

特约专栏

# MoSi<sub>2</sub> 超高温结构材料的研究进展

张来启, 高 强, 林均品

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

**摘 要:** MoSi<sub>2</sub> 是继 Ni 基高温合金以及第二代高温合金 TiAl 之后的第三代超高温结构材料, 具有高的熔点、较低的密度和优异的高温抗氧化性。但是目前由于低温脆性较大, 高温强度尤其是蠕变强度不足, 以及 400 ~ 600 °C 抗氧化性差的原因, 限制了其工业应用。介绍了碳化物、碳纳米管、硼化物、氧化物、氮化物以及复相协同增强 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料, MoSi<sub>2</sub> 的 Al, Re, Al-Re, Nb, W, Mg 等合金化, 以及 MoSi<sub>2</sub> 低温氧化(Pest)方面的国内外进展, 指出复相协同作用有助于提高材料的综合力学性能, 认为合金化协同第二相复合化、复合化和合金化的“少量多元”是未来改善 MoSi<sub>2</sub> 超高温结构材料综合性能的重要发展方向。

**关键词:** MoSi<sub>2</sub>; 复合化; 合金化; Pest; 综述; 超高温结构材料

**中图分类号:** TB35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)02-0126-09

## The State-of-Art of Ultra-High-Temperature Structural MoSi<sub>2</sub>

ZHANG Laiqi, GAO Qiang, LIN Junpin

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Following the Ni-base superalloy as well as the second-generation high-temperature TiAl alloy, MoSi<sub>2</sub> is the third-generation ultra-high-temperature structural material which possesses a high melting point, low-density and excellent oxidation resistance at elevated temperature. Unfortunately, up to now the big low-temperature brittleness, inadequate high-temperature strength, especially creep strength and poor oxidation resistance at about 400 ~ 600 °C limit its application in industry. The research development of MoSi<sub>2</sub>-based composites reinforced with carbides, carbon nano-tube, borides, oxides, nitrides, and synergistic complex phases is summarized. Also, the state-of-art of the alloying of MoSi<sub>2</sub> with Al, Re, Al-Re, Nb, W, Mg, and so on is reviewed. In addition, the research development of the low temperature oxidation of MoSi<sub>2</sub> (Pest) is summarized. At the end, it is pointed out that synergistic complex phase reinforcement is helpful to improve the balanced mechanical properties of MoSi<sub>2</sub>. With respect of compositing and alloying, synergy of compositing and alloying, and “multiple element with small amount of content” should be the future directions of development to improve the balanced properties of MoSi<sub>2</sub>.

**Key words:** MoSi<sub>2</sub>; compositing; alloying; Pest; review; ultra-high-temperature structural material

## 1 前 言

MoSi<sub>2</sub> 具有高熔点(2 030 °C)、低密度(6.24 g/cm<sup>3</sup>)、优异的高温抗氧化性能, 以及良好的导热性和导电性<sup>[1-2]</sup>, 是继 Ni 基高温合金(使用温度 < 1 100 °C)以及第二代高温 TiAl 合金之后的第三代超高温结构材料。但是, MoSi<sub>2</sub> 低温脆性较大(BDTT 在 900 ~ 1 000 °C),

1 300 °C 以上高温强度不足, 尤其是蠕变抗力比较低<sup>[3]</sup>。而且 400 ~ 600 °C 左右, MoSi<sub>2</sub> 发生加速氧化, 最终由致密体变成粉末, 被称作 Pest 现象<sup>[4]</sup>。这些缺点限制了 MoSi<sub>2</sub> 作为高温结构的应用。因此, 室温增韧和高温补强、以及抑制低温 Pest 是 MoSi<sub>2</sub> 目前亟待解决的关键问题。本文重点综述了 MoSi<sub>2</sub> 复合化、合金化、低温氧化方面的国内外最新研究进展。

## 2 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料的研究进展

MoSi<sub>2</sub> 与 TiC、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiB<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 以及莫来石等陶瓷增强相构成的复合材料在热力学上是稳定的<sup>[5]</sup>。增强相一般通过颗粒、晶须以及纤维与 MoSi<sub>2</sub> 构

收稿日期: 2014-07-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(50871012)

第一作者及通讯作者: 张来启, 男, 1966 生, 教授, 博士生导师, Email: zhanglq@ustb.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.02.04

成复合材料,复合化后室温韧性、高温蠕变强度得到了不同程度的提高。

## 2.1 碳化物增强 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料

作为增强相的碳化物一般是 SiC、TiC 等。其中关于 SiC 增强 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料研究的报道比较多,采用的制备方法也是多种多样。张来启等<sup>[6-7]</sup>开发了一种原位合成工艺,成功制备了不同体积分数 SiC 颗粒增强 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料,已授权专利<sup>[7]</sup>。该复合材料致密度高达 99.5% 以上,界面为直接的原子结合,无非晶层存在<sup>[7-9]</sup>,如图 1 所示。SiC 体积分数从 10% 增加到 45%, $K_{Ic}$  从 4.34 MPa·m<sup>1/2</sup> 提高到 5.71 MPa·m<sup>1/2</sup>,与单一 MoSi<sub>2</sub> 相比提高了 25%~46%<sup>[8-9]</sup>。孙祖庆等<sup>[10]</sup>研究了该原位合成 MoSi<sub>2</sub>-SiC 复合材料 1 000~1 400 °C 压缩力学行为,发现与单一 MoSi<sub>2</sub> 相比,MoSi<sub>2</sub>-30% SiC 的高温压缩流变应力明显高于单一 MoSi<sub>2</sub>,1 400 °C 时, $R_{p0.2}$  从 20% SiC 的 230 MPa 提高到 45% SiC 的 285 MPa,比单一 MoSi<sub>2</sub> 提高了 98%~146%,如图 2a 和 2b 所示。傅晓伟等<sup>[11]</sup>研究了该原位合成 MoSi<sub>2</sub>-30% SiC 在 1 200~1 400 °C 的压缩蠕变行为,发现在 60~120 MPa 应力条件下,原位合成复合材料的稳态蠕变速率都可维持在 10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup> 量级或更低的水平,高于 1 300 °C 原位合成材料

的稳态蠕变速率明显低于商用混粉材料,如图 2c 所示。XU 等<sup>[12]</sup>利用化学炉自蔓延高温合成方法合成 SiC 晶须增强 MoSi<sub>2</sub> 复合粉末,然后在 1 723 K、100 K/min 和 40 MPa 下进行放电等离子烧结来制备 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料,致密度达到 99.3%,15% SiC 的室温断裂韧性为 7.7 MPa·m<sup>1/2</sup>,与纯 MoSi<sub>2</sub> 相比提高了 113.9%。Wang 等<sup>[13]</sup>研究了热压制备的 SiC 晶须作为增强相的 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料的力学性能,烧结温度从 1 500~1 650 °C,复合材料弯曲强度从 428 MPa 到 646 MPa,室温断裂韧性最大值为 5.8 MPa·m<sup>1/2</sup>,比单一 MoSi<sub>2</sub> 的断裂韧性提高了 76%,增韧机制为晶须桥接和拔出,以及围绕晶须的裂纹偏转。

