

纯钼表面包埋法制备渗硅层的研究

刘振新 黄周师 林诗鹏*

江苏先导先进装备科技有限公司 江苏连云港 222000

摘要: 目的 在增加金属钼材料的高温抗氧化性能的前提下, 对不同活化剂得到的渗层厚度、硬度以及相进行概述。方法 在纯钼材料表面通过渗剂(硅粉、活化剂、填充剂)包埋得到二硅化钼或者硼化钼渗层。结果 在相同的1200℃下, 在氯化铵、氟硼酸钾、氟化钠三种活化剂下得到的渗层厚度差异较大, 氯化铵最大且渗层最致密; 氟硼酸钾次之; 氟化钠最差; 但渗层显微硬度却以氟硼酸钾最好可达1531.4HV, 约为钼基体的7倍、氟化钠次之为1380HV、氯化铵最差1168.1HV, 根据XRD分析知, 由于氟硼酸钾为活化剂时, 在钼的表面形成二硅化钼的前提下, 也有硼化钼的存在。在相同的活化剂氯化铵条件下, 在1050℃、1200℃、1300℃不同温度下, 随着温度的升高, 渗层厚度也逐渐增大。在对渗硅试样和纯钼试样在650℃条件下进行5h、72h的抗氧化实验结果, 渗硅试样在氧化前后的质量几乎没有发生任何变化, 而纯钼试样出现严重的氧化现象, 5h前后质量变化0.012g, 72h后质量变化0.135g。

关键词: 二硅化钼涂层; 硼化钼涂层; 高温氧化性; 包埋法

前言

钼及钼合金材料具有优异的高温强度和硬度, 良好的导电、导热率, 优异的抗腐蚀性能, 低的热膨胀系数和抗热冲击、抗热疲劳能力强等优点在冶金、农业、电气、化工、环保和宇航等有着广泛的应用和良好的前景, 成为国民经济中一种重要的原料和不可替代的战略物质。但纯钼有一个突出的缺点: 高温抗氧化性能较差, 在400℃以上便逐渐形成氧化物, 高于600℃时, 形成浅绿白色粉末三氧化钼, 高于700℃形成棕褐色的二氧化钼, 生成的这些氧化物使钼的微观结构变得疏松, 这些氧化物成为氧的载体, 继续向钼基体内部传递, 结构导致钼变脆, 这一性能严重制约钼及钼合金在高温条件下的使用, 因此需通过对纯钼进行表面处理提高高温抗氧化性能。目前, 钼材料表面处理的主要技术方法有化学气相沉积、热喷涂、包渗法、料浆法以及溶胶-凝胶等; 其中包渗法制备涂层工艺简单, 涂层和基体结合强度大, 不易脱落, 抗氧化性能优良等。

二硅化钼是钼-硅二元系合金中含硅量最高的一种中间相, 此外Mo、Si两原子半径相差不多, 电负性又比较接近, 具有严格化学成分比值的道尔顿型金属间化合物, 是比较特殊的C11b型体心正方晶体结构。正是由于这种结构, 决定了二硅化钼具有金属和陶瓷的双重特性。二硅化钼具有2030℃的高熔点、极高的高温抗氧化性, 抗氧化温度能达到

1750℃左右以及较高的硬度等优点, 由于其高温抗氧化性而广泛应用于钼及钼合金的表面保护。

在渗剂中添加含有硼元素的活化剂, 在渗硅的过程中, 形成少量的硼化钼, 由于硼化钼层具有很高的硬度和弹性模量, 常用来作为金属表面的硬化层。此外。在高温氧化环境下, 硼与氧形成三氧化二硼, 三氧化二硼能改善二氧化硅的流动性能, 使得涂层具有更好的自愈合能力, 从而减少钼与氧的接触, 从而提高钼基体的高温抗氧化性能。为此, 本工作在纯钼基体包埋渗硅的基础上, 通过改变渗剂的成分对得到的渗层进行对比研究, 从而改善钼的高温抗氧化性能; 另外, 重点分析由于有硼元素的加入, 看对抗氧化性能的影响。

