

# 二硅化钼的制备与应用的新进展

冯培忠<sup>1</sup>, 曲选辉<sup>1</sup>, 王晓虹<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083;  
2. 中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221008)

**摘要:**二硅化钼是一种重要的高温发热材料和结构材料。本文首先介绍了用火花等离子烧结制备 MoSi<sub>2</sub> 及其复合材料的新工艺以及自蔓延高温合成技术(SHS)和机械合金化(MA)的新发展,然后分别就二硅化钼在高温结构材料、发热元件以及高温涂层等领域的应用作以总结和评述,并在此基础上提出了 MoSi<sub>2</sub> 材料未来的研究发展方向。

**关键词:**二硅化钼; 制备工艺; 火花等离子烧结; 高温结构材料; 发热元件; 涂层

**中图分类号:**TF12      **文献标识码:**A

**文章编号:**1006-6543(2005)04-0046-06

## PROGRESS IN THE FABRICATION AND APPLICATIONS OF MOLYBDENUM DISILICIDE

FENG Pei-zhong<sup>1</sup>, QU Xuan-hui<sup>1</sup>, WANG Xiao-hong<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;  
2. School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

**Abstract:** MoSi<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub> matrix composites are regarded as significant materials for heating and high temperature structural application. The new technology of spark plasma sintering (SPS), self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and mechanical alloying (MA) are introduced. The application of MoSi<sub>2</sub> to high temperature structural materials, heating elements and high temperature coating is reviewed and the development direction is prospected.

**Key words:** Molybdenum disilicide; fabrication technology; spark plasma sintering; high temperature structural materials; heating element; coating

以 MoSi<sub>2</sub> 为基的新型硅基复合材料(SMCs)以其高的熔点(2 030 ℃)、高的使用温度(>1 200 ℃)、极好的高温抗氧化性、适中的密度、良好的导热性和导电性等优良品质而被认为是继 Ni-Ti 超合金(使用温度 800~1 000 ℃)和结构陶瓷(使用温度>1 000 ℃)之后出现的极具竞争力的高温结构材料<sup>[1~5]</sup>。为此,美国海军研究室分别在 1991 年和 1998 年专门召开了两次关于“High temperature structural silicides”的国际会议。

经过了十多年的发展,MoSi<sub>2</sub> 材料的室温增韧和高温补强已经取得了较大的成果,Hebsur 等<sup>[1,2]</sup>用表面改性的 SCS-6 SiC 纤维增强 MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

混杂复合材料,室温断裂韧性 K<sub>IC</sub> 已经达到了 35 MPa·m<sup>1/2</sup>,1 400 ℃ 的冲击能量达到了 10 J。MoSi<sub>2</sub> 的制备工艺和应用领域也在不断的扩展,尽管以前有过关于 MoSi<sub>2</sub> 的制备以及应用的报道,但是近几年又出现了新的制备方法和应用领域,并且原来的制备工艺也有了新的拓展。本文重点综述国内外在 MoSi<sub>2</sub> 制备工艺以及应用领域的最新研究成果。

## 1 二硅化钼材料的制备工艺

随着粉末冶金技术以及复合材料技术的迅速发展,MoSi<sub>2</sub> 及其复合材料的制备工艺也取得了重大

的进展,在传统电弧熔炼、铸造和粉末压制/烧结等工艺的基础上,20世纪80年代末自蔓延高温合成(SHS),机械合金化(MA),热压(HP),放热扩散(XD)和等离子喷射沉积(PS)也取得了快速的发展,它们克服了传统工艺MoSi<sub>2</sub>熔点高、难合成,以及材料在合成过程中易氧化的缺点。其中,热压是目前最盛行的成形工艺,放热扩散因材料的氧化而逐渐淡出MoSi<sub>2</sub>的制备工艺,等离子喷射沉积因合成材料的致密度较低和容易含有氧化物等杂质使得其应用在逐渐较少,最近几年又出现了火花等离子烧结新工艺,并且SHS和MA也出现了新的拓展<sup>[3~5]</sup>。

