

三元层状 MoAlB 材料的研究进展

刘艳明¹, 张依偲¹, 汪欣², 王晨¹

(1. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 二元过渡金属硼化物因高熔点、高硬度和高导热性等优点在航空航天领域具有重要应用前景。然而, 该类材料的本征脆性和较差的抗氧化性严重制约了其在高温极端环境下的应用。MAB 相是在二元硼化物晶胞中引入 IIIA 和 IVA 族元素原子得到的一类新型三元层状硼化物, 兼具陶瓷和金属诸多优异性能, 其中 MoAlB 具有优异的断裂韧性、抗氧化性、损伤容限特性和机械加工性, 成为 MAB 相材料的研究热点。本文概述了 MoAlB 粉末、块体、涂层的制备方法及其基本性能, 包括理化、力学、摩擦和抗高温氧化性能等; 讨论了 MoAlB 的改性方法及机制, 旨在明确 MoAlB 材料在制备和应用过程中存在的关键问题及可能的解决途径, 并指出了 MoAlB 材料的潜在应用领域。

关键词: MAB 相; MoAlB 材料; 高温抗氧化性; 自愈合

中图分类号: TG148

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)07-2639-14

二元过渡金属硼化物因包含金属键、共价键和离子键而呈现高熔点、高硬度及优异的导电导热性能^[1]。如 ZrB₂^[2-3]、HfB₂^[4-5]、TiB₂^[6-7]等材料熔点可达 3000~3400 °C, 硬度在 20~30 GPa 之间, 热膨胀系数约 6.3~7.4×10⁻⁶ K⁻¹^[8-9], 这些优良特性使其成为超高温陶瓷的重要一员。超高温陶瓷是高超声速飞行器的鼻锥、翼前缘和超燃冲压发动机燃烧室的关键应用材料^[10]。然而, 本征脆性、缺陷敏感性、较差的抗氧化性能严重制约了它们在高温极端环境下的应用^[1], 且机械加工性较差使其加工成本较高。

材料脆性的本质源于强的共价键, 因此, 改善脆性需从材料电子结构及化学键特性入手。近几十年来, 通过在二元碳/氮化物晶胞中插入一层主族元素原子得到具有层状结构的 MAX 相 (M 为过渡金属元素, A 为 IIIA 族和 IVA 族元素, X 为 C 或者 N 元素^[11])^[12-14], 其 M-X 为强共价键, M-A 为弱的化学键, 使 MAX 相综合了陶瓷和金属的共同优点: 耐高温、抗氧化、抗热冲击、导电、导热、易加工^[12]。根据 MAX 相的结构和性能特征, 近些年人们采用类似的方法在二元硼化物晶胞中引入 IIIA 和 IVA 族元素原子得到了新型三元层状硼化物 MAB 相材料^[15-19], 目前发现的 A 位元素有 Al 和 Zn。和二元过渡金属硼化物不同, MAB 材料硬度较低, 但具有优异的断裂韧性、抗氧化性、损伤容限特性

和机械加工性。

截至目前, 报道的 MAB 相主要有: MoAlB^[20]、WAlB^[21]、Fe₂AlB₂^[22-23]、Cr₂AlB₂^[16]、Mn₂AlB₂^[24]、Cr₄AlB₆^[16]、Cr₃AlB₄^[25]、Cr₄AlB₄^[26]、Ru₂ZnB₂^[16]等。其中, 部分 MAB 相热稳定性较差, 如 Cr₂AlB₂ 在 900~1200 °C 下发生分解^[27], Fe₂AlB₂ 在 1236 °C 以上可被分解^[28], 而 MoAlB 的热稳定性最高, 其在 1435 °C 以上的氩气气氛下开始分解^[29]。同时, MoAlB 具有最高的 Al 原子含量, 是目前报道的在高温环境服役时唯一具有优异抗氧化性能的过渡金属硼化物陶瓷材料, 在高温结构陶瓷或高温抗氧化涂层方面具有广阔应用前景。

本文总结了 MoAlB 材料在理论计算和基础实验等方面的主要成果, 介绍了 MoAlB 粉末、块体、涂层的制备方法及相关性能, 讨论了 MoAlB 材料的关键问题和改性机制, 并对 MoAlB 材料的应用进行了展望。

1 MoAlB 的基本特性

1.1 MoAlB 的晶体结构

MoAlB 是 Jeitschko 等^[20]在 1966 年发现的一种三元过渡金属硼化物, 具有正交晶体结构, 属 Cmcm 空间群, 理论密度值为 6.45 g cm⁻³。2016 年, Kota 等^[18]首次采用高分辨扫描透射电镜 (high resolution scanning transmission electronic microscopy, HRSTEM) 获得 MoAlB 的

收稿日期: 2022-05-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51701157, 52071274); 陕西省自然科学基金基础研究计划 (2022JM-261); 陕西省创新人才推动计划-青年科技新星项目 (2020KJXX-062); 西安石油大学研究生创新项目 (YCS21111018)

作者简介: 刘艳明, 女, 1988 年生, 副教授, 西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065, 电话: 029-88382536, E-mail: liuyym@xsyu.edu.cn

高分辨原子图像，如图 1a 所示。Lu 等^[30]同样采用 HRSTEM 手段测得 MoAlB 的晶格常数为 $a=0.32$ nm, $b=1.396$ nm, $c=0.31$ nm, 这和相关理论计算结果吻合^[31-32], MoAlB 的晶胞体积及原子位置参数见表 1。此外, MoAlB 的密度泛函理论计算结果^[31,33-34]表明, Mo-B 键和 B-B 键为强共价键结合, 而 Al-Al 键和 Mo-Al 键为弱金属键结合, 这和 MAX 相的化学键合特性相似, 这种化学键合使 MoAlB 兼具金属和陶瓷的优良特性。MoAlB 的晶体结构由 Mo-B 亚晶格与双层 Al 原子交错组成, 如图 1b 所示^[35], 其中 Mo-B 层层内结合较强, 而 Mo-B 层和 Al 层的层间结合较弱, 这种纳米层状结构使得 MoAlB 在断裂过程中产生的裂纹易于沿弱结合面偏转, 赋予材料良好的韧性和损伤容限性; 此外, 层间结合较弱的 Al 原子在高温氧化条件下易于从结构中向外扩散, 从而生成 Al₂O₃ 保护膜, 使合金具有优异的抗高温氧化性能^[36]。

1.2 MoAlB 的合成与制备

图 2 是 Mo-Al-B 在 1000 °C 时的相图, 在 1000 °C 时 MoAlB 可以在较宽的成分范围内存在^[37], 而 Cr₂AlB₂^[38]、Cr₃AlB₄^[38]、Fe₂AlB₂^[39-40]、Mn₂AlB₂^[38]等其他 MAB 相被证实仅稳定存在于一个固定的成分点。

MoAlB 稳定存在成分范围(原子分数)为 31.3%~34.1% Mo, 32.8%~36.5% Al, 31.4%~34.2% B^[37]。

但是, 相关实验表明^[16,29,41], 在一些块体或单晶 MoAlB 中 Al 元素含量仅为 15% 时该相依然稳定存在, 说明 MoAlB 具有较高的结构稳定性。目前, 制备的 MoAlB 材料主要包括粉末、单晶、块体和涂层。

1.2.1 MoAlB 单晶

1976 年, Sinel'nikova 等^[42]通过在缓慢冷却的 Al 熔体溶液中自发结晶, 获得了非均匀熔融 MoAlB。1997 年, Okada 等^[43]同样采用高温金属溶液法, 利用 Mo 和 B 粉末, 在熔融 Al 溶剂中生长了片状和针状的 MoAlB 单晶, 其最大尺寸为 0.3 mm×7.0 mm×9.3 mm。2018 年, Shi 等^[44]将 MoB 和 Al 粉末混合, 在高温下 (1100~1500 °C) 烧结 20 h 后冷却至室温, 采用 HCl 刻蚀多余 Al 原子后真空干燥 10 h 获得高纯度 MoAlB 单晶, 单晶形状和尺寸均可通过调整烧结温度及 Al 和 MoB 的比例来获得。随后, Fu 等^[45]采用元素粉末烧结法合成了长度在 10 μm 左右的均匀棒状结构 MoAlB 单晶, 指出其具有良好的电催化活性。2022 年, Huang 等^[46]采用高温熔盐法成功生长了面内各向异性的层状 MoAlB 单晶, 并观察到了其明显的三维电导率各向异性。

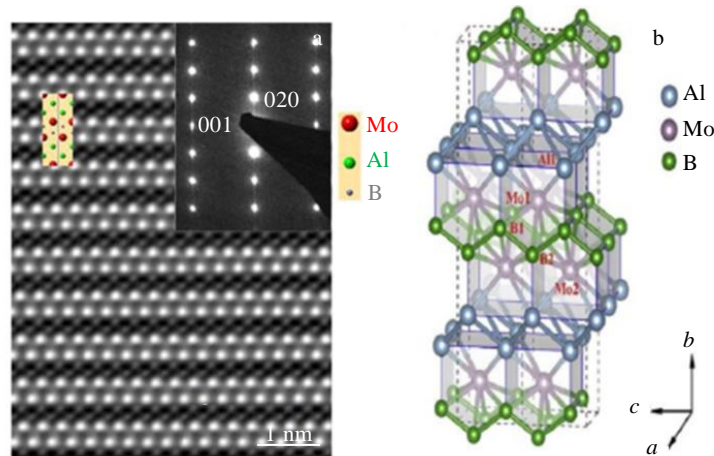


图 1 MoAlB 的 HRSTEM 像和晶体结构示意图

Fig.1 HRSTEM image of MoAlB along the [001] zone axis (a)^[18] and crystal structure of MoAlB phase (b)^[35]

