

国家自然科学基金资助项目 (50405041)  
湖南科技大学学术著作出版基金资助

# 二硅化钼及其复合材料的 制备与性能

ERGUI HUAMU JIQI FUHE CAILIAO DE ZHIBEI YU XINGNENG

张厚安 许剑光 颜建辉 胡小平 著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

国家自然科学基金资助项目 (50405041)

湖南科技大学学术著作出版基金资助

# 二硅化钼及其复合材料 的制备与性能

张厚安 许剑光 颜建辉 胡小平 著

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介


本书较系统地介绍了二硅化钼的性质、研究历史、制备方法、力学性能、氧化性能、摩擦学性能以及发展前景,重点分析了机械合金化和高温自蔓延合成机理、强韧化机制、氧化机理和磨损机理。各章内容既相互独立,又密切联系,以作者的研究成果为主体,同时兼顾了本领域的其他重要研究成就。本书主要适用于从事高温结构材料、金属间化合物以及难熔硅化物等领域研究的科技工作者、研究生,也可供工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

二硅化钼及其复合材料的制备与性能/张厚安等著.  
北京:国防工业出版社,2007.6  
ISBN 978-7-118-05121-6

I. 二… II. 张… III. 二硅化钼陶瓷—非金属复合材料—  
研究 IV. TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 050203 号

  
国防工业出版社出版发行  
(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)  
国防工业出版社印刷厂印刷  
新华书店经售

开本 787×1092 1/16 印张 12 $\frac{3}{4}$  字数 325 千字  
2007 年 6 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2500 册 定价 32.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

# 前 言

硅化钼于1906年发现,硅和钼在不同条件下可形成 $\text{Mo}_3\text{Si}$ 、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 和 $\text{MoSi}_2$ 三种化合物。二硅化钼( $\text{MoSi}_2$ )是一种道尔顿(Daltonide)型的金属间化合物,其晶体结构中的原子结合呈现金属键和共价键共存的特征,具有优秀的高温本质特征。早在1907年, $\text{MoSi}_2$ 就用作金属的高温防腐涂层材料,20世纪50年代出现了 $\text{MoSi}_2$ 发热元件。 $\text{MoSi}_2$ 作为结构材料的设想是W. A. Maxwell在50年代初首次提出的,但直到70年代初,随着脆性材料作为结构材料这一概念的出现,这种设想才被重视;80年代发生了飞跃性的进展, $\text{MoSi}_2$ 基复合材料被纳入高温金属间化合物的研究计划,从而备受关注;1990年之后,其研究工作已在世界范围内掀起,并于1992年、1994年和1999年形成三个研究高峰。90年代后期,Hawk等对 $\text{MoSi}_2$ 的磨损性能开展了初步研究,预示了 $\text{MoSi}_2$ 及其复合材料成为潜在的工程耐磨材料的可能;近年来,集成电路的发展,又赋予了 $\text{MoSi}_2$ 作为电子材料的诱人前景。

我国在20世纪70年代开始开发 $\text{MoSi}_2$ 发热元件,90年代初期才从高温结构材料角度重新认识该材料,先后出现了十多个相关的研究单位。作者于90年代初期涉足该领域,一直在 $\text{MoSi}_2$ 及其复合材料的合成、强韧化机理以及摩擦学性能等方面进行研究。然而,尽管已有数以百计的中外论文陆续发表,遗憾的是尚未见一本有关的专著,系统地介绍关于 $\text{MoSi}_2$ 及其复合材料的研究成果和动态。因此,这本书既是对作者十余年研究工作的总结,也是对国内外同行研究成果的回顾,以期为广大科技工作者提供相对完整的知识现状与发展动态。

本书较系统地介绍了 $\text{MoSi}_2$ 的性质和研究历史、制备方法、力学性能、氧化性能、摩擦学性能以及发展前景,重点分析了机械合金化和高温自蔓延合成机理、强韧化机制、氧化机理和磨损机理。各章内容既相互独立,又密切联系,以作者的研究成果为主体,同时兼顾了本领域的其他重要研究成就。本书主要适用于从事高温结构材料、金属间化合物以及难熔硅化物等领域研究的科技工作者、研究生,也可供工程技术人员参考。

本书中的研究工作获得了国家自然科学基金项目(50405041、50272015)、湖南省自然科学基金(02JJY5003)的资助。对唐思文硕士和时存硕士生在撰写过程中的协助表示感谢,同时也衷心地感谢书中被引用文献资料的作者们。

由于作者水平所限,书中难免存在错误和不妥之处,敬请广大读者批评指正。

张厚安  
2007年1月

# 目 录

<b>第 1 章 二硅化钼的性质与研究进程</b> .....	1
1.1 二硅化钼的性质 .....	1
1.2 MoSi <sub>2</sub> 材料的应用.....	5
1.3 MoSi <sub>2</sub> 材料的研究进程 .....	11
参考文献 .....	12
<b>第 2 章 MoSi<sub>2</sub> 材料的制备</b> .....	16
2.1 机械合金化(MA) .....	16
2.2 高温自蔓延合成(SHS) .....	31
2.3 无压和热压烧结 .....	50
2.4 放电等离子烧结(SPS) .....	59
参考文献 .....	65
<b>第 3 章 二硅化钼基复合材料的力学性能</b> .....	70
3.1 二硅化钼基复合材料力学性能的评价及表征 .....	70
3.2 室温力学性能 .....	72
3.3 高温力学性能 .....	108
参考文献 .....	117
<b>第 4 章 二硅化钼材料的氧化性能</b> .....	121
4.1 低温氧化性能 .....	121
4.2 高温氧化性能 .....	148
参考文献 .....	158
<b>第 5 章 二硅化钼材料的摩擦学性能</b> .....	161
5.1 纯二硅化钼的摩擦磨损性能 .....	161
5.2 二硅化钼基复合材料的摩擦磨损性能 .....	175
5.3 二硅化钼的高温摩擦磨损性能 .....	191
参考文献 .....	194
<b>结束语</b> .....	197

# 第 1 章 二硅化钼的性质与研究进程

## 1.1 二硅化钼的性质

随着航天、航空和先进能源等近代科学技术的发展,对材料高温强度和抗氧化性能的要求更加苛刻。从 20 世纪 50 年代至 70 年代末,金属基高温合金(如 Ni 基、Co 基超合金)在低于 1000°C 范围内得到了较好的应用,但由于受金属基体熔点的限制,继续提高高温合金的使用温度愈来愈困难,人们开始寻求新的高温材料<sup>[1]</sup>。金属间化合物中原子间的强键结合及成对或成组的超点阵位错运动导致其引人注目的性能<sup>[2]</sup>。先后开发的 Ni<sub>3</sub>Al 和 Ti<sub>3</sub>Al 等铝化物,虽然室温塑性较好、质量轻,但高于 650°C 抗氧化性能低劣,需要施加保护层<sup>[3]</sup>;TiAl 在温度高于 800°C 也表现出较差的抗氧化性;Al<sub>3</sub>Ti 则存在熔点较低(1340°C)、成分范围更窄的缺点<sup>[2]</sup>。它们均无法满足在 1500°C 以上温度使用的航空燃气涡轮和空间飞行器框架的要求。Fleischer 和 Taub<sup>[4~6]</sup>总结了约 300 种在 1500°C 以上熔化的二元金属的和金属—一类金属的化合物,并展示了它们的熔点、密度、弹性模量及热硬度,从抗氧化性和高温结构强度的观点看,C11<sub>b</sub>结构的 MoSi<sub>2</sub> 作为有潜力的候选材料之一,引起了极大的兴趣。

