

核壳结构 $\text{MoSi}_2/\text{SiO}_2$ 制备及其低温抗氧化性能郭琳琳^{1,2}, 刘博静¹, 张金君¹, 张雪颖², 苗成朋¹, 武玉琳¹, 杜海燕²

(1. 沧州师范学院化学与化工学院, 河北 沧州 061000;

2. 天津大学, 先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 300110)

摘 要: 为提高 MoSi_2 的低温抗氧化能力, 采用直接预氧化法制备了核壳结构 $\text{MoSi}_2/\text{SiO}_2$ 粉体, 研究了适宜的预氧化条件及 $\text{MoSi}_2/\text{SiO}_2$ 的结构和低温抗氧化性能。结果表明: 经过 800 °C 预氧化处理 1 h 可以得到原位包覆核壳结构 $\text{MoSi}_2/\text{SiO}_2$ 粉体, SiO_2 壳层的形成是基于 MoSi_2 的非选择性氧化以及氧化产物 MoO_3 的挥发, 生成的 SiO_2 壳层为无定形态。 $\text{MoSi}_2/\text{SiO}_2$ 在 400~700 °C 等温循环氧化 12 h 的氧化质量增加率小于 1.6%。

关键词: 二硅化钼; 预氧化法; 核壳结构; 抗氧化性能

中图分类号: TQ174.75; TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0270-07

网络出版时间: 2021-12-01

Low-Temperature Oxidation Resistance of Core-Shell Structure $\text{MoSi}_2/\text{SiO}_2$ GUO Linlin^{1,2}, LIU Bojing¹, ZHANG Jinjun¹, ZHANG Xueying², MIAO Chengpeng¹, WU Yulin¹, DU Haiyan²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Cangzhou Normal University, Cangzhou 061001, Hebei, China;

2. Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300110, China)

Abstract: To improve the low-temperature oxidation resistance of MoSi_2 , a core-shell structured $\text{MoSi}_2/\text{SiO}_2$ was prepared by a direct preoxidation method, and the preoxidation conditions, as well as the structure and the low-temperature oxidation resistance of $\text{MoSi}_2/\text{SiO}_2$ composite, were investigated. Results show that the core-shell structured $\text{MoSi}_2/\text{SiO}_2$ can be obtained under preoxidation at 800 °C for 1 h. The obtained SiO_2 shell is amorphous which is formed due to the non-selective oxidation of MoSi_2 and the evaporation of the oxidation product MoO_3 . The oxidation mass gain rate of $\text{MoSi}_2/\text{SiO}_2$ is <1.6% after isothermal cyclic oxidation at 400~700 °C for 12 h.

Keywords: molybdenum disilicide; preoxidation; core-shell structure; oxidation resistance

MoSi_2 是备受关注的结构材料之一, 被广泛应用于 C/C 复合材料或金属的抗氧化涂层^[1-4]。在辐射式防热涂层研究中, MoSi_2 由于具有高熔点(2030 °C)、适中的密度(6.24 g/cm³)、高发射率和良好的高温抗氧化性能等成为涂层的首选发射剂^[5-7]。 MoSi_2 具有优异的高温抗氧化性, 但是在 400~600 °C 内很容易发生氧化, 并由于体积膨胀呈现粉碎性氧化特征^[8-10]。提高 MoSi_2 低温抗氧化性能方法包括加入第二相^[11-13]或合金元素^[14-15], 以及在高温进行预氧化^[16-17], 这些抗氧化方法主要针对致密的块体

MoSi_2 材料, 而不是 MoSi_2 粉体。

辐射式防热涂层作为热防护系统的外层结构, 在飞行器服役过程中对空气对流热的辐射起着重要作用^[5-7]。 MoSi_2 通常以粉体的形式加入到涂层材料中, 比表面积大, 在煅烧过程中很容易被氧化。在以玻璃为黏结剂制备 MoSi_2 系涂层时, 高温烧结是涂层形成的关键步骤。虽然在涂层制备过程中多采用快速烧结法实现玻璃的熔融和致密化, 但 MoSi_2 的氧化无法避免^[18-19]。Tao 等^[20]研究表明, 以传统烧结法制备 MoSi_2 -硼硅酸盐玻璃涂层, MoSi_2 在制

收稿日期: 2021-04-21。 修订日期: 2021-07-26。

基金项目: 国家自然科学基金(51772203); 河北省高等学校科学技术研究项目(ZC2021008)。

第一作者: 郭琳琳(1979—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 杜海燕(1964—), 女, 博士, 研究员。

Received date: 2021-04-21. Revised date: 2021-07-26.

First author: GUO Linlin (1979—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: guoll@tju.edu.cn

Correspondent author: DU Haiyan (1964—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: hydu@tju.edu.cn

备过程中的氧化比例高达 66.7%。因此提高 MoSi_2 的低温抗氧化性能, 对保证涂层的高发射率非常重要。

本工作利用表面改性, 设计核壳结构复合粉体, 以提高作为辐射式隔热涂层发射剂应用的 MoSi_2 粉体的低温抗氧化性能。鉴于 MoSi_2 在高温可以通过自身氧化形成 SiO_2 保护膜, 因此采用高温处理预氧化法原位生成 SiO_2 壳层。探索了获得核壳结构 $\text{MoSi}_2/\text{SiO}_2$ 复合粉体的适宜预氧化条件, 制备了核壳结构 $\text{MoSi}_2/\text{SiO}_2$, 并对其低温抗氧化性能进行了研究。

