

## MoSi<sub>2</sub> 加热元件的高温碳化

陈 辉<sup>1</sup>, 马 勤<sup>1,2</sup>, 宋秋香<sup>1</sup>

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;

2. 兰州理工大学 有色金属合金省部共建教育部重点实验室, 兰州 730050)

**摘 要:** 采用 XRD、SEM 和 EPMA 技术研究 MoSi<sub>2</sub> 棒材的高温碳化行为。结果显示: 试样心部仍为 MoSi<sub>2</sub> 相, 碳化产物为 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C 和 Mo<sub>2</sub>C; 碳化层组织疏松, 有大量圆形孔洞存在, 厚度约为 500~800 μm, 心部组织表现为 MoSi<sub>2</sub> 沿晶和穿晶脆性断裂特征; 碳化产物位于三元 Mo-Si-C 平衡相图中 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C 和 Mo<sub>2</sub>C 三相区内, 试样由内到外, Mo<sub>2</sub>C 含量逐渐升高; 碳化产物主要由 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 碳化形成, 而并非 MoSi<sub>2</sub> 的直接碳化产物。

**关键词:** MoSi<sub>2</sub>; 碳化行为; Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C; 加热元件

**中图分类号:** TB304; TF125      **文献标志码:** A

## Carbonation behavior of MoSi<sub>2</sub> at high temperature

CHEN Hui<sup>1</sup>, MA Qin<sup>1,2</sup>, SONG Qiu-xiang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys, Ministry of Education,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The carbonation behavior of MoSi<sub>2</sub> at high temperature was investigated by XRD, SEM and EPMA. The results show that the internal part of the sample consists of MoSi<sub>2</sub>. The major carbonization productions are Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C and Mo<sub>2</sub>C. The structure of carbonized layer is loose and there is a large number of circular holes with thickness of about 500~800 μm. The internal microstructure of the specimen shows brittle fracture characteristics of MoSi<sub>2</sub>. The carbonized products locate at the Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C and Mo<sub>2</sub>C three-phase region of the ternary Mo-Si-C equilibrium phase diagram. The content of Mo<sub>2</sub>C gradually increases from inner to extra of the sample. The carbonized products form from carbonizing Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, rather than a direct carbonization product of MoSi<sub>2</sub>.

**Key words:** MoSi<sub>2</sub>; carbonation behavior; Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C; heating element

难熔金属硅化物(MoSi<sub>2</sub>)兼具金属和陶瓷的双重特性<sup>[1]</sup>, 因具有较高的熔点(2 030 ℃)、较好的高温抗氧化性和耐腐蚀性<sup>[2-5]</sup>、良好的导热性和导电性以及良好的热稳定性和强度, 而被认为是一种极具潜力的超高温结构材料<sup>[6-9]</sup>。目前, MoSi<sub>2</sub> 被广泛应用是作为高温电炉使用的电热元件<sup>[10-13]</sup>。MoSi<sub>2</sub> 发热元件在 1 000 以上氧化气氛中加热时, 因选择性氧化在表面生成

一层致密的石英玻璃保护膜, 可阻止内部基体的进一步氧化。在空气介质中, MoSi<sub>2</sub> 发热元件的最高使用温度为 1 900 ℃, 炉温可以达到 1 850 ℃<sup>[14-15]</sup>。然而, 在石油化工、化学工业、煤气转化及热处理等行业中, 电热材料经常暴露于 CO、CH<sub>4</sub> 或 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 等含碳气氛中, 这些气氛通过如下反应产生活性碳原子:





电热材料 MoSi<sub>2</sub> 与反应放出的活性碳反应, 发生碳化, 从而加速电热元件的失效与损坏。

对二硅化钼电热元件的高温碳化研究, 至今未见相关报道。本文作者针对某企业在非氧化性气氛中使用二硅化钼元件导致元件过早失效破坏现象, 对碳化元件的心部组织、过渡层组织及碳化层组织进行了组织结构分析, 并对其高温碳化行为进行了初步探讨。