1. 试验

实验材料选用纯钼板, 其化学成分如表1(质量分数, ppm); 利用线切割将纯钼板制成尺寸为10mmx10mmx2mm的试样。选用的渗剂为硅粉(wt ≥ 99.99%)、活化剂(氯化铵、氟硼酸钾、氟化钠)、填充剂(氧化铝)。根据以往的研究表明, 硅粉: 活化剂: 填充剂=6:1:3, 这个比例得到的渗硅层组织性能比较好。因此, 本实验的实验方案如表2。

表1 钼板化学成分(质量分数, ppm)

化学成分	Mg	Fe	O	Si	C	N	Mo
质量分数	6	11	940	7	76	36	其余

表 2 实验方案

序号	温度 / $^{\circ}\text{C}$	渗剂		
①	1200	硅粉 (60%)	NH ₄ Cl(10%)	Al ₂ O ₃ (30%)
		13.8g	2.3g	6.9g
②	1200	硅粉 (60%)	NaF(10%)	Al ₂ O ₃ (30%)
		15.1g	2.5g	7.5g
③	1200	硅粉 (60%)	KBF ₄ (10%)	Al ₂ O ₃ (30%)
		15.08g	2.49g	7.51g
④	1300	硅粉 (60%)	NH ₄ Cl(10%)	Al ₂ O ₃ (30%)
		14.39g	2.65g	7.68g
⑤	1050	硅粉 (60%)	NH ₄ Cl(10%)	Al ₂ O ₃ (30%)
		15.33g	2.64g	7.58g

本实验利用 KJ-1600G 管式高温实验炉进行加热升温, 其工艺如图 1.

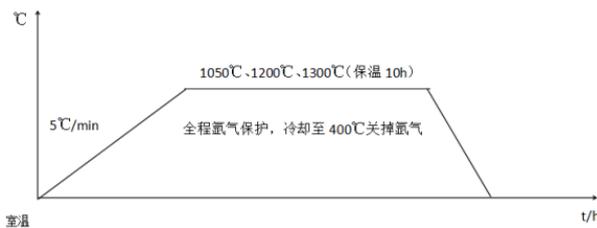


图 1 渗硅工艺图

利用 HQ-U300 金相显微镜研究不同渗剂对渗硅层显微组织的影响和不同温度对渗硅层显微组织的影响; 通过 XRD-6100 X 射线衍射仪和 SEM 扫描电镜, 研究渗硅层的相结构组成; 通过 HXD-1000TMCS/LCD 显微硬度计, 分析沿渗硅层方向硬度梯度的变化。

2. 实验结果分析与讨论

2.1 试样组织观察与分析

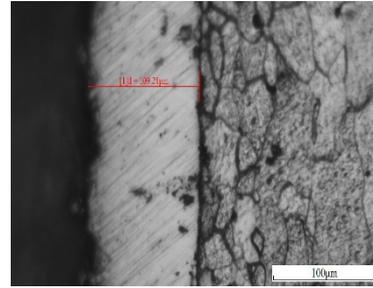
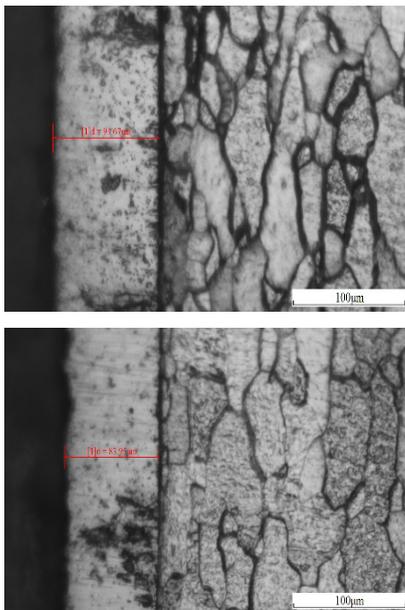