### 1.1.1 MoSi<sub>2</sub>的晶体结构和基本特性

MoSi<sub>2</sub>是 Mo—Si 二元合金系含硅量最高的一种中间相(图 1.1),Mo、Si 原子半径相差不大( $r_{\text{Mo}}=1.39\text{nm}$ , $r_{\text{Si}}=1.34\text{nm}\sim 1.17\text{nm}$ ),电负性也比较接近( $X_{\text{Mo}}=1.80\sim 2.10$ , $X_{\text{Si}}=1.80\sim 1.90$ )。当 Mo 与 Si 的原子数之比为 1:2 时即可形成成分固定的道尔顿(Daltnide)型金属间化合物<sup>[8]</sup>,其结构符号为 C11<sub>b</sub>。这种晶体结构是由 3 个体心立方晶胞沿 C 轴方向经过 3 次重叠,

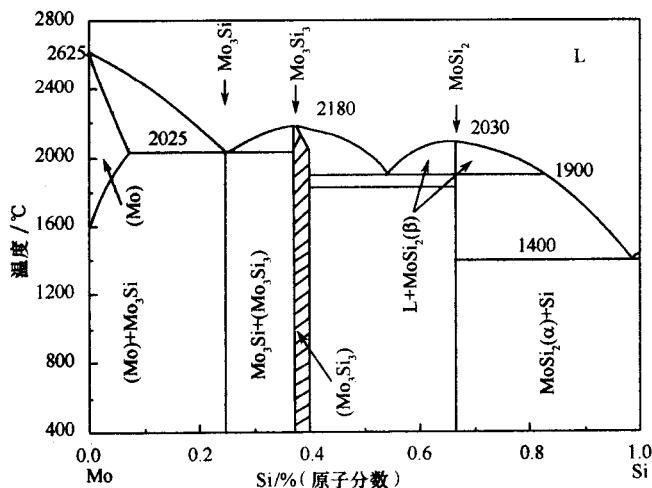


图 1.1 Mo—Si 二元合金相图<sup>[7]</sup>

Mo 原子座落其中心结点及八个顶角, Si 原子位于其余结点, 从而构成了稍微特殊的体心正方晶体结构(图 1.2)。从这种结构的原子密排面(110)上的原子组态可以看出, Si—Si 原子组成了共价键链<sup>[9]</sup>, 而 Mo—Mo 原子属于金属键结合, Mo—Si 原子介于其间, 致使这种结构中的原子结合具有金属键和共价键共存的特征。

因此, MoSi<sub>2</sub> 具有金属和陶瓷的双重特性<sup>[3]</sup>。主要表现在: ①很高的熔点(2030℃), 但略低于单质金属 Mo 的熔点(2610℃); ②极好的高温抗氧化性, 几乎是所有难熔金属硅化物中最好的, 其抗氧化温度可达 1700℃以上, 与硅基陶瓷相当; ③适中的密度(6.28g/cm<sup>3</sup>); ④较低的热膨胀系数(7.8×10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>); ⑤良好的电热传导性(电阻率约为 21.50×10<sup>-6</sup>Ω·cm, 热传导率约为 45W/m·K); ⑥具有较高的脆韧转变温度(BDTT=1000℃), 即在 BDTT 以下表现为陶瓷般的硬脆性, 而在 BDTT 以上则呈现出金属般的软塑性。表 1.1 列出了 MoSi<sub>2</sub> 的基本物理性质。另外, MoSi<sub>2</sub> 还具有 R'特性<sup>[10]</sup>, 即在一定温度范围内, 随着温度的升高, 其强度基本保持不变, 如图 1.3 所示。这是 MoSi<sub>2</sub> 可作为高温结构材料使用的主要理由之一。

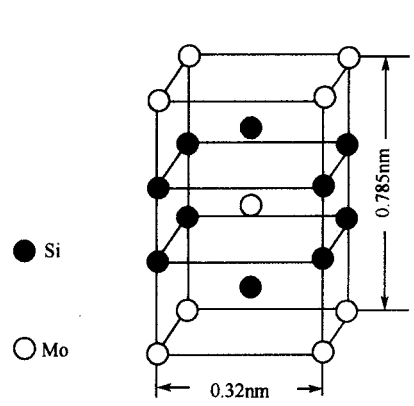


图 1.2 C11<sub>b</sub> 型 MoSi<sub>2</sub> 的晶体结构

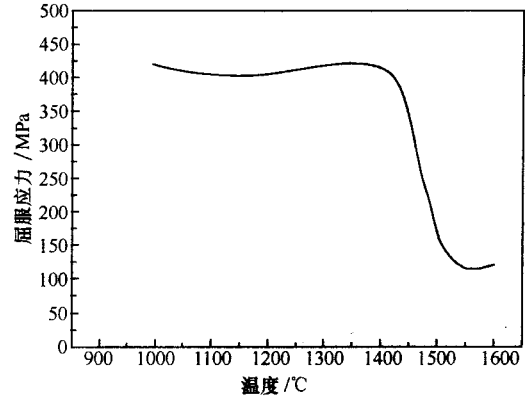


图 1.3 MoSi<sub>2</sub> 烧结体屈服应力随温度变化曲线

表 1.1 MoSi<sub>2</sub> 的基本物理性质

熔点	密度	电阻率	热导率	热膨胀系数
2030℃	6.28g/cm <sup>3</sup>	21.50×10 <sup>-6</sup> Ω·cm	45W/m·K	7.8×10 <sup>-6</sup> /K

MoSi<sub>2</sub> 化学性质稳定, 在热力学上同许多潜在的陶瓷增强体, 如碳化物、硼化物、氮化物(如 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiB<sub>2</sub> 和 TiC)等相容, 因此能通过先进的复合材料技术来改善提高 MoSi<sub>2</sub> 材料的力学性能<sup>[11~16]</sup>。另外, MoSi<sub>2</sub> 还具有同其他高熔点硅化物或金属(如 WSi<sub>2</sub>、Nb、Ta)形成合金的潜力, 这也为改善 MoSi<sub>2</sub> 的性能提供了一个新的途径<sup>[17~19]</sup>。

MoSi<sub>2</sub> 具有良好的导电性, 其室温电阻率约为(21.50×10<sup>-6</sup>Ω·cm), 可进行放电加工, 因而可降低制品的加工成本。另外, 与 SiC 发热元件不同, MoSi<sub>2</sub> 具有稳定的电阻特性(电阻随温度变化成线性关系, 电阻温度系数稳定), 不易老化, 加上前面所述高熔点和良好的高温氧化性及耐腐蚀性, 其已作为高温发热元件而被广泛应用, 成为氧化气氛条件下高温发热体的主流材料<sup>[20]</sup>。

