

钼钨合金抗氧化涂层的制备及性能

杨益航¹, 李保强², 刘文迪², 古思勇¹, 张厚安¹

(1. 厦门理工学院 福建省功能材料及应用重点实验室, 福建 厦门 361024)

(2. 厦门虹鹭钨钼工业有限公司, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用原位反应法对不同钨含量的钼钨合金表面进行渗氮-渗硅处理, 制备了高温抗氧化涂层。采用扫描电子显微镜及 X 射线衍射分析了钼钨合金中钨含量对涂层形貌和结构的影响, 并评价了涂层在 1600 °C 的抗氧化性能, 简要分析了涂层的抗氧化机理。研究表明, 随着钼钨合金中钨含量的增加, 涂层表面硅渗出量减少, 说明钨含量的增加可以有效地减缓 Si 元素的向外扩散; 1600 °C 的高温氧化实验证实了 Mo-30%W (质量分数) 表面涂层的抗氧化性能最为优异, 抗氧化时间长达 327 h。实验表明, 钨含量的增加在一定程度上提升了涂层的抗氧化性能。

关键词: 钼钨合金; 钨含量; 高温; 抗氧化涂层

中图分类号: TG146.4⁺12; TG156.8⁺2; TG156.8⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-2089-06

钼钨合金是指在钼基体中添加钨元素构成的连续固溶体合金。与纯钼相比, 钼钨合金具有更高的强度, 优异的耐高温、抗高温烧蚀和耐熔融金属腐蚀等性能, 在航空航天、电子及冶金工业等领域具有广泛的应用前景^[1-3]。然而, 现有工艺制备的钼钨合金的抗氧化性能与纯钼相比并无明显提升, 其在空气中 400 °C 开始发生氧化, 600 °C 即发生剧烈氧化, 限制了材料在高温环境中的应用^[4,5]。

涂层技术是提升材料高温抗氧化性能的一种重要途径^[6-13]。研究发现, 以 MoSi₂ 为主的硅化物材料发生高温氧化时, 在材料的表面会形成致密且具有一定流动性的 SiO₂ 保护膜, 这层保护膜可以修复材料表面的裂缝, 阻碍氧在基体中的进一步扩散, 从而阻止材料被持续地氧化^[14-16]。同时, 在 W 基体的表面渗 Si 得到了 WSi₂ 涂层, 该涂层也展现出了一定的抗氧化能力; WSi₂ 涂层与 O₂ 反应形成的 SiO₂ 黏性相阻碍了氧对基体的进一步侵蚀^[17]。包埋法是在基体表面制备涂层的重要方法之一^[18]。有研究者采用渗钨-渗氮-渗硅的包埋法在钼表面制备了硅化物涂层, 并展现出了优异的抗氧化性能; 研究表明, 在钼硅涂层中引入氮元素可以提高材料的致密性, 进而提升材料的抗氧化性能^[19,20]。

本实验采用原位反应技术在钼钨合金表面进行抗氧化涂层的制备, 研究了不同组分含量的钼钨合金表

面抗氧化涂层的性能, 并对比分析了钨含量对材料抗氧化性能的影响。

1 实验

本课题组采用相同技术在 60%W 和纯 W 表面制备出表面为 (Mo,W)Si₂ 的抗氧化涂层相, 测试表明, 该涂层的抗氧化性能不佳, 基本无法通过继续增加 W 含量来提高样品的抗氧化性能。鉴于此, 本实验未给出 30%W 以上的实验数据。本实验的研究对象为纯钼以及钨质量分数为 2%~30% 的钼钨合金。使用金相切割机将不同钨含量的钼钨合金棒材切割成长度约 1 cm 的圆柱形, 使用金刚砂轮机对其表面进行预处理, 以除去材料表面氧化层, 并且在棱边倒角。渗氮实验采用氨气为原料。抗氧化涂层制备所用到的材料有 Na₂SiF₆、NaF (分析纯), Si、Al₂O₃ (粉体)。各材料的作用及添加比例如表 1 所示。

以纯钼及钼钨合金为研究对象, 以氨气 (纯度 99.99%) 为原料进行渗氮。图 1 为渗氮装置, 实验升温速率为 5 °C/min, 渗氮温度 1000 °C, 保温时间 3 h。

