

文章编号: 1004-0609(2005)01-0100-05

## 热处理对 $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$ 单晶显微结构的影响<sup>①</sup>

杨海波, 李 伟, 单爱党, 吴建生  
(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030)

**摘 要:** 电弧熔炼制备的  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  合金为  $\text{MoSi}_2$  (C11<sub>b</sub> 结构) 和  $\text{NbSi}_2$  (C40 结构) 两相组织。以电弧熔炼得到的合金为母合金, 通过光学悬浮区域熔炼法, 选择适当的生长速度 4 mm/h 制备了  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  单晶, 单晶结构为 C40 结构。对单晶在 1 200~1 700 °C 进行不同时间的退火处理。研究了不同热处理制度对合金显微结构的影响规律。结果表明: 经 1 600 °C, 6 h 退火处理后, 在合金中形成了排列紧密、方向取向相同的全片层状结构, 片层间距为 200~300 nm。经 EDS 分析, 这种片层结构由贫 Nb 的 C11<sub>b</sub> 相和富 Nb 的 C40 相组成。

**关键词:** Mo-Si 系; 单晶; 金属间化合物; 退火; 显微结构

中图分类号: TG 146.412

文献标识码: A

## Effect of heat treatment on microstructure of $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$ single crystal

YANG Hai-bo, LI Wei, SHAN Ai-dang, WU Jian-sheng  
(School of Materials Science and Engineering,  
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

**Abstract:** The intermetallics of  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  with duplex C11<sub>b</sub> and C40 phases was prepared by arc-melting as the alloy used for single crystal growth.  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  single crystal was then prepared by using optical floating zone melting method at a rate of 4mm/h. The crystal structure of the single crystal is C40 structure. A series of heat treatments (the treatment temperature is between 1 200~1 700 °C) were conducted on the single crystal. The effect of heat treatment on microstructure was investigated in detail. A full lamellar structure was observed after annealing at 1 600 °C for 6h, and the lamellar spacing is between 200~300 nm. EDS analysis indicates that the lamellar structure consists of C11<sub>b</sub> phase (low Nb) and C40 phase (high Nb).

**Key words:** Mo-Si system; single crystal; intermetallics; annealing; microstructure

过去的十几年中, 硅化物基合金作为超高温结构材料的研究已经成为国内外研究工作者的研究重点之一<sup>[1-4]</sup>。其中 C11<sub>b</sub> 结构的  $\text{MoSi}_2$  具有优异的抗高温氧化性能及潜在的低温塑性变形能力, 是作为基体材料的首选材料之一<sup>[5-9]</sup>。 $\text{MoSi}_2$  单晶在 -100 °C 温度, 除了 [001] 方向, 其他方向几乎都能表现出压缩塑性应变, 但是,  $\text{MoSi}_2$  的低温韧性差与高温 (高于 1 200 °C) 抗蠕变性能不足制约了其工业应用<sup>[10]</sup>。过去的研究表明, 与陶瓷复合或加入其

他的难熔金属可以提高  $\text{MoSi}_2$  的力学性能<sup>[11]</sup>。最近的研究显示, 具有 C40 结构的  $\text{NbSi}_2$  是期望改善  $\text{MoSi}_2$  力学性能的最佳选择之一。这是因为  $\text{NbSi}_2$  在低温下仍然能够产生塑性变形, 并且能够对  $\text{MoSi}_2$  产生反常强化, 在 1 400 °C 时出现强化最高峰<sup>[12]</sup>。另外,  $\text{MoSi}_2$  与  $\text{NbSi}_2$  两相在接近其熔点的温度下依然能够稳定存在<sup>[13]</sup>。Umakoshi 等<sup>[14]</sup> 的研究表明, 双相  $\text{MoSi}_2$  (C11<sub>b</sub>)/ $\text{NbSi}_2$  (C40) 合金具有很高的 高温强度。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50131030)

收稿日期: 2004-05-08; 修订日期: 2004-10-18

作者简介: 杨海波 (1977-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 杨海波; 电话: 021-62932440; 传真: 021-52540011; E-mail: yanghaibo@sjtu.edu.cn

