第 15 卷 第 3 期 复 合 材 料 学 报 Vol 15 No. 3
1998 年 8 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA August 1998

二硅化钼基复合材料的现状与前景

马 勤[1,2] 康沫狂[1] 杨延清[1]
([1] 西北工业大学材料科学与工程学院, 西安 710072) ([2] 甘肃工业大学材料工程系, 兰州 730050)

摘 要 根据二硅化钼的本征特性简要分析探讨了它作为高温结构材料的可能性, 并从合金化和复合化两个方面, 对$MoSi_2$及其复合材料的改性方法及其增韧补强效果作了概述, 重点介绍了$MoSi_2$-SiC 系和$MoSi_2$-ZrO_2系两种复合材料的力学性能, 同时展望了$MoSi_2$基复合材料的发展趋势和应用前景。

关键词 $MoSi_2$, 合金化, 复合材料, 力学性能
中图分类号 TF125.41, TB333, TB35

航空航天高技术的飞速发展, 对材料性能提出了越来越高的要求。特别对于涡轮发动机高温构件而言, 不仅要求材料能在高温等恶劣环境下安全可靠的工作, 而且还要有较小的比重, 以尽可能地提高发动机的推重比。目前, 广泛应用的镍(Ni)基超合金其使用温度(~ 0.85T_m)已达极限。因此, 陶瓷是人们最早寄予厚望的新一代高温结构材料。二十多年来, 经过陶瓷界精心的努力, 其力学性能虽已有了很大改善(如抗弯强度已达 2GPa、断裂韧性达 20MPa·$m^{1/2}$、韦伯模量已达 50), 但其性能可靠性特别是性能价格比还不能与目前广泛使用的镍基合金相抗衡, 故仍处于实验室研究阶段或装机试验阶段。

金属间化合物是一类性能介于金属与陶瓷之间的新型材料。其中, 金属铝化物(Ni-Al、Ti-Al、Fe-Al、Nb-Al 等系) 由于它们良好的抗氧化性和较小的比重, 改性的金属铝化物(如Ti_3Al、Ni_3Al等) 及其复合材料已走出实验室研究阶段, 可以用作Ni基超合金的代用品。但进一步研究发现, 这类材料的使用温度与Ni基合金相比并无提高。因此, 急需开发和研制可在更高温度(> 1200℃) 下使用的新型高性能结构材料。这方面, 难熔金属硅化物特别是它们的典型代表二硅化钼($MoSi_2$) 以其诱人的高温物理化学性能, 引起了国际材料界极大的兴趣[1]。近十年来, 难熔金属硅化物已成为高温结构用金属间化合物研究的最新热点。特别在美国, 自八十年代中期以来这方面的开发和研究蓬勃兴起, 并于一九九一年由美国海军研究局主持召开了首届结构硅化物讨论会。随后这方面的研究遍布世界各地, 至今有关研究报导和文献甚多。我国也有一些学者在这方面进行了部分探索性研究[2,3], 但其研究的深度与广度与国外相比差距甚大。本文针对二硅化钼在高温结构领域的应用拟就$MoSi_2$的基本特性以及改性方法作一概述, 以期引起国内同仁的足够重视, 并开展相应的研究工作, 为我国航空工业高速发展做出应有的贡献。

收修改稿、初稿日期: 1997-04-20, 1996-11-20。甘肃省自然科学基金项目 (1996.3～1998.3)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 二硅化钼的基本特性和用作高温结构材料的可能性

物质的熔点、高温抗氧化性以及比重是选择航空航天用高温结构材料的三个重要性能参数。首先,从使用温度而言,$MoSi_2$ 具有足够高的熔点(T_m= 2030℃),若按 0.8T_m 计算,使用温度也在 1625℃以上。特别是$MoSi_2$ 在低于 1750℃的氧化性气氛中非常稳定,同时具有直到 1400℃其屈服强度不降低的 R'特性[4](如图 1 所示)。因此,它可以作为普通金属材料无能为力的 1200℃以上高温使用的结构材料。尽管$MoSi_2$ 在其脆性-韧性转变温度(~ 1000℃)以下属于脆性材料,但由于常温下的抗弯能力和耐冲击性能比陶瓷好,因此有一定的使用价值。其次,从比强度而言,$MoSi_2$ 具有较高的弹性模量 (440GPa),适中的比重 (6.24g/cm^3),低于镍基高温合金的比重(8.44g/cm^3),特别是当它与其它陶瓷增强剂制成复合材料后,具有较高的比强度。第三,从加工成形性而言,由于$MoSi_2$ 的晶体结构(如图 2 所示)基本上属于体心立方晶胞的三次重叠形,因而还是比较简单,所以塑性加工是可以实现的。另外,$MoSi_2$ 具有较好的导电传热性,可以采用电火花加工;同时,$MoSi_2$ 资源丰富,又无环境污染,还可再生制备。

