

MoSi₂/不锈钢连接梯度过渡层的残余应力

徐金富^{1,3}, 张学彬^{2,3}, 费有静^{2,3}, 张亚非², 吴海飞¹, 叶以富¹

(1. 华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237;

2. 中国矿业大学 材料科学与工程学院, 徐州 221008;

3. 宁波工程学院 材料工艺研究所, 宁波 315016)

摘要: 采用放电等离子烧结(SPS)技术, 利用 MoSi₂/316L 梯度材料作为过渡层连接 MoSi₂ 与 316L 不锈钢, 并运用有限元软件 ANSYS 对 MoSi₂ 与 316L 不锈钢接头制备过程中所产生的残余应力进行分析。结果表明: 随成分分布指数 P 增加, 最大径向和轴向残余拉应力先减后增, 当 $P=0.8$ 时, 两者同时接近最小, 且 MoSi₂ 侧的最大径向拉应力较小; 随梯度层数 n 增加, 最大径向和轴向残余拉应力逐渐减小, 当 $n=9$ 时, 最大径向和轴向残余拉应力分别降为 $n=0$ 时的 24% 和 25%, 且梯度层继续增多时, 变化趋势变得平缓; 随梯度层厚度 d 增加, 最大径向和轴向残余拉应力逐渐减小, 当 $d=1.0$ mm 时, 变化趋势平缓; 利用 $P=0.8$ 、 $d=1.0$ mm、 $n=9$ 的 MoSi₂/316L 梯度材料作为过渡层体系获得致密且均匀的连接接头。

关键词: MoSi₂; 316L 不锈钢; 连接; 梯度过渡层; 残余应力

中图分类号: TB 33; TL 62

文献标识码: A

Residual stress in graded interlayer of MoSi₂/316L stainless steel joining

XU Jin-fu^{1,3}, ZHANG Xue-bin^{1,2}, FEI You-jing^{1,2}, ZHANG Ya-fei², WU Hai-fei¹, YE Yi-fu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 22100, China;

3. Institute of Techniques, Ningbo Institute of Engineering, Ningbo 315016, China)

Abstract: The feasibility of joining MoSi₂ to 316L stainless steel with spark plasma sintering(SPS) techniques was investigated with MoSi₂ /316L stainless steel graded material as the interlayer system. The residual stresses in the joint were analyzed by finite element software ANSYS. The results show that with the increase of compositional distribution exponent (P), the maximum radial and axial residual tension stresses increase firstly then decrease, approach to the minimum simultaneously when $P=0.8$, and the maximum radial tension stress of MoSi₂ side is relatively little. With increasing graded layer number (n), the maximum radial and axial residual tension stresses decrease gradually; When n is 9 the maximum radial and axial residual tension stresses are reduced by 24% and 25%, respectively, compared with those when n is 0, and both of the trends become smooth when n continues to increase gradually. With the increase of the graded layer thickness (d), the maximum radial and axial residual tension stresses decrease gradually, the trend becomes smooth when $d=1.0$ mm. The dense, uniform joints are obtained by using MoSi₂/316L graded material as the interlayer system when $P=0.8$, $d=1.0$ mm and $n=9$.

Key words: MoSi₂; 316L stainless steel; joining; graded interlayer; residual stress

MoSi₂ 具有高的熔点(2 030 °C)、适中的密度、极好的抗氧化性、良好的导热率以及在各种腐蚀环境中的稳定性, 被认为是目前最有前途的高温结构材料^[1-3], 在航空、汽车、能源等领域有广泛的应用^[4-6], 如用于燃气轮机的高温部件、气体燃烧器、喷管、高温过滤器以及火花塞等。

