Vol. 33 No. 3 June 2020

doi: 10.11933/j. issn. 1007-9289.20190803001

La 元素对 MoSi, 涂层的宽温域氧化行为影响

杨 英^{1,2}, 毛绍宝^{2,3}, 巫业栋^{1,2,3}, 张世宏^{1,2,3}

(1. 安徽工业大学 先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室,马鞍山 243002; 2. 安徽工业大学 现代表界面工程研究中心,马鞍山 243002; 3. 安徽工业大学 材料科学与工程学院,马鞍山 243002)

摘 要:采用包渗法在稀土 La_2O_3 掺杂钼合金基体上制备 $MoSi_2$ 涂层,并就 La 元素对 $MoSi_2$ 涂层宽温域氧化行为的影响机制进行了系统研究。结果表明:钼镧合金基 $MoSi_2$ 涂层组织结构较为致密,主要物相为 $MoSi_2$ 相。不同温度下 La 元素对 $MoSi_2$ 涂层的抗氧化性能的影响不同,1600 ℃高温静态氧化条件下,La 元素的存在促进了涂层与基体的化学反应,加剧了 $MoSi_2$ 抗氧化主体层的消耗速度,使得 $MoSi_2$ 涂层的高温抗氧化性能有所下降;800 ℃ 中温静态氧化条件下,La 元素对 $MoSi_2$ 涂层抗氧化性能影响不明显;500 ℃ 低温静态氧化条件下,La 元素的加入加速了涂层中 Si 元素的扩散,使得涂层表面能较快形成一层致密的氧化层,"Pest"效应得到抑制,从而显著提升涂层的低温抗氧化性能。

关键词: La 元素: MoSi, 涂层: 氧化行为: "Pest"效应

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2020)03-0152-08

Effects of La Element on Oxidation Behavior of MoSi₂ Coatings in Wide Temperature Range

YANG Ying^{1,2}, MAO Shaobao^{2,3}, WU Yedong^{1,2,3}, ZHANG Shihong^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China; 2. Research Center of Modern Surface and Interface Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China; 3. School of Material Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: $MoSi_2$ coatings were prepared on rare earth La_2O_3 doped molybdenum alloy substrates by pack cementation method. The effects of La element on the oxidation behavior of $MoSi_2$ coatings in wide temperature range were studied systematically. The results show that the $MoSi_2$ coating exhibits dense microstructure, which is mainly composed of $MoSi_2$ phase. The effects of La element on the oxidation resistance of $MoSi_2$ coating are different at various temperatures. Under the static oxidation conditions at 1600~%, the addition of La element promotes the chemical reactions between the coating and the substrate, and accelerates the consumption rate of $MoSi_2$, which leads to the decrease in the high temperature oxidation resistance of the coating. Meanwhile, La element has little influence on the oxidation resistance of the coating at 800 %. Under the static oxidation conditions at 500 %, La element increases the diffusion rate of Si element in the coating, which favors the formation of a dense oxide layer on the coating surface, and "Pest" effect is inhibited effectively. Therefore, the low temperature oxidation resistance of the coating is improved significantly.

Keywords: La element; MoSi₂ coating; oxidation behavior; "Pest" effect

收稿日期: 2019-08-03; 修回日期: 2020-08-27

通信作者: 张世宏 (1981—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 表面技术; E-mail: zsh13637101221@163.com

基金项目: 国家自然科学基金 (51671002); 安徽省重点研究与开发计划项目(1804b06020370)

Fund: Supported by National Science Foundation of China (51671002) and Anhui Provincial Key Research and Development Program (1804b06020370)

引用格式: 杨英,毛绍宝,巫业栋,等. La 元素对 MoSi,涂层的宽温域氧化行为影响[J]. 中国表面工程,2020,33(3):152-159.

YANG Y, MAO S B, WU Y D, et al. Effects of La element on oxidation behavior of MoSi₂ coatings in wide temperature range [J]. China Surface Engineering, 2020, 33(3): 152-159.