表 1 MoAlB 的晶格常数、晶胞体积及原子位置参数

Table 1 Lattice constants, crystal cell volume and atomic position parameters of MoAlB^[30-32]

	Calculated value	Experimental value
Lattice constants (a, b, c)/nm	(0.318 98, 1.390 24, 0.309 28)	(0.319 87, 1.392 18, 0.309 27)
Volume, V_0 /nm ³	0.136 84	0.137 77
Atomic position	Mo (0, 0.410 55, 0.25)	Mo (0, 0.410 52, 0.25)
	Al (0, 0.198 53, 0.25)	Al (0, 0.198 49, 0.25)
	B (0, 0.033 46, 0.25)	B (0, 0.033 83, 0.25)

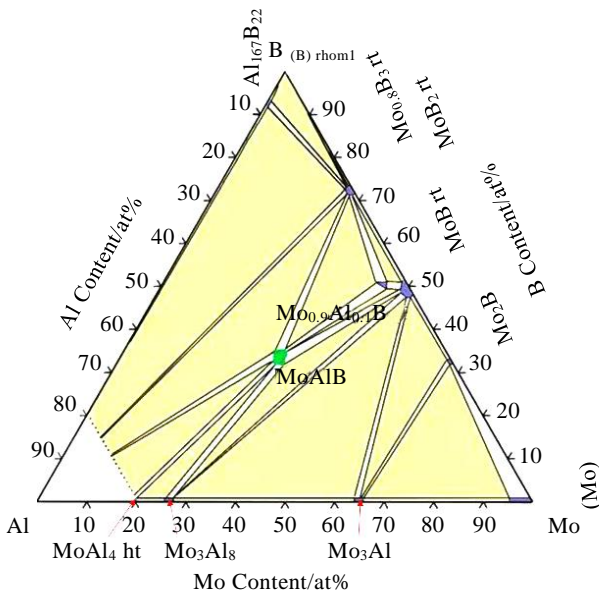


图2 Mo-Al-B 相图 (1000 °C)

Fig.2 Ternary phase diagram of the Mo-Al-B system at 1000 °C^[37]

1.2.2 MoAlB 块体

2016年, Kota等^[18]首次采用反应热压烧结法将 MoB 和 Al 粉末在 1200 °C、39 MPa 热压条件下保温 5 h 后合成了块体 MoAlB。样品致密度 (94%) 和纯度相对较低, 含有较多 Al₃Mo 和 Al₂O₃ 等杂质相, 在 1300 °C 表现出优异的抗氧化性, 从而使 MoAlB 材料成为高温陶瓷的研究热点。随后, 他们测试了多晶 MoAlB 的热力学参数^[29], 在 298 K 下的标准生成焓为 -132.0±3.2 kJ·mol⁻¹。2018年, Xu等^[47]采用二次烧结工艺制备了 MoAlB, 即先在 1100 °C 下无压烧结合成高纯度 MoAlB 粉末, 然后通过热压烧结 (温度 1600 °C、压力 60 MPa、保温 1 h) 制备了致密度高达 96.7% 的 MoAlB 块体。相比于 Kota等^[18]的研究成果, 该 MoAlB 陶瓷只含有陶瓷杂质相 MoB₂。2018年, Lu等^[48]采用 Mo:Al:B=1:1.3:1 (摩尔比) 的混合粉末, 利用热压烧结法 (1200 °C、25 MPa、1 h) 得到致密的 MoAlB 块体, 其中含有少量 Al₂O₃ 和 Al₃Mo 杂质相。此外, Lu等^[30]还采用冷压后高温烧结的方法制备了 MoAlB 块体, 即先在 300 MPa 下对 MoB 和 Al 的混合粉末进行冷压, 然后在 1000 °C 下烧结 15 h 后制备 MoAlB 块体。由此可见, 相比于热压烧结, 冷压烧结制备 MoAlB 块体需要较高压力和较长时间, 合成效率较低。但总体而言, 反应烧结法制备 MoAlB 陶瓷均需在高温高压条件下合成, 能耗较高。

2019年, Wang等^[49]以元素粉末为原料, 先在 10 MPa 下保压 5 min 获得坯体, 然后采用放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 方法在不同温度

(800~1200 °C)、40 MPa 压力下烧结 10 min 制备了 MoAlB 块体, 在 800 °C 烧结的样品中仍然发现 Mo₃Al₈ 和 MoB₂ 杂质相, 但在 1100~1200 °C 烧结的样品中只有单相 MoAlB。2020年, Su等^[50]也采用 SPS 方法在 1100~1200 °C 制备了单相 MoAlB 陶瓷块体, 致密度高达 97.1%。由此可见, 相比于热压烧结法, SPS 方法制备 MoAlB 陶瓷时烧结温度显著降低、烧结时间缩短, 可获得更加致密的单相组织。

综上, MoAlB 块体可以在低至 1200 °C 以下温度采用传统的热压烧结或 SPS 工艺制备, 相比于二元过渡金属硼化物的高温烧结 (>1700 °C)^[51], 易于实现大规模生产和应用。但进一步提高 MoAlB 块体的纯度、致密度及获得细小组织仍是提高其性能的关键。

1.2.3 MoAlB 粉末

目前, MoAlB 粉末主要作为增强体来提高复合材料的摩擦磨损性能^[52-53], 常见制备方法是传统的混合粉末烧结法^[47,54]。即将 Mo、Al、B 粉末或者 MoB 和 Al 粉末按照一定比例混合后进行高温 (1100~1200 °C) 烧结, 反应时间 1~15 h, 但由于低熔点 Al 在高温下容易气化, 因此要求混合粉末富 Al (30%~60%, 摩尔分数), 烧结结束后再采用 HCl 溶液将多余 Al 刻蚀去除。这种方法制备的 MoAlB 粉末纯度较低, 含有一定的 Al₂O₃、MoB₂ 等中间相, 且烧结温度高, 制备时间长, 颗粒尺寸较大。2020年, Liu等^[55]以 Al、B、Mo 粉末为原料, 使用 160% 的过量 Al, 在熔融 NaCl 中高温 (1000 °C) 焙烧 6 h 后获得了高纯度 MoAlB 粉末, 并且 MoAlB 颗粒表现出 3 种不同的形状/尺寸, 即: 圆形颗粒 (1~5 μm)、片状颗粒 (直径小于 5 μm) 和具有不同长度 (最大 20 μm) 和直径 (最大 5 μm) 的柱状晶体。晶粒的形状和尺寸可通过控制烧结工艺参数来获得。由此可见, 相比于混合粉末烧结法, 熔盐法制备 MoAlB 粉末的温度可减小至少 100 °C, 且晶粒尺寸较小。

1.2.4 MoAlB 涂层

MoAlB 优异的抗氧化性能使其作为高温防护涂层具有广阔应用前景。但 MoAlB 高温高压的苛刻制备条件极大程度限制了 MoAlB 涂层制备及其性能研究。物理气相沉积, 如磁控溅射, 是制备 MAB 相的潜在技术, 主要归因于: 沉积粒子的“热钉扎”效应使涂层局部呈现高温高压特点; 原子尺度的均匀混合可降低 MAB 成相势垒。Achenbach^[56]于 2019 年采用双靶 (MoB, Al) 磁控溅射制备出 MoAlB 涂层, 但沉积温度高达 700 °C, 使基片选取和设备应用受限; 中间杂质相 MoB₂ 和 AlB₂ 降低了涂层纯度; 此外, 沉积态涂层具有粗大的柱状结构 (图 3a), 使涂层抗氧化性能

较差。因此，实现高纯、致密 MoAlB 涂层的低温制备是一个重要的研究方向。

MoAlB 优异的力学性能使其作为耐磨涂层也得到一定研究。Li^[57]等采用常压等离子喷涂技术在不同电弧功率下在 316 钢表面制备了 MoAlB 陶瓷涂层，涂层中均含有 MoB 和 Al₂O₃ 杂质相，致密度随电弧功率增加而增加，但如图 3b 所示，涂层整体致密性及表面质量均低于磁控溅射 MoAlB 涂层。

1.3 力学性能和物理性能

力学性能是 MoAlB 作为高温结构陶瓷或高温涂层材料应用的基本性能，表 2 总结了 MoAlB 和其他 MAB 相化合物及典型 MAX 相化合物的基本力学性能和物理性能。由表可得，不同文献中 MoAlB 材料的性能略有差异，这与材料的制备工艺及微观结构(致密度、晶粒尺寸、杂质相)密切相关。如 Kota^[18]测试了 MoAlB 在垂直于热压方向和平行于热压方向的抗压强度，分别为 1940 和 1420 MPa，不同方向上材料强度的差异源于材料晶粒尺寸及择优取向的不同。总而言之，目前报道的 MoAlB 材料的维氏硬度为 8.4~13.95 GPa^[18,42,47-50]，抗弯曲强度为 306.8~476.6 MPa^[47-50]，抗压缩强度为 1620~1940 MPa^[18,47,49-50]，断裂韧性为 4.3~6.5 MPa·m^{1/2}^[47-50]，电阻率为 34.4~49 μΩ·cm^[18,42,47,50]，导热系数 29.2~37.6 W·m⁻¹·K⁻¹^[18,47,50]，热膨胀系数为 9.5~10.1×10⁻⁶ K⁻¹^[18,50]。相比于热压烧结法，采用放电等离子烧结法制备的 MoAlB 材料因结构致密且杂质相较少而表现出较高的综合力学性能和导电、导热性能。与二元硼化物相比，MoAlB 的硬度较低，因此机械加工性能较好。此外，如图 4^[18]所示，MoAlB 块体在 9.8 N 的载荷下，仅在压痕边角处产生弯曲的裂纹，说明 MoAlB 具有一定的损伤容限性。