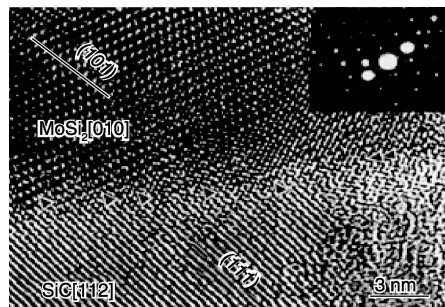


图1 原位合成 MoSi<sub>2</sub>-30% SiC 复合材料的 HREM 原子像<sup>[9]</sup>

Fig. 1 HREM image of in situ synthesized MoSi<sub>2</sub>-30% SiC composite<sup>[9]</sup>

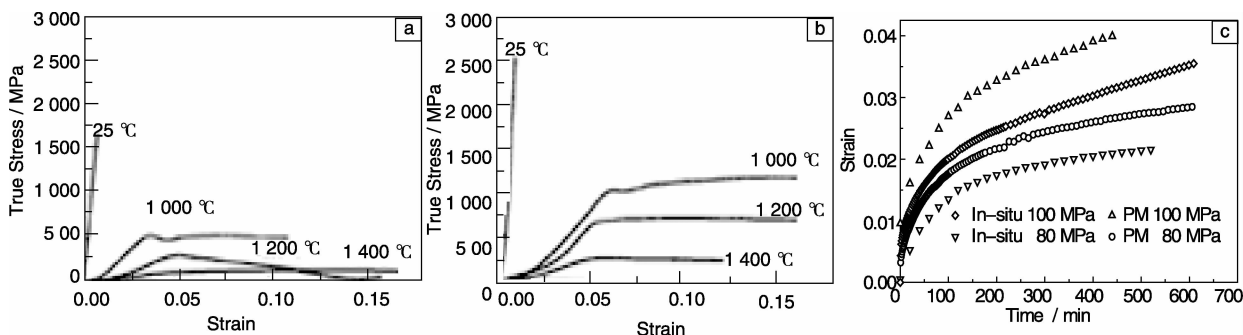


图2 单一 MoSi<sub>2</sub> (a)、原位合成 MoSi<sub>2</sub>-30% SiC (b) 压缩真应力-应变曲线<sup>[10]</sup>与应力对 MoSi<sub>2</sub>-30% SiC 及商用混粉热压复合材料 1 300 °C 蠕变速率的影响 (c)<sup>[11]</sup>

Fig. 2 Compressive stress-strain curves of monotonic MoSi<sub>2</sub> (a), MoSi<sub>2</sub>-30% SiC composite synthesized in situ (b)<sup>[10]</sup> at different temperatures and creep curves for in situ synthesized and PM MoSi<sub>2</sub>-30% SiC composites at 1 300 °C (c)<sup>[11]</sup>

## 2.2 碳纳米管增强 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料

碳纳米管具有轻质、极大的长径比和极高的轴向强度,其抗拉强度和弹性模量分别高达 200 GPa 和 1 TPa,在氩气气氛或真空条件下,碳纳米管可在 2 700 K 高温下稳定存在,作为 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料的增强相,是一种优良的纳米增强相<sup>[14]</sup>。Zhang 等<sup>[15]</sup>在 1 500 °C、1 h、真空的条件下烧结制备了不同体积含量碳纳米管增强相的 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料,发现 6% 碳纳米管的加入,与纯 MoSi<sub>2</sub> 相比,硬度和断裂韧性分别提高了 25.3% 和 45.7%,

增韧机制主要为裂纹偏转、裂纹桥接、裂纹分支、裂纹弯曲和细晶拔出。张晓红等<sup>[16]</sup>以 15 °C/min 的升温速率加热至 850 °C 并保温 30 min,进行抽真空脱氧处理,然后加压至 20 MPa,并以 20 °C/min 的升温速率升至 1 450 °C,保温 1 h 后随炉冷却,即可获得致密无裂纹的 MoSi<sub>2</sub>-CNTs 复合材料,材料的断裂韧性可达 4.60 MPa·m<sup>1/2</sup>,比单一 MoSi<sub>2</sub> 提高了 1 倍以上。

## 2.3 硼化物增强 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料

硼化物增强相一般是 TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub> 以及 HfB<sub>2</sub>。用硼化

物作为增强相的研究较少，Aikin<sup>[17]</sup>采用 XD<sup>TM</sup> 制备了 15~45 φ% TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub> 和 HfB<sub>2</sub> 粒子增强的 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料，粒度直径平均为 1~5 μm。材料的高温屈服强度与粒子间距有关，具体表现为屈服强度与粒子间距的平方根成反比例关系。

2.4 氧化物增强 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料

氧化物增强相一般是 ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HfO<sub>2</sub> 以及稀土氧化物。徐金富等<sup>[18]</sup>研究了放电等离子烧结制备的不同纳米 ZrO<sub>2</sub> 颗粒体积含量对材料力学性能的影响，室温断裂韧性、室温抗压强度和维氏硬度曲线如图 3 所示。与单一 MoSi<sub>2</sub> 相比，当 ZrO<sub>2</sub> 颗粒含量为 20% 时，室温抗压强度、维氏硬度以及断裂韧性分别为 1 857 MPa、12.35 GPa 和 6.8 MPa·m<sup>1/2</sup>，与单一 MoSi<sub>2</sub> 相比，分别提高 102%、19.8% 和 116%。Suzuki 等<sup>[19]</sup>将 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定化的 ZrO<sub>2</sub> 加入 MoSi<sub>2</sub>，能够净化晶界的 SiO<sub>2</sub>，材料的断裂韧性达到 9.1 MPa·m<sup>1/2</sup>，高温强度则没有显著变化。Ma

等<sup>[20]</sup>利用高能球磨和热压的方法制备了 ZrO<sub>2</sub> 粒子作为增强相的复合材料，ZrO<sub>2</sub> 粒子主要分布在晶间区域，并导致基体晶粒粗化。没有被 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定化的 ZrO<sub>2</sub> 粒子作为增强相的复合材料比被 2.5 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定化的 ZrO<sub>2</sub> 粒子的复合材料的室温断裂韧性高，因此就室温断裂韧性而言，稳定的 ZrO<sub>2</sub> 粒子不适合作为增强相。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主要是凭借降低 SiO<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 的界面能和阻止晶粒长大来增韧<sup>[21]</sup>。Newman 等<sup>[22]</sup>制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为增强相的复合材料，晶粒长大的趋势变缓，对韧性提高起到一定的作用。稀土特殊的电子结构和高的化学活性使其在 MoSi<sub>2</sub> 研究中取得了较好的效果<sup>[21]</sup>。Zhang 等<sup>[23]</sup>研究了添加与不添加 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 MoSi<sub>2</sub> 力学性能的影响，采用机械合金化和热压的方法制备了复合材料，结果表明添加 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后能改善基体的韧性，当加入量为 0.9% 时，断裂韧性提高了 50%。增韧机制为晶粒细化、微裂纹、裂纹偏转、裂纹桥接、裂纹弯曲和分支。

