

不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 材料的高温氧化行为

颜建辉^{1,2}, 徐健建², 刘龙飞^{1,2}, 毛征宇², 王跃明^{1,2}, 许 宁³

- (1. 湖南科技大学 高温耐磨材料及制备技术湖南省国防科技重点实验室, 湘潭 411201;
2. 湖南科技大学 机电工程学院, 湘潭 411201;
3. 盐城工学院 江苏省新型环保重点实验室, 盐城 224051)

摘 要: 以 MoSi_2 、Mo 和 Al 粉末为原料, 采用真空热压烧结制备不同 Al 含量的 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 材料, 考察 Al 含量对 MoSi_2 材料微观结构和高温氧化行为的影响。结果表明, 当 $x=0$ 和 0.05 时, $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 材料主要由呈 C11b 结构的 MoSi_2 组成; 当 $x=0.1$ 时, 该材料主要由呈 C40 结构的 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2$ 和 MoSi_2 组成; 当 $x=0.2\sim 0.4$ 时, 该材料由呈 C40 结构的 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 相组成。随着 Al 含量的增加, $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 晶格膨胀增大。1200 °C 氧化时, 不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 材料的氧化动力学均呈抛物线规律; $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 中 Al 含量越高, 氧化增量越大, 抗氧化能力越低。当 $x=0$ 和 0.05 时, 材料表面氧化生成了连续致密的 SiO_2 氧化膜; 当 $x=0.1$ 时, 氧化层由 $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合氧化膜组成; 当 $x=0.2\sim 0.4$ 时, 材料表面氧化生成连续的 Al_2O_3 氧化膜。由于 Si 和 Al 的扩散, 氧化膜与 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 界面处形成了 $\text{Mo}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ 过渡区。

关键词: MoSi_2 ; Al 合金化; 氧化膜; 氧化行为

中图分类号: TB35

文献标志码: A

High temperature oxidation behaviors of $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ with different Al contents

YAN Jian-hui^{1,2}, XU Jian-jian², LIU Long-fei^{1,2}, MAO Zheng-yu², WANG Yue-ming^{1,2}, XU Ning³

- (1. Hunan Provincial Key Defense Laboratory of High Temperature Wear-resisting Materials and Preparation Technology, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;
2. College of Mechanic and Electrical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;
3. Key Laboratory for Advanced Technology in Environmental Protection of Jiangsu Province, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

Abstract: $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ material was fabricated by hot press sintering using MoSi_2 , Mo and Al powders as raw materials. The effects of alloying element Al on the microstructure and high temperature oxidation behaviors of MoSi_2 were investigated. The results show that the $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ material mainly contains MoSi_2 with C11b tetragonal structure at x of 0 and 0.05. At x of 0.1, the mixture phases of hexagonal C40 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ and MoSi_2 are detected. Only hexagonal C40 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ phase is found when the Al content x changes from 0.2 to 0.4. The lattice of each structure generally expands with increasing the substitution ratio of Al. The oxidation kinetics of all materials at 1200 °C follows a parabolic rate law. The higher the Al content in $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ is, the more the mass gain of $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ is, and the lower the oxidation resistance is. A dense and continuous SiO_2 scale forms on the surface of both MoSi_2 and $\text{Mo}(\text{Si}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_2$. The oxide scale comprises of SiO_2 and Al_2O_3 in $\text{Mo}(\text{Si}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2$ material, and the Al_2O_3 oxide scale forms on the surface of $\text{Mo}(\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2$, $\text{Mo}(\text{Si}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_2$ and $\text{Mo}(\text{Si}_{0.6}\text{Al}_{0.4})_2$ materials. The $\text{Mo}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ transition layer is found between the boundary of oxide scale and the $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ substrate because of the diffusion of Si and Al elements.

Key words: MoSi_2 ; Al alloying; oxide scale; oxidation behavior

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51241010); 湖南省自然科学基金委员会与湘潭市政府自然科学基金联合基金资助项目(12JJ9011); 江苏省新型环保重点实验室开放课题基金资助项目(AE200108); 国家“十二五”科技支撑计划课题(2013BAC13B01)

收稿日期: 2013-07-14; **修订日期:** 2014-02-11

通信作者: 颜建辉, 副教授, 博士; 电话: 0731-58290847; E-mail: yanjianhui88@163.com

金属间化合物二硅化钼(MoSi_2)具有高熔点、低密度、良好的导电导热性以及优良的高温抗氧化性能,在 1600 °C 高温环境下作为发热体材料已经得到广泛的应用^[1-2]。但是, MoSi_2 在 500 °C 附近抗氧化能力差、1000 °C 以下韧性低和 1300 °C 以上抗蠕变不足等缺陷限制了其在高温结构材料领域的实际应用^[3-4]。在 500 °C 左右, MoSi_2 氧化生成挥发性的 MoO_3 使 SiO_2 氧化膜出现疏松多孔特点,导致 MoSi_2 出现“粉化”现象,从而加速了 MoSi_2 氧化的进程。在高温低氧分压环境下时, MoSi_2 氧化生成了挥发性 SiO 氧化膜,也会加快其氧化速度^[5]。

