

废弃硅钼棒循环再利用制备 MoSi_2 基抗氧化涂层

陈鹏, 朱路, 任宣儒, 康学勤, 王晓虹, 冯培忠

(中国矿业大学 材料科学与工程学院, 徐州 221116)

摘要: **目的** 在实现钼资源循环再利用的同时, 提高钼合金高温抗氧化性能。**方法** 将废弃硅钼棒破碎、球磨制成粉末, 并结合玻璃粉和硅粉作为原料, 采用浆料法在钼基体上制备 MoSi_2 基抗氧化涂层。通过扫描电子显微镜、X 射线衍射和 1400 °C 静态等温氧化实验等分析涂层的微观组织、结构及抗氧化性能。**结果** 制备的 MoSi_2 基抗氧化涂层厚度约 500 μm , 涂层整体上呈现出相对致密的结构。在 1400 °C 氧化 20 h 后, 涂层质量增量为 5.88 mg/cm^2 , 呈现出较好的防氧化效果。**结论** 利用浆料法, 以废弃硅钼棒为原料, 在实现钼资源回收再利用的同时, 为钼合金表面制备具有较好抗氧化性能的 MoSi_2 基抗氧化涂层。氧化过程中, 涂层在表面形成了一层致密的 SiO_2 玻璃, 具有较强的阻氧能力, 减少氧气向基体的渗入, 可以在高温氧化环境有效提升钼基体的抗氧化能力。

关键词: MoSi_2 涂层; 高温抗氧化性能; 废旧 MoSi_2

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.10.009

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)10-0055-04

Recycling Waste MoSi_2 Heating Elements to Fabricated MoSi_2 -based Anti-oxidation Coatings

CHEN Peng, ZHU Lu, REN Xuan-ru, KANG Xue-qin, WANG Xiao-hong, FENG Pei-zhong
(School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

ABSTRACT: Objective To improve the high temperature oxidation resistance of Mo alloys and recovery of Mo resources. **Methods** In this paper, waste MoSi_2 heating elements were crushed and milled into powders, then the waste MoSi_2 , Si and glass powders were used to prepare MoSi_2 -based antioxidant coating on molybdenum substrates by slurry method. The oxidation resistance of the coating was tested by isothermal oxidation at 1400 °C. Its microstructure and structure was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). **Results** The thickness of prepared MoSi_2 -based coating was about 500 μm and the structure of the coating was relatively dense. After oxidation at 1400 °C for 20 h, the coating exhibited a good anti-oxidation effect with a weight gain of 5.88 mg/cm^2 , presenting good oxidation resistant effect. **Conclusion** While recovering and reusing Mo resources, the waste MoSi_2 heating elements is used as raw materials to prepared MoSi_2 -based antioxidant coating on molybdenum alloys by slurry method. During oxidation, a dense layer of SiO_2 glass layer forming on the surface of the coating has strong oxygen resistance, which can effectively improve the oxidation resistance of Mo substrates in high temperature oxidation environment by reducing oxygen infiltration into the substrate.

收稿日期: 2019-05-21; 修订日期: 2019-06-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51574241, 51602342, 51874305)

作者简介: 陈鹏 (1995—), 男, 硕士, 主要研究方向为以制备高温抗氧化涂层的方式回收废弃硅钼棒。

通讯作者: 任宣儒 (1986—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为抗氧化涂层。

KEY WORDS: MoSi₂ coatings; high temperature oxidation resistance; waste MoSi₂

钼是一种具有良好高温性能的难熔金属,在航空工业、核工业等领域有广泛的应用前景。钼在高温环境下极易氧化,这限制了钼在高温氧化环境下的应用^[1]。合金化和涂层都能提高钼合金的抗氧化性能,但涂层对钼基体抗氧化性能的提升更为明显。由于硅化物高温氧化时将形成非晶态的 SiO₂ 膜,具有较好的抗氧化性能,钼合金表面的抗氧化涂层主要为硅化物涂层。在这些硅化物涂层中, MoSi₂ 具有优异的抗氧化性能,特别适合于高温抗氧化涂层的制备。二硅化钼 (MoSi₂) 在 1907 年被发现,便被作为涂层用于保护内部的金属基体。由于具有良好的抗氧化性能, MoSi₂ 除了在高温抗氧化涂层方面有广泛研究之外,还在电热元件方面有着广泛的应用^[2-3]。然而钼在自然界中含量较低,且消耗量越来越大^[4],钼资源紧缺势必影响到 MoSi₂ 涂层的应用前景。因此, MoSi₂ 涂层的制备需要考虑钼资源的循环再利用问题。