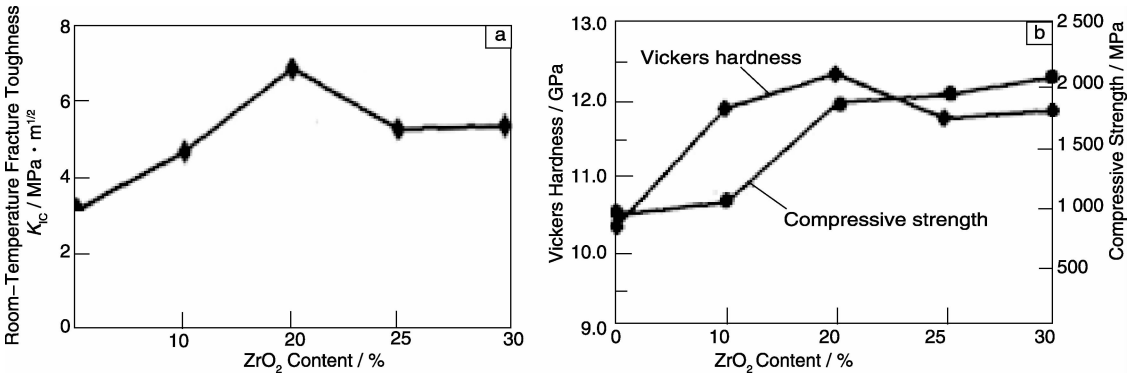


图 3 室温断裂韧性(a)、抗压强度和维氏硬度(b)与 ZrO<sub>2</sub> 颗粒含量的关系<sup>[18]</sup>

Fig. 3 Relationships among fracture toughness (a), the compressive strength and the Vickers hardness (b) and the content of ZrO<sub>2</sub> particles<sup>[18]</sup>

2.5 氮化物增强 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料

氮化物增强相主要是 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>，Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 因其高的强度、好的抗热震性以及较高的室温断裂韧性，本身就是一种非常重要的高温结构材料<sup>[21]</sup>。Ko 等<sup>[24]</sup>首先利用高能球磨将 Mo<sub>3</sub>N 和 Si 粉合成 MoSi<sub>2</sub> 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的纳米粒子混合粉末，然后利用脉冲电流活化烧结在 3 min 内合成纳米晶 MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料。在 80 MPa 压力和 2 800 A 脉冲电流的共同作用下，相对密度达到了 97%。MoSi<sub>2</sub> 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的平均晶粒尺寸分别为 100 nm

和 90 nm，MoSi<sub>2</sub>-10% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (原子百分数) 的硬度和断裂韧性分别为 1.21 GPa 和 6 MPa·m<sup>1/2</sup>。Wang 等<sup>[25]</sup>利用等离子烧结合成了体积含量为 20% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 棒状晶体的 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料。与单一 MoSi<sub>2</sub> 相比，室温抗弯强度、室温断裂韧性和高温屈服强度都明显提高，如表 1 所示。吴海飞等<sup>[26]</sup>利用放电等离子烧结制备了 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒作为增强相的 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料，研究了不同体积分数 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒对材料力学性能的影响，如图 4 所示。

表 1 两种材料的力学性能<sup>[25]</sup>

Table 1 The mechanical properties of the two kinds of materials<sup>[25]</sup>

Materials	Hardness HV /GPa	Room-temperature bending strength/MPa	Room-temperature fracture toughness/MPa · m <sup>1/2</sup>	1 473 K yield strength /MPa
MoSi <sub>2</sub>	11. 73	309	3. 6	276
MoSi <sub>2</sub> -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	13. 98	490	5. 1	428

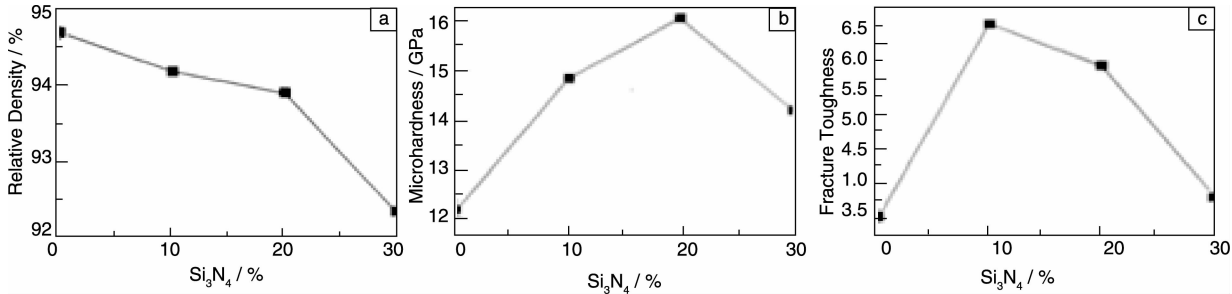


图 4 MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料相对密度 (a)、显微硬度 (b) 和断裂韧性 (c) 与  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 体积分数的关系<sup>[26]</sup>

Fig. 4 Relationship among density (a), microhardness (b), and fracture toughness (c) and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> volume fraction of MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites<sup>[26]</sup>

2.6 复相协同增强 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料

利用不同种类增强相的协同作用,可以实现综合性能的提高。目前国内外大部分研究工作仍集中于单一增强相对 MoSi<sub>2</sub> 基体性能的影响方面,而对于多种增强相协同作用的研究还较少。艾云龙等<sup>[27]</sup>研究了 ZrO<sub>2</sub>、SiC 共同作用与单独作用对力学性能的影响,如表 2 所示。Chen F 等<sup>[28]</sup>研

究了无压烧结制备的 MoSi<sub>2</sub>-0.5 w% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20  $\varphi$ % SiC 复合材料力学性能,与 MoSi<sub>2</sub>-20  $\varphi$ % SiC 复合材料相比,相对密度、抗弯强度、维氏硬度和断裂韧性分别增加了 5.3%、27.7%、27.2% 和 35.8%。Chen H 等<sup>[29]</sup>研究了 MoSi<sub>2</sub>-40  $\varphi$ % SiC-1w% B<sub>4</sub>C 的力学性能,材料的抗弯强度、维氏硬度和断裂韧性分别达到 710 MPa、16.5 GPa 和 6.3 MPa·m<sup>1/2</sup>。

表 2 4 种材料的力学性能

Table 2 The mechanical properties of the four kinds of materials

Materials	Porosity / %	Bending strength / MPa	Microhardness $HV_{0.5}$ / GPa	Fracture toughness / MPa · m <sup>1/2</sup>
MoSi <sub>2</sub>	2.9	160	13.41	2.52
MoSi <sub>2</sub> -10% ZrO <sub>2</sub>	4.5	380	14.99	5.81
MoSi <sub>2</sub> -20% ZrO <sub>2</sub>	2.7	215	19.12	3.84
MoSi <sub>2</sub> -20% ZrO <sub>2</sub> -10% SiC	4.1	470	19.75	7.65

3 MoSi<sub>2</sub> 合金化的研究进展

MoSi<sub>2</sub> 是典型的 Daltanid 型金属间化合物,既具有金属键又有共价键。对于金属来说,合金化是提高室温韧性的主要途径。同样,由于金属共价键的存在,利用合金化的方法也可提高结构硅化物的韧性<sup>[30]</sup>。杜伟等<sup>[31]</sup>用第一原理方法研究了 MoSi<sub>2</sub> 的本征脆性及其合金化作用。认为 MoSi<sub>2</sub> (001) Si-I -Si 具有较低的表面能,是最可能的解理面;(110) 面电荷密度图(图 5a)的计算,发现 Si 原子周围的电子高度非球化,呈三角形分布,表明最近邻 Mo 和 Si 原子存在方向性强的共价键,即带有方向性强的 Mo4d-Si3p 共价键是 MoSi<sub>2</sub> 本征脆性的最主要原因;Al, Mg, Cr, Nb, Tc, Ta 合金化有利于增强 MoSi<sub>2</sub> 的韧性,Ge, P, Re, W 则起到增脆作用;合金化增韧的主要原因是弱 M4d-Si3p 键代替了方向性的强 Mo4d-Si3p 键(图 5b)。可见,通过合金化从内部来改变其结构,减少方向性的 Mo-Si 键,同时增加 Si-Si 断裂的解理能可望提高材料的断裂韧性。