0 引 言

在玻璃制备与加工过程中,钼及钼合金的热 膨胀系数低、熔点高,此外,它还具备优良的电、 热导率及出色的耐腐蚀性能等特性[1-3],因此常 被用作电极材料。钼电极所处的服役环境极其 复杂,包括服役温度范围宽,冷热交替频繁,腐蚀 环境苛刻等[4]。因此,严苛的服役条件对钼及钼 合金的防护涂层提出了更高的要求,如具备良好 的抗热震性能、耐宽温域氧化性能等。在众多高 温防护涂层中, MoSi, 涂层在高温下可生成连续 致密的 SiO, 保护膜,有效阻碍氧原子扩散至基 体,从而显著提高钼及钼合金的使用寿命[5]。然 而, MoSi, 涂层在 400~600 ℃温度区间内易发生 "Pest"效应,导致涂层粉化失效[6-7]。因此,如何 在充分发挥 MoSi, 涂层高温防护作用的同时,保 证其低温抗氧化性能,以满足其宽温域服役环境 要求,具有极其重要的意义。

研究发现^[8],"Pest"效应的产生主要原因是 低温条件下, MoSi, 涂层中 Si 元素扩散速率缓 慢,无法及时补充至表面与氧反应,从而导致表 层反应界面氧含量富集,发生钼、硅同时反应。 此时,大量生成的氧化产物 MoO, 具有挥发性,使 得还未完全形成的致密氧化膜遭到破坏,从而导 致氧渗透至涂层内部。由于 MoSi,涂层中存在较 多裂纹、孔洞等缺陷,诱导裂纹扩展至涂层内部, 从而加速涂层氧化失效。目前,SiO2保护膜的改 性是改善"Pest"效应的有效途径,如通过降低 SiO, 的形成温度,使其在低温条件下于涂层表面 较快形成致密氧化膜,从而提高其抗氧化能力。 Hebsur^[9]通过在涂层中添加体积分数为 30%~ 50% Si₃N₄ 使其在 MoSi, 表面形成一层 Si₂ON₂, 该氧化膜与基体相容性较好、形成温度较低,从 而改善了 MoSi, 涂层的低温抗氧化性能。但由于 涂层中存在较多缺陷,一旦涂层中氧气通道被打 开,涂层极易失效。因此,提高 MoSi,涂层中 Si 元素扩散速率,从而加快SiO,保护膜的形成速度 以及降低涂层缺陷、提升涂层致密度成为提高 MoSi,涂层低温抗氧化性能的关键。

在前期研究工作中[10],通过采用 W 掺杂方式制备的(Mo, W) Si₂ 涂层有效地改善了 MoSi₂涂层高温条件下的抗氧化性能,使用寿命显著增

加。然而,(Mo,W)Si,涂层在500℃低温条件下 短时间内迅速氧化失效,使用寿命仅为 50 h;而 未掺杂 MoSi, 涂层在氧化 400 h 后才产生剧烈失 重而失效。由此可见,W元素的掺杂使得 MoSi。 涂层低温抗氧化性能显著降低。由于稀土氧化 物独特的化学特性,相关研究表明掺杂稀土氧化 物能够对 MoSi, 起到改性的作用。目前,人们对 稀土氧化物如 La,O, 改性 MoSi, 的研究主要集中 在块体材料,研究重点集中在室温增韧、高温补 强以及抗氧化性能等方面[11-14]。研究结果表明, La,O,的加入细化了 MoSi,材料的晶粒,提高了 材料的强度和韧性,但晶界增多,氧气扩散通道 增加,导致材料在 400~600 ℃低温以及 1200 ℃ 高温下的抗氧化性能均下降。然而,关于稀土氧 化物改性 MoSi, 涂层的研究鲜有报道。为此,利 用包渗法在质量分数为 1.2% La₂O₃ 钼镧合金基 体上制备 MoSi, 涂层, 对涂层进行 500~1 600 ℃ 宽温域条件下的抗氧化性能研究,挖掘 La 元素 对 MoSi, 涂层在宽温域氧化条件下的影响机制。

1 试验方法

1.1 涂层制备

采用包渗法在质量分数为 1.2% La₂O₃ 掺杂的钼合金基体上制备 MoSi₂ 涂层,所用设备为QSH-SZW 型立式扩散反应钨丝真空炉。试验开始前,先将钼镧合金基体切割成尺寸为 12 mm×12 mm×3 mm的试样块,利用砂纸逐级打磨,再采用金刚石研磨膏抛光至镜面,最后分别用丙酮、无水乙醇超声波清洗试样,并吹干备用。在渗硅过程中,将硅粉和氧化铝粉按比例称量(重量比为55:35),置于球磨机中进行混料,时间为 12 h。向混料后的粉料中添加氟化钠,重量比为 5%,混合均匀后对其进行高温干燥处理,装入氧化铝坩埚中。最后将钼镧合金基体埋入均匀混合的粉料中,坩埚经氧化铝盖密封后放置于真空炉中,进行高温活化扩散反应处理,温度为 1200 ℃,反应时间为 9 h,从而得到钼镧合金基 MoSi,涂层。

