

硅化钼的氧化

张厚安 古思勇 张 勇 麻季冬

著



科学出版社

硅化钼的氧化

张厚安 古思勇 张 勇 麻季冬 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书简要介绍了硅化钼的性质、晶体结构、制备方法、性能和应用前景,较系统地总结了氧化基本理论、硅化钼氧化、二硅化钼基复合材料氧化、硅化钼涂层材料氧化等方面的研究成果与发展趋势。

本书可供从事高温结构材料、金属间化合物、难熔金属硅化物、高温腐蚀与防护等领域研究的科技工作者阅读,也可作为高等院校相关专业的教师、研究生和本科生的教学参考书使用。

图书在版编目(CIP)数据

硅化钼的氧化/张厚安等著. —北京:科学出版社, 2016. 5

ISBN 978-7-03-048249-5

I. ①硅… II. ①张… III. ①硅化钼-氧化 IV. ①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 098610 号

责任编辑:霍志国/责任校对:张小霞

责任印制:肖 兴/封面设计:东方人华

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 5 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016 年 5 月第一次印刷 印张:15

字数:290 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

硅化钼是一种重要的有序金属间化合物。二硅化钼 (MoSi_2) 是 Mo-Si 二元合金系中含硅量最高的一种中间相, 也是最受关注的硅化钼材料, 因其优异的高温性质, 如高熔点、极好的高温抗氧化性、较低的热膨胀系数和良好的电热传导性等, 在冶金、化工、机械、电子、航天等领域具有广泛的应用前景。

对二硅化钼的研究始于 1907 年, 主要用作韧性金属的高温防腐涂层, 1956 年瑞典 Kanthal 公司获得了 MoSi_2 加热元件的第一个商业专利。20 世纪 50 年代初, 美国 W. A. Maxwell 首次提出二硅化钼作为高温结构材料的设想, 但其室温脆性成为结构使用的主要障碍。70 年代中期, 德国 E. Fitzner 的研究促使 J. Schlichting 在 1978 年发表了一篇综述性论文, 提出 MoSi_2 是一种非常重要的高温结构复合材料的基体材料。80 年代中后期, 美国通用电气研发中心材料实验室的 R. L. Fleischer 和 A. I. Taub 总结了约 300 种在 1500°C 以上熔化的二元金属的和金属-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, 认为 C11_b 结构的 MoSi_2 是可满足航空燃气涡轮和空间飞行器框架使用要求的有潜力候选材料之一, 这引起了研究人员极大的兴趣。自 20 世纪 90 年代, 世界范围掀起了硅化钼的研究热潮, 涉及硅化钼的晶体结构、合成与制备技术、氧化性能与氧化机理、力学性能与强韧化机制以及功能性应用 (如加热元件、高温防腐涂层、耐磨材料) 等众多方面, 积累了大量的文献资料和丰富的研究成果。

硅化钼应用于高温结构材料, 还是应用于加热元件或高温防腐涂层, 均涉及其氧化性能。1955 年 E. Fitzner 首次发现 MoSi_2 的 “pesteing” 转变, 即 MoSi_2 在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 温度氧化, 会由块体变为粉末, 这种 “粉化瘟疫” 现象给硅化钼在 500°C 左右的使用提出了警示和严格的要求。为了改善硅化钼的室温韧性和高温强度, 常采用合金化或第二相复合化的方式, 合金化或第二相复合化也将给硅化钼的氧化性能带来影响。此外, 二硅化钼是一种优异的高温抗氧化涂层材料, 其氧化性能与基体材料、涂层体系、制备技术密切相关。遗憾的是, 目前还没有专门介绍硅化钼氧化的书籍。

2012 年易丹青教授等出版了《金属硅化物》著作, 较系统地介绍了金属-硅系统热力学、金属硅化物的电子结构和晶体结构、合成与制备的原理和方法、力学性能、氧化性能、涂层材料和功能材料, 该书涉及体系多、范围广。本书作者

曾于2004年撰写了《二硅化钼及其复合材料的制备与性能》一书,重点介绍了二硅化钼材料的制备与性能。随后,作者又在国家自然科学基金项目“内嵌式碳纳米管/二硅化钼复合材料的制备与强韧化机制(51071133)”和“钼基体高温抗氧化Mo-W-Si-N复合涂层中的钨合金化作用(51371155)”、福建省重点科技计划项目(2014H0046)和厦门市科技计划项目(3502Z20143036)等资助下,集中于二硅化钼基复合材料及其涂层的氧化性能研究。为此,作者收集和整理了国内外关于硅化钼氧化的文献资料,并在此基础上,结合自己多年的研究成果,萌生了撰写本书的想法。本书既是对以前出版的两本专著相关内容的补充,也是较系统地回顾和总结国内外在硅化钼氧化方面的研究成果,以期为广大科技工作者提供一个相对完整的知识结构和发展动态。

本书简要介绍了硅化钼的性质、晶体结构、制备方法、性能和应用前景,重点总结了氧化基本理论、硅化钼的氧化、二硅化钼基复合材料氧化和硅化钼涂层材料氧化等方面的研究成果和发展趋势。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、难熔金属硅化物、高温腐蚀与防护等领域研究的科技工作者阅读,也可作为高等院校相关专业的教师、研究生和本科生的教学参考书使用。