目前正在研究的 MoSi<sub>2</sub> 合金化元素大致有 3 个方面的目标:①改善 MoSi<sub>2</sub> 低温韧性,主要有: Nb, V, Ta, Cr 和 Zr 等取代 Mo 的点阵位置,而 Al 等则取代 Si 的点阵位置;②改善 MoSi<sub>2</sub> 高温力学性能,有 W, Re 和 Er 等;③改善 MoSi<sub>2</sub> 抗氧化性能,有 Al, Y 和 Ge 等。

3.1 MoSi<sub>2</sub> 的 Al 合金化

在目前所有的 MoSi<sub>2</sub> 合金化元素中,添加 Al 是研究得最为深入和广泛的。这是因为 Al 原子取代 MoSi<sub>2</sub> 晶胞中 Si 原子的位置,可以增加其中的金属键比例,改善晶体结构的对称性,提高 MoSi<sub>2</sub> 晶粒的断裂能。根据 Mo-Al-Si 系相图,Al 在 MoSi<sub>2</sub> 四方 C11<sub>b</sub> 结构中的最大固溶度约为 2.7% (原子百分数),进一步添加 Al 将使 MoSi<sub>2</sub> 晶体结构转变为六方 C40 型。一些研究者认为,C40 结构 MoSi<sub>2</sub> 的抗氧化性要比 C11<sub>b</sub> 结构好。当 Al 含量高于 40% (原子百分数),Mo (Si, Al)<sub>2</sub> 合金将转变为斜方 C54 结构。Costae 等<sup>[32]</sup>研究了添加 2.5%、4.1% 和 8.1% 的 Al 对多晶 MoSi<sub>2</sub> 显微结构、硬度和断裂韧性的影响。发现当 Al 的添加量为 4.1%

时,  $\text{MoSi}_2$  仍为  $\text{C11}_b$  结构, 而当 Al 的添加量为 8.1% 时, 为  $\text{C11}_b$  和  $\text{C40}$  混合结构。同时还发现添加 Al 可

以降低  $\text{C11}_b$  结构  $\text{MoSi}_2$  的室温硬度, 但室温断裂韧性几乎没有变化。

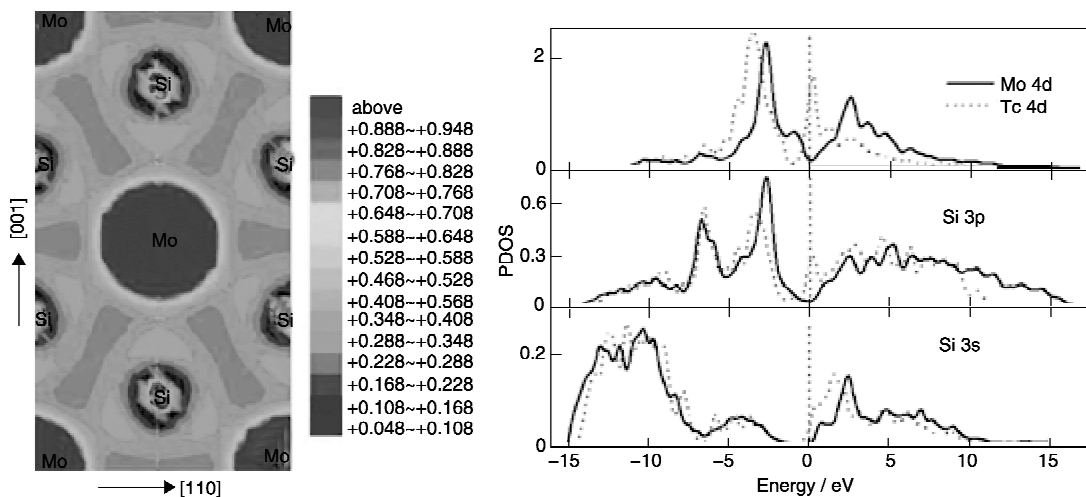


图 5  $\text{MoSi}_2$  (110) 面的电荷密度图 (a) 和  $(\text{Mo}, \text{Tc})\text{Si}_2$  (虚线)、 $\text{MoSi}_2$  (实线) 偏态态密度的比较 (b) [31]

Fig. 5 Electronic charge density of  $\text{MoSi}_2$  on (110) plane (a), and comparison of partial densities of states for  $(\text{Mo}, \text{Tc})\text{Si}_2$  (dashed line) and  $\text{MoSi}_2$  (solid line) (b) [31]

Mitra 等 [33] 研究了 Al 的添加量为 1.5%、3.0% 和 5.0% 时热压  $\text{MoSi}_2$  材料的显微结构和性能。力学性能研究表明, 加入 Al 以后材料的断裂方式由穿晶断裂转变为沿晶断裂, 特别是含有 5% Al 的材料室温断裂韧性提高了 49%, 其在 1 373 K 到 1 523 K 温度范围内的高温屈服强度也有了很大的提高, 这可能主要是由于 Al 的加入减少或消除了  $\text{MoSi}_2$  材料中的  $\text{SiO}_2$  相, 并原位形成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  强化粒子。另外 Mitra 等 [34] 还研究发现晶粒尺寸是  $\text{MoSi}_2$  蠕变速度的主要影响因素,  $\text{SiO}_2$  的存在对蠕变行为有害, 但是晶粒变粗可以使危害性降低。由于 Al 作为增强相可以消除晶界的  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$  基复合材料在晶粒较粗的情况下也具有较高的高温蠕变强度。

Inui 等人 [35] 研究了六方  $\text{C40}$  结构  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$  单晶的变形行为, 发现 1 100 °C 以下并没有塑性变形发生, 而且只观察到了一个滑移系在起作用。同时认为向  $\text{MoSi}_2$  中加入 Al 在 1 100 °C 以下的温度范围内都会降低其屈服强度。

Peralta 等人 [36] 研究了添加 Al 对  $\text{C11}_b$  结构  $\text{MoSi}_2$  单晶室温显微硬度的影响。Al 的添加不但使硬度下降 25%, 同时还大大改变了其滑移行为。未合金化  $\text{MoSi}_2$  (001) 面上的滑移迹线平行于  $\langle 100 \rangle$  方向, 而添加 Al 后却沿着  $\langle 110 \rangle$  方向延伸。这表明 Al 的添加改变了位错的滑移系, 但室温断裂韧性仅有少许提高。

Harada 等人 [37] 研究了  $\text{C11}_b$  型  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$  合金 (Al 含量为 1.5% ~ 3.0%) 显微硬度与温度的关系。发现在 500 °C 以下,  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$  合金的显微硬度比纯  $\text{MoSi}_2$  的低。

Sharif 等人 [38] 的研究结果表明, 用 2% Al 对  $\text{MoSi}_2$  合金化可以将其室温硬度从多晶  $\text{MoSi}_2$  的  $HV$  8.99 GPa 降低到 7.43 GPa, BDTT 降低到了室温甚至更低。而其在 1 600 °C 下的强度却从 14 MPa 增加到了 55 MPa。