1.2 氧化试验

利用 SG-SJ1700 型马弗炉进行等温氧化试验,试验温度分别设定为 500、800 和 1600 ℃。间隔一定氧化时间后取出样品并空冷至室温。采用 HZ-124/85S 型电子天平(精度为 0.01 mg)

称量试样不同时间段的质量变化,并据此绘制氧 化动力学曲线。

1.3 涂层表征

使用 Ultima IV型 X 射线衍射仪(XRD)测定涂层氧化前后的相结构,扫描角度为 20°~90°,扫描速度为 10°/min;采用 Phenom XL 型扫描电子显微镜(SEM)对涂层表面及截面形貌进行观察,同时利用其配备的 Phenom-World 型能谱仪(EDS)分析氧化前后涂层成分。

2 试验结果与分析

2.1 组织结构及形貌分析

图 1 为钼镧合金基 $MoSi_2$ 涂层 X 射线衍射 谱。与纯钼基 $MoSi_2$ 涂层相比^[10],涂层物相并未 发生明显变化,主要物相仍为 $MoSi_2$ 相。这主要 是因为当渗 Si 处理时,Si 元素仅与 Mo 发生反应 生成 $MoSi_2$ 相, La_2O_3 并未参与反应^[15-16]。由于 La_2O_3 含量较少,XRD 无法检测到 La_2O_3 相的 存在。

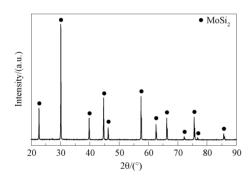
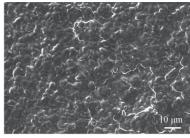


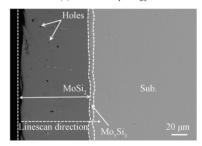
图 1 钼镧合金基 MoSi, 涂层 XRD 图谱

Fig. 1 $\,$ XRD patterns of $\mathrm{MoSi_2}$ coatings on Mo-La alloy substrates

图 2 为钼镧合金基 MoSi₂ 涂层的表面和截面形貌及 EDS 结果。由图 2(a)可知,涂层表面致密,无明显孔洞及裂纹。由图 2(b)可知,涂层组织结构较为致密,仅在部分区域由于"Kirkendall"效应而出现孔洞^[17]。此外,涂层中还有白色点状物弥散分布于涂层中,此白色点状物为不均匀渗硅区^[10]。由图 2(c) EDS 结果表明,涂层由主体层 MoSi₂ 相和过渡层 Mo₅Si₃ 相组成,此结果与相关文献报道一致^[18]。因此,La 元素的加入并未导致涂层主体层及过渡层成分发生改变,此结果与 XRD 结果一致。



(a) Surface morphology



(b) Cross-section morphology

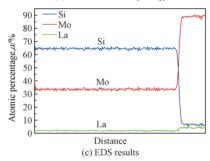


图 2 钼镧合金基 MoSi₂ 涂层氧化前表面和截面形貌及 EDS 结果

Fig. 2 Surface and cross-section images and EDS results of MoSi, coatings on Mo-La alloy substrates before oxidation

2.2 1600 ℃恒温氧化性能

图 3 为钼镧合金基和纯钼基 MoSi₂ 涂层 1600 ℃下高温氧化动力学曲线。从图中可以看

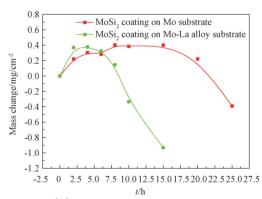
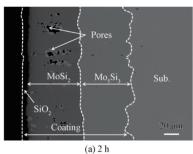


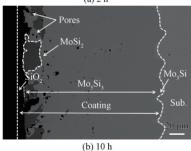
图 3 纯钼基^[10]及钼镧合金基 MoSi₂ 涂层 1600 ℃氧化动力学曲线