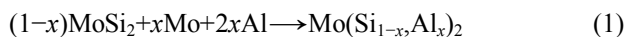
合金化是改善 MoSi_2 材料力学性能和抗氧化性能的方法之一。合金化元素 Al 替代了 MoSi_2 中的部分 Si, 形成了 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 材料。第一性原理计算表明掺杂 Al 等可以改善材料的韧性^[6]。有研究表明,加入一定量的 Al 可以消除 MoSi_2 晶界上的 SiO_2 并增强 MoSi_2 金属键的结合,这对提高 MoSi_2 的室温断裂韧性、高温屈服强度和蠕变性能具有积极的作用^[7-9]。国内外研究者对 Al 强韧化后的 MoSi_2 材料的氧化行为进行了系列研究,结果表明, Al 可以减轻或消除“pecking”现象,这归因于 MoSi_2 材料表面形成了较连续的 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 保护膜^[10-12]。MARUYAMA 等^[13]和 INGEMARSSON 等^[14]研究了不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 材料的高温氧化行为,认为 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 的氧化速率高于 MoSi_2 的。然而,国内外对合金化元素 Al 含量与 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 高温抗氧化能力以及氧化膜特性之间的关系还缺乏系统研究。

本文作者以 MoSi_2 、Mo 和 Al 为原料,采用真空热压烧结一步法制备不同 Al 含量的 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 复合材料,研究该系列材料在 1200 °C 的高温氧化特性,探讨不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 材料的抗氧化能力与氧化膜特性之间的关系,为 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 作为高温结构和抗氧化涂层材料的应用提供数据和理论依据。

1 实验

以 MoSi_2 粉末(纯度 99.5%, 粒径 1~3 μm)、Mo 粉末(纯度 99.3%, 粒径 2~4 μm)、Al 粉末(纯度 99.5%, 粒径 38~74 μm)为原料,将上述粉末按 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)比例配料,在氩气保护的球磨罐中均匀混料 24 h;再将混合均匀的粉末在石墨模具中真空热压烧结(真空度 1.0×10^{-2} Pa, 压力 25 MPa, 热压温度 1450 °C, 保压时间 45 min),制备出不同 Al 含量的 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 材料,其化学反应方程式如

下:



从烧结坯料上切割得到尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm 的试样,表面经 600 号水砂纸抛光、超声波清洗、烘干备用。将氧化性能测试样品装入高纯氧化铝坩埚,直接放入已升温至 1200 °C 的箱式电炉中进行循环氧化实验。试样在 1200 °C 保温 10 h 后,取出在空气中自然冷却后采用分析天平(感量 1×10^{-4} g)称其质量,然后再放入炉中继续氧化。如此循环 12 次,在 1200 °C 氧化的累计时间为 120 h。用单位时间、单位面积的质量变化来评价材料的抗氧化性能。

利用德国 D8-Advance 型全自动 X 射线衍射仪分析热压烧结材料的物相及其点阵参数,检测氧化后试样表面的物相组成;采用带能谱(EDS)的 JSM-5100LV 电子扫描电镜观察试样的表面和截面形貌。

2 结果与讨论

2.1 不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的物相和微观组织

图 1 所示为热压烧结制备的不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 材料的 XRD 谱。从图 1 可知,当 Al 含量(x)为 0.05 时,材料主要是由呈 C11b 结构的 MoSi_2 和极少量的 Mo_5Si_3 组成,由于原材料 MoSi_2 晶界中难免存在少量 SiO_2 , Al 与 SiO_2 发生反应生成 Al_2O_3 (Al_2O_3 量少,采用 X 射线衍射仪检测不到),故该 Al 含量很难在 MoSi_2 中生成 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$,而过剩的 Mo 可与 MoSi_2 反应生成 Mo_5Si_3 。当 Al 含量(x)为 0.1 时,一部分 Al 与晶界处 SiO_2 发生反应生成 Al_2O_3 ,剩余部分 Al 替代 Si 生成 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$,过剩的 Mo 可与

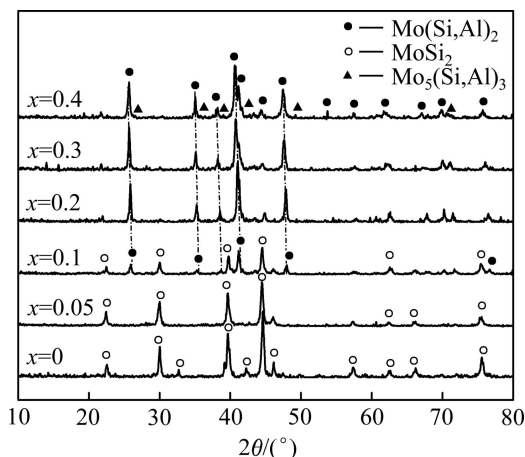


图 1 不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ with different Al contents

