

MoSi₂ 基高温结构材料的研究进展

康鹏超 尹钟大 朱景川 李明伟

(哈尔滨工业大学材料学院 哈尔滨 150001)

文 摘 从合金化和复合化两个方面综述了 MoSi₂ 基高温结构材料的研究进展。通过合金化可改善 MoSi₂ 室温韧性和消除 PEST 现象,通过加入陶瓷第二相复合化可提高高温强度和室温韧性;并提出了合金化加纳米复合化的进一步研究方向。

关键词 MoSi₂, 高温结构材料, 复合材料

Progress in Research on MoSi₂-base Elevated Temperature Structural Material

Kang Pengchao Yin Zhongda Zhu Jingchuan Li Mingwei

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology Harbin 150001)

Abstract A review is given for alloying and composite of MoSi₂-based elevated temperature structural material. Alloying can modify room-temperature toughness of MoSi₂ and eliminate PEST, and composite with other ceramics can improve not only high temperature strength but also room-temperature toughness. Development of alloying mixed with nanocomposite is also presented.

Key words Molybdenum disilicide, Elevated temperature structural material, Composite

1 前言

近 10 年来,随着航空航天技术的发展,对材料的性能提出了愈来愈高的要求,Ti 基和 Ni 基合金及其复合材料已无法满足更高使用温度的要求^[1],研究开发更先进的高温结构材料,以满足高性能燃气轮机在超音速飞机和航天飞机上的应用,成为当今高温结构材料领域研究的热点。金属间化合物 MoSi₂ 具有高熔点(2 030)、低密度(6.24 ×10³ kg/m³)、良好的导热性和导电性以及优良的高温抗氧化能力而成为最有希望满足这种要求的材料^[2]。MoSi₂ 是一种道尔顿型金属间化合物^[3],1 900 以下为 C11_b 型体心正方结构(如图 1 所示),空间群为 I4/mmm,在 1 900 ~ 2 030 为 C40 型六方晶体结

构^[4]。在 MoSi₂ 晶体结构中,Mo—Mo 原子的结合为金属键,Si—Si 原子的结合为共价键,而 Mo—Si 原子间的结合既有金属键又有共价键的成分,所以 MoSi₂ 又可以称作金属陶瓷,然而 MoSi₂ 作为高温结构材料,目前有三个问题还有待于解决:(1) MoSi₂ 的室温韧性低,在 MoSi₂ 韧脆转变温度(1 000)以下,断裂模式以晶间断裂为主,没有明显的塑性变形,室温断裂韧性只有 2.5 MPa·√m^[5];(2) MoSi₂ 在高温时的蠕变抗力不足;(3) MoSi₂ 在 450 ~ 550 有加速氧化即“PEST”现象^[6,7]。为了解决上述问题,美国、日本等国材料学者近几年主要研究如何通过加入塑性金属进行合金化或加入第二相陶瓷颗粒制备复合材料来达到低温增韧和提高高温强度的目的。本文

收稿日期:2002-02-06

康鹏超,1967 年出生,博士研究生,主要从事高温结构材料的研究工作

对 MoSi_2 基材料的研究进展做以综述,并提出了进一步的研究方向。

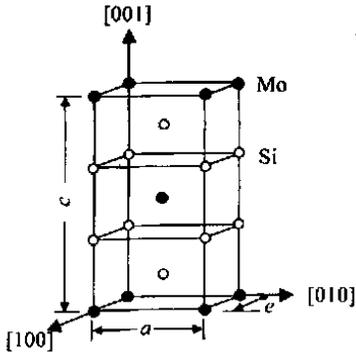


图1 C11_b型 MoSi_2 的晶体结构^[4]

Fig. 1 Crystal structure of MoSi_2 with the C11_b structure

2 MoSi_2 的合金化

对于金属来讲,合金化是提高其室温断裂韧性的主要方法,对于陶瓷,由于它的离子共价键,所以用合金化的方法增韧的效果微乎其微。 MoSi_2 这种金属陶瓷,由于存在金属共价键,使其利用合金化的方法进行增韧成为可能^[8]。用第一性原理的方法计算表明^[9],在 C11_b 结构 MoSi_2 中,加入 Al、Mg、V、Nb 或 Tc 可增加其塑性,而加入 Ge 或 P 则起相反的效果。