Fig. 3 Oxidation kinetic curves of $MoSi_2$ coatings on $Mo^{[10]}$ and Mo-La alloy substrates at 1600 °C

出,钼镧合金基 MoSi₂ 涂层氧化 2 h 后,涂层增重明显。该阶段内,涂层表面氧化膜的生成导致质量显著增加。在经历 2~6 h 平稳氧化增重阶段后,涂层氧化 8 h 后开始产生失重,15 h 后涂层失效。相较于纯钼基 MoSi₂ 涂层失效时间 25 h^[10],钼镧合金基 MoSi₂ 涂层高温抗氧化性能有所降低。

图 4(a)为钼镧合金基 MoSi₂ 涂层 1600 ℃下氧化 2 h 截面形貌。致密的 SiO₂ 氧化膜在表面形成使得涂层在氧化前期质量增加,具体反应方程式见式(1)。此外,与纯钼基 MoSi₂ 涂层相比^[10],钼镧合金基 MoSi₂ 涂层中产生了大量 Mo₅Si₃ 相,主体抗氧化层 MoSi₂ 相消耗严重。 MoSi₂ 氧化一般分为 Si 的选择性氧化(如式(1) 所示)和 Mo、Si 同时氧化(如式(2) 所示)两种情况。1600 ℃下式(1)的反应吉布斯自由能更负 $^{[18]}$,因此更倾向于形成 $^{[18]}$,因此更倾向于形成 $^{[18]}$,因此更倾向于形成 $^{[18]}$,因此更倾向于形成 $^{[18]}$,因此更倾向于形成 $^{[18]}$,因此更倾向于形成 $^{[18]}$,为一





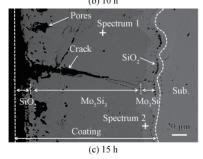


图 4 钼镧合金基 $MoSi_2$ 涂层 1600 ℃氧化后截面形貌 Fig. 4 Cross-section images of $MoSi_2$ coatings on Mo-La alloy substrates after oxidation at 1600 ℃

方面源于其与基体的剧烈反应,如式(3)所示。 由此可见, La 元素的加入, 促进了 Si 元素的扩 散,加剧了 MoSi,涂层与基体的反应,从而使得在 相同氧化时间下, MoSi, 消耗速率明显增加。由 于涂层表面致密氧化膜的形成,有效地抑制了氧 气的渗透,涂层氧化速率减小,并在 2~6 h 处于 平稳氧化增重阶段。随着氧化的进行, MoSi, 涂 层在氧化8h后开始失重,氧化10h涂层截面形 貌如图 4(b) 所示, 此时 MoSi, 被不断氧化消耗, 仅在涂层前端呈块状分布,主体层 MoSi,逐渐转 化为抗氧化性能较差的 Mo₅Si₃。此时反应产生 大量挥发性氧化物 MoO3,具体反应方程式见 式(4)。已形成的 SiO, 氧化膜极易被 MoO, 的快 速挥发而破坏,产生氧气通道,从而加速涂层氧 化。此外,还有一部分 Mo,Si, 与基体 Mo 发生反 应产生新的物相 Mo₃Si, 反应方程式见式(5)。 图 4(c) 为钼镧合金基 MoSi, 涂层氧化 15 h 后的 截面形貌,表1为对应的 EDS 能谱结果。此时涂 层已不具备高温防护能力,涂层中无法快速提供 Si 扩散至表面生成致密氧化膜, MoO, 的挥发导 致涂层中氧气通道被打开。同时,涂层中还存在 明显的孔洞层,这主要是由于"Kirkendall"效应导 致的空位聚集[17]。氧气通道被打开后,这些孔洞 缺陷处将会优先氧化并产生钉楔作用[19],诱导裂 纹扩展至涂层内部直至基体,导致涂层与基体之 间存在大量 SiO, 氧化物,形成较为明显的界 面层。