表 1 实验用材料的作用及添加比例

Material	Na ₂ SiF ₆	NaF	Si	Al ₂ O ₃
Function	Activator	Cementationer	Filler	
Contents, ω/%	2	4	25	69

收稿日期: 2019-06-07

基金项目: 福建省功能材料及应用重点实验室开放基金 (fma2017201); 福建省高校创新团队培育计划; 福建省中青年骨干教师教育科研项目 (JAT170401, JAT170402)

作者简介: 杨益航, 男, 1982 年生, 博士后, 讲师, 厦门理工学院材料科学与工程学院, 电话: 0592-6291328, E-mail: yihang@xmut.edu.cn

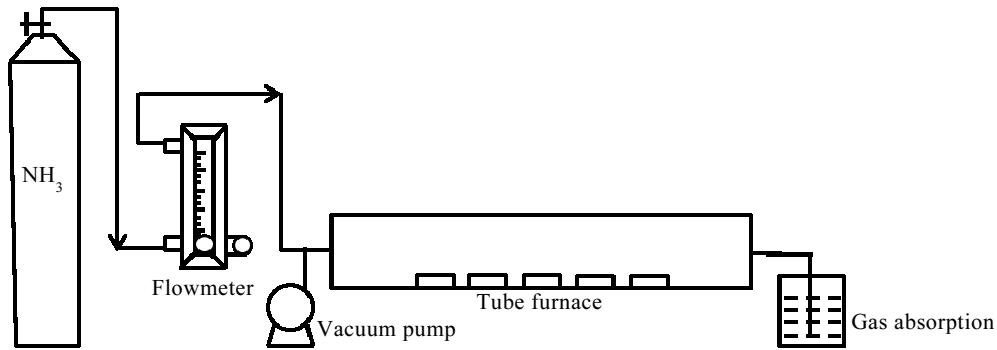


图 1 渗氮实验装置

Fig.1 Experimental device of nitriding

将 Si、Na₂SiF₆、NaF、Al₂O₃ 混合均匀制成包埋剂，置于氧化铝舟中；将渗完氮的样品置于包埋剂中，包埋剂完全包覆试样，并且试样不与氧化铝舟壁接触；用刚玉盖将盛装样品的舟密闭，随后将密闭氧化铝舟置于管式炉中，在氨气气氛下以 5 °C/min 的升温速率加热至 1200 °C，并保温 20 h，待冷却至室温后取出即得到抗氧化涂层试样。

采用 X 射线衍射仪 (Rigaku, D/max-RB12, Japan) 分析不同钨含量钼合金及涂层材料的相组成，采用扫描电子显微镜 (FE-SEM, Zeiss, ULTRA 55, Jena, Germany) 分析涂层的显微形貌特征以及氧化前后涂层形貌的变化，采用能谱分析涂层的成分组成以及氧化后涂层成分的变化。

对于涂层的高温抗氧化性能测试，采用高温循环氧化实验法。将样品盛装在高纯刚玉舟中，置于炉子 (GWL-1700L 高温节能炉) 的高温区，实验气氛为空气，实验温度为 1600 °C，分别在不同时间下取出称重。按式(1)计算样品不同高温氧化时间下的单位面积增重情况，即可得到样品的氧化增重曲线；按式(2)计算样品的平均氧化速率，即可得到样品的平均氧化速率曲线。

$$\Delta m = \frac{m_i - m_0}{s} \quad (1)$$

$$R = \frac{m_i - m_0}{st_i} \quad (2)$$

其中， Δm 表示样品单位面积的增重情况， R 表示样品的平均氧化速率， m_i 表示高温处理时间为 t_i 时样品的质量， m_0 表示样品的初始质量， S 表示样品的表面积。

2 结果与讨论

2.1 钨含量对氮化层的影响

图 2 是不同钨含量的钼钨合金样品渗氮处理后的

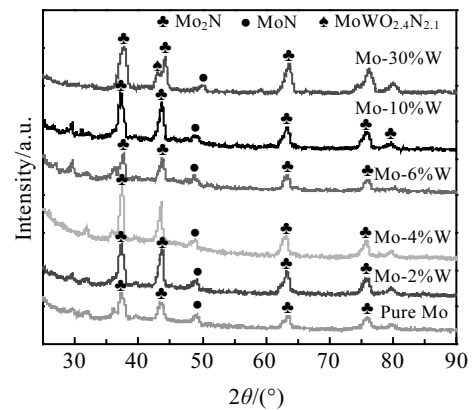


图 2 不同钨含量的钼钨合金在 1000 °C 渗氮 3 h 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of Mo-W alloys with different W contents nitrided at 1000 °C for 3 h