本文作者采用光学悬浮区域熔炼法, 选择适当的晶体生长速率, 制备  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  单晶。通过对  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  单晶进行一系列退火处理, 研究  $\text{C}11_b/\text{C}40$  片层结构在合金中的形成规律, 确定形成具有相同取向关系的  $\text{C}11_b/\text{C}40$  全片层显微结构的热处理制度。

## 1 实验

选用纯金属  $\text{Mo}$  (99.9%) 和纯  $\text{Si}$  (99.99%) 为原料于真空电弧炉中制备合金锭(质量为 20 g), 合金锭成分为  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$ , 为了确保合金成分的均匀, 所有合金锭均反复熔炼 6 次。将 3 个合金锭滴铸成一根尺寸为  $d6\text{ mm} \times 80\text{ mm}$  的合金棒作为单晶生长的母合金。 $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  单晶生长采用光学悬浮区域熔炼法, 单晶生长速率为  $4\text{ mm/h}$ 。将生长出的单晶在  $1200\sim 1700\text{ }^\circ\text{C}$  进行不同时间的一系列退火处理。热处理后的试样表面经打磨、抛光后用体积分数为 20% 硝酸+ 40% 盐酸+ 40% 氢氟酸腐蚀约 10 s 后, 利用扫描电子显微镜和透射电镜观察退火前后试样的显微组织及变化规律。利用 X 射线衍射及 EDS 能谱确定各合金中的相组成及成分。

## 2 实验结果

### 2.1 $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$ 单晶制备

图 1 所示为采用  $4\text{ mm/h}$  生长速度制备的单晶宏观形貌。单晶尺寸为  $(d4\sim 6\text{ mm}) \times 40\text{ mm}$ 。图 2 所示为垂直单晶生长方向平面的 X 射线 Laue 衍射花样, 与标准 C40 结构  $(110)$  面 Laue 图对比, 可以确定所生长单晶垂直于生长方向面为  $(1120)$ 。

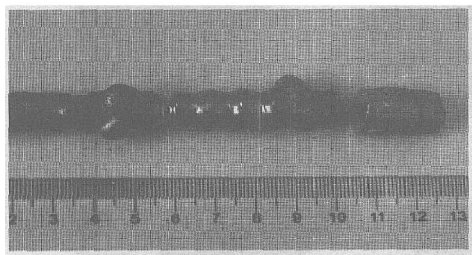


图 1  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  单晶的宏观形貌

Fig. 1 Appearance of  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  single crystal

### 2.2 $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$ 单晶的热处理

X 射线衍射分析表面,  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  单晶为 C40 结构, 经  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  退火 6 h 后, 合金由 C40

相和  $\text{C}11_b$  相组成, 结果如图 3 所示。

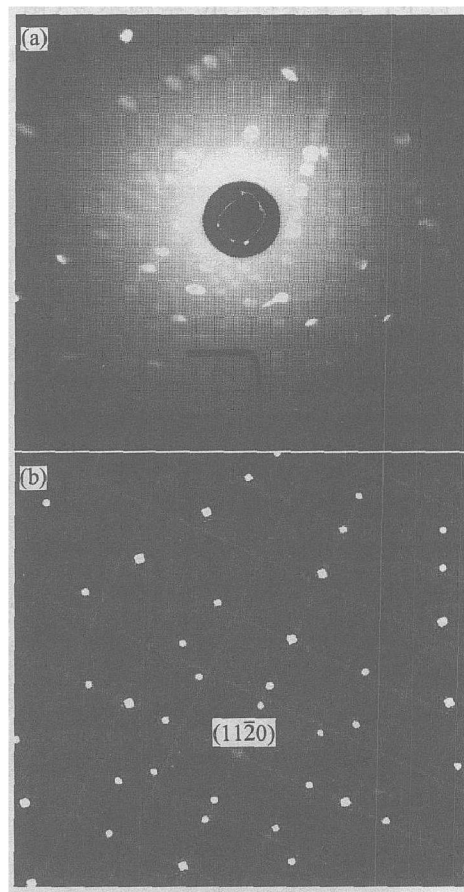


图 2 垂直  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  单晶生长方向平面的 Laue 衍射花样和 C40  $(1120)$  面标准 Laue 花样

Fig. 2 Laue diffraction pattern of  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  crystal plane vertical to its growth direction (a) and standard  $(1120)$  plane of C40 structure (b)

