

文章编号: 1000-3851(2010)01-0104-5

反应熔渗 SiC/MoSi₂ 和 SiC/Mo(Si, Al)₂ 复相材料抗氧化行为

张小立^{*1}, 金志浩², 张振国¹, 王志新¹

(1. 中原工学院 材料与化工学院, 郑州 450007; 2. 西安交通大学 材料与工程学院, 西安 710049)

摘要: 研究了低成本制备技术反应熔渗方法制备的 SiC/MoSi₂ 和 SiC/Mo(Si, Al)₂ 复合材料高温氧化行为。表面氧化物的形态和氧化增重的研究表明, 所制备复合材料高温氧化 3 h 后即发生钝化现象, 继续在 500℃ 再进行低温氧化试验, 发现限制该材料使用的“Pest”现象消失。其中渗铝复合材料 SiC/Mo(Si, Al)₂ 高温增重较渗硅 SiC/MoSi₂ 严重。当后者中形成的 SiC 增强相全部为原位反应生成时, 由于界面结合力提高, 抗氧化能力更强。

关键词: 反应熔渗; MoSi₂; 复合材料; 抗氧化行为; Pest

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Inoxidizable behavior of SiC reinforced MoSi₂ composite prepared by infiltration method

ZHANG Xiaoli^{*1}, JIN Zhihao², ZHANG Zhenguo¹, WANG Zhixin¹

(1. School of Materials & Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;

2. School of Materials Science & Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The high temperature inoxidizable behavior of SiC/MoSi₂ and SiC/Mo(Si, Al)₂ prepared by the infiltration method was studied, and the shape and weight increase induced by oxidate process were discussed in the paper. The results show that the composites will be inactive after high temperature oxidation for 3 h, and the “Pest” phenomenon will disappear when the composites continue to oxide at 500℃. The oxide mass gain of SiC/Mo(Si, Al)₂ is bigger than that of SiC/MoSi₂. When SiC reinforcement is in-situ formed in SiC/MoSi₂ composite, the ability of inoxidation is better because of the higher interface binding force.

Keywords: reactive infiltration; MoSi₂; composite; inoxidizable behavior; Pest

MoSi₂ 作为高温结构材料, 存在 3 个问题有待解决: (1) MoSi₂ 的室温韧性低, 低于 MoSi₂ 初脆转变温度时, 断裂模式以晶间断裂为主, 没有明显的塑性变形, 室温断裂韧性最高只有 2.5 MPa·m^{1/2}; (2) MoSi₂ 高温时蠕变抗力不足; (3) MoSi₂ 在 450~550℃ 间存在加速氧化即“Pest”现象。因此, 相应的复合材料制备和合金化方法的研究大多针对这 3 个问题。

在高纯条件下硅的氧化首先形成的是非晶 SiO₂, 但当温度 ≥ 1200℃ 时, 氧化皮会结晶为 β-方石英^[1-3]。

本研究中探讨了采用反应熔渗法制备的 SiC/MoSi₂ 及 SiC/Mo(Si, Al)₂ 复合材料在 1300℃ 的抗氧化性能。

1 试验方法

氧化试验采用复合材料 SiC/MoSi₂ 及合金化协同复合化材料 SiC/Mo(Si, Al)₂ 的制备方法见文献 [4-5]。试样表面经粗磨、细磨、抛光后, 清洗烘干, 测量各试样的质量。氧化用试样的基本相组成见表 1。

氧化试验在箱式电阻炉中于静态空气气氛下进行, 将试样放在碳化硅托盘上, 为防止托盘表面的杂质元素干扰氧化, 保证试样表面氧化均匀, 用与试样相同的材料将试样垫高悬空。氧化温度为 1300℃, 而后再在 500℃ 进行低温氧化试验。试样取出经冷却后, 在电子天平上测量试样氧化后的质量, 由此确定氧化过程中试样质量变化 ($\Delta M = M - M_0$)。根据氧化前后的质量变化 ΔM , 由下式可以

