

文章编号:1671-6833(2017)06-0088-04

典型 MoSi₂ 发热元件物相与显微结构分析

黄文江,周颖,李斯,马成良,史幸福,王世界

(郑州大学 材料科学与工程学院,河南 郑州 450001)

摘 要:采用 XRD、SEM 和 EDS 等手段分别对 Kanthal 公司 Super 1700、Super 1800 和国产某厂三种不同 MoSi₂ 发热元件的物相组成、微观形貌和微区元素成分进行分析,探讨了非 MoSi₂ 相对典型发热元件使用性能的影响,结果表明:①单质 Mo 对 MoSi₂ 发热元件使用温度的提高非常不利;在高温条件,残留的单质 Mo 会与氧气反应生成气相的 MoO₃,使发热元件表面鼓泡并造成玻璃膜破坏.②国产发热元件生产过程中应适当提高膨润土的加入量,并严格控制膨润土中 K、Na 等活泼碱金属氧化物的量.③通过添加 W 元素合金化的方法来制备复合 MoSi₂ 粉并取代传统的 MoSi₂ 粉,可以提高发热元件的使用温度和使用寿命.

关键词:发热元件; MoSi₂; 膨润土; 保护膜; 合金化

中图分类号:TB34 文献标志码: A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2017.06.013

0 引言

MoSi₂ 是一种金属间化合物,具有陶瓷和金属的双重特性:既具有类似金属的导电性,又具有类似陶瓷的耐高温抗氧化性^[1];是一种潜在的可用于 1 500 ℃ 的高温结构材料.目前 MoSi₂ 材料最广泛的应用是作为高温电炉使用的发热元件^[2].

自从 1956 年瑞典 Kanthal 公司第一次将二硅化钼发热元件投放市场以来,历经半个多世纪的发展,Kanthal Super 的系列产品一直引领着二硅化钼发热元件技术的进步,最高使用温度从最初的 1 650 ℃ 提高到现在的 1 850 ℃,其产品在国际上长期处于垄断地位^[3].目前国内虽然已经有数十家单位能生产普通 MoSi₂ 发热元件,但其使用温度、使用寿命和室温力学性能等与 Kanthal 公司产品还有较大差距.并且 Kanthal Super 元件在中性、还原性及碳化气氛下均能够顺利使用并产生良好效果,这是国产发热元件所达不到的.冯培忠等人^[4]研究了日本理研生产的发热元件与国产某元件的组成和结构,提出发热元件的主要相包括灰色相(主要成分是 MoSi₂)和黑色相(主要铝硅酸盐玻璃相),但是文章并没有指出两种

不同相的比例以及所含元素的种类及含量.赵世柯等人^[5]研究了 Na₂O 对发热元件的特性的影响,提出要降低发热元件中硅酸盐玻璃相中 Na 的含量.艾云龙等人^[6]研究了 WSi₂/MoSi₂ 复合发热元件的制备及组织性能,提出合金元素 W 的加入可以提高发热元件的抗弯强度和显微硬度,提高烧损温度、降低热膨胀系数改善发热元件的热稳定性.

笔者利用 XRD、SEM、EDS 等分析手段,对 Kanthal Super 系列与国产某厂发热元件的物相组成、显微组织和成分进行分析,希望通过对比分析出三种典型发热元件的相组成、成分和显微结构不同之处,及其与发热元件使用性能的关系,对我国的 MoSi₂ 发热元件产品的性能提升提供有益参考.

1 试样制备和试验方法

试样采用瑞典 Kanthal 公司生产的 Kanthal-Super 1 700 和 Kanthal Super 1 800 发热元件,它们在空气介质中的最高使用温度分别为 1 700 ℃ 和 1 800 ℃^[7];河南登封某厂生产的发热元件,在空气介质中最高使用温度大约为 1 650 ℃.采用 Philip PW-1700 型 X 射线衍射仪和 JEOL JSM-

5610LV 型扫描电镜 (SEM) 配合 Feature Max 型能谱仪 (EDS) 对国产及 KANTHAL 系列 MoSi₂ 发热元件进行分析。

2 实验结果及分析

2.1 Mo₅Si₃ 与 Mo 的影响

国产某厂、Kanthal Super 1 700、Kanthal Super 1800 发热元件的 XRD 谱图 1 所示。从图 1 可以看出:主要组成物相均为 MoSi₂,同时还均有痕量的 Mo₅Si₃ 相存在。文献[8]指出:Mo₅Si₃ 抗氧化能力比较低,大量存在会大大降低发热元件的高温抗氧化性能,但是少量 Mo₅Si₃ 的存在对其高温氧化性能没有太大影响,并且适量的 Mo₅Si₃ 存在可以使 MoSi₂ 材料的高温强度得到比较明显的改善,并有利于发热元件的高温使用。此外,图 1 显示出国产某厂生产的 MoSi₂ 发热元件中还含有痕量单质 Mo 存在,文献[9]指出,发热元件在使用过程中,残留的单质 Mo 在高温条件下会与氧气反应生成气态 MoO₃,气态 MoO₃ 挥发会造成表面冒泡、玻璃态保护膜的破坏,进而导致内部基体的暴露,这可能是导致国产某厂生产的发热元件使用寿命缩短的原因之一。因此,在 MoSi₂ 发热元件生产过程中要严格控制 Mo₅Si₃ 的生成量,同时杜绝单质 Mo 的存在。

