

## 二硅化钼抗氧化性的研究进展

冯培忠\* 曲选辉 杜学丽 崔大伟 陶斯武 田建军

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要:** MoSi<sub>2</sub> 具有良好的高温抗氧化性,但是低温容易发生“粉化瘟疫”现象。首先介绍了 MoSi<sub>2</sub> 及其复合材料低温“粉化瘟疫”的现象和机理,提出了预防“粉化瘟疫”的方法,然后介绍了 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料的高温抗氧化性能以及抗高低温循环氧化的能力。总结认为低温加速氧化是 MoSi<sub>2</sub> 的本质现象,而“粉化瘟疫”不是 MoSi<sub>2</sub> 的本质现象。

**关键词:** 二硅化钼; 低温氧化; 高温氧化; 粉化瘟疫; 复合材料

### Progress in the oxidation resistance of molybdenum disilicide

Feng Peizhong, Qu Xuanhui, Du Xueli, Cui Dawei, Tao Siwu, Tian Jianjun

(School of Materials Science and Engineering, University of  
Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Molybdenum disilicide (MoSi<sub>2</sub>) has excellent resistance properties to oxidation and corrosion at high temperature, but it disintegrates catastrophically (Pesting) during oxidation at low temperature (400~700°C). The phenomenon and mechanism of Pesting of MoSi<sub>2</sub> and its composites were introduced. Its high temperature and cyclic oxidation were reviewed. It was pointed out that Pesting is not an intrinsic phenomenon of MoSi<sub>2</sub> but the accelerated oxidation at low temperature is inherent characteristic.

**Key words:** MoSi<sub>2</sub>; low temperature oxidation; high temperature oxidation; Pesting; composites

### 1 前言

以 MoSi<sub>2</sub> 为基的新型硅基复合材料(SMCs)以其高的熔点、极好的高温抗氧化性、适中的密度、良好的导热导电性、可进行电火花加工(EDM)以及较低的热膨胀系数等优良品质而被认为是一种极具竞争力的高温(1200~1600°C)结构材料<sup>[1-4]</sup>。但是, MoSi<sub>2</sub> 本身存在室温韧性差、高温易蠕变以及低温“粉化瘟疫”现象,强烈限制了 MoSi<sub>2</sub> 作为结构材料的应用。近年来,人们已经通过合金化或复合化使材料的室温断裂韧性提高到 35MPa·m<sup>1/2</sup>左右, 1250°C时高温强度达到了 606MPa,基本可以满足航空航天的实际应用( $K_{IC}$ 一般要求大于 15 MPa·m<sup>1/2</sup>)<sup>[1]</sup>。但是,有关 MoSi<sub>2</sub> 发生“粉化瘟疫”现象的研究还是十分活跃,并且采用第二相强韧化之后,

MoSi<sub>2</sub> 的低温“粉化瘟疫”现象是否有所改进,以及对 MoSi<sub>2</sub> 的高温抗氧化性能是否构成不良的影响,也是近年来研究的热点。本文主要就 MoSi<sub>2</sub> 的“粉化瘟疫”现象、机理以及强韧化之后复合材料的“粉化瘟疫”现象和高温抗氧化能力进行了评述。

### 2 MoSi<sub>2</sub> 的低温抗氧化性

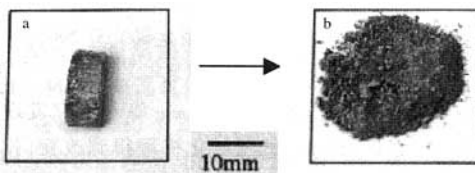
通常认为 MoSi<sub>2</sub> 具有优异的高温抗氧化性,一般在 800°C以上, MoSi<sub>2</sub> 表面能生成一薄层致密、连续、自愈合的,具有保护性的 SiO<sub>2</sub> 玻璃膜,阻止氧的进入,保护内部基体不被进一步氧化。当温度超过 1800°C时,氧通过 SiO<sub>2</sub> 薄膜的能力增加, SiO<sub>2</sub> 和 Si 反应形成挥发性的 SiO,材料的抗氧化能力降低。然而,在低温区(400~700°C), MoSi<sub>2</sub> 则会在几十到