表 1 氧化试验用试样的制备方法和相组成

Table 1 Preparation method and composition of composites for oxidation experiment

	SiC/MoSi ₂		SiC/Mo(Si _{1-x} , Al _x) ₂		
	MoSi ₂ + C(Infiltration Si)	MoSi ₂ + SiC + C(Infiltration Si)	x=0.1	x=0.237	x=0.4
Method of composition preparation	MoSi ₂ + C(Infiltration Si)	MoSi ₂ + SiC + C(Infiltration Si)	MoSi ₂ + C(Infiltration Al)		
SiC mass fraction/%	20	20	20	20	20

计算出其氧化质量变化的百分率:

$$\beta = \frac{\Delta M}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

根据氧化前后的质量变化 ΔM , 绘制氧化动力学曲线。为了获得确定的关系曲线, 每种试样均取 5 个样品的质量变化的平均值。利用 D/MAX-RA (Cu K_α) 型转靶 X 射线衍射仪 (XRD, 日本) 分析试样表面氧化膜的相组成; 用日产 S-2700 扫描电镜 (SEM) 对氧化试样表面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 SiC/MoSi₂ 复合材料的高温氧化和低温氧化

2.1.1 1300℃ 氧化

试样样品 1300℃ 经过长时间氧化后质量变化与氧化时间的关系曲线见图 1。该曲线先呈直线上升, 试样 MoSi₂ + SiC + C (渗 Si) 斜率为 0.0029 ~ 0.0034, 试样 MoSi₂ + C (渗 Si) 斜率为 0.0004 ~ 0.0012, 而后上升平缓; 可以看出该复合材料氧化 3 h 后, 质量维持稳定, 其原因是表面生成的致密的 SiO₂ 膜阻碍反应的继续进行, 即钝化。而该曲线中质量增加是氧化的结果。从图 1 还可以看出, MoSi₂ + C 渗硅制备的复合材料抗氧化性能优于 MoSi₂ + SiC + C 渗硅制备的复合材料。这是因为在前者

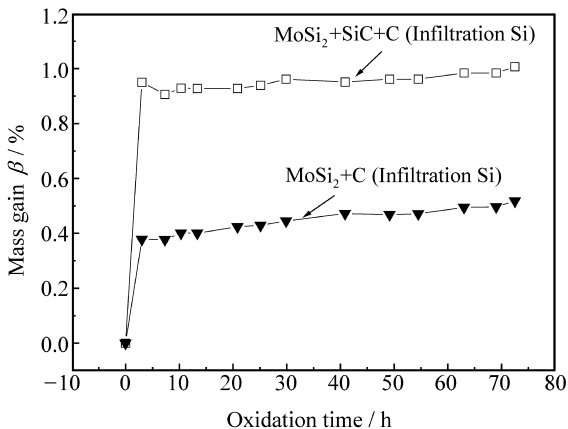


图 1 SiC/MoSi₂ 复合材料在 1300℃ 的氧化曲线

Fig. 1 Oxidation curves of SiC/MoSi₂ composites at 1300℃

中 SiC 增强相的形成全部是原位反应的结果, 使界面结合力提高。文献 [6-7] 指出, 原位反应生成 SiC/MoSi₂ 复合材料中, MoSi₂ 与 SiC 界面为直接的原子结合, 界面为半共格界面, 并且 SiC 形状呈等轴状, 其表面呈“小面化”特征。因此, SiC/MoSi₂ 复合材料减小了粒子界面的氧化, 使其抗氧化能力高于后者。图 2 为氧化层照片, 氧化 72.5 h 后氧化层厚度接近 20 μm。