$\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 反应生成 $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$, 故该成分的材料由呈 C40 结构的 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 、 MoSi_2 和极少量的 $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ 组成。Al 含量(x)为 0.2~0.4 时, MoSi_2 全部生成了呈 C40 结构的 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 相, 还伴随极少量的 $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ 相。可见, 以 MoSi_2 、Mo 和 Al 为原料, 通过热压烧结可以获得 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 材料。另外, 从图 1 还可知, Al 含量(x)从 0.2 增加到 0.4 时, $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 的衍射峰向低角度方向产生了少量偏移。

表 1 所列为不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$ 材料中各种相点阵常数的变化情况。由表 1 可见, 随着 Al 含量的增加, C11b 结构的点阵参数变化较小; 而 C40 结构的点阵参数 a 明显增加, c 变化不明显。这是由于 Al 原子的半径(1.82 Å)大于 Si 原子半径(1.46 Å), Al 替代部分 Si 后, 材料的晶格发生畸变, 使 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 晶格体积发生膨胀。

表 1 不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$ 材料的晶格常数变化

Table 1 Lattice variation of $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$ materials with different Al contents

$\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$	Phase structure	Lattice constant		Molar volume/ ($10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
		$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	
$x=0$	C11b	3.206	7.862	24.12
$x=0.05$	C11b	3.212	7.869	24.28
$x=0.1$	C11b	3.206	7.892	24.35
$x=0.2$	C40	4.665	6.550	24.68
$x=0.3$	C40	4.691	6.555	24.98
$x=0.4$	C40	4.716	6.571	25.31

图 2(a)和(b)所示分别为 MoSi_2 和 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.7}, \text{Al}_{0.3})_2$ 热压烧结产物的 SEM 像。由图 2(a)可知, 灰色 MoSi_2 基体中含有少量浅白色 Mo_5Si_3 相和极少量黑色 SiO_2 相。图 2(b)中灰色相的 Mo、Si、Al 的摩尔比为 33:46:21, 浅白色相中 Mo、Si、Al 的摩尔比为 58:28:14。结合图 1 中 X 射线衍射结果可判断灰色相为 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$, 浅白色相为 $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ 。另外, 在 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.7}, \text{Al}_{0.3})_2$ 材料中还存在极少量 Al_2O_3 相和一些小孔洞。

2.2 不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$ 的氧化动力学

在 1200 °C 高温循环氧化试验过程中, 6 种材料表面的氧化层始终保持完整, 未出现脱落现象。图 3(a)所示为不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 在 1200 °C 的氧化动力学曲线。 MoSi_2 氧化 120 h 后质量增加为 0.24 mg/cm^2 , 平均氧化速率为 $2 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, 属于完全抗氧化级别。Al 含量(x)为 0.05 时, $\text{Mo}(\text{Si}_{0.95}, \text{Al}_{0.05})_2$ 氧化增

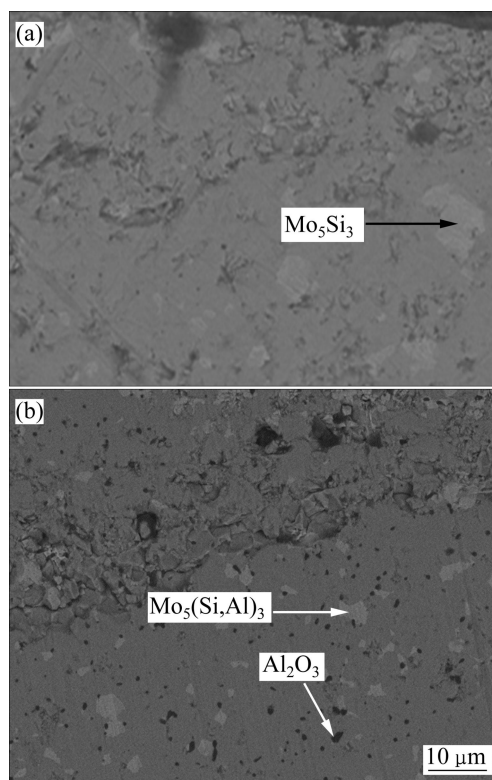


图 2 热压烧结后 MoSi_2 和 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.7}, \text{Al}_{0.3})_2$ 的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of MoSi_2 and $\text{Mo}(\text{Si}_{0.7}, \text{Al}_{0.3})_2$ after hot press sintering: (a) MoSi_2 ; (b) $\text{Mo}(\text{Si}_{0.7}, \text{Al}_{0.3})_2$

量为 0.69 mg/cm^2 , 平均氧化速率为 $5.75 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$; Al 含量(x)为 0.4 时, $\text{Mo}(\text{Si}_{0.6}, \text{Al}_{0.4})_2$ 氧化增量为 3.69 mg/cm^2 , 平均氧化速率为 $3.08 \times 10^{-2} \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, 约为 MoSi_2 的 14 倍, 属于抗氧化级别。可见, 随着 Al 含量的增加, $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 氧化增量逐渐增大, 抗氧化能力逐渐下降。