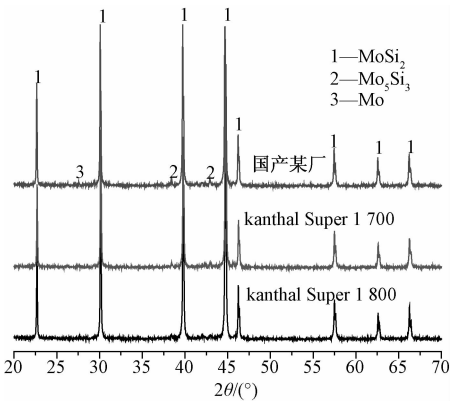


图 1 国产、Kanthal super 1 700、Kanthal super 1 800 发热元件的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for samples with three different kinds heating elements

2.2 铝硅酸盐玻璃相的影响

图 2 为国产某厂和 Kanthal 公司生产的 MoSi₂ 发热元件的背散射 SEM 照片。从图 2 中可以看出:3 种不同 MoSi₂ 发热元件主要由灰色基体相、黑色分散相和白色相 3 种物相组成。结合灰色基体相、黑色分散相能谱数据 (如表 1 所示) 和 XRD 结果,可以确认灰色基体为 MoSi₂;黑色相是一种以 Si 和 Al 为主的并包含有 K、Na、Mg 和 Ca 的物

质。根据元件的组成可以认为黑色相是在制备过程中添加进去的铝硅酸盐材料,但经过高温烧结,铝硅酸盐材料已转变成玻璃态物质,所以样品 XRD 结果也没有出现铝硅酸盐的峰,因此可以确定黑色相是铝硅酸盐玻璃相。结合文献[10]和 XRD 分析,白色相是 Mo₅Si₃,它可能是在烧结过程中 MoSi₂ 和坯体中残余的氧发生反应所致,也可能是自蔓延合成 MoSi₂ 粉体的副产物。

3 种典型 MoSi₂ 发热元件在相分布均匀性及含量方面均存在明显的差别。国产发热元件 (如图 2(a) 所示) 灰色基体粒径较大且聚集严重,Kanthal MoSi₂ 发热元件 (如图 2(b)、2(c) 所示) 灰色基体和黑色相分布比较均匀,并且黑色相相对较多。为了进一步弄清楚发热元件中黑色玻璃相所占体积百分比,使用 Image-Pro Plus 6.0 软件对这 3 种 MoSi₂ 发热元件黑色相面积进行了统计分析。结果表明,国产发热元件中黑色相所占比例最小 (约为 3.49%),Kanthal 1 800 发热元件中黑色相所占比例最大 (约为 8.58%);Kanthal 1 700 发热元件中黑色相所占比例居中 (约为 6.66%)。

目前生产二硅化钼发热元件的主要原料是二硅化钼粉和天然铝硅酸盐材料如膨润土。膨润土的添加是为了提高发热元件的塑性成型能力,同时促进 MoSi₂ 的烧结,并提高制品的致密性。这是因为在高温烧结过程中,添加的膨润土会熔化形成液相,烧结时若有适当的液相出现,往往会大大促进固相颗粒重排和传质过程,这有利于烧结进行和制品的致密化。当出现的液相量过多时,不能保证产品的形状和尺寸,引起制品变形,并会降低发热元件的使用温度;当液相量过少时,残留气体不容易排出,同样不利于发热元件的致密化。因此,要想获得致密度较高、气孔率较小的发热元件,添加的膨润土的量一定要合适。

目前国产某厂 MoSi₂ 发热元件致密度为 92.59%,气孔率为 7.4%;而进口发热元件的气孔率 < 1%,致密度 98.6%,国产发热元件的额定温度一般为 1 650 ℃,Kanthal Super 1 700 型发热元件的额定温度为 1 700 ℃^[11]。结合 Kanthal Super 1 700 和 1 800 型发热元件黑色相含量,可以推测,发热元件中黑色相含量与制品气孔率和致密度有一定相关性,进而影响制品的使用额定温度和使用寿命。因此,在 MoSi₂ 发热元件生产过程中要适当调整膨润土的加入量,以得到低气孔率、高致密度的制品。