### 1.1 火花等离子烧结

与传统的烧结法相比,火化等离子体烧结(PS)采用脉冲电流加热,可以在较低的温度下快速烧结陶瓷粉末得到它的致密体。PS具有操作简单省力,烧结能可精确控制,升温速度快,烧结时间短,烧结速度快、产量高、安全可靠,且加热均匀、产品表面纯净等优点,因此,PS很容易烧结成一种均匀的高质量材料。

Kuchino等<sup>[3]</sup>把Mo-Si粉末按照原子比例1:2进行混合,装入石墨模具中,把石墨模具放到6Pa的真空室,给模具施以40MPa的压力,然后给粉末通入脉冲电流,以0.17℃/s的温度升温,最高烧结温度为1400℃,保持600s原位合成了致密度达到99%的MoSi<sub>2</sub>材料,致密的MoSi<sub>2</sub>中含有很少量的SiO<sub>2</sub>。用MoSi<sub>2</sub>粉末作原料,用同样工艺合成的也是致密度为99%材料,所合成的材料在加速氧化区域(400~700℃)具有很好的抗氧化性。SPS系统示意图见图1。

而Shimizu等<sup>[6]</sup>用SHS工艺准备了MoSi<sub>2</sub>粉末,然后于1254℃,30MPa的压力下在SPS设备中烧结10min,制备了致密度达到97.3%,晶粒尺寸为7.5μm,维氏硬度为10.6GPa,断裂韧性K<sub>IC</sub>为4.5 MPa·m<sup>1/2</sup>,弯曲强度为560 MPa的材料。在1000℃,MoSi<sub>2</sub>的强度可以维持在325 MPa左右。

Krakhmalev等<sup>[7~9]</sup>先对原料粉末进行高能球磨,然后再用SPS烧结,分别获得了C40结构的Mo(Si<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>、Mo(Si<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>/SiC、Mo(Si<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>复合材料。Mo(Si<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>基体材料的硬度为14 GPa,压痕断裂韧性为1.84 MPa·m<sup>1/2</sup>左右,材料的断裂以解理为主。添加20%的SiC没有提高材料的硬度,但可以使材料的断裂

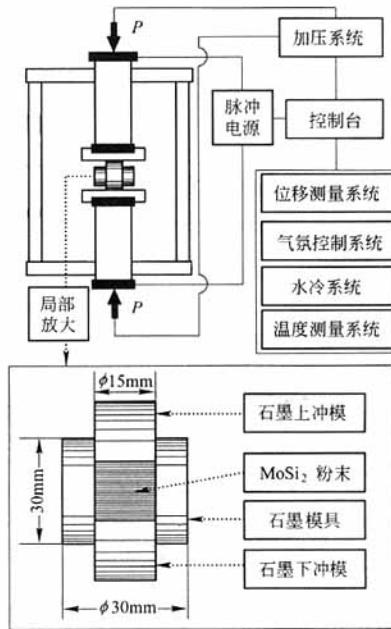
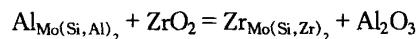


图1 火花等离子烧结设备示意图<sup>[3]</sup>

韧性提高到2.48 MPa·m<sup>1/2</sup>,断裂面出现沿晶的特征;当Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量小于20%时,材料的硬度和压痕断裂韧性没有明显的改善,材料的断裂以解理为主,而含30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料的硬度降低为10.2 GPa,断裂韧性提高到3.67 MPa·m<sup>1/2</sup>,断裂面表现为明显的沿晶特征。在Mo(Si<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>复合材料中发现了Mo、Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Mo<sub>0.34</sub>Zr<sub>0.20</sub>Si<sub>0.46</sub>,即Mo(Si,Zr)<sub>2</sub>相,材料的硬度大概是14 GPa左右,压痕断裂韧性为2.69~2.94 MPa·m<sup>1/2</sup>,和Mo(Si<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>相比,断裂韧性提高了50%,在合成的过程中可能发生了Zr替代Mo(Si,Al)<sub>2</sub>中的Al的反应:



火花等离子烧结(PS)还是一种比较新的工艺,从上面的研究可以看出这种工艺可以获得比较致密的基体材料并且可以制备复合材料,这种工艺在制备MoSi<sub>2</sub>方面还没有得到广泛的应用,所以材料的性能提高并不是十分明显。但是,和其他的制备方法相比,纯MoSi<sub>2</sub>的性能已有比较大的提高。因为其高的致密度,至少可以阻止MoSi<sub>2</sub>的低温“Pesting”现象,所以未来这种工艺应该得到大的发展。

### 1.2 自蔓延高温合成(SHS)

自蔓延高温合成技术是在一定的气氛中点燃粉末压坯，发生化学反应，反应放出的热量使临近的物料温度骤然升高而引发新的化学反应，并以燃烧波的形式蔓延通过整个反应物，燃烧波推进前移时反应物转变为生成物。

近年来人们已经不满足于仅仅用 SHS 来合成  $\text{MoSi}_2$  粉末，而是用常规 SHS 技术及非常规 SHS 技术来完成  $\text{MoSi}_2$  的复合化以及合金化。Xu 等<sup>[10]</sup>通过添加  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，把  $\text{Si}-\text{Ti}$  混合粉末以及  $\text{Mo}-\text{Si}$  混合粉末分别放在石墨坩埚的内部，中间用碳毡分开， $\text{Si}-\text{Ti}$  混合粉末当作辅助化学炉，用化学炉增强自蔓延高温合成(COSHs)的工艺合成了高纯度的单相  $\text{MoSi}_2$ ，其设备示意图见图 2。COSHs 合成工艺能够产生更高的合成温度， $\text{NH}_4\text{Cl}$  阻止了晶粒的长大，并且在这种  $\text{MoSi}_2$  合成物中不存在  $\text{Mo}_3\text{Si}_3$  和游离态的 Si。Gras 等<sup>[4]</sup>采用机械活化辅助自蔓延高温合成(MASHs)，即先对  $\text{Mo}-\text{Si}$  纳米混合粉末进行机械球磨活化转换为微米颗粒，然后自蔓延高温合成了具有纳米尺寸( $D_{\text{MoSi}_2} = 88 \text{ nm}$ )结构的纯 T- $\text{MoSi}_2$  粉末。Dumont 等<sup>[11]</sup>运用铸造工艺准备了不同成分的条带，然后用 SHS 的方法合成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 20%~80% (体积分数) 的  $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  功能梯度复合材料，其电阻率在可以相差十个数量级，最高达到  $1.5 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ 。

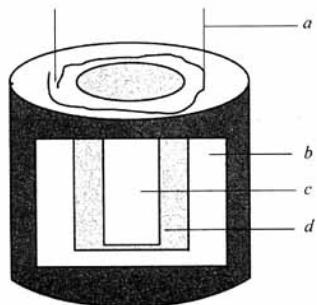


图 2 化学炉辅助燃烧合成设备示意图<sup>[10]</sup>

- (a) W 圈；(b)  $3\text{Si} + 5\text{Ti}$  混合粉末(原子比)；
- (c)  $2\text{Si} + \text{Mo}$  混合粉末(原子比)；(d) 碳毡

另外，还有在  $\text{Mo}-\text{Si}$  原始粉末中分别加入 Al、W、C 等粉末，通过 SHS 技术合成了  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 、 $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$  和  $\text{MoSi}_2 + \text{SiC}$  等复合材料。也有用 Mo 粉和其他粉末来合成复相材料的报道，例如有人把 Mo 粉和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末混合，用 SHS 方法合成了  $\text{MoSi}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$  复相材料；用 Mo、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 C 合成了