2.1 加 Al 的合金化

近几年来,对 MoSi_2 中加入 Al 进行了广泛的研究^[10~17]。在 MoSi_2 中,Mo—Mo 原子之间是较弱的金属键,而 Mo—Si 原子之间是很强的共价键,正是这个强共价键使材料产生脆性;加入 Al 后,Al 可以替代 Si 原子,使 MoSi_2 共价键减少,金属键增加,从而增加了的金属性质。研究表明^[16~18],Al 在 MoSi_2 的反应过程中,提高了过渡液相的形成,在 579 Al—Si 的共晶点,可能形成液相的 Al—Si 共晶物;在 660 Al 开始熔化,这有助于 Si—Mo 原子之间的扩散,使反应温度下降,致密度提高,高致密度的材料可减轻或消除 PEST 现象。D. E. Alman^[14]在 800 , 30 MPa 压力下,用热压烧结方法烧结 15 min 得到了相对密度为 90 % 的 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 合金。

另外,Al 可以吸收原粉中的氧,原位形成的 Al_2O_3 将作为裂纹钉扎元素并可减少晶界处脆性的 SiO_2 相,使材料的硬度、弯曲强度和断裂韧性等力学

性能都得到提高^[11]。

Al 在 MoSi_2 中的固溶度大约为 3 % (原子分数,下同),加入超过 3 % 的 Al,晶体结构就由 C11_b 变为 C40 结构^[19]。Toshi. Marayama^[12]等研究了 C40 结构 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 的合金高温氧化行为,在 $\text{SiO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 体系的共晶点 (1 868 K) 以下,形成 Al_2O_3 保护层,在共晶点以上,形成 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 液相。由于 Al_2O_3 的溶解增加了液态 SiO_2 网状结构中的微孔,使氧进一步扩散,导致 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 的氧化速率高于 MoSi_2 。R. Mitra^[15]研究了在 MoSi_2 中加入 2.8 %、5.5 %、9 % 的 Al,结果表明,加 Al 后, MoSi_2 的抗氧化性降低,氧化动力学遵循抛物线规律,氧化速率提高一个数量级。但 Al_2O_3 的溶解使冷却后的伪共晶氧化物抑制了 - 方石英的形成,而形成一种非晶态的 Mo—Si—Al—O,它比非晶的 Mo—Si—O 有更好的塑性,且与金属间化合物有极好的粘着性,从而显著地减少了 PEST 现象的发生。在 2 023 K 循环氧化中, MoSi_2 的氧化物 SiO_2 大量脱落而 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 形成的 Mo—Si—Al—O 仍然有很好的粘着性^[20]。

2.2 加 Re 的合金化

在 MoSi_2 中加入 Re 可形成 $(\text{Mo}, \text{Re})\text{Si}_2$ 合金。Re 在 C11_b 型 MoSi_2 中有很好的固溶强化作用,这种强化作用的温度范围从室温一直到 1 300 。Re 的硬化率远比原子尺寸错配所产生的硬化效果高,这是 Re 对 Mo 的置换与 Si 产生的空位共同作用的结果。但加入 Re 的合金化对 MoSi_2 室温断裂韧性没有提高^[21, 22]。

2.3 加入其它金属元素合金化

黎文献^[23]等研究了 Co 对 MoSi_2 组织和性能的影响,利用机械合金化方法,在 MoSi_2 中加入 1.5 %、3 %、5 % 的 Co,合金中出现一种六方结构的新相 Co—MoSi,随 Co 含量的增加,材料硬度下降,断裂韧性提高,加 5 % Co 的材料 K_{IC} 可达 $10.03 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 。

H. Inui^[24]等用高纯 Mo、W、Si 粉通过有氩气保护的电弧冶炼方法制得 $(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{Si}_2$ 单晶, $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ 。研究表明,随 x 增加,在 (001) 上的堆垛层错密度增加,材料的硬度也增加;发生塑性流动的开始温度也随 x 的增加而增加,说明与 W 合金化无法提高 MoSi_2 的室温断裂韧性。