MoSi₂ 作为高温结构材料的基体材料要实现工程应用, 必须与其它材料(如铁和非铁合金)进行连接。由于异种材料间热膨胀系数(CTE)和连接温度的差异, 连接层常常因冷却时存在较大的残余应力而导致开裂, 至今尚无有效的解决办法。Conzone 等^[7]利用钎焊的方法, 以 CuAg/Nb/CuAg 作为过渡层, 实现 MoSi₂ 与 316L 不锈钢的连接, 但残余应力较大, 最高使用温度仅为 852 °C, 且只能在非氧化性环境中使用, 无法发挥 MoSi₂ 的耐高温和抗氧化特性。因此, 连接问题已成为 MoSi₂ 作为高温结构材料实现工程应用的主要瓶颈。由于梯度过渡层在冷却时产生的残余热应力对其连接强度起着决定性的作用, 且多层材料的残余应力难以用 X 射线等常规方法进行检测, 因此, 针对此类问题, 本文作者在设计梯度过渡层结构时, 利用有限元 ANSYS 软件, 对过渡层的残余热应力大小和分布进行模拟, 探讨梯度过渡层的成分分布指数、梯度层厚、层数对残余热应力大小、分布的影响, 利用 MoSi₂/316L 梯度材料作为过渡层, 选择合适的过渡层结构, 采用放电等离子烧结(SPS)技术, 实现 MoSi₂ 和不锈钢之间的连接。

1 分析模型的建立

1.1 几何模型及边界条件

采用热弹性模型^[8-9]来模拟计算 MoSi₂ 与 316L 不锈钢接头制备过程中所产生的残余热应力。假定高温时材料性能(如蠕变等)不发生变化, 冷却时无塑性变形, 各梯度层间界面结合良好, 材料的热物性参数均不随温度变化且为各向同性。接头为圆柱状试样, 其模型示意图见图 1, 直径 $D=20$ mm, 中心轴与底面的交点设为坐标原点, 按纵断面的 1/2 进行计算。沿 Y 轴方向将试样分割成 $n+2$ 层, 最底层为纯 316L 不锈钢, 厚度为 3.0 mm, 顶层为 MoSi₂(含 10%ZrO₂, 用以提高 MoSi₂ 的韧性), 厚度为 1.0 mm, 中间为梯度过渡层, 每层厚度为 d mm。采用矩形轴对称单元对模型的 1/2 截面进行有限元网格划分, 水平方向分 100 个单元, 垂直方向 316L 层分 30 个单元, MoSi₂ 层分 10 个单元, 各梯度层分 $10 \times d$ 个单元。模型的网格划分见图

2。

图 3 所示为 SPS 制备接头的阶梯状石墨模具。该模具可保证其上下两端有大约 250 °C 的温度梯度^[10]。因此, 试样边界条件如下: 下边界给定 1 200 °C 的温度约束, 上边界给定 $1\ 200+250/15 \times (4+n \times d)$ °C 的温度约束, 坐标原点固定, Y 轴在 X 方向位移为 0, 其他边界均为自由。

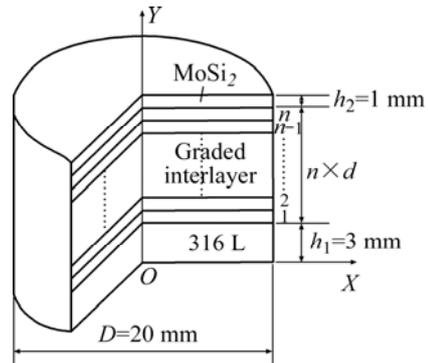


图 1 接头的设计模型

Fig.1 Design model of joint with graded interlayer

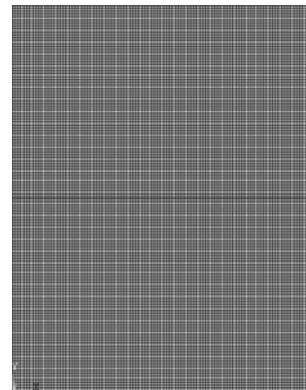


图 2 MoSi₂/316L 接头的有限元分析模型网格划分

Fig.2 Finite element analysis model of MoSi₂/316L joint

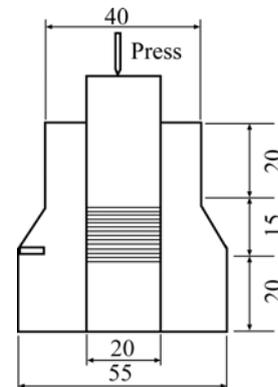


图 3 石墨模具示意图

Fig.3 Sketch diagram of graphite die(mm)

