

文章编号: 1000-324X(2003)01-0103-06

## Na<sub>2</sub>O 的含量对 MoSi<sub>2</sub>/Oxide 系发热元件材料力学性能的影响

王 刚<sup>1</sup>, 江 莞<sup>1</sup>, 赵世柯<sup>2</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100081)

**摘 要:** 对比了脱 Na 处理工艺前后 Na<sub>2</sub>O 含量变化对 MoSi<sub>2</sub>/Oxide 系发热元件材料力学性能的影响。研究表明, 虽然 Na<sub>2</sub>O 含量的高低对发热体材料常温力学性能影响不大, 但是对发热元件材料高温力学性能有重要影响。主要表现在: 经 1573K 热处理 100h 后脱 Na 材料仍拥有很高的强度和韦伯分布; 而且经过真空脱 Na 后材料的高温蠕变特性也有了明显改善, 在 1243 和 1303K 的条件下脱 Na 材料的蠕变速率分别是未脱 Na 材料的 2/5 和 1/3 以下。另外, Na<sub>2</sub>O 含量对材料延性脆性转变温度 (BDTT) 也有重要影响, 脱 Na 材料的 BDTT 较未脱 Na 材料升高约 100K。

**关 键 词:** 二硅化钼发热元件; Na<sub>2</sub>O; 韦伯分布; 蠕变特性; BDTT

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

### 1 引言

二硅化钼材料在 1273K 以上的温度领域自身能够生成 SiO<sub>2</sub> 保护膜而具有优秀的高温抗氧化能力, 并且还具有良好的导热性、正的温度系数和稳定的电阻特性, 因而作为在大气环境中能使用到 1973K 以上的高温发热元件广泛地应用于玻璃、陶瓷、电子材料等材料制造工业的各个领域<sup>[1]</sup>。但是, 二硅化钼的低温氧化和高温易变形等问题, 常常使其在一些特殊环境下使用时难以正常服役, 导致器件的短寿命<sup>[2]</sup>。为了调整二硅化钼发热体的电阻和有利于挤出成型常以铝硅酸盐类氧化物为添加相 (粘结剂), 特别是抗低温氧化型发热体<sup>[3]</sup>其氧化物含量较高, 这种氧化物中含有较多低熔点物质 (如 Na<sub>2</sub>O) 时会影响发热体的耐热性和服役寿命。作者为了提高二硅化钼发热体的耐热性, 降低添加氧化物中低熔点氧化物 Na<sub>2</sub>O 对发热体高温性能的影响, 采用真空热处理工艺去除了 Na<sub>2</sub>O 等低熔点物质。本文旨在通过真空热处理工艺前后材料特性的比较, 研究了 Na<sub>2</sub>O 的含量对 MoSi<sub>2</sub>/Oxide 系发热元件材料力学性能的影响。

### 2 实验方法

实验所用原料为高纯 MoSi<sub>2</sub> 粉末和精制铝硅酸盐, 平均粒度分别为 3.6 和 0.2μm。以铝硅酸盐的体积含量为 20% 的比例配料<sup>[3]</sup>, 混合均匀后, 利用挤出成型制成直径为 4 和 10mm 的两种棒材, 在氩气保护气氛中 1673K 保温 2h 的条件下无压烧结。每种试样都分成两组,

收稿日期: 2001-11-26, 收到修改稿日期: 2002-06-25

基金项目: 中科院“百人计划”项目; 国家“863”计划资助项目 (2001AA331040)

作者简介: 王刚 (1972-), 男, 博士研究生。 通讯联系人: 江莞。 E-mail: wanjiang@mail.sic.ac.cn

一组在 26.7~133.3Pa 的低真空炉内 1773K 保温 5h 进行脱 Na 处理, 之后, 采用喷砂工艺将脱 Na 处理过程中形成的劣质表面膜除去, 然后利用快速通电加热的方法将脱 Na 与未脱 Na 两组试样在 1773K 保温 2min 进行成膜处理。