图 1 (a)NaF;(b)KBF₄;(c)NH₄Cl 活化剂在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下渗硅试样的显微组织

试样经不同活化剂处理后对靠近渗层的基体也有着不同程度的影响, 图 1 (a、b、c) 分别为三种不同活化剂在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 倍的金相显微图。从图中可以看出不同的活化剂得到的渗层厚度有明显的差异, 且渗硅层与基体材料之间的分界线十分明显, 这个分界线是基体与渗层间的过渡层, 通过后面的 SEM 测试得到该过渡层由 Mo₅Si₃ 相组成; 另外从图中可以得出靠近渗层的基体晶粒明显细小, 晶粒尺寸约为 15 μm 左右, 而离基体较远的晶粒明显粗大, 晶粒尺寸约 30 μm 左右; 其中以 NH₄Cl 活化剂最为明显, NaF 次之, KBF₄ 最不明显。



图 2 NH₄Cl 在 (a)1050 $^{\circ}\text{C}$;(b)1200 $^{\circ}\text{C}$;(c)1300 $^{\circ}\text{C}$ 温度下渗硅试样的显微组织

图 2 (a、b、c) 为其中一种活化剂分别在 1050 $^{\circ}\text{C}$ 、1200 $^{\circ}\text{C}$ 、1300 $^{\circ}\text{C}$ 的金相显微图。从金相显微图中能够直观的看出随温度的升高, 其渗层厚度也逐渐增加。

从图中可以清楚的看出活化剂、保温温度对于渗硅层厚度都有一定的影响。因此, 对渗层的厚度进行测量, 得出的结果如下表 1 所示:

表 1 渗层厚度 / μm

实验序号	100 倍渗层厚度	200 倍渗层厚度	400 倍渗层厚度	平均渗层厚度
① 1200 $^{\circ}\text{C}$ NH ₄ Cl	104.67	107.74	109.21	107.21
② 1200 $^{\circ}\text{C}$ NaF	90.37	94.67	92.04	92.36
③ 1200 $^{\circ}\text{C}$ KBF ₄	82.20	83.95	83.49	83.21
④ 1300 $^{\circ}\text{C}$ NH ₄ Cl	171.04	169.43	173.29	171.25
⑤ 1050 $^{\circ}\text{C}$ NH ₄ Cl	45.96	52.57	49.66	49.40

从表 1 数据分析可知, 相同温度下, 以 NH_4Cl 为活化剂获得的渗硅层更厚, 而 KBF_4 相较薄, 说明以 NH_4Cl 为活化剂的渗剂效果最好。同时在活化剂都是 NH_4Cl 的情况下, 1300°C 的渗层最厚, 这是因为随着温度的升高, 渗硅剂中活性硅原子的扩散能力越强, 扩散效果越显著, 导致渗硅层的厚度越来越高。考虑到在观察金相显微时视觉上的误差, 对显微尺寸的测量, 通过对试样在 100、200、400 的放大倍数下, 测得其显微尺寸, 然后对其三个尺寸取平均值, 在 1200°C 时, 用三种不同活化剂得到的显微尺寸为 $107.21\ \mu\text{m}$ (NH_4Cl)、 $92.36\ \mu\text{m}$ (NaF) 和 $83.21\ \mu\text{m}$ (KBF_4)。