1.2 物性参数模型

MoSi₂ 和 316L 的基本物性参数见表 1。

表 1 MoSi₂、316L 和 ZrO₂ 的部分物理性能^[11-12]

Table 1 Some physical properties of MoSi₂ and 316L

Material	E/GPa	$\alpha/$ (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	K/(W· m·°C ⁻¹)	ν	$\sigma_f/$ MPa
MoSi ₂	420	8.1	25	0.3	560
316L	193	16	16.3	0.3	1 120
ZrO ₂	151	10.0	2.09	0.33	150

梯度过渡层的成分分布采用幂函数^[13]，即

$$\varphi_i = \left(\frac{y-3}{n \times d} \right)^P, 0 \leq y \leq n \times d, 1 \leq i \leq n \quad (1)$$

式中 φ_i 为第 i 层梯度层中 MoSi₂ 的体积分数； y 为第 i 层梯度层沿厚度方向的位置坐标，取 $y=3+(i-0.5) \times d$ ； d 为各梯度层的厚度， $n \times d$ 为过渡层的总厚度； P 为过渡层的成分分布指数，反映了过渡层中 MoSi₂ 成分沿梯度方向变化的速度。

梯度层的热膨胀系数 α 、泊松比 ν 和传热系数 K 按线性混合率计算^[14]，即

$$\begin{aligned} \alpha &= \varphi_1 \alpha_1 + \varphi_2 \alpha_2; \\ \nu &= \varphi_1 \nu_1 + \varphi_2 \nu_2; \\ \kappa &= \varphi_1 \kappa_1 + \varphi_2 \kappa_2; \end{aligned} \quad (2)$$

式中 下标 1、2 分别代表 MoSi₂ 和 316L 不锈钢，且 $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ 。

弹性模量 E 按修正的混合率计算^[15]，即

$$E = (\varphi_1 E_1 \frac{q + E_2}{q + E_1} + \varphi_2 E_2) / (\varphi_1 \frac{q + E_2}{q + E_1} + \varphi_2) \quad (3)$$

式中 q 为经验常数，取 $q=4\ 500$ MPa。

2 结果与分析

2.1 成分分布指数 P 对残余应力的影响

以 $d=1.0$ mm、梯度层数 $n=9$ 为例，残余应力与成分分布指数 P 的关系见图 4。可见，最大径向(X)与轴向(Y)残余拉应力均随 P 增大而先减后增，分别在 $P=1.0$ 和 $P=0.6$ 时出现低谷。梯度层热膨胀系数 CTE 与 P 的关系见图 5，由于残余应力主要与材料的热膨胀系数有关，当 $P=0.5$ 时，梯度层热膨胀系数与 316L 的热膨胀系数相差较大，与 MoSi₂ 的热膨胀系数接近；当 $P=1.5$ 时，梯度层热膨胀系数与 MoSi₂ 的热膨胀系

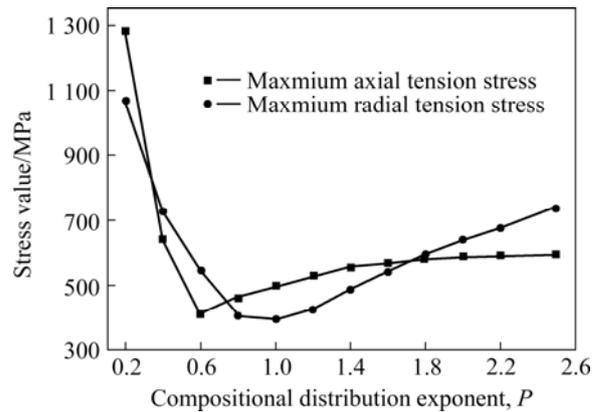


图 4 最大残余拉应力与成分分布指数 P 的关系

Fig.4 Relationship between maximum residual tension stress and compositional distribution exponent (P)

