

1600 °C 下 Mo 合金-W 涂层的互扩散行为研究

陈 博¹, 郑剑平¹, 张华锋¹, 王振东¹, 雷华桢¹,
姜 玮¹, 王卫军¹, 钟武焯¹, 饶立强²

(1. 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

(2. 中国舰船研究院, 北京 100192)

摘 要: 对 W 涂层和 Mo 合金在 1600 °C 下的互扩散行为进行了研究, 单晶样品长期 (最长 5000 h) 高温退火后仍然保持单晶形貌, 多晶材料 W 晶界多垂直于 Mo 表面方向。由线扫描结果: W 向 Mo 基体的扩散深度大于 Mo 向 W 涂层的扩散深度。根据电子探针数据使用 Den Broeder 方法对 Mo-W 的互扩散系数进行了计算, 1600 °C 时 Mo-W 的互扩散系数在 $10^{-15} \sim 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ 量级, 且 $\ln D$ 与 y_w 成线性关系, 斜率为 -1.82。

关键词: Mo-Nb 单晶; W 涂层; 互扩散系数

中图分类号: TG132.3+2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)04-0932-04

热离子能量转换器是一种采用材料高温热电子发射理论将热能直接转换为电能的器件, 由于发射极的工作温度高达 1400 °C 以上, 钼、钨等难熔金属材料作为其主要的候选材料。目前发射极一般采用 Mo 合金为基体材料^[1], 在表面利用 CVD 的方法制备一层钨涂层以进一步提高发射极的电子发射性能^[2]。这种复合材料在长期高温的使用环境中, 必然伴随着 Mo 合金和 W 元素的互扩散行为。而 Mo 基体如果扩散到 W 涂层的表面, 会使得 W 表面的电子发射性能下降, 从而降低转换器的电输出性能。因此, 了解 W-Mo 的互扩散性能是十分必要的, 本工作主要针对 Mo 合金基体和 W 涂层进行长时间 1600 °C 的高温互扩散实验, 并对扩散截面进行 SEM 和 EPMA 分析, 主要了解 Mo-W 的互扩散行为, 获得元素的互扩散系数。

1 互扩散实验和互扩散系数计算方法

1.1 互扩散实验及扩散试样的制备和分析

本工作使用了两种材料进行研究: Mo 多晶基体和 W 多晶涂层, Mo-3Nb 单晶基体和 W 单晶涂层。涂层的制备方法采用化学气相沉积。

制备的试样为管材, W 涂层厚度约为 150 μm , 切割成厚度为 2 mm 的圆环。实验温度为 1600 °C, 真空度优于 10^{-3} Pa , 目前已经得到了 300~5000 h 时间点的实验试样。对退火后试样分析使用的扫描电镜型号为 S-3500N, 电子探针型号为 EPMA 1600。

1.2 扩散系数

在单晶材料中, 由于 Nb 元素的含量只有 3%, 对于扩散的影响不大, 为了计算简便简化为 Mo-W 互扩散。互扩散系数用 Den Broeder 方法^[3]求得。该方法是在 Boltzmann-Matano 模型的基础上建立的。相比较后者而言, 该方法避免了求 Matano 面 (侯野面) 导致的误差。其互扩散系数的计算表达式如下:

$$\bar{D} = \frac{V_m^0}{2t \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{x_0}} \left[\frac{y_2 - y_0}{y_2 - y_1} \int_{-\infty}^{x_0} \frac{y - y_1}{V_m} dx + \frac{y_0 - y_1}{y_2 - y_1} \int_{x_0}^{\infty} \frac{y_2 - y}{V_m} dx \right] \quad (1)$$

式中, y_1 和 y_2 是扩散元素的摩尔分数极限值 (%); t 为扩散时间 (s); x_0 为浓度 y_0 处所对应的位置; V_m 为扩散体系的摩尔体积 (m^3/mol), 对于体心立方其表达式为:

$$V_m = 0.3011 [y_{\text{Mo}} a_{\text{Mo}}^3 + (1 - y_{\text{Mo}}) a_{\text{W}}^3] \quad (2)$$

式中, a_{Mo} 和 a_{W} 分别是用热膨胀系数校正后的 Mo 和 W 的晶格常数。对于 Mo-W 互扩散, 热膨胀系数与温度的关系如图 1 所示^[4]:

根据图 1 数据计算的得到 1600 °C 时, 两者体积相差约为 1%, 因此可视为 Mo 和 W 的摩尔体积基本一致, 故式 (1) 中的 V_m 可视为常数, 可简化为下式:

$$\bar{D} = \frac{1}{2t \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{x_0}} \left[\frac{y_2 - y_0}{y_2 - y_1} \int_{-\infty}^{x_0} (y - y_1) dx + \frac{y_0 - y_1}{y_2 - y_1} \int_{x_0}^{\infty} (y_2 - y) dx \right] \quad (3)$$