$\text{MoSi}_2 + \text{SiC}$  复相材料，使得原有  $\text{MoSi}_2$  材料的性能得到较大的改善。

### 1.3 机械合金化(MA)

机械合金化主要是通过磨球与磨球之间、磨球与料罐之间的碰撞，使粉末产生塑性变形和加工硬化而被破碎，这些被破碎的粉末在随后的球磨过程中发生冷焊，然后再次被破碎，如此反复的破碎和混合，不同组元的原子相互渗入，从而达到合金化的目的。

在  $\text{Mo}-\text{Si}$  机械合金化的过程中，大部分的研究都表明 H- $\text{MoSi}_2$  是 MA 合成中的初生相，并且在随后的研磨过程中非晶化，同时可能有 T- $\text{MoSi}_2$  的生成，通过对 MA 以后的粉末进行 800~1 100 ℃ 左右的热处理可以使材料全部转化为 T- $\text{MoSi}_2$ <sup>[12,13]</sup>。

对于机械合金化而言，人们也不满足于仅仅获得单纯的  $\text{MoSi}_2$ ，而是希望在机械合金化的过程中完成材料的复合化或合金化。在 MA 过程中，原始 Mo、Si 粉末中加入的碳粉会与 Si 反应生成 SiC，强烈阻碍  $\text{MoSi}_2$  相的生成；而稀土与 Mo、Si 不发生反应，对  $\text{MoSi}_2$  的机械合金化基本无影响；按 1Mo:1W:4Si 混合粉末，经球磨可成功制备  $\text{MoSi}_2 + 50\%$  (摩尔)  $\text{WSi}_2$  复合粉末材料。Al、Mo 和 Si 混合粉末在高能球磨过程中无 Al-Mo 中间相和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  产生，Al 的加入推迟了机械合金化过程的完成，将球磨 40 h 的 Al- $\text{MoSi}_2$  混合粉末经 1 000 ℃ 热处理后可获得  $\text{MoSi}_2$  (Al) 固溶体或  $\text{MoSi}_2$  和  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$  复合材料<sup>[5]</sup>。

关于机械合金化合成  $\text{MoSi}_2$  材料的机理，目前还没有取得一致，主要存在以下几种观点：①在一定条件下，机械合金化是类似于 SHS 合成的一种工艺<sup>[14]</sup>；②机械合金化的过程是一个逐渐形成 T- $\text{MoSi}_2$  和 H- $\text{MoSi}_2$  的过程，在形成  $\text{MoSi}_2$  的过程中存在两相的相互转变，并可以通过热处理使 H- $\text{MoSi}_2$  最终转变成为稳定的 T- $\text{MoSi}_2$ <sup>[12,13]</sup>；③机械合金化的过程是一个缓慢的元素之间的反应过程<sup>[15]</sup>。所以 MA 的机理还需要进一步的研究。

总之，到目前为止，采用单一的工艺来合成  $\text{MoSi}_2$  以及  $\text{MoSi}_2$  基复合材料的方法已不多见，大多数材料都是综合了某几种工艺的优越性而克服了其缺点合成的。例如有人首先采用 SHS 工艺合成了  $\text{MoSi}_2 + \text{SiC}$  原材料，然后利用高能机械破碎

(MG)获得它们的粉末,最后利用热压技术制成最终产品。

## 2 二硅化钼材料的应用状况

$\text{MoSi}_2$  的发展史就是  $\text{MoSi}_2$  应用的发展史,1907 年  $\text{MoSi}_2$  就作为金属的高温防氧化涂层材料得到了应用,20 世纪 50 年代出现了  $\text{MoSi}_2$  发热元件,随后  $\text{MoSi}_2$  的应用不断得到扩展,1989 年  $\text{MoSi}_2$  正式纳入了高温结构材料的体系。目前  $\text{MoSi}_2$  结构材料是全球研究的焦点。