XRD 图谱。从图可看出，渗氮处理后钼钨合金表面以 Mo₂N 为主，并有少量 MoN。此外，Mo-30%W 中还出现了 MoWO_{2.4}N_{2.1}。渗氮的主要反应原理如式(3)~(5)所示：



2.2 钨含量对抗氧化涂层的影响

图 3 是不同钨含量的钼钨合金渗氮渗硅处理后，制备得到抗氧化涂层的 X 射线衍射图谱。可以看出，随着钨含量的增加，MoSi₂ 相的峰强度也增加；当钨的含量增加到一定程度后开始出现固溶相 (Mo,W)Si₂；钨含量小于 10% 的钼钨合金制得的涂层表面多以 MoSi₂ 为主，Mo-30%W 则以 (Mo,W)Si₂ 为主。此外，随着钨含量的增加，衍射峰窄化，主要是由于钼钨合金内部的晶粒变大所致。涂层制备的主要原理如式

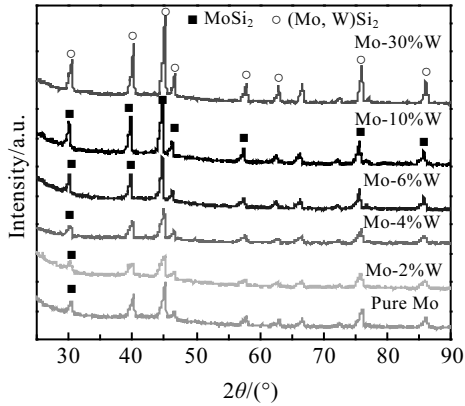
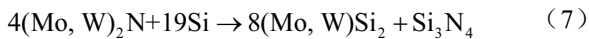
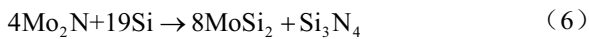


图 3 不同钨含量的钼钨合金抗氧化涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of anti-oxidant coatings of Mo-W alloys with different W contents

(6)、(7)所示：



本研究中形成的抗氧化涂层外层由 MoSi_2 / $(\text{Mo, W})\text{Si}_2$ 和 Si_3N_4 相组成。钨元素可以有效地抑制 Si 的扩散，从而降低材料表层 SiO_2 保护膜的形成速率，减轻了 Si 的损失，有效延长基体材料的使用寿命； Si_3N_4 则可以协调外层硅化物相与钼基体的热膨胀系

数，提高涂层的高温抗氧化性能^[20]。

进一步分析抗氧化涂层的表面形貌特征，如图 4 所示，可以看出，随着 W 含量的增加，涂层表面的 SiO_2 薄膜不断减少。图 4a 中的 SiO_2 薄膜是由好几个薄膜组合而成，图 4d 中则是有许多个单个 SiO_2 小薄膜，图 4f 中则含有很少的 SiO_2 薄膜。由此可以证实，钨含量的增加可以有效地减缓 Si 元素的向外扩散。

经渗氮渗硅工艺制备得到的抗氧化涂层如图 5 所示。涂层呈银灰色，并且表面致密无缺陷。说明采用该工艺可以有效地制备得到均匀致密的抗氧化涂层。

2.3 抗氧化性能分析

样品在发生氧化时，首先由于氧的引入会导致样品质量的上升；随着氧化的进一步深入，样品本体被氧化并形成钼的氧化物，钼氧化物具有挥发性，故样品的质量会随之下降。因此，随着氧化时间的延长，若样品质量开始下降，则意味着抗氧化涂层开始失效；若质量突降，则意味着涂层已完全失效。这里对具有抗氧化涂层的钼钨合金进行高温抗氧化性能实验（1600 °C），对不同时间下样品的质量进行称量，并计算氧化速率，如图 6 所示。样品质量随时间的变化如图 6a 所示，可以看出，涂层样品在 1600 °C 下氧化，样品质量随时间的延长不断下降，一定时间后，样品的质量会有突降。例如，Mo-30W 样品在氧化时间超过 300 h 后，样品的质量突降，说明抗氧化涂层已失

