

MoSi₂ 高温氧化层的微观结构*

常 春 李木森 陈传中 田雷言

(山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘 要 采用 SEM, TEM 和 XRD 方法研究了 MoSi₂ 在 1200—1600 ℃ 的氧化层微观结构. 在 1240 ℃ 以下, 氧化层由 SiO₂ 和其它氧化物混合而成, 致密度较差. 1240—1520 ℃ 区间氧化层表面存在针状、扇状或羽状的低温石英, 氧化层较薄. 在 1520 ℃ 以上, 氧化层中含有块状、粒状或蜂巢状的方石英, 氧化层致密而均匀, 增强了材料的抗氧化性能.

关键词 MoSi₂, 微观结构, 氧化层, 方石英

中图分类号 TG111, TG146.4 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)02-0126-05

MICROSTRUCTURE OF HIGH-TEMPERATURE OXIDATION LAYER OF MOLYBDENUM DISILICIDE

CHANG Chun, LI Musen, CHEN Chuanzhong, TIAN Leiyan

College of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061

Correspondent: CHANG Chun, associate professor, Tel: (0531)2952955, Fax: (0531)2955999,

E-mail: changchun@sud.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50171037)

Manuscript received 2002-04-15, in revised form 2002-07-26

ABSTRACT The microstructure of oxidative layer of MoSi₂ at 1200–1600 ℃ was investigated by SEM, TEM and XRD. The surface layer consists of the mixture of SiO₂ and other oxides under 1240 ℃, which has low compactness. There is needlelike, flabelliform or penniform low temperature quartz in the surface layer at 1240–1520 ℃, and the layer is thin. Above 1520 ℃ the oxidative layer contains mass-like, granular-like or honeycomb cristobalite and is compact, thick and homogeneous, so the oxidate resistance of MoSi₂ is enhanced obviously.

KEY WORDS MoSi₂, microstructure, oxidation layer, cristobalite

MoSi₂ 是介于金属间化合物和陶瓷之间的材料, 其原子结合方式为共价键与金属键的混合, 熔点为 2030 ℃, 在 1900 ℃ 以下为 C11b 型四方结构, 一般空气介质中的抗氧化温度约为 1700 ℃. MoSi₂ 制成的电热元件, 在使用过程中表面生成 SiO₂ 保护层, 减轻了基体的氧化^[1]. 在一定条件下, MoSi₂ 在氧化过程中生成钼的氧化物并产生挥发^[2], 使表面氧化层较为疏松, 抗氧化保护能力相对减弱. 为了改进 MoSi₂ 的抗氧化性能, 国内外均采用添加 WSi₂ 等化合物的方法^[3]. 本文对 MoSi₂ 电热元件经常使用的温度, 即 1200—1600 ℃, 表面氧化层的微观结构进行研究, 以了解其对抗氧化性能的影响, 便于电热元件的材料研制和合理应用.

1 实验方法

将致密烧结的 MoSi₂ 棒料, 分别切割成为直径 15 mm × 20 mm 的试样. 试样两端磨平并抛光, 经过超声清洗后备用. 为了减少试样放置在空气中产生氧化对实验结果的影响, 将试样浸入酒精中储存, 待需加热时取出入炉. 试样的氧化加热在空气介质下的高温炉中进行, 实验温度选取在 1200—1600 ℃ 范围, 温度点间隔为 40 ℃. 平均加热速度为 3.3 ℃/min, 等温 20 h 后随炉冷却, 冷却速度平均为 40 ℃/h. 氧化后的试样采用 SEM, TEM 和 X 射线衍射以及能谱等手段进行分析.

2 实验结果和分析

2.1 氧化产物的共存阶段

当试样经过 1200 ℃ 氧化后, 表面呈现为黑灰色, 如图 1 所示. 经过 X 射线衍射分析表明, 此时产生的氧化物中含有低温石英, X 射线衍射谱如图 2 所示. 图 1 中不同的部位产生的氧化物数量不同, 是由于基体中微观