用三点抗弯法对直径 4mm 的两组试样的强度进行了测试, 测量条件为跨距 30mm, 载荷速率 0.5mm/min. 采用四点弯曲方法测试了两组试样的高温蠕变特性, 内外跨距分别为 10 和 30mm. 有关蠕变的所有测试都是在大气气氛中进行, 在给定的实验温度和压力条件下连续记录蠕变随时间的变化, 直到出现稳态蠕变速率阶段. 为了考察  $\text{Na}_2\text{O}$  对材料脆性延性转变特性 (Brittle-to-Ductile Transitions, BDT) 的影响, 用直径为 10mm 的脱 Na 和未脱 Na 两种试样, 将其切成约  $\phi 10\text{mm} \times 0.5\text{mm}$  的圆片, 然后利用改良的小样品冲击实验法 (Modified Small Sample Punch Testing, MSP) 评价了其延性脆性转变温度. 有关 MSP 测试方法见文献 [4,5] 所述, 加载速率 0.5mm/min.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 断裂强度和韦伯模数

图 1 给出了脱 Na 与未脱 Na 两组试样常温强度的韦伯分布. 从图 1 能看出脱 Na 处理前后试样强度相差不大, 然而当两组试样在 1573K 热处理 100h 之后, 脱 Na 与未脱 Na 两种材料的强度差别很明显如图 2 所示. 未脱 Na 材料在热处理后其强度明显降低且韦伯模数下降而脱 Na 材料热处理后材料强度特性没有明显变化。

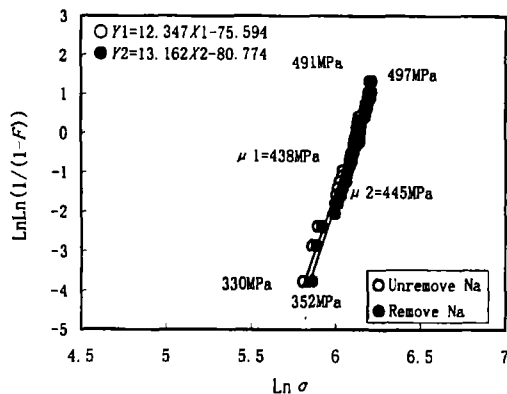


图 1 脱 Na 前后材料的强度和韦伯模数  
Fig. 1 Strength and Weibull modulus of the two kinds of samples

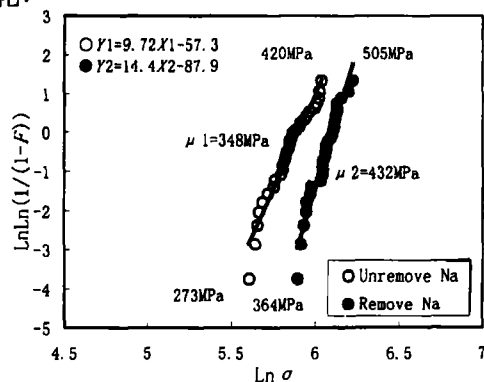


图 2 1573K 热处理 100h 后两种材料的强度和韦伯模数  
Fig. 2 Strength and Weibull modulus of the two kinds of sample heat-treated at 1573K for 100h

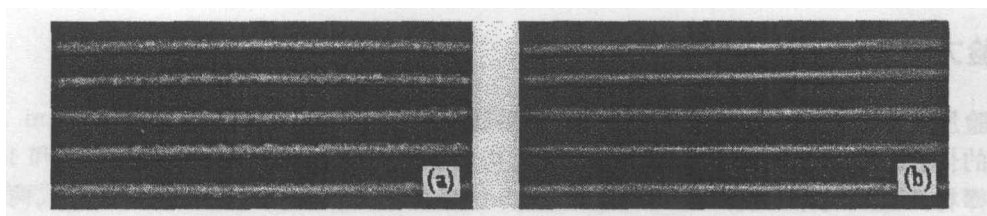


图 3 1573K 热处理 100h 后材料的表面形貌  
Fig. 3 Comparison of two specimens heat-treated at 1573K for 100h  
(a) Unremoved Na; (b) Removed Na

未脱 Na 材料其强度特性变差的原因可以从图 3(在 1573K 热处理 100h 后, 外观照片)看出. 在未脱 Na 试样表面观察到许多白色的小斑点. XRF 微区分析结果表明, 白斑区域  $\text{Na}_2\text{O}$  出现富集其含量比正常区域高许多. 然而, 脱 Na 材料热处理后试样表面没有出现这一现象. 所以, 这些白色的斑点可能是在热处理过程中, 未脱 Na 材料由于具有较高的 Na 含量从材料内部扩散至表面所致. 白色的斑点是表面膜中富 Na 使其晶化, 从而产生许多微裂纹导致未脱 Na 材料的强度特性变差.