在本书的撰写过程中,得到了同事古思勇博士(参与第4,5章的撰写和讨论)、张勇博士(参与第3章的撰写和讨论)和麻季冬博士(参与第1章的撰写和讨论)的协助;我的学生与同事,如颜建辉、古思勇、谢能平、吴艺辉、吴和尖等参与了本书部分章节的实验研究和资料整理。在此,对他们为本书出版所作的贡献表示真诚的感谢!同时,衷心地感谢本书中被引用文献资料的作者们。

本书的研究工作得到了国家自然科学基金项目(51371155、51071133)、福建省重点科技计划项目(2014H0046)和厦门市科技计划项目(3502Z20143036)等资助;本书的出版得到厦门理工学院和科学出版社的支持和帮助,作者在此表示最诚挚的感谢!

由于文献资料收集的困难以及作者的学术水平有限,书中难免存在错误和不妥之处,敬请专家和读者批评指正。

作 者

2016年4月于厦门理工学院

目 录

前言

第1章 硅化钼简述	1
1.1 硅化钼的晶体结构	1
1.2 硅化钼的相图	3
1.3 硅化钼的性能	4
1.3.1 力学性能	4
1.3.2 氧化性能	5
1.3.3 摩擦磨损性能	6
1.4 硅化钼的发展简述	10
1.5 硅化钼的制备技术	11
1.5.1 机械合金化	11
1.5.2 自蔓延高温合成	12
1.5.3 放电等离子烧结	14
1.6 硅化钼的应用前景	16
1.6.1 高温结构材料	16
1.6.2 发热元件	16
1.6.3 高温抗氧化涂层	17
参考文献	18
第2章 氧化基本理论	25
2.1 引言	25
2.2 氧化的基本过程	25
2.3 氧化的主要影响因素	27
2.3.1 材料特性	27
2.3.2 氧化膜性质	27
2.3.3 氧化膜/金属界面	27
2.3.4 氧化膜/气体界面	28
2.3.5 气相环境	28
2.4 氧化热力学	28
2.4.1 基本氧化热力学	28

2.4.2	硅化钼氧化反应的 ΔG^0-T 图	31
2.4.3	挥发性物质对氧化的影响	32
2.5	氧化动力学	32
2.5.1	静态氧化动力学规律	32
2.5.2	循环氧化动力学	35
2.6	氧化基础理论	35
2.6.1	纯金属的氧化理论	35
2.6.2	合金的氧化	40
2.7	氧化的测试与研究方法	43
2.7.1	引言	43
2.7.2	氧化动力学实验	44
2.7.3	氧化膜的传质实验	45
2.7.4	氧化样品的观察与分析	45
	参考文献	46
第3章	硅化钼的氧化	47
3.1	二硅化钼 (MoSi_2) 的氧化	47
3.1.1	低温氧化 ($400 \sim 700^\circ\text{C}$)	47
3.1.2	高温氧化	64
3.2	三硅化五钼 (Mo_5Si_3) 的氧化	76
3.3	硅化三钼 (Mo_3Si) 的氧化	81
3.3.1	Mo_3Si 的氧化	81
3.3.2	$\text{Mo}_3\text{Si}-\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 的氧化	82
	参考文献	84
第4章	二硅化钼基复合材料的氧化	88
4.1	Al/MoSi_2 复合材料的氧化性能	88
4.1.1	低温氧化性能	88
4.1.2	高温氧化性能	92
4.2	$\text{WSi}_2/\text{MoSi}_2$ 复合材料的氧化	106
4.2.1	低温氧化性能	106
4.2.2	高温氧化性能	111
4.3	稀土/ MoSi_2 复合材料氧化行为	115
4.3.1	低温氧化性能	115
4.3.2	高温氧化性能	118

4.4	SiC/MoSi ₂ 复合材料的氧化行为	121
4.4.1	低温氧化性能	121
4.4.2	高温氧化性能	123
4.5	Mo ₅ Si ₃ /MoSi ₂ 复合材料	127
4.5.1	低温氧化性能	127
4.5.2	高温氧化性能	130
4.5.3	0.8% La ₂ O ₃ (质量分数) - Mo ₅ Si ₃ /MoSi ₂ 复合材料的高温 氧化行为	134
4.6	CNTs/MoSi ₂ 复合材料	138
4.6.1	低温氧化性能	138
4.6.2	高温氧化性能	141
4.7	其他部分 MoSi ₂ 基复合材料的高温氧化性能	144
	参考文献	148
第5章	硅化钼涂层的氧化	152
5.1	硅化钼涂层的设计	152
5.2	硅化钼涂层的制备	154
5.2.1	料浆法	154
5.2.2	气相沉积法	155
5.2.3	粉末包渗法	156
5.2.4	等离子喷涂法	157
5.2.5	熔盐法	158
5.2.6	其他制备方法	159
5.3	硅化钼涂层的氧化	159
5.3.1	钼基硅化钼涂层的氧化	159
5.3.2	镍基硅化钼涂层的氧化	190
5.3.3	铌基硅化钼涂层的氧化	203
5.3.4	碳基硅化钼涂层的氧化	215
5.4	硅化钼涂层的发展趋势	224
	参考文献	225

