

文章编号: 1004-0609(2006)06-1028-06

MoSi₂ 涂层的组织结构与高温抗氧化性能^①

肖来荣, 蔡志刚, 易丹青, 向彩文, 许谅亮
(中南大学 材料学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用包渗法在 Nb-10W 合金基体上制备 MoSi₂ 涂层, 测试了涂层试样的 1 600 ℃静态抗氧化和室温至 1 600 ℃循环抗氧化性能, 分析了硅化过程中涂层的形成机理、涂层表面和截面的形貌以及氧化后涂层成分与结构变化。采用包渗法制备的硅化物涂层是通过反应扩散形成的, 该涂层为复合结构: MoSi₂ 相主体层; 以 NbSi₂ 相为主、并含少量 Nb₅Si₃ 相的两相过渡区; Nb₅Si₃ 相扩散层; 该涂层结构表现出良好的高温抗氧化和抗热震性能; Si 的扩散是通过空位的反应流动实现的, 空位在主体层与两相过渡区界面处聚集成微孔带, 氧化后微孔带宽度增加; 致密的低硅化物扩散层能有效地阻止裂纹向基体扩展。

关键词: 铌合金; 硅化物涂层; 二硅化钼; 包渗法; 高温抗氧化

中图分类号: TG 174.44

文献标识码: A

Histology and high-temperature oxidation resistance of molybdenum disilicide coating

XIAO Lai-rong, CAI Zhi-gang, YI Dan-qing, XIANG Cai-wen, XU Liang-liang
(School of Materials Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The MoSi₂ coating on the Nb-10W alloy was fabricated by pack cementation. The static at 1 600 ℃ and thermal cycling oxidation resistance properties from room temperature to 1 600 ℃ were tested. The formation mechanism, surface and cross-section morphologies of the coating were studied. The results show that the coating is multistructure including MoSi₂ outer layer, two-phase zone with major NbSi₂ and minor Nb₅Si₃, Nb₅Si₃ diffusion inner layer. The structure of the coating represent good high-temperature oxidation resistance and thermal shock resistance. The vacancy zone between the reservoir layer and two-phase zone alleviates the heat stress to avoid cracking in the coating.

Key words: niobium alloy; MoSi₂; silicide coating; pack cementation; high-temperature oxidation resistance

钼合金以其高熔点和良好的高温强度成为重要的高温结构材料^[1, 2] 其高温抗氧化性能较差^[3, 4]。新型双组元轨道姿控发动机的应用要求钼合金部件能承受超高温、长时间的使用环境, 因此对超高温抗氧化涂层的研制成为新热点。Ryosuke 等^[5]采用熔盐法在纯 Nb 上制备了 NbSi₂ 涂层, 王禹等^[6]采用料浆法在 C103 钼合金上制备了 Si-Cr-Ti 涂层, Tatsuo 等^[7]采用预氧化热压包覆法在钼合金上制备了 Mo(Si, Al)₂ 涂层。由于以上涂层体系的抗氧

化能力不足或服役温度较低(≤1 400 ℃), 难以满足高温(≥1 600 ℃)长时间抗氧化的要求。MoSi₂ 以其较高的熔点、适中的密度和优异的高温抗氧化性能成为高温抗氧化涂层的重要候选材料, 可用于难熔金属及其合金和 C/C 复合材料的高温抗氧化保护涂层^[8, 9]。

采用料浆法先在 Nb-10W 合金基体上浸涂钼层, 然后采用包渗法硅化制备 MoSi₂ 涂层的方法在国内外报道很少。本文作者采用此方法成功地制备

① 基金项目: 湖南省科技攻关资助项目(05JT1065)

收稿日期: 2005-11-09; 修订日期: 2006-04-07

通讯作者: 肖来荣, 副教授, 博士; 电话: 0731-8830263; 传真: 0731-8836320; E-mail: caicsu@126.com

了硅化物涂层, 并重点讨论和分析了硅化过程中涂层的形成机理、涂层的表面和截面组织特征以及氧化后涂层的结构变化, 为进一步优化涂层结构和改善高温抗氧化涂层的性能提供了借鉴。

1 实验

基体材料为 Nb-10W 合金, 利用线切割加工成 $d 3 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的条状试样, 经水磨砂纸打磨、碱洗、酒精超声波清洗、酸洗和蒸馏水清洗后烘干备用。