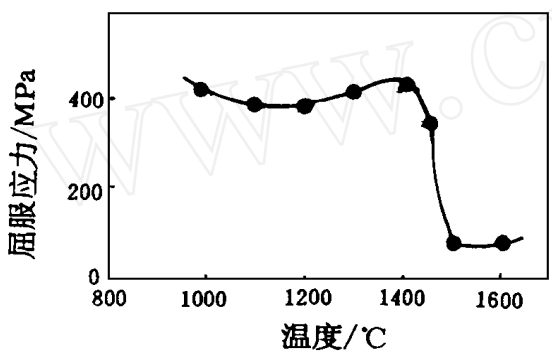

图 1 $MoSi_2$ 烧结材料的高温强度[4]

Fig. 1 High temperature strength of sintered $MoSi_2$ material

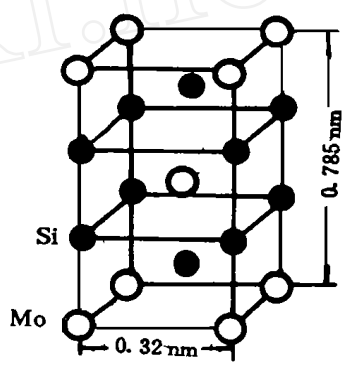

图 2 $C11_b$ 型$MoSi_2$ 晶胞示意图

Fig. 2 Crystal cell of the $C11_b$ type $MoSi_2$

总之,$MoSi_2$ 兼具陶瓷和金属的双重特性。它不仅可以用在金属材料难以胜任的高温环境,而且具有陶瓷材料所没有的断裂预报的可能性,以及可以用传统工艺进行加工。因此,$MoSi_2$ 是一种完全可以用在 1200~ 1600℃温度范围内的极具开发潜力的新型结构材料。

2 二硅化钼的改性途径及其复合材料的力学性能

$MoSi_2$ 作为高温结构材料应用的最大障碍是它高的室温脆性和低的高温强度。因此,室温增韧与高温补强是其实用化的关键。目前,这方面的改善措施主要包括合金化和复合化两个方面。

2.1 $MoSi_2$ 的合金化

用于$MoSi_2$ 合金化的元素主要是那些和 Si 能形成具有与$MoSi_2$ 相同或类似晶体结构的 WSi_2、$NbSi_2$、$CoSi_2$、$CrSi_2$、Mo_5Si_3 以及 Ti_5Si_3 等几种难熔硅化物中的金属元素,其中以W 元素最为理想[1]。这些元素的加入主要是置换$MoSi_2$ 中的Mo 原子并改变$C11_b$ 型结构的晶格常数,如形成$C11_b$ 型结构的$(Mo,W)Si_2$ 合金化合物;或改变晶体结构[5],形成C40 型$(Mo,Ti,Nb,\cdots)Si_2$ 合金化合物。另外,还有一些以取代$MoSi_2$ 晶格中 Si 原子为主的合金元素(如Al, Ge 等),它们一般与$MoSi_2$ 形成具有C40 型结构的$Mo(Si,Al)_2$ 合金化合物。这种C40 型结构的$MoSi_2$ 基合金化合物不仅比纯$MoSi_2$ 具有较好的室温韧性,而且其高温抗氧化性比纯