图 2 为 Den Broeder 方法的物理意义。如图 2 所示,

收稿日期: 2013-04-12

作者简介: 陈 博, 男, 1983 年生, 硕士, 助研, 中国原子能科学研究院, 北京 102413, 电话: 010-69357884, E-mail: bobby5446@sina.com

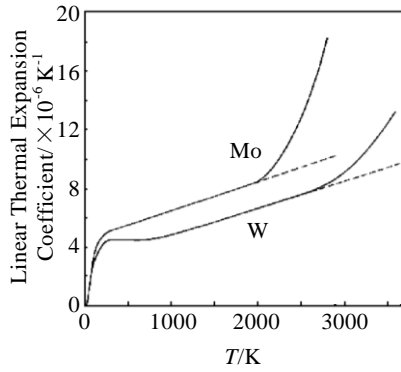


图 1 W 和 Mo 热膨胀系数与温度的关系

Fig.1 Linear thermal expansion coefficients of W and Mo vs temperature

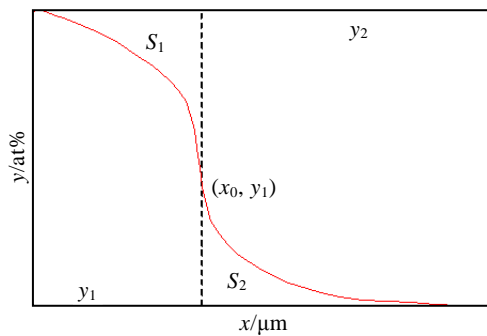


图 2 Den Broeder 方法的物理意义

Fig.2 Physical meaning of Den Broeder method

式 (3) 中微分项为 x_0 处的导数, 两项积分项分别是 S_2 和 S_1 的面积。

2 结果和讨论

2.1 形貌分析

对扩散单晶试样研磨抛光后进行侵蚀, 使用扫描电镜对其进行微观分析, 照片如图 3 所示。由图 3 可知, Mo-3Nb 和 W 区域光滑平整, 单晶样品在高温退火后仍然显示的是单晶形貌, 且可见 Mo-W 界面对侵蚀剂更加敏感, 被腐蚀为一道凹槽, 其中 500 h 的腐

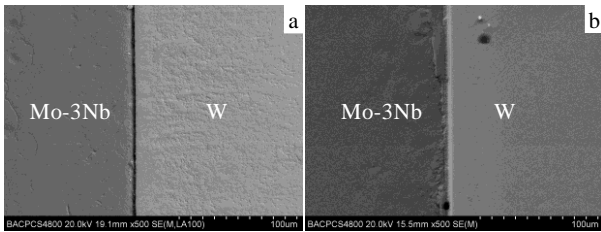


图 3 单晶试样的扫描电镜照片

Fig.3 SEM photographs of monocrystal samples: (a) 500 h and (b) 5000 h

蚀时间稍长, 因此效果更加明显。

对多晶试样进行了研磨抛光和分步侵蚀, 多晶的金相形貌如图 4 所示。如图 4 所示, 截面显示了基体和涂层都是明显的多晶形貌, 且 W 晶界多垂直于 Mo 表面方向, 晶界基本都贯穿了整个涂层厚度, 而在多晶材料中, 晶界的扩散比晶内扩散更加容易 ($Q_{晶界扩散} \approx 0.4 \sim 0.6 Q_{晶内扩散}$, Q 为扩散激活能), 因此这样的 W 晶界必然成为 Mo 元素向 W 涂层表面扩散的快速通道。

2.2 扩散曲线

对抛光后的试样进行扫描电镜分析, 如图 5 所示。图 5 的扩散曲线由于进行归一化处理得到, 因此其扩散深度也就是互扩散深度。在单晶 Mo-W 互扩散中, 由前文分析可知原始界面同时也是 Matano 面, 图 5 界面处对应的 W 浓度在 30%~40% 之间, 与 G. Wahl 的研究结果相似, 其 Matano 面对应的 W 浓度为 40%。

此外从图 5 可见, 单晶在 5000 h 退火后 W 的扩散深度 (即为互扩散深度) 约为 20 μm , 其中在涂层区域内 W 元素的浓度下降很快, 约 6 μm 内浓度下降了近 70%, 而基体区域内约 14 μm 的范围内下降了约 30%, 而 Mo 的浓度为 $1 - y_w$, 故 Mo 在 W 中的扩散深度只有 6 μm , 即 W 在 Mo 中的扩散深度大于 Mo 在 W