* 国家自然科学基金资助项目 50171037

收到初稿日期: 2002-04-15, 收到修改稿日期: 2002-07-26

作者简介: 常 春, 男, 1951 年生, 副教授



图 1 1200 °C 氧化后的试样表面形貌

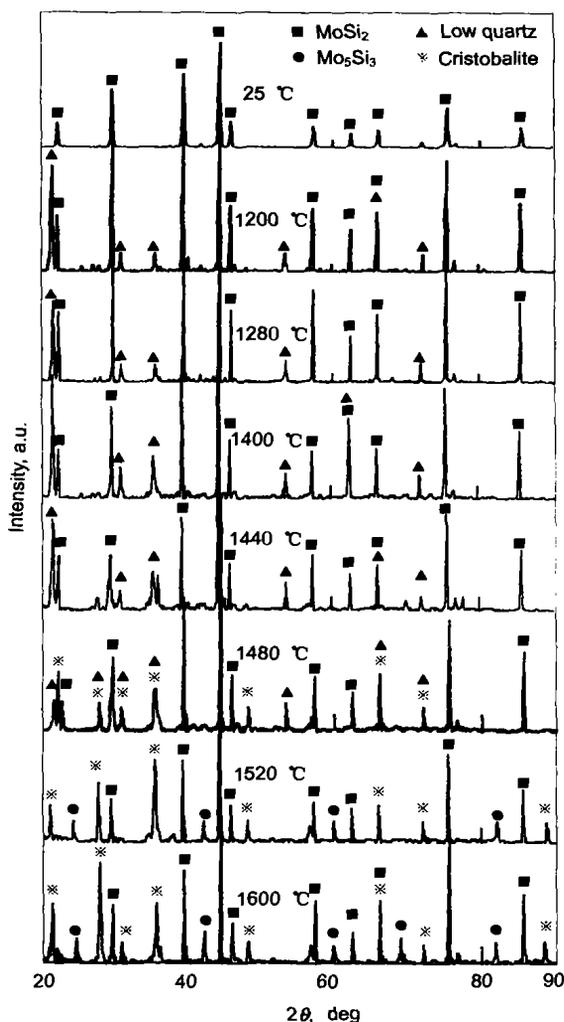
Fig.1 Surface morphology of MoSi₂ sample oxidized at 1200 °C (optical micrograph)

图 2 氧化后试样的 XRD 曲线

Fig.2 XRD patterns of sample oxidized at 1200–1600 °C

上的杂质元素分布不均匀, 各个微观部位的氧化程度不同, 表面的氧化物不均匀所致. 氧化过程中生成的钼氧化物和 SiO₂ 混合在一起, 随着保温时间的延长, 该温度下钼氧

化物大量挥发, 这时表层中所存在的氧化物主要是 SiO₂, 氧化层应该不再呈现黑灰色. 但由于降温过程中氧化产生的钼氧化物一直可以保留到室温, 使试样表面依然呈现黑灰色. 由于钼氧化物的大量挥发, 使表面氧化层的致密度较差.

2.2 SiO₂ 层的不均匀阶段

试样表层微观结构见图 3. 温度升高到 1280 °C 附近进行氧化以后, 试样表面除了继续呈现黑灰色以外, 还出现了许多针状结构, 另外存在少量的点状结构, 如图 3a 所示. X 射线衍射检测表明, 表面层中含有低温石英, 如图 2 所示. 由于这时的氧化温度相对较低, 形成的 SiO₂ 数量较少, 能够为其结晶提供的质点不多; 另外, SiO₂ 在该温度下的流动能力很差. 有以上两个方面的影响因素, SiO₂ 质点能够进行远距离迁移的数量较少, 形成了 SiO₂ 晶体发育不完整的微观结构形貌^[4], 即针状结构形貌.

当实验温度在 1400 °C 附近时, 表面氧化层中出现扇状微观结构, 扇形之间的相互分界清楚, 如图 3b 所示. 由此可见, MoSi₂ 基体上的黑灰色氧化物已经大为减少, 这是由于温度的升高, 试样表面 SiO₂ 对基体的覆盖量增加, 减缓了基体的氧化速度, 使钼氧化物生成量减少所致. 经过 X 射线衍射分析, 表面层中含有低温石英, X 射线衍射曲线见图 2 所示. 从图 3b 中可以看出, 扇状结构中的扇脉呈放射状的分布. 这时由于实验温度高于针状结构时的温度, SiO₂ 质点的迁移能力增强, 允许质点迁移到较远的距离, 因而形成了比针状结构更为粗大的扇状结构. 在扇状结构中扇脉的起点应该是晶体的生长起点. 在降温过程中, 微观上的各部位偏离平衡结晶的程度不同, 结晶起点易于向最有利于结晶的方向发展, 晶体的结晶起点经常表现为偏于晶体的一侧, 结果呈现出典型的扇状结构. 另外有一些晶体的结晶起点得到了多方向的发展, 造成结晶起点位于晶体的中间部位, 呈现为菊花状结构. 扇状结构也是属于 SiO₂ 晶体发育不完整的微观形貌^[5].