此外, MoSi<sub>2</sub> 是一种丰富的、价格较低廉的、无毒且对环境不产生污染的绿色能源材料, 正逐渐受到人们的重视。

### 1.1.2 MoSi<sub>2</sub>的力学性能

MoSi<sub>2</sub>的力学性能的特点是室温硬而脆,具有较高的强度;高温塑性好,但强度低,容易发生蠕变。这与高温结构陶瓷在整个使用温度范围内呈现明显的脆性不同,MoSi<sub>2</sub>具有明显的脆性-延性转变特性,其转变温度(DBTT)一般在900℃~1000℃左右。一般可把多晶MoSi<sub>2</sub>的力学性能分为三个区域,低温(<925℃)下是强脆性区,室温断裂韧性较低;中温(925℃~1250℃)是强韧性区;1250℃以上是软塑性区,高温强度低。因此,要提高MoSi<sub>2</sub>的力学性能,须采取低温增韧和高温补强的方法。室温下,MoSi<sub>2</sub>的强度受限于脆性断裂。实验表明,室温的断裂模式主要为穿晶断裂和少部分沿晶断裂。高温下,MoSi<sub>2</sub>因位错的开动和晶界滑移而使强度和抗蠕变能力下降。这种特性不但有可能预报MoSi<sub>2</sub>在高温下的断裂失效,而且使其可以用传统工艺进行热加工。由图1.3可知,温度低于1673K时,MoSi<sub>2</sub>强度仍保持较高的强度;而温度高于1643K时,其屈服强度会急剧降低。

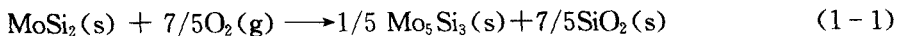
从MoSi<sub>2</sub>的结构特点来看,MoSi<sub>2</sub>单晶具有各向异性,Ito等<sup>[21~23]</sup>报道了晶体中存在5种滑移系{011}<100>、{110}<111>、{010}<100>、{023}<100>和{013}<331>,它们随着测试温度和应力状态的不同而改变,{011}<100>和{013}<331>出现在室温,高于300℃出现{110}<111>,{010}<100>产生在600℃~900℃,{023}<100>滑移系也只在高于800℃发生,高于900℃[001]方向发生滑移。这些滑移系的变化揭示了MoSi<sub>2</sub>材料室温时因滑移系少易产生位错塞积,引起应力集中而硬度高、脆性大,高于1000℃时因剪切应力强烈依赖的[001]方向滑移而强度低的原因。因而,Petrovic<sup>[24]</sup>指出通过合金化减弱Mo-Si键将有助于MoSi<sub>2</sub>低温本征脆性的改善。

在1273K以上的高温域MoSi<sub>2</sub>极易发生蠕变,多年来人们对其高温变形机理进行了详细的研究。据Feng和Sadnanda报道<sup>[25,26]</sup>,MoSi<sub>2</sub>的蠕变指数 $n$ 随载荷应力而变,在低应力时( $n=1$ )而高的载荷应力时( $n=4$ )。在 $n=1$ 的状态下蠕变速度对晶粒尺寸非常敏感,晶粒尺寸由4 $\mu\text{m}$ 增至20 $\mu\text{m}$ ,其蠕变速度会降低4个数量级。单相MoSi<sub>2</sub>的抗蠕变性能较差,这对高温结构材料来讲是一个致命的弱点,但这一问题可以通过复合强化的手段得以解决。

在过去十几年中,围绕着MoSi<sub>2</sub>的强韧化进行了大量的研究工作。从研究结果来看,复合的途径可以极大地改善MoSi<sub>2</sub>的力学性能,本书将在后面的章节作详细的介绍。

### 1.1.3 MoSi<sub>2</sub>的氧化性能

MoSi<sub>2</sub>的一个很大优点是它具有很好的高温抗氧化性能,其抗氧化温度可达1700℃以上,是金属硅化物中最好的,与硅基陶瓷相当,因此特别适于在氧化性气氛中使用。Wirkus和Wilder等<sup>[27,28]</sup>对MoSi<sub>2</sub>高温氧化行为的研究阐明了其高温氧化机理,MoSi<sub>2</sub>良好的抗高温氧化能力来源于在高温时MoSi<sub>2</sub>表面形成一层致密的SiO<sub>2</sub>保护膜,这层保护膜阻止了氧对内部MoSi<sub>2</sub>的进一步氧化。其高温氧化遵循如下反应:



$$\Delta G = -1199.6 + 0.219T + 1.4RT \ln(1/\text{PO}_2)/1000$$

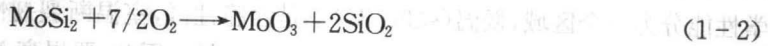
正是这种硅的选择氧化在MoSi<sub>2</sub>的表面自发形成一层致密SiO<sub>2</sub>保护膜,使得MoSi<sub>2</sub>材料具有出色的高温抗氧化性。

然而在1000℃以下,MoSi<sub>2</sub>表现有加速氧化的趋势,特别在大约500℃左右时MoSi<sub>2</sub>材料常



常因剧烈氧化而成粉末状,这就是所谓的 MoSi<sub>2</sub>“Pesting”现象。图 1.4<sup>[29]</sup>为 MoSi<sub>2</sub> 发热元件在低温使用一段时间后发生低温氧化的形貌照片,表面生出一些针状和粉末状的氧化产物。其实,这一现象并非 MoSi<sub>2</sub> 材料所独有,许多学者在对其他材料的研究过程中,也发现了这一现象,如:WSi<sub>2</sub>、NbSi<sub>2</sub>、NiAl、ZrBe<sub>3</sub>、NbAl<sub>3</sub>等金属间化合物。

在 400℃~1000℃钼、硅同时氧化遵循如下反应:



$$\Delta G = -2421.8 + 0.595T + 3.5RT \ln(1/\text{PO}_2) / 1000$$

该反应生成针状 MoO<sub>3</sub>和团簇状 SiO<sub>2</sub>,这种很疏松的产物对材料内部保护能力很弱。以往的研究表明,正是由于低温下钼的氧化导致致密的 SiO<sub>2</sub>保护膜很难形成,为此王刚等<sup>[29]</sup>计算了两反应的吉布斯自由能变化(ΔG),两反应的自由能随温度变化关系如图 1.5 所示。

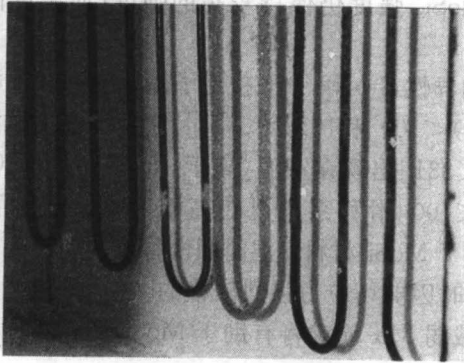


图 1.4 MoSi<sub>2</sub> 发热元件在低温使用一段时间后发生低温氧化的形貌

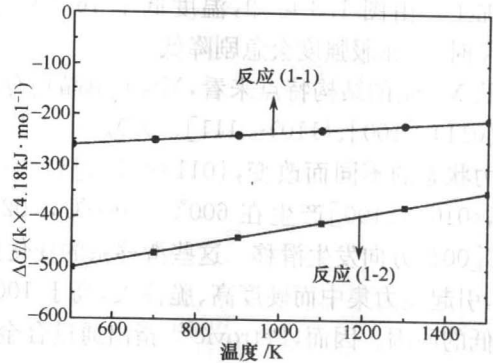


图 1.5 大气中 MoSi<sub>2</sub> 氧化反应自由能随温度变化的趋势

从两反应的自由能随温度变化可看出,在所有温度范围内两反应的吉布斯自由能都为负,在 773K 时两反应自由能分别为 -240 1003.2 kJ · mol<sup>-1</sup>、-1881 kJ · mol<sup>-1</sup>,在热力学上两反应都可行。但在相同条件下,反应(1-2)的自由能更低,优先发生。这说明在通常大气条件下,导致 MoSi<sub>2</sub> 低温氧化问题的钼硅同时氧化在热力学上优先发生,且这一趋势是很难抑转的。