### 2.1 结构材料

$\text{MoSi}_2$  以其高的熔点、相对较低的密度、良好的高温抗氧化性能以及一系列力学、电学等优异性能而受到航空航天以及军工部门的高度重视。作为结构材料的研究主要希望用于 1200~1600 °C 的高温氧化领域,其中航空航天应用主要包括涡轮飞行器发动机的高温部件,例如叶片、燃烧器、喷嘴、密封环,汽车应用主要为涡轮增压器转子、气体阀门、火花塞和先进涡轮发动机高温部件。到目前为止,仅有美国 Rensselaer 综合工艺研究所采用反应气相渗透(RVI)方法把纤维先驱丝和钼粉混合后加压成形,置于高温炉内暴露于  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{H}_2$  的混合气体中,使硅和钼粉于 1100~1300 °C 温度下发生反应生成二硅化物,最终生成  $\text{MoSi}_2$ ,所生产的复合材料的致密度达到 92% 以上,并用这种工艺生产了喷气发动机和柴油发动机的零部件,具有较高的性能,预计可取代高温合金和 NiAl 金属间化合物的报道<sup>[16]</sup>,原本估计 1995 年就可投入市场,但是没有后续的报道。除此之外,没有任何关于  $\text{MoSi}_2$  结构材料应用的报道实例。

### 2.2 发热元件

$\text{MoSi}_2$  在工业上的应用主要是作为发热元件、发电部件、高温热交换器、气体燃烧器、液体金属或玻璃分割器、点火装置和高温过滤器等。目前,  $\text{MoSi}_2$  最广泛的应用是作为电炉里的发热元件。 $\text{MoSi}_2$  发热元件是由瑞典 Kanthal 公司发明的,1956 年 Kanthal 公司获得了  $\text{MoSi}_2$  发热元件的第一个商业专利,其代表产品是 Kanthal 公司生产的 Kanthal 和 Kanthal-Super,在 20 世纪 90 年代初她们把发热元件的温度提高到 1900 °C,该公司的产品也代表了当今世界  $\text{MoSi}_2$  发热元件的水平(见图 3)。我

国从 20 世纪 60 年代初由天津硅酸盐研究所开展对  $\text{MoSi}_2$  发热元件的研究工作,取得卓著成效,1987 年实现硅化钼发热元件的工业生产。与国外产品相比,我国产品存在着致密度差,抗折强度低,焊口易脱焊,使用寿命低和形状单一等弱点,难以满足我国陶瓷材料制造业快速发展的需要。

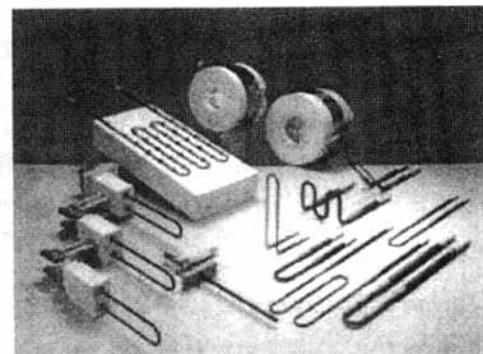


图 3 不同大小和形状的 Kanthal Super  
发热元件以及准备安装的元件

$\text{MoSi}_2$  发热元件具有优异的高温抗氧化性,独特的电阻性能可以使炉温升高较快,并且电阻不随使用时间变化,也就是不老化,因此新老元件可以混合使用。在用  $\text{MoSi}_2$  发热元件制成的电炉中可以实现低能耗、快速升温、低维护费用、清洁的环境和稳定的产品的特点。 $\text{MoSi}_2$  发热元件可以在  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$  和惰性气氛中使用。目前  $\text{MoSi}_2$  发热元件已经用在大型工业电炉上,是冶金、电子、玻璃、陶瓷和磁性材料等行业的主要设备之一。