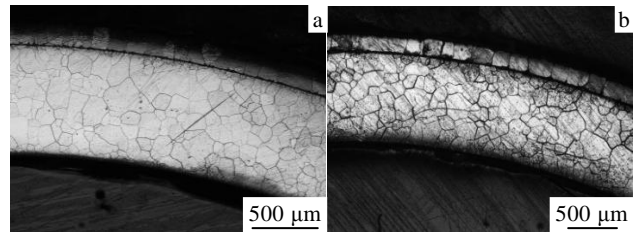


图 4 多晶试样的扫描电镜照片

Fig.4 SEM photographs of polycrystal samples: (a) 300 h and (b) 5000 h

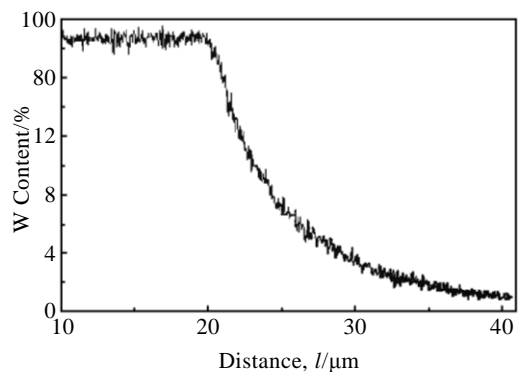


图 5 1600 °C, 5000 h 退火后单晶试样 W 的扩散曲线

Fig.5 W diffusion curve in monocrystal sample after annealing at 1600 °C for 5000 h

中的扩散深度，这可以从自扩散激活能的角度进行说明：自扩散激活能与物质的熔点成正比，而 W 熔点（3422 °C）比 Mo 的（2623 °C）高得多，即 W 的自扩散激活能大于 Mo 的自扩散激活能，即在 W 中扩散，Mo 元素所需要的能量更大，因此其扩散深度小于 W 向 Mo 中的扩散深度。

多晶材料的扩散由于有晶界的影响，导致无法使用 SEM 线扫描方式进行分析，使用 EPMA 的点分析，结果如图 6 所示。如图 6 所示，界面处对应的 W 浓度也在 30%~40%之间，与单晶材料的结果一致。图中两块黑色的部分为 W-Mo 互扩散产生的 Kirkendall 孔洞，其具体行为另撰文详述。

2.3 单晶材料的扩散系数

多晶材料中由于存在晶界的扩散通道，因此无法对其互扩散系数进行计算。单晶材料的扩散系数根据 EPMA 的实验数据，使用 Den Broeder 方法计算得到，以单晶退火 5000 h 后的试样为例，其 W 元素浓度分布和对应的拟合曲线如图 7 所示。图 7 中所示的是使用电子探针获得的浓度分布和 Origin 拟合曲线，使用

前文介绍的计算方法进行计算，得到单晶扩散系数与元素浓度的关系如图 8 所示。由图 8 可见，图中大部分的实验数据符合直线规律，即 $\ln D$ 与 y_w 成线性关系，对其进行模拟得到其斜率为 -1.82，即 $D \sim \exp(-1.82y_w)$ 。根据 Arrhenius 公式得到：

$$D = k_1 \exp(-1.82y_w) \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \tag{4}$$

而 $y_w = 1 - y_{Mo}$ ，由上式得到：

$$D = k_2 \exp(1.82y_{Mo}) \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \tag{5}$$

同样对于单晶 Mo-W 互扩散，W. Erley 等人的研究结果显示如图 9 所示。由图 9 可见，扩散系数的导数与 Mo 的浓度成正比，且扩散系数随着 Mo 浓度的增加而增大。但是 W. Erley 的扩散系数在 1900 °C 时为 $10^{-12} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，而本次实验的扩散系数在 1600 °C 时为 $10^{-15} \sim 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ 量级，这应主要是由温度不同造成的；此外，其斜率也与本次实验不同，本项实验的斜率为 1.82，而图 8 中的斜率为 3.45，这可能与材料的纯度、试样的制备方法、扩散条件（温度、时间和

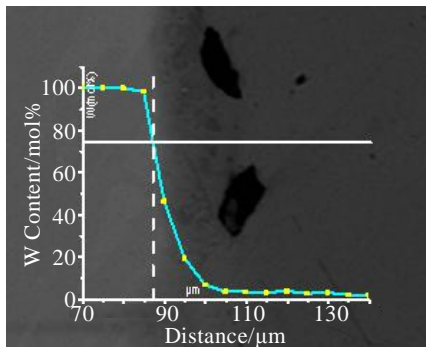


图 6 1600 °C，5000 h 退火后试样 W 元素的浓度分布
Fig.6 W concentration distribution in sample after annealing at 1600 °C for 5000 h