## 1 试验过程

试验原料采用某企业提供的经高温碳化失效的 MoSi<sub>2</sub> 棒材。将 MoSi<sub>2</sub> 棒材线切割出 10 mm 长的棒材 4 段, 进行分析测试。第一段棒材经砂纸打磨抛光后, 使用体积比为 1:6:7 的 HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 腐蚀液腐蚀 2~5 s, 观察试样的金相组织; 取第二段棒材用砂纸打磨抛光后不腐蚀, 进行偏光组织观察和心部 XRD 物相分析; 第三段棒材在不露出心部组织(MoSi<sub>2</sub>)的前提下, 将碳化层打磨出不同深度的横截面, 进行 XRD 分析; 取第四段棒材脆断后进行断口形貌观察。

采用 MEF3 光学显微镜观察试样的明场和偏光组织; 采用 X 射线衍射仪(日本理学 Rigaku D/max-2400 型, Cu 靶, λ=0.154 18 nm)分析试样的物相组成; 采用电子探针(EPMA)分析试样的微区成分; 利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察试样的表面形貌和断口组织; 并对其碳化过程进行分析。

## 2 结果与讨论

图 1 所示为 MoSi<sub>2</sub> 电热元件碳化后的 SEM 像。由图 1 可以看出, 电热元件在含碳气氛中长期使用后, 表面已明显被碳化, 碳化层组织疏松, 厚度约为 500 μm。

为进一步分析电热元件碳化后的物相转变, 分别对心部组织和碳化层进行 XRD 分析, 如图 2 所示。由图 2 可看出, 碳化后试样的心部组织与碳化层的物相发生明显改变, 试样心部组织的主要物相仍为 MoSi<sub>2</sub>, 碳化层的主要物相除了 MoSi<sub>2</sub> 外, 还生成了 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C 和 Mo<sub>2</sub>C 碳化物, 这进一步说明试样已发生明显的碳化腐蚀。

图 3 所示为试样心部组织与渗碳层的 SEM 像。

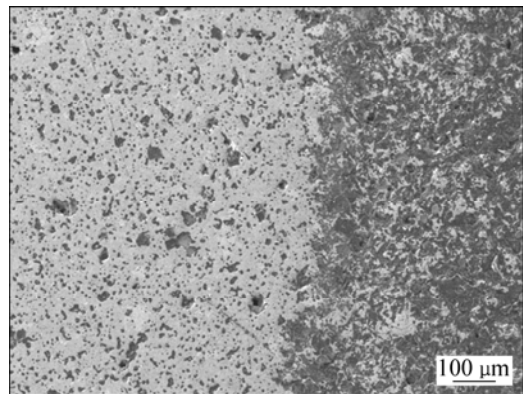


图 1 试样的 SEM 像

Fig.1 SEM image of sample

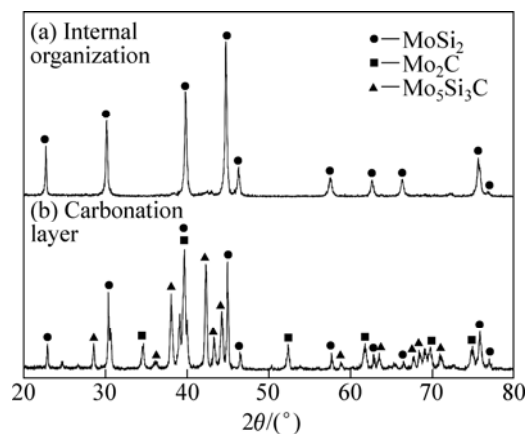


图 2 试样心部和碳化层的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of internal organization (a) and carbonation layer (b) of sample

由图 3 可看出, 心部组织主要由白色的 MoSi<sub>2</sub> 和黑色的 SiO<sub>2</sub> 玻璃相组成(见如图 3(a))。从图 3(b)心部组织的偏光显微镜照片上也可以看到, 黑色相在偏光下表现出明显的黑十字效应, 证明其黑色相为玻璃相。而图 3(c)的碳化层主要由白色、灰色和黑色 3 种相组成, 电子探针微区成分分析其白色相为 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C 及少量 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 灰色相为 MoSi<sub>2</sub>, 黑色为玻璃粘土相。其成分组分如表 1 所列。电子探针分析并没有观察到 Mo<sub>2</sub>C 的存在, 其原因有待进一步研究。

