

MoSi₂ 新型高温结构材料的研究与开发

西安交通大学 王学成 柴惠芬 王笑天

本文介绍金属间化合物 MoSi₂ 的性能特点, 分析讨论了 MoSi₂ 新型高温结构材料开发中的主要研究方向及其取得的进展。

Study and Development on the Structural Materials of Molybdenum Disilicide (MoSi₂) for High Temperature Applications

Wang Xuecheng Chai Huifen Wang Xiaotian
(Xi'an Jiaotong University)

This paper has introduced the properties of molybdenum disilicide (MoSi₂) in detail, and some research progressos in developing new structural materials of MoSi₂ for high temperature performance have been presented.

一、引言

一般涡轮发动机的效率 (E) 可近似表达为:

$$E = 1 - T_0/T_1 \quad (1)$$

涡轮排气温度 (T_0) 一定时, 提高发动机效率的主要途径是提高涡轮进气口温度 (T_1), 但进气温度提高或涡轮叶片工作温度升高受到材料高温性能的制约。至今为止, 用以制造航空燃气轮机增压叶片材料主要是镍基或钴基超合金, 在无冷却条件下这些材料的最高工作温度不超过 1100℃; 而目前正在研究的高温结构材料中, 工程陶瓷因韧化和加工困难、导热性差和热循环过程中热应力等难题, 短时间内很难投入高温应用; 碳/碳复合材料因高温抗氧化能力太差, 陶瓷/陶瓷复合材料在目前生产和技术条件下其韧性水平仍难满足使用要求。相比而言, 金属间化合物尽管低温韧性不足, 但还是优于陶瓷, 且可以通过合金化或复合材料途径取得明显增韧增强效果, 因此金属间化合物是目前高性能高温结构材料的主要候选材料之一^[1]。

近 20 年来, 金属间化合物研究已在许多合金系中广泛开展, 但有希望满足低密度高蠕变强度和更高工作温度等要求的, 主要是十余种难熔过渡族金属与铝、硅等元素之间形成的化合物, 其中 MoSi₂ 就是典型代表。本文综合国外已取得的研究成果, 比较详细地介绍了 MoSi₂ 新型高温结构材料的性能特点、研究现状和开发潜力。

二、MoSi₂ 的性能特点

MoSi₂ 是钼硅合金中含硅量最高的一种金属间化合物中间相。纯 MoSi₂ 1900℃ 以下为 CII₁ 型有序体心正方

结构 (图 1), 1900℃ 至 2030℃ 为六方晶体结构, 其中 CII₁ 型 MoSi₂ 性能最引人注目。

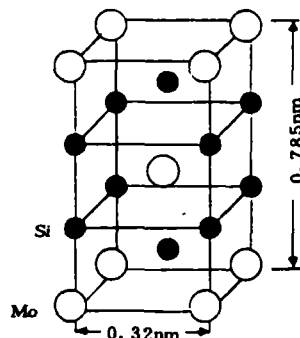


图 1 CII₁ 型 MoSi₂ 晶胞示意图

1. MoSi₂ 的物理性能

表 1 列出了 MoSi₂、镍基超合金 (MAR M-246) 以及目前正在广泛研究的几种金属铝化物的部分物理性能和化学性能。由表中数据可知, MoSi₂ 具有中等的密度, 其密度虽高于 Ti-Al 合金, 但与表中所列其它铝化物相当, MoSi₂ 突出的优点是熔点比其它材料高 400℃ 以上, MoSi₂ 的热膨胀系数 (CTE) 显著低于各种铝化物及镍基超合金, 这些特性都为开发 MoSi₂ 高性能高温结构材料创造了有利条件。

2. MoSi₂ 的化学性能

高温结构材料的关键性能之一是高温抗氧化性。温度高于 800℃, MoSi₂ 按下式发生氧化反应:

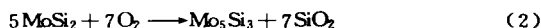


表 1 几种金属间化合物的部分
物理性能和化学性能

材 料	密度 (g/cm ³)	熔点 (°C)	抗氧化 温度 (°C)	初脆转 变温度 (°C)	热膨胀 系数 ($\times 10^{-6}K^{-1}$)
MoSi ₂	6.30	2030	1600	1000	8.1
FeAl	5.56	1337	1027	430	16.5
Fe ₃ Al	6.70	1540		550	16.5
NiAl	5.86	1647	1227	527	15
Ni ₃ Al	7.65	1390		700	12.5
TiAl	3.91	1462	827	700	11
Ti ₃ Al	4.20	1602	652		10
TiAl ₃	3.30	1352	1027	527	13
NbAl ₃	4.50	1577	1027	727	9
MARM-246	8.44	1317	927		16

由于在材料表面形成的 SiO₂ 薄膜阻碍了氧化反应进一步进行, MoSi₂ 是目前已知的抗氧化性能最好的材料, 其高温抗氧化性比镍基超合金高一个数量级, 使用温度(空气介质中)可达 1600°C, 因而在加热元件、高温保护涂层和电触头材料等领域获得应用, 在开发新型高温结构材料方面具有较大的潜力。

3. MoSi₂ 的力学性能

MoSi₂ 中钼原子和硅原子间存在很强的结合键, 因而 MoSi₂ 具有较高的熔点, 其弹性模量也是金属硅化物(除 WSi₂ 外)中最高的。但与金属铝化物相比, MoSi₂ 中非金属键比例高, 晶体结构对称性更低, 因而脆性矛盾极为突出, 其室温断裂韧性仅为 2~3 MN·m^{-3/2}, 初脆转变温度达 950~1250°C, 温度高于 1350°C 后 MoSi₂ 强度急剧下降(图 2), 在初脆转变温度以上 MoSi₂ 的塑性象金属材料一样良好, 纯 MoSi₂ 的高温蠕变强度明显不足。因此如何低温韧化和高温强化是开发 MoSi₂ 高温结构材料的关键, 也是材料工作者关心的焦点。

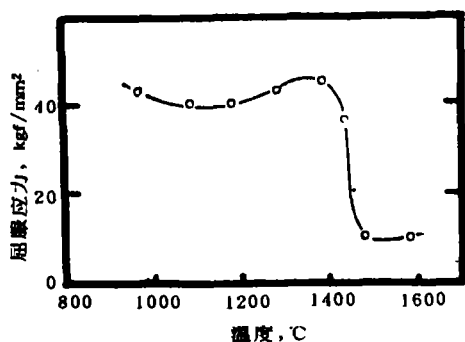


图 2 MoSi₂ 烧结材料的高温强度

三、合金化增强 MoSi₂

固溶强化思路首先被用于提高 MoSi₂ 的高温强度。MoSi_r 是典型的 Daltanide 型金属间化合物, 因此合金剂只
材料工程

能选择与 MoSi₂ 晶型相同或相近的硅化物。到目前为止 MoSi₂ 合金化所选择的合金剂只限于 CII₁ 型 WSi₂ 一种。文献 [2] 等报道 50MoSi₂-50WSi₂ 合金固溶体即使在 1200°C 时仍保持 600MPa 的高温强度, 如在此基体上添加 20Vol%SiC 颗粒或纤维制成复合材料后, 其韧性优于热压烧结 SiC 或 Si₃N₄ 陶瓷。

四、MoSi₂ 基复合材料

WSi₂ 的密度比较高 (9.86g/cm³), 添加 WSi₂ 合金化后 MoSi₂ 密度方面的优势明显丧失, 应用受到一定限制。近年来大量研究结果证明, 复合材料途径是保持金属间化合物和陶瓷等脆性材料原有性能优势, 并提高其强韧性的有效方法, 这也是目前 MoSi₂ 高温结构材料开发的主要方向。

复合材料强化相的热膨胀系数应与基体接近或略高于基体, 才能避免 MoSi₂ 基体在热循环中承受过大的拉伸热应力而开裂。由表 1 可见, MoSi₂ 是金属间化合物热膨胀系数最低的一个, 从热应力角度考虑, MoSi₂ 作为复合材料基体比其它金属间化合物更有利。同时由表 2 可见, MoSi₂ 与 SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, TiC, ZrB₂, Y₂O₃ 等强化相间均存在很好的化学相容性, 使得 MoSi₂ 基复合材料开发具有比较宽的强化相选择范围, 而大多数金属铝化物与上述常用强化相的化学相容性明显不如 MoSi₂。