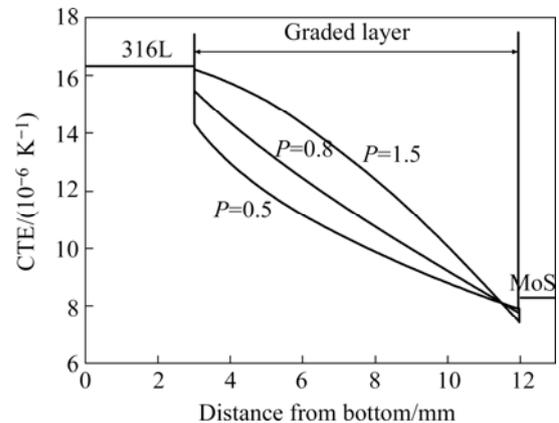


图 5 梯度层热膨胀系数 CTE 与 P 的关系

Fig.5 Relationship between CTE of graded layer and compositional distribution exponent (P)

数相差较大，与 316L 的热膨胀系数接近。这两种情况下，材料热膨胀系数匹配较差，残余应力较大；而当 $P=0.8$ 时，梯度层 CTE 与 316L、MoSi₂ 热膨胀系数比较匹配，残余应力较小。

据文献[16]报道，径向拉应力是引起 MoSi₂ 开裂(垂直于表面的裂纹)的主要原因，而轴向拉应力是引起层间开裂的主要原因。因此，按应力最小原则，初步确定 P 值为 0.6~1.0。

金属相承受拉应力的能力远远高于 MoSi₂，因此，在梯度层成分设计时，应通过调整成分分布指数 P ，使得最大拉应力中心尽可能处于金属相含量较高的部位。最大轴向残余拉应力中心与分布指数 P 的关系见图 6。可见，随着 P 值的增加，最大轴向残余拉应力的最大值位置从富 316L 端转到富 MoSi₂ 端。在 $P=0.6\sim 2.5$ 时， y 值(厚度方向)几乎都为 11.2，表明最大轴向残余拉应力中心位于靠近 MoSi₂ 侧的第 9 层梯度层中；

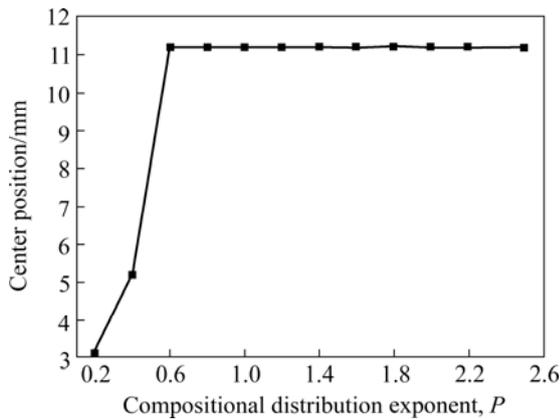


图6 最大轴向残余拉应力位置中心与组成分布指数的关系
Fig.6 Relationship between center position of maximum axial residual tension stress and compositional distribution exponent (P)

而 $P=0.2\sim 0.4$ 时, y 值小于 5.2, 此时最大轴向残余拉应力中心位于靠近 316L 侧的第 1 层至第 3 层梯度层中。故在考虑最小热应力的前提下, 把 $P=0.6\sim 1.0$ 作为备选区间。

随着 P 的增大, 最大轴向残余拉应力中心位置发生变化, 这主要是由梯度层物性参数的改变造成的。随着 P 的增大, 梯度层的物性参数的最大差别区域向富 MoSi₂ 端转移, 由于残余热应力在非均匀温度场中产生, 残余热应力的分布不仅受到物性参数的影响, 还受到梯度温度场的制约, 因而最大残余拉应力中心的位置从富 316L 端转向富 MoSi₂ 端。