但是研究表明,这种“Pesting”现象并不是 MoSi<sub>2</sub> 的本质特征,它是因为材料在制备过程中带进了微裂纹,而在裂纹内产生氧的优先侵害形成低温氧化产物 MoO<sub>3</sub>所致。实验表明:致密的(致密度>98%)、无裂纹、少空洞、无应力的 MoSi<sub>2</sub> 材料不会发生“Pesting”现象。除此之外,对 MoSi<sub>2</sub> 进行高温预成膜,加入合金(如 MoGe<sub>2</sub>)来改变氧化机制也都能有效地防止中温氧化问题。

### 1.1.4 MoSi<sub>2</sub> 的摩擦磨损性能

对于工业应用而言,耐磨性能是一个很重要的指标。材料的耐磨性能与其物化性质、组织结构、力学性能、表面状态、摩擦方式及工况条件等诸多因素有关。陶瓷材料(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)由于具有高熔点、高硬度、耐高温、耐腐蚀等优良性能,在摩擦、磨损和润滑、密封等领域的应用取得了飞速发展,对其摩擦、磨损特性的研究已成为材料科学及摩擦学领域的热点之一。但因其较高的摩擦系数、整个温度范围的脆性及其加工困难等缺点限制了应用<sup>[30~32]</sup>。金属间化合物 MoSi<sub>2</sub> 兼具金属与陶瓷双重特性,并能电火花加工,其耐磨性能从 20 世纪 90 年代中期开始受到关注。

Hawk 等人<sup>[33~36]</sup>对 MoSi<sub>2</sub>的磨粒磨损性能进行了研究(图 1.6),对比了 MoSi<sub>2</sub>与 MoSi<sub>2</sub>-Nb 复合材料、Nb、铝化物(Fe<sub>3</sub>Al、TiAl)和氧化陶瓷(99.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 PS-ZrO<sub>2</sub>)的耐磨性。从图 1.6 可见,MoSi<sub>2</sub>的磨损率明显低于 Nb、Fe<sub>3</sub>Al 和 TiAl 的磨损率;添加 Nb 后 MoSi<sub>2</sub>材料的耐磨性得到了明显改善,表现出与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 PS-ZrO<sub>2</sub>材料相当的磨损率;并可作为韧化相添加 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷中改善其加工性能,且不明显影响 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>材料的磨损率。Pan 等人<sup>[37]</sup>研究了 SiC 粒子增韧的 MoSi<sub>2</sub>基复合材料与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 SiC 砂轮对磨时的磨损性能(图 1.7),发现 MoSi<sub>2</sub>基复合材料的耐磨性能得到明显提高。

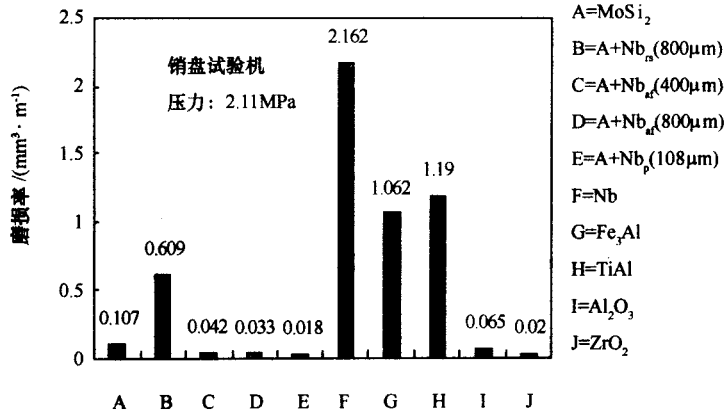


图 1.6 不同材料磨损率的比较

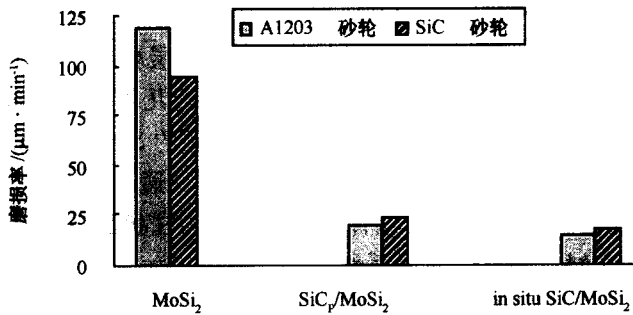


图 1.7 不同材料与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiC 砂轮对磨的磨损率<sup>[38]</sup>

仅有的文献已预示着 MoSi<sub>2</sub>及其复合材料成为潜在的工程耐磨材料的前景,但研究还处于起步阶段,且更多地局限于磨粒磨损范畴,还缺乏系统深入的探讨。

## 1.2 MoSi<sub>2</sub> 材料的应用<sup>[38~41]</sup>

硅化钼于 1906 年发现,硅和钼在不同条件下可生成 Mo<sub>3</sub>Si、Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>和 MoSi<sub>2</sub>三种金属间化合物,只有 MoSi<sub>2</sub>具有良好的高温抗氧化性,有使用价值。早在 1907 年,金属间化合物 MoSi<sub>2</sub>就用作金属的高温防腐涂层材料。20 世纪 50 年代出现了 MoSi<sub>2</sub>发热元件,随后 MoSi<sub>2</sub>的应用不断得到扩展,1989 年 MoSi<sub>2</sub>正式纳入了高温结构材料的体系,成为了材料界的研究热点。

目前,MoSi<sub>2</sub>已经在如下几方面已经或即将得到实际应用:

①能源化学工业<sup>[1]</sup>:MoSi<sub>2</sub>已作为良好的电炉发热元件得到了工业化应用,另外可作为高温热交换器、气体燃烧器以及高温热电偶及其保护管和用于熔炼与之不起化学作用的 Na、Li、Pb、

Bi 和 Sn 等金属的各种器皿。

②微电子工业<sup>[42]</sup>: MoSi<sub>2</sub> 与其他一些难熔金属硅化物, 如 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、WSi<sub>2</sub>、TaSi<sub>2</sub> 等是大规模集成电路栅极及互连线薄膜重要的候选材料。

③航空航天工业<sup>[12]</sup>: MoSi<sub>2</sub> 已作为难熔金属 Mo 及其合金良好的高温抗氧化涂层材料得到了广泛而深入的研究和应用。特别是有可能作为涡轮发动机构件, 如叶片、叶轮、燃烧器、尾喷管以及密封装置的候选材料。

④汽车工业<sup>[12]</sup>: 例如汽车用涡轮增压发动机增压器转子、气门阀体、火花塞以及其他先进发动机的零部件。

### 1.2.1 高温抗氧化涂层

MoSi<sub>2</sub> 一个比较成熟的应用是作为高温抗氧化涂层, 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 1800℃ 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。