### 2.2 试样的断口分析

图 4 所示为试样碳化后表面、心部组织与碳化层的断口形貌。其中, 图 4(a)所示为试样的表面断口照片, 图 4(b)和(c)所示分别为心部组织与碳化层的断口放大照片。由图 4 可以看出, 试样表层有一层厚度约 500~800 μm 的碳化层, 碳化层组织疏松, 有大量的圆

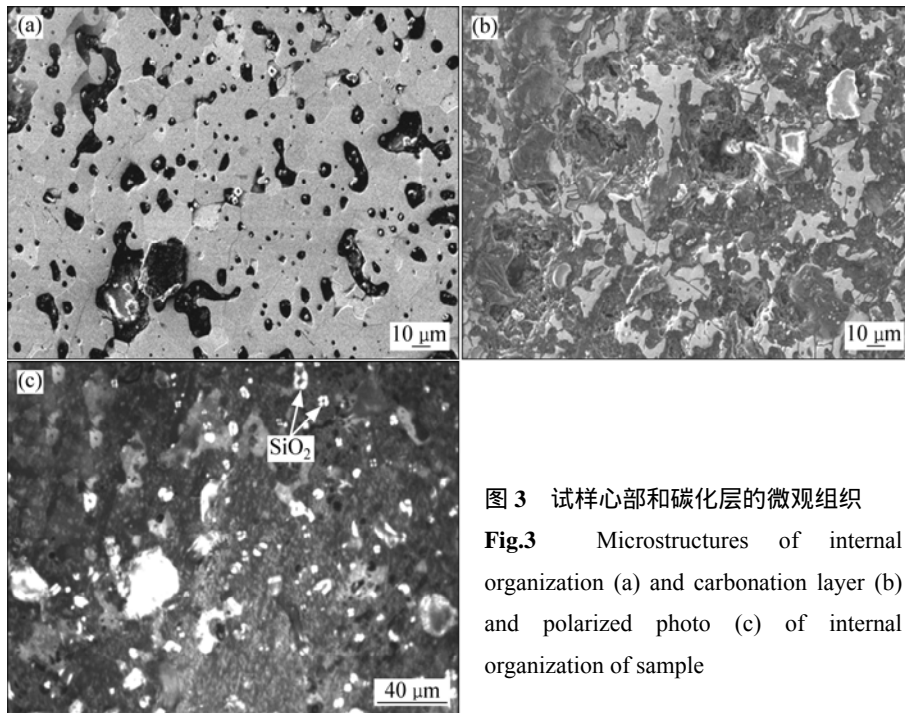


图3 试样心部和碳化层的微观组织

**Fig.3** Microstructures of internal organization (a) and carbonation layer (b) and polarized photo (c) of internal organization of sample