表 2 强化相与陶瓷或金属间化合物基体的相容性

基体	SiC	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	TiC	TiB ₂	ZrB ₂	Y ₂ O ₃	Nb
MoSi ₂	C	C	C	C	C	C	C	R
CoSi ₂	C	C	C	C	C	C	C/WR	R
Cr ₃ Si	C	C	C	C	C	R	C	R
Ti ₅ Si ₃	R	R	C	C	C	R	C	C
NiAl	C/WR	C/WR	C	C/WR	C/WR	C/WR	C/WR	R
Ni ₃ Al	R	R	C	R	R	C/WR	C/WR	R
TiAl	R	R	C/WR	R	C/WR	R	C/WR	R
Ti ₃ Al	R	R	C/WR	R	R	R	C/WR	R
SiC	C	C	R	C	C	R	R	R

注: C—化学相容, 无界面反应;

C/WR—化学相容, 但存在界面反应;

R—化学不相容。

到目前为止, MoSi₂ 中引入的增韧相主要有以下几种: ①高熔点韧性金属颗粒相或金属的丝与线, 如金属铌(Nb); ②高熔点高弹性模量颗粒强化相或纤维强化相(如 SiC, TiC, TiB₂, ZrB₂, HfB₂, Mo₂B₃, Al₂O₃ 等); ③具有转变韧化作用的 ZrO₂ 高熔点弥散强化相。

图 3 是几种强化相对 MoSi₂ 基复合材料断裂韧性的影响, 可见 SiC、ZrO₂ 在改善 MoSi₂ 低温韧性方面发挥了预计的增韧作用, 其它强化相的增强增韧作用也得到证实^[3]。在众多的陶瓷强化相中, SiC 的抗氧化性最佳, 其

氧化过程与 MoSi_2 极为相似 (也是首先在表面形成 SiO_2 保护膜), SiC/MoSi_2 复合材料的抗氧化性能甚至优于单相 MoSi_2 (图 4), 是目前研究最广泛的颗粒或纤维强化型 MoSi_2 基复合材料。另外, 由于 ZrO_2 显著的相变强化效果和弥散强化作用, $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 复合材料也被认为是一种有发展前途的弥散颗粒强化型 MoSi_2 基复合材料。

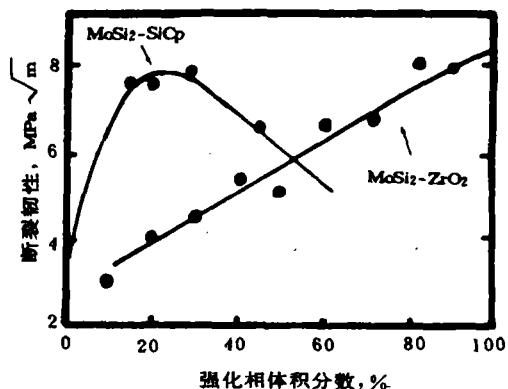


图 3 强化相体积分数对 MoSi_2 断裂韧性的影响

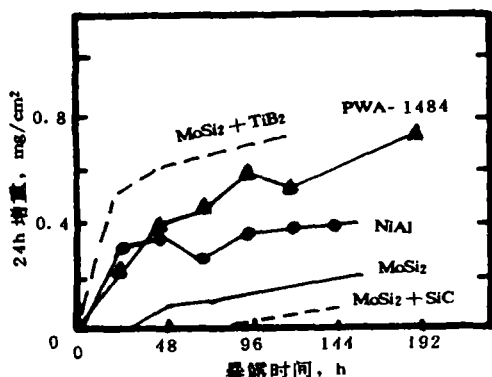
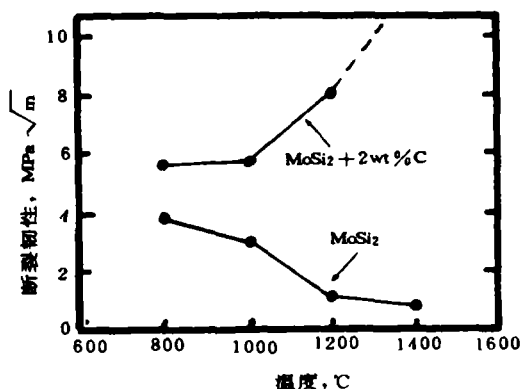
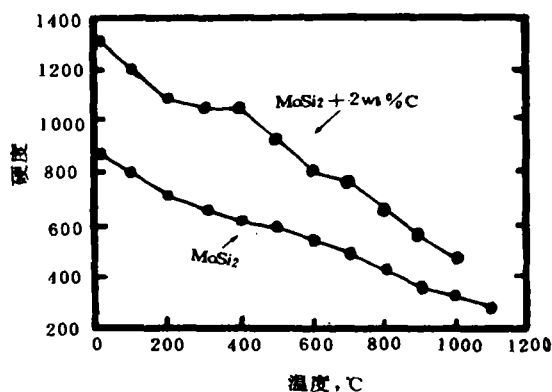