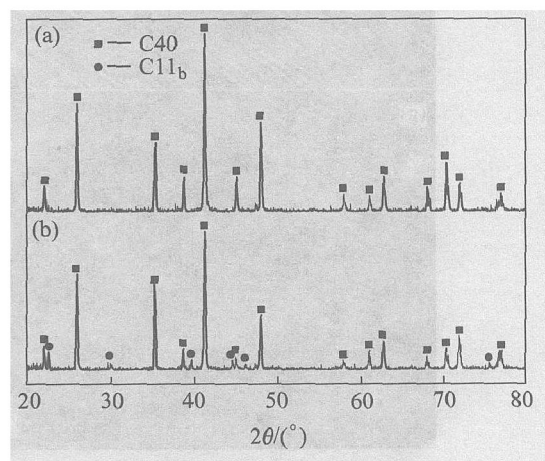


图 3  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  单晶和  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  退火 6 h 样品的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  single crystal (a) and sample annealed at  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  for 6 h (b)

经 1 200~ 1 700 °C 一系列退火处理后发现: 在 1 400 °C 以下, 合金保持 C40 结构不变(图 4(a)); 当退火温度为 1 400 °C 时, 合金中出现 C11<sub>b</sub> 相(图 4(b)); 延长退火时间, C11<sub>b</sub> 相长大(图 4(c)); 经 1 500 °C 退火 6 h 后, 合金显微结构变为全片层状,

同时包含大晶粒的 C11<sub>b</sub> 相(图 4(d)), 延长退火时间, C11<sub>b</sub> 相不再继续生长, 但部分片层之间发生融合现象(图 4(e)); 经 1 600 °C 退火 6 h 后, 合金显微结构变为完全片层结构(图 4(f)), 层间距为 200 ~ 300 nm(图 4(h)); 经 1 700 °C 退火 24 h, 在合金