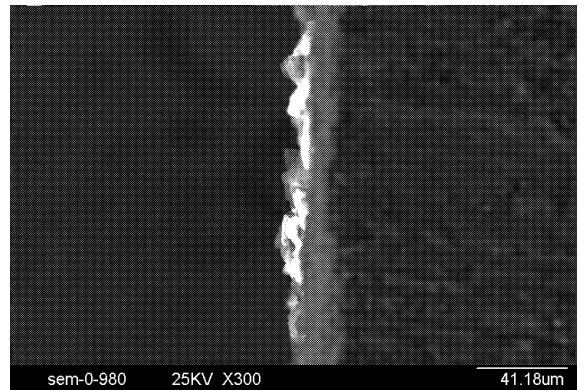


图 2 SiC/MoSi₂ 材料高温氧化后的氧化层照片

Fig. 2 Photograph of oxidation layer of SiC/MoSi₂

图 3 为 SiC/MoSi₂ 试样经过 1300℃ 氧化后的 X 射线衍射图谱。由图 3 可知, 其相组成为 MoSi₂ 和 SiO₂。观察 MoSi₂ + SiC + C 和 MoSi₂ + C 渗硅

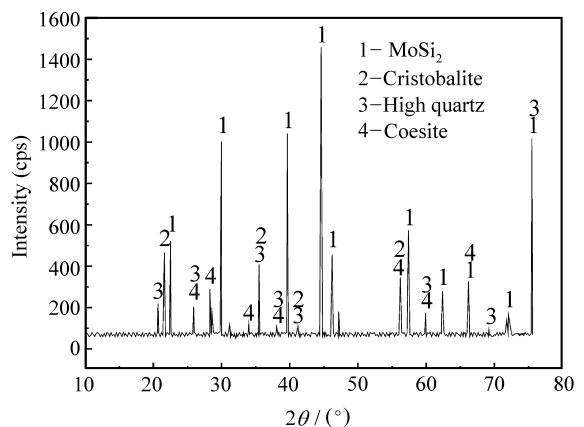
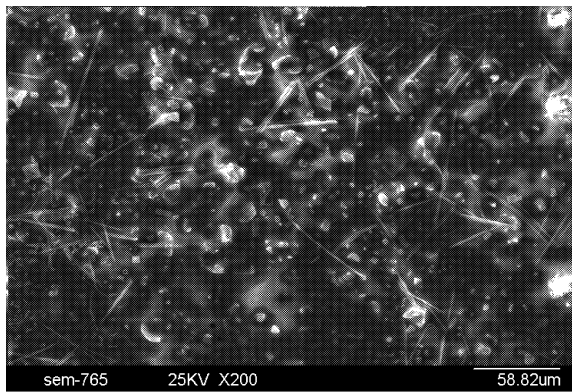


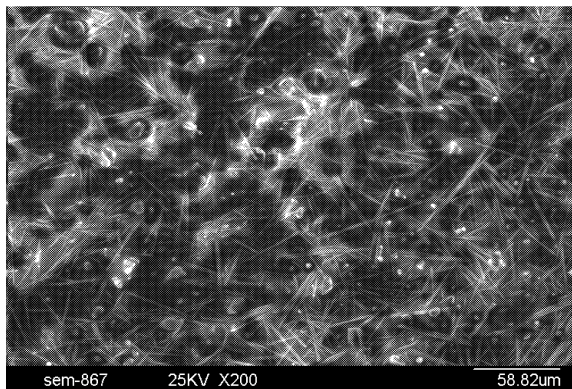
图 3 SiC/MoSi₂ 1300℃ 氧化后试样的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples oxidized at 1300℃