先用料浆烧结法在预处理过的 Nb-10W 合金基体上于 $1450 \sim 1650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空烧结制备 Mo 层, 然后于 $1100 \sim 1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 包渗硅化制得 MoSi₂ 涂层。试样在空气中进行 $1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 静态抗氧化实验和室温至 $1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 热震实验。室温至 $1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的加热时间为 30 s, 空冷至室温。

采用 XD98 型 X 射线衍射仪分析涂层表面的相组成。用扫描电镜观察涂层的表面和截面形貌特征。利用能谱分析涂层表面和截面的成分分布, 比较氧化前后涂层中成分和结构的变化。

2 结果与分析

2.1 钼层组织的结构与形貌

图 1 所示为钼层表面和截面的形貌及截面线扫描。由图 1(a) 可知, 经真空烧结后钼涂层表面较粗糙, 存在许多孔洞, 较大的孔洞直径约 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 。由图 1(b) 可知, 该钼层厚度约为 $50 \text{ }\mu\text{m}$, 钼层内存在大量的孔洞, 钼层与基体间没有形成明显的扩散层, 这与截面线扫描结果基本一致。在钼层与基体界面处存在孔洞, 说明钼层与基体的结合较差。

2.2 硅化后涂层的结构与形貌

硅化后形成的涂层表面和截面形貌及截面线扫描如图 2 所示。涂层总体厚度比硅化前有较大增加, 约为 $150 \text{ }\mu\text{m}$, 这是由于反应扩散形成硅化物后体积增大所致。由图 2(a) 可知, 涂层表面较疏松, 表层存在较多孔洞, 主要是由于钼层中原有的较大烧结孔隙在硅化过程中没有完全闭合所致。此外, 当 Si 扩散时, Mo 层内的空位向表层移动并聚集也是表层较疏松的原因。

由图 2(b) 可知, 涂层由外向内依次为主体层、两相过渡层和低硅扩散层。图 3 所示为涂层氧化前

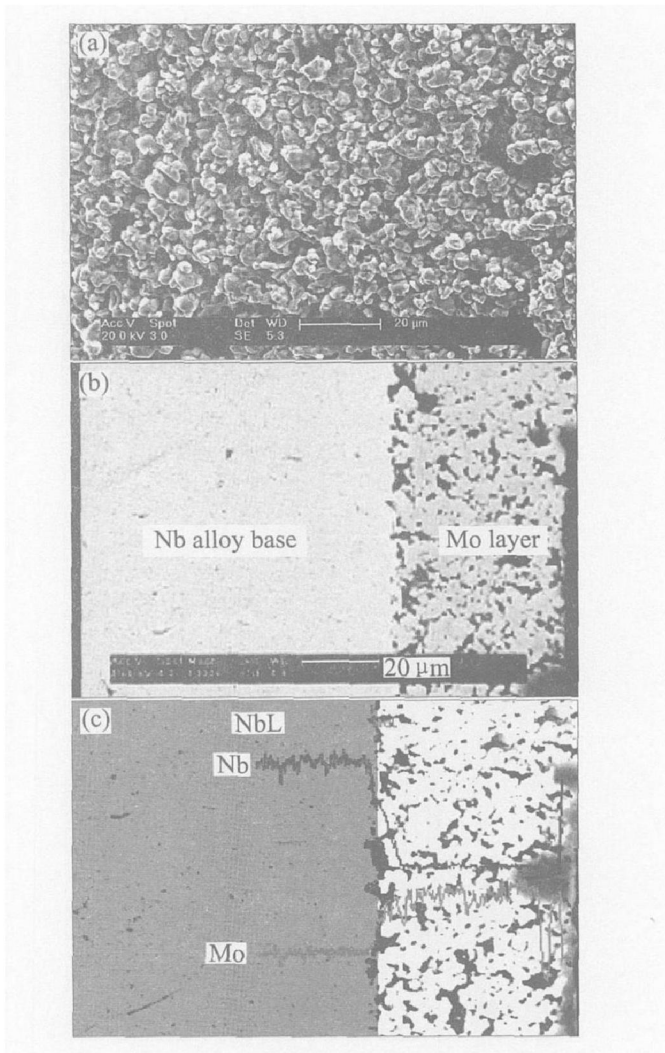


图 1 钼层表面(a)和截面(b)的形貌及截面元素扫描分布(c)

Fig. 1 Morphologies of surface(a) and cross-section(b) and elemental line scanning distribution of cross-section(c) of Mo layer

