



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属

理论与技术前沿丛书
SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

钼基合金高温抗氧化涂层的 制备与性能

PREPARATION AND PROPERTIES OF Mo-BASED ALLOYS OXIDATION
RESISTANCE COATINGS AT ELEVATED TEMPERATURE

汪 异 王德志 著
Wang Yi Wang Dezhi



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

钼基合金高温抗氧化涂层的 制备与性能

PREPARATION AND PROPERTIES OF MO-BASED ALLOYS
OXIDATION RESISTANCE COATINGS AT ELEVATED TEMPERATURE

汪 昇 王德志 著

Wang Yi Wang Dezhi



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

钼基合金高温抗氧化涂层的制备与性能/汪异,王德志著.
—长沙:中南大学出版社,2016.1
ISBN 978-7-5487-2240-3

I. 钼... II. ①汪... ②王... III. ①钼基合金-高温抗氧化涂层-制备②钼基合金-高温抗氧化涂层-性能
IV. ①TG146.4②TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 093837 号

钼基合金高温抗氧化涂层的制备与性能

MUJIHEJIN GAOWENKANGYANGHUATUCENG DE ZHIBEIYUXINGNENG

汪 异 王德志 著

-
- ☐责任编辑 史海燕
☐责任印制 易建国
☐出版发行 中南大学出版社
社址:长沙市麓山南路 邮编:410083
发行科电话:0731-88876770 传真:0731-88710482
☐印 装 长沙鸿和印务有限公司
-

- ☐开 本 720×1000 1/16 ☐印张 8.25 ☐字数 161 千字
☐版 次 2016 年 1 月第 1 版 ☐印次 2016 年 1 月第 1 次印刷
☐书 号 ISBN 978-7-5487-2240-3
☐定 价 40.00 元
-

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

近年来, MoSi_2 涂层作为高温抗氧化涂层被广泛地应用于钼及其合金上, 研究人员在钼及其合金的高温抗氧化方面做了大量的工作, 但仍然存在一些问题需要解决, 如循环抗氧化能力差、低温“Pesting”和高温下涂层与基体间的扩散。在掌握涂层的制备技术、形成机理和氧化机制的基础上, 如何高效制备涂层和进一步提升涂层有效防护寿命, 是值得进一步探讨的课题。本书共6章, 内容包括钼及其合金抗氧化涂层的研究进展和存在的问题、涂层的制备与表征、大气等离子喷涂制备 MoSi_2 涂层、原位化学气相沉积法(包埋法)制备 MoSi_2 涂层和 MoSi_2/MoB 复合涂层、涂层的氧化性能和高温下涂层中元素的扩散等, 这些内容对新型涂层的设计具有一定的借鉴意义。

作者简介

About the Author

汪 异, 男, 1980 年生, 2014 年博士毕业于中南大学材料加工工程专业, 现任湖南科技大学讲师。主要从事难熔金属的强韧化及高温腐蚀防护研发工作, 博士期间在 *Materials Science and Engineering: A*、*Journal of Alloy and Compounds*、*Apply Surface Science*、*International Journal of Refractory Metal and Hard Materials* 等刊物上发表论文多篇。

王德志, 1968 年生, 现任中南大学教授、博士生导师、材料科学与工程学院党委书记。《中国钨业》第六届编委。先后承担了“国家 863 计划”、国家自然科学基金面上项目等省部级科研项目 6 项。主编《中国材料工程大典》(第 5 卷第 8 篇“钨钼及其合金”), 参编《钨钼冶金》(第 10 章和第 1 章部分内容)。获湖南省科技进步三等奖 1 项。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委 员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张 懿	中国工程院院士	陈 景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周 廉	中国工程院院士	钟 掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

陈春阳(教授 中南大学党委常委、副校长)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东 王飞跃

委 员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曦 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合的金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，“有色金属理论与技术前沿丛书”计划出版 100 种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。“有色金属理论与技术前沿丛书”瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在“有色金属理论与技术前沿丛书”的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、科研院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