表 1 图 4(c) 中对应的 EDS 结果

Table 1 Corresponding EDS results in Fig. 4(c) (a/%)

| Positions | Мо | Si | La |
|------------|--------|--------|-------|
| Spectrum 1 | 60. 11 | 39. 37 | 0. 52 |
| Spectrum 2 | 72. 58 | 26. 65 | 0.77 |

$$5\text{MoSi}_2 + 7\text{O}_2 \longrightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3 + 7\text{SiO}_2 \tag{1}$$

$$2\text{MoSi}_2 + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MoO}_3 + 4\text{SiO}_2 \tag{2}$$

$$3\text{MoSi}_2 + 7\text{Mo} \rightarrow 2\text{Mo}_5\text{Si}_3 \tag{3}$$

$$2\text{Mo}_5\text{Si}_3 + 21\text{O}_2 \rightarrow 10\text{MoO}_3 + 6\text{SiO}_2$$
 (4)

$$Mo_5Si_3+4Mo\rightarrow 3Mo_3Si$$
 (5)

钼镧合金基 MoSi₂ 涂层的高温氧化失效机理 与纯钼基 MoSi₂ 涂层类似^[18]。在持续性高温氧 化条件下,涂层失效的主要原因在于高硅相 MoSi₂ 的逐渐转化消耗, Mo₅Si₃、Mo₃Si 等低硅化物的形成导致涂层中无法提供足够的硅元素, 进而降低了致密 SiO₂ 氧化膜的生成速率, 同时加剧了 MoO₃ 等挥发性氧化物的产生, 氧气通道不断被打开, 诱导裂纹扩展至涂层内部直至基体, 导致基体氧化后剧烈失重, 涂层失效。 与纯钼基 Mo-Si₂ 涂层不同的是, La 元素的添加促进了 Si 元素的扩散, 加剧了涂层与基体的化学反应, 使抗氧化主体层 MoSi₂ 相的消耗速率增加, 抗高温氧化性能降低。

2.3 800 ℃恒温氧化性能

图 5 为纯钼及钼镧合金基 MoSi₂ 涂层在800 ℃下氧化动力学曲线。由图可知,两种涂层在氧化前期增重显著,随后进入稳定阶段。这是由于氧化初期, MoSi₂ 发生 Si 的选择性氧化,生成致密的 SiO₂ 层,导致质量增加,且有效抵挡了氧气的进一步侵蚀。随后涂层质量以极其缓慢的速率增加直至平稳。因此,两种涂层在800 ℃下均具有极佳的抗氧化性能,La 元素的加入对MoSi₂ 涂层中温抗氧化性能影响不明显。

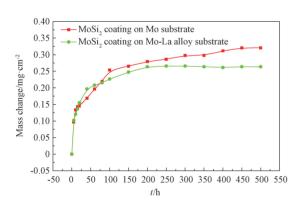


图 5 纯钼和钼镧合金基 MoSi₂ 涂层 800 ℃氧化动力学曲线

Fig. 5 Oxidation kinetic curves of ${\rm MoSi_2}$ coatings on Mo and Mo-La allay substrates at 800 °C

图 6 为钼镧合金基 MoSi₂ 涂层 800 ℃氧化 400 h 后的 XRD 图谱。从图中可以看出,涂层氧化 400 h 后表层生成一层 SiO₂ 氧化物,涂层中的主体相 MoSi₂,未发生改变。

图 7 为钼镧合金基 MoSi₂ 涂层 800 ℃氧化 400 h 表面及截面形貌,表 2 为对应的能谱结果。 从图 7(a)可以看出,在氧化 400 h 后,涂层表面依然致密,未发现明显的孔洞与裂纹,经 EDS 能

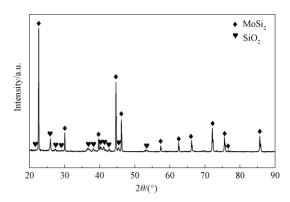
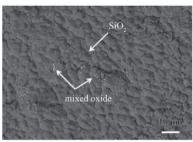
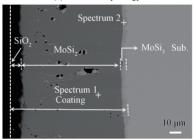


图 6 钼镧合金基 MoSi₂ 涂层 800 ℃氧化 400 h 后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of MoSi₂ coatings on Mo-La alloy substrates after oxidation at 800 °C for 400 h



(a) Surface morphology



(b) Cross-section morphology

图 7 钼镧合金基 MoSi₂ 涂层 800 ℃氧化 400 h 后表面 及截面形貌

Fig. 7 Surface and cross-section images of $MoSi_2$ coatings on Mo-La alloy substrates after oxidation at 800 °C for 400 h