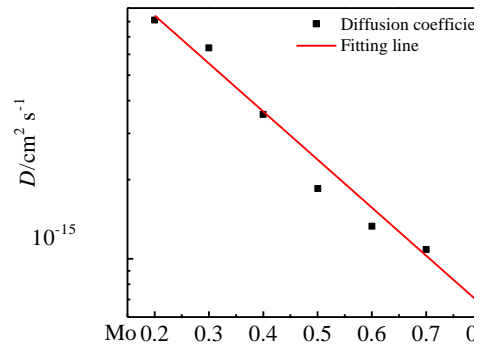


图 8 1600 °C，5000 h 退火后 Mo-W 互扩散系数与拟合曲线
Fig.8 Interdiffusion coefficient and fitting line of Mo-W system after annealing at 1600 °C for 5000 h

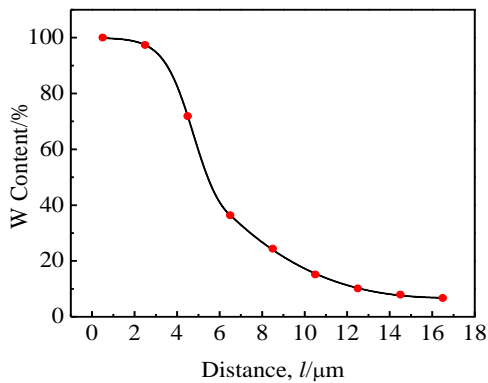


图 7 1600 °C，5000 h 退火后 W 的扩散数据与拟合曲线
Fig.7 Diffusion data and fitting curve of W concentration in sample after annealing at 1600 °C for 5000 h

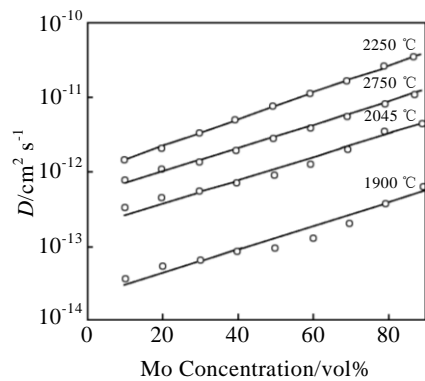


图 9 单晶 Mo-W 扩散系数与 Mo 浓度的关系
Fig.9 Interdiffusion coefficient of Mo-W system vs Mo concentration

压力), 实验数据的计算方法等诸多因素有关。

3 结 论

1) 单晶 W 涂层和单晶 Mo-3Nb 基体在高温 1600 °C 长期退火后, 涂层和基体仍然是单晶, 而多晶材料 W 晶界多垂直于 Mo 表面方向。

2) Mo 合金-W 涂层的互扩散, W 向 Mo 扩散的深度要大于 Mo 向 W 扩散的深度, 且分界位置的 W 浓度在 30%~40% 之间。

3) 通过本方法制备的单晶 Mo-W 的互扩散系数在 10^{-15} ~ 10^{-16} cm²/s 范围内, 且 $\ln D$ 与 y_w 成线性关系,

斜率为-1.82。

参考文献 References

- [1] Hu Zhongwu(胡忠武), Li Zhongkui(李中奎), Guo Rangmin(郭让民) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2025
- [2] Lü Yanwei(吕延伟), Yu Xiaodong(于晓东), Tan Chengwen(谭成文) *et al. Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2010, 39(6): 258
- [3] Den Broeder F J A. *Scripta Metal*[J], 1969, 3: 321
- [4] Glen A Slack, Bartram S F. *J Appl Phys*[J], 1975, 46: 89

Interdiffusion Behavior of W Coating and Mo Alloy at 1600 °C

Chen Bo¹, Zheng Jianping¹, Zhang Huafeng¹, Wang Zhendong¹, Lei Huazhen¹

Jiang Wei¹, Wang Weijun¹, Zhong Wuye¹, Rao Liqiang²

(1. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

(2. China Ship Research and Development Academy, Beijing 100192, China)

Abstract: The interdiffusion behavior of W coating with Mo alloy at 1600 °C was studied, the monocrystal samples remained monocrystal feature without after long time (maximum of 5000 h) annealed, and grain boundary of polycrystal W was perpendicular to the surface of Mo. As the result of line scan of SEM: the diffusion depth of W in Mo was larger than that of Mo in W. The interdiffusion coefficient D of monocrystal Mo-W system was calculated with EPMA datas by the method of Den Broeder, and as the result: D was 10^{-15} ~ 10^{-16} cm²/s at 1600 °C, $\ln D$ was linear relationship inverse of concentration of W, and the slope was -1.82.

Key words: Mo-3Nb monocrystal, W coating, interdiffusion coefficient

Corresponding author: Chen Bo, Master, Research Assistant, China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-51, Beijing 102413, P. R. China, Tel: 0086-10-69357884, E-mail: bobby5446@sina.com