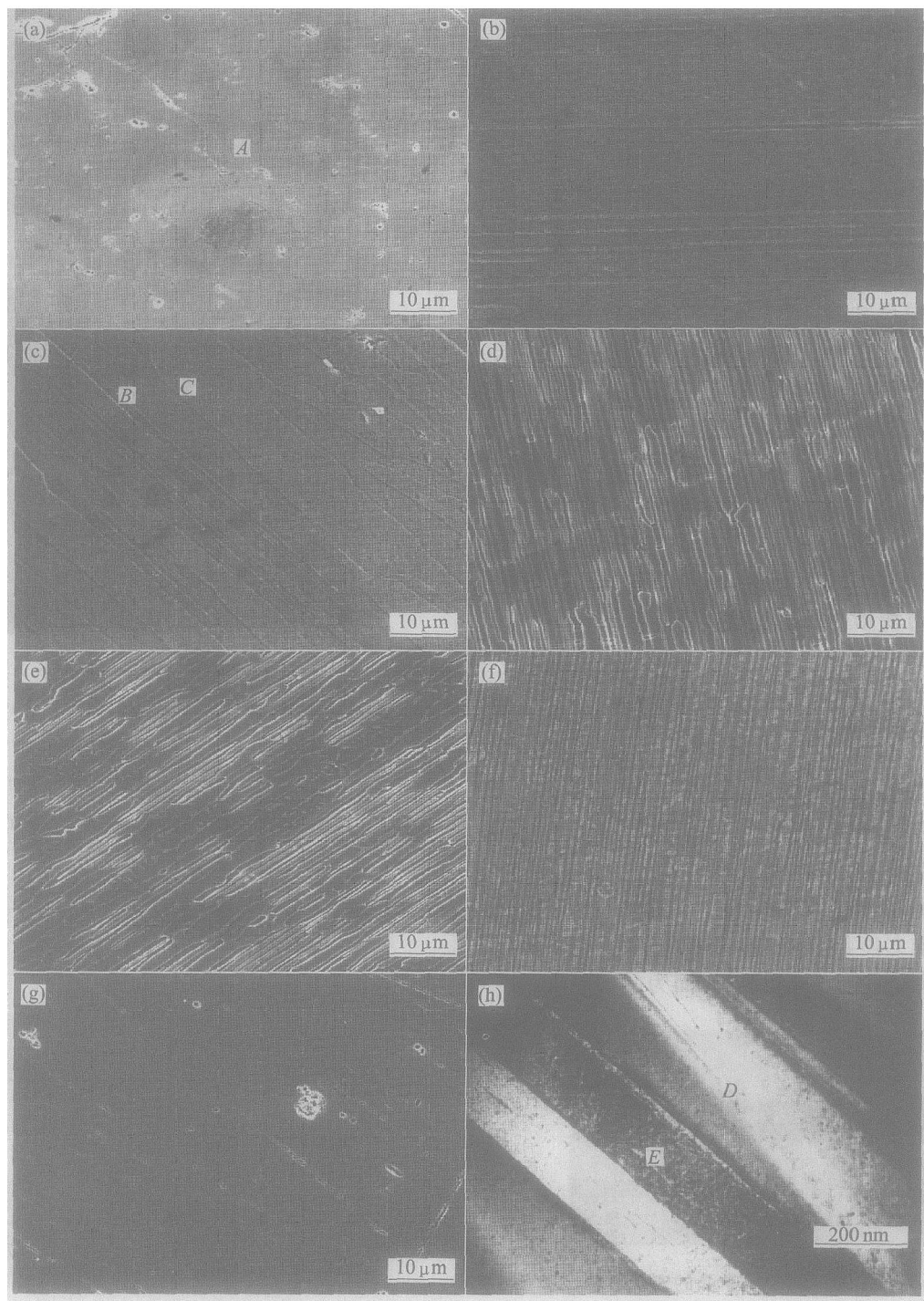


图 4 ( $\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}$ ) $\text{Si}_2$  单晶经不同条件退火后的 SEM 形貌及 TEM 像

**Fig. 4** SEM morphologies (a~g) and TEM image(h) of ( $\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}$ ) $\text{Si}_2$  single crystal alloys annealed under different conditions  
(a) —1 300 °C, 24 h; (b) —1 400 °C, 6 h; (c) —1 400 °C, 12 h; (d) —1 500 °C, 6 h;  
(e) —1 500 °C, 12 h; (f) —1 600 °C, 6 h; (g) —1 700 °C, 24 h; (h) —1 600 °C, 6 h

中没有观察到 C11<sub>b</sub> 相的出现, 合金结构为 C40(图 4(g))。表 1 列出了 (Mo<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>)Si<sub>2</sub> 单晶与 1 600 °C 退火 6 h 后合金中各相的成分。

表 1 (Mo<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>)Si<sub>2</sub> 合金的 EDS 成分分析  
**Table 1** EDX analysis for spots indicated in Fig. 4(a), 4(c), 4(h) of (Mo<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>)Si<sub>2</sub> alloy (mole fraction, %)

| Spot                  | Mo    | Nb   | Si    |
|-----------------------|-------|------|-------|
| A (C40)               | 28.43 | 4.95 | 66.62 |
| B (C40)               | 28.83 | 5.15 | 65.97 |
| C (C11 <sub>b</sub> ) | 31.14 | 3.41 | 66.45 |
| D (C40)               | 26.81 | 7.14 | 66.05 |
| E (C11 <sub>b</sub> ) | 31.75 | 1.43 | 66.82 |

3 讨论

Umakoshi 等<sup>[15]</sup> 采用 0.25 mm/h 的生长速率制备了 (Mo<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>)Si<sub>2</sub> 单晶, 采用 5 mm/h 及 10 mm/h 的生长速率均没有制得单晶, 而得到了 MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> 双相合金。因此作者认为制备 (Mo<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>)Si<sub>2</sub> 单晶的极限生长速率应当在 4~5 mm/h 之间。