谱分析,膜层主要成分为 SiO₂,其中夹杂有少量的 Mo、Si 混合氧化物呈白色颗粒分布在 SiO₂ 膜层之中。800 ℃下氧化 400 h 截面形貌如图 7(b)所示,涂层在表层生成了一定厚度的致密氧化膜,内部主体层与过渡层几乎无变化(与 XRD 结果一致,见图 6),表明此时涂层仅在表层发生了轻微的氧化,涂层内部并未受氧气的侵蚀。因此,涂层在800 ℃静态氧化条件下具有极佳的防护作用。相较于1600 ℃的高温条件而言,涂层在800 ℃中温氧化条件下,氧气扩散速率较慢,且涂层与基体的反应不太剧烈,因此 MoSi₂ 相的消耗速率较

慢;而相较于 $400 \sim 600$ °C 的"pest"温度区间而言,Si 元素在 800 °C 温度下具有足够的迁移速率,能够以较快的速度在涂层表面形成一层致密的 SiO_2 保护膜,致使涂层在中温区域展现出优良的抗氧化性能。

表 2 图 7(b) 中对应的 EDS 结果

Table 2 Corresponding EDS results in Fig. 7(b) (a/%)

| Positions - | Elements | | |
|-------------|----------|--------|-------|
| | Мо | Si | La |
| Spectrum 1 | 32. 01 | 67. 79 | 0. 20 |
| Spectrum 2 | 59. 78 | 39. 72 | 0.50 |

2.4 500 ℃恒温氧化性能

纯钼及钼镧合金基 MoSi₂ 涂层 500 ℃下氧化 动力学曲线见图 8。由图可知,钼镧合金基 MoSi₂ 涂层在氧化前期处于平稳增重阶段,此时涂层氧 化速率较低。氧化 350 h 后,涂层质量开始快速上升,氧化 500 h 时,涂层依旧保持增重状态,并未出现失重,"Pest"效应未产生;而纯钼基 MoSi₂ 涂层在氧化 400 h 后开始失重,随后在 500 h 时产生严重失重而失效^[10]。由此可见, La 元素的加入显著提升了 MoSi₂ 涂层低温抗氧化性能,有效避免了"Pest"效应的产生。

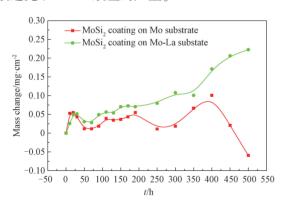


图 8 纯钼^[10] 及钼镧合金基 MoSi₂ 涂层 500 ℃ 氧化动力 学曲线

Fig. 8 Oxidation kinetic curves of MoSi $_2$ coatings on Mo $^{[10]}$ and Mo-La alloy substrates at 500 $^{\circ}\! C$

钼镧合金基 MoSi₂ 涂层 500 ℃下不同时间段 氧化宏观形貌如图 9 所示。300 h 时,涂层表面 主要为 SiO₂ 氧化膜,白色氧化物 MoO₃ 呈块状弥 散分布于表面。随着氧化的进行,表层沉积的挥 发性氧化物 MoO₃ 逐渐增多,当氧化时间为 500 h 后,涂层表面已经完全覆盖了一层 MoO₃。

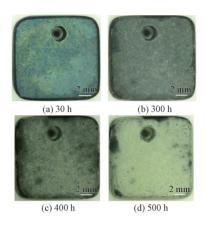
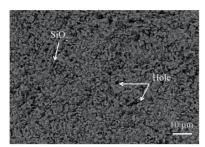
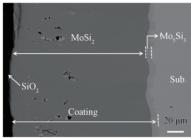


图 9 钼镧合金基 $MoSi_2$ 涂层 500 $^{\circ}$ 氧化宏观形貌 Fig. 9 Macroscopic photographs of $MoSi_2$ coatings on Mo-La alloy substrates at 500 $^{\circ}$ C