前言

Foreword

我国是钼资源大国,同时也是钼生产和消费大国。钼及其合金具有许多优异的性能,使其在航空航天、电子、冶金和玻璃工业等行业中具有广泛的应用前景。然而,高温环境中的氧化使其失去优异的高温性能,那么,在钼及其合金性能不断被提升的同时,如何使其性能可在高温环境中得以发挥就成为了一个需要解决的问题。表面涂层和防护技术是解决这一问题最为有效可行的途径,进行新型涂层材料的研制、涂层结构的设计、氧化理论和界面扩散理论是该领域重要的研究内容。高温氧化环境下, MoSi_2 能在表面形成一层连续的、具有保护能力的 SiO_2 薄膜,它被认为是应用在钼及其合金上的一种理想的抗氧化材料。在掌握涂层的制备技术、形成机理和氧化机制的基础上,如何高效制备涂层和进一步提升涂层有效防护寿命,是值得进一步探讨的课题。因此,本书在详细阐述了钼及其合金抗氧化涂层的类型、结构、制备技术、氧化机理和存在的问题的基础上,系统地介绍了大气等离子喷涂法和原位化学气相沉积法(包埋法)在钼表面制备 MoSi_2 涂层和 MoSi_2/MoB 复合涂层,包括制备工艺对所得涂层组织结构的影响、涂层高温下抗氧化机理以及涂层中元素的扩散等,作者认为这些内容对新型涂层的设计具有一定的借鉴意义。

近年来, MoSi_2 涂层作为高温抗氧化涂层被广泛地应用于钼及其合金上,并且在钼及其合金的高温抗氧化方面做了大量的工作,但仍然存在一些问题需要解决:①循环氧化抵抗能力差,这主要是由于二硅化钼涂层与基体钼间的热膨胀系数不匹配而导致二硅化钼涂层在热循环过程中因应力的释放而产生裂纹;②在低温区 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内氧化,涂层会发生结构上的严重损坏,这就是众所周知的“Pesting”现象;③高温下基体与涂层发生界面扩

散并与其发生反应,导致涂层中有益元素 Si 的流失,进而影响到涂层的有效服役寿命。这些问题的出现愈加引起研究人员对新型涂层开发的兴趣。

本书第 1 章简述了钼基高温抗氧化涂层体系、结构和制备工艺, MoSi_2 涂层材料的性能、制备方法及应用中存在的问题。第 2 章介绍了大气等离子喷涂法和原位化学气相沉积法制备涂层涉及的设备及工艺流程,涂层结构及相关性能的特征。第 3 章介绍了大气等离子喷涂法制备 MoSi_2 涂层,包括喷涂用粉体的制备、喷涂工艺对涂层组织的影响和所得涂层的抗氧化性能。第 4 章介绍了原位化学气相沉积法制备 MoB 涂层,包括工艺参数对涂层物相和组织的影响、涂层成长的动力学以及涂层的力学性能和氧化性能。第 5 章介绍了原位化学气相沉积法制备 MoSi_2 涂层和 MoSi_2/MoB 复合涂层,包括所制备涂层的物相、组织和形貌,涂层成长的动力学以及涂层的力学性能。第 6 章介绍了 MoSi_2/MoB 复合涂层的氧化性能和涂层中元素的扩散。

本书对从事难熔金属表面工程专业的生产技术人员、管理人员、研究人员和设计人员具有一定参考作用。

书中难免出现错漏之处,欢迎读者批评指正。

第1章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 钼基高温抗氧化涂层的性能要求	2
1.3 钼基高温抗氧化涂层的研究现状	3
1.3.1 涂层体系	3
1.3.2 涂层结构	5
1.3.3 涂层的制备工艺	7
1.4 二硅化钼基涂层	10
1.4.1 二硅化钼概述	10
1.4.2 二硅化钼的氧化性能	11
1.4.3 二硅化钼涂层的制备方法	12
1.4.4 二硅化钼作为涂层材料应用的限制	12
1.4.5 硼化钼层	14
1.5 研究思路和主要研究内容	16
第2章 实验方案与方法	17
2.1 实验材料	17
2.2 实验仪器	17
2.3 制备方法	18
2.3.1 大气等离子喷涂法	18
2.3.2 原位化学气相沉积法	19
2.4 样品表征	20
2.4.1 形貌结构和成分表征	20
2.4.2 性能表征	20