Alman 等 [39] 利用 HP 制备了同样致密度的  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$  和  $\text{MoSi}_2$ , 由于 Al 的加入可以在 Al 的熔点之前出现 Al 与 Si 的共晶液相, 这个短暂液相的形成能够促进扩散和降低反应温度。因此, Al 合金化的  $\text{MoSi}_2$  的复合材料所需的温度、压强低, 时间短。张来启等 [40] 研究了电弧熔炼方法制备的不同含量 Al 合金化对  $\text{MoSi}_2$  力学性能的影响。2% Al (原子百分数) 合金化  $\text{MoSi}_2$  的  $HV_{0.5}$  为 7.57 GPa, 室温断裂韧性为  $5.23 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 4% Al (原子百分数) 合金化  $\text{MoSi}_2$  的  $HV_{0.5}$  为 7.35 GPa, 室温断裂韧性为  $5.90 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

综上所述, 用 Al 对  $\text{MoSi}_2$  进行合金化的研究虽然还存在一些互相矛盾的地方, 但可以确定用 Al 对  $\text{MoSi}_2$  进行合金化会降低其硬度, 有希望改善其室温和高温力学性能, 可是要评价其改善的程度, 还需要大量深入系统的研究工作。

### 3.2 $\text{MoSi}_2$ 的 Re, Al-Re 合金化

除 Al 外, 国内外学者也对其它合金化元素对  $\text{MoSi}_2$  的影响进行了研究。Mitchell 等 [41] 研究了  $(\text{Mo}, \text{Re})\text{Si}_2$  合金的结构和力学性能, 发现在从室温到 1 300 °C 的温度范围内, Re 是  $\text{C11}_b$  结构  $\text{MoSi}_2$  一种有效的固溶硬化剂。Re 对  $\text{MoSi}_2$  硬化速率要比原子失配或模量失配的硬化速率高得多, 这与 Re 取代 Mo 原子及 Si 空位缺陷的复杂性

有关。添加少量的 Re 能够大大提高 MoSi<sub>2</sub> 的屈服强度，但会使其低温变形能力严重下降。同时，Re 合金化并不能提高 MoSi<sub>2</sub> 的室温断裂韧性。Re 在 MoSi<sub>2</sub> 四方 C11<sub>b</sub> 结构中的固溶极限约为 2.5% (原子百分数)。添加 2.5% 的 Re 可以使 MoSi<sub>2</sub> 室温硬度增加到 HV 10.39 GPa，室温屈服强度为 670 MPa，1 600 ℃ 下的屈服强度为 172 MPa。

Sharif<sup>[42]</sup> 对 MoSi<sub>2</sub> 的 Al-Re 合金化进行了研究，发现二者同时起到了“强强联合”的作用，材料的韧脆转变温度降至室温，1% Re-2% Al (原子百分数) 合金化在 1 600 ℃ 的屈服强度达到 115 MPa，而单一 MoSi<sub>2</sub> 的仅为 14 MPa。

3.3 MoSi<sub>2</sub> 的 Nb 合金化

Cr, Ta, V 和 Nb 能够与 Si 形成 C40 结构的硅化物，在 MoSi<sub>2</sub> 中部分固溶，对 MoSi<sub>2</sub> 具有固溶软化效应。Ta、V 和 Nb 能够大大降低 MoSi<sub>2</sub> 的室温硬度，而 Cr 对室温硬度影响较小。这些合金化元素的加入都能够提高 MoSi<sub>2</sub> 的高温屈服应力，其中 Nb 的效果最为明显<sup>[37]</sup>。Nb 在 MoSi<sub>2</sub> 四方 C11<sub>b</sub> 结构中的固溶极限约为 1.3% (原子百分数)。理论上，由于六方 C40 和四方 C11<sub>b</sub> 结构由类似的原子堆积面组成，它们可以形成高度共格的 C11<sub>b</sub>/C40 层状结构，这有利于材料力学性能的提高。但实际上，只有 MoSi<sub>2</sub> - NbSi<sub>2</sub> 和 MoSi<sub>2</sub> - TaSi<sub>2</sub> 体系具有这种层状结构，这可能与 C40 相的分解有关<sup>[43]</sup>。

Stoloff 等<sup>[44]</sup> 研究了不同形貌 Nb 的加入对 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料断裂韧性的影响。尽管不连续随机的 Nb 粒子或纤维使通过 MoSi<sub>2</sub> 基体的裂纹偏转，但是韧性没有提高。但是当 Nb 纤维的取向均一地垂直于基体裂纹传播方向，复合材料的韧性则得到了提高。Soboyejo 等<sup>[45]</sup> 制备了

粒状、片状和纤维状的 Nb 作为增强相的 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料，发现粒状的 Nb 只提高断裂韧性 20% ~ 30%，而纤维状 Nb 提高断裂韧性 100% ~ 300%，并且随着纤维直径的增加，断裂韧性也增加。200 μm 厚的片状 Nb 提高断裂韧性 400% ~ 500%。颗粒增强的机制是由连续的倾斜和扭转导致的裂纹偏转，纤维状和片状增韧的机制是裂纹末端钝化和裂纹桥接，而且单向加载和循环加载的增韧机制是相似的。750 μm 直径的纤维增强复合材料的疲劳裂纹生长速度比 250 μm 的快一个数量级，比 200 μm 厚的片状增强复合材料快 2 个数量级。张来启等<sup>[40]</sup> 研究了电弧熔炼制备的不同含量 Nb 合金化对 MoSi<sub>2</sub> 力学性能的影响。2% Nb (原子百分数) 合金化 MoSi<sub>2</sub> 的 HV<sub>0.5</sub> 为 8.01 GPa，室温断裂韧性为 5.90 MPa · m<sup>1/2</sup>，6% Al (原子百分数) 合金化 MoSi<sub>2</sub> 的 HV<sub>0.5</sub> 为 8.74 GPa，室温断裂韧性为 3.72 MPa · m<sup>1/2</sup>。

3.4 MoSi<sub>2</sub> 的 W 合金化

石少玉等<sup>[46]</sup> 通过热压制备了 W 合金化的 MoSi<sub>2</sub>，结果显示合金主要物相是 MoSi<sub>2</sub>、WSi<sub>2</sub>、W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 以及少量的 Mo<sub>48</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>0.6</sub>。合金化细化了基体晶粒，使基体的硬度明显提高。随着 W 含量的增加，材料的抗压强度、硬度增加，密度先增加后降低，但是韧性没有明显的改善。

3.5 MoSi<sub>2</sub> 的 Mg 合金化

Shan 等<sup>[47]</sup> 将 Mg 与 MoSi<sub>2</sub> 合金化，通过原位置换反应，Mg 可以将 SiO<sub>2</sub> 置换为 MgO。随着 Mg 的加入量不同，硬度和断裂韧性的变化如表 3 所示。Petrovic<sup>[30]</sup> 也认为 Mg 合金化 MoSi<sub>2</sub> 在提高低温断裂韧性方面要比 Al 有优势。

表 3 Mg 合金化 MoSi<sub>2</sub> 的维氏硬度和断裂韧度<sup>[47]</sup>

Table 3 Vickers hardness and fracture toughness of MoSi<sub>2</sub> alloyed with Mg<sup>[47]</sup>

	MoSi <sub>2</sub>	MoSi <sub>2</sub> -3at% Mg	MoSi <sub>2</sub> -5at% Mg	MoSi <sub>2</sub> -10at% Mg
HV/GPa	9.83 ± 0.18	10.05 ± 0.14	9.9 ± 0.13	9.4 ± 0.08
K <sub>1C</sub> /MPa · m <sup>1/2</sup>	4.3	6.7	6.8	9.2