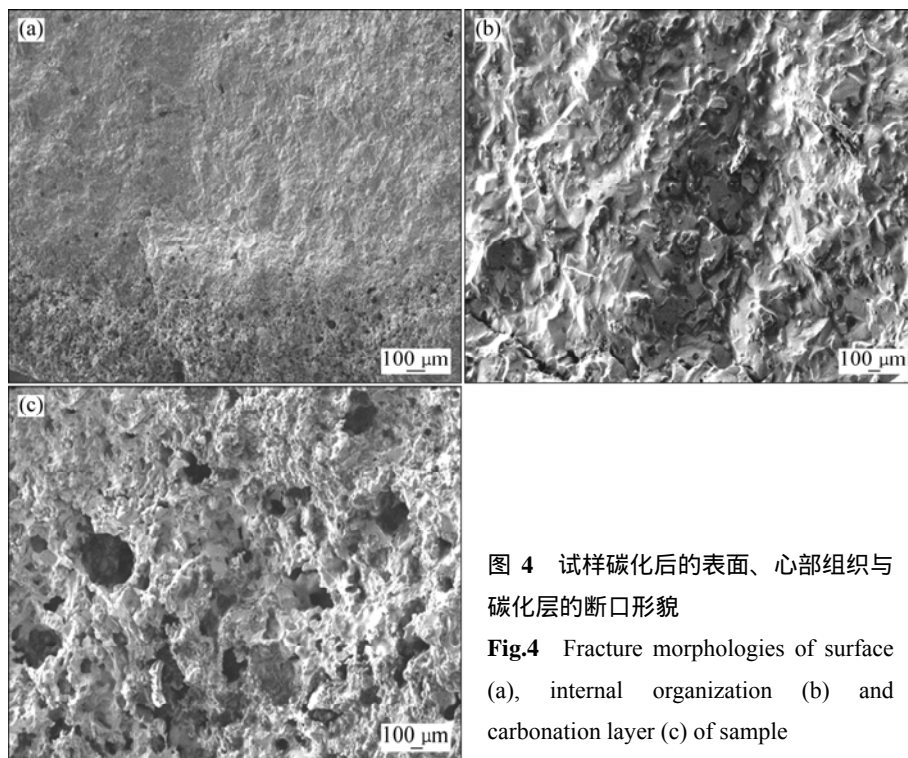


图4 试样碳化后的表面、心部组织与碳化层的断口形貌

**Fig.4** Fracture morphologies of surface (a), internal organization (b) and carbonation layer (c) of sample

表1 试样心部组织和碳化层的 EPMA 分析结果

**Table 1** EPMA analysis results of internal organization and carbonations layer for sample

Sample zone	Phase color	Mole fraction/%			
		Mo	Si	C	Other component (Cl, K, Na, P, Ca, O)
Internal organization		34.743	63.857	—	1.399
Carbonation layer	White	62.512	35.166	0.441	1.881
	Gray	39.672	56.727	1.859	1.742
	Black	—	46.909	0.361	52.730

形孔洞存在, 这是由于试样碳化过程中形成的挥发性物质从试样中排出, 从而在试样碳化层中留下大小不一的孔洞。而试样心部组织的断口照片表现出明显的 MoSi<sub>2</sub> 沿晶和穿晶脆性断裂特征。

### 2.3 试样的碳化过程

为了进一步对试样的碳化过程进行分析, 对碳化层的外表层和内层组织进行了 XRD 分析, 其结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 碳化层表面层主要物相为 Mo<sub>2</sub>C 和 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C, 而碳化层内层的主要物相为 MoSi<sub>2</sub>、Mo<sub>2</sub>C 和 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C。由 Mo<sub>2</sub>C 和 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C 衍射峰强度可知, 在外表层, Mo<sub>2</sub>C 的含量较高; 在内表层, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C 的含量较高, 试样由内到外 Mo<sub>2</sub>C 含量逐渐升高。说明碳化初期以 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 碳化生成 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C 为主, 后期以 MoO<sub>3</sub> 碳化生成 Mo<sub>2</sub>C 为主。碳化产物 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C 和 Mo<sub>2</sub>C 位于三元 Mo-Si-C 平衡相图的 A 区 (见图 6<sup>[16]</sup>), 即 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C 和 Mo<sub>2</sub>C 三相区内。

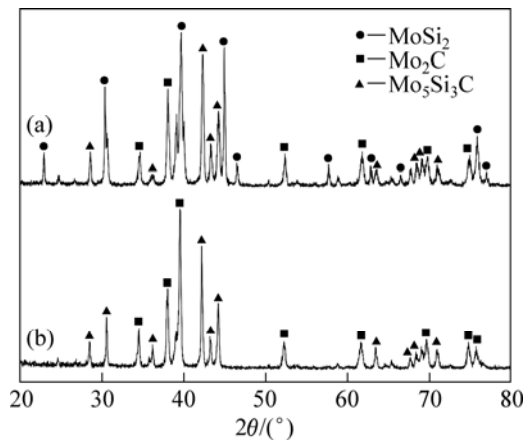


图 5 试样碳化层的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of carbonation layer: (a) Inner; (b) Surface