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$MoSi_2$ 更好[6,7]。

2.2 $MoSi_2$ 基复合材料

尽管$MoSi_2$ 的合金化对其性能有了明显的改善, 但因$MoSi_2$ 属线性化合物, 可使用的化合物种类有限, 特别是用效果最好的WSi_2 进行合金化,$MoSi_2$ 比重方面的优势明显丧失。因此, 复合化即制备以$MoSi_2$ 为基的复合材料是改善$MoSi_2$ 力学性能的另一有效途径。一般, $MoSi_2$ 基复合材料可分为纤维(包括晶须)和颗粒增强两种类型。Petrovic[8]汇总了目前几种比较典型的$MoSi_2$ 基复合材料的室温断裂韧性(如表所示)。从表可知, 难熔金属(Nb、W、Mo)丝具有最好的增韧效果, 但这类材料的各向异性以及纤维与基体之间的界面反应限制了它的广泛应用[9]; 短纤维(晶须)或颗粒增强$MoSi_2$ 复合材料虽然增韧效果有限, 但其制造工艺简单、材料各向同性等优点而日益受到重视, 其中 SiC 晶须或颗粒增强$MoSi_2$ 基复合材料被认为最有发展前途, ZrO_2 增韧$MoSi_2$ 及其它颗粒增强$MoSi_2$ 基复合材料也令人注目。

表　$MoSi_2$ 基复合材料的室温断裂韧性[8]

Table　Room temperature fracture toughness of $MoSi_2$ based composites

增强剂类型	最高的断裂韧性/$MPa \cdot m^{1/2}$
难熔金属(Nb,W,Mo)丝	> 15
20 Vol% Ta 颗粒	10
20 Vol% ZrO_2 颗粒	7.8
20 Vol% SiC 晶须	4.4
20 Vol% SiC 颗粒	4.0
多晶$MoSi_2$	3

2.2.1 $MoSi_2$-SiC 系复合材料及其发展趋势

SiC 不仅具有很高的高温强度, 而且与$MoSi_2$ 具有良好的、热力学稳定性以及类似的氧化过程。因此, 在$MoSi_2$ 基复合材料中 SiC 是目前使用和研究最多的增强剂之一。业已表明, $MoSi_2$-SiC 系复合材料不仅强韧性得到了较大的改善, 而且还表现出比纯$MoSi_2$ 更好的高温抗氧化性。特别是当 SiC 以晶须的形式加入且同时配以WSi_2 进行合金化制成$(Mo、W)Si_2$+ 30vol% SiC_w 复合材料, 其高温蠕变抗力同 Si_3N_4+ 30vol% SiC_w 复合材料相当[1](如图 3 所示), 而其裂纹扩展速率还要低于 Si_3N_4 基复合材料[8](如图 4 所示)。该系复合材料存在的最大问题是因基体与增强相热膨胀系数相差过大而引起的基体开裂现象。但已有研究[10]表明, 增强剂颗粒存在一个临界尺寸, 在该尺寸以下基体开裂可以被抑制。因此, 优化 SiC 的尺寸大小、加入数量和分布形态, 进而控制 SiC 增强相周围的热应力场, 是防止基体开裂, 进一步改善该系复合材料力学性能的关键。这方面原位复合技术[7]为制备可控组织的$MoSi_2$-SiC 系复合材料提供了一类优异的方法, 其中以放热分散(exothermic dispersion, 简称 XD)工艺[11]、固态置换反应工艺[12]等最为著名。如利用 XD™ 工艺制备的 XD™$MoSi_2$/SiC_P 复合材料的断裂韧性与 SiC 晶须增强的$MoSi_2$ 基复合材料相当, 而比一般外加较粗 SiC 颗粒增强的复合材料断裂韧性 (~ 3$MPa \cdot m^{1/2}$)高出近两倍。又如美国北大西洋实验室用固态置换反应法制备的$MoSi_2$ 和 β-SiC 粒子的复合材料, SiC 粒子的尺寸和空间分布还要优于 XD™ 法, 其室温抗弯强度 σ_f 和断裂韧性 K_{IC} 分别是 475MPa 和 6.7$MPa \cdot m^{1/2}$, 高温时的 σ_f 和 K_{IC} 分别是 112MPa(1200℃)和 10.5$MPa \cdot m^{1/2}$(1050℃)。