后表面的 X 射线衍射谱。通过能谱和 X 射线衍射可知, 主体层为 MoSi₂。该层外侧疏松, 内侧致密, 厚度约 $110 \text{ }\mu\text{m}$ 。在主体层与扩散层间存在两相过渡区, 厚度约为 $15 \text{ }\mu\text{m}$, 其中深色的为 NbSi₂ 相, 浅色的为 Nb₅Si₃ 相, 点状或针状的主要分布在靠近扩散层界面处的区域。与基体相邻区域为约 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 厚的扩散层, 由 Nb₅Si₃ 相组成, 扩散层较致密, 且与基体界面结合紧密。

由图 2(c) 可知, 主体层中主要成分为 Mo 和 Si, 含量较稳定, 基本不含 Nb, 说明 Nb 没有向主体层中扩散。在两相过渡区中 Si 含量与主体层中的 Si 含量相当, 这主要是由于 Si 穿过了主体层与基体反应形成所致。主体层形成以后, Si 向基体中的扩散受 Si 通过 MoSi₂ 层的扩散速率所控制。两

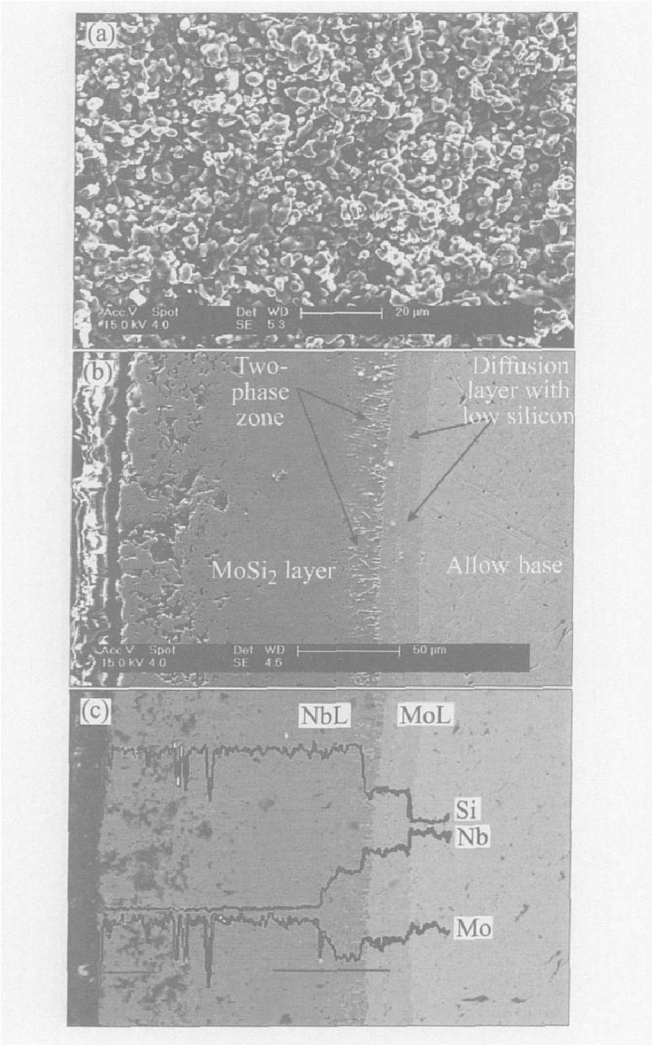


图 2 钼层硅化后表面(a)和
截面(b)的形貌及截面元素扫描分布(c)

Fig. 2 Morphologies of surface(a) and
cross-section(b) and elemental line scanning of
cross-section(c) of Mo silicide layers

相区中靠近主体层一侧含有少量的 Mo，这主要是由于在包渗过程中，少量 Mo 向基体中扩散所致。两相区中靠近低硅扩散层一侧不含 Mo，由于硅化物中 Mo 的有效扩散系数为负值，只能发生上坡扩散^[10]，而不会向基体方向扩散。NbSi₂ 层形成后，Si 的继续扩散进一步受到抑制，到达反应界面前沿的 Si 含量降低，形成低硅化物扩散层。

图 4 所示为两相区及扩散层的微观结构。由图 4 中可看出，在 NbSi₂ 相层中有少量 Nb₅Si₃ 相，形成两相过渡区。两相过渡区的形成是由于高温时，扩散层中的 Nb₅Si₃ 相少量固溶于 NbSi₂ 相中，当冷却至室温以后，Nb₅Si₃ 相在 NbSi₂ 相的溶解度减少，从而沉淀析出，形成两相共存区。Chiara 等^[11]在 Nb/Si 扩散偶中发现类似现象。图 4 中涂层截面各区元素的分布如表 1 所列。