试样氧化的表面(图 4),发现试样 $\text{MoSi}_2 + \text{SiC} + \text{C}$ 表面出现了少量针状结构和较多的点状或块状结构,这正是高温氧化生成的 SiO_2 的不同形态;而试样 $\text{MoSi}_2 + \text{C}$ (渗 Si)氧化后表面出现了大量针状结构和少量点状结构。针状结构的形成被认为^[8-9]是由于氧化温度相对较低时,形成的 SiO_2 数量较少,能够为其提供的质点不多,另外 SiO_2 在该温度下的流动能力较差,由于以上两方面因素的影响, SiO_2 质点能够进行远距离迁移的数量较少,形成了 SiO_2 晶体发育不完整的微观结构形貌,即针状结构形貌。而块状结构的形成被认为是由于生成的 SiO_2 流动能力较强,使质点能够较远距离地迁移,有利于结晶为较大的块状结构。而在本试验中 2 种方法制备的 SiC/MoSi_2 复合材料的高温氧化物具有不同的表面状态,原因是试样 $\text{MoSi}_2 + \text{SiC} + \text{C}$ 渗硅后形成的组织中除了原有的较粗大的 SiC 颗粒外还有原位反应生成的细小的 SiC 颗粒,由于其尺度不同,形成的 SiO_2 的尺度也不同,前者易于形成块状的 SiO_2 ,后者氧化后形成细小的 SiO_2 ,成为针状;试样 $\text{MoSi}_2 + \text{C}$ 渗硅后形成的组织由于基体和



(a) $\text{MoSi}_2 + \text{SiC} + \text{C}$ (Infiltration Si)



(b) $\text{MoSi}_2 + \text{C}$ (Infiltration Si)

图 4 1300°C 氧化试样的氧化层微观结构

Fig. 4 Microstructures of the oxidative layer of SiC/MoSi_2 at 1300°C

增强相的晶粒尺寸都很细小,形成的 SiO_2 多为细小的针状。

2.1.2 500°C 氧化

为了改善 SiC/MoSi_2 复合材料的低温(400~600°C)抗氧化性能,消除“Pest”效应,将在高温氧化后形成氧化膜的试样在低温 500°C 重复氧化,氧化曲线如图 5 所示。结果发现,在低温 500°C 氧化 31 h 所有试样的质量变化为零。这说明高温生成的氧化膜是致密的,而且没有“Pest”现象发生,表明反应熔渗制备得到 SiC/MoSi_2 材料的“Pest”现象可以通过预先氧化在材料表面形成致密氧化膜的方式得以消除。

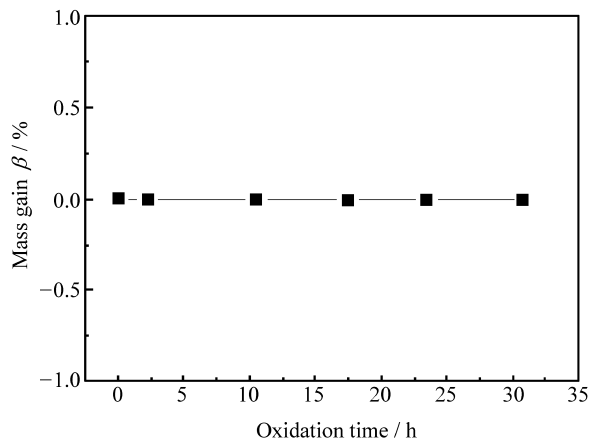


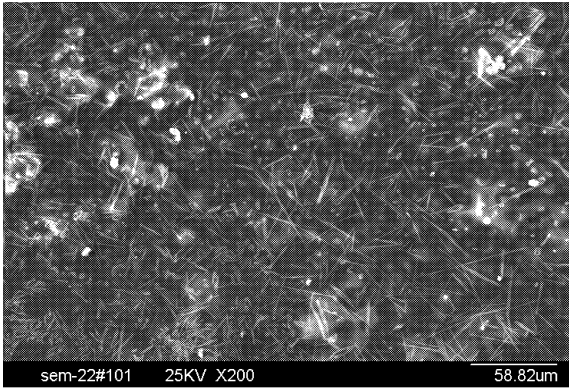
图 5 高温氧化试样复低温氧化后的质量随氧化时间的变化

Fig. 5 Oxidation curves of SiC/MoSi_2 composites at 500°C after being oxidized at 1300°C