由表 2 还可以看出，在 MAB 相中，与 Mn₂AlB₂ 相比，MoAlB 的力学性能较高；与 Fe₂AlB₂ 相比，二者硬度相当，但 MoAlB 韧性和电阻率较低。与典型

MAX 相材料相比，MoAlB 材料的密度、硬度和抗压缩强度较高，抗弯曲强度接近，但断裂韧性较低，说明 MoAlB 脆性较高且抗损伤能力差；二者的电导率相当，均具有良好导电性能。

1.4 抗氧化性和热稳定性

MoAlB 陶瓷高温应用的关键是其表面能否生成致密 Al₂O₃ 保护膜，氧化膜生成取决于氧化温度和时间。Mou 等^[68]研究了 MoAlB 陶瓷在中低温 450~850 °C 范围下循环氧化 100 h 的氧化行为。在 450~550 °C 下氧化初期 (50 h)，由于 MoO₃、B₂O₃ 的挥发导致样品失重；50 h 后，生成 Al₂O₃ 的质量和 MoO₃、B₂O₃ 的挥发量大致持平；在 650~850 °C 下，MoAlB 表面生成了厚度约 0.4~0.6 μm 的致密连续 Al₂O₃ 氧化膜，可有效阻挡氧的内扩散以及 MoO₃、B₂O₃ 的氧化蒸发，氧化机理如图 5 所示。相比于 Mo-Si-B 陶瓷^[69-71]，MoAlB 在 750~850 °C 的抗氧化性能良好，可抑制因多孔氧化膜的形成和 MoO₃ 的蒸发而导致材料发生分解的有害反应。Kota 等^[72]发现 MoAlB 块体在 1100~1350 °C 氧化 200 h 时表面可生成连续的 α-Al₂O₃ 保护膜，其在 1300 和 1350 °C 氧化动力学近似遵循立方规律，如图 6 所示；且 Al₂O₃ 氧化膜与基体结合良好，这是由于 MoAlB 的热膨胀系数 (9.5×10⁻⁶ K⁻¹)^[18,73]与 α-Al₂O₃ (8.5×10⁻⁶ K⁻¹) 较为接近，可显著减少由热应力产生的开裂和剥落；但在 1400 °C 氧化时，表面氧化膜严重开裂与剥落。此外，他们对 MoAlB 块体在 1200 °C 进行循环氧化 125 次，每次保温 1 h，氧化膜依然与 MoAlB 结合良好，表现出良好的循环抗氧化能力。Xu 等^[47]也证实了 MoAlB 块体在 800~1400 °C 具有良好的抗恒温氧化性能；在 1600 °C 循环氧化 5 次累计 50 h 后，MoAlB 表面依然生成了结合良好的致密 Al₂O₃ 膜。但是，MoAlB 在 1200 °C 以上长期氧化后边角处尺寸发生变化^[72]，如图 7 所示；相比于 MAX 相 Ti₂AlC 在 1200 °C 氧化 2800 h 后的边角部位仍可保持垂

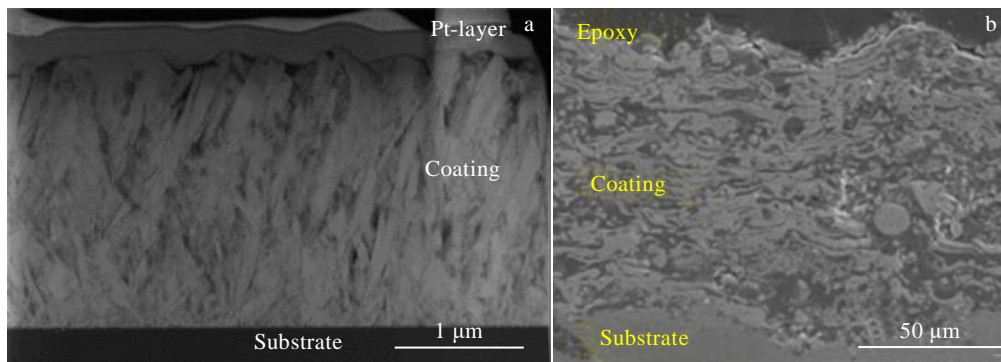


图 3 磁控溅射和等离子喷涂方法制备的 MoAlB 涂层的截面组织

Fig.3 Cross-section microstructures of magnetron sputtered (a)^[56] and plasma sprayed (b)^[57] MoAlB coating

表 2 部分 MAB 相和典型 MAX 相的物理和力学性能

Table 2 Physical and mechanical properties of some MAB and typical MAX phases

Compound	Preparation method	Vickers hardness/ GPa	Bending strength/ MPa	Compressive strength/ MPa	Fracture toughness/ MPa·m ^{1/2}	Thermal conductivity coefficient/ W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	Electrical resistivity/ μΩ·cm	Coefficient of thermal expansion/K ⁻¹
MoAlB single crystal ^[42]	Metal Al solutions	10.976	-	-	-	-	6.8	-
MoAlB bulk ^[18]	HP	10.6±0.3	-	1940±103 _⊥	-	35	36-49	9.5×10 ⁻⁶
MoAlB bulk ^[47]	HP	9.3±0.4	456.4±19.1	1620.2±85.6	4.3±0.1	29.21±0.01	34.4	-
MoAlB bulk ^[48]	HP	8.405±0.3	306.8±10.2	-	4.91±0.09	-	-	-
MoAlB bulk ^[49]	SPS	12.3	476.6	1670	6.5	-	-	-
MoAlB bulk ^[50]	SPS	13.95±0.93	465.8	1467.6	5.45	37.56	37	10.1×10 ⁻⁶
Fe ₂ AlB ₂ bulk ^[19]	HP	10.2±0.2	232±25	2101±202	5.4±0.2	-	227	10.3×10 ⁻⁶ ^[58]
Fe ₂ AlB ₂ bulk ^[59]	HP	10.7±0.5	337±8	-	4.6±0.2	-	-	-
Fe ₂ AlB ₂ bulk ^[34]	HP	10.0±0.4	242±27	2082±157 _⊥ 1992±176 _∥	5.0±0.3 _⊥ 5.3±0.6 _∥	-	-	-
Mn ₂ AlB ₂ bulk ^[24]	HP	8.7±0.6	-	1240±100	-	-	18.52-20	18.6×10 ⁻⁶ ^[24] 14.0×10 ⁻⁶ ^[58]
Ti ₃ AlC ₂ bulk ^[60]	HP	3.3-5.0	375	785	5.3	27.5	32	8.7×10 ⁻⁶
Ti ₃ AlC ₂ bulk ^[61]	HP	2.7	340	764	7.2	-	28.7	-
Ti ₃ AlC ₂ bulk ^[14]	SPS	3.8-4.2	-	-	-	-	-	-
Ti ₃ SiC ₂ bulk ^[60]	HP	3.5-5.5	420	854	5.8	33.97	21	9.0×10 ⁻⁶
Ti ₃ SiC ₂ bulk ^[62]	HP	4	260±20	580±20	-	34	22.2	9.2×10 ⁻⁶
Ti ₃ SiC ₂ bulk ^[63]	SPS	4.8	~610	-	~5.42	~28.5	-	-
Ti ₂ AlC bulk ^[64]	HP	4.5	-	-	-	-	37	8.2×10 ⁻⁶
Ti ₂ AlC bulk ^[65]	HP	2.8	275	-	6.5	-	22.6	-
Cr ₂ AlC bulk ^[66]	HP	6.4	513	-	4.7	-	-	-
Cr ₂ AlC bulk ^[67]	HP	3.5	378	-	-	17.5	71.4	1.33×10 ⁻⁵

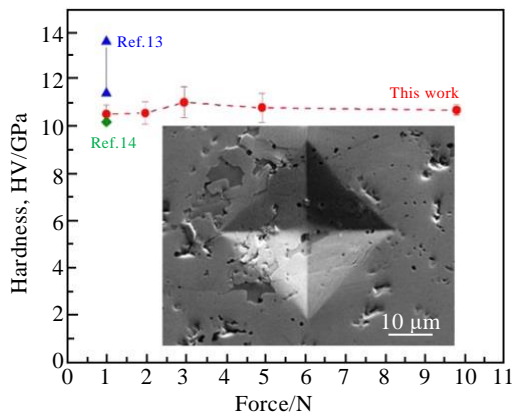


图 4 不同载荷下 MoAlB 块体的维氏硬度

Fig.4 Vickers micro indentation hardness at different indentation loads for MoAlB bulk (inset shows indent formed under a 9.8 N load)^[18]

直^[74], 这说明 MoAlB 高温氧化后的尺寸稳定性较差, 但具体原因尚不明确。此外, MoAlB 的层状结构使其抗氧化性能呈现各向异性。Shi 等^[44]在 1100 和 1300 °C 分别制备出了针状和片状 MoAlB 单晶, 发现 (010) 面的面积较大, 在氧化过程中生成了致密 Al₂O₃ 保护膜, 其抗氧化性优于 (001) 和 (100) 晶面。

虽然目前对块体 MoAlB 陶瓷的抗氧化性能研究较多, 但在研究结果上还存在如下差异及争议: (1) Xu 等^[47]报道 MoAlB 在 1200 °C 氧化时生成的 Al₂O₃ 保护层比较疏松, 在 1400 °C 下才变得致密; 而 Kota 等^[72]在 1100 °C 下就观察到了致密 Al₂O₃ 层。此外, Xu 等^[47]报道 MoAlB 在 1200 °C 下氧化 10 h 的样品增重为 0.28 kg m⁻², 是 Kota 等^[72]制备的 MoAlB 在类似氧化条件下的氧化增重的 (0.003~0.007 kg m⁻²) 的 40~93 倍。(2) Xu 等^[47]测得样品在 1400 °C 下氧化