在接头制备和使用过程中, 材料强度的薄弱环节往往是抗拉应力较差的 MoSi₂ 侧。故在考虑最小热应力及其发生位置的前提下, 进一步考察残余应力对 MoSi₂ 侧的影响。MoSi₂ 侧最大径向残余拉应力随成分

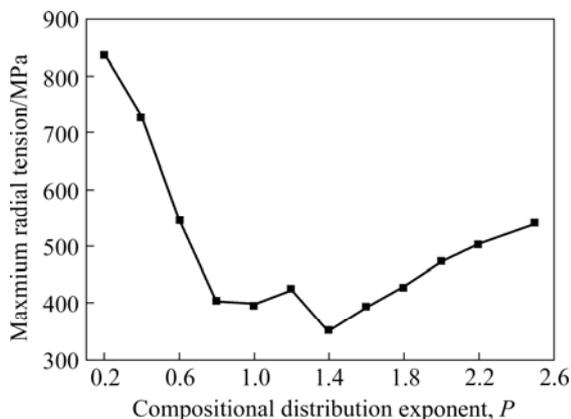


图7 MoSi₂ 侧最大径向拉应力随成分分布指数 P 的关系
Fig.7 Relationship between maximum radial tension stress of MoSi₂ side and compositional distribution exponent (P)

分布指数 P 的变化关系见图 7。可以看出, MoSi₂ 的最大径向残余拉应力值随成分分布指数 P 的增大而先急剧减小, 后缓慢增大, 在 $P=1.4$ 时最小。

综合上述 3 种因素, 选择 $P=0.8$ 为成分分布指数的最佳值, 即接头中最大径向和轴向残余拉应力同时接近最小, 且 MoSi₂ 侧的最大径向拉应力较小。

2.2 梯度层数 n 对残余应力分布的影响

以 $P=0.8$ 、 $d=1.0$ mm 为例, 残余应力与梯度层数 n 的关系见图 8。由图 8 可见, 最大径向和轴向残余拉应力随梯度层数 n 增加而逐渐减小。梯度层数 n 增多, 使得成分过渡更加均匀, 梯度层的物性参数得以缓慢过渡, 减小界面应力集中。当梯度层达到 9 层时, 最大径向和轴向残余拉应力分别降为没有梯度过渡层的 24% 和 25%, 且梯度层继续增多时, 两者变化趋势变得平缓, 但材料制备的难度增加。由图 8 可知, 采用 9 层梯度结构, 可以获得充分的热应力缓和效果。

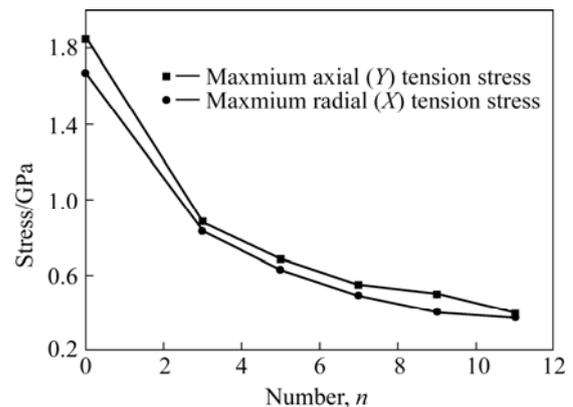


图8 最大拉应力与过渡层中梯度层数 n 的关系
Fig.8 Relationship between maximum tension stress and number (n) of graded layers in interlayer