图 4 几种高温结构材料的抗氧化性比较



a. 断裂韧性



b. 硬度

图 5 添加少量碳对 MoSi_2 性能的影响

五、 MoSi_2 生产新工艺的开发

研究表明^[4], MoSi_2 的初脆转变温度除受晶粒大小及测试方法影响外, 对材料含氧量很敏感。采用高纯低氧量原料和气体保护等措施生产的 MoSi_2 , 其初脆转变温度由大多数研究报道的 $950 \sim 1250^\circ\text{C}$ 提高到 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$, 室温韧性也有改善, 可见 MoSi_2 中 SiO_2 夹杂物的去除对高性能 MoSi_2 材料的开发是至关重要的。

利用化学冶金工艺生产金属间化合物普遍存在晶粒粗大和成分偏析等问题, 因此 MoSi_2 的主要生产方法一直是粉末冶金工艺。此种工艺虽然比较成熟, 但工艺环节多, 高温持续时间长, 粉末界面或强化相表面容易引起氧污染。现行粉末冶金工艺中, 除提高原料的纯度或改善烧结气氛等条件外, 可在原料中添加少量碳粉 ($0.5 \sim 2.5\text{wt}\%$), 高温烧结时 SiO_2 与 C 发生下列反应:



由于大多数氧含量 (SiO_2) 可依靠上述反应生成的 CO 气体逸出, 使烧结 MoSi_2 的断裂韧性和硬度得到明显改善 (见图 5)^[5]。

采用机械合金化或快速凝固工艺也可以生产 MoSi_2 及其复合材料^[6], 但这两种工艺尚不能形成比较大的生产能力, 而且所生产复合材料的强化相体积分数也有一定限制。因此寻找一种能高效生产高性能 MoSi_2 材料的工艺技术也是一重要研究内容。

自蔓延高温合成 (Self-propagating high-temperature synthesis, 又称燃烧合成), 是近 20 年来开发的一种合成材料新工艺。与传统的化学冶金或粉末冶金工艺不同, 它是利用反应物间的放热化学反应完成新材料的合成。以 MoSi_2 为例, 将元素 Mo 和 Si 的粉末按化学计量比充分混合, 经局部点火引发 Mo 与 Si 间自蔓延高温合成反应后, 反应的高度放热将逐渐加热反应体系, 并使合成反应在整个体系中自发完成。这一技术的最大特点是充分利用

了制备化合物时释放的化学能, 设备投资小, 生产周期短, 工艺环节少, 产物纯度高, 如果与热压或熔铸等技

术相结合可直接生产致密材料, 对金属间化合物合成制

(下转第 22 页)