图 3(b)所示为不同 Al 含量的 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$ 材料在 1200 °C 氧化时质量增量的平方与时间的关系曲线。可以看出, 在氧化前 60 h 内, 氧化增量的平方与时间大致呈线性关系, 表明此阶段氧化增量遵守抛物线规律, 即:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p t \quad (2)$$

式中: Δm 为质量变化; S 为面积; t 为氧化时间; k_p 为抛物线速率常数。在氧化 60 h 时间内, Al 含量(x)分别为 0、0.05、0.1、0.2、0.3 和 0.4 时, 相应的 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 材料的氧化抛物线速率常数分别为 4.33×10^{-4} 、 5.67×10^{-3} 、 1.68×10^{-2} 、 2.07×10^{-2} 、 5.3×10^{-2} 和 $2.18 \times 10^{-1} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ 。随着 Al 含量的增加, 材料的氧化速率常数逐渐增加, $\text{Mo}(\text{Si}_{0.6}, \text{Al}_{0.4})_2$ 材料的氧化速率常数比 MoSi_2 的约高 3 个数量级。当

氧化时间超过 60 h 后,随着氧化时间的延长,材料氧化增量的平方与时间的比值基本保持水平,这表明材料氧化初期产生的氧化膜能够很好地阻碍材料进一步氧化的发生。

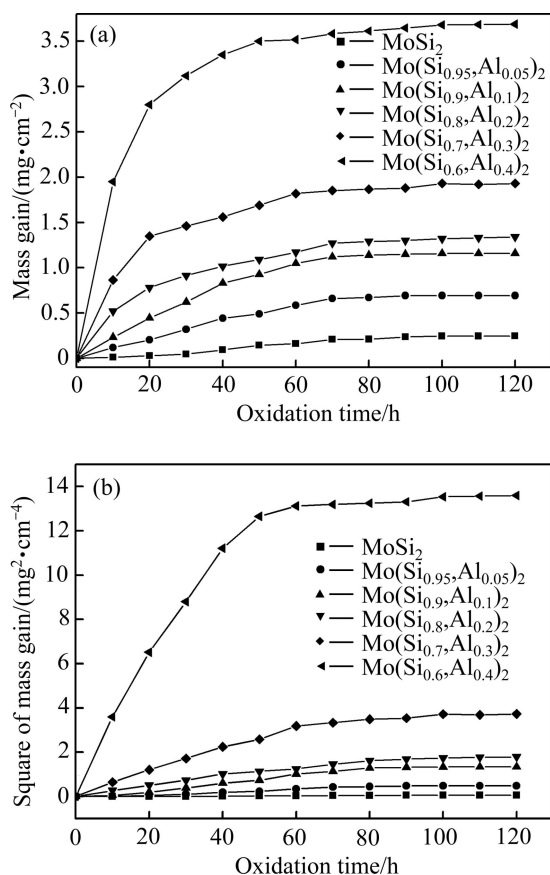


图 3 不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 在 1200 °C 的氧化增量曲线
Fig. 3 Mass increment curves of $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ with different Al contents oxidized at 1200 °C: (a) Mass increment versus oxidation time; (b) Square of mass increment versus oxidation time

2.3 不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)_2$ 的氧化产物

图 4 所示为不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)_2$ 在 1200 °C 氧化 120 h 后的 XRD 谱。Al 含量(x)为 0 和 0.05 时,材料氧化膜主要由 SiO_2 组成; Al 含量(x)为 0.1 时,氧化层由玻璃态 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成的混合氧化膜,在 2θ 为 $20^\circ\sim 25^\circ$ 附近衍射峰出现了宽化现象(非晶态物质); Al 含量(x)为 0.2~0.4 时,氧化层由单一的 Al_2O_3 组成。由于氧化膜的厚度较薄,氧化层下面的 Mo_5Si_3 和 MoSi_2 物质均能够被 X 射线检测到。

在 1200 °C 时, Al_2O_3 的形成能比 SiO_2 的低, Al_2O_3 优先于 SiO_2 生成^[15]。一种元素能在气固界面处发生氧化反应,界面处实际的氧分压力大小必须超过其临界分压力值。一般来说, $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面的平衡压力值比 Si/SiO_2 界面要高几个数量级^[16]。如果 Al 元素在气固

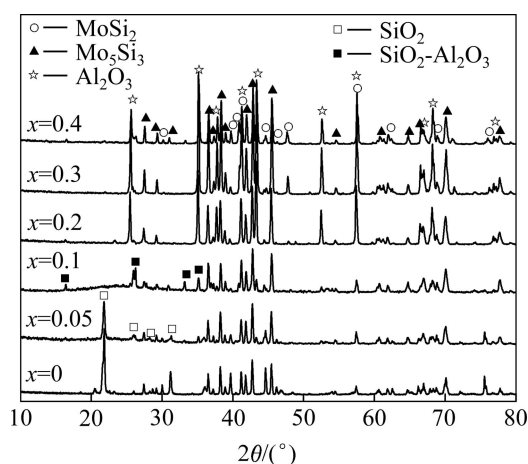


图 4 不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 的氧化表面 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of oxidation surface of $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ with different Al contents