2.3 梯度层厚度 d 对残余应力的影响

以 $P=0.8$ 、梯度层数 $n=9$ 为例, 残余应力与梯度层厚度 d 的关系见图 9。可见, 最大径向和轴向残余拉应力值随梯度层厚度 d 增加而逐渐减小, 当 $d=1.0$ mm 时, 两者分别降为没有梯度过渡层的 24% 和 25%, 这表明梯度过渡层的引入能显著缓和热应力。当 d 较小时, 随着 d 的增大, 最大拉应力值出现较大的变化, 尤其是最大径向拉应力变化明显, 说明 d 的增加对缓和热应力有很好的效果; 当 d 增大到一定值时, 最大值变化趋势变得缓和; 当 $d=1.0$ mm 后继续增大时, 进一步变缓的趋势并不明显, 且最大轴向拉应力基本没有什么变化。说明增大 d 可以细化成分分布, 使梯度层的热膨胀系数和弹性模量得以缓慢过渡, 避免物

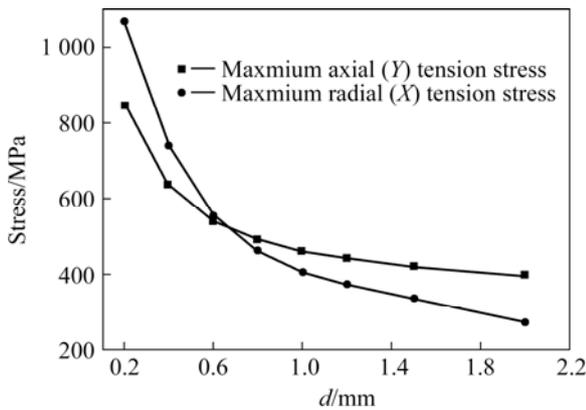


图9 最大拉应力与过渡层中梯度层厚度d的关系

Fig.9 Relationship between maximum tension stress and thickness (d) of each graded layer in interlayer

性过度失配造成的界面应力集中。

MoSi₂/316L接头热应力的计算与讨论都是建立在两种组成相MoSi₂和316L的基础上，而且材料从制备温度冷却到室温的过程中只经历弹性变形。实际上，低熔点316L不锈钢在高温下可能会发生塑性变形和低速蠕变，而MoSi₂虽然熔点很高，但也可能会发生一些缓慢的自扩散。这些都会导致材料在制备过程中热应力的松弛，使以上理论计算热应力的数值比实际值大，因而单从应力的角度而言，设计结果是安全的。

3 接头制备

将设计结果P=0.8、n=9、d=1.0 mm代入式(1)可得梯度过渡层的成分(见表2)。实验原料为商用MoSi₂粉末，粒度<10 μm，纯度98%；ZrO₂粉末，粒度40 nm，纯度99%；316L不锈钢粉末，粒度165 μm，纯度98%。将各层材料粉末分别置于玛瑙罐中，在QM-SB型行

表2 梯度过渡层的成分

Table 2 Composition of MoSi₂/316L stainless steel graded interlayer (volume fraction, %)

Layer	316L powder	MoSi ₂ powder
A	90.10	9.90
B	76.15	23.85
C	64.11	35.89
D	53.03	46.97
E	42.57	57.43
F	32.56	67.44
G	22.92	77.08
H	13.57	86.43
I	4.47	95.53

星球磨机上球磨混合4 h。并将各层混合均匀的粉末在石墨模具(图3)中一层一层铺填，装料顺序为：316L粉末、A、B、C、D、E、F、G、H、I、MoSi₂粉末(含10%ZrO₂)，其中纯316L层厚度为3 mm，A、B、C、D、E、F、G、H、I各层厚度均为1 mm、MoSi₂层(含10%ZrO₂)的厚度为1 mm。每铺一层粉末后，进行6 MPa压力预压处理。随后在日本住友石炭公司研制的SPS-1030型烧结系统上进行烧结。SPS烧结工艺参数见图10。