第 1 章 硅化钼简述

硅化钼于 1906 年被发现，硅和钼在不同条件下，可形成硅化三钼 (Mo_3Si)、三硅化五钼 (Mo_5Si_3) 和二硅化钼 (MoSi_2)。 MoSi_2 是 Mo-Si 二元合金系中含硅量最高的一种中间相，是成分固定的道尔顿型金属间化合物，具有金属与陶瓷的双重特性，是一种性能优异的高温材料，主要应用为发热元件、集成电路、高温抗氧化涂层及高温结构材料。

1.1 硅化钼的晶体结构

MoSi_2 是一种道尔顿 (Daltonide) 型金属间化合物^[1]，Mo-Si 二元合金系含硅量最高的一种中间相，Mo、Si 原子半径相差不大 ($r_{\text{Mo}} = 1.39\text{nm}$, $r_{\text{Si}} = 1.34 \sim 1.17\text{nm}$)，电负性也比较接近 ($X_{\text{Mo}} = 1.80 \sim 2.10$, $X_{\text{Si}} = 1.80 \sim 1.90$)，Mo、Si 原子数之比 1 : 2。二硅化钼具有两种同素异构体，一种是室温四方相 ($\alpha\text{-MoSi}_2$)，一种是高温六方相 ($\beta\text{-MoSi}_2$)。其中 $\alpha\text{-MoSi}_2$ 是 C11_b 型的体心正方结构， $\beta\text{-MoSi}_2$ 是 C40 型六方结构，如图 1-1 所示^[2,3]。

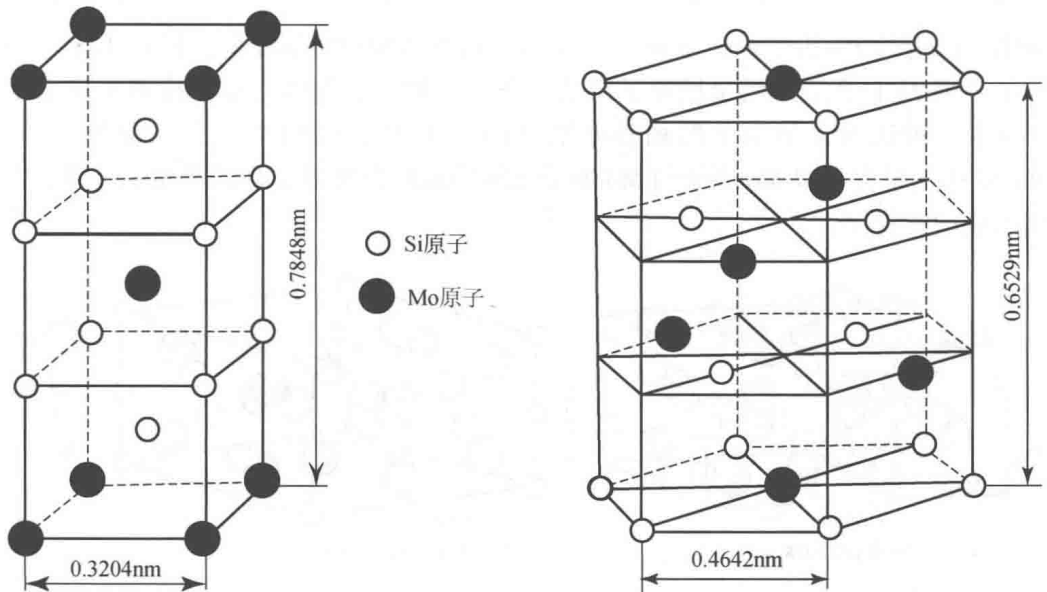


图 1-1 C11_b 型二硅化钼的晶体结构

$C11_b$ 的空间群为 $I4/mmm$ ，空间群数为 139。单胞尺寸： $a=0.3203\text{nm}$ ， $c=0.7851\text{nm}$ ，其中轴比 $c/a=2.425$ 。 $C40$ 型的空间群 $P6222$ ，它是亚稳相。 MoSi_2 同素异构体在 1900°C 左右发生相变：



$C11_b$ 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，Mo 原子位于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^[4]。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^[5]，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，二硅化钼具有金属和陶瓷的双重特性^[6]。主要表现在：①很高的熔点 (2030°C)，但略低于单质金属 Mo 的熔点 (2610°C)；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°C 以上，与硅基陶瓷相当；③适中的密度 ($6.28\text{g}/\text{cm}^3$)；④较低的热膨胀系数 ($7.8 \times 10^{-6}/\text{K}$)；⑤良好的电热传导性 (电阻率约为 $21.50 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，热传导率约为 $45\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)；⑥具有较高的脆韧转变温度 ($\text{BDTT}=1000^\circ\text{C}$)，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。另外，二硅化钼还具有 R' 特性^[7,8]，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。