### 3.2 高温蠕变特性

$\text{MoSi}_2$  和  $\text{MoSi}_2$  基复合材料的高温蠕变行为已有许多学者进行过研究 [6,7]. 一般地, 材料的蠕变应变遵照式 (1) 计算:

$$\varepsilon = 3D \cdot \Delta d / [(L_1 - L_2)^2 + 3L_2(L_1 - L_2)] \quad (1)$$

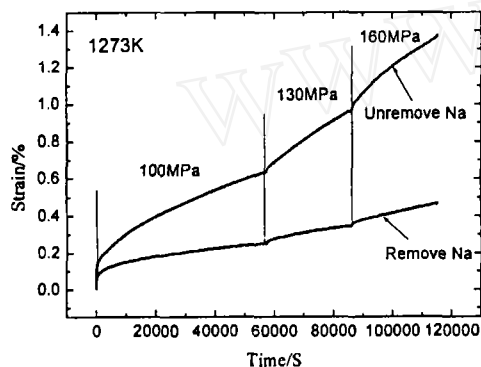


图 4 1273K 时脱 Na 前后  $\text{MoSi}_2/\text{Oxide}$  系发热元件材料的蠕变特性

Fig. 4 Creep strain at different stresses as a function of time

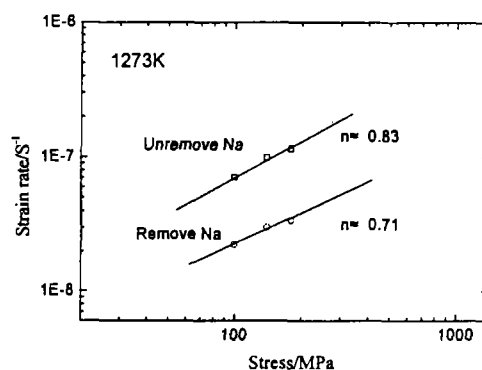


图 5 稳态蠕变速率与应力关系

Fig. 5 Plots of creep strain rate vs stress

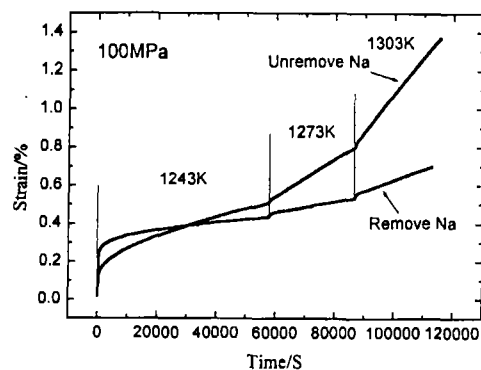


图 6 100MPa 时脱 Na 前后  $\text{MoSi}_2/\text{Oxide}$  系发热元件材料的蠕变特性

Fig. 6 Creep strain at different temperatures as a function of time

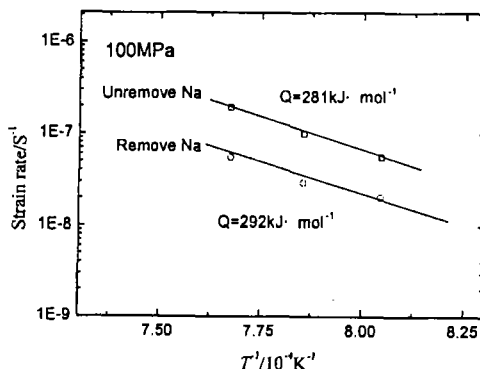


图 7 稳态蠕变速率与温度关系

Fig. 7 Plots of creep strain rate vs  $1/T$  (104)

这里  $D$  是试样直径,  $\Delta d$  是压头的中心位移,  $L_1, L_2$  分别为测试的内外跨距. 这样可以得出材料的蠕变应变曲线. 图 4、6 分别为给定温度下及给定压力下的应变曲线. 图 5、7 分别为稳态速率与相应温度及压力的关系. 从图 4、6 可以看出, 脱 Na 处理后  $\text{MoSi}_2/\text{Oxide}$  系复合材料的抗蠕变性能得到明显改善; 高 Na 含量  $\text{MoSi}_2/\text{Oxide}$  系复合材料对温度更敏感, 其

蠕变速率从 1243K 的  $5.5 \times 10^{-8}$  增加到 1303K 的  $19.2 \times 10^{-8}$ , 而相应的低 Na 含量 MoSi<sub>2</sub>/Oxide 系复合材料只从  $2.0 \times 10^{-8}$  增加到  $5.4 \times 10^{-8}$ . 由此可见, 在 1243 和 1303K 时脱 Na 处理后材料的蠕变速率分别是未脱 Na 材料的 2/5 和 1/3 以下.