界面处达到一定浓度, Al 元素一般要优先 Si 发生氧化。根据 Wagner 理论, Al 在 MoSi_2 中的固溶度超过一个临界值后, $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 高温氧化才能形成连续 Al_2O_3 保护膜。当在 MoSi_2 中加入 Al 含量(x)为 0.05 时,由于 Al 含量较少,大部分 Al 在热压制备过程中生成了 Al_2O_3 ,极少部分 Al 在 MoSi_2 中形成了固溶体,由于 Al 含量在气固界面的浓度较低,在氧化过程中难以满足形成 Al_2O_3 的条件, Si 元素优先氧化形成了 SiO_2 氧化膜。当在 MoSi_2 中加入 Al 含量(x)为 0.1 时, Al 在 MoSi_2 中形成固溶体数量较 Al 含量(x)为 0.05 时的多,由于形成 Al_2O_3 比 SiO_2 具有较低的自由能和较低的临界分压力值,故 Al 优先 Si 发生氧化;随着氧化的进行, Al 含量逐渐减少,生成 Al_2O_3 的驱动力逐渐减弱,而 Si 的活化能增加, Si 逐渐开始氧化形成 SiO_2 ,这就是 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.90},\text{Al}_{0.10})_2$ 材料氧化产物中出现了 Al_2O_3 和 SiO_2 混合氧化膜的主要原因。当在 MoSi_2 中加入 Al 含量(x)为 0.2~0.4 时, Al 在 MoSi_2 中形成固溶体含量较高,氧化就形成单一 Al_2O_3 氧化膜。

2.4 不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)_2$ 氧化后的微观组织

$\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 材料在高温氧化过程中, Al 含量对氧化层的微观结构影响较大,从而影响材料的抗氧化性能。图 5 所示为不同 Al 含量的 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)_2$ 在 1200 °C 氧化 120 h 时表面氧化膜的微观形貌。当 Al 含量(x)为 0, 0.05 和 0.1 时,氧化层表面均由一层致密、光滑的氧化膜组成,氧化膜在加热和冷却过程中没有出现裂纹。当 Al 含量(x)为 0.2 和 0.3 时,材料的氧化产物主要由颗粒状和少量晶须状的 Al_2O_3 组成。当 Al 含量(x)高达 0.4 时,氧化层表面主要是由晶须状和少量颗

粒状 Al_2O_3 组成。

图 6 所示为不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 120 h 时氧化层的断面形貌。可见, 当 Al 含量 (x) 为 0, 0.05 和 0.1 时, 氧化膜的厚度分别为 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $8\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 和 $15\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 。由图 4 可知, MoSi_2 、 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.95}, \text{Al}_{0.05})_2$ 和 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.9}, \text{Al}_{0.1})_2$ 表面生成了致密的 SiO_2 和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化膜。由于高温下 SiO_2 和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 流动性较好, 质点的迁移能力较强, 玻璃态的氧化膜能够弥补和填充涂层中的裂纹, 形成了连续而致密的保护膜, 能够阻止空气中氧原子侵入基体材料。当 Al 含量 (x) 为 0.2 时, $\text{Mo}(\text{Si}_{0.80}, \text{Al}_{0.20})_2$ 材料表

面氧化生成了厚度约为 $6.0\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 氧化膜, Al_2O_3 在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下较稳定, 能有效地阻止氧进一步进入基体中。当 Al 含量 (x) 为 0.3 和 0.4 时, $\text{Mo}(\text{Si}_{0.70}, \text{Al}_{0.30})_2$ 和 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.60}, \text{Al}_{0.40})_2$ 材料氧化膜的厚度分别约为 15 和 $12\text{ }\mu\text{m}$, 氧化产物主要是由外层的等轴颗粒状 Al_2O_3 和内层细长 Al_2O_3 组成。从氧化层的断面形貌可知, 由 SiO_2 或 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成的氧化膜比 Al_2O_3 更致密。所以, 随着 Al 含量的增加, 氧在氧化膜的扩散速度有所加快, 这与图 3 中不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 材料的氧化动力学相吻合。

图 7 所示为 MoSi_2 、 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.9}, \text{Al}_{0.1})_2$ 和 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.7}, \text{Al}_{0.3})_2$