近年来  $\text{MoSi}_2$  发热元件的品种和应用领域在不断的扩大。Kanthal 公司专门设计了用于 1250 °C 以上氮气气氛中的 Kanthal Super RA 发热元件,用于需要在氧化气氛中洁净加热的实验室电炉及高温烧结电炉的 Kanthal Super NC 发热元件,用于还原气氛如干氮气、氢气及吸热型气氛烧结炉中的 Kanthal Super ER 发热元件,用于在高温氧化气氛和周期环境条件下使用的 Kanthal Super HT 发热元件以及可配合电炉设计的用于氧化气氛中的不同形状的 Kanthal Super CS 发热元件。另外,还出现了通过 W 固溶强化以及用稀土、碳化物( $\text{SiC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{ZrC}$ )、氮化物( $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ )或硼化物( $\text{MoB}$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{TiB}_2$ )强韧化,来提高发热元件的韧性、可加工性以及使用寿命和温度的方法。

把  $\text{MoSi}_2$  发热元件引入家电行业的设想也在逐

步实现。袁泽群<sup>[17]</sup>发明了一种环保型节能电灶,用碳硅棒电发热元件或二硅化钼电热体提供热源,使节能灶更加清洁、环保、方便使用,安全可靠。0.7 mm 的 MoSi<sub>2</sub> 丝在电炊中已经成为一种理想的新发热体,受到用户的青睐,用 MoSi<sub>2</sub> 丝制作的发热器具有加热快的特点,获得了“瞬时热”的美名。

### 2.3 涂 层

MoSi<sub>2</sub> 另一个比较成熟的应用是作为高温抗氧化涂层,这也是 MoSi<sub>2</sub> 最早的应用,作为涂层材料主要用于高温合金、难熔金属、石墨以及 C/C 复合材料的高温抗氧化涂层。这是由于在氧化气氛中,MoSi<sub>2</sub> 表面生成一种薄的、自愈合、保护性的 SiO<sub>2</sub> 薄膜,这种保护膜具有 1 800 ℃ 的抗氧化性。同时 MoSi<sub>2</sub> 涂层具有高的硬度、高的抗氧化和抗腐蚀性能,所以还可以作为一种硬质涂层,防磨损、腐蚀、氧化、化学反应、热震、原子吸收以及作为扩散屏障使用。但是,MoSi<sub>2</sub> 涂层的低温脆性、工艺中的热应力以及和基体不匹配的热膨胀系数可能导致涂层产生裂纹甚至剥落,所以通过加入 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等对涂层进行增韧以及调节涂层的 CET 也是近年研究的一个热点。

最近几年研究最多的是 MoSi<sub>2</sub> 作为 Mo 以及 Mo 基合金的高温涂层材料<sup>[18,19]</sup>,可以通过在熔融的 Si-In 金属液中热浸渗、包覆扩散渗 Si、化学气相沉积(CVD)Si 以及真空烧结等工艺使 Si 通过反应扩散在 Mo 基体表面产生几十到几百微米的 MoSi<sub>2</sub> 保护层,这种保护层一般为柱状晶结构。但是,MoSi<sub>2</sub> 作为 Mo 的涂层材料有三点不足:第一,MoSi<sub>2</sub> 涂层抗循环氧化能力不好,因为 MoSi<sub>2</sub> 涂层和 Mo 基体的热膨胀不匹配性(MoSi<sub>2</sub> 的 CET 为  $9.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ ,而 Mo 基体为  $6.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ ),在循环使用中可能产生裂纹;第二,MoSi<sub>2</sub> 涂层低温时存在“Pesting”现象,涂层可能发生分解;第三,由于 Si 向 Mo 基体中的扩散,使得 MoSi<sub>2</sub> 转变为中间相 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 Mo<sub>3</sub>Si,中间相因不能生成 SiO<sub>2</sub> 保护膜,所以不具备保护性。通过在 MoSi<sub>2</sub> 涂层中引入细小弥散分布的第二相来调整材料的 CET,可以减少循环使用中裂纹的发生;同时第二相、涂层晶粒从柱状晶到等轴晶的转变以及材料的致密化可以排除 MoSi<sub>2</sub> 的“Pesting”现象;高温稳定性主要由 Si 向 Mo 基体中的扩散所控制,所以使用扩散屏障是十分必要的,有人用 Mo<sub>2</sub>C 作为 MoSi<sub>2</sub>/Mo 的扩散屏