Mo_5Si_3 具有四方 $D8_m$ 结构，其空间群分别为 $I4/mmm$ ，晶体结构如图 1-2 所示^[9]。在 Mo_5Si_3 中加入 C、B、N 或 O 后，其晶体结构可能会由四方转化为六方，也可能形成稳定的 $D8_8$ 结构的 Nowotny 相。 Mo_3Si 是 $A15$ 型结构^[9] (图 1-3)，对应的空间群为 $Pm\bar{3}n$ ，晶格常数 $a=4.89\text{\AA}$ ，这种结构中金属原子占据 $6c$ 位置，Si 原子占据 $2a$ 位置；难熔金属原子组成三条正交的链，与体心立方排列形成十字形交叉，被认为是最简单的拓扑密塔 (tcp) 结构，结构中没有八面体间隙。 Mo_3Si 中主要含有以 Mo 原子与 Mo 原子之间形成的金属键结合以及 Mo-Si 原子之间形成的共价键。

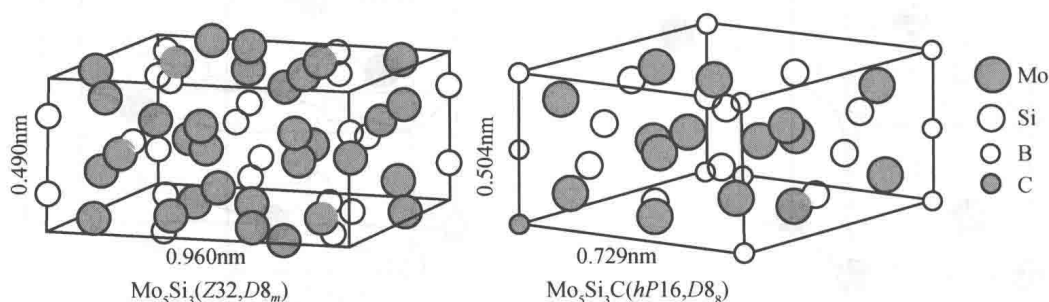
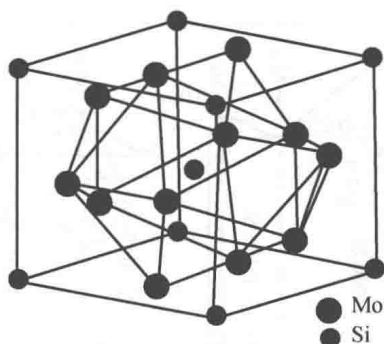


图 1-2 Mo_5Si_3 和 $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ 的晶体结构示意图^[9]

图 1-3 A15 型 (如 Mo_3Si) 结构示意图^[9]

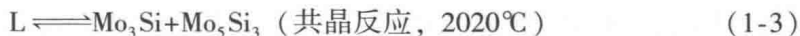
Mo_3Si 的基本特性如下:

- ①较高的熔点 (2025°C), 但比 MoSi_2 略低;
- ②相比于二硅化钼具有稍高的密度 $8.9\text{g}/\text{cm}^3$, 但相对较低的热膨胀系数 ($9.0 \times 10^{-6}/\text{K}$);
- ③较高的脆韧变化温度, $\text{BDTT} \approx 1400^\circ\text{C}$, 在 1400°C 以下表现出陶瓷材料所具有的硬脆性, 而当温度高于 1400°C 时则会表现出金属材料具有的软塑性;
- ④由于变形过程中的位错以及滑移的困难, 从而使 Mo_3Si 具备了较差的断裂韧性以及差的延展性。

1.2 硅化钼的相图

图 1-4 为 Si-Mo 二元合金相图^[10]。Si-Mo 二元系共形成 3 个有序化合物 Mo_3Si 、 Mo_5Si_3 和 MoSi_2 。(Mo) 固溶体遵循亨利定律, Mo_3Si 是线形化合物, 具有 A15 结构和高的热稳定性。 Mo_5Si_3 具有 $D8_m$ 结构, 有一定的成分范围和很高的热稳定性, 温度升高不发生分解, 直至 2180°C 发生同成分熔化。 MoSi_2 是一个化学计量比化合物, 有很高的稳定性、耐磨性、抗氧化性, 1900°C 以下具有 $C11_b$ 结构 (四方相, 记作 t- MoSi_2), 1900°C 以上转变成 C40 结构的 β - MoSi_2 (六方相, 记作 h- MoSi_2)。关于 α - MoSi_2 - β - MoSi_2 的转变, 也有研究者认为与杂质含量有关, 只有 α - MoSi_2 中含有微量杂质时才会发生这个转变。Mo 在 (Si) 中的固溶度几乎为零, 而 Si 在 (Mo) 中有一定的固溶度, 随着温度的上升, 固溶度增大, 在 2025°C 时达到最大, 约为 4% Si (原子分数)。

Si-Mo 二元系存在如下 4 个三相反应:



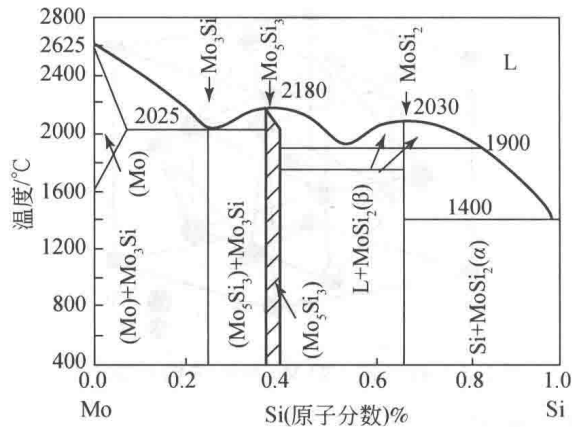


图 1-4 Mo-Si 二元合金相图



尽管 Si-Mo 二元系相图中的三相反应、主要的相区边界和化合物的成分、结构均已用实验方法确定，但这个二元系还有一些细节，如 (Mo) + L 两相区的边界、MoSi₂ + L 两相区的边界尚未确定，α-MoSi₂-β-MoSi₂转变的条件和机制仍需进一步研究^[9]。

1.3 硅化钼的性能

1.3.1 力学性能

纯 MoSi₂材料在室温时硬而脆且具有较高的强度，常温下断裂强度 (σ_f) 为 560MPa、维氏硬度 (H_v) 为 10.6GPa、断裂韧性 (K_{IC}) 为 2.25MPa·m^{1/2}。纯 MoSi₂材料的主要断裂方式为穿晶断裂，局部地区以沿晶方式断裂。高温下，MoSi₂因位错的开动和晶界滑移而使强度和抗蠕变能力下降。这种与高温结构陶瓷在整个使用温度范围内呈现明显的脆性的不同特性，不但有可能预报 MoSi₂在高温下的断裂失效，而且可以使其用传统工艺进行热加工。二硅化钼在 1400℃ 以下的高温断裂强度维持在 400MPa 左右，随着温度的升高基本没有变化，但超过 1400℃ 时突然降低，即 R' 特性，如图 1-5 所示^[11]。

在过去的 30 来年中，围绕如何提高 MoSi₂的力学性能开展了大量的研究工作^[12-29]，主要集中在 3 个方面：(1) 寻求新的合成与制备方法。如机械合金化、自蔓延高温合成、固态置换反应、放热扩散、微波烧结、放电等离子烧结等。(2) 寻求合适的增韧补强方式。从已有文献综合来看，MoSi₂材料的强韧化途径

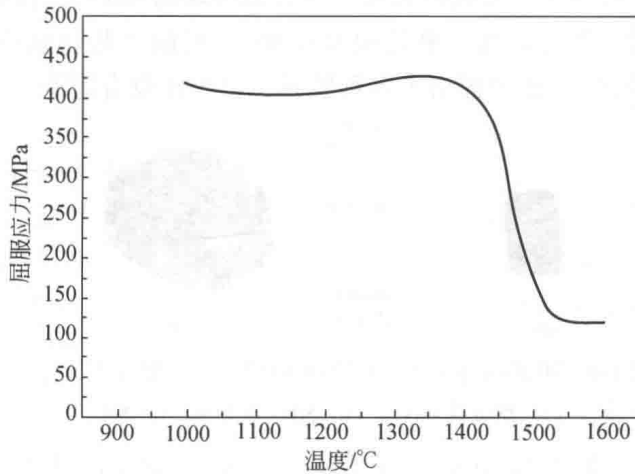


图 1-5 MoSi₂ 烧结体屈服应力随温度变化曲线

主要采用合金化或增强体复合的方式。合金化是基于对 MoSi₂ 单晶变形机理的认识基础上, 通过在 MoSi₂ 基体中引入 Al、W、Re、B 等合金化元素, 达到减弱 Mo—Si 键以改善室温脆性和高温强度的目的; 但研究表明该方式对基体的高温强化作用有限, Al、W 等甚至降低了材料的抗氧化性能。增强体复合是通过添加第二相或多相的方式改善基体的性能, 包括①高熔点韧性增强体 (如 Ta、Nb 等), 通过金属本身的塑性改善材料的室温脆性, 但它们在高温下会发生界面反应, 应用时需进行涂层处理; ②相变增韧作用 ZrO₂, 尽管有较好的室温增韧效果, 但影响了材料的高温强度; ③高熔点、高弹性模量的增强体, 如 SiC_(P)、SiC_(W)、Si₃N₄、TiC、TiB₂、Mo₅Si₃、AlN、CNTs 等, 并逐渐由单相增强体向多相增强体协同作用发展, 如稀土+WSi₂、ZrO₂+SiC_(P)、ZrO₂+SiC+WSi₂等; 最近, 纳米级复合技术的应用较大地改善了 MoSi₂ 的力学性能。(3) 探索与阐明强韧化机制。韧化机制主要有细晶韧化 (如 Mo₅Si₃)、相变韧化 (如 ZrO₂)、韧性第二相韧化 (如 Nb、W、Mo) 及裂纹偏转、弯曲 (如 SiC) 等, 高温强化机制主要为增强体粒子对位错蠕变和晶界滑动的阻碍作用。

1.3.2 氧化性能

MoSi₂ 突出的一个优势在于它具有很好的高温抗氧化性能。一般在 800℃ 以上, MoSi₂ 表面能生成一薄层致密、连续、自愈合的, 具有保护性的 SiO₂ 玻璃膜, 阻止氧的进入, 使 MoSi₂ 材料具有出色的高温抗氧化性, 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^[30]。