20 世纪六七十年代, Fitzer 和他的合作者对 MoSi<sub>2</sub> 涂层进行了系统的研究<sup>[43]</sup>。他们发现 MoSi<sub>2</sub> 可以在比较宽的范围内形成致密的 SiO<sub>2</sub> 保护膜, 可以有效的保护难熔金属、石墨或者铬基、镍基合金基体不被氧化。此后几十年间, 科学家们对 MoSi<sub>2</sub> 涂层进行了大量的研究, 发展了等离子喷涂、磁控溅射、化学气相沉积、物理气相沉积等制备方法。1992 年美国海军航空发展中心的 Kircher 和西北太平洋实验室的 Courtright 从环境条件和热力学条件两方面总结了 MoSi<sub>2</sub> 涂层的特点, 认为 MoSi<sub>2</sub> 是最适合工程应用的高温涂层材料<sup>[44]</sup>。其主要有以下几点优势: ①使用温度范围广; ②使用周期长; ③使用温度高。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(图 1.8), 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 基体表面产生几十微米到几百微米的 MoSi<sub>2</sub> 保护层, 这种保护层一般为柱状晶结构<sup>[45, 46]</sup>。

使用传统法制得的 Mo-MoSi<sub>2</sub> 涂层系统的抗氧化性能受缺陷所控制, 特别在低压环境中使用时涂层的寿命不长。为此改善 MoSi<sub>2</sub> 涂层寿命的主要方法包括两个方面<sup>[8]</sup>: 一是改进涂复工艺, 从而控制和减少涂层缺陷; 二是在 MoSi<sub>2</sub> 中添加第三种组元进行合金化, 使 MoSi<sub>2</sub> 显著改性: ①使保护膜成为复合氧化膜以提高保护膜的抗氧化性能; ②使膨胀系数尽量接近基体材料的热胀系数, 以防止冷却时保护膜开裂; ③改善 MoSi<sub>2</sub> 的低温形变能力; ④制得与 SiO<sub>2</sub> 形成共晶的氧化膜, 降低保护膜的熔点, 以便在更低温度(<1200℃)下发挥裂纹自修补的功能。王炳根等人<sup>[47]</sup>对 Mo 基上 MoSi<sub>2</sub> 涂层改性合金化的述评指出: B、Cr、W 等能有效地改善和提高 MoSi<sub>2</sub> 涂层的性能, 其中以 4%B 的添加最为有效。文献<sup>[48, 49]</sup>研究了等离子喷涂(Plasma or Reactive Plasma Spraying)所得的 MoSi<sub>2</sub> 及其复合涂层的性能。结果表明, 低压喷涂所得涂层致密无孔、含氧量最低、化学组分最均匀。

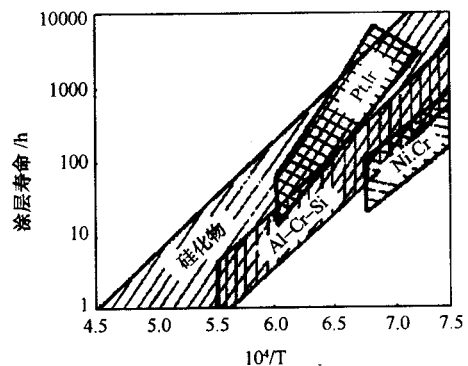
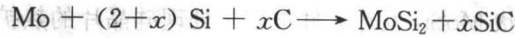


图 1.8 钼的防护涂层在大气压力下空气中的性能

目前提高抗氧化涂层寿命最好的方法是制备功能梯度(FGM)型  $\text{MoSi}_2/\text{SiC}$  复合涂层。文献[50]利用反应:



通过同步燃烧热压(SC + HP)法在金属 Mo 基体上制备了 SiC 体积分数( $x$  以 mol 分数代表)基本呈连续变化的 FGM  $\text{MoSi}_2 - x\text{SiC}$  复合涂层。这种复合涂层既保持了纯  $\text{MoSi}_2$  良好的抗氧化性又消除了  $\text{MoSi}_2$  与 Mo 基体之间明显的界面,从而减缓了它们之间的热膨胀失配,避免涂层的过早剥落。另外,轻质 TiAl-MoSi<sub>2</sub> 系功能梯度复合材料也是一个成功的范例。

最近,曾燮榕等人<sup>[51]</sup>采用包埋法得到 C/C 复合材料的 Si-MoSi<sub>2</sub> 复合涂层,研究结果证明,这种涂层的结构为  $\text{MoSi}_2$  均匀分散于 Si 基体之中。在 1500°C 高温下, Si-MoSi<sub>2</sub> 涂层具有优良的自愈合抗氧化和抗热震性能。

但是,  $\text{MoSi}_2$  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。

### 1.2.2 发热元件

目前,  $\text{MoSi}_2$  最为广泛的商业应用是作为 1650°C 以上高温氧化气中的发热体。Kieffer 等人最早申请了用粉末冶金法制成的 Mo-Si-Al 合金发热体的专利。1947 年开始作发热材料应用研究,20 世纪 50 年代末形成硅化钼发热元件商品。1956 年,瑞典的康泰尔(KaNethal)公司获得了  $\text{MoSi}_2$  加热元件的第一个商业专利,第二次世界大战后收买了德国硅化钼生产厂,其生产工艺至今保密,其生产的 Kathal-Super 商品为世界名牌,使用温度可达 2073K,但因其材料内部含有 15%(摩尔分数)左右的铝硅酸盐玻璃相,具有高温易变形的弱点,在炉体设计方面仍有它的局限性。

60 年代初,天津硅酸盐研究所研制硅化相发热元件,70 年代工艺成熟,80 年代实现工业生产。我国是继瑞典、德国后第三个世界上能生产硅化相发热元件的国家,产品达到国际同类产品水平。据介绍,上海玻璃纤维机械厂同时也研制  $\text{MoSi}_2$  发热元件,由上海实验电炉厂工业生产。 $\text{MoSi}_2$  发热元件在实验室和工业窑炉上逐渐推广使用。天津硅酸盐研究所起初引人黏土高温烧结法制造,但难以达到既烧结完全又使结晶不长大的目的,制品存在微观缺陷和高温塑性低的问题,后来该所进一步研究,使产品表面形成一层致密的能自封的石英玻璃层,元件与外界空气隔绝,保护制品不被继续氧化,产品抗弯强度由原来 147MPa 提高 392MPa 以上,高温可塑性明显提高,达到国外当时的相当水平。

80 年代末,日本的理研工业(Riken Corporation)开发出硼化钼粒子分散强化二硅化钼基复合材料,提高了  $\text{MoSi}_2$  高温抗变形能力,由此复合材料制成的发热元件能用于一些苛刻的条件下,在日本国内得到了很高的评价。90 年代初,康泰尔公司又推出最高使用温度可达 2173K 的发热元件。这是一种固溶型复合材料,利用了  $\text{MoSi}_2$  和  $\text{WSi}_2$  完全固溶且  $\text{WSi}_2$  比  $\text{MoSi}_2$  熔点更高的特点,使  $\text{MoSi}_2$  的抗高温变形能力和耐热温度得到进一步的提高。