\* 冯培忠(1976-),男,博士研究生,主要从事粉末冶金及 MoSi<sub>2</sub> 复合材料的研究, E-mail: fengroad@163.com

几百小时之内因无选择性氧化导致发生毁灭性的粉化,即所谓的“粉化瘟疫”现象。

### 2.1 MoSi<sub>2</sub> 低温“粉化瘟疫”现象

1955年,Fitzer发现 MoSi<sub>2</sub> 在 400~600℃ 之间低温区有加速氧化的趋势,尤其在 500℃ 左右,MoSi<sub>2</sub> 材料常常因剧烈氧化发生毁灭性破坏,完全粉末化,这就是所谓 MoSi<sub>2</sub> “粉化瘟疫”现象(见图 1)。在“粉化瘟疫”过程中材料发生严重的体积效应(250%)<sup>[5]</sup>。由于“粉化瘟疫”现象直接影响 MoSi<sub>2</sub> 产品的性能,从而限制了 MoSi<sub>2</sub> 的应用。



a 熔融态 MoSi<sub>2</sub>; b 500℃ 下经 80h 氧化的 MoSi<sub>2</sub>

图 1 电弧熔炼 MoSi<sub>2</sub> 在 500℃ 的“粉化瘟疫”现象<sup>[3]</sup>

Chou 等<sup>[5]</sup>发现在 375~500℃ 之间 MoSi<sub>2</sub> 发生“粉化瘟疫”现象,在 500℃ 表现为整体性的粉化,在 550℃ 材料表面出现大量裂纹,在 350℃ 以下以及 600℃ 以上氧化时材料依然完整无损。MoSi<sub>2</sub> 粉化之后的粉末产物以 MoO<sub>3</sub> 晶须(片)、SiO<sub>2</sub> 团簇以及残余 MoSi<sub>2</sub> 为主,MoO<sub>3</sub> 晶须为晶体状态,是从颗粒边界、晶粒边界以及裂纹中优先生长出来的, SiO<sub>2</sub> 团簇为非晶体。随着温度、氧分压、材料致密度和成分的不同,MoSi<sub>2</sub> 低温氧化过程中有一个 8~700h 的诱发阶段,在这个阶段,氧化行为发生在高能区域,例如晶界面、裂纹、样品角落等部位,过了诱发阶段之后,由于裂纹的产生和扩展使得整体材料的氧化速率呈线性增加,表现为加速氧化,这种氧化是 Mo 和 Si 的同时氧化,最终使材料发生粉化,造成“粉化瘟疫”现象,水汽可进一步加速 MoSi<sub>2</sub> 的氧化和粉化现象,致密材料可能因为缺陷较少几乎不发生“粉化瘟疫”现象<sup>[2,5,6]</sup>。

### 2.2 MoSi<sub>2</sub> 低温“粉化瘟疫”机理

自从 Fitzer 发现 MoSi<sub>2</sub> 低温“粉化瘟疫”现象之后,Fitzer<sup>[2,5]</sup>、Meschter<sup>[2]</sup>和 Chou<sup>[5]</sup>等学者对 MoSi<sub>2</sub> 低温“粉化瘟疫”的机理及防止方法进行了深入研究,对“粉化瘟疫”现象提出了多种解释,至今还没有定论。但是,早期的研究主要是针对普通粉末冶金材料(相对密度低于 90%)和铸造材料(存在大量裂

纹),材料本身存在很大缺陷。大量的研究表明,无裂纹、无孔隙并且相对密度 > 98% 的材料可以形成保护性的氧化膜,不会发生“粉化瘟疫”现象。

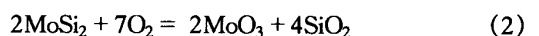
Westbrook<sup>[2]</sup>认为“粉化瘟疫”是由于氧在晶界的偏析和沿晶界扩散,引起晶界脆化和沿晶界开裂所致,在 300℃ 时,晶界的硬度是原材料的 1.35 倍。Berkowitz<sup>[2]</sup>用 Charles-Hillig 模型,即脆性材料和环境发生化学反应引起的机械失效解释了 MoSi<sub>2</sub> 的四点弯曲应力氧化试验,该模型认为氧化优先发生在 Griffith 裂纹尖端,引起裂纹的尖锐化,导致裂纹沿应力或残余应力的方向扩展。Mckamey<sup>[7]</sup>认为“粉化瘟疫”现象是氧通过基体内先前存在的裂纹或孔隙进入材料内部,和 MoSi<sub>2</sub> 发生反应,在裂纹表面生成 MoO<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>,同时伴随大的体积效应,产生内应力,加速了裂纹的扩展,使 MoSi<sub>2</sub> 发生“粉化瘟疫”现象,同时氧化时的体积加速了“粉化瘟疫”。