障,起到了良好的效果。

另外,还有通过激光包覆工艺在纯铝上用 Mo、Si 和石墨粉原位合成 MoSi<sub>2</sub>/SiC 复合涂层的报道,涂层的主要相为 MoSi<sub>2</sub>、Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 SiC,涂层的硬度是铝基体的 12 倍,达到了 HV<sub>0.21</sub> 200。但是,在激光包覆工艺中,因为高的冷却速度容易在涂层内部引起裂纹<sup>[20]</sup>。

### 2.4 其他应用

MoSi<sub>2</sub> 材料还可以做成热电偶保护管、鼓泡管、测温管、电极、电阻浆料、红外光源材料、电路栅极和陶瓷连接材料。也有用 MoSi<sub>2</sub> 代替铝作为集成电路互补金属氧化物半导体的连接件、MoSi<sub>2</sub> 薄膜沉积在石英上作为制造超大规模集成电路的高性能光掩膜材料、MoSi<sub>2</sub> 薄膜用作大规模集成电路上的门材料以及单块集成电路薄膜电阻器的报道。总之,MoSi<sub>2</sub> 及其复合材料必将在普通工业加热以及航空航天、能源、高温涂层、电子、汽车等行业展现它广阔的应用前景。

## 3 结束语

尽管 MoSi<sub>2</sub> 材料已经出现了一个世纪,并且作为高温结构材料也进行了十多年的研究,但是除了发热元件和涂层外,结构材料的研究还处于试验阶段,和 Ni<sub>3</sub>Al 等金属间化合物以及已经实际应用的 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷材料的性能还有很大的差距,需要解决和探索的问题很多。MoSi<sub>2</sub> 材料本身还存在室温韧性差、高温强度低以及低温“Pesting”现象,即 MoSi<sub>2</sub> 在 400~700 ℃ 之间,尤其是 500 ℃ 常常因加速氧化使材料完全粉化的现象等致命弱点,强烈地限制了它作为结构材料的使用。MoSi<sub>2</sub> 作为涂层一定要注意涂层和基体 CET 的匹配性能,而作为发热元件还要进一步扩展应用领域和提高使用温度。未来 MoSi<sub>2</sub> 的研究依然要重视基础材料制备工艺及性能的研究,制备出致密的 MoSi<sub>2</sub> 以及 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料,运用复合化以及合金化引入第二相来实现材料的室温增韧和高温补强,并且第二相不能降低材料的高温抗氧化性,功能梯度材料和层叠复合材料是未来结构材料的发展趋势。

## 参考文献

- [1] Petrovic J J and Vasudevan A K. Key developments in high temperature structural silicides[J]. Materials Science