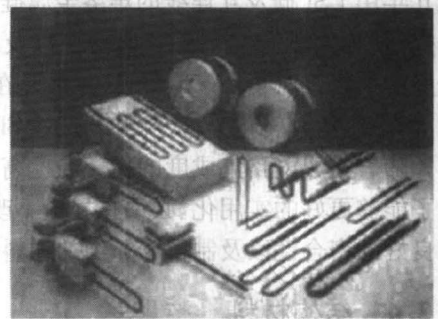


图 1.9 不同大小和形状的 Kanthal Super 发热元件以及准备安装的元件

近年来,手机、笔记本电脑等与信息相关的电子产品向轻量化和微型化飞速发展,为了获得更细微的半导体器件和提高生产效率,满足用来制造半导体的快速加热冷却热处理装置的需要,可靠性要求极高的新型波状  $\text{MoSi}_2$  发热元件被用于处理硅晶片的热扩散炉和 CVD 装置。此种发热元件不仅升温速度要求高(炉内升温速度为  $1.7^\circ\text{C}/\text{s}$ ),而且要求具有极高的纯度(为了减少硅晶片的污染,Fe、Cu 等易扩散金属元素的含量要求在数十 ppm 以下)。因这种发热元件通常在  $673\text{K}\sim 1473\text{K}$  之间使用,以往的  $\text{MoSi}_2$  发热元件材料会因其特有的低温氧化特性,使其在上述温度下的使用寿命减少到  $1/4$  以下。为了解决发热元件的低温氧化问题,Jiang 从低温氧化的机理出发,研制出了能够抵制  $\text{O}_2$  在多晶体内扩散的、具有网络状组织结构的复合材料,这一新材料制成的发热体抗低温氧化能力比原有的发热体提高了 10 倍以上,使用这种复合材料的  $\text{MoSi}_2$  发热元件已在半导体制造业得到应用,而且这一市场正在逐步扩大。

$\text{MoSi}_2$  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  $1250^\circ\text{C}$  以上氮气气氛中的 Kanthal Super RA 发热元件、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、还原气如干氮气、氢气及吸热型气氛烧结炉中的 Kanthal Super ER 发热元件,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,以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。袁泽群发明了一种环保型节能电灶,用碳硅棒发热元件或  $\text{MoSi}_2$  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。 $0.7\text{mm}$  的  $\text{MoSi}_2$  丝在电炊设备中已经成为一种理想的新发热体,受到用户的青睐,用  $\text{MoSi}_2$  丝制作的发热器具有加热快的特点,获得了“瞬时热”的美名。

### 1.2.3 集成电路薄膜

金属硅化物因具有类似于金属的低电阻以及高温下的稳定性,更由于可直接在多晶硅上沉积,当电阻减小时能保持住基本的 MOS 电路多晶硅栅,而受到人们高度的重视<sup>[42]</sup>。一般,如果仅考虑比电阻小这一方面,则 Mo、W、Ta、Co、Ti 等过渡金属的硅化物均可采用。然而,在大规模集成电路(LSI)制造过程中,由于要经受  $1000^\circ\text{C}$  以上的高温处理和高温氧化,这些材料均必须进行耐高温处理。因此,如果同时考虑这些因素,那就只剩下 Mo、Ta 和 W 等少数几种硅化物。近几年用 LSI 栅及互连线的难溶金属硅化物最受人瞩目的是  $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{TaSi}_2$ 、 $\text{MoSi}_2$  和  $\text{WSi}_2$  四种。研究证明,化学气相沉积(CVD)<sup>[52]</sup>以及阴极元素靶共溅射<sup>[53]</sup>是制备上述难熔金属硅化物薄膜最好的选择。对于  $\text{MoSi}_2$  薄膜,一般是在高温下先获得无定形结构,然后再经  $800^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$  的退火处理,使其转化为稳定的四方  $\text{MoSi}_2$  相,从而得到高的电导率。

随着集成电路集成度的进一步提高,可以肯定难溶金属硅化物的需求也一定会增长。当然,为了能够更好的实用化,必须在尽量不改变目前集成电路制造工艺、抗氧化加热、又与 Si 和  $\text{SiO}_2$  有良好的密合性以及制得工业纯的材料等方面进行深入细致的研究。

### 1.2.4 结构材料

由于  $\text{MoSi}_2$  具有很高的熔点,极好的抗氧化性和适中的比重,特别是它具有可贵的 R' 特性<sup>[8, 10]</sup>,即在温度升高时其强度并不下降(图 1.3),这是它可作为高温结构材料应用的主要原因

之一。20世纪50年代初,Maxwell<sup>[54, 55]</sup>首次提出 MoSi<sub>2</sub>作为结构材料的设想。同时,他测定了 MoSi<sub>2</sub>的强度、抗蠕变性和热冲击行为等高温力学行为,并开始了 MoSi<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料的开创性研究。他当时已注意到低温脆性是 MoSi<sub>2</sub>作为结构材料应用的主要缺点。由于直到70年代初,脆性材料作为结构材料这一概念随着结构陶瓷的出现才被人们重视,他的工作未能顺利进行下去。

然而,德国 Fitzer 的研究却使 MoSi<sub>2</sub>复合材料的发展迈出了一大步。1973年,Fitzer发表了加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 SiC可以提高 MoSi<sub>2</sub>高温强度的文章,还用 Ni 丝增强 MoSi<sub>2</sub>,使其力学性能得到了提高。这些进展促使其同事 Schlichting 发表了一篇综述性文章,认为 MoSi<sub>2</sub>是一种非常重要的高温结构复合材料的基体材料。

随着航空航天技术的不断进步,对高温结构材料性能提出了更高的要求,MoSi<sub>2</sub>因其巨大的应用潜力,被认为是最有希望的结构材料之一,而成为材料学者的研究开发的热点<sup>[24, 39]</sup>。1985年 SMCs 发生了飞跃性的进展。第一篇文章是 Fitzer 和 Remmele 的关于 Ni(丝)-MoSi<sub>2</sub>复合材料的详尽报道。第二篇文章是由美国 Gac 和 Petrovic 发表的关于 SiC 晶须-MoSi<sub>2</sub>复合材料的可行性研究。研究表明,复合材料的室温强度和断裂韧性都得到了提高。1985年之后,Fitzer 因退休而中止了研究;而在美国,能源部和海军研究室的支持下,Los Alamos National Laboratory(LANL)正在进行着稳步的研究。LANL 的研究工作还吸引了航空界的研究者,Pratt & Whitney 的 Bose B 通过与 LANL 的非正式合作,研究了 SMCs 作为航天发动机材料的可能性。此外,1988年,McDonnell-Donglos 的 Mechter 也开始了 SMCs 作为航天材料的研究。在1989年5月的一个重要会议上,Pratt & Whitney 把 MoSi<sub>2</sub>复合材料纳入高温金属间化合物的研究计划中。在此之后,许多其他的研究小组也陆续开始了 SMCs 的研究。到1990年这一领域的研究单位迅速扩展到30余家,1991年在美国召开了第一届高温结构硅化物讨论会,反映出硅化物基复合材料研究工作蓬勃兴起的形势。