1 实验

1.1 样品制备

MoSi_2 粉体(秦皇岛一诺高新材料开发有限公司, 纯度 99.9%, 质量分数), 中位粒径(D_{50})为 $3.721\ \mu\text{m}$, 比表面积为 $1.401\ \text{m}^2/\text{g}$ 。取 MoSi_2 粉末置于坩埚中, 直接放入设定温度的马弗炉中, 处理 10~60 min 后直接高温取出冷却。

1.2 表征

用 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku, 日本)分析样品的晶相组成。用 TM-3030 型扫描电子显微镜(SEM, Hitachi, 日本)观察样品的表面形貌并进行能谱(EDS)分析。用 Nicolet iS5 型 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR, Thermo Scientific, 美国)对样品预氧化前后的化学键及官能团进行测试和分析。采用 ESCALAB 250Xi+型 X 射线光电子能谱仪(XPS, ThermoFisher, 美国)分析 MoSi_2 预氧化前后的元素组成及其化学状态。用 Bettersize3000 型激光粒度仪(丹东百特仪器有限公司, 辽宁)分析 MoSi_2 预氧化前后的粒度分布。通过在 400、500、600 °C 和 700 °C 等温循环氧化以考察 MoSi_2 预氧化前后的低温抗氧化性能, 即在坩埚中放入质量已称量的样品, 并在设定的氧化温度置于马弗炉内, 氧化 1 h 后取出。利用 FA2004N 型分析天平(精确度 0.0001 g, 上海精密科学仪器有限公司, 上海)对氧化前后的坩埚和样品称取质量, 计算 12 h 等温循环氧化的质量变化率。

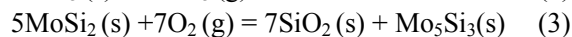
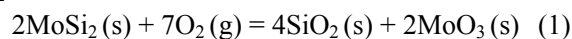
2 结果与分析

2.1 预氧化条件

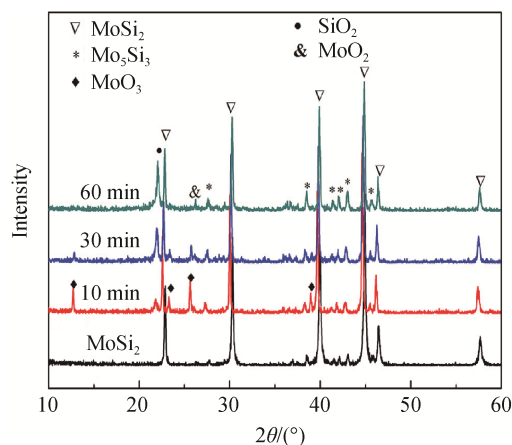
预氧化温度和时间是影响 MoSi_2 粉体表面能否形成 SiO_2 层的关键因素。在对块体材料的研究中, 通常采用比较高的预氧化温度, 利用 MoSi_2 的高温氧化生成致密保护层, 借以改善 MoSi_2 的低温抗氧

化性能。如 Feng 等^[16]将相对致密度为 98.5%的块体 MoSi_2 材料经 1 400 °C 预氧化 1 h 后呈现出优异的低温抗氧化性能, 500 °C 循环氧化 288 h 未发生粉碎性氧化。预氧化时间则影响生成的保护层的厚度, Yakaboylu 等^[17]对块体 MoSi_2 材料在 1 000~1 200 °C 预氧化处理 10~120 min, 得到了平均厚度为 3.1~14.4 μm 的保护层, 有效提高了 MoSi_2 材料的低温抗氧化性能。 MoSi_2 粉体由于粒径小, 比表面积大的特点, 可能呈现出不同于块体材料的氧化特征, 因此首先对预氧化温度和时间进行筛选。

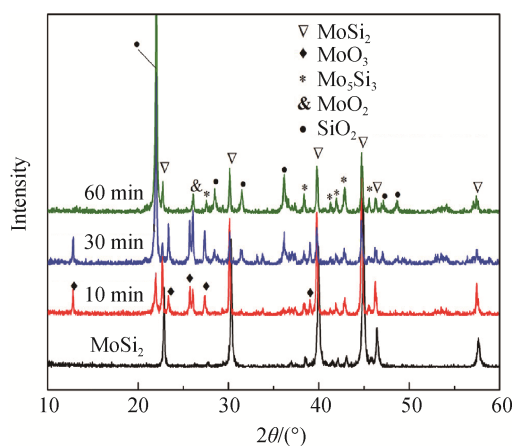
2.1.1 高温(1 000~1 200 °C)预氧化 将 MoSi_2 粉体在 1 000、1 100 °C 和 1 200 °C 进行 10~60 min 不等的预氧化处理, 考察高温预氧化生成氧化膜的可行性。 MoSi_2 粉体经 1 000、1 100 °C 和 1 200 °C 不同时间处理前后样品的 XRD 谱见图 1。由图 1 可见, 原料 MoSi_2 粉体的主晶相为 MoSi_2 (JCPDS 65-2645), 并含有微量 Mo_5Si_3 (JCPDS 65-2783)。1 000、1 100 °C 以及 1 200 °C 煅烧 10 min 后样品中均检测出 MoO_3 (JCPDS 35-0609)的衍射峰, 说明在 1 000~1 200 °C 的高温条件下, MoSi_2 粉体首先发生的是反应式(1)所示的氧化反应。随着氧化时间延长, MoO_3 的衍射峰强度逐渐降低, 这是由于 MoO_3 的蒸发温度为 750 °C^[21], 在高温生成的 MoO_3 逐渐挥发, 当处理时间达到 1 h 后, MoO_3 的衍射峰消失。但同时 Mo_5Si_3 的衍射峰增强, 钼的低价态氧化产物 MoO_2 (JCPDS 32-0671)也被检出, 说明随着时间延长 MoO_3 已完全挥发[反应式(2)], 同时发生了反应式(3)和反应式(4)的氧化反应。 Mo_5Si_3 是 MoSi_2 的高温氧化产物^[21], 低价态氧化产物 MoO_2 的生成是因为体系中可能生成部分 SiO_2 保护层导致氧分压降低^[22]。1 100 °C 和 1 200 °C 热处理的样品中随时间延长, 方石英(JCPDS 32-0671)的衍射峰显著增强, MoSi_2 衍射峰的强度逐渐降低, 说明 MoSi_2 发生了明显氧化, 氧化生成的 SiO_2 以方石英析出。