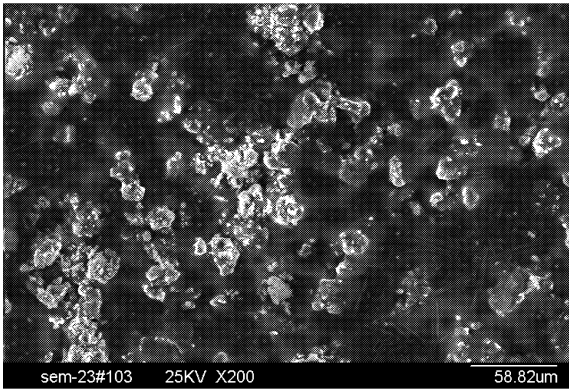
图 6 为高温氧化试样复低温氧化后的表面形貌。可以看到在 $\text{MoSi}_2 + \text{C}$ 渗硅制备复合材料中针状结构的 SiO_2 与高温氧化状态下的相比易发生碎断;而 $\text{MoSi}_2 + \text{SiC} + \text{C}$ 渗硅制备的复合材料中针状的 SiO_2 变得模糊,而块状的 SiO_2 更加突显。可见块状的 SiO_2 由于其发育完全,易于在低温氧化环境中保持其形态。

2.2 $\text{SiC}/\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$ 的高温氧化和低温氧化

图 7 为 $\text{SiC}/\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 在 1300°C 氧化后的 XRD 图谱。可以看到该复合材料的氧化产物为 $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ 、 MoSi_2 、 SiC 、 Al_2O_3 、 SiO_2 。图 8 分别为 $x=0.1$ 、 $x=0.237$ 和 $x=0.4$ (x 为 Al、Si 置换相对摩尔量)时的高温氧化曲线,可以看出 $x=0.1$ 和 $x=0.4$ 时氧化增重均较小,而 $x=0.237$ 时氧化增重较明显。这是因为当 $x=0.237$ 时,熔渗进入烧结坯的 Al 全部并且完全与原料中的 MoSi_2 和 C 发



(a) MoSi₂+C (Infiltration Si)



(b) MoSi₂+SiC+C (Infiltration Si)

图 6 高温氧化复合材料的低温氧化氧化层的微观形貌

Fig. 6 Microstructures of the oxidative layer at 500 °C of the composites oxidized at 1300 °C

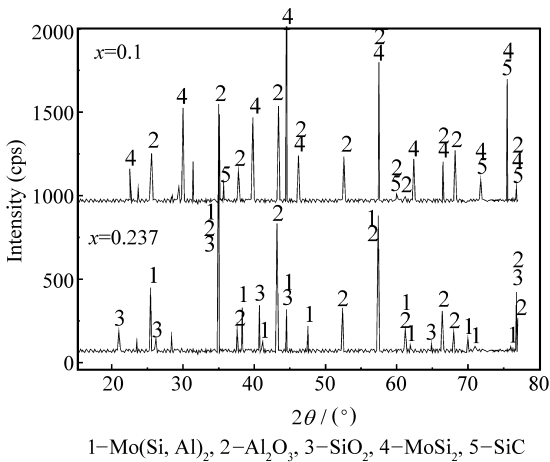


图 7 SiC/Mo(Si, Al)₂ 高温氧化后的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of SiC/Mo(Si, Al)₂ composites oxidized at 1300 °C