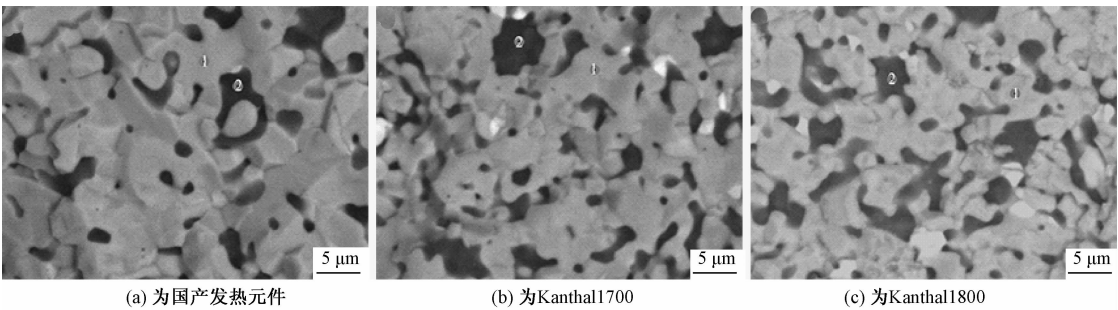


图 2 发热元件的背散射 SEM 照片

Fig. 2 Electron Backscatter Diffractionin for samples with three different kinds heating elements

2.3 元素 W 和活泼金属元素 Na、K 的影响

表 1 为 3 种不同发热体灰色相和黑色相元素含量能谱分析数据. 从表 1 可以看出: 国产和 Kanthal 发热元件灰色基体所含主要元素是 Si 和 Mo, 但是不同元件的 Si 和 Mo(W) 的摩尔比例略有不同; 相比而言, Kanthal 发热元件的比值更接近 2, 此外 Kanthal 发热元件中有少量的 W 存在. 查阅文献可知: MoSi₂ 的低温脆性和高温蠕变性大大影响了其实际运用, 合金化、复合化是改善这种性质的主要方法, 当少

量 Mo 元素被 W 部分取代制备的 WSi₂/MoSi₂ 复合发热元件时具有更好的高温强度, 并可以提高发热元件的使用温度^[12]; 并且 WSi₂/Mo-Si₂ 复合发热元件电阻率与 MoSi₂ 发热元件相似, 随着温度的变化而变化, 没有老化现象, 不存在电阻不匹配的问题^[13]. 因此, 在发热元件生产制备过程中, 可以通过加入 W 或其他合金元素的方法得到复合 MoSi₂ 粉体, 来取代传统的 MoSi₂ 粉, 从而提高发热元件的使用温度和使用寿命.

表 1 发热元件灰色相和黑色相成分质量分数的 EDS 分析

Tab. 1 Energy dispersive spectrum analysis for gray and black composition of heating element		%								
相组成	发热元件	Si	Mo	W	O	Al	Mg	Ca	Na	K
灰色相	国产某厂(a1)	64. 76	35. 40	0	0	0	0	0	0	0
	Kanthal Super 1 700(b1)	65. 56	31. 38	2. 97	0	0	0	0	0	0
	Kanthal Super 1 800(c1)	65. 92	20. 10	1. 93	0	0	0	0	0	0
黑色相	国产某厂(a2)	23. 80	0	0	68. 75	4. 62	0. 75	0. 48	1. 38	0. 22
	Kanthal Super 1 700(b2)	21. 60	0	0	66. 63	8. 73	1. 75	0. 94	0	0
	Kanthal Super 1 800(c2)	18. 38	0	0	70. 65	8. 40	1. 42	0. 34	0	0

发热元件生产过程中添加的膨润土的量及其性质是每个企业的核心机密之一, 因为这对发热元件的塑性成型性、烧结性和制品宏观性能等都有重要影响. 从表 1 可以看出: 3 种典型发热元件黑色相的元素组成相类似, 但元素含量有所不同. 其主要差别在于国产发热元件黑色相中含有少量的 Na 和 K 活泼碱金属元素存在; 而 Kanthal 发热元件黑色相中没有发现 Na、K 元素的存在, 或者是含量太少未能检测出来. Na、K 等活泼碱金属在膨润土中以 Na₂O、K₂O 的形式存在, 这些低熔点氧化物的存在会降低膨润土的熔化温度^[14], 改善铝硅酸盐熔体的高温流动性并降低熔体黏度, 这有利于熔体与 MoSi₂ 颗粒接触并润湿和烧结致密性的提高. 但在发热元件高温使用过程中, 这些低熔点物质 Na、K 的挥发会产生“冒泡”现象, 并在发热元件表面形成白色斑点状区域, 这些区域

结构疏松并存在微小空洞, 严重损坏表面保护膜的完整性, 使发热元件的高温使用温度和使用寿命大大降低. 因此, 在 MoSi₂ 发热元件制备过程中, 添加剂中 Na、K 等活波碱金属氧化物的含量要严格控制.