将试样加热到 1440 °C 左右进行氧化以后, 表面氧化层中出现羽毛状的微观结构 (图 3c). 由于氧化温度有所提高, 表面所形成 SiO₂ 的数量也逐步增多. X 射线衍射分析证明, 表面层中含有低温石英 (图 2). 由图 3c 可以看出, 羽毛状结构的羽管比较清晰, 这是晶体的生长主干, 羽管的起源是晶体的结晶起点, 由于受到不平衡结晶条件的影响, 晶体易于向某一方向发展. 随着主干的生长, 两侧生长出羽翼, 即二次干及其分支. 在冷却过程中随着温度的逐步降低, SiO₂ 质点的迁移能力渐渐减弱, 依附到主干上的质点不断减少, 使得主干和二次干愈来愈细小, 由于该温度下形成的 SiO₂ 层很薄, 加上质点的迁移, 两个二次干之间位置所剩余的 SiO₂ 则更少, 与主干和二次干相比较, 该位置结晶后的氧化硅层更为单薄. 相对于单薄的区域, 主干和二次干呈突出状, 因而在微观上表现为表面不够平整.

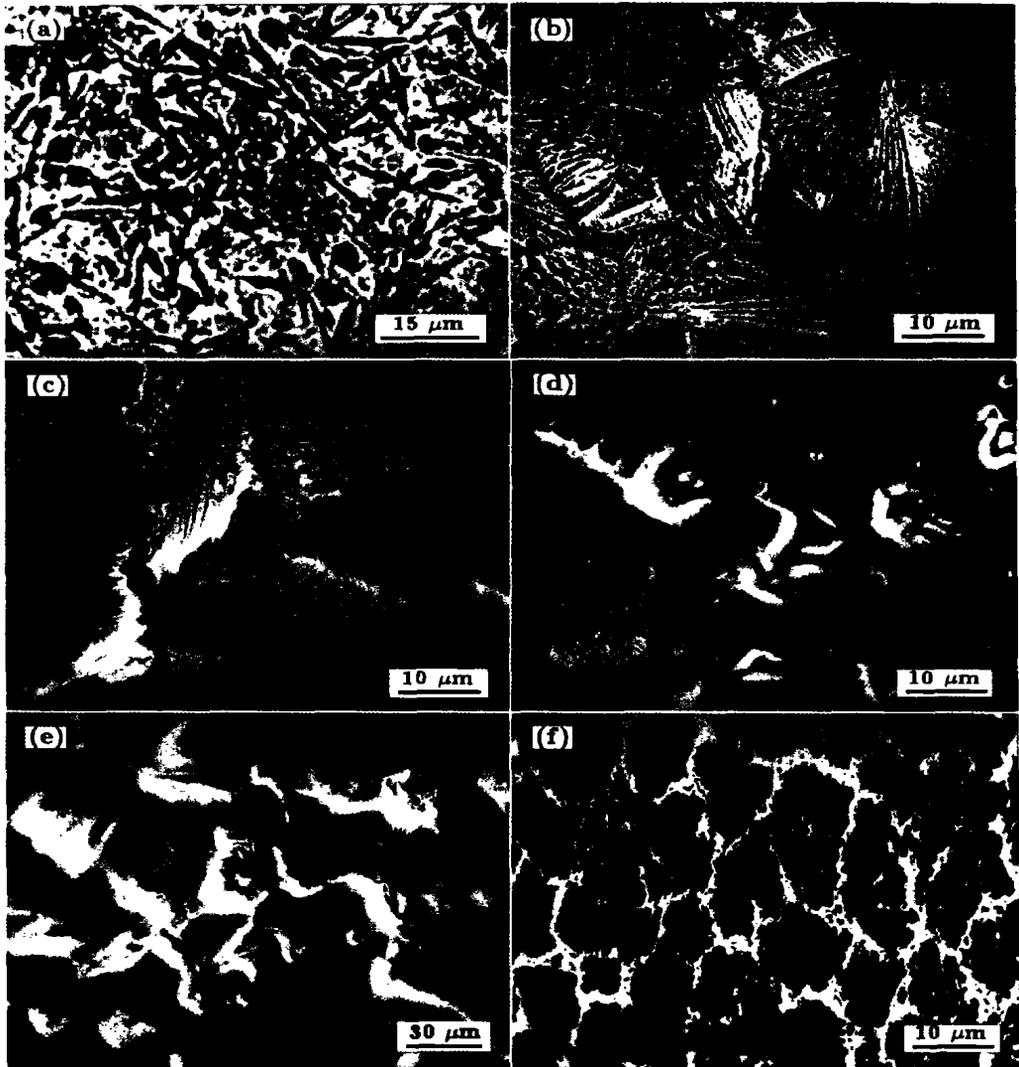


图3 氧化层的微观结构

Fig.3 Microstructures of the oxidative layer of MoSi₂ at different oxidized temperatures

(a) needle-like structure, oxidized at 1280 °C (optical micrograph) (b) flabelliform structure, oxidized at 1400 °C (SEM) (c) pinnate structure, oxidized at 1440 °C (SEM) (d) mass-like structure, oxidized at 1480 °C (SEM) (e) grain-like structure, oxidized at 1520 °C (SEM) (f) honeycomb-like structure, oxidized at 1600 °C (SEM)