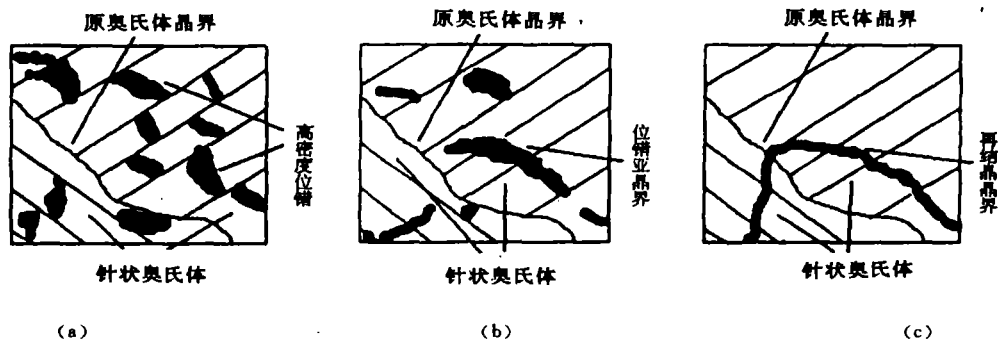


图5 奥氏体相变再结晶机制示意图

回复,密度降低,晶界逐步变细。

研究^[6]表明,300M钢奥氏体相变再结晶发生在一温度区间,此温度区间主要与加热方式、原始组织有关。加热速度愈快,温度愈低;原始奥氏体晶粒愈粗大,温度区间愈高;钢回火后快速加热可以显著降低奥氏体相变再结晶温度。基于上述机制作如下分析:随着加热速度的提高,奥氏体相变时原始组织遗留下来的缺陷增加,相变应力和热应力增加,因此形成更多的高密度位错缠结,使奥氏体相变再结晶容易形核而且形核率高。回火时碳化物的析出造成碳化物四周存在局部晶格扭曲^[7],在相变时碳化物颗粒界面处的位错聚集程度大,因而钢回火后,在快速加热条件下奥氏体相变再结晶温度显著降低,并显著细化晶粒。产生原始粗晶的加热温度愈高,奥氏体晶粒愈粗大,存在的组织缺陷愈少,奥氏体相变再结晶温度愈高。

四、结 论

1. 在高温金相下,最早出现的奥氏体相变再结晶晶

(上接第18页)

备有很大的潜在优势。层管该工艺过程控制相当复杂困难,但在高温材料、超硬材料等领域受到关注^[7]。美国近年来已利用该技术以及由其发展成的放热分散技术(Exothermic dispersion,简称XD技术)研制出性能优异的用于高温结构件的 MoSi_2 基复合材料。

六、结 语

MoSi_2 做为加热元件人们并不陌生,但如在其抗氧化和密度等性能优势基础上,将 MoSi_2 开发成新型高温结构材料,还需做大量的科学与技术研究工作。美国从70年代开始就以阿拉莫斯国家实验室为基地,投入大量人力物力致力于 MoSi_2 的断裂机理、合成制备和改性途径

界横穿过板条组织,然后向任意方向发展成晶界完整、连续的新晶粒。新晶界实际上为一高密度位错缠结带。

2. 超高强度钢300M的奥氏体相变再结晶机制为:奥氏体相变时不均匀变形产生的高密度缠结位错,在高温下通过攀移合并成跨板条的高密度位错亚晶界,最后进一步发展为奥氏体相变再结晶晶界。

参考文献

1. 周子年,金属热处理,1982,1,P37
2. 哈宽富编,《金属力学性质的微观理论》
3. 张林,回火300M钢变形时位错密度和结构的变化(北航硕士论文)
4. 萨道夫斯基,《钢的组织遗传性》
5. 张伟等,材料工程,1992,7~9 合刊本,P146
6. 张伟,300M钢奥氏体相变再结晶温度,材料工程,8(1993)
7. Ritchie, R. O., Metall Trans 9A, 1978, 1, P331
8. M. T. 洛静斯基,《高温金相学》

等项内容的研究与开发工作,目前在理论研究和材料制备等方面居世界领先地位。我国应在吸取这些研究成果的基础上,尽快制定自己的高温结构材料研究与开发战略,以迎接我国航空发动机工业大发展时期的到来。

参考文献

1. P. T. Mescheter et al., JOM, 41(11)(1989), 52
2. Advanced Materials and Processes, 141(1)(1992), 21
3. J. J. Petrovic et al., Mater. Sci. Eng., A155(1992), 1
4. Jr R. M. Aikin, Scr. Metall., 26(1992), 1025
5. J. J. Petrovic et al., J. Am. Ceram. Soc., 74(1991), 2704
6. S. Jayashankar, Scr. Metall., 26(1992), 1245
7. Z. A. Munir, Ceram. Bull., 67(2)(1988), 342