自从20世纪90年代初,MoSi<sub>2</sub>作为高温结构材料成为了材料界的研究热点。直至90年代中期,有关以强韧化为目的的复合材料系的报道虽然很多,但材料性能特别是强度和韧性的提高并不令人满意,其中室温的断裂韧性由单相 MoSi<sub>2</sub>的 3MPa·m<sup>1/2</sup>提高至 5MPa·m<sup>1/2</sup>左右,室温或高温强度为单相 MoSi<sub>2</sub>的2倍左右,大约在 500MPa~700MPa。随着原材料的制备技术和复合材料的制备工艺(包括纳米级复合技术)的改进,近年来 MoSi<sub>2</sub>基复合材料的力学性能的改善有了较大的进步。Suzuki 和 Nihara 利用纳米 SiC 粒子复合强化使 MoSi<sub>2</sub>基复合材料的室温强度达到了 1200MPa; Jiang 等利用 SiC 晶须强化使 MoSi<sub>2</sub>基复合材料在 1273K 的高温下仍能保持 1420MPa 以上的强度,并使其蠕变速度比单相 MoSi<sub>2</sub>降低了2个数量级。Hebsur 和 Nathal 利用 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>强化 MoSi<sub>2</sub>使之室温的断裂韧性提高至 15MPa·m<sup>1/2</sup>,这一数据再一次让我们重新认识到了陶瓷材料的潜力。Petrovic 以 MoSi<sub>2</sub>为强化相加入 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基体改善了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的力学性能,加入量超过 30%(体积分数)MoSi<sub>2</sub>时,在蠕变性能不降低的情况下能显著提高复合材料的室温断裂韧性使之高达 8.5MPa·m<sup>1/2</sup>,并且由于 MoSi<sub>2</sub>的添加使复合材料加工特性得到改善,能够利用放电加工。

对于 MoSi<sub>2</sub>基复合材料近10年的进步,在 Petrovic 和 Vasudevan 的综述中进行了很好的总结。1.10 和图 1.11 分别归纳了近几年研究中 MoSi<sub>2</sub>基复合材料的断裂韧性和抗蠕变性能的改善状况<sup>[24]</sup>。由图可以看出,MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC 纤维复相强化复合材料的断裂韧性可达 35MPa·m<sup>1/2</sup>,而它在 1473K、50MPa 的载荷应力下的蠕变速度为 10<sup>-9</sup>/s 级,比单相 MoSi<sub>2</sub>的蠕变速度降低了4个数量级。

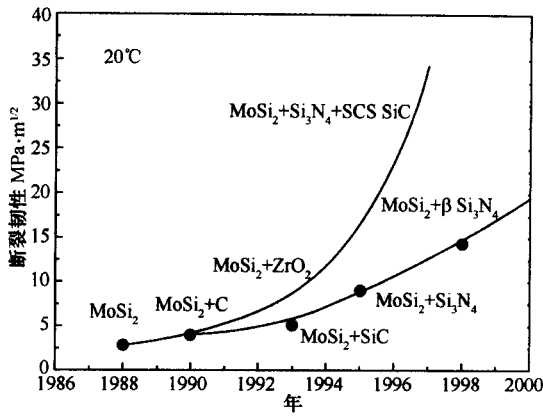


图 1.10 1986 年—2000 年中 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料的断裂韧性变化图

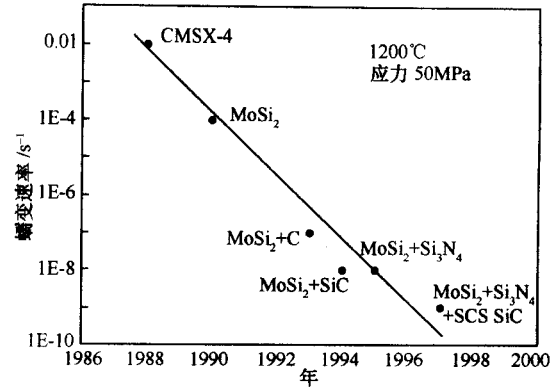


图 1.11 1986 年—2000 年中 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料的抗蠕变性能变化图

目前,复合材料正被用来制造航空发动机叶片外面的空气密封装置部件<sup>[56]</sup>。它们采用的是 MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒作基体,用 SiC 连续纤维增强的混合复合材料。混合复合材料的 MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 组元有两个作用。①在 MoSi<sub>2</sub> 中加入 30% (体积分数) 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 完全去除了在中温 500°C 时氧化的不良行为。②Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的加入主要是为了和 SiC 纤维的热膨胀系数相匹配,这为了防止热膨胀系数不匹配引起混合复合材料的裂纹扩展。采用 SCS-6SiC 纤维,在冲击能量为 10J 载荷下,对试样从室温到 1400°C 范围内进行观测,可以测得这些复合材料的断裂韧性为 35MPa·m<sup>1/2</sup><sup>[25]</sup>。这种高的抗冲击能比 SiC(0.1J) 的抗冲击能高的多,能和铸造超合金相媲美。这些结果将促使这些复合材料被用来制造要求高韧性和高的抗冲击能的航空发动机部件。

### 1.2.5 复合材料的增强剂

由于 MoSi<sub>2</sub> 在 BDT 温度以上是一种韧性相,它可以对脆性陶瓷产生韧化效应。文献<sup>[57, 58]</sup>报道了 MoSi<sub>2</sub> 作为增强剂对热压 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Sialon 等硅基陶瓷材料的韧化效果;Lim 等人<sup>[59]</sup>用熔体浸渗法制备了 RB-SiC/MoSi<sub>2</sub> 复合材料。这些研究结果表明,MoSi<sub>2</sub> 的加入不仅会提高陶瓷材料的断裂韧性,特别对高温强度有良好的贡献。Chiang 及其合作者<sup>[60, 61]</sup>利用熔体反应浸渗法生产的 SiC/MoSi<sub>2</sub> 复合材料具有生产简便、速度快、净近成型以及制备温度低于材料极限使用温度等独到的优点。

### 1.2.6 耐磨材料

对于工业应用而言,耐磨性能是材料的一个重要指标。一般地,材料的耐磨性(1/W)正比于材料的硬度(HV)和断裂韧性(K<sub>IC</sub>)<sup>[62]</sup>。由于 MoSi<sub>2</sub> 像陶瓷一样具有较高的硬度和弹性模量、高温抗氧化性和抗腐蚀性等特性,有望成为一种新型的耐磨材料。事实上,Alman 等<sup>[35]</sup>在比较研究了 MoSi<sub>2</sub>、铝化物和氧化物陶瓷的摩擦磨损性能之后,认为单相 MoSi<sub>2</sub> 在严重的两体磨粒磨损环境中具有极好的耐磨性,更可能成为适应于复式环境下的价格低廉的抗磨损材料。

### 1.2.7 结构陶瓷的连接材料

一直以来,高温结构陶瓷的高温连接是一项难题。结构陶瓷如 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 SiC 所具有的热膨胀系数明显低于大多数金属,导致了焊接时应力分布不均匀。普通钎焊材料也没有足够的高温抗

氧化性,如 Ag—Cu—Ti 钎焊合金用于连接结构陶瓷和金属,只能在 1073K~1273K 的范围内使用。研究表明<sup>[63]</sup>,MoSi<sub>2</sub>用作 SiC 的钎焊连接材料时,经 1950K 的热等静压在 SiC 层之间获得一坚实的厚约 25μm 的 MoSi<sub>2</sub>连接面,连接区域没有出现裂缝的迹象,且与 SiC 无界面反应。可见,MoSi<sub>2</sub>和 MoSi<sub>2</sub>基金属具有作为结构陶瓷高温钎焊材料的潜力。