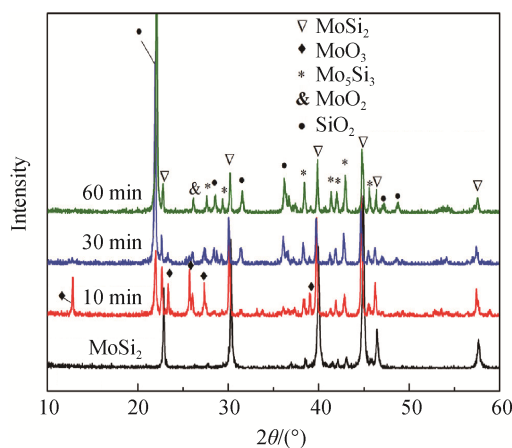
由以上结果分析可知, 在 1 000~1 200 °C, MoSi_2 粉体的氧化产物在氧化初期为 MoO_3 , 但由于粒径小, 高温氧化程度高, 氧化时间短时 MoO_3 尚未挥发不能形成致密保护层, 氧化时间延长则氧化严重, 因此在 1 000~1 200 °C, MoSi_2 粉体的氧化剧烈, 不能通过预氧化生成保护膜, 无法为 MoSi_2 提供抗氧化保护。



(a) 1 000 °C



(b) 1 100 °C

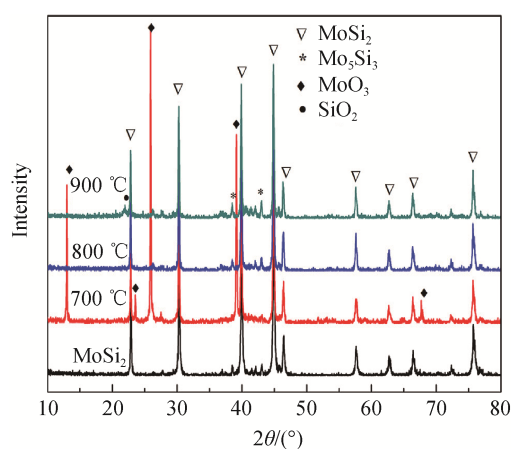


(c) 1 200 °C

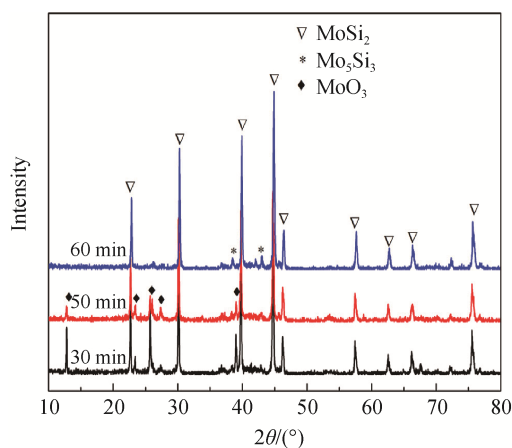
图1 在1000、1100 °C和1200 °C经10~60 min 预氧化处理后样品 MoSi₂ 的XRD谱Fig. 1 XRD patterns of MoSi₂ samples preoxidized at 1000, 1100 °C and 1200 °C for 10–60 min

2.1.2 中温(700~900 °C)预氧化 MoSi₂ 粉体在700~900 °C预氧化1 h前后的XRD谱见图2a。MoSi₂ 经700 °C热处理后,可检测到氧化产物 MoO₃ (JCPDS 35-0609)的衍射峰,说明发生了反应式(1)

所示的氧化反应;800 °C及900 °C热处理的样品中未检出 MoO₃ 的衍射峰。800 °C预氧化不同时间样品的XRD谱见图2b,由图2b可见,预氧化30 min的样品中可检测到 MoO₃ 的衍射峰,随时间延长,衍射峰强度降低,至预氧化1 h完全消失,但是 MoSi₂ 的衍射峰强度没有明显变化。说明在800 °C预氧化时时,氧化生成的 MoO₃ 在一段时间内可以充分挥发,使得生成 SiO₂ 保护层可能实现;900 °C热处理样品中 Mo₅Si₃ 的衍射峰开始增强,说明在900 °C, MoSi₂ 的高温氧化已经开始,见反应式(3)。因此,选择800 °C预氧化1 h作为 MoSi₂ 粉体预氧化处理条件,预氧化得到的 MoSi₂ 记为样品 PO-MoSi₂。