烧结后将试样沿纵截面切开，经抛光后，利用S250 MK3型扫描电子显微镜(SEM)观察过渡层相界面结合情况。接头中部分界面见图11。在有限元

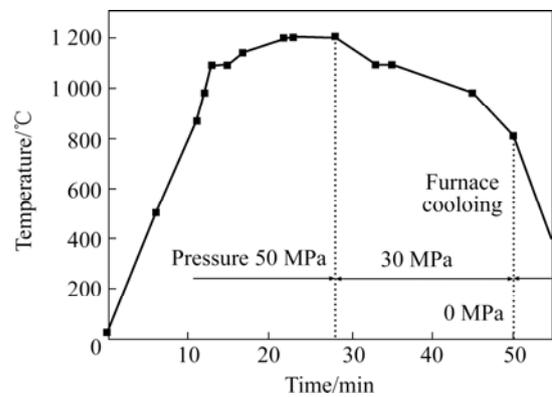


图10 SPS 烧结工艺参数

Fig.10 Processing parameter of SPS sintering

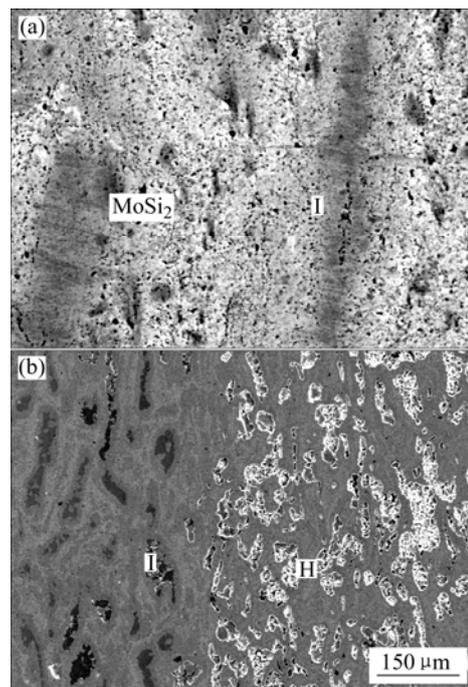


图11 MoSi₂/316L 接头界面的 SEM 像

Fig.11 SEM images for MoSi₂/316L joints

残余应力分析中,第9层梯度层中轴向拉应力较大,而图11(a)中界面 MoSi₂-I、I-H 无宏观缺陷,没有层间开裂现象,界面结合紧密;MoSi₂ 端径向拉应力较大,而图11(b)中没有发现垂直于 MoSi₂ 表面的裂纹。这表明接头连接良好。

4 结论

1) 随着成分分布指数 P 的增加,最大径向和轴向残余拉应力先减后增,当 $P=0.8$ 时两者同时接近最小,且 MoSi₂ 侧的最大拉应力较小。

2) 随着梯度层数 n 的增加,最大径向和轴向残余拉应力逐渐减小,当 $n=9$ 时分别降为没有梯度方便过渡层的 24%和 25%,对缓和热应力的效果较好,为了制备的方便,梯度层数取 9 即可有效地缓和热应力。