### 1.3 MoSi<sub>2</sub> 材料的研究进程

虽然 MoSi<sub>2</sub> 材料已应用于许多工业部门,但是,相对于其巨大的应用潜力,其应用范围目前仍然还很有限。这主要是 MoSi<sub>2</sub> 一些固有的特性造成的,表 1.2 给出了 MoSi<sub>2</sub> 与金属及其他硅系陶瓷的特性比较。从表中可以看出,阻碍 MoSi<sub>2</sub> 广泛应用的主要问题是:高温抗蠕变弱、低温脆性和低温抗氧化性差等问题。世界各国学者针对 MoSi<sub>2</sub> 材料的应用所面临上述三个主要问题,从变形机理、氧化机理和复合强韧化等三个方面(表 1.3)对 MoSi<sub>2</sub> 进行了大量的研究,并取得了可喜的进展,为 MoSi<sub>2</sub> 更为广泛的应用奠定了基础。

表 1.2 MoSi<sub>2</sub> 与金属及其他硅系陶瓷特性比较

材料特性	金属及合金	MoSi <sub>2</sub>	陶瓷
室温韧性	优良	差	差
高温韧性	优良	优良	差
高温抗蠕变性	差	差	优良
高温抗氧化性	差	优良	优良
低温抗氧化性	一般	差	优良
抗热震性	优良	优良	差
耐磨性	差	很好	优良
可加工性	易加工	放电加工	金刚石加工
密度	高	一般	低

表 1.3 有关 MoSi<sub>2</sub> 及其复合材料的研究方向

研究领域	变形机理 <sup>[64~66]</sup>	低温氧化机理 <sup>[20, 67~70]</sup>	强韧化 <sup>[24, 71~80]</sup>
研究方向	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. MoSi<sub>2</sub> 单晶的变形</li> <li>2. MoSi<sub>2</sub> 多晶的变形</li> <li>3. 脆韧转变</li> <li>4. 超塑性</li> <li>5. 蠕变</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 高温氧化</li> <li>2. 低温氧化</li> <li>3. “Pesting”现象的预防</li> <li>4. 增强体的氧化问题</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 固溶强韧化</li> <li>2. 第二相颗粒弥散强韧化</li> <li>3. 晶须或纤维强韧化</li> </ol>

#### 1.3.1 MoSi<sub>2</sub> 的变形机理

MoSi<sub>2</sub> 的弱点之一就是它的室温脆性,因而弄清 MoSi<sub>2</sub> 的变形机理,特别是研究如何改善它的低温变形特性,对于从根本上提高 MoSi<sub>2</sub> 的韧性具有重要的意义。

最初,UMakoshi 对 MoSi<sub>2</sub> 单晶的变形机理进行了详细的研究:指出 MoSi<sub>2</sub> 单晶在任何方位上的变形都需 1273K 以上的高温,而且其变形的难易程度与其在此方位的临界分解剪切应力值的大小有关。之后,Mitchel 和 Maloy 等进一步研究了变形的开始温度和屈服应力的方位依存性,并提出了新的见解。最近,Ito 等发现选择适当的方位 MoSi<sub>2</sub> 单晶可以在室温附近变形,这



一发现为从根本上改善  $\text{MoSi}_2$  的室温韧性提供了重要的启示。通过上述研究得知,在  $\text{MoSi}_2$  中依存于方位和温度可以在较低温度范围变形的有  $\{013\} \langle 331 \rangle$ 、 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 、 $\{011\} \langle 100 \rangle$ 、 $\{010\} \langle 100 \rangle$ 、 $\{023\} \langle 100 \rangle$ ,五个滑移系,特别是  $\{011\} \langle 100 \rangle$  滑移系甚至在 173K 的低温下就会出现滑移变形。而  $[001]$  方位只在 1173K 以上的高温下才能变形,而且在 0.3%~0.5% 的应变时就发生破坏。

对于多晶体来说,要发生变形的必要条件是至少存在五个独立的滑移系。但是上述  $\text{MoSi}_2$  的五个沿移系中能在低温活动的只有  $\{110\} \langle 111 \rangle$ 、 $\{011\} \langle 100 \rangle$ 、 $\{010\} \langle 100 \rangle$ 、 $\{023\} \langle 100 \rangle$  四个系,不能够满足至少存在五个独立的滑移系的条件,所以  $\text{MoSi}_2$  低温状态下显示脆性。 $\{013\} \langle 331 \rangle$  滑移系的临界分解剪切应力存在很大的方位依存性,在  $[001]$  方位附近临界分解剪切应力变得非常大,从而导致变形非常困难。因此, $\{013\} \langle 331 \rangle$  滑移系对  $\text{MoSi}_2$  多晶的变形非常重要,在低温下要使  $\text{MoSi}_2$  多晶能够变形或要提高  $\text{MoSi}_2$  的韧性,就必须减少其临界分解剪切应力值和方位依存性。

### 1.3.2 $\text{MoSi}_2$ 及其复合材料的氧化机理

通常认为  $\text{MoSi}_2$  具有优秀的高温氧化特性,但在低温区因氧化会导致毁灭性的破坏(即所谓“Pesting”现象),这要附加一个常压的条件。 $\text{MoSi}_2$  的低温氧化问题最早是由 Fitzer 提出的,Fitzer 发现  $\text{MoSi}_2$  在 673K~873K 之间的低温区域表现有加速氧化的趋势,这种行为会在短时间内导致  $\text{MoSi}_2$  粉化,即所谓“Pesting”现象。由于这个问题直接影响  $\text{MoSi}_2$  产品的寿命,长期以来众多的学者对  $\text{MoSi}_2$  的低温氧化机理及防止方法进行了深入的研究。有关“Pesting”现象有许多解释,但至今还未得到定论。Westbrook 认为“Pesting”是由于气体元素( $\text{O}_2$  或  $\text{N}_2$ ) 在晶界扩散后在界面产生 Harding 反应所致。这种 Harding 反应有温度依赖性,严重时导致材料内部应力升高发生“Pesting”现象。Mckamey 将“Pesting”解释为氧化优先发生在晶体内的缺陷部位,氧化时的体积效应导致了缺陷的扩展。Chou 则认为氧通过晶界扩散到  $\text{MoSi}_2$  晶体内部发生氧化时随着氧化物的产生伴有大的体积效应,这种体积效应在晶界产生很大的应力致使晶粒解聚,即所谓“Pesting”现象。Jing 最近发现,低温氧化所致的“Pesting”现象不仅与温度有关而且还受自身纯度和周围环境影响,材料纯度较低,环境湿度较大或有正电流的存在都会加快低温氧化速率。

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,学者们也作了较多的工作。Meschteer 利用  $\text{MoSi}_2$  耐高温氧化的特性建议用预氧化处理形成致密保护膜的方法来减缓低温氧化。Jing 利用提高  $\text{MoSi}_2$  的纯度和密度的方法来提高  $\text{MoSi}_2$  的抗低温氧化性能。Mruyama 利用添加与氧亲和力强的元素使之优先氧化来抑制体积效应大的  $\text{MoSi}_2$  低温氧化,从而提高  $\text{MoSi}_2$  的抗低温氧化性。虽近,Jing 又发现可利用复合方法将与自身氧化膜相容的超细铝硅酸盐以一定量分布于  $\text{MoSi}_2$  晶界来阻止氧的扩散,从而大大提高了  $\text{MoSi}_2$  的抗低温氧化能力,这还有待于进一步的研究。

### 1.3.3 $\text{MoSi}_2$ 的复合强韧化

关于  $\text{MoSi}_2$  的强韧化研究已经 1.2.1 节中作了比较详细的介绍,在此不再赘述。

## 参考文献

[1] 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1994.