然而在 800℃ 以下, MoSi₂ 表现出加速氧化的趋势, 特别在大约 500℃ 左右时

MoSi₂材料常常因剧烈氧化而成粉末状,这就是所谓的 MoSi₂“pestring”现象,又称为“粉化瘟疫”。图 1-6 为二硅化钼发在 500℃时的“粉化瘟疫”现象^[31]。许多学者对“粉化瘟疫”现象提出了多种解释,至今还没有定论。

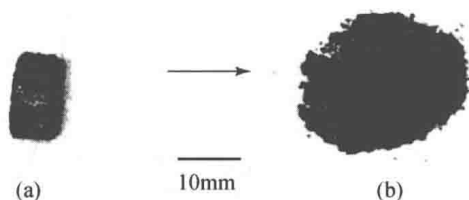


图 1-6 电弧熔炼 MoSi₂在 500℃时的“粉化瘟疫”现象^[31]

(a) 熔融态 MoSi₂; (b) 500℃氧化 80h 的 MoSi₂

但研究表明,这种“pestring”现象并不是 MoSi₂的本质特征,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 MoO₃所致。实验表明,致密的(致密度>98%)、无裂纹、少空洞、无应力的 MoSi₂材料不会发生“pestring”现象^[32]。

关于硅化钼及其复合材料的氧化性能将在第 3~4 章详细介绍,在此不再赘述。

1.3.3 摩擦磨损性能

1994 年,美国矿业局提出开展大量新陶瓷、金属间化合物及其复合材料的磨损特性研究,以期生产出适应于腐蚀等环境下的价格低廉且抗磨损的材料。基于 MoSi₂的高硬度和高弹性模量,美国能源部奥尔巴尼研究中心的 Hawk、Alman 等^[33-35]最早研究了 MoSi₂和 MoSi₂-Nb 材料的磨粒磨损性能,发现 MoSi₂的抗磨粒磨损性能与 Al₂O₃和 PS-ZrO₂等氧化物陶瓷相似,明显优于 Nb、Mo、Ta、W 等难熔金属和 Fe₃Al、TiAl 等金属间化合物;且磨损环境和韧性 Nb 相的尺寸、形状及体积分数会影响 MoSi₂材料的磨粒磨损性能,添加韧性相可提高基体的抗磨性能;并指出 MoSi₂的磨损机理与磨粒的硬度有关,与硬度相近的磨粒粒子对磨时,表现为边界断裂;与高硬度的粒子对磨时,表现为微切削、微断裂和晶粒拔出。随后,他们与 Los Alamos 国家实验室的 Petrovic 合作,探讨了在 Si₃N₄与 SiC 构成的两体磨粒磨损系统中,添加 MoSi₂对 Si₃N₄陶瓷磨粒磨损性能的影响^[36],结果表明,当 MoSi₂含量≤20% (摩尔分数)时,复合材料的实际磨损率没有因较低硬度相 MoSi₂的加入而降低;复合材料的体积磨损量取决于硬度、断裂韧性和显微结构特征,主要磨损机理有塑性变形、微切削和微断裂,运用“混合物倒数系数 (IROM)”能较好地描述复合材料的磨损特性。日本广岛大学 Pan 和 Sun 研究小组^[37,38]考察了 SiC 和 TiC 颗粒增强 MoSi₂复合材料的磨粒磨损性能,发现复合材

料的耐磨性比纯 MoSi_2 材料有明显的改善, 第二相强化和韧化作用是其主要原因。Jayasingh 和 Tantri 等^[39,40] 讨论了 TiB_2 补强 MoSi_2 材料与钢滑动接触时的室温摩擦磨损性能, 结果表明 TiB_2 的加入明显降低了摩擦系数和磨损率, 并在表面形成转移膜。

国内关于 MoSi_2 材料摩擦磨损性能的研究开展时间较晚。作者课题组^[41-49] 从 1999 年开始系统地开展 MoSi_2 基复合材料磨损性能与机理的研究, 特别是研究了 MoSi_2 材料与 Al_2O_3 、 SiC 等陶瓷配对副在 $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ 温度范围内的高温摩擦磨损性能, 阐明了 MoSi_2 材料的高温摩擦磨损机理。主要包括如下方面:

1. 考察了 MoSi_2 、稀土/ MoSi_2 、稀土- Mo_5Si_3 / MoSi_2 和稀土- WSi_2 / MoSi_2 等材料与不同合金钢配对时, 不同载荷和转速以及不同润滑条件下的摩擦磨损特性, 探讨了其磨损机理

(1) 在载荷与速度乘积 (pv) 值为 $284.96\text{N}\cdot\text{m/s}$ 时, MoSi_2 与调质 45 钢对磨时具有较低的摩擦系数和磨损率。其主要的磨损机理为黏着, 并伴有疲劳断裂。在载荷和转速的影响因素中, 转速的影响较大。低转速时 MoSi_2 材料表面发生了严重的黏着, 且随着载荷的增加, 出现黏着膜脱落的现象, 磨损率较高; 高转速时 MoSi_2 材料表面黏着较低速时减弱, 在重载时 MoSi_2 表面出现疲劳裂纹。