废旧硅钼棒是一种重要的含钼废料。若以废旧硅钼棒为原料,在钼基体上制备 MoSi₂ 基涂层,可以在实现钼资源循环利用的同时,提高钼基体的抗氧化性能。目前,在 Mo 基体上制备 MoSi₂ 基涂层的主要方式有:热喷涂法^[5]、包埋法^[6]、化学气相沉积^[7]和浆料法^[8]。热喷涂对于设备有一定要求,且能耗较高;化学气相沉积成本较高,沉积效率较低,成本较高;包埋法常需要较长的时间,且需要在保护气氛下进行;浆料法操作简单,且在空气气氛下就可以完成涂层的固化和烧结,是一种设备要求低的制备方法。文中以废旧硅钼棒为原材料制备 MoSi₂ 粉末作为涂层前驱原料,通过浆料法在钼基体上制备 MoSi₂ 基涂层,并研究了涂层的抗氧化性能。

1 实验

1.1 涂层制备

实验采用商用纯钼为基体,直径为 14.5 mm,厚度为 3 mm。样品经砂纸打磨后,在酒精中超声清洗,经 60 °C 烘干 2 h 后备用。将废旧硅钼棒破碎、球磨制成粉末,经 300 目过筛后备用。将废旧 MoSi₂ 粉末、Si 粉及商用玻璃粉 (D290) 按表 1 成分球磨 5 h 混合。其中内层浆料添加 Si 粉,可以通过与钼基体的反应为涂层与基体提供较好的结合性能;中层为涂层主要成分;外层中的 Si 及 MoSi₂ 将在氧化的烧结环境下生成 SiO₂,形成液相。此外添加的玻璃粉 (D290) 也能够在此时转变为液相,这都可以在烧结时对涂层和基体起到保护作用。将混合粉加入预先配置好的膨润土溶液,调制成浆料,按顺序涂刷在基体表面。涂层厚度通过涂刷次数进行控制。将涂刷好的试样放

入烘箱 60 °C 烘烤 10 h,再进行烧结。试样先于 1100 °C 下保温 1 h,再以 10 °C/min 的升温速率升至 1300 °C,并保温 30 min 进行固化,试样随炉冷却至室温后取出。

表 1 涂层浆料成分

	%		
	Si	MoSi ₂	D290
内层	20	80	—
中层	—	100	—
外层	20	20	60

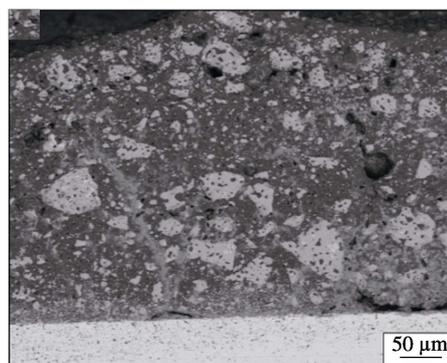
1.2 性能测试及组织观察

采用马弗炉进行抗氧化性能测试。实验气氛为空气,氧化温度为 1400 °C,经 20 h 氧化后,利用精度为 0.1 mg 的电子天平进行称量,以计算出涂层试样的氧化质量增量。使用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 确定涂层氧化前后的物相。使用带有能谱仪的 (EDS) 的 SU3500 扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层表面截面形貌,并进行成分分析。