2.3 均匀和致密 SiO₂ 层的形成

当温度达到 1480 °C 以后, 试样表面形成了平整而致密且厚度较为均匀的氧化层, 如图 3d 所示. 由图中可以看出, 该温度下氧化层中有许多块状结构, 少量区域还保留着羽状结构. 表面氧化层中除了存在低温石英外, 还存在着方石英结构 (图 2). 从图 3d 的块状结构形貌可以看出, 块状结构棱角较为明显, 说明此时晶体的发育比较完全^[5]. 这是由于此时的氧化温度比较高, 生成的 SiO₂ 流动能力比较强, 使质点能够较远距离的迁移, 有利于结晶成为较大的块状结构. 氧化试验的温度愈高, 块状结构的数量愈多, 羽状结构就愈少, 以至于羽状结构完全消失. 此时试样的表面形成的 SiO₂ 层的表面比较光洁平整, 透明

性很好. 由于氧化温度还不够高, 氧化产物还不够多, SiO₂ 层依然较薄, 平均厚度为 10 μm 左右.

当实验温度进一步提高, 达到 1520 °C 以后, 试样表面形成了更为完整而致密的 SiO₂ 层, 如图 3e 所示. 由图可见, 块状结构的 SiO₂ 已经发展成为排列较密的粒状结构, 并且粒状结构的数量比较多. 由于 SiO₂ 的粒状结构属于较为平衡的晶体结构^[5], 说明该温度下试样表面氧化物的流动性能很好, 有利于 SiO₂ 的结晶. 由于进行氧化的温度比较高, 形成的氧化物较多, 这时 SiO₂ 层的厚度达到 20—30 μm 左右. 该温度氧化后的氧化层中存在方石英结构 (图 2).

当氧化温度在 1600 °C 时, 试样表面的氧化层呈蜂巢

状结构, 如图 3f 所示. 由于氧化温度较高, 基体被氧化腐蚀的更为严重, 基体颗粒不同部位的抗氧化能力有一定的差异, 氧化严重部位形成了蜂巢状结构的下凹部分. 根据 SiO₂ 结晶的特点分析, 蜂巢状结构是由多晶体的石英重结晶而来^[5]. 由此可以判断, 该温度下的 SiO₂ 熔体先结晶出分散的方石英晶体, 然后又经过重结晶而形成较大的蜂巢状结构. 经过 X 射线衍射检测, 也证明氧化层中存在着方石英晶体.

