中采用的压力高, 其密度 (~91%) 大于组 1 中的对应样品密度 (~86%), 但后者的 K_{IC} 值 (~1.40 MPa · m^{1/2}) 明显大于前者的 1.16 MPa · m^{1/2}。这可能不是偶然的结果, 原因可能与 Fe 的杂质有关。组 2 样品是采用氧化锆磨球, Fe 杂质含量少; 而组 1 中样品采用钢磨球, Fe 含量高达 8.6% (质量分数)。由于 Fe 韧性高, 与 Mg₂Si 以复合的形式存在将会使 Mg₂Si 样品整体表现出较好的韧性。但高温时 Fe 与 Si 反应生成 FeSi 相后将会对 Mg₂Si 样品的性能产生不利影响。正如实验中观察到的, FeSi 出现后对应的断裂韧性急剧下降 (图 4 和图 5)。

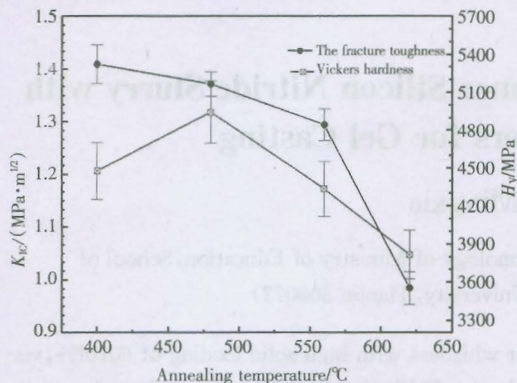


图 4 400°C、300MPa 热压样品在不同温度退火后的断裂韧性值及硬度值

Fig. 4 The plots of fracture toughness and Vickers hardness versus annealing temperature for the samples hot-pressed at 400°C under 300MPa (group 1)

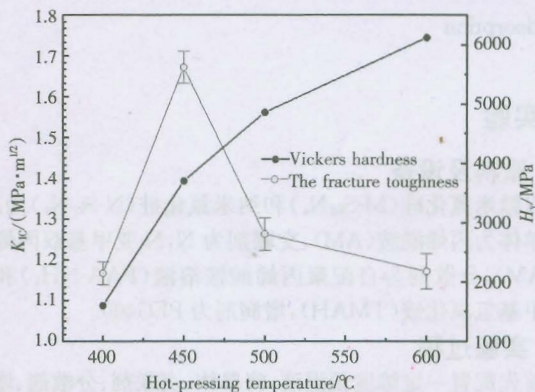


图 5 不同温度热压样品的断裂韧性及对应硬度

Fig. 5 Variation of fracture toughness and Vickers hardness with hot-pressing temperature

将组 2 中样品硬度值对晶粒度 d 的负 1/2 次方作图 (图 6), 发现其硬度值与晶粒度呈反 Hall-Petch 关系倾向。但需要

指出的是, 这一现象并不能说明有真实的反 Hall-Petch 关系存在。因为在热压过程中伴随晶粒的生长, 其块体的致密度迅速增大, 后者也将导致硬度升高。当致密度的增大引起硬度增加的效果大于晶粒度的长大而引起硬度减小的效果时, 在形式上就表现为随晶粒度的增大而硬度升高的反 Hall-Petch 关系。

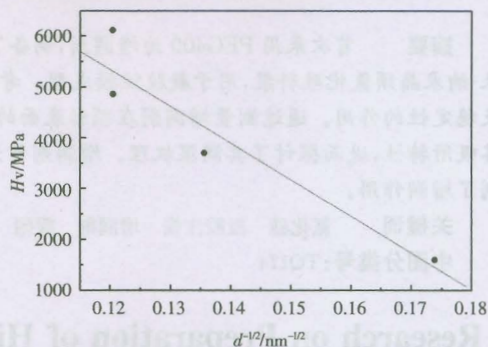


图 6 纳米 Mg₂Si 块体硬度值与晶粒尺寸的关系
Fig. 6 The relationship between Vickers hardness and $d^{-1/2}$ for nanocrystalline Mg₂Si

3 结论

采用机械球磨和真空热压固相反应相结合的方法可以制备纳米 Mg₂Si 块体样品。研究表明, Mg 适度的过量对获得 Mg₂Si 纯相是必要的。对于低温退火和热压制备的样品, 球磨过程中引入的 Fe 杂质对提高样品的断裂韧性是有利的。但在高温处理 Fe 时, 易形成 FeSi 相以及容易生成 MgO, 它们是造成高温热压或热处理 Mg₂Si 断裂韧性下降的重要原因。在 1.5 GPa 压力于 450°C 热压得到的纯相纳米 Mg₂Si 块体 ($D \geq 99\%$, $d \sim 54.4$ nm), 其断裂韧性达到 1.67 MPa · m^{1/2}, 明显高于常规 Mg₂Si 的断裂韧性。

参考文献

- 1 Jose Manuel Munoz-palos, Madel Carmen Cristina, Paloma Adeva. Synthesis of Mg₂Si powder by mechanical alloying and its consolidation. Mater Trans JIM, 1996, 10:1602
- 2 Riffel M, Schilz J. Mechanical alloying of Mg₂Si. Scr Metall et Mater, 1995, 12:1951
- 3 Lu L, Lia M O, Hoe M L. Influence of kinetic energy on the formation of Mg₂Si. Nanostruct Mater, 1998, 4:551
- 4 Niihara K, Morena R, Hasselman D P. Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. J Mater Sci Lett, 1982, 1:13
- 5 Milekhine V, Onsøien M I, Solberg J K, et al. Mechanical properties of FeSi, FeSi₂ and Mg₂Si. Intermetallics, 2002, 10:743