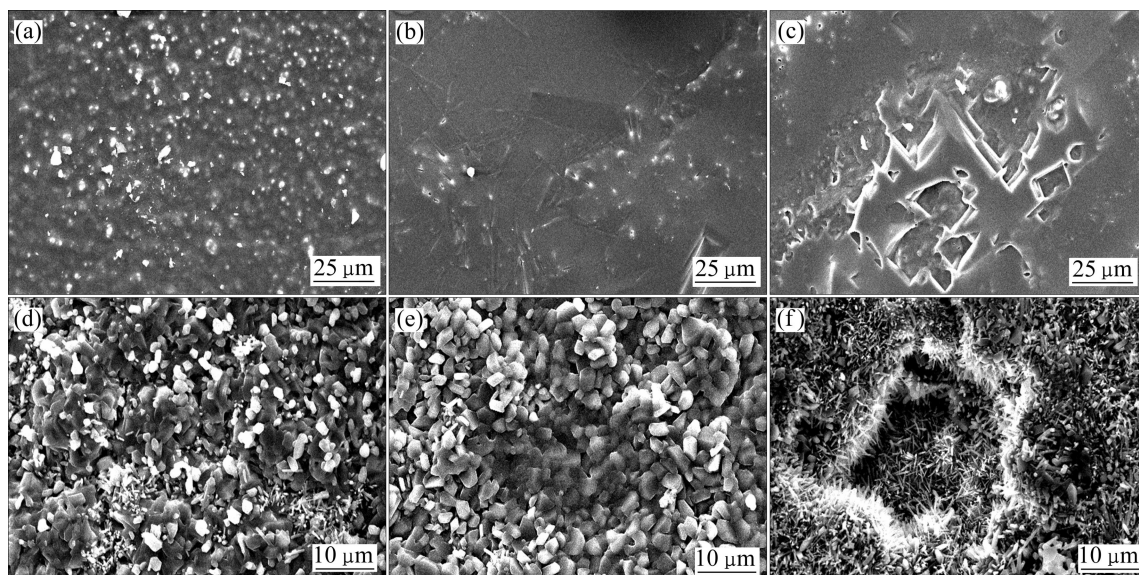


图 5 不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$ 材料在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 120 h 后表面氧化膜形貌

Fig. 5 SEM images of oxide scale surface of $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$ with different Al contents after oxidation at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 120 h: (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.1$; (d) $x=0.2$; (e) $x=0.3$; (f) $x=0.4$

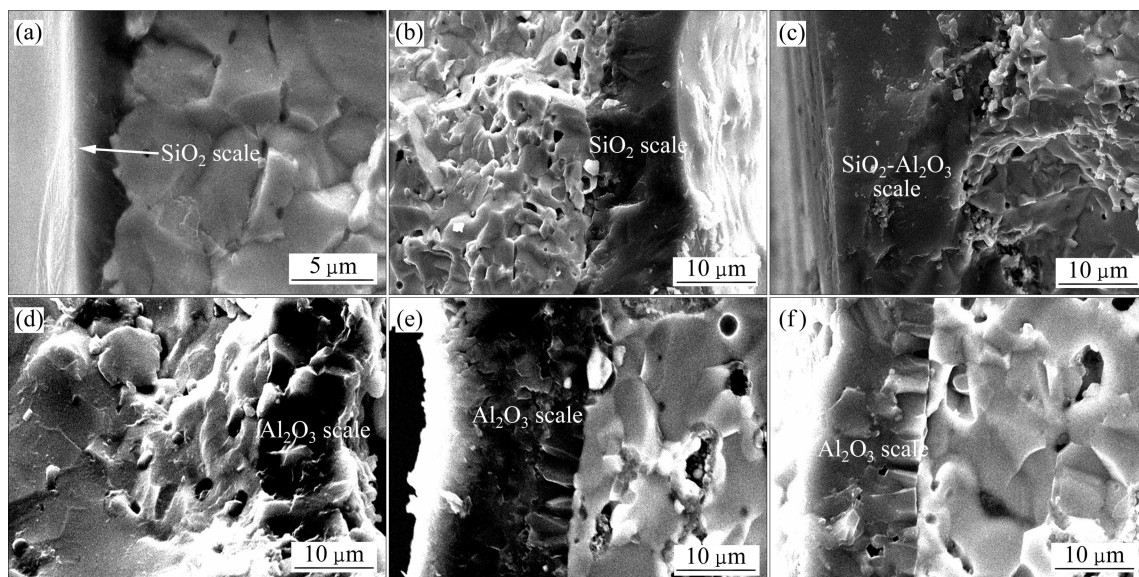


图 6 不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$ 材料在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 120 h 后表面氧化层的断面形貌

Fig. 6 Fracture morphologies of oxide scale surface of $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$ with different Al contents after oxidation at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 120 h: (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.1$; (d) $x=0.2$; (e) $x=0.3$; (f) $x=0.4$