3.6 MoSi<sub>2</sub> 的其它合金化

ZrSi<sub>2</sub> 为 C49 结构，也能够 在 MoSi<sub>2</sub> 部分固溶，对 MoSi<sub>2</sub> 起到固溶软化的作用<sup>[37]</sup>。Mo 不但是 MoSi<sub>2</sub> 的组分之一，同时也是 MoSi<sub>2</sub> 的一种合金化元素。向 MoSi<sub>2</sub> 中添加 Mo 可以形成富钼的 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相，对基体相起到细晶强化的作用，但效果不如 WSi<sub>2</sub> 的固溶强化。Mason 和 Patrick 等<sup>[48]</sup> 研究发现，向 MoSi<sub>2</sub> 材料中添加少量的 Er 可以形成 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和复杂硅化物 Er<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>，含有体积分数为 20% Er<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> 颗粒的 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料具有较高的蠕变强度。

4 MoSi<sub>2</sub> 低温氧化(Pest)的研究进展

1955 年 Fitzer 首次发现 MoSi<sub>2</sub> 的 Pest 现象，即 MoSi<sub>2</sub> 在 400 ~ 600 ℃ 氧化时会由块状变为粉末，引起材料灾难性的毁坏<sup>[49]</sup>。目前关于 MoSi<sub>2</sub> 的 Pest 现象有以下几种解释：Mo 的氧化物挥发导致 SiO<sub>2</sub> 膜不连续和不致密；样品不致密或者存在裂纹；杂质元素 O，N 在晶界优先扩散<sup>[50]</sup>。基于对 Pest 现象的看法，目前对于改善 MoSi<sub>2</sub> 的低温氧化行为，主要有几种方法：提高 MoSi<sub>2</sub> 的纯度；添加与 O 有亲和力的元素；高温预氧化形成致密的 SiO<sub>2</sub>

膜<sup>[51]</sup>。Kuchino 等<sup>[4]</sup>采用 SPS 的方法烧结制备了两种 MoSi<sub>2</sub> 材料,一种为 MoSi<sub>2</sub> 粉末直接烧结制备 MoSi<sub>2</sub> 致密材料,另一种是混合的 Mo 和 Si 粉烧结,发现利用 Mo 粉与 Si 粉混合物原位合成的 MoSi<sub>2</sub> 具有更高的致密度,含有的 SiO<sub>2</sub> 比较少,在发生 Pest 现象的温区具有较好的抗氧化性。Yanagihara 等<sup>[52]</sup>发现 MoSi<sub>2</sub> 中加入相对于 Si 对 O 亲和力和更大的第三组元,可以降低内部氧化造成的体积膨胀,从而抑制 Pest 效应。Feng 等<sup>[53]</sup>发现高温预氧化在试样表面形成玻璃保护层,可以降低低温氧化速率,Pest 效应受到抑制,氧化 288 h 后,失重为 0.007 mg·cm<sup>-2</sup>,表面组织仍然是光滑的。

#### 4.1 MoSi<sub>2</sub> 复合化的低温氧化行为

张来启等<sup>[50]</sup>研究了不同 SiC 体积分数的 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料在 500 ℃ 的氧化行为。发现经过 1 000 h 氧化后,未发生 Pest 现象。这归功于该复合材料的致密度达到了 99.5% 以上,孔隙率低、无裂纹,极大地降低了 O 通过这些缺陷进入材料内部的扩散速率,使“粉化”形核和生长速度减慢,有效地减缓了氧化。Hansson 等<sup>[54]</sup>人对 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料在 400 ~ 550 ℃ 范围内的氧化行为进行了研究。其材料组成主要为 MoSi<sub>2</sub>、3% Mo<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 和 10% 粘土。试验在一带有增湿器加热炉中进行,此炉能产生反应气体,由 O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub>O (0.9 atmO<sub>2</sub> + 0.1 atmH<sub>2</sub>O)、Ar、Ar + 10% H<sub>2</sub>O 和 Ar + 40% H<sub>2</sub>O 的流动气体组成。结果发现,在干燥 O<sub>2</sub> 中大约 510 ℃ 时产生了最大的氧化速率,而 O<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub>O 中最大氧化速率发生在 470 ℃,实质上在此加速氧化温度范围内后者的氧化速率大于前者的。在更高的温度,氧化速率降低,并且 O<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub>O 在 510 ℃ 发生急剧大量降低,而 O<sub>2</sub> 却在 550 ℃。而且 Mo 在氧化物中的消耗率随着温度和水蒸汽的增加而加剧,它表明 Mo 的损失是影响 MoSi<sub>2</sub> 复合材料氧化层保护性质的主要因素。王德志等<sup>[55]</sup>通过机械合金化的方法制备了不同 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的 MoSi<sub>2</sub> 粉末,并进行烧结,制成不同 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的 MoSi<sub>2</sub> 复合材料,进行 216 h 的低温氧化(400 ~ 600 ℃)试验,用热重量分析法(简称 TGA 法),研究了 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加剂增韧 MoSi<sub>2</sub> 材料的低温氧化行为和氧化机制。结果表明,材料低温氧化时,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在形式和结构并未发生变化,由于晶界面积增加和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入,轻微降低了 MoSi<sub>2</sub> 的抗氧化性,但表面仍形成了致密的 SiO<sub>2</sub> 保护膜,阻碍了低温氧化的进一步进行,使材料未发生 Pest 现象。

#### 4.2 MoSi<sub>2</sub> 合金化的低温氧化行为

Ström 等<sup>[56]</sup>将 Cr 合金化的 MoSi<sub>2</sub> 在 450 ℃ 氧化了 456 h,根据 XRD 发现组成相为 Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub> 和方石英 SiO<sub>2</sub>。作者认为尽管 Cr 合金化的 MoSi<sub>2</sub> 生成的氧化物是相对疏松的,不具有保护性,但是氧化膜与基体的

依附性增强了,有助于抑制 Pest 现象的发生。张厚安等<sup>[57]</sup>通过热重分析法研究了 Al 合金化的 MoSi<sub>2</sub> 在 400 ~ 600 ℃ 的氧化行为,结果表明:MoSi<sub>2</sub>-Al 在 400 ℃、600 ℃ 和 700 ℃ 氧化时,质量变化较少,归因于表面形成较连续的 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> 保护膜;而它在 500 ℃ 氧化过程中,大量生成挥发性 MoO<sub>3</sub> 相,破坏了 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> 保护性膜的形成,导致了 Pest 现象的发生。Dasgupta 等<sup>[58]</sup>研究了 Al 和 Nb 共同合金化 MoSi<sub>2</sub> 在 500℃ 的氧化行为,氧化 50 h 后,通过 XRD 发现(Mo<sub>0.99</sub>Nb<sub>0.01</sub>)(Si<sub>0.96</sub>Al<sub>0.04</sub>)<sub>2</sub> 出现了 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的峰,而且氧化物 MoO<sub>3</sub> 和 Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub> 的峰值强度合金化后比较小,从而使低温抗氧化性得到了提高。

## 5 结 语

虽然 MoSi<sub>2</sub> 高温结构材料已经进行了几十年的研究,但是除了作为功能材料已应用于工业生产外,作为结构材料投入实际使用还需要大量的研究,需要解决和探索的问题很多。MoSi<sub>2</sub> 作为结构材料使用,存在低温韧性不够、高温强度不足以及低温“Pest”现象。未来 MoSi<sub>2</sub> 的发展应采用新的制备技术和工艺,另外元素合金化协同第二相复合化是 MoSi<sub>2</sub> 增强补韧的重要发展方向,在复合化和合金化方面,可以采用“少量多元”的原则,从而使得 MoSi<sub>2</sub> 复合化和合金化材料的致密度、组织、低温韧性、高温强度、低温氧化抗力等各方面的性能得到兼顾,综合性能得到进一步提升。