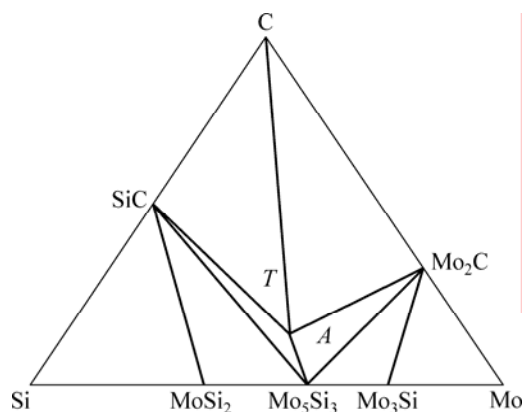
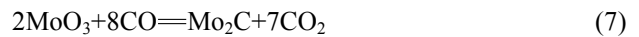
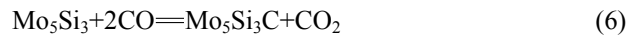
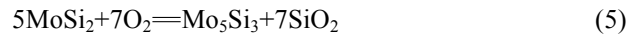


图 6 简化的 Mo-Si-C 三元 1 200 °C 平衡相图<sup>[16]</sup>

Fig.6 Simplified isothermal section of Mo-Si-C ternary system at 1 200 °C (T phase is Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C)

产物中并没有发现 MoSi<sub>2</sub> 的碳化产物 SiC, 可见碳化主要为 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的碳化, 而并非 MoSi<sub>2</sub> 的直接碳化产物。

根据试样碳化后的物相组成以及 Mo-Si-C 三元平衡相图, 分析试样碳化过程中可能发生了如下的反应:



随着温度的升高, 试样中的 MoSi<sub>2</sub> 首先与气体中混合的部分 O<sub>2</sub> 发生如式(4)和(5)的反应, 生成 MoO<sub>3</sub>、Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 及 SiO<sub>2</sub>。生成的 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 会与气体中的 CO 发生如式(6)和(7)的反应, 生成 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C 和 Mo<sub>2</sub>C。此外, 在高温下, CO 可发生分解反应生成活性 C 和 CO<sub>2</sub> 气体。活性 C 与 SiO<sub>2</sub> 发生如式(9)的反应, 生成 CO<sub>2</sub> 和 Si。在高温下, Si 还可以和 SiO<sub>2</sub> 发生反应生成挥发性的 SiO, 如反应式(10)。反应过程中生成的气体和挥发性物质在试样中留下孔洞, 使气体进一步扩散, 最终导致试样失效。

### 3 结论

1) 试样经碳化后, 其心部物相仍为 MoSi<sub>2</sub>, 碳化产物为 Mo<sub>2</sub>C 和 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C; 在碳化层外表层, Mo<sub>2</sub>C 的含量较高, 内表层 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C 的含量较高, 试样由内到外 Mo<sub>2</sub>C 含量逐渐升高;

2) 碳化层组织疏松, 厚度约 500~800 μm, 有大量的圆形孔洞存在, 试样心部组织表现出明显的 MoSi<sub>2</sub> 沿晶和穿晶脆性断裂特征。

3) 碳化初期以 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 碳化生成 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C 为主, 后期以 MoO<sub>3</sub> 碳化生成 Mo<sub>2</sub>C 为主, 碳化产物 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C 和 Mo<sub>2</sub>C 位于三元 Mo-Si-C 平衡相图的 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C 和 Mo<sub>2</sub>C 三相区内; 碳化主要为 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的碳化, 而并非 MoSi<sub>2</sub> 的直接碳化产物。

### REFERENCES

[1] 黄朝晖, 胡建辉, 杨景周, 刘艳改, 房明浩. MoSi<sub>2</sub> 高温氮化行为的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36: 276-278.  
HUANG Zhao-hui, HU Jian-hui, YANG Jing-zhou, LIU Yan-gai,