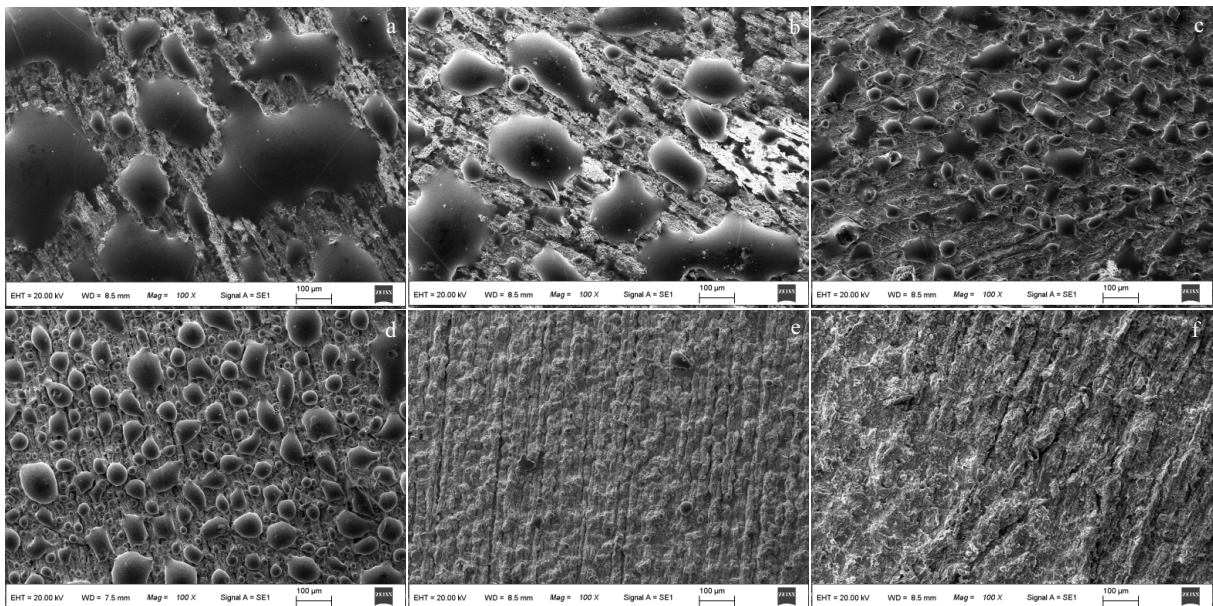


图 4 不同钨含量的钼钨合金涂层表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of coatings of Mo-W alloys with different W contents: (a) pure Mo, (b) Mo-2%W, (c) Mo-4%W, (d) Mo-6%W, (e) Mo-10%W, and (f) Mo-30%W



图 5 带抗氧化涂层的钼钨合金样品

Fig.5 Mo-W samples with anti-oxidant coating

效；而 Mo-4%W 的质量下降最快，说明抗氧化涂层性能最差。图 6b 是涂层样品在 1600 °C 大气环境下氧化速率曲线。可以看出，涂层样品前期的氧化速率不稳定，呈现先增后降再增再趋于平衡最后涂层失效的形式，其中纯钼、Mo-2%W 和 Mo-4%W 样品均在 48 h 后涂层失效，而 Mo-30%W 涂层样品效果最好，在 1600 °C 大气环境下的抗氧化时间超过 300 h。同样地，Mo-6%W 和 Mo-10%W 涂层样品也达到了 100 h 以上的抗氧化时间。

2.4 抗氧化机理分析

结合 Mo-Si 体系相图^[21]和相关研究表明^[16,22]，在高温大气环境中，硅化物涂层会逐步形成过渡层，这归因于高温状态下涂层中的 Si 元素会同时向内外两侧扩散，向外扩散的 Si 在表层与氧发生反应形成 SiO₂，向内扩散的 Si 与基体形成 Mo₅Si₃ 和 Mo₃Si 等过渡层，同时，由于 Si 扩散引起 MoSi₂ 的 Si 损失，将导致 MoSi₂ 层的“退化”。图 7 为钼钨合金涂层在 1600