## 参考文献 References

- [1] Peng Ke(彭可), Yi Maozhong(易茂中), Ran Liping(冉丽萍). MoSi<sub>2</sub> 及 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料制备技术的新进展[J]. *Material Review* (材料导报), 2006, 20(7): 54-56.
- [2] Zhou Hongming(周宏明), Yi Danqing(易丹青), Shi Zhangzhi(石章智). MoSi<sub>2</sub> 基高温结构材料的研究进展[J]. *Material Review* (材料导报), 2006, 20: 404-408.
- [3] Bundschuh K, Schütze M, Müller C, et al. Selection of Materials for Use at Temperatures above 1 500℃ in Oxidizing Atmospheres [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18(1-6): 2 389-2 391.
- [4] Kuchino J, Kurokawa K, Shibayama T, et al. Effect of Microstructure on Oxidation Resistance of MoSi<sub>2</sub> Fabricated by Spark Plasma Sintering[J]. *Vacuum*, 2004, 73(3-4): 623-628.
- [5] Zaki Z I, Nasser Y M, Ahmed Y M Z. Synthesis of Dense Mullite/MoSi<sub>2</sub> Composite for High Temperature Applications[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 45: 23-30.
- [6] Zhang Laiqi(张来启), Sun Zuqing(孙祖庆), Zhang Yue(张跃), et al. MoSi<sub>2</sub>-SiC 复合材料原位合成热力学和动力学分析[J]. *Acta Metall Sinica* (金属学报), 1998, 34(11): 1 205

- 1 209.
- [7] Sun Zuqing(孙祖庆), Zhang Laiqi(张来启), Yang Wangyue(杨王玥), *et al.* A Preparation Method of In-situ Silicon Carbide Particles Reinforced Molybdenum Disilicide Matrix Composites(一种制备碳化硅颗粒增强二硅化钼基复合材料的原位复合方法)[P]. China Patent(中国专利), 2005. 8, ZL01141978. 4.
  - [8] Zhang Laiqi(张来启), Sun Zuqing(孙祖庆), Zhang Yue(张跃), *et al.* 原位 SiC 颗粒增强 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料的显微组织和力学性能[J]. *Acta Metall Sinica*(金属学报), 2001, 37(3): 325-331.
  - [9] Sun Zuqing, Zhang Laiqi, Yang Wangyue, *et al.* Toughening of In-situ Synthesized MoSi<sub>2</sub>-SiC Composite at Room Temperature[J]. *Acta Metall Sinica (English Letters)*, 2002, 15(3): 317-323.
  - [10] Sun Zuqing(孙祖庆), Zhang Laiqi(张来启), Yang Wangyue(杨王玥), *et al.* 原位合成 MoSi<sub>2</sub>-SiC 复合材料的高温强化[J]. *Acta Metall Sinica*(金属学报), 2001, 37(4): 369-372.
  - [11] Fu Xiaowei(傅晓伟), Yang Wangyue(杨王玥), Zhang Laiqi(张来启), *et al.* 原位合成 MoSi<sub>2</sub>-30% SiC 复合材料的高温蠕变行为[J]. *Acta Metall Sinica*(金属学报), 2002, 38(7): 731-736.
  - [12] Xu Jianguang, Zhang Houan, Jiang Guojian, *et al.* SiC Whisker Reinforced MoSi<sub>2</sub> Composite Prepared by Spark Plasma Sintering from COSHS-ed Powder[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(Supplement 2): 504-507.
  - [13] Wang Zhi, Li Shichao, Wang Min, *et al.* Effect of SiC Whiskers on Microstructure and Mechanical Properties of the MoSi<sub>2</sub>-SiC<sub>w</sub> Composites[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 41: 489-494.
  - [14] Zhang Yong(张勇), Yuan Jianhui(袁建辉), Zhang Xinghong(张幸红), *et al.* 碳纳米管强韧化二硅化钼复合材料[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2007, 36(增刊1): 751-754.
  - [15] Zhang Houan, Wu Hejian, Gu Siyong. Preparation and Properties of MoSi<sub>2</sub> Based Composites Reinforced by Carbon Nanotubes[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(7): 7 401-7 405.
  - [16] Zhang Xiaohong(张晓红), Wang Zhengping(王政平), Qiao Yingjie(乔英杰), *et al.* 碳纳米管增韧 MoSi<sub>2</sub> 的热压烧结工艺及力学性能研究[J]. *China's Scientific And Technical Papers Online*(中国科技论文在线), 2011, 6(2): 121-130.
  - [17] Aikin Jr R M. Strengthening of Discontinuously Reinforced MoSi<sub>2</sub> Composites at High Temperatures[J]. *Materials Science and Engineering*, 1992, A155(1-2): 121-133.
  - [18] Xu Jinfu(徐金富), Fei Youjing(费有静), Zhang Xuebin(张学彬), *et al.* 纳米 ZrO<sub>2</sub> 颗粒增强 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料的显微组织和力学性能[J]. *Metal Heat Treatment*(金属热处理), 2007, 32(6): 33-36.
  - [19] Suzuki Y, Morgan P E D, Niihara K. The Improvement in Mechanical Properties of MoSi<sub>2</sub> Through in Situ Crystallization of Grain Boundary Silica Glass by the Additions of Refractory Oxide[J]. *Materials Science and Engineering*, 1999, A261(1-2): 188-195.
  - [20] Ma Qin, Yang Yanqing, Kang Mokuang, *et al.* Microstructures and Mechanical Properties of Hot-Pressed MoSi<sub>2</sub>-Matrix Composites Reinforced with SiC and ZrO<sub>2</sub> Particles[J]. *Composites Science and Technology*, 2001, 61(7): 963-969.
  - [21] Feng Peizhong(冯培忠), Qu Xuanhui(曲选辉), Wang Xiaohong(王晓虹), *et al.* 二硅化钼材料复合强韧化的研究进展[J]. *Material Review*(材料导报), 2005, 19(9): 12-15.
  - [22] Newman A, Sampath S, Herman H. Processing and Properties of MoSi<sub>2</sub>-SiC and MoSi<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Materials Science and Engineering*, 1997, A261: 252-260.
  - [23] Zhang Houan, Wang Dezhi, Chen Shiping, *et al.* Toughening of MoSi<sub>2</sub> Doped by La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles[J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, A345(1-2): 118-121.
  - [24] Ko In-Young, Kang Hyun-Su, Doh Jung-Mann, *et al.* Properties and Densification of Nanocrystalline MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite from Mechanically Alloyed Powders by Pulsed Current-Activated Sintering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 502(1): 10-13.
  - [25] Wang Gang, Jiang Wan, Bai Guangzhao, *et al.* Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Rodlike Crystal-Reinforced MoSi<sub>2</sub> Matrix Composites[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(3-4): 308-311.
  - [26] Wu Haifei(吴海飞), Fei Youjing(费有静), Zhu Gang(朱钢), *et al.* β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 增强 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料的组织与性能[J]. *Heat Treatment Technology And Equipment*(热处理技术与装备), 2007, 28(4): 24-27.
  - [27] Ai Yunlong(艾云龙), Cheng Yugui(程玉桂), Deng Keming(邓克明). ZrO<sub>2</sub> 强韧化 MoSi<sub>2</sub> 复合材料显微结构和性能[J]. *Jiang Xi Metallurgy*(江西冶金), 2001, 21(2): 19-21.
  - [28] Chen Fang, Xu Jianguang, Yan Jianhui, *et al.* Effects of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on SiC/MoSi<sub>2</sub> Composite by Mechanical Assistant Combustion Synthesis[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 36: 143-148.
  - [29] Chen H, Suzuki M, Sodeokas, *et al.* New Approach to MoSi<sub>2</sub>/SiC Intermetallic Ceramic Composite with B<sub>4</sub>C[J]. *Jound of Materials Science*, 2001, 36: 5 773-5 777.
  - [30] Petrovic J J. Toughening Strategies for MoSi<sub>2</sub>-Based High Temperature Structural Silicides[J]. *Intermetallics*, 2000, 8(9-11): 1 175-1 182.
  - [31] Du Wei, Zhang Laiqi, Ye Feng, *et al.* Intrinsic Embrittlement of MoSi<sub>2</sub> and Alloying Effect on Ductility: Studied by First-Principles[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405(7): 1 695-1 700.
  - [32] Costae S A, Kaufman M J. Microstructural Modification of MoSi<sub>2</sub> Through Aluminum Additions[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1993, 29(8): 1 141-1 145.
  - [33] Mitra R, Rao V V R, Rao A V. Effect of Small Aluminum Addi-