根据高温蠕变理论可以根据式 (2) 预言高温稳态蠕变速率<sup>[8]</sup>( $\dot{\epsilon}'$ ):

$$\dot{\epsilon}' = A \cdot \sigma^n \exp(-\Delta Q/RT) \quad (2)$$

$\sigma$  是所受应力,  $\Delta Q$  为蠕变活化能,  $R$  是气体常数,  $T$  是绝对温度,  $n$  是应力指数,  $A$  是无量纲的常数. 晶粒尺寸对多晶材料的蠕变行为虽然也有很大影响, 但是对本研究对象材料具有同等粒度, 从而可以不考虑晶粒尺寸的影响. 图 8(a)、(b) 分别为脱 Na 处理前后材料在 1273K 时蠕变断裂裂纹电镜照片, 从图中可看出虽经脱 Na 处理, 但材料晶粒尺寸并无明显变化. 根据上面方程 (2) 和图 4、6 可以计算得到脱 Na 前后两种材料的应力指数 ( $n$ ) 和蠕变活化能 ( $\Delta Q$ ).

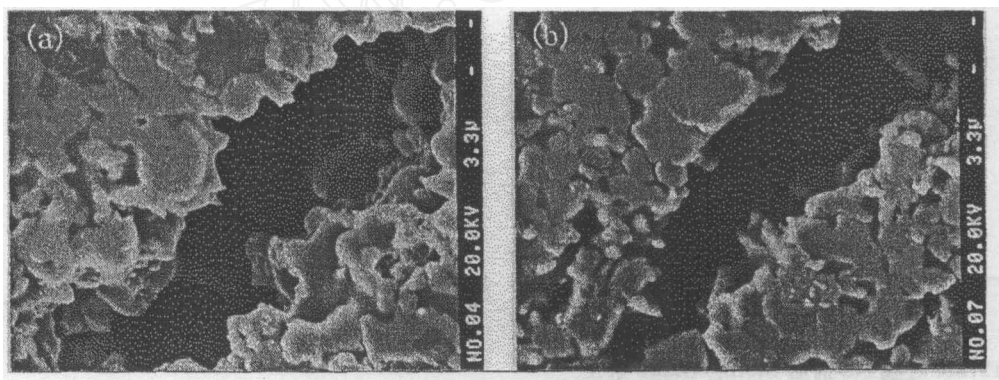


图 8 脱 Na 处理前后的 MoSi<sub>2</sub>/Oxide 系复合材料在 1273K 时断裂照片

Fig. 8 SEM micrographs of the fracture of MoSi<sub>2</sub>/Oxide composite at 1273K

(a) Unremoved Na; (b) Removed Na

如图 5 所示脱 Na 前后复合材料的应力指数分别为 0.83 和 0.71. 当陶瓷材料应力指数接近 1 时, 其蠕变行为可以用晶界蠕变理论 (晶界扩散或滑移) 来解释<sup>[8]</sup>. 对于单相材料当其应力指数接近 1 时, 晶界扩散可能是其主要蠕变机制, 但是对于多相的复合材料情况就变得很复杂. 据 Jiang<sup>[4]</sup> 的研究, 复合相铝硅酸盐以玻璃相的形式主要分布于材料一维晶界处和三叉晶界处. 在高温时的玻璃相的软化和塑性流动可能是此时蠕变的主要机制. 虽然以往的研究<sup>[6]</sup>表明, MoSi<sub>2</sub> 晶粒在大约 1273K 时可以发生变形, 但是在此材料中它没有晶界滑移容易, 所以它不可能是此材料蠕变的主要机制. 正因为如此, 脱 Na 处理前的材料中含有较高的 Na 降低了玻璃相的软化点, 从图 8 中可以看出在 1273K 时未脱 Na 试样 (a) 断口不锐利, 玻璃相有软化迹象, 其附在 MoSi<sub>2</sub> 晶粒上, 呈光滑的球面, 钝化了断口表面. 这样, 在同样的温度下未脱 Na 材料中玻璃相的粘度必然较低, 而高温下晶界玻璃相粘度的高低是控制材料蠕变速率的关键因素, 晶界粘度越低蠕变速率越快, 因此未脱 Na 试样的蠕变速率明显高于脱 Na 试样.