°C 氧化后截面的 SEM 形貌及 EDS 元素线扫描。可见涂层整体厚度为 320~340 μm。由图 7a、7b 中线扫描可见，Si 含量在表层含量较高，随涂层的深入而递减，O 含量在最外层含量最高，而 Mo 含量则随涂层组分而有波动。氧化 12 h 时，如图 7a、7c 和 7e 所示，涂层呈现出 SiO₂、MoSi₂ 和过渡层 (Mo₅Si₃ 或 Mo₃Si) 的三层结构，表明高温下 Si 出现了内外扩散，使得 MoSi₂ 出现了“退化”。同时，从图 7c 可见，Mo₅Si₃ 过渡层是由明显的内外两层 Mo₅Si₃ 组成，外层是由 MoSi₂ 中的 Si 元素向外扩散，MoSi₂ 退化为 Mo₅Si₃；内层则是 MoSi₂ 中的 Si 元素向内扩散与 Mo 基体反应生成 Mo₅Si₃。通过对比发现，Mo-30%W 涂层样品的 (Mo,W)Si₂ 层明显较厚，表明 Mo-30%W 涂层的“退化”程度较低。Mo-2%W 和 Mo-10%W 涂层样品分别在氧化 48 h 和 72 h 后 (图 7b、7d)，MoSi₂ 层已退化消失，最终演变为由少量 SiO₂、Mo₅Si₃ 和 Mo₃Si 组成的三层结构。Mo-30%W 涂层样品氧化 327 h 后，涂层除出现 SiO₂ 和 Mo₅Si₃ 外，仍含有少量 (Mo,W)Si₂，这与 Mo-2%W 和 Mo-10%W 涂层样品有明显不同，表明固溶体 (Mo,W)Si₂ 的“退化”程度明显低于 MoSi₂。上述结果表明在 W 含量在 0%~30% 范围内，涂层样品的抗氧化性能随着钨含量的增加而升高，Mo-30%W 涂层样品的抗氧化性能最好。

进一步对 MoSi₂ 层厚度随时间的变化进行拟合，如图 8 所示。带涂层的材料氧化时，涂层中的 Si 元素流失，导致 MoSi₂ 涂层厚度不断变薄。对比涂层厚度变薄的速率可以发现，Mo-30W 合金上的抗氧化涂层变薄速率更慢，说明 Mo-30W 合金上的涂层抗氧化性能更优异。

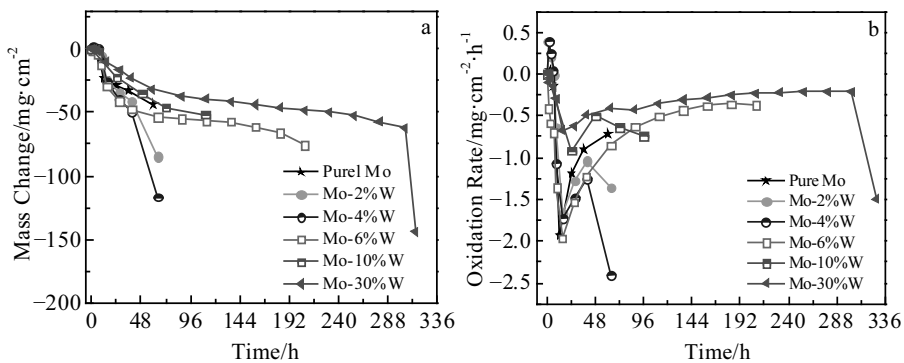


图 6 1600 °C 下不同钨含量的钼钨合金抗氧化涂层性能分析

Fig.6 Performance analysis of anti-oxidant coatings of Mo-W alloy with different W contents at 1600 °C:

(a) mass change and (b) oxidation rate curves

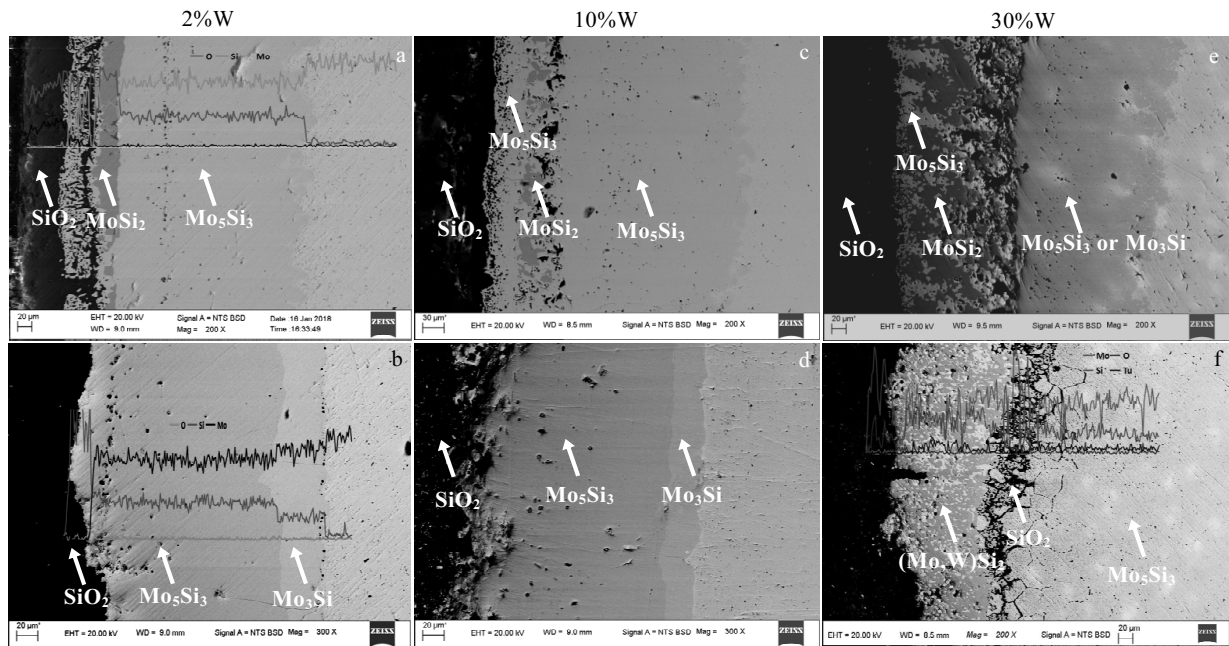


图 7 钼钨合金涂层氧化后截面的 SEM 图及 EDS 线扫描

Fig.7 SEM images and EDS line scanning of the cross section of Mo-W alloy coatings after oxidation: (a) Mo-2W-1600-12 h, (b) Mo-2W-1600-48 h, (c) Mo-10W-1600-12 h, (d) Mo-10W-1600-72 h, (e) Mo-30W-1600-12 h, and (f) Mo-30W-1600-327 h

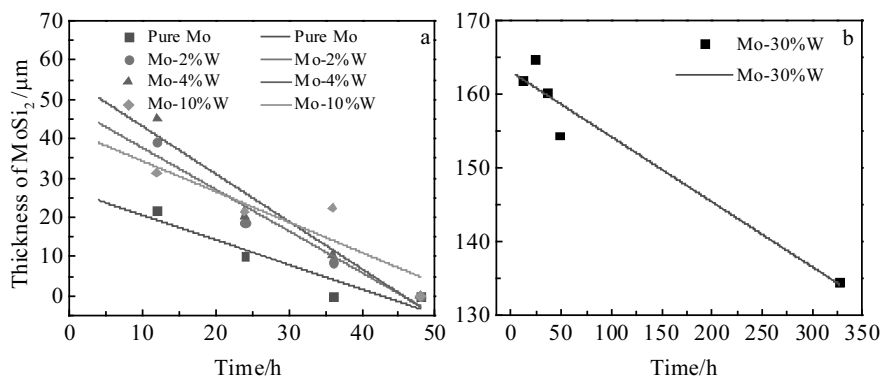


图 8 钼钨合金涂层的 MoSi₂ 厚度随时间的变化

Fig.8 MoSi₂ thickness of Mo-W alloys coating vs time: (a) Mo-(0~10)%W and (b) Mo-30%W

3 结 论

- 1) 钼钨合金中钨含量的增加可以抑制 Si 元素的渗出量，主要表现为材料表面形成 SiO₂ 的含量减少。
- 2) 当钨的含量增加到一定程度后开始出现固溶相(Mo,W)Si₂；钨含量小于 10%的钼钨合金制得的涂层表面多以 MoSi₂ 为主，Mo-30%W 则以(Mo,W)Si₂ 为主。
- 3) 在高温循环氧化测试中，涂层中的 Si 在高温作用下，向内侧扩散并与基体反应，涂层逐步退化成

Mo₅Si₃，最终变为 Mo₃Si；同时向外侧扩散与氧气反应，而变为 Mo₅Si₃ 以及 SiO₂ 保护膜；Mo₅Si₃ 进一步与氧气反应，转变为 Mo₃Si，涂层消失，样品失效。