生了原位反应, 生成的 SiC 颗粒细小(图 9), 使晶界面积增大。由于晶界部位氧扩散较快, 氧化程度较高。

将上述高温氧化样品继续低温氧化, 在 500 °C 氧化增重均为零。将未经过高温氧化的样品进行低

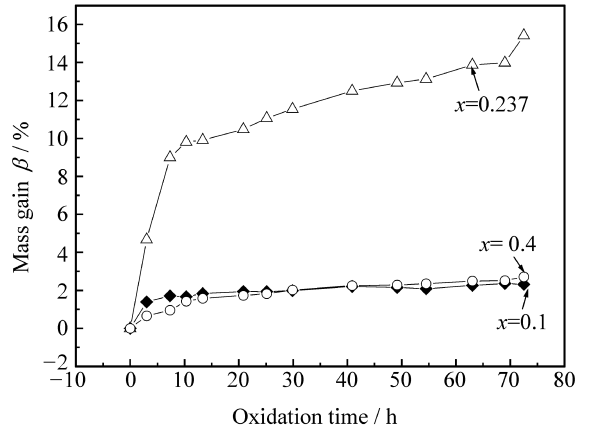
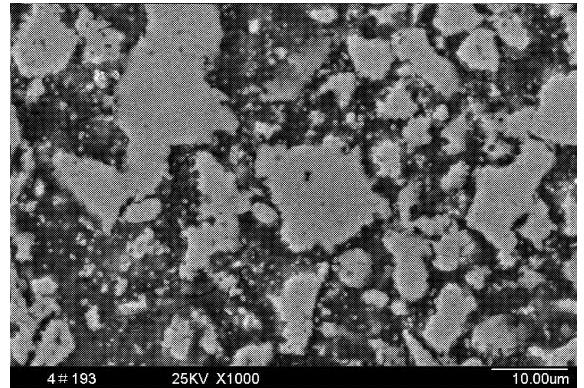
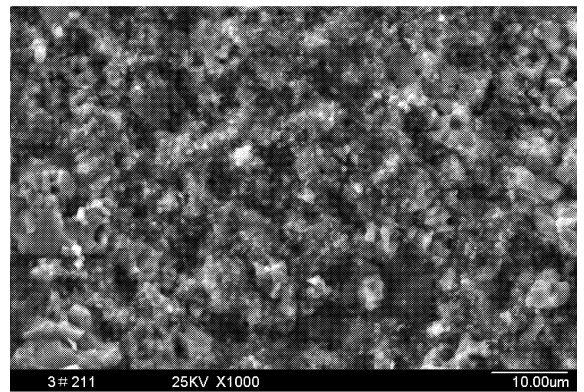


图 8 $x=0.1, 0.237, 0.4$ 时的 SiC/Mo(Si, Al)₂ 高温氧化曲线

Fig. 8 Oxidation kinetics of SiC/Mo(Si, Al)₂ as $x=0.1, 0.237$ and 0.4



(a) Microstructure



(b) Fracture surface

图 9 $x=0.237$ 时反应熔渗 Al 复合材料的显微组织和断面形貌

Fig. 9 Microstructure and fracture of composite infiltrated by Al at $x=0.237$

温 500 °C 氧化, 经过 2.2 h 后, 发现表面未经过打磨而粗糙的样品发生了“Pest”现象, 即全部变成粉末; 而表面经过打磨, 光洁没有缺陷的样品形状依然保持完好, 其氧化质量变化如图 10 所示, 可见, 未在高温预先形成致密氧化膜的样品低温氧化后发

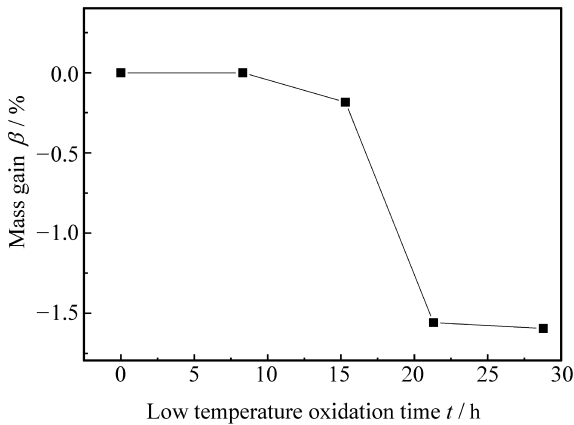


图 10 SiC/Mo(Si, Al)₂ 低温 500 °C 氧化曲线

Fig. 10 Oxidation curve of SiC/Mo(Si, Al)₂ at 500 °C

生失重。

将 $x=0.237$ 低温氧化后的试样进行 XRD 分析, 发现相成分仅为 Mo(Si, Al)₂, 没有探测到氧化物的存在, 考虑到氧化过程中的失重, 认为 SiC/Mo(Si, Al)₂ 复合材料低温氧化后生成了挥发相 MoO₃, 说明合金化协同复合化后材料的低温抗氧化性能较单一合金化材料低。