用 V、Nb、Tc、Re 部分替代 Mo,用 Mg、Al、Ge 部

分替代 $\text{Si}^{[9]}$, 研究结果发现, V、Nb、Mg、Al 的效果较好, 在不显著降低其它物理性能的情况下, 可增加 MoSi_2 的塑性。

3 MoSi_2 基复合材料

MoSi_2 与 SiC 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Si_3N_4 、 TiC 以及 TiB_2 等陶瓷有很好的化学相容性, 以陶瓷颗粒、晶须和纤维等第二相作为增强剂制备的 MoSi_2 基复合材料, 其高温强度有很大提高, 且低温脆性也有所改善, 这类材料越来越引起人们的关注。

3.1 MoSi_2 - SiC 复合材料

R. Mitra^[25] 等用 Mo 、 Si 和 SiC 粉通过反应热压方法制备了 MoSi_2 - SiC 复合材料。研究表明, Mo 的颗粒尺寸对致密化和 MoSi_2 的晶粒尺寸有显著影响, 同时也影响弯曲强度和相应变形和断裂机理。这种复合材料与 MoSi_2 相比有较高的弯曲强度和高温屈服强度, 韧脆转变温度 (BDTT) 也有所下降。 SiC 颗粒是通过裂纹偏转机理使断裂韧性值提高^[26]。

通过混合 Mo_2C 和 Si 粉, 利用 Mo_2C 和 Si 之间的固态置换反应可合成一种高强度的 MoSi_2 - SiC 原位复合材料^[5], 密度为 5.53 g/cm^3 , 显微硬度为 14.2 GPa , 弯曲强度为 475 MPa , 室温断裂韧性达 $6.7 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 比 MoSi_2 提高了 2 倍多。

G. J. Zhang^[27] 等用 MoSi_2 、 Al 和 C 粉通过热压烧结方法在不同温度下原位合成 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ - SiC 复合材料, 原位形成的 SiC 形状与 Al 含量有关, $x = 0.15$ 时形成的是 SiC 颗粒, $x = 0.3$ 时则形成 SiC 晶须。研究表明, SiC 颗粒的增韧机理是裂纹偏转, SiC 晶须的增韧机理是裂纹偏转和桥接; 晶须增韧效果较好, 复合材料硬度达 15.6 GPa , 断裂韧性为 $5.39 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 。

3.2 MoSi_2 - Al_2O_3 复合材料

A. Newman^[26] 研究了 MoSi_2 - Al_2O_3 复合材料, Al_2O_3 的加入使晶粒长大倾向减小, 这是因为 Al_2O_3 改变了 SiO_2 - MoSi_2 的界面能和 MoSi_2 的晶界能。通过在 MoSi_2 中加入过量的 Al , 可以得到 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ - Al_2O_3 复合材料, 原位形成的 Al_2O_3 作为裂纹钉扎元素, 对韧性提高有一定贡献^[11]。

3.3 MoSi_2 - ZrO_2 复合材料

J. J. Ptrovic^[28] 研究了在 MoSi_2 中加入不稳定

ZrO_2 颗粒。结果表明, ZrO_2 由四方相向单斜相转变时, 体积膨胀 4%, 使 MoSi_2 中产生大量位错, 对脆塑性转变温度产生影响, 从而也影响断裂韧性, K_{IC} 值提高 3 倍多; 而对于 Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2 , 随 Y_2O_3 含量的增加, 韧化效果减弱, 直至消失^[28, 29]。