4) Mo-30%W 的抗氧化涂层厚度下降最为缓慢，纯钼的 MoSi₂ 厚度最早降为零，说明在 W 含量为 0%~30% 范围内，W 含量的增加有助于涂层抗氧化性能的提升。

参考文献 References

[1] Ma Jie(马捷), Bi Anyuan(毕安园), Wang Congzeng(王从曾)

- et al. Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术)[J], 2005, 25(3): 229
- [2] Li Pengfei(李鹏飞), Fan Jinglian(范景莲), Cheng Huichao(成会朝) *et al. Journal of Central South University, Science and Technology*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2012, 43(7): 2506
- [3] Wang Na(王娜), Zhu Qi(朱琦), Xi Sha(席莎) *et al. China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2018, 42(5): 54
- [4] An Geng(安耿). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2013, 37(2): 55
- [5] Zang Chunyong(臧纯勇), Tang Huiping(汤慧萍), Wang Jianyong(王建永) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2008, 37(24): 125
- [6] Tian Xiaodong(田晓东), Guo Xiping(郭喜平). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(5): 585
- [7] Perepezko J H, Sakidja R. *Advanced Engineering Materials*[J], 2009, 11(11): 892
- [8] Li W, Fan J, Fan Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 740(5): 711
- [9] Majumdar S, Mishra S C, Paul B *et al. Materials Today: Proceedings*[J], 2016, 3(9): 3172
- [10] Kim J M, Ha T H, Park J S *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(10): 2603
- [11] Mueller A, Wang G, Rapp R A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1992, 155(1-2): 199
- [12] Yang K M, Wang J X, Yang S Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 354: 324
- [13] Xiao Lairong(肖来荣), Zhang Bei(张贝), Cai Zhenyang(蔡圳阳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(11): 3387
- [14] Zhou Xiya(周曦亚), Fang Peiyu(方培育). *China Ceramic Industry*(中国陶瓷工业)[J], 2006, 13(1): 33
- [15] Xi Junjie(席俊杰), Li Huifang(李会芳), Wu Zhong(吴中). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2013, 42(12): 25.
- [16] Zhang H, Lv J, Wu Y *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41: 14 890
- [17] Kim H S, Yoon J K, Kim G H *et al. Intermetallics*[J], 2008, 16(3): 360
- [18] Zhang Jixiang(张冀翔), Xu Xiuyan(徐修炎), Qian Cheng(钱程) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2018, 47(12): 68
- [19] Xie Nengping(谢能平). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2011
- [20] Wu Yihui(吴艺辉). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Xiamen: Xiamen University of Technology, 2015
- [21] Changqi Chengsan(长崎诚三), Pinglin Zhen(平林真), Liu Ansheng(刘安生). *Equilibrium Diagrams of Duality Alloy*(二元合金相图)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004
- [22] Wang Yi(汪异). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2014

Preparation and Properties of Anti-oxidation Coatings of Molybdenum-Tungsten Alloy

Yang Yihang¹, Li Baoqiang², Liu Wendi², Gu Siyong¹, Zhang Houan¹

(1. Fujian Key Laboratory of Functional Materials and Applications, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

(2. Xiamen Honglu Tungsten Molybdenum Industry Co. Ltd, Xiamen 361021, China)

Abstract: High temperature oxidation resistant coatings were prepared through nitriding and siliconizing the surface of Mo-W alloys with different tungsten contents by in-situ reaction method. The influence of W content on the morphology and microstructure of the coating was analyzed by scanning electron microscope and X-ray diffraction. The oxidation resistance properties were also evaluated. In addition, the mechanism of anti-oxidation was researched. The results indicate that the amount of silicon seepage on the coating surface decreases with increasing the W content in Mo-W alloy, which reveals that the increase of W content can slow down the outward diffusion of Si element effectively. Furthermore, the high temperature oxidation experiment at 1600 °C proves that the Mo-30wt%W surface coating has the best oxidation resistance, and the anti-oxidation time is up to 327 h. As a result, the increase of tungsten content improves the oxidation resistance of the coating to a certain extent.

Key words: Mo-W alloy; W content; high temperature; anti-oxidant coating

Corresponding author: Gu Siyong, Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, P. R. China, Tel: 0086-592-6291328, E-mail: gu-siyong@163.com