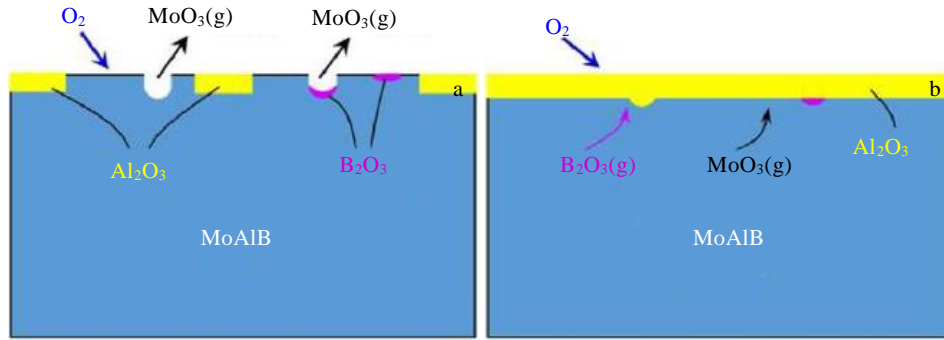


图 5 MoAlB 块体在不同温度下的氧化机理示意图

Fig.5 Schematic diagrams of the oxidation mechanisms for MoAlB bulk at temperature ranges of 450-650 °C (a) and 750-850 °C (b) in air^[68]

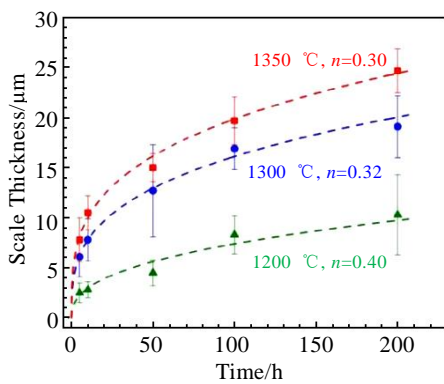


图 6 MoAlB 块体样品氧化膜厚度随恒温氧化时间的变化

Fig.6 Scale thickness as a function of isothermal oxidation time for bulk MoAlB samples^[72]

10 h 的氧化层厚度为 5 μm，而 Kota^[72]测得样品在 1300 °C 下氧化 5 h 的氧化层厚度已高达 6 μm。（3）Kota^[72]在 1400 °C 观察到了氧化层灾难性剥落，而 Xu 等^[47]发现只有在 1400 °C 以上才能生成完全致密的 Al₂O₃ 保护层，且在 1600 °C 的循环氧化条件下 Al₂O₃ 氧化膜依然与基体结合良好。（4）Xu 等^[47]在 800 °C 和 1000 °C 氧化后的 MoAlB 表面没有观察到新相和氧化增重，作者解释在此条件下无反应发生。然而，此结果也可能是因为生成的 MoO_x(2<x<3)没有被检测到，因为在 700 °C 以上，MoO₃ 的挥发速度与生成速度相同^[75]。MoAlB 块体氧化动力学上的显著差异可能与其微观结构（晶粒尺寸、致密度、晶粒取向等）密切相关，因此需要深入的基础研究来揭示 MoAlB 材料

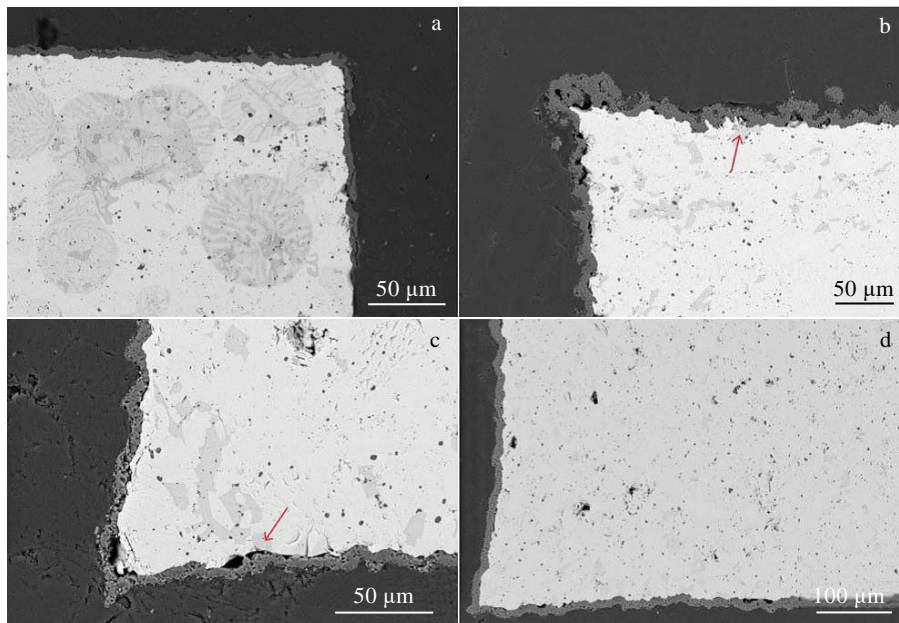


图 7 MoAlB 块体等温氧化后的边角处微观形貌

Fig.7 Morphologies of MoAlB samples corners after isothermal oxidation under different conditions^[72]: (a) 1100 °C/200 h, (b) 1200 °C/200 h, (c) 1300 °C/10 h, and (d) 1350 °C/10 h

的氧化过程及机理。

与块体材料相比, MoAlB 粉末表现出不同的抗氧化性能。Kota 等^[72]发现 MoAlB 粉末在 1100~1400 °C 氧化 100 h 后的氧化产物为 Al₁₈B₄O₃₃, 而非 MoAlB 块体的最终氧化产物 Al₂O₃。Wang 等^[76]研究了 MoAlB 粉末在 700~1000 °C 时的初始氧化行为(图 8), 发现 MoAlB 粉末在 690 °C 开始氧化, 表面生成棒状 MoO₃; 随着氧化温度升高至 950 °C, 较多 MoO₃ 和 B₂O₃ 挥发造成氧化失重; 在 800 °C 氧化时开始生成 Al₄B₂O₉, 随着温度升高至 1000 °C, 较多板条状 Al₄B₂O₉ 覆盖在 MoAlB 表面, 可阻挡 MoAlB 粉末的进一步氧化。由此可以看出, 与块体材料相比, 粉末 MoAlB 具有高比表面积, 导致氧化反应程度较高、开始氧化温度较低; 在氧化过程中, Al₂O₃ 和 B₂O₃ 容易反应形成 Al-B-O 相。

目前, 关于 MoAlB 涂层的抗氧化性研究鲜有报道。Achenbach^[56]采用磁控溅射在 700 °C 制备出 MoAlB 涂层, 但涂层厚度较薄(2 μm), 且粗大的柱状结构为氧提供了快速扩散通道, 涂层在 1200 °C 氧化 30 min 后, 低熔点氧化物 MoO₃、B₂O₃ 蒸发气化后在

Al₂O₃ 氧化层/涂层、涂层/基体界面留有较多孔洞, 使涂层尺寸稳定性及结合力变差, 如图 9 所示。尽管如此, MoAlB 涂层的氧化动力学仍低于相同氧化条件下的 MAX 相 Ti₂AlC 涂层^[77], 表明其抗氧化性能优于 Ti₂AlC 涂层。优化 MoAlB 涂层沉积工艺、调控涂层微观结构, 是提高 MoAlB 涂层抗氧化性能的关键。

MoAlB 结构中的 Mo-B 层和 Al 原子层的层间结合较弱, 使得 MoAlB 材料容易分解为相应的二元硼化物和单质 Al。Kota 等^[29]研究了 MoAlB 在氩气气氛和真空条件下的热稳定性, 发现当温度超过 1435 °C 时, MoAlB 分解成 MoB 和液态 Al。目前报道的其他 MAB 相的热稳定性相对较低, 如 Fe₂AlB₂^[28]、Mn₂AlB₂^[24] 及 Cr₂AlB₂^[27] 的热分解温度分别为 1236, 1100, 900 °C。

1.5 高温力学性能和抗热震性能

Chen 等^[78]研究了 MoAlB 块体从室温到高温(1100 °C)下的力学性能, 静态抗压缩强度测试结果表明 MoAlB 的韧脆转变温度约为 800~900 °C, 这和 Bai 等^[34]人的研究结果一致。在韧脆转变温度以下, MoAlB 的断裂方式为脆性断裂, 抗压缩强度约为 2 GPa;

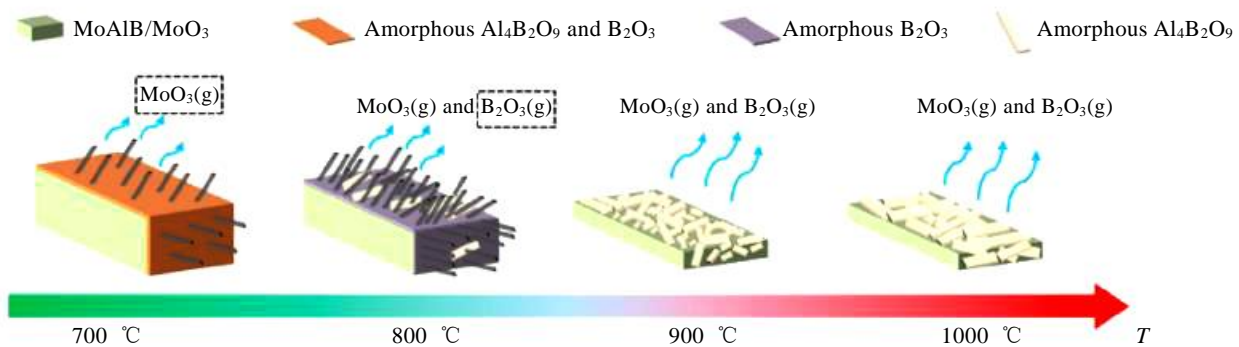


图 8 MoAlB 粉末在不同氧化温度下的反应机理示意图

Fig.8 Schematic diagram of the reaction process mechanism of MoAlB powders exposed to air at 700 °C-1000 °C in the initial stage (the possible existence of gas phases is marked by dotted boxes)^[76]