Kurokawa 等<sup>[4]</sup>认为裂纹、孔隙和 SiO<sub>2</sub> 夹杂是使材料发生加速氧化的主要因素,他们具体研究了火花等离子烧结材料的氧化特性,研究认为晶界的 SiO<sub>2</sub> 为氧的进入提供了方便通道,通过原位合成的致密的(99%)MoSi<sub>2</sub> 中因含有的 SiO<sub>2</sub> 量很少,表现出良好的低温抗氧化性。

Chou<sup>[8]</sup>认为氧通过体扩散和晶界扩散进入材料内部,氧的体扩散导致 MoSi<sub>2</sub> 氧化转变为疏松的 MoO<sub>3</sub> 晶须和 SiO<sub>2</sub> 团簇,而氧的沿晶界扩散因巨大的体积效应和内应力使得 MoSi<sub>2</sub> 发生沿晶分解,最终使 MoSi<sub>2</sub> 粉化成 MoO<sub>3</sub> 晶须、SiO<sub>2</sub> 团簇和残余 MoSi<sub>2</sub>。在氧化过程中大约伴随有 250% 的物理体积效应,但是氧化过程中开口孔隙的存在可能使材料的体积扩大为原来的 20~30 倍,体积变化和材料“粉化瘟疫”反应动力学速度成正比关系:

$$d(\Delta V) / dt = dX / dt \cdot C \quad (1)$$

$d(\Delta V) / dt$  是体积变化速度,  $dX / dt$  是“粉化瘟疫”反应动力学速度,  $C$  是常数。MoSi<sub>2</sub> 发生“粉化瘟疫”现象时不仅与温度有关,还与材料的密度、氧分压、合金成分以及周围环境有关。在 500℃ 左右时,密度低的材料因为存在裂纹、孔隙和杂质等缺陷,使得氧进入材料内部比较容易,MoSi<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 主要发生 Mo、Si 同时氧化的反应:



在这个过程中大约伴随有 250% 的体积效应,

并且  $\text{MoO}_3$  的蒸气压较高,在  $500\sim 800^\circ\text{C}$  情况下极易发生气化,使材料内部产生巨大的内应力,原先的裂纹和孔隙等缺陷得到扩展,晶界可能因此解聚分裂,导致更加严重的“粉化瘟疫”现象。而致密材料 ( $>95\%$ ) 在  $500^\circ\text{C}$  左右尽管也表现有加速氧化的趋势,但并没有发生“粉化瘟疫”现象,这可能是由于致密材料中裂纹、孔隙较少,氧通过缺陷进入材料内部的速度较慢,使“粉化瘟疫”的形核和生长速度变慢,而表面形成  $\text{SiO}_2$  保护膜的速度没有明显的降低,所以无整体“粉化瘟疫”现象。因此,可认为低温加速氧化是  $\text{MoSi}_2$  的本质现象,但“粉化瘟疫”不是  $\text{MoSi}_2$  的本质现象,通过材料的致密化是完全可以避免的。