另外, 在制备$MoSi_2$ 复合材料的原位复合技术中, 碳(C)改性机械合金化(MA)$MoSi_2$ 复合材料[13]也引人注目。该方法是在Mo 和 Si 元素粉末混合物MA 的同时加入C 粉末, 利用

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

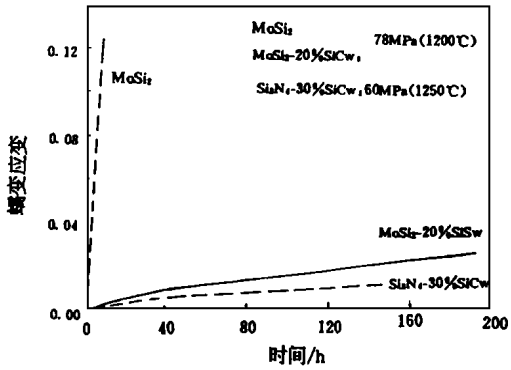

图 3 $MoSi_2$ 及 $MoSi_2$ 基复合材料与 Si_3N_4 基复合材料蠕变变形的比较[1]

Fig. 3 Comparison of creep deformation between $MoSi_2$, its composites and silicon nitride composites

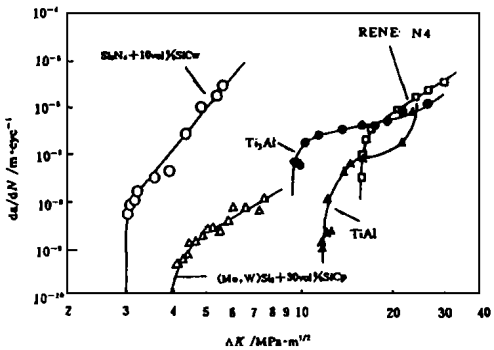

图 4 $MoSi_2$ 基复合材料与 Si_3N_4 基复合材料裂纹扩展速率的比较[8]

Fig. 4 Comparison of high temp. cyclic crack growth between $MoSi_2$ matrix composites and other high-temp. materials

SiO_2 的 C 热还原反应, 把消除原料粉末中的有害 SiO_2 玻璃相同生产 SiC 增强相有机地结合起来制备MA $MoSi_2$-SiC 复合材料的一种新方法。它不仅可降低粉末中的氧含量, 还可在较低温度下热压成致密材料。特别是最近美国 Renssalear 综合工艺研究所[14]利用反应气相浸渗(RVI)法在 1100～1300℃制备 SiC 纤维增强 $MoSi_2$ 复合材料, 用该法已生产了喷气发动机和柴油发动机零部件, 可以取代 Ni 基高温合金和 NiAl 合金零件, 使用性能良好。

值得一提的是, 作为难熔金属 Mo 的功能梯度(FGM)型 $MoSi_2$-xSiC 复合涂层(x 为递变体积百分数)[15]以及轻质 TiAl-$MoSi_2$系功能梯度复合材料也展示了十分诱人的应用前景。

2.2.2 $MoSi_2$-ZrO_2系复合材料及其发展趋势。

氧化锆(ZrO_2)增韧 $MoSi_2$(ZTM)复合材料是近几年出现的新的研究方向。由于 ZrO_2 与 $MoSi_2$之间良好的物理化学相容性和 t-ZrO_2所固有的相变增韧特性使得 $MoSi_2$-ZrO_2 复合材料被认为是利用单一强化相同时实现低温相变韧化和高温弥散强化最理想的成分和组织设计。Petrovic 等人[16]对该系复合材料的研究结果证明, 不稳定 ZrO_2 具有最好的增韧效果, 可使 ZTM 复合材料的 K_{IC} 达到7.8MPa•m$^{1/2}$, 比纯 $MoSi_2$ 增加了2.5倍。特别是最近 Suzuki Y 等人[17]的研究指出, ZrO_2 的加入还具有与 C[18]、Er(铒)[19]等元素一样消除晶间玻璃相 SiO_2 进而生成 $ZrSiO_4$ 高温相的重要作用, 使得 ZTM 复合材料更具研究和应用的吸引力。