表 1 涂层截面各区元素的摩尔分数

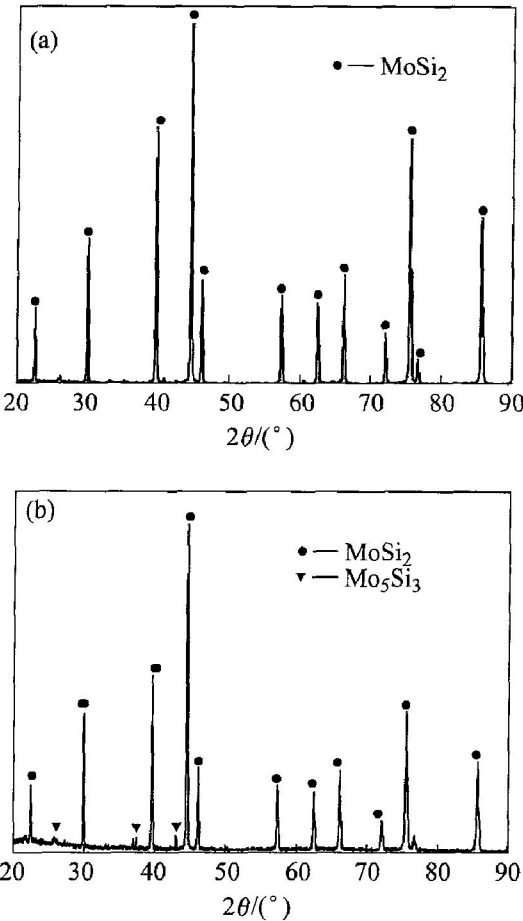


图 3 涂层氧化前(a)后(b)表面 X 射线衍射谱
Fig. 3 XRD patterns of coating surface
before (a) and after (b) oxidation

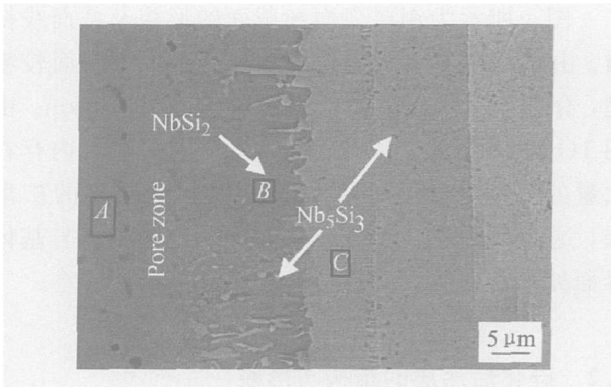


图 4 两相区及扩散层微观结构
Fig. 4 Microstructure of two-phase zone
and diffusion layer

Table 1 Mole fraction of elements in
different layers shown in Fig. 4(%)

Element	A	B	C
Si	66.22	65.50	38.56
Nb	0	33.50	61.44
Mo	33.78	0	0

低硅化物 Nb₅Si₃ 相具有较高的强度和硬度, 其沉淀析出对 NbSi₂ 相时有强化作用, 并且在主体层失效时, NbSi₂ 相仍然具有一定的抗氧化能力^[12]。此外, Nb₅Si₃ 相主要分布于两相过渡区与扩散层界面附近, 使界面呈锯齿状, 增加了界面的结合强度, 提高了涂层的抗热震性能。

在两相过渡区中, NbSi₂ 相呈柱状, 其生长方向与涂层界面垂直。这主要是由于 Si 是沿垂直于涂层界面的方向向 Nb 合金基体内扩散所致, 且由于 Si 沿此方向扩散路径最短, 因此所需的扩散激活能也最低。

从图 4 可知, 在过渡层与主体层界面处出现了微孔带, 微孔带是通过空位聚集形成的, 该微孔带的形成与反应扩散过程有关。在 Si 通过 MoSi₂ 层与 Nb 合金基体进行反应扩散的过程中, 伴随较大体积的改变, 在新相层中产生应力, 促使位错蠕变, 形成空位源^[13]。在反应扩散早期阶段, 新相层很薄, 非平衡空位沿整个新相层分布^[14]; 随着反应扩散的进行, 界面处空位浓度逐渐增加, 在化学位驱动下, 空位向低浓度方向移动。由于反应扩散后的 MoSi₂ 层与 NbSi₂ 层界面(即原始 Mo 层与 Nb 合金基体的界面)处的能量较低, 成为空位阱, 导致空位在此聚集形成微孔带。Tortorici 等^[10] 在 MoSi₂/Nb 扩散偶中发现在 Nb₅Si₃ 层与 Nb₅Si₃ 层间同样存在微孔聚集。