3.4 MoSi_2 - Si_3N_4 复合材料

Si_3N_4 具有高强度、良好的抗热振性和较高的室温断裂韧性值, 而被认为是最重要的结构陶瓷^[8]。Mohan. G. hebsur^[30] 研究了在 MoSi_2 中加入不同量 Si_3N_4 颗粒制备的复合材料, MoSi_2 - Si_3N_4 复合材料的室温断裂韧性达到 $15 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$; 在 1 200 复合材料的蠕变速率达 $10^{-8}/\text{s}$ 数量级。在高温氧化试验中, MoSi_2 - $50\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料显示了比 MoSi_2 更优异的抗氧化性; 在 900 循环氧化试验, 未发现 MoSi_2 - Si_3N_4 有 PEST 现象, 氧化 500 h, 质量几乎没有增加; 500 / 50 次循环氧化后, 用 XRD 分析显示, MoSi_2 - Si_3N_4 有很强的 Si_2ON_2 峰而没有 MoO_3 峰, 而 MoSi_2 的氧化层是由 MoO_3 和非晶的 SiO_2 组成的片层结构, 这种结构给氧提供了容易扩散的途径, 使氧化层不断增厚。在 MoSi_2 - Si_3N_4 之间加入 SiC 纤维, 经热压及热等静压烧结, 制成 SiC/MoSi_2 - Si_3N_4 混合复合材料。这种材料的断裂韧性高达 $35 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$, 1 200 蠕变速率达到 $10^{-9}/\text{s}$ 数量级^[30]。

K. Sadananda^[31] 等制备了 MoSi_2 - Si_3N_4 功能梯度材料 (FGM) 并考察了它的抗蠕变性能, FGM 共分五层, Si_3N_4 含量分别 0%、20%、40%、60%、80%。实验表明, 随 Si_3N_4 加入量的增加, 蠕变速率下降, FGM 表现出极好抗蠕变性和抗氧化性。

3.5 硼化物增强的复合材料

J. Cook^[6] 等研究了在 MoSi_2 中分别加入 TiB_2 、 ZrB_2 、 HfB_2 、 SiC 颗粒的复合材料, 所有材料的高温强度和韧性都得到提高, 在 500 h 的氧化实验中发现, 都没有 PEST 现象发生; 在低温氧化条件下, MoSi_2 - TiB_2 复合材料可形成 B_2O_3 保护层, 表现出比 MoSi_2 - SiC 更好的抗氧化性, 而在高温, MoSi_2 - SiC 复合材料的抗氧化性更优异。

3.6 MoSi_2 纳米复合材料

Jong. IK. Lee^[32] 等利用聚碳硅烷先驱体与 MoSi_2 颗粒混合经热压制出原位复合的 SiC/MoSi_2 纳米复合材料, 其高温强度大幅提高, 在 1 250 , 纯的
宇航材料工艺 2002 年 第 5 期

MoSi₂ 弯曲强度为 77 MPa , 纳米复合材料弯曲强度为 606 MPa。

利用 MoSi₂ 加纳米 SiC 粉热压制备的纳米复合材料^[33], 断裂韧性提高 1.5 倍, 弯曲强度从 600 MPa 提高到 1 215 MPa, SiC 增加断裂韧性的机理是加入 SiC 后, 断裂是穿晶断裂; 在高温时, SiC 与 MoSi₂ 是共格的, 冷却时产生 1.49 GPa 的压缩错配残余应力, 这对断裂韧性的提高也有一定的贡献。

4 结语

MoSi₂ 基材料是一种非常有希望的高温结构材料。在 MoSi₂ 中加入塑性元素进行合金化, 可改善其室温韧性和消除 PEST 现象; 与陶瓷颗粒、晶须和纤维等第二相的复合化, 可提高高温抗蠕变性和室温韧性。上述两种方法都有一定的局限性, 未来的发展方向应该是在合金化的基础上, 进一步复合化, 尤其是改性后的 MoSi₂ 基纳米复合材料的研究, 本文作者正在进行这方面的工作, 如能在纳米复合材料上有所突破, MoSi₂ 基高温结构材料将有广泛的应用前景。