该系复合材料的主要问题是 ZrO_2 相变增韧效果的退化问题, 即随着使用时间的延长其增韧效果是否会下降或消失。因此, 明确 ZrO_2 增韧 $MoSi_2$ 的作用机制与增韧效果以及使用时间之间的相互关系, 进而优化 ZrO_2 在 $MoSi_2$ 中的颗粒尺寸、分散程度及其稳定性, 同时探讨 ZrO_2 的加入方法、加入数量以及与其它增强剂的协同效应是 ZTM 复合材料发展的主要研究内容。

2.2.3 其它类型的 $MoSi_2$ 基复合材料

前已提到, Al 也是 $MoSi_2$ 改性合金化的重要元素之一。文献[7,20]利用难熔金属氧化物的铝热还原反应, 不仅形成 C40型 $Mo(Si,Al)_2$ 使基体改性, 同时还得到了原位 Al_2O_3 增强相或增强用金属 Nb 丝的原位 Al_2O_3 涂层。这里, 基体改性与原位复合的一体化无疑为 $MoSi_2$ 的改性又提供了一种极好的方法。

另外, 文献[7]还对 Mo-Si-B 等合金系生产原位增强 $MoSi_2$ 基复合材料作了概述。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3 结束语

尽管$MoSi_2$基复合材料目前仅有个别的应用范例[14], 就其总体而言仍然处于实验室研究阶段。但从上述改性$MoSi_2$基复合材料已可与先进的硅基陶瓷复合材料相媲美, 同时安全可靠性显然要优于脆性陶瓷的现状来看, 它仍不失为一种极有希望的新型高温结构材料。特别是, 若选择Mo-Si-C、Mo-Si-Al 以及Mo-Si-B 等几种合金体系, 通过原位反应等技术手段, 使$MoSi_2$及其复合材料的基体改性与原位复合一体化; 同时重视各种增强剂对$MoSi_2$协同增韧补强作用的研究与优化。那么, 新型$MoSi_2$及其复合材料将在航空航天高温结构部件上不仅可作为基体材料得到实际应用, 而且它还在制备梯度型复合涂层方面有着诱人的应用前景。

参 考 文 献

1 Vasudevan A K, Petrovic J J. A Comparative overview of molydbenum disilicide composites. Mater Sci & Eng, 1992, A155: 1～17

2 金燕苹, 洪涛, 郑灵仪, 李鹏兴. SiC 晶须强韧化$MoSi_2$复合材料. 材料研究学报, 1994, 8(2): 183～187

3 马勤, 杨延清, 康沫狂. $MoSi_2$-ZrO_2纳米复合材料的力学性能与断裂行为. 材料工程, 1995, 6: 71～72

4 [日]山口正治, 马越佑吉. 金属间化合物. 丁树深编译. 北京: 科学出版社, 1991. 75

5 Boettinger W J, Perepezko J H, Frankwicz P S. Application of ternary phase diagrams to the development of $MoSi_2$-based materials. Mater Sci & Eng, 1992, A155: 33～44

6 Yanagihara Katsuguki, Maruyama Toshio, Nagata Kazuhiro. Isothermal and cyclic oxidation of $Mo(Si_{1-x}, Al_x)_2$ up to 2048K. Mater Trans, JIM. 1993, 34(12): 1200～1206

7 Coatae Silva A, Kaufman M J. Applications of in situ reactions to $MoSi_2$-Based materials. Mater Sci & Eng, 1995, A195: 75～88

8 Petrovic J J. Mechanical behavior of $MoSi_2$ and $MoSi_2$ composites. Mater Sci & Eng, 1995, A192/A193: 31～37

9 Meschter P J, Schwartz D S. Silicide-matrix material for high-temperature applications. JOM, 1989, 11: 52～55

10 Lu T C, Yang J, Suo Z, Evans A G, Hechts R, Mehrabian R. Matrix cracking in intermetallic composites caused by thermal expansion mismatch. Acta Mettal Mater, 1991, 39(8): 1883～1890

11 Suzuki M, Nutt S R. Creep behavior of an SiC-reinforced XD™ $MoSi_2$ composite. Mater Sci & Eng, 1993, A162: 73

12 Henager Jr C H, Brimhall J L, Brush L N. Tailoring structure and properties of composites synthesized in situ using displacement reactions. Mater Sci and Eng, 1995, A195: 65