- tions on Microstructure and Mechanical Properties of Molybdenum Di-Silicide[J]. *Intermetallics*, 1999, 7 (2): 213–232.
- [34] Mitra R, Sadananda K, Feng C R. Effect of Microstructural Parameters and Al Alloying on Creep Behavior, Threshold Stress and Activation Volumes of Molybdenum Disilicides[J]. *Intermetallics*, 2004, 12(7–9): 827–836.
- [35] Inui H, Ishikawa K, Yamaguchi M. Effects of Alloying Elements on Plastic Deformation of Single Crystals of MoSi<sub>2</sub>[J]. *Intermetallics*, 2000, 8: 1 131–1 145.
- [36] Peralta P, Maloy S A, Chu F, *et al.* Mechanical Properties of Monocrystalline C11<sub>b</sub> MoSi<sub>2</sub> with Small Aluminum Additions [J]. *Scripta Materialia*, 1997, 37(10): 1 599–1 604.
- [37] Harada Y, Murata Y, Morinaga M. Solid Solution Softening and Hardening in Alloyed MoSi<sub>2</sub>[J]. *Intermetallics*, 1998, 6: 529–535.
- [38] Sharif A A, Misra A, Petrovic J J. Alloying of MoSi<sub>2</sub> for Improved Mechanical Properties[J]. *Intermetallics*, 2001, 9: 869–873.
- [39] Alman D E, Govier R D. Influence of Al Additions on the Reactive Synthesis of MoSi<sub>2</sub>[J]. *Scripta Materialia*, 1996, 34(8): 1 287–1 293.
- [40] Zhang Laiqi(张来启), Du Wei(杜伟), Pan Kunming(潘昆明), *et al.* 合金化对 MoSi<sub>2</sub> 室温韧性的影响[J]. *Metal Heat Treatment*(金属热处理), 2009, 34(8): 31–35.
- [41] Mitchell T E, Misra A. Structure and Mechanical Properties of (Mo, Re) Si<sub>2</sub> Alloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 1999, A261(1–2): 106–112.
- [42] Sharif A A. Effects of Re-and Al-alloying on Mechanical Properties and High-Temperature Oxidation of MoSi<sub>2</sub> [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 518: 22–26.
- [43] Wei F G, Kimura Y, Mishima Y. Characterization of C11<sub>b</sub>/C40 Lamellae in a MoSi<sub>2</sub>-15 mol% TaSi<sub>2</sub> Alloy [J]. *Intermetallics*, 2001, 9(8): 661–670.
- [44] Stoloff N S, Alman D E. Processing and Properties of MoSi<sub>2</sub>-Nb Composites[J]. *Ceramics International*, 1995, 21(4): 289–292.
- [45] Soboyejo W O, Ye F, Chen L C, *et al.* Effects of Reinforcement Morphology on the Fatigue and Fracture Behavior of MoSi<sub>2</sub>/Nb Composites[J]. *Acta Materialia*, 1996, 44(5): 2 027–2 041.
- [46] Shi Shaoyu(石少玉), Ma Qing(马勤), Chen Hui(陈辉), *et al.* 合金元素 W 对显微组织和力学性能的影响[J]. *Materials And Heat Treatment Technology*(材料热处理技术), 2009, 38(6): 16–21.
- [47] Shan A, Fang W, Hashimoto H, *et al.* Effect of Mg Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of MoSi<sub>2</sub> Alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2002, 46(9): 645–648.
- [48] Patrick D K, Van Aken D C. Processing, Microstructure, and Elevated Temperature Mechanical Properties of MoSi<sub>2</sub> Containing Er<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> and Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles[J]. *Materials Science and Engineering*, 1994, A189(1–2): 15–27.
- [49] Fitzer E. Molybdenum Disilicide as High-Temperature Material [J]. In Benesovsky F ed., *Proc 2nd Plansee Semin, Vienna: Springer*, 1955, (2): 56.
- [50] Zhang Laiqi(张来启), Pan Kunming(潘昆明), Duan Lihui(段立辉), *et al.* 原位合成 MoSi<sub>2</sub> 复合材料在 500℃ 的氧化行为[J]. *Acta Metall Sinica*(金属学报), 2013, 49(11): 1 303–1 310.
- [51] Xi Junjie(席俊杰). MoSi<sub>2</sub> 及其复合材料的高温 and 低温抗氧化性能研究[J]. *Metal Heat Treatment*(金属热处理), 2007, 32(7): 5–7.
- [52] 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) [J]. *Intermetallics*, 1996, 4: S133–S139.
- [53] Feng Peizhong, Wang Xiaohong, He Yaqiong, *et al.* Effect of High-Temperature Preoxidation Treatment on the Low-Temperature Oxidation Behavior of a MoSi<sub>2</sub>-Based Composite at 500 °C [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 473(1–2): 185–189.
- [54] Hansson K, Halvarsson M, Tang J E. Oxidation Behaviour of a MoSi<sub>2</sub>-Based Composite in Different Atmospheres in the Low Temperature Range (400–550 °C) [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24: 3 559–3 573.
- [55] Wang Dezhi(王德志), Liu Xinyu(刘心宇), Zuo Tiejong(左铁镛). La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加剂增韧 MoSi<sub>2</sub> 材料的低温氧化行为研究[J]. *Journal of Materials Protection*(材料保护), 2003, 36(5): 200–203.
- [56] Ström E, Cao Y, Yao Y M. Low Temperature Oxidation of Cr-Alloyed MoSi<sub>2</sub>[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(6): 1 282–1 286.
- [57] Zhang Houan(张厚安), Liu Xinyu(刘新宇). Al/MoSi<sub>2</sub> 复合材料的低温氧化行为[J]. *Mining Metallurgical Engineering*(矿冶工程), 2001, 21(4): 77–79.
- [58] Dasgupta T, Umarji A M. Improved Ductility and Oxidation Resistance in Nb and Al Cosubstituted MoSi<sub>2</sub> [J]. *Intermetallics*, 2008, 16(6): 739–744.

(编辑: 盖少飞 易毅刚)