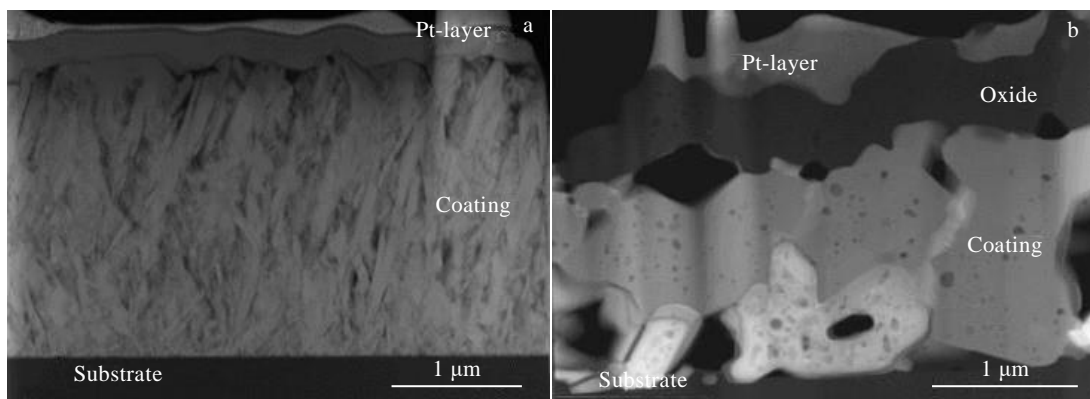


图 9 MoAlB 涂层氧化前后的截面形貌

Fig.9 STEM morphologies of MoAlB coating: (a) as-deposited and (b) after oxidation in ambient air at 1200 °C for 30 min^[56]

在韧脆转变温度以上，MoAlB 表现出非线性弹性，抗压强度降低，在材料内部观察到大量存在于剪切带上的微观裂纹。

抗热震性能代表了材料抵抗热冲击的能力。Kota 等^[29]对 MoAlB 块体在 1500 °C 真空保温 1 h 后进行冷油淬火，在试样中未观察到裂纹，表明 MoAlB 具有良好的抗热震性。Lu 等^[79]采用冷水淬火实验，研究了 MoAlB 块体在 600~1400 °C 的抗热震性能。如图 10 所示，MoAlB 淬火后出现了明显的热应力开裂，且裂纹宽度随淬火温度增加而变宽，基体损伤严重。同时随着淬火温度升高，MoAlB 块体的残余强度降低，初始样品强度及在 1200 和 1400 °C 淬火后的残余强度分别为 307、100 和 45 MPa。此外，与 Fe₂AlB₂ 及 MAX 相 Cr₂AlC 相比，MoAlB 的残余强度位于二者之间（图 11），且未观察到类似于 Cr₂AlC 的反热震行为，即残余强度恢复现象^[80]。这主要是由于 MoAlB 在热震条件下产生的裂纹未出现氧化诱导的裂纹自愈合。需要注意的是，样品的尺寸及微观结构均会影响其高温热震行为，如细晶和粗晶 Ti₃SiC₂^[81]的热震行为差别较大，因此不同材料的残余强度不能直接对比，但可以推测合理优化微观结构可望提高 MoAlB 材料的抗热震性能。

1.6 裂纹高温自愈合行为

裂纹自愈合可以进一步提高陶瓷材料的高温使用性能，包括高温力学性能和高温抗氧化性能，并确保材料的安全服役。Lu 等^[48,82]利用热震法使 MoAlB 材料表面形成裂纹，随后在 1100~1300 °C 热处理 2~6 h，研究不同热处理制度下的裂纹自愈合行为。图 12a 为 MoAlB 在 1000 °C 热震后产生的裂纹形貌，此时材料强度下降 56%。经过不同的热处理工艺后，试样出现不同程度的强度恢复（图 12b），在 1200 °C 保温 4 h

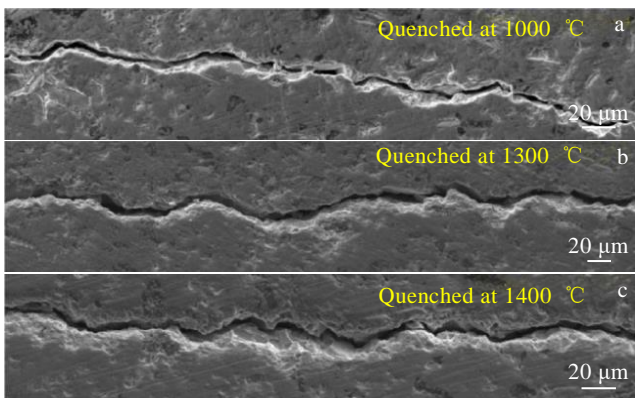


图 10 MoAlB 在 1000~1400 °C 冷水淬火后产生的热应力裂纹
Fig.10 Thermal stress cracks in the MoAlB samples subjected to thermal shock through quenching in water at 1000-1400 °C^[79]

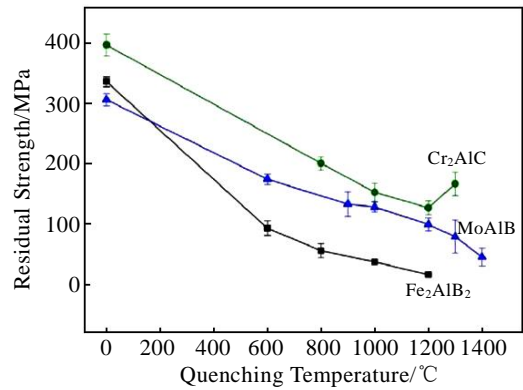


图 11 不同淬火温度下 Fe₂AlB₂、MoAlB 和 Cr₂AlC 的残余强度
Fig.11 Residual strength as a function of quenching temperature for Fe₂AlB₂, MoAlB and Cr₂AlC^[79]

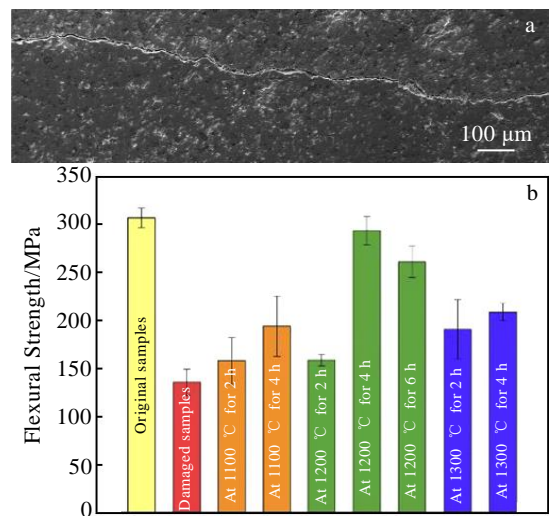


图 12 MoAlB 在 1000 °C 淬火后热冲击产生的裂纹以及受损试样不同热处理后的弯曲强度

Fig.12 SEM image of the crack induced by thermal shock after quenching at 1000 °C for MoAlB samples (a), flexural strengths of the original samples and quenched samples before and after healing at 1100-1300 °C for 2-6 h (b)^[48]

后的材料强度已接近初始强度。但热处理温度越高，B₂O₃ 和 MoO₃ 的蒸发越强烈，自愈合区越容易形成气孔从而不利于材料的强度恢复。此外，在裂纹处只检测到了和基体结合良好的 Al₂O₃（图 13），说明裂纹愈合机制是氧化诱导形成氧化物愈合裂纹。对比而言，MAX 相陶瓷具有优异的裂纹自愈合能力^[77,83-85]，如 Ti₂AlC^[77]在 1200 °C 保温 2 h 即可实现裂纹愈合，且自愈合区域的材料强度接近甚至高于初始强度。由此可以看出，MoAlB 的裂纹自愈合时间长于 Ti₂AlC，这是由于 Ti₂AlC 的裂缝被 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合氧化物填充，而 MoAlB 的裂缝填充物仅为 Al₂O₃，其他氧化物 B₂O₃ 和 MoO₃ 在高温下气化不利于裂纹愈合。此外，

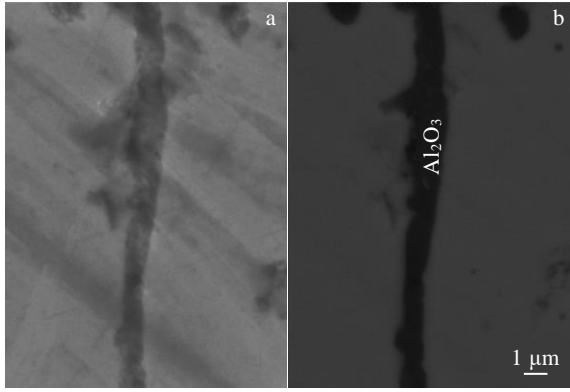


图 13 MoAlB 样品表面裂纹在 1200 °C 下愈合 4 h 后的 SEM 组织
Fig.13 SEM microstructure of the healed zone on the surface of the MoAlB sample after healing at 1200 °C for 4 h^[48]: (a) secondary electron image and (b) backscattered electron image