(a) 700, 800 °C and 900 °C for 1 h



(b) 800 °C for 30–60 min

图2 在700、800 °C和900 °C预氧化1 h以及800 °C预氧化30~60 min样品的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of MoSi₂ preoxidized at 700, 800 °C and 900 °C for 1 h and preoxidized at 800 °C for 30–60 min

以上结果说明,对于 MoSi₂ 粉体来说,适宜的预氧化温度远远低于块体 MoSi₂ 材料的预氧化温度,且氧化膜的形成机理不同致密 MoSi₂ 材料的高温选择性氧化,而是基于800 °C Mo和Si的同时氧

化以及氧化产物 MoO_3 的挥发形成 SiO_2 壳层。由于 XRD 谱中未检出 SiO_2 晶相的衍射峰, 说明生成的 SiO_2 壳层为无定形态。

2.2 $\text{MoSi}_2@\text{SiO}_2$ 的结构

图 3 为预氧化前后 MoSi_2 粉体的粒径分布曲线。由图 3 可见, MoSi_2 粉体的 D_{10} (样品的累计粒度分布数达到 10%时所对应的粒径)、 D_{50} (中值粒径)和 D_{90} (样品的累计粒度分布数达到 90%时所对应的粒径)分别为 0.638、3.721 μm 和 16.810 μm , 粒度分布范围为 0.128~55.870 μm ; 预氧化得到的样品 PO- MoSi_2 的 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别为 1.260、4.453 μm 和 20.460 μm , 粒度分布范围为 0.276~86.350 μm 。 MoSi_2 预氧化后粒径尺寸增加, 粒径分布范围向粒径增大的方向移动。 MoSi_2 粉体中 0.128~0.276 μm 的粉体呈现 1 个分布峰, 累计分布比例为 6.26%, 而在样品 PO- MoSi_2 的粒径分布曲线中, 0.276 μm 以下没有分布, 推测经过预氧化, 小于 0.276 μm 的小颗粒已经完全氧化。同时较大颗粒经过预氧化形成 SiO_2 包覆层, 使得粒径增大。

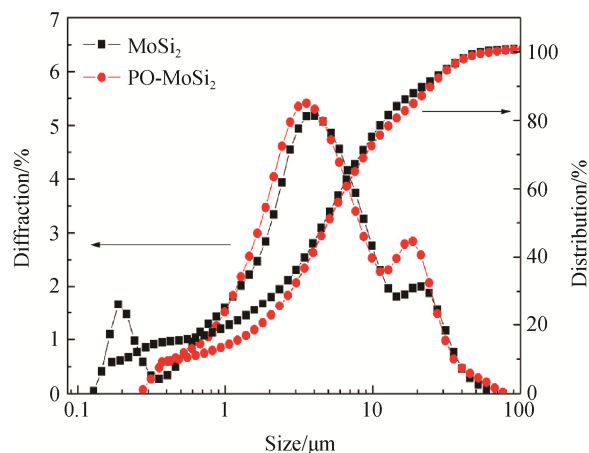
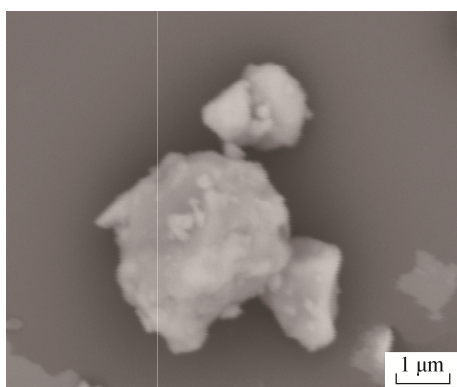
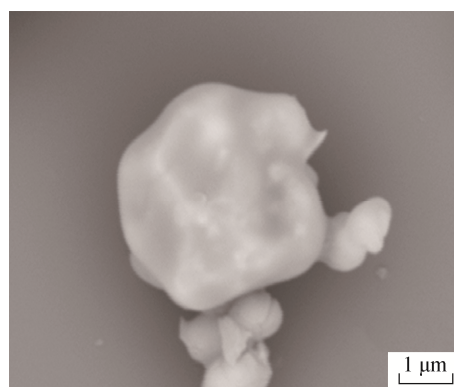


图 3 样品 MoSi_2 和样品 PO- MoSi_2 的粒径分布曲线
Fig. 3 Particle size distribution curves of MoSi_2 and PO- MoSi_2 samples

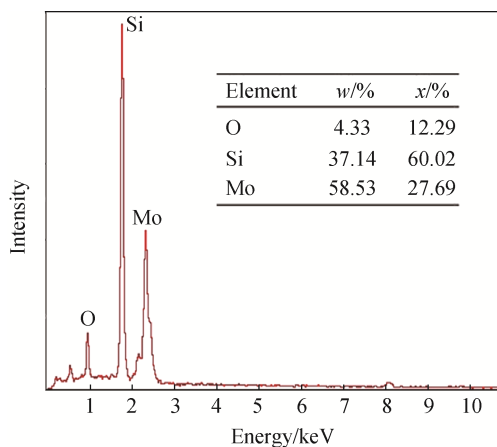
预氧化前后 MoSi_2 粉体的微观形貌和 EDS 元素面分布结果见图 4。由图 4a 可见, MoSi_2 粉体为形状不规则颗粒, 表面粗糙且有棱角, 大颗粒周围附着一些微小颗粒。预氧化处理后颗粒表面变得圆润光滑(图 4b)。证实在预氧化过程中, 颗粒表面吸附