第3章 大气等离子喷涂制备二硅化钼涂层	23
3.1 引言	23
3.2 实验过程	23
3.2.1 基体材料的准备	23
3.2.2 大气等离子喷涂粉末的制备	24
3.2.3 大气等离子喷涂制备二硅化钼涂层	24
3.3 自蔓延高温合成二硅化钼粉末特性	24
3.4 团聚球形二硅化钼粉末的制备	25
3.4.1 雾化造粒后二硅化钼粉末的特性	26
3.4.2 热处理后的团聚二硅化钼粉末	27
3.5 二硅化钼涂层的制备	29
3.5.1 喷涂工艺参数对二硅化钼涂层组织和结构的影响	30
3.5.2 喷涂工艺对二硅化钼涂层性能的影响	34
3.5.3 关键等离子喷涂参数(CPSP)对涂层结合强度的影响	39
3.5.4 调整喷涂工艺后二硅化钼涂层的特性	40
3.6 二硅化钼涂层的抗氧化性能	42
3.7 本章小结	42
第4章 原位化学气相沉积法制备硼化钼涂层	45
4.1 引言	45
4.2 实验过程	45
4.2.1 基体材料的准备	45
4.2.2 硼化钼涂层的制备	46
4.3 原位化学气相沉积法制备硼化钼涂层	47
4.3.1 不同工艺条件对 MoB 涂层相组成的影响	47
4.3.2 不同工艺条件下制备的 MoB 涂层的组织形貌	50
4.4 硼化钼涂层的成长动力学研究	52
4.4.1 活化剂的含量对硼化钼层成长的影响规律	52
4.4.2 沉积时间对硼化钼层成长的影响规律	52
4.4.3 沉积温度对硼化钼层成长的影响规律	54
4.4.4 硼的含量对硼化钼层成长的影响规律	55
4.5 硼化钼涂层的性能	55
4.5.1 力学性能	55

4.5.2 氧化性能	56
4.6 本章小结	59
第5章 原位化学气相沉积法制备二硅化钼/硼化钼复合涂层	60
5.1 引言	60
5.2 实验方法	61
5.2.1 基体的准备	61
5.2.2 MoSi_2 涂层的制备	61
5.2.3 MoSi_2/MoB 复合涂层的制备	62
5.3 二硅化钼涂层	64
5.4 二硅化钼/硼化钼复合涂层	68
5.5 二硅化钼涂层成长的动力学研究	71
5.5.1 二硅化钼涂层的成长模型	71
5.5.2 沉积工艺条件与二硅化钼涂层成长速率之间的关系	77
5.6 二硅化钼/硼化钼复合涂层成长的动力学研究	80
5.6.1 沉积时间对在硼化钼层上制备的二硅化钼涂层成长的影响规律	80
5.6.2 沉积温度对在硼化钼层上制备的二硅化钼涂层成长的影响规律	80
5.7 二硅化钼/硼化钼复合涂层的力学性能	82
5.8 本章小结	82
第6章 二硅化钼/硼化钼复合涂层的氧化性能和涂层中硅元素扩散	84
6.1 引言	84
6.2 实验方法	85
6.2.1 基体的准备	85
6.2.2 二硅化钼涂层和二硅化钼/硼化钼复合涂层的制备	86
6.3 二硅化钼/硼化钼复合涂层的氧化性能研究	86
6.3.1 氧化动力学研究	86
6.3.2 氧化产物分析	89
6.3.3 氧化后二硅化钼单层和二硅化钼/硼化钼复合涂层的截面形貌与组成	91

4 / 钼基金属高温抗氧化涂层的制备与性能

6.4 涂层中硅元素的扩散 97

6.4.1 中间硅化物的成长机制 97

6.4.2 中间硅化物的成长速率 99

6.5 本章小结 101

参考文献 102

第1章 绪论

1.1 引言

难熔金属具有高的熔点(超过了铁基、钴基和镍基合金),经常用于需要高温强度和腐蚀抵抗力的环境中。而在难熔金属中,钼被认为是一种优异的高温结构材料,在温度高达 1500℃ 下仍具有高的强度和硬度,但是需要在真空或惰性或还原性气氛下使用。钼和钼合金因其高的熔点,低的热膨胀系数、良好的导电导热性能、优异的抗腐蚀性能和高温性能而被广泛应用于航空航天、冶金、玻璃、电子等行业^[1-5]。然而在高温氧化环境下,钼和钼合金的快速氧化,导致其失去优异的高温性能,从而限制了钼及其合金更为广泛的应用^[6-9]。因此,研究并改善钼的高温氧化抵抗能力有着重要的意义。