### 2.3 $\text{MoSi}_2$ 基复合材料的低温抗氧化性能

强韧化的需要使得对  $\text{MoSi}_2$  基复合材料的研究更加广泛,主要有第二相陶瓷颗粒、晶须和纤维复合化以及第三种元素合金化。

Yanagihara 等<sup>[3,9]</sup> 用电弧熔炼的方法制备了  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 、 $(\text{Mo}, \text{Ta})\text{Si}_2$ 、 $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{Si}_2$ 、 $(\text{Mo}, \text{Zr})\text{Si}_2$  和  $(\text{Mo}, \text{Y})\text{Si}_2$  复合材料,发现  $\text{MoSi}_2$  和  $(\text{Mo}, \text{Ta})\text{Si}_2$  表现出明显的“粉化瘟疫”现象,而其他的材料都没有发生“粉化瘟疫”,通过计算氧化发生的 Gibbs 自由能 ( $\Delta G$ ) 认为,Mo 和氧的亲合力比 Si 和氧的亲合力小,低温“粉化瘟疫”主要是晶界 Si 的选择性氧化产生大约 85.9% 的体积效应,促进了裂纹的扩展和随后 Mo 的氧化造成的;Ta 与氧的亲合力比 Si 低,  $(\text{Mo}, \text{Ta})\text{Si}_2$  发生氧化生成  $\text{SiO}_2$  时伴随有 96.9% 的体积效应,所以也存在严重的“粉化瘟疫”现象;但是,Al、Ti、Zr 和 Y 与氧的亲合力比 Si 高,优先氧化,和 Si 相比氧化引起的体积效应更小,所以无“粉化瘟疫”现象。尤其是 Al,氧化时仅仅有 4.9% 的体积效应,并且 Mo-Si-Al-O 非晶体可能具有更好的塑性,减少了应力集中,表现出很好的低温抗氧化性,同样 Al 含量达到 38% 的  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2/\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$  也表现出很好的低温抗氧化性能<sup>[10]</sup>。B 一般也可以提高  $\text{MoSi}_2$  的低温抗氧化性。图 2 表明了 Mo-Si-X ( $X = \text{Al}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}$  和 Y) 在  $500^\circ\text{C}$  和室温循环氧化时的质量变化。

Cook<sup>[11]</sup> 研究了用 (体积分数) 30% 的  $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$  和  $\text{SiC}$  增强  $\text{MoSi}_2$  的低温抗氧化行为,增强后的复合材料都表现出加速氧化趋势,但是没

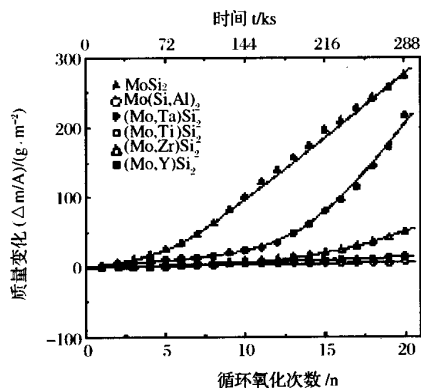


图 2 Mo-Si-X ( $X = \text{Al}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}$  和 Y) 在  $500^\circ\text{C}$  循环氧化时的质量变化<sup>[9]</sup>

有发生“粉化瘟疫”现象。Petrovic 等<sup>[1]</sup> 研究发现加入  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之后,  $\text{MoSi}_2$  低温氧化机理得到改变,排除了  $\text{MoSi}_2$  的低温“粉化瘟疫”现象,但是 Natesan<sup>[12]</sup> 却得出了相反的结论,认为加入  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之后,由于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  对氧的惰性,使得复合材料的氧化依然由  $\text{MoSi}_2$  所控制,在  $500^\circ\text{C}$  附近表现了“粉化瘟疫”现象。所以究竟  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的加入对于复合材料低温抗氧化性能影响如何还需要进一步的探讨。

### 2.4 改善 $\text{MoSi}_2$ 低温抗氧化性的方法

如何防止或减缓低温氧化以减轻氧化给  $\text{MoSi}_2$  产品的寿命带来的不利影响也成为近年来的一个工作重点,其主要分为以下几个方面:

(1) 提高  $\text{MoSi}_2$  及其复合材料的纯度和密度,以减少材料内部的孔隙、裂纹和夹杂等缺陷,从而减少氧进入材料内部的几率;只要材料的相对密度达到 95% 以上,基本上就可以避免“粉化瘟疫”现象。