- and Engineering, 1999, A 261:1-5.
- [2] Hebsur M G. Development and characterization of  $\text{SiC}_{(0)}/\text{MoSi}_2-\text{Si}_3\text{N}_4_{(p)}$  hybrid composites[J]. Materials Science and Engineering, 1999, A 261:24-37.
- [3] Kuchino J, Kurokawa K, Shibayama T, et al. Effect of microstructure on oxidation resistance of  $\text{MoSi}_2$  fabricated by spark plasma sintering[J]. Vacuum, 2004, 73:623-628.
- [4] Gras C, Vrel D, Gaffet E, et al. Mechanical activation effect on the self-sustaining combustion reaction in the Mo-Si system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 314:240-250.
- [5] Zhang H, Long C, Chen P, et al. Synthesis and properties of  $\text{MoSi}_2$  alloyed with aluminum[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2003, 21:75-79.
- [6] Shimizu H, Yoshinaka M, Hiroat K, et al. fabrication and mechanical properties of monolithic  $\text{MoSi}_2$  by spark plasma sintering[J]. Materials research Bulletin, 2002, 37: 1557-1563.
- [7] Krakhmalev P V, Stroma E, Sundberg M, et al. Microstructure, hardness and indentation toughness high-temperature C40  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2/\text{SiC}$  composites prepared by SPS of MA powders[J]. Materials Letters, 2003, 57: 3387-3391.
- [8] Krakhmalev P V, Stroma E, Sundberg M, et al. Processing, microstructure and properties of C40  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  composites[J]. Materials Science and Engineering, 2003, A 360:207-213.
- [9] Krakhmalev P V, Stroma E, Sundberg M, et al. Microstructure, hardness and indentation toughness of C40  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2/\text{ZrO}_2$  composites prepared by SPS of MA powders[J]. Scripta Materialia, 2003, 48:725-729.
- [10] Xu J, Zhang B, Li W, et al. Synthesis of pure molybdenum disilicide by the "chemical oven" self-propagating combustion method[J]. Ceramics International, 2003, 29:543-546.
- [11] Dumont A L, Bonnet J P, Chartier T, et al.  $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  FGM: elaboration by tape casting and SHS[J]. Journal of European Ceramic Society, 2001, 21:2353-2360.
- [12] 马勤, 余宁, 康沫狂, 等.  $\text{Mo}, \text{Si}$  混合粉末的机械合金化[J]. 材料研究学报, 1998, 12(3):267-271.
- [13] Ma Q, Wang C and Xue Q. Structure development during mechanical alloying of Mo and Si Powders[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(3):170-172.
- [14] Zhang H, Liu X. Analysis of milling energy in synthesis and formation mechanisms of molybdenum disilicide by mechanical alloying[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2001, 19:203-208.
- [15] Yen B K, Aizawa T, Kihara J. Influence of Powder composition and milling media on the formation of molybdenum disilicide by a mechanically induced self-propagating reaction[J]. Journal American Ceramic Society, 1996, 78(9):2221-2223.
- [16] 韶光. 用反应气相渗透(RVI)法生产复合材料[J]. 金属功能材料, 1994, (2):37.
- [17] 袁泽群. 环保型节能电灶, 实用新型[P]. 中国专利: 2449103, 2001-09-19.
- [18] Yoon J K, Doh J M, Byun J Y, et al. formation of  $\text{MoSi}-\text{SiC}$  composite coatings by chemical vapor deposition of Si on the surface of  $\text{Mo}_2\text{C}$  layer formed by carburizing of Mo substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 173:39-46.
- [19] Yoon J K, Lee J K and Byun J Y, et al. Effect of ammonia nitridation on the microstructure of  $\text{MoSi}_2$  coatings formed by chemical vapor deposition of Si on Mo substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 160: 29-37.
- [20] Yang S, Chena N, Liua W, et al. In situ formation of  $\text{MoSi}_2/\text{SiC}$  composite coating on pure Al by laser cladding[J]. Materials Letters, 2003, 57:3412-3416.

## · 行业动态 ·

### 石钢赞皇建精铁粉基地

中图分类号:TF123.2<sup>+1</sup> 文献标识码:D

石钢矿业有限公司赞皇基地近日在河北省赞皇县土门乡建成投产。基地投资1080万元,可年产精铁粉15万t,利税达1000余万元。

所介绍,赞皇县境内有着较丰富的铁矿资源。由于以前的选矿企业多是个体作坊式,受加工技术限制,不但浪费资源,还造成了环境污染。为了改变这一状况,今年该县和石钢矿业有限公司达成了合作开发协议。

耀 星摘自《中国矿业报》2005-03-08