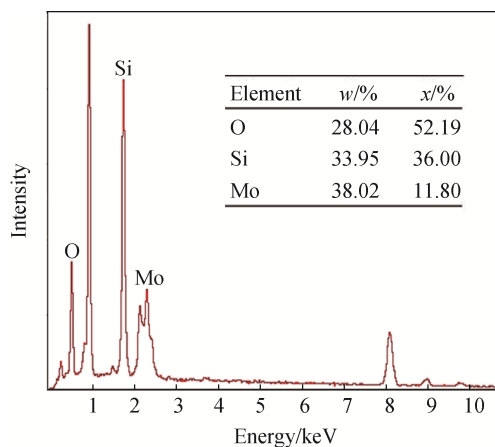
(a) SEM image of MoSi_2 Sample



(b) SEM image of PO- MoSi_2 sample



(c) EDS mapping analysis of MoSi_2 sample



(d) EDS mapping analysis of PO- MoSi_2 sample

w is mass fraction; x is mole fraction.

图 4 样品 MoSi_2 及样品 PO- MoSi_2 的 SEM 照片和 EDS 元素面分布
Fig. 4 SEM images and EDS mapping analysis of MoSi_2 and PO- MoSi_2 samples

的小颗粒和颗粒棱角首先发生氧化,同时颗粒表面发生氧化,氧化产物在颗粒表面形成壳层。EDS 元素面分布结果表明(图 4c 和图 4d),预氧化后颗粒表面 Mo 元素含量显著降低,同时氧元素含量明显增大,进一步证实 MoSi_2 粉体表面已发生氧化,Mo 元素含量显著降低说明 Mo 被氧化且其氧化产物 MoO_3 在预氧化处理过程中挥发,而预氧化过程中与 Si 结合的氧原子则增加了表面氧元素的含量,见反应式(1)和反应式(2)。

图 5 为预氧化前后 MoSi_2 粉体的红外光谱。在整个波长范围内, MoSi_2 的红外光谱没有明显的吸收带,而预氧化处理后的样品 PO-MoSi_2 的红外光谱可检测到位于 1100 、 800 cm^{-1} 和 475 cm^{-1} 的吸收带,分别为 Si-O-Si 网络的不对称拉伸振动、对称拉伸振动和弯曲振动^[23],表明预氧化处理后在 MoSi_2 颗粒表面有 SiO_2 生成。

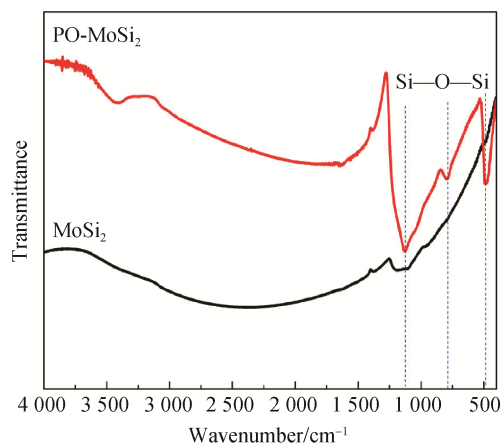
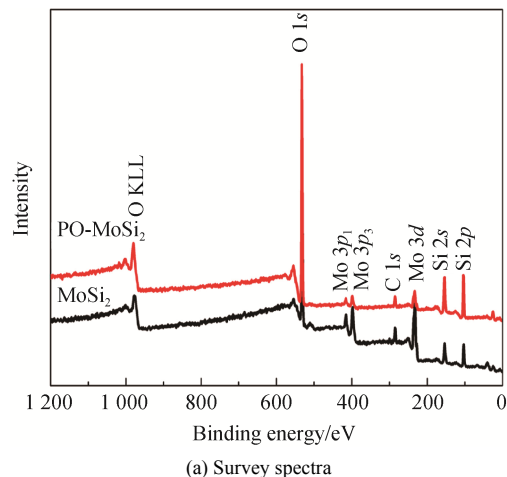


图 5 样品 MoSi_2 及样品 PO-MoSi_2 的红外光谱

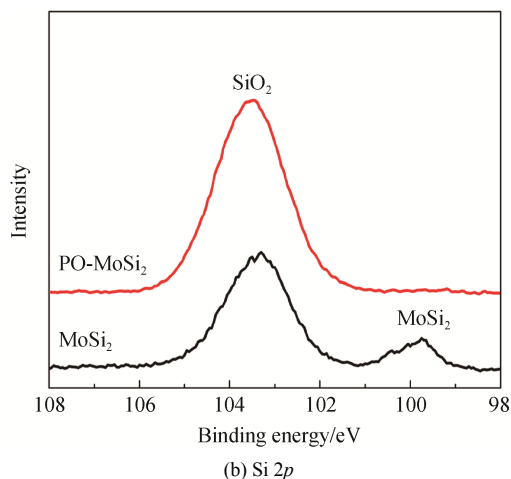
Fig. 5 Fourier transformed-infrared spectra of MoSi_2 and PO-MoSi_2 samples