3) 随着梯度层厚度 d 的增加,最大径向和轴向残余拉应力逐渐减小,当 $d=1.0$ mm 时两者变化趋势平缓。

4) 利用 $P=0.8$ 、 $d=1.0$ mm、 $n=9$ 的 MoSi₂/316L 梯度材料过渡层体系获得了致密且均匀的连接接头。

REFERENCES

- [1] Kuchino J, Kurokawa K, Shibayama T, Takahashi H. Effect of microstructure on oxidation resistance of MoSi₂ fabricated by spark plasma sintering [J]. Vacuum, 2004, 73: 623-628.
- [2] Krakhmalev P V, Strom E, Li C. Microstructure and properties stability of Al-alloyed MoSi₂ matrix composites [J]. Intermetallics, 2004, 12: 225-233.
- [3] 席俊杰, 陈华辉, 吴中, 王利秋. MoSi₂ 材料的强韧化[J]. 金属热处理, 2006, 31(8): 32-35.
XI Jun-jie, CHEN Hua-hui, WU Zhong, WANG Li-qiu. Strengthening and toughening of MoSi₂ material[J]. Heat Treatment of Metals, 2006, 31(8): 32-35.
- [4] Vasudevan A K, Petrovic J J. A comparative overview of molybdenum disilicide composites[J]. Mater Sci Eng A, 1992, A155: 2-3.
- [5] Petrovic J J. Mechanical behavior of MoSi₂ and MoSi₂ composites[J]. Mater Sci Eng A, 1995, A192/193: 31-37.
- [6] Petrovic J J. Processing of MoSi₂-Based Intermetallics[J]. Mater Sci Eng A, 1997, A239/240: 485-492.
- [7] Conzone S D, Butt D P, Bartlett A H. Joining MoSi₂ to 316L stainless steel [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 3369-3374.
- [8] 李云凯, 王勇, 韩文波. PSZ/Mo 功能梯度材料的优化设计[J]. 机械工程材料, 2003, 27(2): 14-16.
LI Yun-kai, WANG Yong, HAN Wen-bo. Structure optimization of PSZ/Mo functionally gradient materials[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2003, 27(2): 14-16.
- [9] 陶光勇, 郑子樵, 刘孙和. W/Cu 梯度功能材料板温态热应力分析[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 694-700.
TAO Guang-yong, ZENG Zi-qiao, LIU Sun-he. Analysis of steady thermal stress in plate of W/Cu functionally graded material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(4): 694-700.
- [10] Shinichi Miyamoto, Masato Tani, Masao Tokita. Homogenization of Functionally Graded Materials (FGM) by Spark Plasma Sintering (SPS)[C]// NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials. Tokyo: NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials, 1999: 183-186.
- [11] Vaidya r U, Rangaswam Y P, Bourke M A M, et al. Measurement of bulk residual stresses in molybdenum disilicide/stainless steel joints using neutron scattering [J]. Acta Materilia, 1998, 46(6): 2047-2061.
- [12] 许杨健, 涂代惠, 李现敏. 换热边界下梯度功能材料板稳态热应力[J]. 机械工程材料, 2004, 28(7): 15-17.
XU Yang-jian, TU Dai-hui, LI Xian-min. Steady thermal stress of functionally gradient material plate under convective heat transfer boundary[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2004, 28(7): 15-17.
- [13] 张丽娟, 饶秋华, 贺跃辉, 肖逸峰, 黄自谦, 谢宏. 梯度功能材料热应力的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, 10(5): 257-262.
ZHANG Li-juan, RAO Qiu-hua, HE Yue-hui, XIAO Yi-feng, HUANG Zi-qian, XIE Hong. Research advance on thermal stress of functionally gradient materials[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2005, 10(5): 257-262.
- [14] 张雁, 刘霓生, 陈林泉, 王书贤, 刘勇琼. 梯度功能材料物性参数的推定方法[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(1): 77-80.
ZHANG Yan, LIU Ni-sheng, CHEN Lin-quan, WANG Shu-xian, LIU Yong-qiong. Determination of the physical properties of functional gradient materials[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2004, 27(1): 77-80.
- [15] 张幸红, 曲伟, 张学忠, 李亚辉, 韩杰才. TiC-Ni 梯度功能材料的优化设计[J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(1): 81-83.
ZHANG Xing-hong, QU Wei, ZHANG Xue-zhong, LI Ya-hui, HAN Jie-cai. Optimum design of TiC-Ni functionally graded materials[J]. Material Science & Technology, 2000, 8(1): 81-83.
- [16] 张幸红, 韩杰才, 王保林, 杜善义. TiC-Ni 梯度功能材料的燃烧合成与残余应力分析[J]. 宇航学报, 2001, 22(1): 89-94.
ZHANG Xing-hong, HAN Jie-cai, WANG Bao-lin, DU Shan-yi. Combustion synthesis and thermal stress analysis TiC-Ni FGM[J]. Journal of Astronautics, 2001, 22(1): 89-94.

(编辑 何学锋)