- FANG Ming-hao. Nitridation behavior of  $\text{MoSi}_2$  at high temperature[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36: 276–278.
- [2] 张厚安, 刘心宇, 陈平, 唐果宁. 稀土和  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  强韧化  $\text{MoSi}_2$  材料的磨粒磨损特性[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(1): 136–139.  
ZHANG Hou-an, LIU Xin-yu, CHEN Ping, TANG Guo-ning. Abrasive wear behaviors of  $\text{MoSi}_2$  reinforced by rare earth and  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  under dry friction[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(1): 136–139.
- [3] YEH C L, CHEN W H. Combustion synthesis of  $\text{MoSi}_2$  and  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 438(2): 165–170.
- [4] GUO Zhi-quan, BLUGAN G, GRAULE T, REECE M, KUEBLER J. The effect of different sintering additives on the electrical and oxidation properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{MoSi}_2$  composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(5): 2153–2161.
- [5] ZHANG Hou-an, LIU Xin-yu, NING Ai-lin, LONG Chun-guang. Rare earth activated sintering of  $\text{MoSi}_2$  and its electric conductivity[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2001, 11(1): 141–144.
- [6] 冯培忠, 曲选辉, 杜学丽, 崔大伟, 田建军, 臧若愚. 陶瓷矿物改性  $\text{MoSi}_2$  发热元件的组织结构和性能[J]. *北京科技大学学报*, 2006, 28(7): 664–667.  
FENG PEI-zhong, QU Xuan-hui, DU Xue-li, CUI Da-wei, TIAN Jian-jun, ZANG Ruo-yu. Microstructure and properties of an  $\text{MoSi}_2$  heating element modified by ceramic compound[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2006, 28(7): 664–667.
- [7] PATEL M, SUBRAMANYUAM J, BHANU PRASAD V V B. Synthesis and mechanical properties of nanocrystalline  $\text{MoSi}_2$ -SiC composite[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 58(3): 211–214.
- [8] PETROVIC J J. Toughening strategies for  $\text{MoSi}_2$ -based high-temperature structural silicides[J]. *Intermetallics*, 2000, 8(9/11): 1175–1182.
- [9] 马勤, 王翠霞, 薛群基, 何荔, 朱雪斌.  $\text{Mo}/2\text{Si}$  混合粉末的摩擦化学效应[J]. *摩擦学学报*, 2002, 22(2): 126–129.  
MA Qin, WANG Cui-xia, XUE Qun-jin, HE Li, ZHU Xue-bin. Tribochemical effects of  $\text{Mo}/2\text{Si}$  powder mixture in ball milling[J]. *Tribology*, 2002, 22(2): 126–129.
- [10] VASUDEVAN A K, PETROVIC J J. Comparative overview of molybdenum disilicide composites[J]. *Mater Sci Eng A*, 1992, 155(1/2): 1–17.
- [11] PETROVIC J J. Toughening strategies for  $\text{MoSi}_2$ -based high-temperature structural silicides[J]. *Intermetallics*, 2000, 8(9/11): 1175–1182.
- [12] 马勤, 阎秉钧, 康沫狂, 杨延清. 金属硅化物的应用与发展[J]. *稀有金属材料与工程*, 1999, 28(1): 10–13.  
MA Qin, YAN Bin-jun, KANG Mo-kuang, YANG Yan-qing. Development and applications of metal silicides[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 1999, 28(1): 10–13.
- [13] MEIER S, HEINRICH G. Processing-microstructure-properties relationship of  $\text{MoSi}_2$ -SiC composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22: 2357–2363.
- [14] 王晓虹, 任耀剑, 冯培忠.  $\text{MoSi}_2$  发热元件表面保护膜的形成与结构[J]. *机械工程材料*, 2008, 32(1): 63–66.  
WANG Xiao-hong, REN Yao-jian, FENG Pei-zhong. Scale of  $\text{MoSi}_2$  heating element[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2008, 32(1): 63–66.
- [15] 冯培忠, 王晓虹, 缪姚军. 一种  $\text{MoSi}_2$  发热元件的组成和结构分析[J]. *硅酸盐通报*, 2007, 26(5): 939–942.  
FENG Pei-zhong, WANG Xiao-hong, MIAO Yao-jun. Analysis of composition and microstructure of  $\text{MoSi}_2$  heating element[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 26(5): 939–942.
- [16] van LOO F J J, SMET F M, RIECK G D, VERSPUI G. Phase relations and diffusion paths in the Mo-Si-C system at 1 200 [J]. *High Temp High Press*, 1982, 14: 25–31.

(编辑 李艳红)