(2) 在原材料表面通过高温预氧化生成一层致密的  $\text{SiO}_2$  保护膜,阻止低温时氧通过表面的渗入。 $\text{MoSi}_2$  发热元件就是在元件表面预先生成一层致密的保护膜来提高元件使用寿命的,尽管在低温使用时会有所损坏,但是只要每隔 2~3 天升温到  $1400^\circ\text{C}$  左右加热 10~15min,就可以重新在元件表面生成一层致密的保护膜继续使用。Meschter<sup>[2]</sup> 证明在  $1200^\circ\text{C}$  进行预氧化可以在  $\text{MoSi}_2$  表面生成一层致密的保护膜,阻止  $500^\circ\text{C}$  的加速氧化,所以,他认为可疑的  $\text{MoSi}_2$  低温氧化现象不会妨碍  $\text{MoSi}_2$  及其复合材料在高温领域的应用。但是,预氧化生成的  $\text{SiO}_2$  保护膜和基体存在热膨胀系数不匹配的问题,对保护膜的 CET 进行调整是必要的。

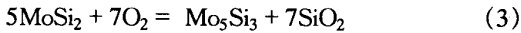
(3)通过添加与氧亲和力较大的元素使之优先氧化,不仅可以排除  $\text{SiO}_2$  夹杂,而且可以生成细小的增强相颗粒,均匀的分布在基体中,提高材料的强韧性,阻止低温氧化的发生,其中 Al 就是一种很好的添加元素,具有明显降低“粉化瘟疫”现象的作用<sup>[3,9,10]</sup>。

(4)通过复合化来改善材料的抗氧化性能,  $\text{TiB}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等第二相陶瓷一般不参与低温氧化反应,所以会消除低温“粉化瘟疫”现象,但是可能存在加速氧化的趋势<sup>[12,13]</sup>。

### 3 MoSi<sub>2</sub> 的高温抗氧化性

#### 3.1 MoSi<sub>2</sub> 高温氧化的现象和机理

高温时,由于式(2)所示无选择性氧化生成  $\text{MoO}_3$  的快速挥发,使得  $\text{MoSi}_2$  表面形成一层致密的  $\text{SiO}_2$  保护膜。在后续氧化过程中,在保护膜基体界面将发生如下所示 Si 的选择性氧化:



这种氧化使得  $\text{MoSi}_2$  材料表面生成  $\text{SiO}_2$ , 次表层为  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , 可以协助调整  $\text{SiO}_2$  和基体的热膨胀系数,有利于保护膜的稳定性,所以  $\text{MoSi}_2$  具有良好的高温抗氧化性。

#### 3.2 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料的高温抗氧化性

在强韧化的过程中是否会对  $\text{MoSi}_2$  材料本身的高温抗氧化性构成影响,这也是  $\text{MoSi}_2$  研究的一个重点。

Yanagihara 等<sup>[3,14]</sup>研究了  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 、 $(\text{Mo}, \text{Ta})\text{Si}_2$ 、 $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{Si}_2$ 、 $(\text{Mo}, \text{Zr})\text{Si}_2$  和  $(\text{Mo}, \text{Y})\text{Si}_2$  的高温氧化性,发现 Ta 由于和氧的亲和力比 Si 低,所以几乎不氧化,  $(\text{Mo}, \text{Ta})\text{Si}_2$  表面生成的是  $\text{SiO}_2$  保护膜,同样用  $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  增强的材料也应该生成的是  $\text{SiO}_2$  保护膜,复合材料具有良好的高温抗氧化性;在温度低于  $\text{SiO}_2$  - 莫来石共晶温度 ( $1550^\circ\text{C}$ ) 时,  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$  形成的是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护膜,在共晶温度以上形成的是包含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的液态  $\text{SiO}_2$  保护膜,而  $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{Si}_2$  在  $\text{SiO}_2$  -  $\text{TiO}_2$  共晶温度以下形成的是  $\text{SiO}_2$  - 金红石保护膜,在共晶温度以上形成的是  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  液态保护膜,保护膜黏度较高,表现了比较好的高温抗氧化性;Zr 因和氧的亲和力较高,在  $(\text{Mo}, \text{Zr})\text{Si}_2$  中沿着  $\text{ZrSi}_2$  相发生严重的内部氧化,生成  $\text{ZrSiO}_4$  和  $\text{SiO}_2$ , 伴随有大的体积

效应,产生内应力, Y 也表现出类似的现象,  $(\text{Mo}, \text{Zr})\text{Si}_2$  和  $(\text{Mo}, \text{Y})\text{Si}_2$  的高温抗氧化性都比较差。