Lu 等^[48,82]采用维氏压痕法对愈合区域施加 0.5 kg 载荷,发现局部压应力导致愈合区域变形,但材料并未开裂,即使在相同位置重复施加载荷,位于压痕顶角的愈合区域也未开裂。这说明裂缝内形成的 α -Al₂O₃ 与基体粘结良好,并与裂纹面形成强烈键合。

1.7 摩擦磨损行为

MoAlB 的高温氧化行为表明,其在高温下容易生成 Al₂O₃,低温下生成 B₂O₃ 和 MoO₃。这表明如果在摩擦过程中产生的热量足够高就可以导致 MoAlB 产生氧化磨损行为,而氧化产物 B₂O₃ 和 MoO₃ 的摩擦系数小于 0.3,可提高材料的摩擦学性能。Yu 等^[86]研究了 MoAlB 陶瓷与不同对磨副的室温及高温摩擦磨损性能,结果如图 14 所示。对于 MoAlB/Al₂O₃ 对磨副,从室温到 800 °C 的摩擦结果表明,MoAlB 在 600 °C 具有最低磨损率,此时磨痕表面生成了具有润滑特性的氧化产物 MoO₃ 和 B₂O₃,磨损机制为磨粒磨损和粘着磨损;对于 MoAlB/Inc718 对磨副,在 600 °C 的磨损率最低,且远小 MoAlB/Al₂O₃ 对磨副,这是由于磨痕表面生成了较多有利于降低磨损的 Ni、Cr 和 Fe 的氧化物。此外, Benamor 等^[87]发现 MoAlB 与 100Cr6 进行室温对磨时,摩擦表面也形成了由 MoO₃、B₂O₃ 和 Fe₂O₃ 组成的氧化膜,其具有良好的润滑效果,可显著降低磨损。随着高温下 B₂O₃ 和 MoO₃ 的蒸发气化,MoAlB 的耐磨性降低。此外,孙东栋^[15]以 GCr15 合金钢为对磨副,对比研究了 MoAlB 和 Fe₂AlB₂ 的耐磨性能,发现在相同磨损试验条件下,Fe₂AlB₂ 磨痕内出现微裂纹,而在 MoAlB 磨痕内并未观察到,这意味着 MoAlB 抗疲劳磨损能力高于 Fe₂AlB₂。

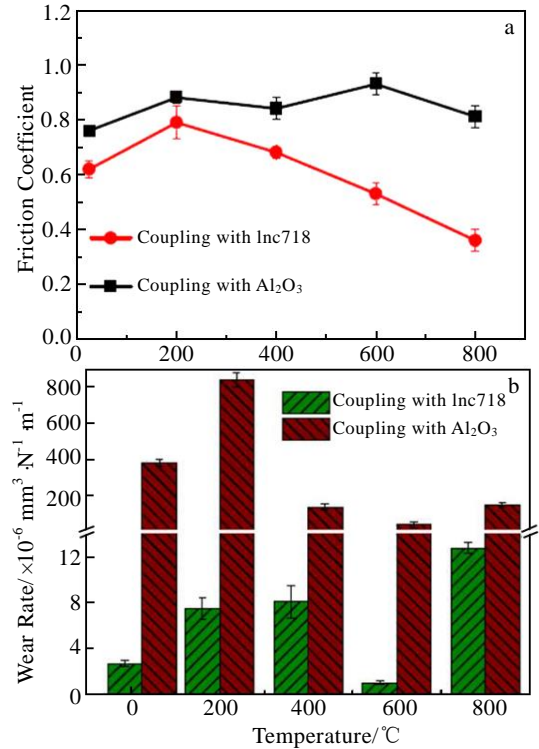


图 14 MoAlB 与 Al₂O₃ 和 Inc718 在不同温度对磨时的摩擦系数及磨损率

Fig.14 Friction coefficients (a) and wear rates (b) of MoAlB when coupled with Al₂O₃ and Inc718 at different temperatures^[86]

MoAlB 优异的力学性能及耐磨性能,使其作为复合材料的增强体及耐磨涂层也被广泛研究。Wang 等^[52]研究了 MoAlB 陶瓷颗粒增强铝基复合材料的摩擦学性能,发现相比于基体 Al,含 15vol% MoAlB 颗粒的 Al 基复合材料的磨损率降低了 95%。Tan 等^[53]研究了 MoAlB 增强 Mo-12Si-8.5B 合金在 1000 °C 下的高温摩擦性能。结果表明,MoAlB 陶瓷颗粒的存在提高了合金硬度和强度,合金和复合材料在 600 °C 的磨损率最低;在 800~1000 °C 摩擦时磨痕表面形成了 Al₂(MoO₄)₃,提高了合金耐磨性。此外, Li 等^[57]采用等离子喷涂技术,在 316 钢表面制备了 MoAlB 陶瓷涂层。以 GCr15 和 Si₃N₄ 为对磨副时,相比于钢基体,涂层磨损率分别降低 91% 和 78%。

1.8 其他性能

Alameda 等^[88]对 MoAlB 单晶刻蚀部分 Al 后进行了电催化析氢反应,其表现出高活性,初步显示出 MoAlB 材料在电催化领域具有良好前景。Fu 等^[45]发现 MoAlB 结构中可提供多活性催化位点和惰性析氢竞争位点,在常温、碱性环境条件下显示出良好的电催化活性,具有优异的电化学稳定性(经过 5 次循环,

电催化活性保持不变), 在较低应用电势下 (-0.05 V vs. RHE) 表现出较高的氨产量 ($9.2\ \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\text{ cm}^{-2}\ \text{mg}^{-1}\text{ cat}$) 及较高的法拉第效率 (30.1%), 可作为电化学固氮法合成氨的高效催化剂。

Zhang 等^[89]研究了 MoAlB 和 Fe_2AlB_2 在 150 和 300 °C 下的辐照耐受性及缺陷行为, 表明 MAB 具有作为抗辐照材料的应用潜力。此外, Zhang 等^[90]进一步评估了 MoAlB 对高能中子的屏蔽能力, 考察了 MoAlB 在室温~600 °C 温度范围内对 Si^+ 辐照的损伤容限, MoAlB 在宽中子能量范围内的线性衰减系数表明其具有较高的中子屏蔽能力和非晶耐受性。

Huang 等^[46]于 2022 年首次观察到 MoAlB 单晶三维电导率的各向异性 (面外 $\sigma_a/\sigma_b=1.43\times 10^5$, 2 K; 面内 $\sigma_a/\sigma_c=12.12$, 2 K), 这主要是由于 MoAlB 单晶具有晶体结构、化学键、声子振动、电子结构和电输运的三维各向异性, 该工作为未来功能化电子器件的设计以及新型大尺寸平面内各向异性二维材料 (MoBene) 的合成提供了可能。

2 MoAlB 材料的改性

MoAlB 材料虽然具有优异的导电导热、力学及抗高温氧化等性能, 且相比于其他 MAB 相制备工艺也比较成熟, 但仍存在系列问题: (1) 制备过程中存在较多 Mo-B 、 Al-B 、 Al-Mo 及 Al_2O_3 杂质相, 从而影响材料的力学及抗氧化性能; (2) 在氧化温度较低或者氧化时间较短条件下, MoAlB 表面来不及生成致密 Al_2O_3 保护膜, 导致 B_2O_3 和 MoO_3 的蒸发气化; (3) MoAlB 表面裂纹自愈合效果需进一步提高。为此, 研究者们采用各种方法对 MoAlB 材料进行改性。

郭博迪^[91]采用真空热压元素粉末法制备了氧化镧 (La_2O_3) 掺杂的 MoAlB 块体陶瓷。结果显示 La_2O_3 具有活化烧结作用, 可使晶粒生长趋于平滑, 使晶界上的第二相杂质逐渐消失, 从而减少孔隙的产生, 使 MoAlB 致密度显著提高, 但相组成未发生变化, 这与梅松柏^[92]的研究结果吻合。此外, 由于 La_2O_3 的弥散强化作用, MoAlB 硬度、抗弯曲强度和抗压强度提高, 但断裂韧性改善不明显, 其中掺杂 0.9% La_2O_3 (质量分数) 的 MoAlB 陶瓷强度最高。在高温氧化过程中, La_2O_3 掺杂加速了 Al 向陶瓷表面扩散, 虽然 Al_2O_3 氧化膜的生成速度增加, 但在 1200 °C 氧化气氛下, La_2O_3 和挥发性的 MoO_3 发生反应生成液态 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)\text{O}_3$, 阻止了 Al_2O_3 的连续成膜, 从而加剧了陶瓷的高温氧化, 使相同氧化条件下 $\text{MoAlB-La}_2\text{O}_3$ 的氧化增重和氧化层厚度远高于 MoAlB 陶瓷。

参考 MAX 相材料的改性方法, 对 MAB 材料进行

改性的另一重要方法是使 M 位或者 A 位原子被置换从而形成固溶体, 固溶原子可以起到固溶强化、改变材料某些物理和化学性能的作用^[93]。目前, 已经有超过 70 多种 MAX 相通过置换 M 位、 A 位和 X 位原子合成了不同固溶体, 例如 $(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{AlC}$ ^[94]、 $\text{Ti}_3(\text{Si}, \text{Al})\text{C}_2$ ^[95-96]、 $\text{Ti}_3(\text{Al}, \text{Sn})\text{C}_2$ ^[95] 和 $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}, \text{N})$ ^[64] 等。Okada^[41,43]等研究了过渡金属元素 (Cr 、 W 等) 对 MoAlB 硬度和抗氧化性的影响, 发现 W 元素对提高 MoAlB 硬度有积极作用, $(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{AlB}$ 单晶的硬度从 $x=0$ 的 10 GPa 增加到 $x=1$ 的 20 GPa; Cr 在 MoAlB 中的最大溶解度可达 0.39; W 、 Cr 均降低了 MoAlB 的开始氧化温度, 其中 MoAlB 、 WAlB 、 $(\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25})\text{AlB}$ 、 $(\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{AlB}$ 和 $(\text{Mo}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})\text{AlB}$ 的开始氧化温度分别为 730, 550, 715, 725 和 710 °C, 但这些固溶体的氧化动力学及相关氧化机理缺少报道。