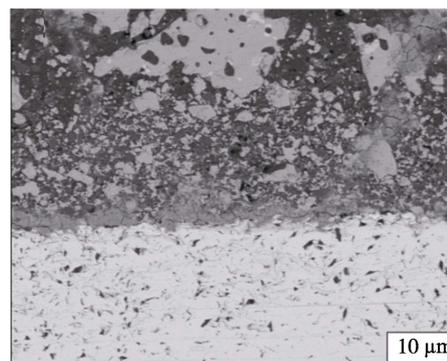
2 结果和讨论

2.1 涂层微观组织

烧结后涂层的截面形貌如图 1 所示。由图 1a 可见,浆料法制备的涂层厚度约 500 μm,且截面存在



a 涂层截面总览



b 界面放大

图 1 涂层截面形貌

一定孔隙，这是浆料烧结制备涂层难以避免的。由图 1b 可知，涂层与基体之间出现了结合良好的界面层，这提高了涂层与基体之间的结合性能。此外，虽然采用了三层浆料成分进行涂刷，但由于内层和中层主要由 MoSi₂ 组成，而添加的 D290 玻璃粉及 Si 粉在烧结温度下处于熔融状态，各层之间融合为一体，使得涂层截面并不呈现明显的分层。

烧结后涂层的表面形貌如图 2 所示。由图 2a 可见，涂层表面较为致密，无裂纹孔隙等缺陷。从图 2b 中的 BSE 图像中可以观察到，涂层表面由灰色相 SiO₂ 及亮色相 CaMoO₄ 组成，这与涂层表面 XRD（如图 3 所示）相互印证。CaMoO₄ 的出现是由于加入的玻璃粉中含有 CaO 成分，CaO 可以阻止氧化过程中 MoO₃ 的挥发，减少涂层的质量损失^[9]。此外，涂层表面 XRD 还存在 MoSi₂ 峰，这代表仍有部分涂层成分未被氧化。

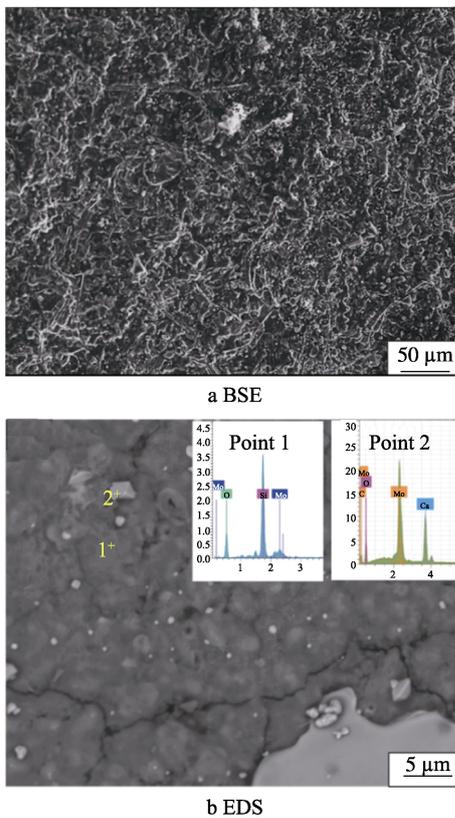


图 2 涂层表面形貌

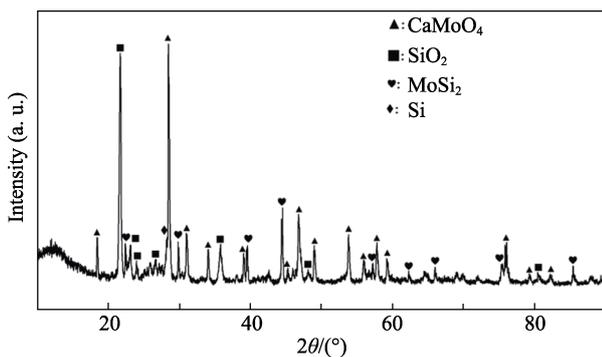


图 3 涂层表面 XRD

2.2 涂层氧化行为

经过 20 h 氧化后，涂层的表面形貌如图 4 所示。可以看出，试样表面出现了流动性较好玻璃相。EDS 表明，该玻璃相由 SiO₂ 组成。氧化过程中，MoSi₂ 和 Si 都将与氧气反应，生成 SiO₂。此外，涂层最外层加入的 D290 玻璃粉也是 SiO₂ 的来源之一。