Cook 等<sup>[11]</sup>研究了  $\text{MoSi}_2$  及含(体积分数)30%  $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$  和  $\text{SiC}$  的  $\text{MoSi}_2$  复合材料的高温均热和循环抗氧化性,研究表明  $\text{MoSi}_2$  及其复合材料在  $800 \sim 1500^\circ\text{C}$  因为形成了保护性的  $\text{SiO}_2$  而都具有很好的高温抗氧化性。 $\text{MoSi}_2$ - $\text{SiC}$  复合材料展现了更优越的高温抗氧化性,但是在  $1500^\circ\text{C}$  长期氧化过程中会因热膨胀系数的不匹配而引发微裂纹。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{MoSi}_2$  在  $800 \sim 1400^\circ\text{C}$  具有良好的高温抗氧化性<sup>[12]</sup>,  $\text{Mo}(\text{Si}_{0.6}, \text{Al}_{0.4})_2/\text{HfB}_2$  复合材料在  $607 \sim 1307^\circ\text{C}$  范围内表现出和  $\text{Mo}(\text{Si}_{0.6}, \text{Al}_{0.4})_2$  类似的良好抗氧化性能<sup>[15]</sup>。

Mandal 等<sup>[16]</sup>研究了  $\text{Mo-Si-B}$  在  $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$  湿空气中的高温氧化行为,发现材料开始的氧化失重仅仅与 Mo 含量有关,而与空气的湿度以及实验的温度没有什么关系,所有材料都经历了一个稳定的失重阶段。开始氧化形成的  $\text{MoO}_3$  气化后,在材料表面会生成一层连续致密的玻璃保护膜,氧通过保护膜的进一步氧化受到限制,避免了材料的进一步氧化,但是导致了 Mo 和  $\text{MoO}_2$  次表面的生成。湿空气加速了表面玻璃膜和次表面膜的生成。

一般而言,陶瓷第二相也具有比较好的高温抗氧化性,所以复合材料的抗氧化性能也比较好,但是第三种合金化元素的加入则因与氧的亲力的不同而表现出不同的抗氧化性。 $\text{MoSi}_2$  是作为  $1200^\circ\text{C}$  以上的结构材料使用的,所以在实施强韧化的过程中,不降低材料的高温抗氧化性能是十分必要的。

### 4 MoSi<sub>2</sub> 抗循环氧化的性能

循环氧化指材料经受高温到室温的循环氧化试验,循环氧化主要考察材料表面生成的保护膜和基体热力学膨胀系数的匹配问题。Yanagihara 等<sup>[3,17]</sup>研究了  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$  和  $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{Si}_2$  的高温循环氧化行为,发现在  $1450^\circ\text{C}$  至室温循环氧化中  $\text{MoSi}_2$  和  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$  表面薄膜很少剥落,展现出非常好的高温抗氧化性,而在  $\text{SiO}_2$  - 莫来石共晶温度以上,由于  $\text{SiO}_2$  非晶体向白石英的转变,使得  $\text{MoSi}_2$  表面膜出现了比较严重的剥落现象,  $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$  表面薄膜依然具有比较好的黏性,但是它的氧化速度要比纯  $\text{MoSi}_2$  高;  $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{Si}_2$  表面

薄膜出现了大量的裂纹和剥落,诱发了 Mo 的氧化,所以高温抗氧化性很差。Cook<sup>[11]</sup>认为用 TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、HfB<sub>2</sub> 和 SiC 增强的 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料在 1200℃ 都表现出比较好的循环氧化行为,在 1500℃ 所有材料的表面都形成了一层光滑的玻璃保护膜,但是在 ZrB<sub>2</sub> 增强的复合材料中产生大量的裂纹。

## 5 结束语

MoSi<sub>2</sub> 是一种非常有前途的高温结构材料,但是 MoSi<sub>2</sub> 存在低温“粉化瘟疫”现象、室温韧性差以及高温强度不够高的缺陷,需要排除低温“粉化瘟疫”、进行室温增韧和高温补强。综合分析认为,低温加速氧化是 MoSi<sub>2</sub> 的本质现象,“粉化瘟疫”不是 MoSi<sub>2</sub> 的本质现象,在当今先进制备工艺的条件下,完全可制备出相对密度达到 95% 以上的 MoSi<sub>2</sub> 及其复合材料,排除低温“粉化瘟疫”现象,室温增韧和高温补强仍是今后工作的重点,在这一过程中,一定要同步加强材料的高温氧化、低温加速抗氧化以及抗循环氧化性能的考察,确保复合材料拥有较好的抗氧化性能,只有这样强韧化的研究才具有意义。