2.2 渗硅层的相结构分析

图 3 (a) (b) 为试样 NH_4Cl 的 XRD 衍射图和 KBF_4 的衍射图, 图 3 中, \square 代表了 Mo-Si 的衍射峰, \blacksquare 代表了 MoSi_2 的衍射峰。根据图 3(a) 可知, 渗层主要含有 MoSi_2 和 Mo_5Si_3 和其他的 Mo-Si 化合物。说明以 NH_4Cl 为活化剂时, Mo 和 Si 的结合方式以 MoSi_2 为主, 主要得到两种晶格的 MoSi_2 。图 3 (b) 中 \blacksquare 代表了 MoSi_2 的衍射峰, \square 代表了 Mo_2B 的衍射峰。同样可得知以 KBF_4 为活化剂时, 渗层主要含有 MoSi_2 , 硼化物 (Mo_2B 和 MoB) 等。包埋法渗硅过程中, 沉积在试样表面的 Si 、 B 原子向内扩散与基体反应形成渗层。 Mo-Si 化合物相包括 Mo_3Si , Mo_5Si_3 和 MoSi_2 , 但由于 Mo_3Si 相的生长速度较 Mo_5Si_3 和 MoSi_2 分别小了很多, 因而 Si 的渗入形式以 Mo_5Si_3 和 MoSi_2 相为主。依据 Mo-B 相图来看, B 原子渗入后, 先与 Mo 原子反应生成 Mo_2B , 然后随着 B 原子的进一步渗入, B 会与 Mo_2B 继续发生反应生成 MoB 渗层, 而由 Mo-Si-B 相图来看, Mo_5Si_3 和 MoB 会形成平衡组织, 随着 B 的渗入, 会让 MoB 层越变越厚, 但不会与 MoB 再与反应, 这与后面的硬度值测量结果相吻合, 虽然以 NH_4Cl 为活化剂时获得渗层更厚, 但 MoSi_2 的硬度要低于 MoB , 对硬度的提升效果仍低于 KBF_4 。

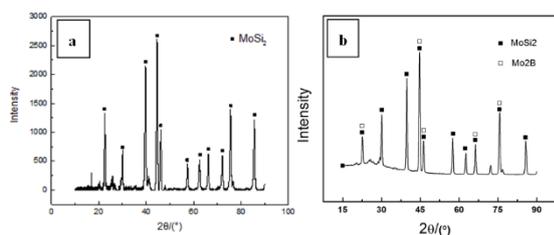


图 3 (a) 1200°C 以 NH_4Cl 为活化剂条件下获得的试样的衍射图
 (b) 1200°C 以 KBF_4 为活化剂条件下获得的试样的衍射图

2.3 显微硬度测试

使用显微硬度计依次从表面到心部打点测试, 显微硬度值曲线如图 3 所示:

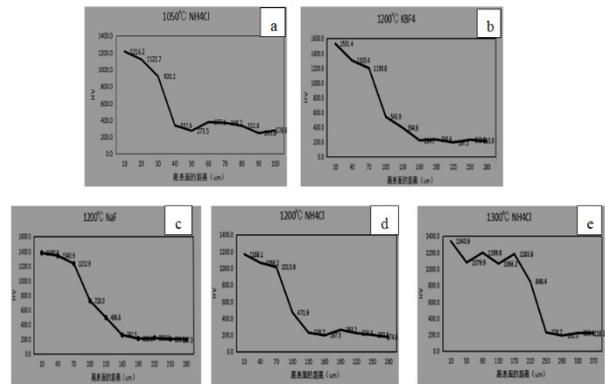


图 4 试样由表面到心部硬度变化曲线对比 (a-e)

由图 4 能够看出, 无论活化剂的不同还是加热温度的不同, 得到的试样都有从表面到心部硬度均大致呈递减趋势, 说明试样经过渗硅处理后, 试样表面硬度得到明显提高和改善, 这是因为渗硅过程中, 钼板中的钼元素与硅形成 MoSi_2 等化合物, 这些化合物的硬度较高, 且硬度值也差别较大。

从图 4 的 (b)、(c)、(d) 图中可以看出, 结合渗层的相结构分析可知: 渗硅温度相同时, 都在 1200°C 时, KBF_4 的渗层硬度最大, NaF 次之, NH_4Cl 相对较差, 这是因为 B 元素的加入能改善 MoSi_2 化合物的低温氧化能力, 同时能提升 MoSi_2 的裂纹愈合能力, 同时形成了外部以硅化物 (Mo_5Si_3 和 MoSi_2) 为主, 内部以硼化物 (Mo_2B 和 MoB) 为主的渗层组织, 这也说明 B 在 Mo_5Si_3 和 MoSi_2 中的扩散较 Si 元素快, 这些化合物提高了渗层的硬度与韧性, 使其有较高的强度硬度和耐磨性。