参考文献

- 1 张永刚, 韩雅芳, 陈国良等. 金属间化合物结构材料. 国防工业出版社, 2001: 904
- 2 Shah D M, Berczik D et al. Appraisal of other silicides as structural materials. Mater. Sci. Eng., 1992; A155: 45 ~ 57
- 3 Tiwri R, Herman H. Vacuum plasma spraying of MoSi₂ and its composites. Mater. Sci. Eng., 1992; A155: 95 ~ 100
- 4 Ozer Unal, Petrovic J J, Carter D H et al. Dislocations and plastic deformation in molybdenum disilicide. J. Am. Ceram. Soc., 1990; 73(6): 1 752 ~ 1 757
- 5 Henager C H, Brimhall Jr J L, Hirth J P. Synthesis of a MoSi₂-SiC composite in situ using a solid state displacement reaction. Mater. Sci. Eng., 1992; A155: 109 ~ 114
- 6 Cook J, Khan A, Lee E, Mahapatra R. Oxidation of MoSi₂-based composites. Mater. Sci. Eng., 1992; A155: 183 ~ 198
- 7 Berztsiss D A, Cerchiara R R et al. Oxidation of MoSi₂ and comparison with other silicide materials. Mater. Sci. Eng., 1992; A155: 165 ~ 181
- 8 Petrovic J J. Toughening strategies for MoSi₂-based high temperature structural silicides. Intermetallics, 2000; (8): 1 175 ~ 1 182
- 9 Waghmare U V, Bulatov V, Kaxiras E et al. Microalloying for ductility in molybdenum disilicide. Mater. Sci. Eng., 1999; A261: 147 ~ 157

- 10 Zhang Guojun, Yue Xuemei, Watanabe Tadahiko et al. Synthesis of Mo(Si, Al)₂ alloy by reactive hot pressing at low temperatures for a short time. J. Mater. Sci., 1999; 34: 593 ~ 597
- 11 Zhang Guojun, Yue Xuemei, Watanabe Tadahiko. Addition effects of aluminum and in situ formation of alumina in MoSi₂. J. Mater. Sci., 1999; 34: 997 ~ 1 001
- 12 Toshio Maruyama, Katsuyuki Yanagihara. High temperature oxidation and peeling of Mo(Si, Al)₂. Mater. Sci. Eng., 1997; A239 ~ 240: 828 ~ 841
- 13 Hagihara K, Nakano T, Umakoshi Y. Mechanical properties of C40-based ternary Mo(Si, Al)₂ and quaternary (Mo, Zr)(Si, Al)₂ silicides. Scripta Materialia, 1998; 38(3): 471 ~ 476
- 14 Alman D E, Govier R D. Influence of Al additions on the reactive synthesis of MoSi₂. Scripta Materialia, 1996; 34(8): 1 287 ~ 1 293
- 15 Mitra R, Rama Rao V V. Effect of minor alloying with Al on oxidation behaviour of MoSi₂ at 1 200 °C. Mater. Sci. Eng., 1999; A260: 146 ~ 160
- 16 Toshio Maruyama, Katsuyuki Yanagihara. High temperature oxidation of intermetallic compounds of Mo(Si_{1-x}, Al_x)₂. Corrosion Science, 1993; 35: 939 ~ 944
- 17 Yi Danqing, Lai Zonghe, Li Cangha et al. Ternary alloying study of MoSi₂. Metallurgical and Materials Transactions, 1998; 29A(1): 119 ~ 129
- 18 Kazuya Kurokawa, Hajime Hozumi, Isao Saeki, Hideaki Takahashi. Low temperature oxidation of fully dense and porous MoSi₂. Mater. Sci. Eng., 1999; A261: 292 ~ 299
- 19 Harada Y, Murata Y, Morinaga M. Solid solution softening and hardening in alloyed MoSi₂. Intermetallics, 1998; (6): 529 ~ 535
- 20 Katsuki Yanagihara, Toshio Maruyama, Kazuhiro Nagata. Isothermal and cyclic oxidation of Mo(Si_{1-x}, Al_x)₂ up to 2 048 K. Materials Transaction, JIM, 1993; 34(12): 1 200 ~ 1 206
- 21 Michell T E, Misra A. Structure and mechanical properties of (Mo, Re)Si₂ alloys. Mater. Sci. Eng., 1999; A261: 106 ~ 112
- 22 Inui H, Ishikawa K, Yamaguchi M. Creep deformation of single crystals of binary and some ternary MoSi₂ with the C11_b structure. Intermetallics, 2000; (8): 1 159 ~ 1 168
- 23 黎文献, 徐广卓, 唐嵘, 唐仁政, 李松瑞. 钴对 MoSi₂ 组织和性能的影响. 稀有金属材料与工程, 1998; 27(4): 222 ~ 225
- 24 Inui H, Nakamoto T, Ishikawa K et al. Plastic deformation of single crystals of (Mo_{1-x}W_x)Si₂ with the C11_b structure. Mater. Sci. Eng., 1999; A261: 131 ~ 138
- 25 Mitra R, Mahajan Y R, Prasad N E et al. Processing-microstructure-property relationships in reaction hot-pressed MoSi₂,