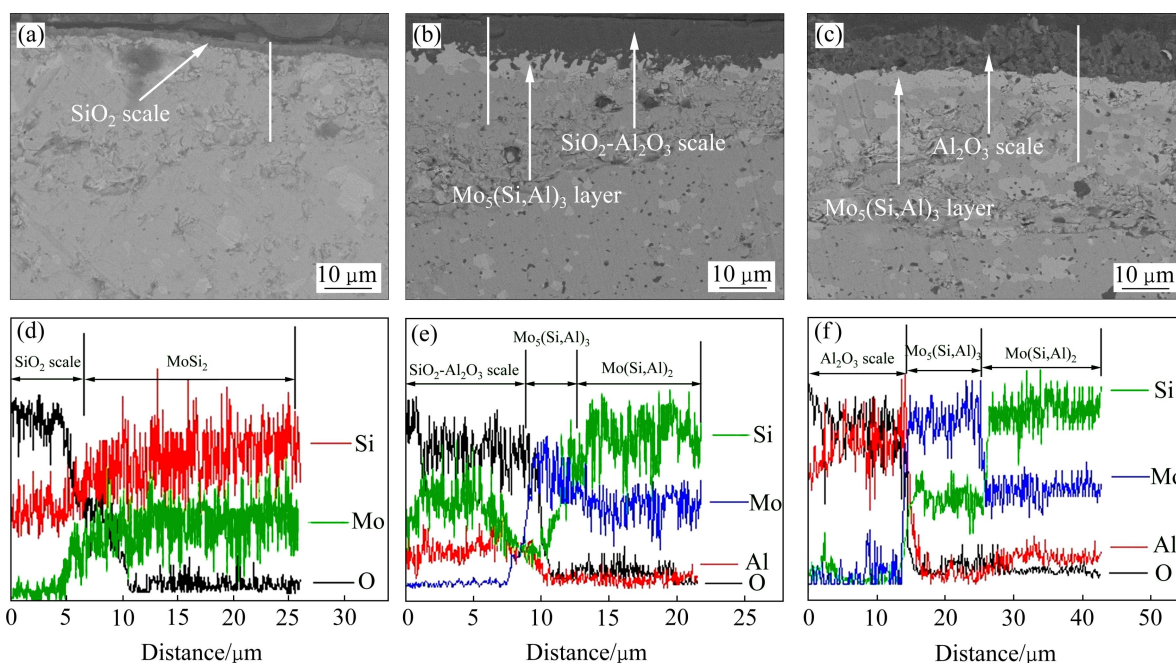


图 7 不同 Al 含量的 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)_2$ 材料氧化层截面形貌和成分线扫描

Fig. 7 Cross section morphologies and elemental line scanning analysis of oxide scale of $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)_2$ with different Al contents:

(a) $x=0$; (b) $x=0.1$; (c) $x=0.3$; (d) $x=0$; (e) $x=0.1$; (f) $x=0.3$

氧化层截面背散射电子像和线扫描图。由图 7(a)可以看出 MoSi_2 表面生成了一层薄 SiO_2 氧化膜,该氧化层元素线扫描如图 7(d)所示,结果表明 SiO_2 氧化膜和 MoSi_2 基体间没有出现明显的 Mo_5Si_3 过渡层区域,这是由于氧化生成的 SiO_2 很薄(2~3 μm), $\text{SiO}_2/\text{MoSi}_2$ 界面处需要补充的 Si 原子相对较少,在 $\text{SiO}_2/\text{MoSi}_2$ 界面处很难出现 MoSi_2 退化为 Mo_5Si_3 富钼相。图 7(b)和(c)所示分别为 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.9},\text{Al}_{0.1})_2$ 和 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.7},\text{Al}_{0.3})_2$ 氧化后的截面组织,在氧化层下面有一层浅白色过渡层。结合图 7(e)和(f)元素线扫描可知,浅白色过渡区域为富钼相 $\text{Mo}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ 。在高温氧化过程中, Si、Al 氧化生成较厚的 SiO_2 和 Al_2O_3 要消耗较多的 Si、Al 原子,导致 Si、Al 原子往氧化膜/基体界面处发生大量扩散。Si 和 Al 元素的损失导致氧化膜/基体界面处的富 Si、Al 的 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 相退化为贫 Si、Al 的 $\text{Mo}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ 相。随着 Al 含量的增加, $\text{Mo}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ 过渡层逐渐呈连续且增厚的趋势。

3 结论

1) 以 MoSi_2 、Mo 和 Al 粉末为原料,通过热压烧结可以获得相应 Al 含量的 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)_2$ 材料。当 Al 含量(x)为 0.05 时,材料主要是由四方型结构(C11b)的

MoSi_2 组成;当 Al 含量(x)为 0.1 时,主要为六方结构(C40)的 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)_2$ 和 MoSi_2 相;当 Al 含量(x)为 0.2~0.4 时,主要是 C40 结构的 $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 相。随着 Al 含量的增加, $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 晶格发生了膨胀。

2) 不同 Al 含量 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)_2$ 的氧化动力学都遵守抛物线规律。随着 Al 含量的增加, $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)_2$ 的氧化速率增大,抗氧化能力降低。Al 含量(x)为 0 和 0.05 时,材料表面生成了连续致密的 SiO_2 氧化膜;当 Al 含量(x)为 0.1 时,氧化膜由玻璃态 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成;Al 含量(x)为 0.2~0.4 之间时,氧化层由连续致密的 Al_2O_3 保护膜组成。