总之, 随着 MoSi₂ 材料氧化温度的不断提高, 表面氧化层中的微观结构也逐步产生变化. 在比较低的温度下, SiO₂ 的生成数量较少, 易于形成针状、扇状或羽状结构. 当氧化温度在 1280—1440 °C 之间, 温度愈低愈易于出现针状结构, 温度愈高愈易于出现羽状结构. 如果氧化温度较高, 超过 1480 °C 以后, SiO₂ 的生成数量明显增多, 并且处于流动性较好的熔融状态, 质点的迁移能力增强, 易于出现块状、粒状或蜂巢状结构等发育较为完全的晶体结构. 此时的表面氧化层均匀而致密, 对基体的抗氧化起着良好的保护作用.

2.4 SiO₂ 层的 TEM 研究

为了进一步了解 MoSi₂ 材料表面氧化层的微观结构, 对试样表面的 SiO₂ 层进行了 TEM 分析 (图 4). 经过 1560 °C 氧化后的试样, 表面 SiO₂ 层在高倍 TEM 下显示的层内主要微观结构如图 4a 所示. 由图可见, 氧化层内存在着大量的条状晶体, 条状结构的方向大体趋于一

致, 大部分条与条之间有一定的间隔, 图中所示条状结构的方向平行于氧化层表面的方向. 对条状结构选区电子衍射分析证明, 条状结构为方石英晶体, 其选区电子衍射图如图 4b 所示. 氧化层中, 还存在低温石英, 其选区电子衍射图如图 4c 所示. 对条状结构以外的区域进行选区电子衍射分析表明, 在条状结构周围存在着非晶态的 SiO₂, 选区电子衍射图如图 4d 所示.

另外, 在 TEM 下还观察到条状的 Mo₅Si₃ (图 4e) 和低温石英结构. 与条状方石英相比较, Mo₅Si₃ 的晶体呈短条状, 按照一定的方向排列在氧化层中, Mo₅Si₃ 的选区电子衍射图如图 4f 所示.

2.5 温度对 MoSi₂ 抗氧化的影响

试样在 1200—1600 °C 范围不同温度下的抗氧化曲线如图 5 所示. 在 1200—1480 °C 之间为氧化失重, 其中在 1320—1400 °C 之间失重迅速, 1400 °C 附近为失重最大值, 超过 1480 °C 后为氧化增重. 由氧化反应的产物分析, 高于 1480 °C 时产生不易挥发的 Mo₅Si₃, 而硅则氧化成为 SiO₂, 呈氧化增重表现. 低于 1480 °C 时, 氧化反应过程中 Mo 没有形成不易挥发的产物, 也没有单独存在, 只能是形成易于挥发的钼氧化物, 表现为氧化失重. 另外, 从氧化层的微观结构分析, 1480 °C 以上逐步形成了厚度较大并且致密的 SiO₂ 层, 同时有熔点较高的方石英出现, 减缓了基体氧化, 使曲线的上升相对趋缓, 致使材料的抗氧化能力增强.