通过合金化和表面涂层这两种方式可以改善钼及其合金的高温抗氧化性能。合金化主要是向钼和钼合金中加入其他金属元素,高温氧化环境中,通过在基体表面形成一薄层惰性氧化物膜,从而达到钼和钼合金抵抗氧化的目的^[10, 11]。合金化的优点就是不需要像涂层技术那样对基体表面进行二次加工,同时也不必考虑涂层与基体的结合情况。

钼的可合金化程度很小,钒、铌、锆等在较大含量范围内并无明显的改善作用,钛的加入反而使合金的氧化速度增加,铝在低合金化内(0.17% Al)对钼的抗氧化性能有所提高,钴则较显著地改善了抗氧化能力。

高合金化二元钼合金的抗氧化寿命有较大的提高。例如向钼中加入9% Co、15% Ni 或 25% Cr,在 980℃ 流动空气中的抗氧化性能比纯钼可提高 100 倍。继续提高合金元素的含量时(如 20% Co 或 30% Ni),钼在 940℃ 时抗氧化寿命可达到 100 h。其氧化机理是由于在钼的表面形成了不挥发并且致密的钼酸盐保护膜,如 CoMoO_4 、 NiMoO_4 等。然而,它们在冷却时易开裂、剥落,尽管硅、锰等元素能起到稳定钼酸盐的作用,但只有当含量较高时才起作用,而此时合金的可加工性已经变得非常差。

现代工业生产的钼合金,如 TZM、TZC 以及半工业生产的 Nb-TZM 等的抗氧化性能与未合金化的钼相差无几,都存在灾难性的氧化现象^[12]。因此,合金化的方法有其自身的局限性。

通过在钼及其合金表面涂覆一层涂层来提高其高温氧化抵抗能力是一种非常有效的方式。由于基体材料和涂层可以分开设计,这样既能保持钼及其合金高温下的力学性能,同时能使钼及其合金的表面具有非常好的高温氧化抵抗能力。特别是在要求高温抗氧化性能为主的环境中,通过对基体材料表面涂覆抗氧化涂层来提高其氧化抵抗能力,这样降低了制造成本。

1.2 钼基高温抗氧化涂层的性能要求

涂层的氧化机理类似于金属,除了温度、气氛、压力与流速等外在因素外,其氧化机理主要由涂层的成分和微观结构等决定^[13]。因此,从成分上考虑,足够量的 Al、Cr 或 Si 是高温抗氧化涂层中不可或缺的元素,在高温氧化环境中能在涂层的表面形成一层致密连续的惰性氧化物(Al_2O_3 、 Cr_2O_3 或 SiO_2)层。

根据涂层的制备方法、生产成本、保护对象和使用环境等因素,研究人员开发了各种类型的抗氧化涂层体系,以适应不同的要求。一般来说,高温抗氧化涂层应尽可能满足以下几点要求^[13]:

(1) 涂层应该具有良好的抗氧化性能。高温氧化环境中,能够在其表面形成一层致密连续的惰性氧化物层,给基体材料提供良好的氧化抵抗能力。

(2) 涂层应具有良好的组织结构稳定性能。高温氧化环境下,涂层不易发生相变,并且在涂层与基体的界面处不形成影响涂层性能的相。

(3) 涂层和基体之间应具有良好的结合力。通过对基体材料进行除污、去油、去氧化皮、表面粗化等预处理,以提高涂层与基体间的结合力。另外,要降低涂层与基体材料之间热膨胀系数不匹配问题,以提高涂层的抗热震性能。

(4) 尽量降低涂层内部的缺陷并且采用简单的制备工艺。高温氧化环境中,缺陷容易造成涂层的局部破坏,进而降低了涂层对基体材料的保护作用。因此,采用简单而合适的涂层制备工艺,既可以降低涂层的制备成本,同时也可能减少涂层内部的缺陷。

(5) 涂层应具有较低的韧脆转变温度(DBTT)。DBTT 是衡量涂层力学性能的重要指标。在韧脆转变温度以下,涂层表现出脆性。很小的拉应力或瞬间冲击载荷就可以使涂层产生裂纹,并延伸到基体材料。而在韧脆转变温度以上,涂层就会具有一定的韧性,受到应力时在涂层内部不容易形成裂纹,并且不会影响到基体材料的力学性能^[14]。为了降低涂层在使用过程中发生开裂,其韧脆转变温度尽可能低一些。