图 6 为预氧化前后 MoSi_2 粉末的 XPS 谱。样品 MoSi_2 和样品 PO-MoSi_2 中均检测到 Mo $3d$ 、Mo $3p$ 、Si $2s$ 、Si $2p$ 、O $1s$ 和 O KLL 的 Auger 峰的特征峰。与样品 MoSi_2 的 XPS 谱相比,在样品 PO-MoSi_2 中,Mo $3d$ 和 Mo $3p$ 峰明显变弱,而 Si $2s$ 、Si $2p$ 和 O $1s$ 的峰显著变强。在图 6b 所示的高分辨率 Si $2p$ 谱中,样品 MoSi_2 的 Si $2p$ 谱中同时出现 SiO_2 (103.7 eV) 和 MoSi_2 (99.5 eV) 对应的能谱峰^[24],而样品 PO-MoSi_2 中仅有对应 SiO_2 (103.7 eV) 的峰。对样品 PO-MoSi_2 的 Si $2p$ 谱进行深度剖面 XPS 分析,不同刻蚀时间的 Si $2p$ 能谱如图 7 所示。由图 7 可见,刻蚀前只有 1 个结合能位于 103.7 eV 的峰,说明表面仅存在 SiO_2 。当刻蚀时间达到 44 s 时,结合能为 99.5 eV 的峰开始出现并随刻蚀时间增加而增强,表明刻蚀一

定时间后 SiO_2 壳层已经被穿透,因此检测到内部的 MoSi_2 。XPS 分析进一步说明经过预氧化处理,在 MoSi_2 表面形成 SiO_2 层,形成核壳结构复合粉体。



(a) Survey spectra



(b) Si $2p$

图 6 样品 MoSi_2 和样品 PO-MoSi_2 的 XPS 谱
Fig. 6 XPS spectra of MoSi_2 and PO-MoSi_2 samples

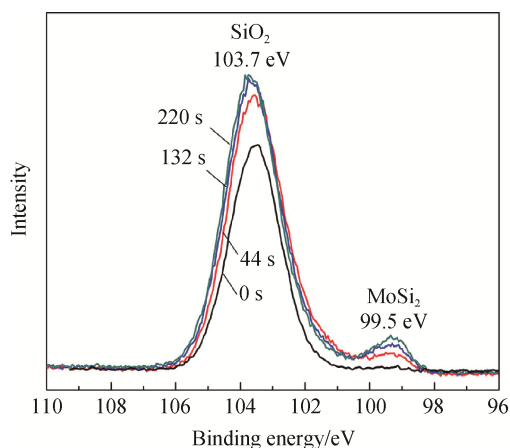


图 7 不同刻蚀时间下样品 PO-MoSi_2 的区域 Si $2p$ XPS 谱
Fig. 7 Regional XPS spectra of the Si $2p$ of PO-MoSi_2 sample for various etching time

2.3 $\text{MoSi}_2@SiO_2$ 的低温抗氧化性能

分别在 400 、 500 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 对样品

PO-MoSi_2 粉体进行了等温循环氧化研究, 并和样品 MoSi_2 粉体进行对比。不同温度下样品 MoSi_2 和样品 PO-MoSi_2 的循环氧化质量变化如图 8 所示。由图 8 可见, MoSi_2 粉体在 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 呈现不同程度质量增加的趋势, 不同温度下的质量增加趋势在热处理 $2\sim 4\text{ h}$ 呈抛物线型增长, 随时间延长, 基本呈现线性质量增加趋势, 说明在此温度范围内 MoSi_2 粉体的氧化特征为“非保护性氧化”^[25]。 MoSi_2 粉体在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的氧化速率最快, 12 h 氧化质量增加率为

57.84% , 反应(1)的理论质量变化为 73.63% , 说明在此温度 12 h 氧化比例已达 78.55% 。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化时样品体积呈现明显膨胀, 为 O_2 向 MoSi_2 粉体内部扩散提供了通道, 使得 O_2 和 MoSi_2 表面充分接触, 因此氧化反应速率高。而随氧化温度升高, 氧化质量增加趋势渐缓。在较高温度, 由于氧化产物的部分保护作用, 钼、硅和氧的扩散速率减慢, 反应速率下降。但是由于在 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化反应不能生成完整保护膜, 因此整体呈现非选择性氧化特征。