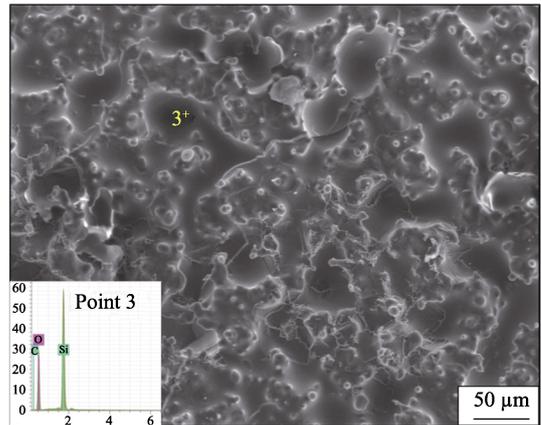


图 4 涂层经 20 h 氧化后的表面形貌

由图 5 所示的 XRD 可知，经氧化后，涂层表面主要为 SiO₂。同时还可以发现涂层表面出现了 MoSi₂ 及 Mo₅Si₃ 峰。可以认为，经 20 h 氧化后，涂层表面主要成分仍未被完全氧化，表面所形成的 SiO₂ 膜可以极大地降低氧气向内扩散的速率，具有较好的保护性能^[10-11]。

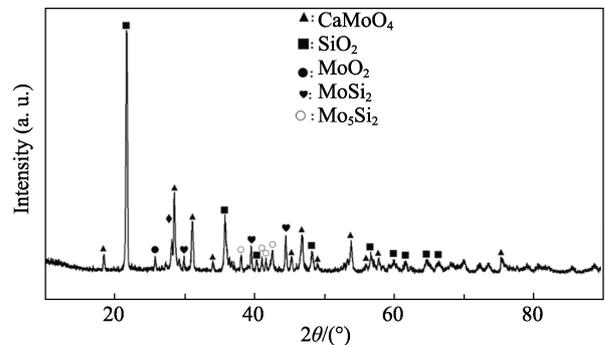


图 5 涂层经 20 h 氧化后表面 XRD

涂层截面氧化前与 20 h 氧化后的形貌对比如图 6 所示。从图 6a 中可观察到，涂层与基体之间出现了界面层，但该界面层上有许多裂纹，这可能是由于烧结时间较短所导致的。经 20 h 氧化后，涂层界面处截面如图 6b 所示，该界面层明显增厚，且界面层上裂纹减少。这说明涂层在氧化过程中，还可以获得强化。图 6c、d 为涂层氧化前后近表面的截面形貌。可以看出，涂层在氧化前已经存在一层氧化物保护膜，该保护膜是在涂层烧结固化过程中形成的。虽然在涂层表面下可发现孔洞的存在，但该烧结形成的氧化膜较为致密，能够对涂层内部材料形成良好的保护，而内部的孔洞对涂层的抗氧化性能影响较小。经 20 h