### 参考文献

- Petrovic J J, Vasudevan A K. Key developments in high temperature structural silicides. *Materials Science and Engineering*, 1999, A261: 1~5
- Meschter P J. Low temperature oxidation of molybdenum disilicide. *Metallurgical Transactions*, 1991, 23A: 1763~1772
- Maruyama T, Yanagihara K. High temperature oxidation and pesting of Mo(Si,Al)<sub>2</sub>. *Materials Science and Engineering*, 1997, 239-240A: 828~841
- Kuchino J, Kurokawa K, Shibayama T, et al. Effect of microstructure on oxidation resistance of MoSi<sub>2</sub> fabricated by spark plasma sintering. *Vacuum*, 2004, 73: 623~628
- Chou T C, Nieh T G. Mechanism of MoSi<sub>2</sub> pest during low temperature oxidation. *Journal of Materials Research*, 1993, 8: 214~226
- Kurokawa K, Houaumi H, Saeki I, et al. Low temperature oxidation of fully dense and porous MoSi<sub>2</sub>. *Materials Science and Engineering*, 1999, A261: 292~299
- Mckamey C G, Tortorelli P F, Devan J H, et al. Study of pest oxidation in polycrystalline MoSi<sub>2</sub>. *Journal of Materials Research*, 1992, 7: 2747~2755
- Chou T C, Nieh T G. Kinetics of MoSi<sub>2</sub> pest during low-temperature oxidation. *Journal of Materials Research*, 1993, 8 (7): 1605~1610
- Yanagihara K, Maruyama T, Nagata K. Effect of third elements on the pesting suppression of Mo-Si-X intermetallics (X = Al, Ta, Ti, Zr and Y). *Intermetallics*, 1996, 4: S133~S139
- Tabaru T, shobuK, HiraiH, et al. Influence of Al content and secondary phase of Mo<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>3</sub> on the oxidation resistance of Al-rich Mo(Si,Al)<sub>2</sub>-base composites. *Intermetallics*, 2003, 11: 721~733
- Cook J, Khan A, Lee E. Oxidation of MoSi<sub>2</sub>-based composites. *Materials Science and Engineering*, 1992, A155: 183~198
- Natesan K, Deevi S C. Oxidation behavior of molybdenum silicides and their composites. *Intermetallics*, 2000, 8: 1147~1158
- Meschter P J. Oxidation of MoSi<sub>2</sub>/TiB<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixture. *Scripta Metallurgica*, 1991, 25: 1065~1069
- Yanagihara K, Maruyama T, Nagata K. High temperature oxidation of Mo-Si-X intermetallics (X = Al, Ta, Ti, Zr and Y). *Intermetallics*, 1995, 3: 243~245
- Tabaru T, Shobu K, Sakamoto M, et al. Oxidation behavior of Mo(Si<sub>0.6</sub>,Al<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>/HfB<sub>2</sub> composites as aluminum reservoir materials for protective Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation. *Scripta Materialia*, 2003, 49: 767~772
- Mandal P, Thom A J, Kramer M J, et al. Oxidation behavior of Mo-Si-B alloys in wet air. *Materials Science and Engineering*, 2004, A371: 335~342
- Yanagihara K, Maruyama T, Nagata K. Isothermal and cyclic oxidation of Mo(Si,Al)<sub>2</sub> up to 2048K. *Materials Transactions*, 1993, 34(12): 1200~1206

## 德日合作项目

德国 Fraunhofer 组织,因其国内市场发展太平缓,现正在全世界寻求更多的发展机遇。现与日本东北大学刚签定一个新的合作项目,其联合的目的是为日本的中小企业开发微机电系统(MEMS),微机电系统通常采用由金属注射成形与陶瓷注射成形制造的微小零件。在日本仙台市正在建立一个新的科技园,专为中小企业设计、制造与开发应用微机电系统。

元家钟摘译自 *Metal Powder Report*, 2005, (7): 6