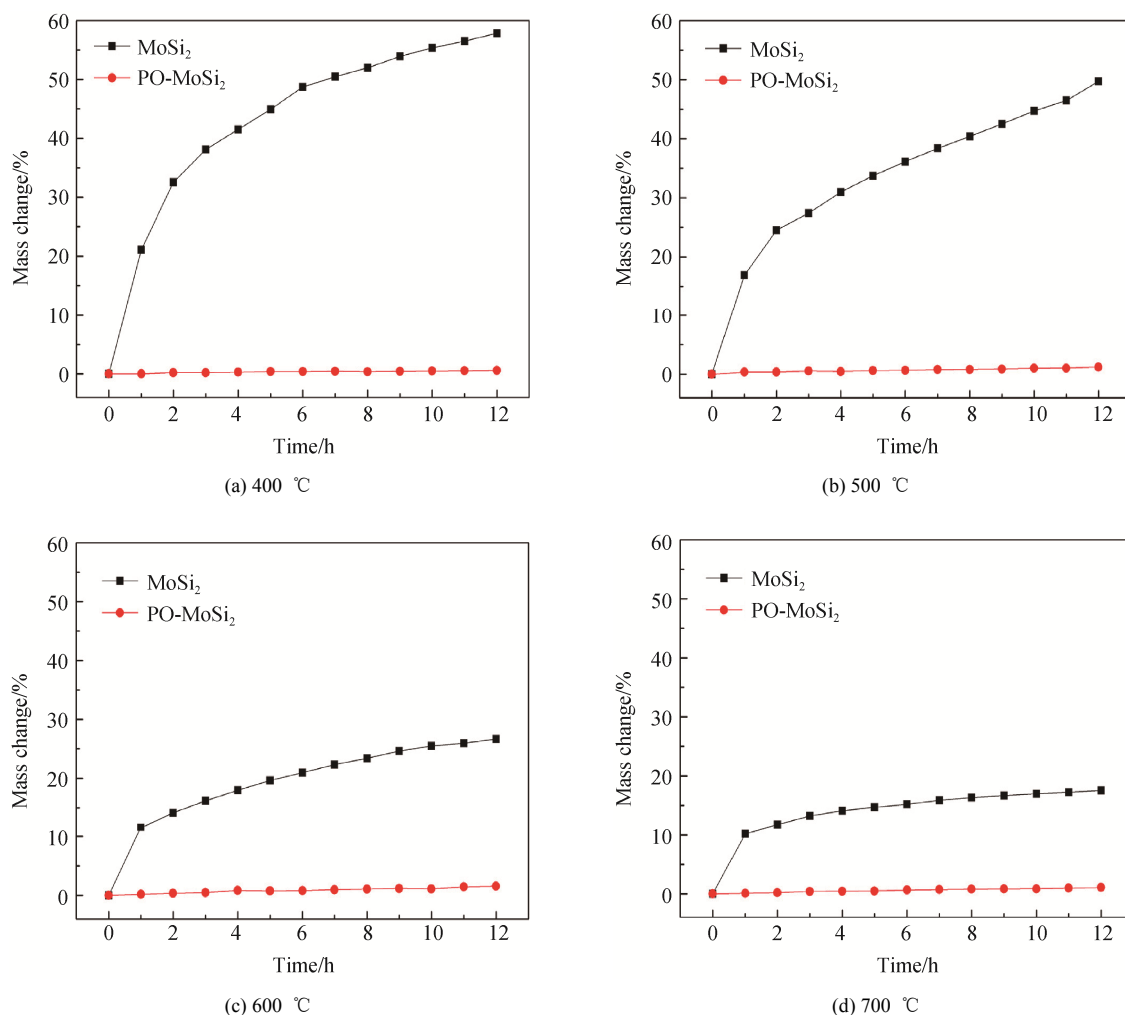


图 8 样品 MoSi_2 和样品 PO-MoSi_2 经 400 、 500 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 循环氧化 12 h 的质量变化曲线
Fig. 8 Mass changes of MoSi_2 and PO-MoSi_2 samples oxidized at 400 , 500 , $600\text{ }^\circ\text{C}$ and $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h

样品 PO-MoSi_2 在 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 循环氧化测试中, 氧化质量变化随时间延长呈极小幅度增加, 等温循环氧化 12 h 后氧化质量变化均小于 1.6% 。图 9 为样品 PO-MoSi_2 在 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 循环氧化 12 h 后的 XRD 谱。由图 9 可见, 氧化后样品 PO-MoSi_2 中均未检测出钼的氧化物衍射峰, 主要物相为 MoSi_2 , 且衍射峰强度无明显变化。说明样品 PO-MoSi_2 在 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 呈现出优异的低温抗氧化

性能。 MoSi_2 表面形成 SiO_2 壳层后, 若发生氧化反应, 将包含至少 2 个过程: 1) O_2 通过 SiO_2 膜扩散到 $\text{SiO}_2/\text{MoSi}_2$ 界面; 2) O_2 在 $\text{SiO}_2/\text{MoSi}_2$ 界面上与 MoSi_2 反应。在较低温度, O_2 在 SiO_2 膜中的扩散是氧化速率的主要控制机制, 而 O_2 在 SiO_2 膜中的扩散系数非常小, 因此, 在 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$, SiO_2 壳层的形成可以显著地提高 MoSi_2 的抗氧化性能。

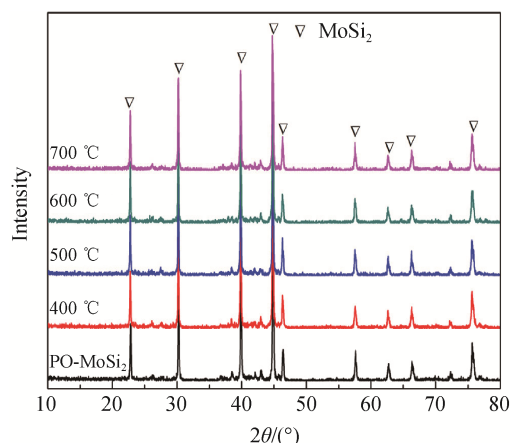


图9 样品 PO-MoSi₂ 经 400、500、600 °C 和 700 °C 循环氧化 12 h 的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of PO-MoSi₂ sample oxidized at 400, 500, 600 °C and 700 °C for 12 h

3 结论

为提高 MoSi₂ 粉体的低温抗氧化性能, 采用直接预氧化法将 MoSi₂ 粉体在 800 °C 预氧化 1 h, 制备了核壳结构 MoSi₂@SiO₂。生成的 SiO₂ 壳层为无定形态, SiO₂ 壳层形成是基于 MoSi₂ 的非选择性氧化以及氧化产物 MoO₃ 的挥发。核壳结构 MoSi₂@SiO₂ 的构筑显著提高了 MoSi₂ 的低温抗氧化性能, 400~700 °C 等温循环氧化 12 h 氧化质量增加率小于 1.6%。

参考文献:

- [1] PETROVIC J J. MoSi₂-based high-temperature structural silicides[J]. MRS Bull, 1993, 18(7): 35–40.
- [2] YAO Z, STIGLICH J, SUDARSHAN T S. Molybdenum silicide based materials and their properties[J]. J Mater Eng Perform, 1999, 8(3): 291–304.
- [3] 曾燮榕, 李贺军, 杨峥. 碳/碳复合材料表面 MoSi₂-SiC 复相陶瓷涂层及其抗氧化机制[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(1): 10–17.
ZENG Xierong, LI Hejun, YANG Zheng. J Chin Ceram Soc, 1999, 27(1): 10–17.
- [4] 王博, 黄剑锋, 刘淼, 等. 水热温度对 SiC-C/C 复合材料表面水热电泳沉积 SiCn-MoSi₂ 复合抗氧化涂层的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(2): 318–324.
WANG Bo, HUANG Jianfeng, LIU Miao, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(2): 318–324.
- [5] TAO X, XU X, GUO L, et al. MoSi₂-borosilicate glass coating on fibrous ceramics prepared by *in-situ* reaction method for infrared radiation[J]. Mater Des, 2016, 103: 144–151.
- [6] WANG Y, SU D, JI H, et al. Gradient structure high emissivity MoSi₂-SiO₂-SiOC coating for thermal protective application[J]. J Alloys Compd, 2017, 703: 437–447.
- [7] SHAO G, WU X, KONG Y, et al. Thermal shock behavior and infrared radiation property of integrative insulations consisting of

MoSi₂/borosilicate glass coating and fibrous ZrO₂ ceramic substrate[J]. Surf Coat Technol, 2015, 270: 154–163.

- [8] CHOU T C, NIEH T G. Mechanism of MoSi₂ pest during low temperature oxidation[J]. J Mater Res, 1993, 8(1): 214–226.
- [9] MESCHTER P J. Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide[J]. Metal Mater Trans A, 1992, 23(6): 1763–1772.
- [10] KUROKAWA K, HOUZUMI H, SAEKI I, et al. Low temperature oxidation of fully dense and porous MoSi₂[J]. Mater Sci Eng: A, 1999, 261(1/2): 292–299.
- [11] WANG G, JIANG W, BAI G, et al. Effect of addition of oxides on low-temperature oxidation of molybdenum disilicide[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(4): 731–734.
- [12] 高朋召, 黄诗婷, 汪文祥, 等. MoSi₂-再结晶 SiC 复合材料的高温抗氧化性能及氧化机理[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(6): 789–795.
GAO Pengzhao, HUANG Shiting, WANG Wenxiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(6): 789–795.
- [13] GAO P Z, CHENG L, YUAN Z, et al. High temperature mechanical retention characteristics and oxidation behaviors of the MoSi₂(Cr₅Si₃)-RSiC composites prepared via a PIP-AAMI combined process[J]. J Adv Ceram, 2019, 8: 196–208.
- [14] YANAGIHARA K, PRZYBYLSKI K, MARUYAMA T. The role of microstructure on pesting during oxidation of MoSi₂ and Mo(Si, Al)₂ at 773 K[J]. Oxid Met, 1997, 47(3/4): 277–293.
- [15] INGEMARSSON L. Oxidation behaviour of a Mo(Si, Al)₂ based composite at 1 500 °C[J]. Intermetallics, 2011, 19(9): 1319–1329.
- [16] FENG P, WANG X, HE Y, et al. Effect of high-temperature preoxidation treatment on the low-temperature oxidation behavior of a MoSi₂-based composite at 500 °C[J]. J Alloys Compd, 2009, 473(1): 185–189.
- [17] YAKABOYLU G A, YUMAK T, SABOLSKY K, et al. Effect of high temperature preoxidation treatment on the oxidation behavior of MoSi₂- and WSi₂-Al₂O₃ composites[J]. J Alloys Compd, 2020, 816: 152499.
- [18] SHAO G, WU X, CUI S, et al. High emissivity MoSi₂-TaSi₂-borosilicate glass porous coating for fibrous ZrO₂ ceramic by a rapid sintering method[J]. J Alloys Compd, 2017, 690: 63–71.
- [19] DU B, ZHOU S, ZHANG X, et al. Preparation of a high spectral emissivity TaSi₂-based hybrid coating on SiOC-modified carbon-bonded carbon fiber composite by a flash sintering method[J]. Surf Coat Technol, 2018, 350: 146–153.
- [20] TAO X, LIU J, XU X, et al. Comparative study of MoSi₂-borosilicate glass coatings on fibrous ceramics prepared by *in-situ* reaction method and two-step method[J]. J Alloys Compd, 2016, 684: 488–495.
- [21] WIRKUS C D, WILDER D R. High-temperature oxidation of molybdenum disilicide[J]. J Am Ceram Soc, 1966, 49(4): 173–177.
- [22] BARTLETT R W, MCCAMONT J W, GAGE P R. Structure and chemistry of oxide films thermally grown on molybdenum silicides[J]. J Am Ceram Soc, 1965, 48(11): 551–558.
- [23] BERTOLUZZA A, FAGNANO C, ANTONIETTA MORELLI M, et al. Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass[J]. J Non-Cryst Solids, 1982, 48(1): 117–128.
- [24] ZHAO J, HE H, HU W, et al. Interface characterization of Mo/Si multilayers[J]. Chin Opt Lett, 2016, 14(8): 83401–83404.
- [25] BUNDSCHUH K, SCHÜTZE M. Materials for temperatures above 1 500 °C in oxidizing atmospheres. Part I: Basic considerations on materials selection[J]. Mater Corros, 2001, 52(3): 204–212.