氧化后,涂层表面氧化膜变厚,且近表面处内部孔洞明显减少。这可能是由于氧气的渗入,涂层中的 MoSi_2 发生氧化,形成的 SiO_2 可以填充涂层内部的孔洞,

使得涂层更加致密。这导致试样经 20 h 氧化后,试样的质量增加了 5.88 mg/cm^2 ,说明涂层对基体起到较好的保护作用。

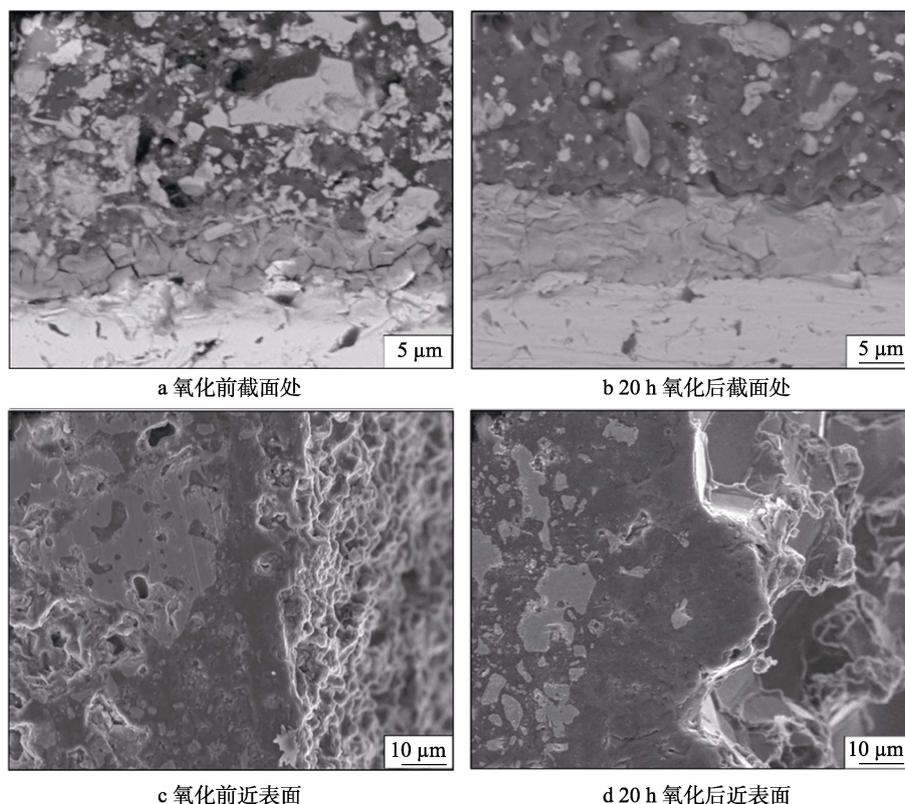


图6 涂层氧化前后截面形貌对比

3 结论

1) 以废弃硅钼棒为原料,利用浆料法在钼合金表面制备了一层 MoSi_2 基抗氧化涂层,实现钼资源回收再利用。

2) 涂层厚度较为均匀和致密,在 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 20 h 后,涂层质量增加了 5.88 mg/cm^2 ,呈现出较好的抗氧化效果。

3) 在 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 氧化时,涂层表面形成了一层致密的 SiO_2 保护膜,有效阻止了氧气的进入。

4) 涂层内部氧化形成的 SiO_2 可以填充涂层内部的孔洞,强化界面层,提升涂层的致密性。

参考文献:

- [1] PEREPEZKO J H, SOSSAMAN T A, TAYLOR M. Environmentally Resistant Mo-Si-B-based Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26(5): 929-940.
- [2] MEHRER H, SCHAEFER H E, BELOVA I V, MURCH G E. Molybdenum Disilicide-Diffusion, Defects, Diffusion Correlation, and Creep[J]. Defect and Diffusion Forum, 2012, 322: 107-128.
- [3] JACOBSON N S. Corrosion of Silicon-based Ceramics in Combustion Environments[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(1): 3-28.
- [4] HENCKENS M L C M, DRIESSEN P P J, WORRELL E. Molybdenum Resources: Their Depletion and Safeguarding for Future Generations[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2018, 134: 61-69.
- [5] WANG C, LI K, HUO C, et al. Oxidation Behavior and Microstructural Evolution of Plasma Sprayed La_2O_3 - MoSi_2 - SiC Coating on Carbon/Carbon Composites[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 348: 81-90.
- [6] BEZZI F, BURGIO F, FABBRI P, et al. SiC/MoSi_2 Based Coatings for C_f/C Composites by Two Step Pack Cementation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(s1): 79-84.
- [7] YOON J K, LEE J K, BYUN J Y, et al. Effect of Ammonia Nitridation on the Microstructure of MoSi_2 Coatings Formed by Chemical Vapor Deposition of Si on Mo Substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 160(1): 29-37.
- [8] LI X, FENG J, JIANG Y, et al. Preparation and Anti-oxidation Performance of Al_2O_3 -containing TaSi_2 - MoSi_2 -borosilicate Glass Coating on Porous SiC/C Ceramic Composites for Thermal Protection[J]. RSC Advances, 2018, 8(24): 13178-13185.
- [9] INGEMARSSON L, HALVARSSON M, ENGVIST J, et al. Oxidation Behavior of a Mo (Si, Al) $_2$ -based Composite at 300~1000 $^\circ\text{C}$ [J]. Intermetallics, 2010, 18(4): 633-640.
- [10] LEFFMANN H. Diffusion of Oxygen in Vitreous Silica[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 186(4): 522.
- [11] KALEN J D, BOYCE R S, CAWLEY J D. Oxygen Tracer Diffusion in Vitreous Silica[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(1): 203-209.