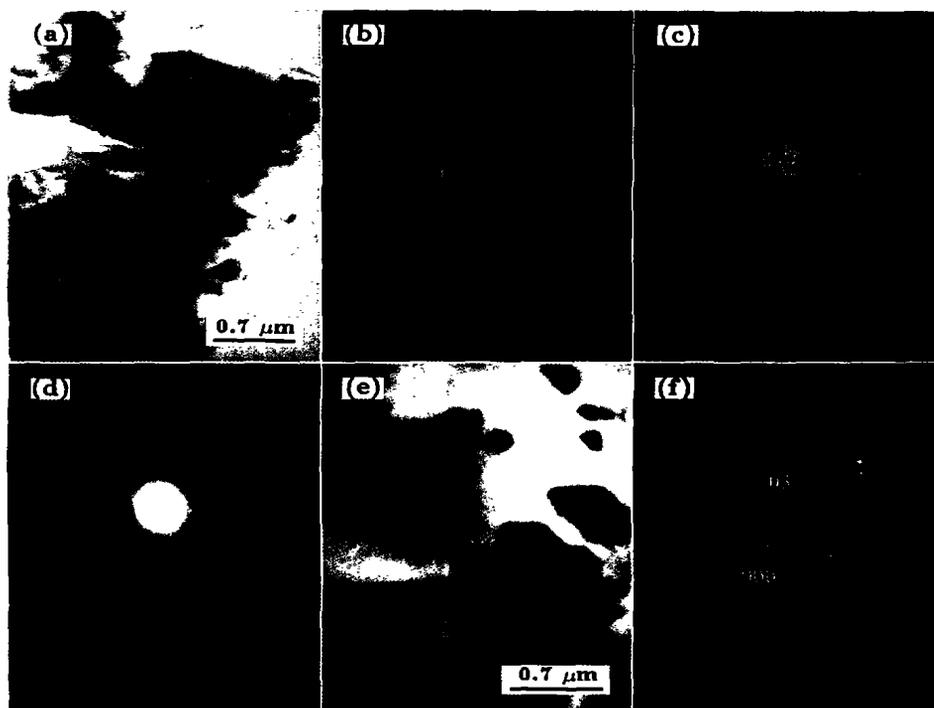


图 4 氧化层的 TEM 照片

Fig.4 TEM morphologies and EDPs of the phases in oxidation layer

(a) stick-like SiO₂ (b) EDP of stick-like SiO₂ (c) EDP of low temperature quartz (d) EDP of amorphous SiO₂ around stick-like SiO₂ (e) stick-like Mo₅Si₃ (f) EDP of stick-like Mo₅Si₃

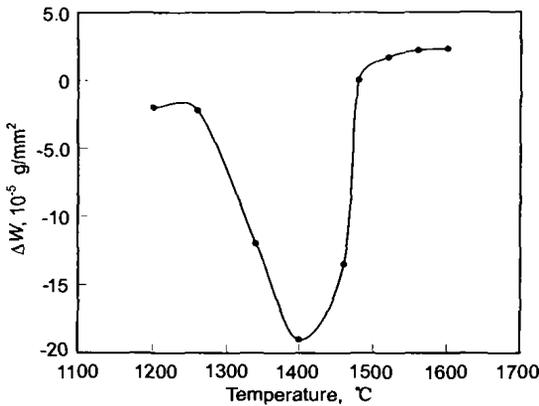


图5 氧化增重曲线

Fig.5 Weight gain-temperature curve of MoSi₂

MoSi₂ 表面氧化层的微观结构和抗氧化能力与温度有关, 为了使 MoSi₂ 材料获得较高的抗高温氧化性能, 应该对 MoSi₂ 耐高温制品预先进行较高温度的处理, 将其加热到能够生成方石英的温度, 进行较长时间的保温, 使其表面氧化层中尽可能获得多的较稳定的方石英晶体和均匀而致密的氧化层, 以改善其高温抗氧化性能.

3 结论

(1) 氧化温度处于 1200 °C 附近时, 由于 MoSi₂ 表

面除了生成 SiO₂ 外, 还生成其它氧化物, 二者混杂在一起, 无法形成均匀一致的表面 SiO₂ 层.

(2) 当氧化温度在 1280—1440 °C 之间时, 表面出现的 SiO₂ 微观结构分别为针状、扇状和羽状结构的低温石英晶体, 同时存在非晶态的 SiO₂. 氧化的温度愈低, 愈易于出现针状结构. MoSi₂ 在该温度下形成的表面 SiO₂ 层很薄, 并且厚度不均匀.

(3) 氧化温度高于 1520 °C 以后, MoSi₂ 表面形成了较为致密和厚均匀的 SiO₂ 层. 层中有大量的粒状方石英晶体, 并且同时存在低温石英和非晶态 SiO₂. 致密 SiO₂ 层的出现和方石英的出现有利于 MoSi₂ 材料的抗高温氧化.

参考文献

- [1] Shaw L, Abbaschian R. *J Mater Sci*, 1995; 30: 5272
- [2] Bartlett R W, Mccamont J W, Gage P R. *J Am Ceram Soc*, 1985; 48: 551
- [3] Wang D Z, Zuo T Y, Liu X Y. *Bull Mater*, 1997; 8: 52
(王德志, 左铁镛, 刘心宇. 材料导报, 1997; 8: 52)
- [4] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics*. Second Edition, New York: Wiley, 1976: 762
- [5] Zhou Z C. *Microstructure Analysis in Inorganic Material*. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1993: 258
(周志朝. 无机材料显微结构分析. 杭州: 浙江大学出版社, 1993: 258)