(2) 稀土/ MoSi_2 复合材料比纯 MoSi_2 材料具有更好的抗磨损性能, 其磨损率比纯 MoSi_2 至少降低了 68%。低速 (200r/min) 时, 稀土/ MoSi_2 复合材料的磨损机理主要是黏着磨损, 随着载荷的增加, 黏着磨损脱落更为严重; 在高速 (400r/min) 时, 其磨损机理由低载荷 (78N) 下的黏着磨损为主, 转变为重载 (274N) 下的黏着磨损和疲劳脆性断裂。

(3) 当稀土- WSi_2 / MoSi_2 复合材料与不同合金钢配对时, 速度、载荷和配对副材料对其磨损行为影响很大。当配对副的硬度较低时, 磨损率随着滑动速度的增加而增加, 而随着载荷的增加先是增加然后减少, 磨损机制由低速低载荷的犁削机制向高速高载荷黏着磨损机制转变; 当配对副的硬度较高时, 材料的抗磨损能力较好, 磨损机制表现为低速下的脆性断裂和高速下的黏着磨损。在油润滑条件下, 稀土- WSi_2 / MoSi_2 复合材料比单一 MoSi_2 材料具有更好的抗磨损能力, 其磨损机制为微切削和微断裂。

(4) La_2O_3 和 WSi_2 增强 MoSi_2 基复合材料的抗磨性能优于 MoSi_2 和 WSi_2 / MoSi_2 复合材料。当载荷与速度乘积 (pv) 值小于 $183.04\text{N}\cdot\text{m/s}$ 时, La_2O_3 和 WSi_2 增强 MoSi_2 基复合材料的磨损质量损失仅为相同条件下 MoSi_2 的 $1/4 \sim 1/6$ 和 WSi_2 / MoSi_2 复合材料的 $1/2$; 这是由于 La_2O_3 和 WSi_2 复合增强相存在硬化和韧化协同作用所致; 随着 pv 值增加, La_2O_3 和 WSi_2 增强 MoSi_2 基复合材料依次呈现犁削、黏着磨损和疲劳磨损特征。

(5) 考察了稀土- $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{MoSi}_2$ 与调质 45 钢配对时的摩擦磨损特性。结果表明, 在干摩擦同等条件下, 稀土- $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{MoSi}_2$ 复合材料比纯 MoSi_2 材料具有更好的抗磨损性能, 其磨损率比纯 MoSi_2 的至少降低了 72%。在低 pv 值时, 稀土- $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{MoSi}_2$ 复合材料的主要磨损失效形式为磨粒磨损和轻微黏着磨损; 而当 pv 值 $\geq 81.12 \text{ N}\cdot\text{m/s}$, 则主要为黏着磨损和疲劳断裂。

2. 深入研究了温度、载荷、转速、配对副对 MoSi_2 高温干摩擦磨损性能的影响

(1) 考察了 $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 配对副在载荷为 50N, 线速度为 0.126 m/s , 温度为 $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ 的摩擦学性能。结果表明, $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩擦副在 $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ 高温滑动时, 低于 900°C 摩擦系数随温度升高而增加, MoSi_2 的磨损率较低; 高于 900°C 摩擦系数略有下降, 但基本维持在 $0.6 \sim 0.8$, MoSi_2 的磨损率却显著增加。低于 900°C 时, 氧化与黏着磨损是 MoSi_2 的主要磨损形式; 高于 900°C 时, 由于塑脆转变特性的影响, MoSi_2 磨损表面还发生磨粒磨损、变形与断裂, 黏着和氧化磨损加剧, 导致磨损率明显增加; 偶见 Al_2O_3 的磨损形式为黏着磨损。

(2) 探讨了载荷对 $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 配对副摩擦磨损性能的影响。考察了 $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 配对副在温度为 1000°C , 线速度为 0.126 m/s , 载荷为 $10 \sim 60 \text{ N}$ 时的摩擦磨损特性。结果表明, 摩擦副的摩擦系数随载荷的增加呈先增大后减小的循环变化的趋势, MoSi_2 的磨损率随载荷的增加而增加。在 1000°C 时黏着磨损普遍存在, 载荷对 MoSi_2 磨损机理的影响表现为当载荷为 $10 \sim 20 \text{ N}$ 时, MoSi_2 的主要磨损机理为黏着磨损; 载荷为 $30 \sim 40 \text{ N}$ 时, 研磨作用增强; 载荷为 $50 \sim 60 \text{ N}$ 时, 塑性变形与疲劳断裂明显。

(3) 考察了转速对 $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 配对副摩擦磨损性能的影响。结果表明, 在 $0.084 \sim 0.252 \text{ m/s}$ 范围内, 随着转速的增加, $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩擦副的摩擦系数和 MoSi_2 的磨损率呈先升后降的趋势, 并于 0.21 m/s 时达到最大, 此时摩擦系数为 0.783 , 磨损率为 78.7 mg/h 。在 $0.084 \sim 0.21 \text{ m/s}$ 时, MoSi_2 的磨损机理主要为黏着磨损; 当转速增至 0.252 m/s 时, MoSi_2 的磨损机理以氧化磨损为主。