同样根据图 7 可以得到两种材料的蠕变活化能分别为 281、292 kJ·mol<sup>-1</sup>, 比 MoSi<sub>2</sub> 单晶的蠕变活化能 (327~372 kJ·mol<sup>-1</sup>)<sup>[6]</sup> 和 MoSi<sub>2</sub> 单相材料的蠕变活化能 (430 kJ·mol<sup>-1</sup>)<sup>[7]</sup> 低得多, 而后两种材料主要的蠕变机制分别为晶格蠕变和晶界扩散机制. 这个结果进一步表明, 在本材料中晶内滑移和晶界扩散不是蠕变速率的主要机制, 蠕变速率的主要机制是晶界滑移.

### 3.3 DBTT

有关  $\text{MoSi}_2$  的 BDTT, 已有学者作过研究<sup>[9]</sup>. 但在本研究中采用简便而精确的 MSP 法, 评价了  $\text{Na}_2\text{O}$  含量对于材料 BDTT 的影响. 图 9 是用 MSP 法测得的脱 Na 和未脱 Na 两种材料在不同温度下的载荷 - 位移曲线. 从图中可以看到对于两种材料在较低温度下都表现为脆性断裂, 随着温度的升高, 两种材料都表现出明显的脆性延性转变, 只是转变温度不同. 当温度进一步升高, 材料都表现为延性断裂.

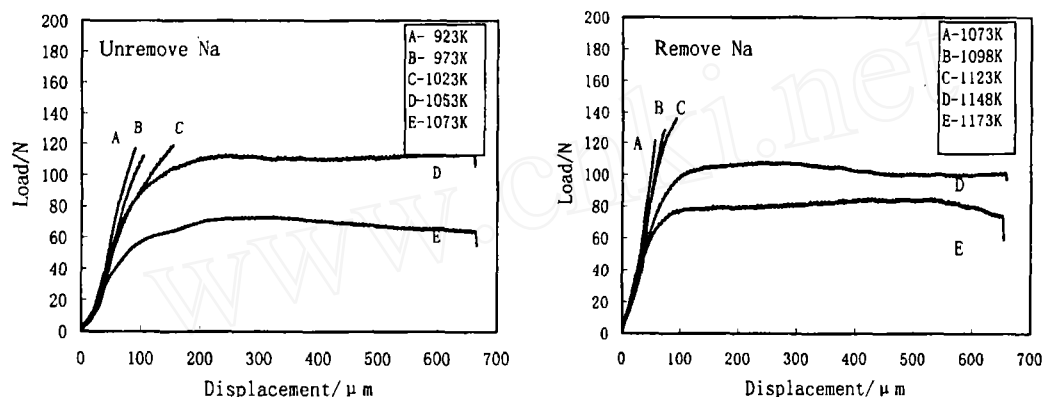


图 9 不同温度下载荷 - 位移曲线

Fig. 9 Load-displacement curves of the  $\text{MoSi}_2/\text{oxide}$  composite

通过这些载荷 - 位移曲线可以求出试样在破坏过程中的变形能即 MSP 能 (载荷 - 位移曲线下的面积), 其大小在一定程度上反应了材料的抗断裂韧性<sup>[4]</sup>. 图 10 为两种试样 MSP 能随测试温度变化曲线. 从图中可以看出: 对于所有材料在较低的测试温度下 MSP 能量较低, 这说明此时材料破坏需要消耗较少的能量, 但是在较高的温度下需要较多的能量才能使材料断裂. 据此进一步可求出材料的 BDTT, 它被定义为 MSP 能量发生突变时所对应的温度<sup>[4,10]</sup>. 这样由图 10 可得脱 Na 前后材料的 BDTT 分别为 1041、1143K. 材料经真空脱 Na 处理后 BDTT 升高约 100K.