钼镧合金基 MoSi, 涂层 500 ℃下氧化 500 h 后的表面及截面形貌如图 10 所示,表层生成的 氧化膜整体较为致密,氧化膜凹凸不平呈现堆叠 形态,表面存在少量孔洞缺陷,MoO、等挥发性氧 化物在试样冷却过程中附着于 SiO, 膜中。从 图 10(b)中可以看出,氧化 500 h 后,钼镧合金基 MoSi,涂层均匀致密,无贯穿式裂纹出现,"Pest" 效应得到有效抑制,说明 La 元素的添加改善了 MoSi, 涂层的低温抗氧化性能。王等^[8]从动力学 角度对 MoSi, 发生氧化的条件进行了详细分析。 MoSi, 发生氧化的条件与界面氧分压密切相关。 要避免 Mo、Si 的同时氧化,必须满足硅迁移到氧 化界面的速率等于或大于界面硅氧化的速率。 在高温下,Si 元素的迁移速率较快,界面氧分压 较低,发生 Si 的选择性氧化;在低温下,Si 元素的 扩散速率减慢,界面氧分压升高,发生 Mo、Si 的 同时氧化。因此,纯钼基 MoSi,涂层在 500 ℃氧 化500 h 后产生严重失重而失效。钼镧合金基 MoSi, 涂层由于 La 元素的存在促进了 Si 元素的 扩散,有效抑制了 Mo、Si 的同时氧化,使其表面 形成致密的 SiO, 膜, 大幅提升了涂层的低温抗氧 化性能。朱等[15]的研究结果表明,La,O,是以第 二相粒子的形式弥散分布在 MoSi, 材料中,且大 部分位于晶界,少量则分布于晶内,能起到细化 晶粒的作用。晶粒细化导致晶界增多。由于元 素在晶界处的扩散能力优于晶粒内^[20],因此,La 元素的加入有益于提升涂层中 Si 元素的扩散速 率,从而使得涂层在低温环境下也能较快地形成 致密的 SiO,氧化膜,从而有效阻碍氧气的侵蚀。



(a) Surface morphology



(b) Cross-section morphology

图 10 钼镧合金基 MoSi₂ 涂层 500 ℃氧化 500 h 后表面 及截面形貌

Fig. 10 Surface and cross-section images of $MoSi_2$ coatings on Mo-La alloy substrates after oxidation at 500 °C for 500 h

3 结 论

采用包渗法在钼镧合金基体上制备 MoSi₂ 涂层,并系统研究其在 500、800 和 1600 ℃ 温度下的氧化行为及影响机制,主要结论如下:

- (1) 钼镧合金基 MoSi₂ 涂层组织结构较为致密,主体物相仍为 MoSi₃ 相。
- (2) La 元素的加入降低了 MoSi₂ 涂层的高温抗氧化性能,提升了涂层的低温抗氧化性能,而对中温抗氧化性能影响不明显。
- (3) La 元素的加入,促进了 Si 元素的扩散, 高温条件下加剧了涂层与基体的化学反应,增加 了 MoSi₂ 相的消耗速率,使其高温抗氧化性能有 所下降;低温条件下,Si 元素的扩散速率增加使其 可以较快地在表面形成致密的氧化层,有效阻碍 了氧气的渗透,避免了"Pest"效应的产生。

参考文献

[1] SHARMA I G, CHAKRABORTY S P, SURI A K. Preparation of TZM alloy by aluminothermic smelting and its characterization [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 393: 122-128.

- [2] MAJUMDAR S, KALE G B, SHARMA I G. A study on preparation of Mo-30W alloy by aluminothermic co-reduction of mixed oxides [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 394: 168-175.
- [3] 吴炜钦, 高原, 张焱, 等. 工业纯铁电极材料表面渗钼的工艺[J]. 中国表面工程, 2014, 27(2): 81-87. WU W Q, GAO Y, ZHANG Y, et al. Process of pure iron electrode material with plasma surface molybdenizing [J]. China Surface Engineering, 2014, 27(2): 81-87 (in Chinese).
- [4] 姚丽莹,魏世忠,周玉成,等. 熔制玻璃用电极研究进展 [J]. 稀有金属与硬质合金,2018,46(1):70-75. YAO L Y, WEI S Z, ZHOU Y C, et al. Research progress of electrode used for glass melting[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2018,46(1):70-75 (in Chinese).
- [5] CHAKRABORTY S P. Development of protective coating of MoSi₂ over TZM alloy substrate by slurry coating technique
 [J]. Materials Today: Proceedings, 2016, 3: 3071-3076.
- [6] HANSSON K, HALVARSSON M, TANG J E, et al. Oxidation behaviour of a MoSi₂-based composite in different atmospheres in the low temperature range (400 ~ 550 °C) [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 3559–3573
- [7] FENG P Z, WANG X H, HE Y Q, et al. Effect of high-temperature preoxidation treatment on the low-temperature oxidation behavior of a MoSi₂-based composite at 500 ℃ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 473: 185-189.
- [8] 王刚, 赵世柯, 江莞. 二硅化钼材料低温氧化的研究进展[J]. 无机材料学报, 2001, 16(6): 1041-1048. WANG G, ZHAO S K, JIANG W. Process in the low temperature oxidation of MoSi₂[J]. Journal of Inorganic Materials, 2001, 16(6): 1041-1048 (in Chinese).
- [9] HEBSUR M G. Development and characterization of SiC_(f)/ MoSi₂-Si₃N_{4(p)} hybrid composites [J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 261: 24-37.
- [10] 毛绍宝,杨英,李海庆,等. MoSi₂ 和(Mo,W)Si₂ 涂层的宽温域氧化过程[J]. 过程工程学报, 2019, 19(4): 826-835.