13 Jayashankar S, Kaufman M J. In-situ reinforced $MoSi_2$ composites by mechanical alloying. Scrip Metall et Mater, 1992, 26: 1245～1250

14 韶光. 用反应汽相渗透(RVI)法生产复合材料. 金属功能材料, 1994, 2: 37

15 Moore J J, Readey D W, Feng H J, Monroe K, Mishra B. The combustion synthesis of advanced materials, JOM, 1994, 11: 72

16 Petrovic J J, Bhattacharya, Honnell R E, Mitchell T E. ZrO_2 and ZrO_2-SiC particle reinforced $MoSi_2$ matrix composites. Mater Sci & Eng, 1992, A155: 259

17 Suzuki Y, Sekino T, Niihara K. Effects of ZrO_2 addition on microstructure and mechanical properties of $MoSi_2$. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 33 (1): 69～74

18 Maloy S, Heuer A H, Lewandowski J J, Petrovic J J. Carbon additions to $MoSi_2$: Improved high-temperature mechanical properties. J Am Ceram Soc, 1991, 74: 2704

19 Patrick D K, Van Aken D C. Microstructural analysis and high-temperature strength of a directionally solidified $Er_2Mo_3Si_4$-$MoSi_2$ eutectic. Scripta Metall et Materialia, 1994, 30(8): 981～985

20 Deevi S C, Deevi S. In-situ synthesis of $MoSi_2$-Al_2O_3 composite by a termite reaction. Scripta Metaller Mater, 1995, 33 (3): 415

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

STATUS AND PROSPECTS OF $MoSi_2$ MATRIX COMPOSITES

Ma Qin[1,2] Kang Mokuang[1] Yang Yanqing[2]
([1] College of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)
([2] Dept of Materials Engineering, Gansu University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract The application feasibility of intermetallic $MoSi_2$ as high temperature structural materials in terms of the intrinsic characteristics of this compound was briefly analyzed, and the present condition and prospects on several important $MoSi_2$ matrix composites were overviewed.

Key words $MoSi_2$, alloying, composites, mechanical properties

1997～1998年的美国复合材料动向(续)

(上接本刊1998年第2期第112页)

运输部门增长率最高,汽车需要增加是主要原因

陆地运输部门与其他应用领域明显拉开距离,97年的产量增长率最高,比前一年增长9.7%,创造约49.6万吨的记录。

复合材料的产量以超出车辆销售实绩的形式急速增长。97年美国轿车和卡车的售量为1490万台,比96年的1500万台有所减少。

运动车、微型货车和小型卡车占用轿车的比率而增加,对增加复合材料的产量有利。各种材料利用多种成型方法而在陆地运输部门中使用。

在轿车和卡车上采用470种以上的SMC部件,而根据SMC AA的报告,在98年型的轿车和轻、中、大型卡车上决定首次使用45种以上的新SMC部件。

该数字相对于93年以来导入新SMC部件数增加了50%。

在新用途之中可以举出新型林肯MN的引擎盖。还有25种以上的引擎盖为福特WS、Dodge V、林肯C以及大型卡车用而生产。

SMC在该用途上之所以受欢迎,是因为① 有自由设计性, ② 比钢轻, ③ 模具费便宜。在福特HN 177和H 190两种大型卡车上使用几种车身壁板,例如引擎盖和挡泥板的使用对空气动力外形、削减模具费和大型部件的轻量化都有好处。

SMC燃料箱隔热屏新近在福特Contouor、-Navigator、-WS以及F250轻型卡车,还有Mercury M、林肯C、Jaguar等车中使用。

SMC车箱盖还将在今年的雪佛莱Corvette上使用。

已经决定SMC将在1000万台以上的98年型轿车及卡车上使用。由28家制造业者在现有130种以上的美国产车及进口轿车以及卡车中使用。

新制品包括油盘气流挡盘、整体式踏板及全复合材料散热器(水箱)。将来,货架及尾板也有使用复合材料的可能。

大型或称"八级"卡车的销售量在前年急速下降,而现在已趋稳定。面向该市场的用途有福特挡泥板、车顶、遮光板、车门开口部等。为将来打基础,公布了支援大型卡车市场的设备投资计划。

(下转第26页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n