而从图 4 的 (a)、(d)、(e) 图中可以看出对于相同的活化剂, 温度对于硬度的影响不是很明显, 没什么规律; 但以 KBF_4 为活化剂对渗硅层硬度的改善要优于 NH_4Cl 。

2.4 渗硅层的抗氧化能力及机理分析

如图和表 4 所示, 由图片和数据发现, 无论是经过 5 小时的抗氧化实验还是 72 小时, 纯钼均发生了明显的氧化现象, 生成了淡黄色的钼的氧化物, 尤其是 72 小时的氧化实验中, 钼发生了严重的氧化现象, 基本钼基体已经损坏, 但无论是经哪种活化剂渗硅后的试样质量仅发生毫克级的变化, 并且从宏观来看, 其表面有轻微的发黑现象。通过对氧化增重速率进行分析, 可以得到, 前 5h 的增重速率远大

于 60 多个小时的增重速率; 对比两种不同活化剂, 都显示出涂层前期经历一段快速氧化的过程, 然后进入相对缓慢氧化阶段; 由于 MoSi₂ 是体心正方结构, 在 650℃ 温度下, 晶体结构中的 Si 原子的活性较高, 能与空气中的氧原子结合, 形成 SiO₂ 致密层; 这是由于在氧化初期, 涂层表面的氧化物保护膜还没有形成, 空气中的氧很容易与硅发生反应, 这时就可以观察到具有快速的氧化速率的氧化阶段; 随着氧化的进一步进行, 由于致密氧化膜 SiO₂ 的形成, 阻碍氧的扩散, 导致氧化速率下降; 从而进一步说明氧化过程经历“快速”到“缓慢”的现象, 经过氧化后的试样在涂层最外层形成了致密的氧化膜 SiO₂, 进而阻碍大气中氧通过扩散与基体接触, 减缓了钼基体的氧化, 提高钼基体的抗氧化能力。

表 4 渗硅后的试样在 650℃ 进行 5h 和 72h 的抗氧化实验前后质量

		对比		
		抗氧化试验		
	实验	纯 Mo/g	NH ₄ Cl 渗硅后 /g	KBF ₄ 渗硅后 /g
5 小时	氧化前	2.291	2.262	2.280
	氧化后	2.303	2.270	2.286
72 小时	氧化前	2.185	2.284	2.262
	氧化后	2.320	2.296	2.272

3. 结论

(1) 由渗硅层金相显微组织观察可知, 渗层与基体材料之间的分界线十分明显, 以 NH₄Cl 为活化剂得到的渗层最厚且最为致密。而以 KBF₄ 为活化剂, 渗层相较较薄但分界线最为明显, NaF 相较它们厚度居中。

(2) 渗硅层从表面到心部的硬度值呈递减趋势; 以 KBF₄ 为活化剂的渗硅层硬度可达 1531.4HV, 约为基体硬度的 7 倍; 以 NH₄Cl 为活化剂的渗硅层硬度约为 1168.1HV; 以 NaF 为活化剂的渗硅层硬度约为 1380HV。

(3) 从 XRD 和 SEM 物相分析中知, NH₄Cl 作为活化剂时, 主要得到两种晶格的 MoSi₂; 而以 KBF₄ 为活化剂, 得到 MoSi₂ 和 MoB 等化合物。

(4) 从热力学分析可知, 二硅化钼涂层先经历一段快速增重的阶段, 然后再经历缓慢增重阶段, 氧化增重动力学是由“快速”至“缓慢”的过程。

参考文献:

[1] 罗振中. 钼的应用及其发展 [J]. 中国钼业, 2003, 27(2): 7~10.
[2] Li Honggui(李洪桂). Metallurgy of Rare Earth(稀有金属冶金学) [M]. Beijing, Metallurgic Industry Press, 1990.