1 300 °C 以下对 C40 结构 (Mo<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>)Si<sub>2</sub> 单晶进行退火, 没有出现 C40 到 C11<sub>b</sub> 的相变, 这是因为在此温度范围内退火不能提供足够高的能量使原子进行迁移。经 1 400 °C 退火, 出现了 C40 到 C11<sub>b</sub> 的相变, 这种相变可以认为是无核相变, 依靠合金中微小的成分起伏, 在 Nb 含量偏高处首先发生相变。因此只在合金的某些区域形成了 C11<sub>b</sub> 相(图 4(b))。在此温度延长退火时间, 已形成的 C11<sub>b</sub> 相成为继续相变的核, 相变过程转变为有核相变, 观测到的结果就是在合金中出现了大块的 C11<sub>b</sub> 相与 C40 基体相交错分布的双相结构, 如图 4(c) 所示。1 600 °C 使得最初的 C40 到 C11<sub>b</sub> 的无核相变对成分的起伏更加敏感, 相变极易发生。Umakoshi 等<sup>[15]</sup> 通过定向凝固制备了 MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> 双相合金, 在其制备的合金中, 除了 C40 和 C11<sub>b</sub> 相以外, 也包含了 C40/C11<sub>b</sub> 片层结构。他们的研究表明, 片层结构中的 C40 相和 C11<sub>b</sub> 相存在着一定位向关系, 即  $[\bar{1}120]_{C40 \text{ in lamellar}} \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{C11_b \text{ in lamellar}}$  和  $[0001]_{C40 \text{ in lamellar}} \parallel [110]_{C11_b \text{ in lamellar}}$ 。因此, 1 500 °C 退火所导致的 C40 到 C11<sub>b</sub> 的相变必然使得新形成的 C11<sub>b</sub> 相与 C40 母相之间有严格的位向关系, 对合金的显微结构影响表现为形成取向一致的全片层结

构(图 4(d))。在此温度范围延长退火时间, C11<sub>b</sub> 相基本没有出现长大的现象, 而出现了在某些区域片层结构发生融合的现象。这一现象的产生可能与片层结构的热稳定性有关, 对于片层结构热稳定性的研究目前还在研究当中。与 1 500 °C 退火相比, 1 600 °C 为相变提供了更高的能量, 可以看到 1 600 °C 退火 6 h 后, 合金微观结构表现为非常密集的层片状结构, 层间距只有 200~300 nm(图 4(f), 4(h))。比较图 4(c) 和图 4(h) 中 C40 相与 C11<sub>b</sub> 相的成分可以发现, 经过相变后形成的 C11<sub>b</sub> 相都是贫 Nb 的, 但图 4(h) 中的 C11<sub>b</sub> 相所含的 Nb 含量更低, 这种更低 Nb 含量的 C11<sub>b</sub> 相的形成对于母相 C40 相的 Nb 含量要求也低, 但是相变的发生却需要更高的能量。可以想象, C11<sub>b</sub> 相中的 Nb 含量低, 在合金总 Nb 含量不变的情况下, 必然能够形成更高的体积分数。因此, 能够得到排列非常紧密的层状结构(图 4(h))。但是 1 700 °C 的退火却没有使得 C40 到 C11<sub>b</sub> 的相变发生。作者认为 1 700 °C 已经超过了此相变发生的相转变温度。

到目前为止, MoSi<sub>2</sub>-NbSi<sub>2</sub> 在高温区的伪二元相图还不清楚。假设 MoSi<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub> 与 MoSi<sub>2</sub>-NbSi<sub>2</sub> 有相似的相图, Nakano 等<sup>[14]</sup> 做出了 MoSi<sub>2</sub>-NbSi<sub>2</sub> 相图(如图 5 所示)。对于 (Mo<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>)Si<sub>2</sub> 合金而言, 1 700 °C 的温度已经到达了 C40 单相区, 因此在此温度即使退火 24 h 亦不会发生相变, 合金依然保持 C40 结构不变(图 4(g))。

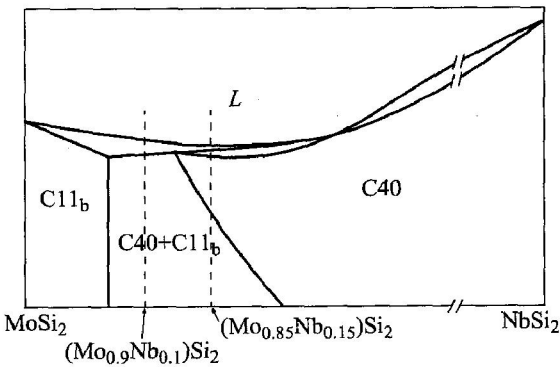


图 5 根据 MoSi<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub> 相图得到的 MoSi<sub>2</sub>-NbSi<sub>2</sub> 伪二元相图<sup>[14]</sup>

**Fig. 5** MoSi<sub>2</sub>-NbSi<sub>2</sub> pseudo-binary phase diagram predicted from MoSi<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub> system<sup>[14]</sup>