MoSi₂/SiC_p composites. Mater. Sci. Eng. ,1997 ;A225 :105 ~ 117

26 Newman A ,Sampath S ,Herman H. Processing and properties of MoSi₂-SiC and MoSi₂-Al₂O₃. Mater. Sci. Eng. ,1997 ;A261 : 252 ~ 260

27 Zhang GJ ,Yue XM ,Watanabe T et al. In situ synthesis of Mo(Si ,Al)₂-SiC composites. J. Mater. Sci. , 2000 ; 35 :4 729 ~ 4 733

28 Petrovic J J. Mechanical behavior of MoSi₂ and MoSi₂ composites. Mater. Sci. Eng. ,1995 ;A192/ 193 :31 ~ 37

29 Yi Danqing ,Li Changhai. MoSi₂-ZrO₂ composites fabrication ,microstructures and properties. Mater. Sci. Eng. ,1999 ;A261 : 89 ~ 98

30 Hebsur M G. Development and characterization of SiC_f/ MoSi₂-Si₃N_{4(p)} hybrid composites. Mater. Sci. Eng. ,1999 ;A216 :24 ~ 37

31 Sadananda K ,Feng C R ,Mitra R ,Deevi S C. Creep and fatigue properties of high temperature silicides and their composites. Mater. Sci. Eng. ,1999 ;A216 :223 ~ 238

32 Lee Jong IK ,Hecht N L ,Mah Tai-Il. In situ processing and properties of SiC/ MoSi₂ nanocomposites. J. Am. Ceram. Soc. , 1998 ;81 (2) :421 ~ 424

33 Koichi Niihara ,Yoshikazu Suzuki. Strong monolithic and composite MoSi₂ materials by nanostructure design. Mater. Sci. Eng. ,1999 ;A216 :6 ~ 15

(编辑 李洪泉)

欢迎订阅 2003 年《上海有色金属》

《上海有色金属》是经国家科委批准,由上海市有色金属学会和上海有色金属工业协会联合主办的有色金属科学技术刊物,国内外公开发行人。主要报道我国有色金属生产、经营的发展战略研究及成果,发展有色金属高新技术产业和应用高新技术改造传统有色金属生产的战略、策略研究及成果,建立、健全企业科技创新体系的工作经验及成果,上海地区有色金属主导产品(铜冶炼、铜加工,铝加工,稀土材料,硅材料,稀贵材料等)在节能、降耗、环保、质量等方面的通用工艺技术成果,上海有色金属的行业现状分析及发展战略、技术措施等。设有专论、述评、学术讲座、考察报告、技术革新成果、科技简讯和环保、节能、分析检测等栏目。

《上海有色金属》读者对象为有色金属、钢铁、机械、化工、机电、汽车、仪表、轻工、建材、通讯、航空航天、能源、环保等行业的工矿企业、科研院所、设计院所、高等院校和经营管理单位的有关人员。

《上海有色金属》为季刊,大 16 开,每期 48 页。定价每期 8.00 元,全年 32.00 元(含邮费)。国内单位或个人订阅请直接向上海市有色金属学会索取订单,办理订阅手续,也可向全国非邮发报刊联订服务部(天津市大寺泉集北里别墅 17 号,邮编:300385)订阅。国外读者请向中国出版对外贸易总公司(北京 782 信箱)预订,本刊国外发行代号:DK31013。国内统一刊号:CN31—1646/TF,国际标准刊号:ISSN1005—2046,国际刊名代码:CODEN SYJIEX。

上海市有色金属学会地址:上海市中州路 101 号 701 室,邮编:200080

电话:(021)33010632,63254100 x3099,传真:(021)33010632

E-mail:ysjxsh@online.sh.cn 账号:1001213909014413414,工行虹口武分处