(4) 探讨了载荷对 MoSi_2/SiC 配对副摩擦磨损性能的影响。考察了 MoSi_2/SiC 配对副在温度为 1000°C , 线速度为 0.126 m/s , 载荷为 $10 \sim 50 \text{ N}$ 时的摩擦磨损特性。结果表明, MoSi_2/SiC 摩擦副在 1000°C 高温滑动时, 随载荷增大摩擦系数逐渐减小; 40 N 时 MoSi_2 的磨损率达到极大值; 随载荷的增大, MoSi_2 的主要磨损机理依次表现为黏着、研磨、疲劳断裂和氧化磨损等形式。 $20 \sim 50 \text{ N}$ 时, SiC 出现磨损增重现象, 归因于氧化增重作用高于磨损失重作用。

(5) 比较了 MoSi_2/SiC 、 $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 配对副在 1000°C 、 30 N 下 5 种不同速度下的摩擦磨损性能。结果表明, 高温磨损过程表现出与室温相似的特性, 即也分

为磨合期与稳定期；摩擦系数与磨损率随时间的延长线性下降；SiC 更适合于作为该环境下 MoSi₂ 的配对副材料，此时，具有较低的摩擦系数与磨损率。MoSi₂ 与 Al₂O₃ 对磨时，其磨损机理主要表现为氧化与黏着；与 SiC 对磨时，其磨损机理主要表现为衍磨。SiC 出现负磨损特殊现象（磨损增重）归因氧化增重高于磨损失重的结果，严重的黏着磨损导致 Al₂O₃ 非常高的磨损率。

(6) 考察了 MoSi₂/SiC 配对副在载荷 30N、滑动速度为 0.126m/s 时，摩擦系数和磨损率随温度的变化情况。在 700 ~ 1200℃ 范围内，800℃ 时 MoSi₂ 表现出较大的磨损率，摩擦系数随温度上升而下降。MoSi₂ 的磨损机理主要以衍磨为主，而 SiC 同样因氧化作用出现负磨损。摩擦系数的降低归因于在 SiC 表面形成了一层玻璃态的 SiO₂，起到减磨作用。

(7) 探讨了 MoSi₂/Si₃N₄ 配对副在载荷 30N、滑动速度为 0.126m/s 时，温度对摩擦系数和磨损率的影响。在 700 ~ 1200℃ 范围内，1000℃ 时 MoSi₂ 表现出较大的磨损率，摩擦系数随温度上升而降低。MoSi₂ 的磨损机理主要以衍磨为主，但在 1000℃ 以上因塑-脆转变特性，磨损率较低。氮化硅也表现出负磨损现象，其机理以氧化磨损为主，表面形成的致密膜有明显减磨作用。

(8) 考察了 MoSi₂/Si₃N₄ 配对副在 1000℃、滑动速度 0.126m/s 时，五种载荷（10 ~ 50N）对其摩擦学性能的影响。载荷增大，MoSi₂ 磨损率在低于 30N 时随载荷增大而增大，高于 30N 基本稳定。低载荷下，MoSi₂ 的磨损机理以氧化磨损为主，高于 30N 后以衍磨为主。摩擦系数随温度升高而下降。氮化硅同样现出负磨损，但随载荷增大因氧化膜不能稳定存在而磨损失重增大。

(9) 讨论了滑动速度对 MoSi₂/Si₃N₄ 配对副在 1000℃、30N 时的摩擦系数与磨损率的影响。摩擦系数随滑动速度增加而降低，磨损率随滑动速度增加先下降，0.252m/s 时又上升。MoSi₂ 的磨损机理以衍磨为主，在 0.252m/s 时同时呈现疲劳点蚀特征，磨损率增加；氮化硅仍然出现负磨损现象，是氧化增重高于磨损失重的结果，在高滑动速度下，氧化膜存在的不稳定性增加，磨损失重增加。

喇培清等^[50]也报道了 MoSi₂-MoS₂ 复合材料涂层与 SAE 52100 钢对磨时的小振幅往复滑动摩擦磨损行为，结果表明摩擦表面有严重的氧化现象，涂层比单一 MoSi₂ 的磨损率要高，磨损机理为微断裂；在另一篇文章中，喇培清等^[51]研究了 MoSi₂-SiC 复合材料的耐磨性能。阎逢元等^[52]探讨了碳化硼颗粒增强 MoSi₂ 基复合材料与 1Cr18Ni9Ti 钢配对时的干摩擦性能，结果表明随 B₄C 含量的增加，摩擦系数及磨损率降低，其原因在于 B₄C 抑制了 MoSi₂ 的氧化，减少了颗粒间玻璃相的生成，提高了颗粒间的界面结合强度，摩擦化学产物也有助于提高材料的摩擦学性能。吕晋军等^[53]研究了添加 20% B₄C（体积分数）、SiC 和 ZrO₂ 等第二相对 MoSi₂ 与 GCr15 钢配对时磨损形貌的影响，表明其影响机制依赖于对偶材料与