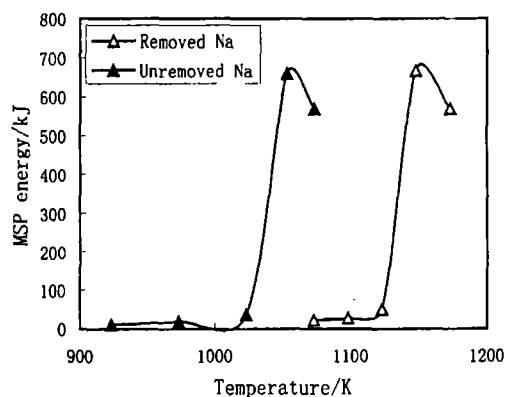


图 10 MSP 能量随测试温度变化

Fig. 10 Dependence of MSP energy on testing temperatures

根据材料变形机理<sup>[7,9]</sup>, 一般地对于多晶材料发生脆性延性转变时, 在裂纹尖端应力的释放有两种方式. 一种表现为脆性的断裂方式, 其所需的能量为产生新的表面所需表面能  $2\sigma$ ; 另一种表现为延性的晶界滑移方式, 其所需能量为晶界滑移激活能  $\gamma$ . 在较低温度下发生断裂所需的产生新的表面能较晶界滑移激活能小, 所以断裂方式优先发生, 表现为脆性断裂. 随着温度的升高, 晶界滑移慢慢变的容易起来, 当其激活能与材料断裂产生新表面所需要的能量相当时, 就发生脆性到延性的转变. 在此温度以上, 材料的晶界滑移激活能较材料断裂能低, 相应的优先发生晶界滑移, 材料表现为延性断裂. 在本研究中, 材料经脱 Na 处理, 但其对材料断裂的表面能影响很小, 可以认为材料断裂能没发生变化. 然而, 与前面讨论的材料蠕变类似, 经脱 Na 处理, 材料的晶界滑移变得较未脱 Na 难, 其激活能要升高. 这样, 要使材料发生延性变形, 温度需要进一步升高才会发生脆性延性转变. 结果经

脱 Na 处理, 材料的 BDTT 升高约 100K.

#### 4 结论

$\text{Na}_2\text{O}$  含量对  $\text{MoSi}_2/\text{Oxide}$  系发热元件的力学性能有重要影响. 虽然经真空脱 Na 处理, 材料断裂强度特性没有发生明显变化, 低 Na 与高 Na 材料的平均强度和韦伯模数都约为 440MPa、13.5, 但是经 1573K 热处理 100h 后, 高 Na 材料的平均强度和韦伯模数降低到 345MPa、9.7, 而低 Na 材料仍拥有很高的强度 (432MPa) 和韦伯模数 (14.4); 并且低 Na 材料的高温蠕变特性也得到明显改善, 在 1243 和 1303K 时脱 Na 处理后材料的蠕变速率分别是未脱 Na 材料的 2/5 和 1/3 以下; 另外  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量对材料 BDTT 有重要影响, 真空脱 Na 处理后材料的 BDTT 升高约 100K.

#### 参考文献

- [1] 江 莞, 赵世柯, 王 刚 (JIANG Wan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, 16 (4): 577-580.
- [2] Jiang Wan, Uchiyama Tetsuo, et al. *J. Japan Inst. Metals*, 1997, 61 (3): 247-248.
- [3] Jiang Wan, Uchiyama Tetsuo. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1999, 46 (11): 1662-1166.
- [4] Jiang Wan, Li Jing-Feng, *J. Japan Inst. Metals*, 1995, 59 (10): 1055-1060.
- [5] 江 莞, 王 刚, 吴历斌, 等 (JIANG Wan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, 17 (4): 827-831.
- [6] Inui H, Ishikawa K, et al. *Intermetallics*, 2000, 8: 1159-1168.
- [7] Sadananda K, Feng C R, Mitra R, et al. *Mater. Sci. & Eng.*, 1999, A261: 223-238.
- [8] Cannon W R, langon T G. *J. Mater. Sci.*, 1998, 23: 1-20.
- [9] K Ito, K Matsuda, et al. *Mater. Sci. & Eng.*, 1999, A261: 99-105.
- [10] 江 莞, 李敬锋. 金属学报, 2002, 38 (4): 438-442.

### Effect of $\text{Na}_2\text{O}$ on Mechanical Properties of $\text{MoSi}_2/\text{Oxide}$ Composites for Heating Elements

WANG Gang<sup>1</sup>, JIANG Wan<sup>1</sup>, ZHAO Shi-Ke<sup>2</sup>

(1. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Department of Materials Science and Engineering Tsinghua University, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The effect of  $\text{Na}_2\text{O}$  on mechanical properties of  $\text{MoSi}_2/\text{oxide}$  composites for heating elements was investigated. The results obtained show that the specimens with low  $\text{Na}_2\text{O}$  content possess higher bending strength and Weibull modulus after heat treatment at 1773K for 100h. Furthermore, removed Na composites have better creep resistance and higher BDTT. Their creep strain rate is 2/5 and 1/3 or less than that of the unremoved Na composites at 1243K and 1303K, respectively, and their BDTT is increased 100K.

**Key words**  $\text{MoSi}_2$  heating element;  $\text{Na}_2\text{O}$ ; weibull modulus; creep; BDTT