 MAOSB, YANGY, LIHQ, et al. Oxidation processes of MoSi₂ and (Mo, W)Si₂ coatings in wide temperature range [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19
- [11] ZHANG H A, WANG D Z, CHEN S P, et al. Toughening of MoSi₂ doped by La₂O₃ particles [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 345: 118-121.

(4): 826-835 (in Chinese).

- [12] 王德志,刘心宇,左铁镛. La₂O₃ 添加剂增韧 MoSi₂ 材料的低温氧化行为研究[J]. 材料保护,2003,36(5):17-19.
 WANG D Z, LIU X Y, ZUO T Y. Low temperature oxidation of MoSi₂ doped with lanthanum [J]. Materials Protection, 2003,36(5):17-19 (in Chinese).
- [13] 唐思文,张厚安,刘心宇. La₂O₃ 对 Mo₅Si₃/MoSi₂ 复合材料的改性研究[J]. 中国稀土学报,2007,25(2):195-200.
 TANG S W, ZHANG H A, LIU X Y. Properties of Mo₅Si₃/MoSi₂ composites doped with La₂O₃[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(2):195-200 (in Chinese Chi

nese).

- [14] YAN J H, ZHANG H A, TANG S W, et al. Room temperature mechanical properties and high temperature oxidation behavior of MoSi $_2$ matrix composite reinforced by adding La $_2$ O $_3$ and Mo $_5$ Si $_3$ [J]. Materials Characterization, 2009, 60: 447–450.
- [15] 朱慧娟, 易丹青, 周宏明. La_2O_3 增强增韧 $(Mo_{0.7}, W_{0.3})$ Si_2 复合材料的作用机理[J]. 中国钼业, 2015, 39(2): 46-52.
 - ZHU H J, YI D Q, ZHOU H M. The strengthening and toughing mechanisms of La_2O_3 doped ($Mo_{0.7}$, $W_{0.3}$) Si_2 base composites [J]. China Molybdenum Industry, 2015, 39(2): 46–52 (in Chinese).
- [16] 部剑英, 江莞, 王刚. La₂O₃ 掺杂 MoSi₂ 的 SHS 合成及其性能研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(6): 1334-1338
 - GAO J Y, JIANG W, WANG G. Synthesis and property of

- $\rm La_2O_3\text{-}doped\ MoSi_2$ [J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19(6): 1334–1338 (in Chinese).
- [17] YOON J K, KIM G H, BYUN J Y, et al. Simultaneous growth mechanism of intermediate silicides in MoSi₂/Mo system [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 148: 129-135.
- [18] CAI Z Y, LIU S N, XIAO L R, et al. Oxidation behavior and microstructural evolution of a slurry sintered Si-Mo coating on Mo alloy at 1650 °C [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 324; 182-189.
- [19] YANAGIHARA K, PRZYBYLSKI K, MARUYAMA T. The role of microstructure on pesting during oxidation of MoSi₂ and Mo(Si,Al)₂ at 773 K[J]. Oxidation of Metals, 1997, 47: 277-293.
- [20] LI T, LI H J, SHI X H. Effect of LaB₆ on the thermal shock property of MoSi₂-SiC coating for carbon/carbon composites [J]. Applied Surface Science, 2013, 264; 88-93.