Li ^[96-97]等发现在含 Al 的 MAX 相中, Si 固溶可提高材料的力学性能和抗氧化性。借鉴该结果, Ma ^[98]等采用热压烧结法, 对 $\text{MoB}/1.3\text{Al}/0.1\text{Si}$ 的混合粉末在 1200 °C 热压烧结得到致密 $\text{MoAl}_{0.97}\text{Si}_{0.03}\text{B}$ 固溶体, 与 MoAlB 陶瓷相比, 由于固溶强化作用, $\text{MoAl}_{0.97}\text{Si}_{0.03}\text{B}$ 块体的力学性能显著提升, 抗弯曲强度、断裂韧性和维氏硬度分别为 $385\pm 45\text{ MPa}$ 、 $4.77\pm 0.18\text{ MPa m}^{1/2}$ 和 $14.89\pm 0.61\text{ GPa}$ 。随后, Yao^[99]对比研究了 $\text{MoAl}_{0.97}\text{Si}_{0.03}\text{B}$ 固溶体和 MoAlB 在 1200 °C~1400 °C 氧化 10 h 的氧化行为, 发现高温氧化过程中生成的玻璃相 SiO_2 可以填充一些由于 MoO_3 、 B_2O_3 蒸发引起的孔隙, 从而延迟氧的内扩散, 使 $\text{MoAl}_{0.97}\text{Si}_{0.03}\text{B}$ 固溶体的抗高温氧化性能优于 MoAlB 。除此之外, 该固溶体与相同条件下的 MoAlB 相比, 表面裂纹自愈合能力明显提升^[100]。如图 15 所示, $\text{MoAl}_{0.97}\text{Si}_{0.03}\text{B}$ 固溶体在 1200 °C 愈合

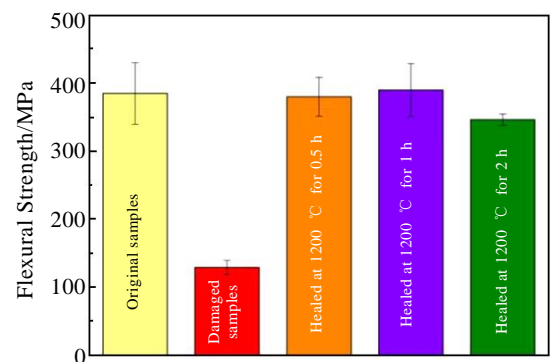


图 15 $\text{MoAl}_{0.97}\text{Si}_{0.03}\text{B}$ 固溶体的初始抗弯曲强度、引入裂纹后的残余强度以及在 1200 °C 的空气下愈合 0.5~2 h 后的强度

Fig.15 Flexural strengths of $\text{MoAl}_{0.97}\text{Si}_{0.03}\text{B}$ original samples, and residual strength after crack introduction and recovery strength after healing in air at 1200 °C for 0.5-2 h^[100]

0.5~1 h 后的强度已达到材料初始强度, 而 MoAlB 块体在 1200 °C 的愈合时间长达 4 h^[48]。

3 结 语

三元过渡金属硼化物 MoAlB 具有优异的力学性能、导电导热性能及抗氧化性能, 且热导率及弹性常数随温度变化不大, 热压缩强度较高, 与许多工程结构陶瓷相比具有良好的韧性和抗热震性能。此外, 相比于二元过渡金属硼化物陶瓷, MoAlB 可以采用传统的热压烧结或放电等离子烧结工艺在 1200 °C 以下被加工到理论密度, 有利于实现大规模生产和应用。因此, MoAlB 作为高温陶瓷具有广阔应用前景。但是, 当前 MoAlB 材料正处于实验研究, 尚未迈向工业化生产和产业化应用, 仍有较多问题需要解决, 可从以下几个方面进行深入研究。

1) MoAlB 材料主要采用传统的热压烧结和放电等离子烧结等高温烧结技术制备, 对工程零部件的尺寸和形状有一定限制。因此, 需要发展新工艺以实现大尺寸、复杂形状 MoAlB 的可控制备, 并明确新工艺下 MoAlB 的生长机制, 进一步推广 MoAlB 的工程应用。

2) MoAlB 在所报道的 MAB 相中抗氧化性能最高, 在 650~1600 °C 表现出良好的抗氧化性。但目前报道的 MoAlB 材料在相同氧化条件下的氧化动力学呈现明显差异, 因此需要探究微观结构(晶粒尺寸、致密度、晶粒取向等)对 MoAlB 材料抗氧化性能的作用机理, 并在此基础上开展材料微观结构与其他性能的相关性研究。

3) MoAlB 的热膨胀系数与较多工程材料(Al_2O_3 、Ni 基高温合金)相近, 因此作为高温防护涂层具有广阔应用前景。但目前磁控溅射制备 MoAlB 涂层沉积温度高, 且柱状结构加速涂层氧化。此外, 等离子喷涂 MoAlB 涂层表面粗糙、致密性较差, 不利于提升涂层抗氧化性能。因此, 研发致密、高纯 MoAlB 涂层的低温可控制备工艺, 并实现环境氧、蒸发气化组分 Mo/B 的可控扩散及氧化, 是发展长寿命 MoAlB 涂层的关键。

4) 固溶强化能有效调控材料的宏观性能, 而采用理论计算和模拟的方法可快速预测材料性能, 为新型 MoAlB 基固溶体材料的开发制备提供思路。在此基础上, 可开展固溶原子对材料微观结构、理化性能、力学性能、抗氧化性及抗腐蚀性能的影响研究, 以拓宽 MoAlB 的应用范围。

5) 抗氧化 Ti_2AlC 和 Cr_2AlC MAX 相材料已经在热交换器、燃气燃烧器喷嘴、耐腐蚀涂层、高温合金和

热障涂层之间的粘结层、高温电极和电力列车电极板等领域表现出良好的应用前景, 而 MoAlB 材料是否适合这些应用也有待进一步研究。此外, MoAlB 比 MAX 相材料具有较高硬度和强度, 因此作为抗冲击和耐磨涂层更有优势。

6) MoAlB 作为高效催化剂, 在析氢反应、电化学固氮反应等方面具有一定应用潜力; 鉴于其他过渡金属硼化物作为多相催化剂在脱氢和糠醛氧化反应中的成功应用, 探索 MoAlB 材料的催化活性和稳定性也充满挑战。此外, MoAlB 的三维各向异性功能不仅有利于材料的多种应用, 更有助于丰富材料的调控维度, 因此在功能化电子器件的设计和应用方面前景广阔。

参考文献 References

- [1] Jia Chengke(贾成科), Zhang Xin(张鑫), Peng Haoran(彭浩然) *et al.* *Thermal Spray Technology*(热喷涂技术)[J], 2011, 3(1): 1
- [2] Wang Chang'an(汪长安), Wang Hailong(王海龙), Wang Mingfu(王明福). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2018, 46(12): 1653
- [3] Chen Dejiang(陈德江), Liu Chengyong(刘成勇), Xu Lin(徐林) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1634
- [4] Ma Shichen(马世晨). *Preparation Technology and Properties of Hafnium Diboride Ultra-High Temperature Ceramic Composites*(二硼化钆超高温陶瓷复合材料的制备工艺及性能研究)[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019
- [5] Ma Shichen(马世晨), Zhao Xiaotong(赵笑统), Shao Gang(邵刚) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 550
- [6] Wang W M, Fu Z Y, Wang H *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2002, 22(7): 1045
- [7] Wang H B, Wang D P, Cheng F J *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2015, 44(12): 2987
- [8] Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Talmy I G *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2007, 90(5): 1347
- [9] Fahrenholtz W G, Wuchina E J, Lee W E *et al.* *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications* [M]. USA: John Wiley & Sons, 2014: 149
- [10] Zhang Jian(张健), Jiang Jinming(蒋进明), Zhou Yonggang(周永刚) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 752
- [11] Barsoum M W. *Progress in Solid State Chemistry*[J], 2000, 28(1-4): 201
- [12] Mei Bingchu(梅炳初), Liu Jun(刘俊), Zhu Jiaoqun(朱教群)