[3] Zhang ZX. In: Bildstein H, EckReds. Proc of 13th Inter Planse Sem [C]. Reutte, Metallwerk Plansee, 1993, 93~96.

[4] 韩强. 钼及其合金的氧化. 防护与高温应用 [J]. 中国钼业, 2002, 26(4): 32~34.

[5] Li Zhe(李哲), Zheng Xin(郑欣). 难熔金属单晶技术现状与展望 [J]. Rare Metals(稀有金属), 2004, 28(4): 721~725.

[6] Agnew S R, Cockeram B V. The low-temperature-mechanical behavior of molybdenum-rhenium [J]. JOM, 2003, 55(10): 25~30.

[7] Garin J L, Mannheim R L. Manufacturing of Mo-25Re and Mo-50Re Alloys by Means of Powder Sintering at Medium Temperature [J]. Materials and Manufacturing Processes, 1998, 13(5): 731~737.

[8] Garin J L, Mannheim R L. Manufacturing of Mo-25Re and Mo-50Re Alloys by Means of Powder Sintering at Medium Temperature [J]. Materials and Manufacturing Processes, 1998, 13: 25~31.

[9] Todd L, Carlen J C, Buck M, et al. Investigation of Mechanical and Microstructure of Various Molybdenum-rhenium Alloys. Space Technology and Applications International Forum [J]. Albuquerque Hyatt Hotel, 1999(1): 675~685.

[10] Liu Sha(刘沙), Cao Yu(曹昱), Shu Jinbo(舒金波). 低铈钼合金高温烧结过程的研究 [J]. Rare Metal and Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金), 1999, 4(8): 17~19.

[11] Tan Qiang(谭强). 钼-铈合金的制造及应用 [J]. China Molybdenum Industry(中国钼业), 1998(2): 19~21.

[12] Lim L C, Fan L K, Zeng H C. Bubble Formation in Czoehrlski-grown Lead Molybdate Crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 167: 686~692

[13] Senguttuvan N, Moorthy Badu S, Dhanasekaran R. Some Aspects on the Growth of Lead Molybdate Single Crystals and Their Characterization [J]. Materials Chemistry and Physics, 1997, 49: 120~123.

[14] 王发展, 李大成, 孙院军等. 钼材料及其加工 [M]. 北京, 冶金工业出版社, 2008, 434.

[15] 黄强. TBM 合金的研究进展 [J]. 材料导报, 2009, 23(11): 38~39.

[16] 王艳, 王国栋, 武宇等. 钼钨合金中稀土相的研究

[A]. 中国有色金属学会稀有金属学术委员会. 第五届全国稀有金属学术交流会论文集[C]. 长沙, 中南大学科学技术协会, 2006, 671~675.

[17] 难溶金属文集编辑组编难溶金属文集第三分册上海, 上海科学技术情报研究所, 1976.

[18] 李美栓. 金属的高温腐蚀北京: 冶金工业出版社, 2001.

[19] 赵猛, 李争显, 张欣等. MoSi₂ 在高温抗氧化涂层中的应用[J]. 材料防护, 2011, 44(1): 42~45.

[20] 汪异, 王德志, 孙翱魁等. 钼及钼合金氧化防护涂层的研究进展[J]. 材料导报 A, 2012, 26(1): 137~141.

[21] 张锐. 现代材料分析方法[M]. 北京: 化学工业出版社[M], 2007: 5~14.

[22] Yoon J K, Byun J Y, Kim G H, et al. Multilayer diffusional growth in silicon-molybdenum interaction[J]. Thin Solid Films, 2002, 405(1): 170~178.

作者简介:

刘振新(1992—), 男, 河南商丘, 汉族, 研究生, 职称或职务: 中级工程师、技术研发负责人, 研究方向: 材料、薄膜技术。

通讯作者: 林诗鹏(1994—), 男, 江苏盐城 汉族 本科, 职称或职务: 中级工程师 研究方向: 太阳能光伏电池。