3 结论

通过对国产某厂、Kanthal Super 1 700、Kanthal Super 1 800 3 种典型 MoSi₂ 发热元件的物相、形貌和微区成分等对比分析, 得到如下结论:

- (1) 典型 MoSi₂ 发热元件的主要物相是 Mo-Si₂ 相和少量的 Mo₅Si₃ 相, 在制备 MoSi₂ 粉体时适当控制钼硅比, 避免单质 Mo 的残留.
- (2) 在 MoSi₂ 发热元件生产过程中要适当调整膨润土的加入量, 根据本实验结果认为加入膨润土的重量百分比应控制在 8% 左右, 同时调整

膨润土的成分,严格控制 Na、K 等活泼碱金属氧化物的量。

(3)通过加入 W 等合金元素的方法得到 Mo-Si₂ 复合粉体,来取代传统的 MoSi₂ 粉,以提高发热元件的使用温度和室温力学性能。

参考文献:

[1] VASUDEVAN A K, PETROVIC J J. A comparative overview of molybdenum disilicide composites[J]. Materials science & engineering A, 1992, 155(1/2):1-17.

[2] 童桂英. 二硅化钼发热体力学性能的改进及其应用[J]. 机械工程材料, 2003, 27(6):49-49.

[3] PERSSON P. Maximum element temperature for Kanthal Super 1800 s in flowing nitrogen atmosphere with low content of oxygen[EB/OL]. 2010. <http://www.diva-portal.org/smash/get/divaz;304269/FULLTEXT01>.

[4] 冯培忠, 王晓虹, 缪姚军. 一种 MoSi₂ 发热元件的组成和结构分析[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(5):939-942.

[5] 赵世柯, 王刚, 江莞. Na₂O 对 MoSi₂/Oxide 发热元件特性的影响[J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(2):167-169.

[6] 艾云龙, 程玉桂, 杨延清, 等. WSi₂/MoSi₂ 复合发热元件的制备及组织性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(6):962-965.

[7] ZHANG C, SUO T, TAN W, et al. An experimental method for determination of dynamic mechanical behavior of materials at high temperatures[J]. International journal of impact engineering, 2017(102):27-35.

[8] SCHNEIBEL J H, SEKHAR J A. Microstructure and properties of MoSi₂-MoB and MoSi₂-Mo₅Si₃, molybdenum silicides[J]. Materials science & engineering A, 2003, 340(1/2):204-211.

[9] ZHANG Y Y, Li Y G, CHEN J, et al. Progress in Research on Mo-MoSi₂ functionally gradient material[J]. Advanced materials research, 2011, 28:287-290;636-641.

[10] 魏猛. MoSi₂ 发热元件密度和使用温度的若干研究[D]. 郑州大学材料工程学院, 2011.

[11] XU J, WANG Y, WENG B, et al. Preparation and characterization of MoSi₂/WSi₂ composites from MASHSed powder[J]. Materials transactions, 2015, 56(3):313-316.

[12] 赵吉鹏, 邵松伟, 陈交贤. W 的添加对 MoSi₂ 显微组织的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(6):504-506.

[13] 艾云龙, 程玉桂, 杨延清, 等. WSi₂/MoSi₂ 复合发热元件的制备及组织性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(6):962-965.

[14] 林锋. 硅钼棒表面“冒泡”现象的研究[J]. 德州学院学报, 2005, 21(2):87-89.

Study on Phase Composition and Microstructure of Typical MoSi₂ Heating Elements

HUANG Wenjiang, ZHOU Ying, LI Si, MA Chengliang, SHI Xingfu, WANG Shijie

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The phase composition, microstructure and micro-area elemental analysis of Kanthal and domestic MoSi₂ heating elements were studied by X-ray diffraction analysis(XRD), scanning electron microscope(SEM) and energy dispersive spectrometer(EDS). The impact of other substances except for the MoSi₂ phase on the performance of typical MoSi₂ heating elements was investigated. The results showed that: (1) Elemental Mo was detrimental to improving the service temperature of the MoSi₂ heating element. MoO₃ gas was formed by the reaction of residual Mo and oxygen at high temperature, resulting in the emergence of bubble on the surface and damage to the glass film. (2) It was necessary to increase the amount of bentonite during the production process of domestic heating element, while the amount of K, Na and other active alkali metal oxide in the bentonite was strictly controlled. (3) The MoSi₂ composite powders were synthesized via alloying method of adding W in replace of traditional MoSi₂ powders, which could improve the service life and operating temperature of the heating element.

Key words: heating element; MoSi₂; bentonite; protective film; alloying