- et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(2): 252
- [13] Mei Bingchu(梅炳初), Xu Xuewen(徐学文), Zhu Jiaoqun(朱教群) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(5): 684
- [14] Guo Junming(郭俊明), Chen Kexin(陈克新), Liu Guanghua(刘光华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 132
- [15] Sun Dongdong(孙东栋). *High Temperature Mechanics and Tribological Behavior of Ternary Transition Metal Borides*(三元过渡金属硼化物的高温力学与摩擦磨损行为研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019
- [16] Ade M, Hillebrecht H. *Inorganic Chemistry*[J], 2015, 54(13): 6122
- [17] Kota S, Sokol M, Barsoum M. *International Materials Reviews*[J], 2019, 65(5): 1
- [18] Kota S, Zapata-Solvas E, Ly A *et al. Scientific Reports*[J], 2016, 6(1): 264 75
- [19] Li N, Bai Y L, Wang S *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2017, 100(10): 4407
- [20] Jeitschko W. *Monatshefte für Chemie*[J], 1966, 97(5): 1472
- [21] Richardson P J, Keast V J, Cuskelly D T *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(3): 1859
- [22] Jeitschko W. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*[J], 1969, 25(1): 163
- [23] Du Q H, Guofu C, Yang W Y *et al. Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2015, 54(5): 053 003
- [24] Kota S, Chen Y X, Wang J Y *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(16): 5333
- [25] Li X H, Cui H L, Zhang R Z. *Vacuum*[J], 2017, 145: 234
- [26] Dai F Z, Zhang H M, Xiang H M *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 39: 161
- [27] Zhang Haiming(张海明). *Preparation and Properties of Ternary Layered Borides in MAB Phase Cr-Al-B System*(MAB 相 Cr-Al-B 体系三元层状硼化物的制备与性能研究)[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2021
- [28] Liu J, Li S B, Yao B X *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(13): 160 35
- [29] Kota S, Matthias A, Zapata-Solvas E *et al. Physical Review B*[J], 2017, 95(14): 144 108
- [30] Lu J, Kota S, Barsoum M W *et al. Materials Research Letters*[J], 2017, 5(4): 235
- [31] Dai F Z, Feng Z H, Zhou Y C. *Computational Materials Science*[J], 2018, 147: 331
- [32] Li X H, Cui H L, Zhang R Z. *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 39790
- [33] Liu Xin(刘鑫). *Synthesis and Properties of M-Al-B Ternary Compound*(M-Al-B 三元化合物的合成与性能研究)[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2020
- [34] Bai Y L, Qi X X, Duff A *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 132: 69
- [35] Bai Yuelei(柏跃磊), Ying Hang(尹航), Song Guangping(宋广平) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2021, 49(5): 1
- [36] Zhang Zhikun(张治昆), Gu Hui(顾辉). *Proceedings of 11th Symposium on Structure, Properties and Test Characterization of Inorganic Materials*(第十一届无机材料结构、性能及测试表征技术研讨会)[C]. Xiamen: Test Technology Branch of China Ceramics Society, 2020: 33
- [37] Rieger W, Nowotny H, Benesovsky F. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*[J], 1965, 96(3): 844
- [38] Chaban N F, Kuz'ma Y. *Inorganic Materials*[J], 1973, 9: 1696
- [39] Zhou Y C, Xiang H M, Dai F Z *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2017, 101(6): 2459
- [40] Ghosh G. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1989, 10(6): 667
- [41] Okada S. *Transactions of the Kokushikan University: Faculty of Engineering*[J], 1998, 31: 7
- [42] Sinel'nikova V S, Gurin V N, Pilyankevich A N *et al. Journal of the Less Common Metals*[J], 1976, 47: 265
- [43] Okada S, Lizumi K, Kudaka K. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 1997, 133(1): 36
- [44] Shi O L, Xu L D, Jiang A N *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(2): 2446
- [45] Fu Y, Richardson P, Li K K *et al. Nano-Micro Letters*[J], 2020, 12(1): 65
- [46] Huang Y N, Si J G, Lin S *et al. Small*[J], 2021, 18(5): 210 446 0
- [47] Xu L D, Shi O L, Liu C Y *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(11): 133 96
- [48] Lu X G, Li S B, Zhang W W *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2019, 39(14): 4023
- [49] Wang S, Xu Y J, Yu Z G *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(17): 235 15
- [50] Su X J, Dong J, Chu L S *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(10): 152 14
- [51] Fahrenholtz W G, Binner J, Zou J. *Journal of Materials Research*[J], 2016, 31(18): 2757

- [52] Wang Q H, Zhao D, Li M Q *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(4): 5028
- [53] Tan H, Sun Q C, Zhu S Y *et al. Tribology International*[J], 2020, 150: 106344
- [54] Fuka Matt, Dey Maharshi, Gupta Surojit, 2018 *Joint Propulsion Conference*[C]. Cincinnati Ohio, 2018
- [55] Liu C, Hou Z P, Jia Q L *et al. Materials*[J], 2020, 13(3): 785
- [56] Achenbach J-O, Sahu R, Völker B *et al. Coatings*[J], 2019, 9(8): 510
- [57] Li F Z, Sun S N, Xu Y *et al. Coatings*[J], 2021, 11(4): 474
- [58] Verger L, Kota S, Roussel H *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2018, 124(20): 205108
- [59] Liu J, Li S B, Yao B X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 766: 488
- [60] Zhu Jiaoqun(朱教群). *Preparation and Properties of Ternary Layered Carbide Ti_3SiC_2* (三元层状碳化物 Ti_3SiC_2 的制备及性能研究)[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2004
- [61] Wang X H, Zhou Y C. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(12): 3143
- [62] Barsoum M W, El-Raghy T. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1996, 79(7): 1953
- [63] Zhang J F, Wu T, Wang L J *et al. Composites Science and Technology*[J], 2008, 68(2): 499
- [64] Barsoum M W, Ali M, El-Raghy T. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2000, 31: 1857
- [65] Wang X H, Zhou Y C. *Zeitschrift für Metallkunde*[J], 2002, 93(1): 66
- [66] Li S B, Yu W B, Zhai H X *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2011, 31(1-2): 217
- [67] Tian W B, Wang P L, Zhang G J *et al. Scripta Materialia*[J], 2006, 54(5): 841
- [68] Mou J J, Li S B, Yao B X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 831: 154802
- [69] Meyer M K, Akinc M. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1996, 79(10): 2763
- [70] Parthasarathy T A, Mendiratta M G, Dimiduk D M. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(7): 1857
- [71] Yoshimi K, Nakatani S, Suda T *et al. Intermetallics*[J], 2002, 10(5): 407
- [72] Kota S, Zapata-Solvas E, Chen Y X *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(13): C930
- [73] Xiang H M, Feng Z H, Li Z P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 738: 461
- [74] Tallman D J, Anasori B, Barsoum M W. *Materials Research Letters*[J], 2013, 1(3): 115
- [75] Gulbransen E A, Andrew K, Brassart F. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1963, 110(9): 952
- [76] Wang E H, Guo Y S, Guo C Y *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(14): 20700
- [77] Li S B, Song G M, Kwakernaak K *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2012, 32(8): 1813
- [78] Chen Y X, Kota S, Barsoum M W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 774: 1216
- [79] Lu X G, Li S B, Zhang W W *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(7): 9386
- [80] Li S B, Li H L, Zhou Y *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(5): 1083
- [81] El-Raghy T, Barsoum M W, Zavaliangos A *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2004, 82 (10): 2855
- [82] Lu Xiaogang(陆晓刚). *Synthesis and Properties of Ternary Layered MoAlB*(三元层状 MoAlB 的合成及其性能研究)[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2019
- [83] Song G M, Pei Y T, Sloof W G *et al. Scripta Materialia*[J], 2008, 58(1): 13
- [84] Chen G Q, Zhang R B, Zhang X H *et al. Materials & Design*[J], 2009, 30(9): 3602
- [85] Chen M H, Li W B, Shen M L *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 74: 178
- [86] Yu Z G, Tan H, Wang S *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(10): 14713
- [87] Benamor A, Kota S, Chiker N *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2019, 39(4): 868
- [88] Alameda L T, Holder C F, Fenton J L *et al. Chemistry of Materials*[J], 2017, 29(21): 8953
- [89] Zhang H L, Kim J Y, Su R R *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 196: 505
- [90] Zhang D Y, Richardson P, Tu H *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2022, 42(4): 1311
- [91] Guo Bodi(郭博迪). *Mechanical and Oxidation Resistance of Ternary Layered MoAlB Alloy*(三元层状 MoAlB 合金的力学与抗氧化性能研究)[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2020
- [92] Mei Songbai(梅松柏), Ning Wei(宁伟), Wang Qingwei(汪庆卫) *et al. Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2009, 38(4): 943
- [93] Chen Shangda(陈上达). *Science & Technology Vision*(科技视界)[J], 2014(15): 157
- [94] Li H L, Li S B, Mao H *et al. Advances in Applied Ceramics*[J], 2017, 116(3): 165
- [95] Huang Z Y, Xu H, Zhai H X *et al. Ceramics International*[J],

- 2015, 41(3): 3701
- [96] Li S B, Bei G P, Li C W *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 441(1-2): 202
- [97] Yu W B, Li S B, Sloof W G. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(21-22): 5997
- [98] Ma P F, Li S B, Hu J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 814: 152290
- [99] Yao B X, Li S B, Ma P F *et al. Materials Today Communications*[J], 2020, 22: 100846
- [100] Ma Pengfei(马鹏飞). *Preparation and Properties of MoAl_{0.97}Si_{0.03}B Solid Solution(MoAl_{0.97}Si_{0.03}B 固溶体的制备及性能研究)*[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2020

Research Progress of Ternary-Layered Boride MoAlB

Liu Yanming¹, Zhang Yicai¹, Wang Xin², Wang Chen¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyu University, Xi'an 710065, China)

(2. Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Binary transition metal borides have an important application prospect in aerospace field because of their high melting point, high hardness and high thermal conductivity, but their intrinsic brittleness and poor oxidation resistance seriously restrict their high temperature application in extreme environment. MAB phase is a new ternary transition metal boride obtained by introducing IIIA and IVA atoms into binary boride cells, which shows many excellent properties like ceramics and metals. In all the MAB phases, MoAlB has become the research focus due to its excellent fracture toughness, oxidation resistance, damage tolerance and machinability. Thus, the preparation methods and some basic properties of the MoAlB powder, bulk and coating, including physicochemical properties, mechanical properties, friction and high temperature oxidation resistance, were summarized in this paper. Additionally, the modification method and mechanism of MoAlB materials were discussed in order to clarify the key problems and possible solutions in the preparation and application of MoAlB materials, and the potential application fields of MoAlB materials were also presented.

Keywords: MAB phase; MoAlB material; high-temperature oxidation resistance; self-healing

Corresponding author: Wang Xin, Ph. D., Professor, Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86283410, E-mail: wangx@alum.imr.ac.cn