3 结论

(1) SiC/MoSi₂ 复合材料高温氧化 3 h 后即发生钝化现象, 在表面形成致密的 SiO₂ 膜, 复低温氧化后质量变化为零, 说明“Pest”现象可以通过预先在样品表面形成致密氧化膜的方式得以消除。

(2) SiC/Mo(Si, Al)₂ 复合材料都能在 3 h 后达到钝化, 但当 $x=0.237$ 时高温氧化增重较明显; 复低温氧化后氧化增重为零。SiC/Mo(Si, Al)₂ 直接低温氧化后, 表面粗造的样品发生“Pest”现象, 而表面光洁的样品发生失重。

参考文献:

[1] Ranberg C E, Worrell W L. Oxidation kinetics and composite scale formation in the system Mo(Al, Si)₂[J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(2): 444-452.

[2] Ogbuji L U J T, Opila E J. A comparison of the oxidation kinetics of SiC and Si₃N₄ [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(3): 925-930.

[3] Ranberg C E, Worrell W L. Oxygen transport in SiO₂ at high temperatures; Implications of oxidation kinetics [J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(11): 2607-2616.

[4] 张小立, 金志浩. 反应熔渗法制备纳米 MoSi₂ - SiC 复合材料 [J]. 无机材料学报, 2007, 22(4): 690-694.
Zhang Xiaoli, Jin Zhihao. Preparation and microstructure of nano MoSi₂ - SiC composite by melt infiltration process [J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(4): 690-694.

[5] 张小立, 金志浩. 反应熔渗法制备 Mo(Si, Al)₂ - SiC 复合材料的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(S2): 71-73.
Zhang Xiaoli, Jin Zhihao. The microstructure and mechanical property of Mo(Si, Al)₂ - SiC composite prepared by infiltrating melt aluminum [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(S2): 71-73.

[6] 孙祖庆, 张来启, 杨王玥. 原位合成 MoSi₂ - SiC 复合材料的室温增韧 [J]. 金属学报, 2001, 37(1): 104-108.
Sun Zuqing, Zhang Laiqi, Yang Wangyue. Toughening of MoSi₂ - SiC Composite Synthesized in Situ [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(1): 104-108.

[7] 常春, 李木森, 陈传中, 田雷言. MoSi₂ 高温氧化层的微观结构 [J]. 金属学报, 2003, 39(2): 126-130.
Chang Chun, Li Musen, Chen Chuanzhong, Tian Leiyan. Microstructure of high - temperature oxidation layer of molybdenum disilicide [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(2): 126-130.

[8] 张厚安, 刘心宇, 胡小平, 唐果宁. MoSi₂ 低温氧化动力学的研究 [J]. 湘潭矿业学院学报, 2001, 16(2): 24-26.
Zhang Houan, Liu Xinyu, Hu Xiaoping, Tang Guoning. Study on dynamics of MoSi₂ oxidized at low-temperature [J]. Journal of Xiangtan Mining Institute, 2001, 16(2): 24-26.

[9] 赵敬忠, 成守权, 谷臣清. 铝合金熔体氧化制备 Al₂O₃/SiC/Ni/Al - Si 多相模糊界面陶瓷基复合材料 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(2): 91-97.
Zhao Jingzhong, Cheng Shouquan, Gu Chenqing, Gao Jiqiang, Jin Zhihao. Preparation of Al₂O₃/SiC/Ni/Al - Si ceramic matrix composites with multi - phase vague interface by oxidation of molten aluminum alloys [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(2): 91-97.