3) MoSi_2 在 1200 $^\circ\text{C}$ 氧化后,在 $\text{SiO}_2/\text{MoSi}_2$ 界面处未出现 Mo_5Si_3 富钼相层。 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)_2$ 材料氧化后,在氧化膜/ $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)_2$ 界面处出现一层贫 Si、Al 的 $\text{Mo}_5(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)_3$ 相区。随着 Al 含量的增加, $\text{Mo}_5(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)_3$ 过渡层呈连续且增厚的趋势。

REFERENCES

- [1] COURTRIGHT E L. A comparison of MoSi_2 matrix composites with other silicon-base composite systems[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 261(1/2): 53-63.
- [2] 颜建辉, 张厚安, 李益民. TiC-TiB_2 增强 MoSi_2 复合材料的力学性能及抗氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8):

- 1424–1430.
- YAN Jian-hui, ZHANG Hou-an, LI Yi-min. Mechanical properties and oxidation resistance behavior of TiC-TiB₂ reinforced MoSi₂ composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1424–1430.
- [3] PETROVIC J J, VASUDEVAN A K. Key developments in high temperature structural silicides[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 261(1/2): 1–5.
- [4] 彭可, 易茂中, 冉丽萍, 葛毅成, 杨琳. W 含量对 (Mo_{1-x},W_x)Si₂ 复合材料力学性能和高温氧化性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(10): 1802–1808.
- PENG Ke, YI Mao-zhong, RAN Li-ping, GE Yi-cheng, YANG Lin. Effect of W content on mechanical properties and high temperature oxidation behavior of (Mo_{1-x},W_x)Si₂ composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(10): 1802–1808.
- [5] SHARIF A A. High-temperature oxidation of MoSi₂[J]. Journal of Material Science, 2010, 45: 865–870.
- [6] 张浩, 陈志谦, 程南璞, 惠群. Nb、Al 共掺杂 MoSi₂ 弹性性质的第一性原理计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(4): 736–740.
- ZHANG Hao, CHEN Zhi-qian, CHENG Nan-pu, HUI Qun. First-principles calculation of elastic properties of Nb and Al codoping MoSi₂[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(4): 736–740.
- [7] INGEMARSSON L, HELLSTROM K, JOHANSSON L G, SVENSSON J E, HALVASSON M. Oxidation behaviour of a Mo(Si,Al)₂ based composite at 1500 °C[J]. Intermetallics, 2011, 19: 1319–1329.
- [8] MAJUMDAR S. Formation of MoSi₂ and Al doped MoSi₂ coatings on molybdenum base TZM (Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C) alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206: 3393–3398.
- [9] KRAKHMALEV P V, STROM E, LI C. Microstructure and properties stability of Al-alloyed MoSi₂ matrix composites[J]. Intermetallics, 2004, 12(2): 225–233.
- [10] DASGUPTA T, UMARJI A M. Improved ductility and oxidation resistance in Nb and Al co-substituted MoSi₂[J]. Intermetallics, 2008, 16: 739–744.
- [11] 范华山, 徐江. 铝元素对 MoSi₂ 涂层抗氧化性能的影响[J]. 机械工程材料, 2013, 37(11): 17–20.
- FAN Hua-shan, XU Jiang. Effect of Al element on oxidation resistance of MoSi₂ coating[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2013, 37(11): 17–20.
- [12] 张小立, 金志浩, 张振国, 王志新. 反应熔渗 SiC/MoSi₂ 和 SiC/Mo(Si,Al)₂ 复相材料抗氧化行为[J]. 复合材料学报, 2010, 27(1): 104–108.
- ZHANG Xiao-li, JIN Zhi-hao, ZHANG Zhen-guo, WANG Zhi-xin. Inoxidizable behavior of SiC reinforced MoSi₂ composite prepared by infiltration method[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2010, 27(1): 104–108.
- [13] MARUYAMA T, YANAGIHARA K. High temperature oxidation and pesting of Mo(Si,Al)₂[J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 239/240: 828–841.
- [14] INGEMARSSON L, HALVASSON M M, ENGKVIST J, JOHANSSON T, HELLSTROM K, JOHANSSON L G, SVENSSON J E. Oxidation behavior of a Mo(Si,Al)₂-based composite at 300–1000 °C[J]. Intermetallics, 2010, 18: 633–640.
- [15] PONWEISER N, PASCHINGER W, RITSCHER A, SCHUSTER J C, RICHTER K W. Phase equilibria in the Al-Mo-Si system[J]. Intermetallics, 2011, 19: 409–418.
- [16] MITRA R, RAMA RAO V V. Effect of minor alloying with Al on oxidation behaviour of MoSi₂ at 1200 °C [J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 260(1/2): 146–160.

(编辑 龙怀中)