4 结论

1) 1 300 °C 以下退火, 对 (Mo<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>)Si<sub>2</sub> 单晶的组织结构没有影响。C40 到 C11<sub>b</sub> 的相变温度

必须高于 1 300 ℃。

2) 1 400 ℃退火形成了 C40/C11<sub>b</sub> 双相结构, C11<sub>b</sub> 相随退火时间的延长长大。

3) 1 500 ℃退火形成了 C40/C11<sub>b</sub> 全片层结构, 随退火时间延长部分片层结构出现融合现象。

4) 经 1600 ℃退火 6 h 后, 形成了紧密排列的 C40/C11<sub>b</sub> 全片层结构, 片层间距为 200~ 300 nm。

5) ( $\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}$ )Si<sub>2</sub> 合金在相图中 C40 与 C40 + C11<sub>b</sub> 的转变温度约为 1 700 ℃。

## REFERENCES

- [1] Raj S V, Whittenberger J D, Zeumer B, et al. Elevated temperature deformation of Cr<sub>3</sub>Si alloyed with Mo [J]. *Intermetallics*, 1999, 7(7): 743 - 755.
- [2] Sadananda K, Feng C R, Mitra R, et al. Creep and fatigue properties of high temperature silicides and their composites [J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, A261(1 - 2): 223 - 238.
- [3] Yamaguchi M, Inui H, Ito K. High-temperature structural intermetallics [J]. *Acta Mater*, 2000, 48(1): 307 - 322.
- [4] Yoshimi K, Yoo M H, Wereszczak A A, et al. Yielding and flow behavior of Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> single crystals [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45(11): 1321 - 1326.
- [5] Mason D P, van Aken D C. On the creep of directionally solidified MoSi<sub>2</sub>-Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> eutectics [J]. *Acta Metall Mater*, 1995, 43(3): 1201 - 1210.
- [6] Maruyama T, Yanagihara K. High temperature oxidation and peeling of Mo(Si, Al)<sub>2</sub> [J]. *Mater Sci Eng A*, 1997, A239 - 240(1 - 2): 828 - 841.
- [7] Frankwicz P S, Perepezko J H. Phase stability of MoSi<sub>2</sub> in the C11<sub>b</sub> and C40 structures at high temperatures [J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, A246(1 - 2): 199 - 206.
- [8] Shan A D, Wei F, Hitoshi H, et al. Microstructure and mechanical properties of MoSi<sub>2</sub>-X (X = Al, B, Nb) alloys fabricated by MA-PDS process [J]. *Materials Transactions*, 2002, 43(1): 5 - 10.
- [9] Inui H, Ishikawa K, Yamaguchi M. Effects of alloying elements on plastic deformation of single crystals of MoSi<sub>2</sub> [J]. *Intermetallics*, 2000, 8(9 - 11), 1131 - 1145.
- [10] Petrovic J J, Vasudevan A K. Key developments in high temperature structural silicides [J]. *Mater Sci Eng*, 1999, A261(1 - 2): 1 - 5.
- [11] Shaw L, Miracle K, Abbaschian R. Microstructure and mechanical properties of metal/oxide and metal/silicide interfaces [J]. *Acta Metall Mater*, 1995, 43(12): 4267 - 4279.
- [12] Nakano T, Kishimoto M, Furut D, et al. Effect of substitutional elements on plastic deformation behaviour of NbSi<sub>2</sub>-based silicide single crystals with C40 structure [J]. *Acta Mater*, 2000, 48(13): 3465 - 3475.
- [13] Boettinger W J, Perepezko J H, Frankwicz P S. Application of ternary phase diagrams to the development of MoSi<sub>2</sub>-based materials [J]. *Mater Sci Eng A*, 1992, A155(1 - 2): 33 - 34.
- [14] Nakano T, Azuma M, Umakoshi Y. Microstructure and high-temperature strength in MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> duplex silicides [J]. *Intermetallics*, 1998, 6(7 - 8): 715 - 722.
- [15] Nakano T, Nakai Y, Maeda S, et al. Microstructure of duplex-phase NbSi<sub>2</sub> (C40)/MoSi<sub>2</sub> (C11<sub>b</sub>) crystals containing a single set of lamellae [J]. *Acta Mater*, 2002, 50(7): 1781 - 1795.

(编辑 陈爱华)