微孔带的形成有效缓解了涂层内部的热应力, 减少了内部微裂纹的生成。另一方面, 微孔带也是涂层中的薄弱环节, 当涂层受高温高速气流冲刷的剪切力作用时, 主体层容易沿微孔带剥落, 遭到破坏, 这也是制备高温抗氧化涂层需要改进之处。

2.3 氧化后涂层组织结构的变化

图 5 所示为硅化涂层经 1 600 °C 氧化 20 h 的表面和截面形貌及截面线扫描。采用包渗法制备 Mo-Si₂ 涂层在 1 600 °C 氧化 20 h 后, 涂层才开始失效; 热震性能良好, 试样经受室温至 1 600 °C 200 次热震时才开始失效。贾中华^[15] 和翟金坤等^[16] 采用料浆熔烧工艺制备的改性 Si-Cr-Ti 体系在 1400 °C 的抗氧化时间约为 20 h, 而在 1 600 °C 的抗氧化时间小于 4 h。相比之下, 包渗法制备的 MoSi₂ 涂层抗氧化性能更优异。由图 3(b) 可知, 在氧化后涂层表面 X 射线衍射谱的 20° 角处有一个衍射胞。

由图 5(a) 可看出, 高温氧化后涂层表层变得较为平整致密, 这是由于高温下表层的孔洞由液相

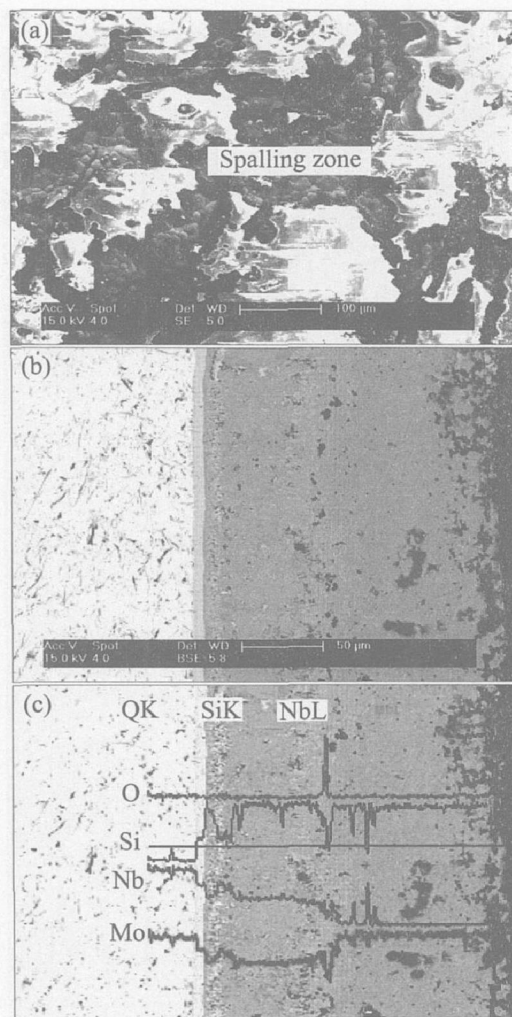


图 5 硅化后涂层经 1 600 °C 氧化 20 h 的表面(a)和截面(b)的形貌及截面元素线扫描分布(c)

Fig. 5 Surface(a) and cross section(b) morphologies and cross-section elemental line scanning distribution(c) of silicide coating oxidated at 1 600 °C for 20 h

SiO₂ 填充所致。氧化后主体层与两相过渡区界面的微孔带依然存在, 较氧化前的孔洞增多, 聚集带宽度略有增加。由于在氧化过程中, 富 Si 层中的 Si 一方面在化学位驱动下向基体内扩散, 另一方面向表层扩散以弥补主体层中 Si 的损失。Si 的扩散也是通过空位反向流动来实现的。这些空位同样会在空位阱处聚集, 导致主体层与两相过渡区间的微孔带宽度增加。

由图 5(b) 可看出, 从两相过渡区界面处开始, Nb 含量由外向内增加, Mo 含量降低, Si 含量变化较大, 在深色基体相中硅含量与主体层中相当, 但在浅色的第二相中硅含量突降至最低。

室温至 1 600 °C 热震 200 次后涂层表面及截面形貌如图 6 所示。由图 6 可看出, 经热循环后, 涂层表面变得疏松多孔, SiO₂ 膜不完整, 部分玻璃膜

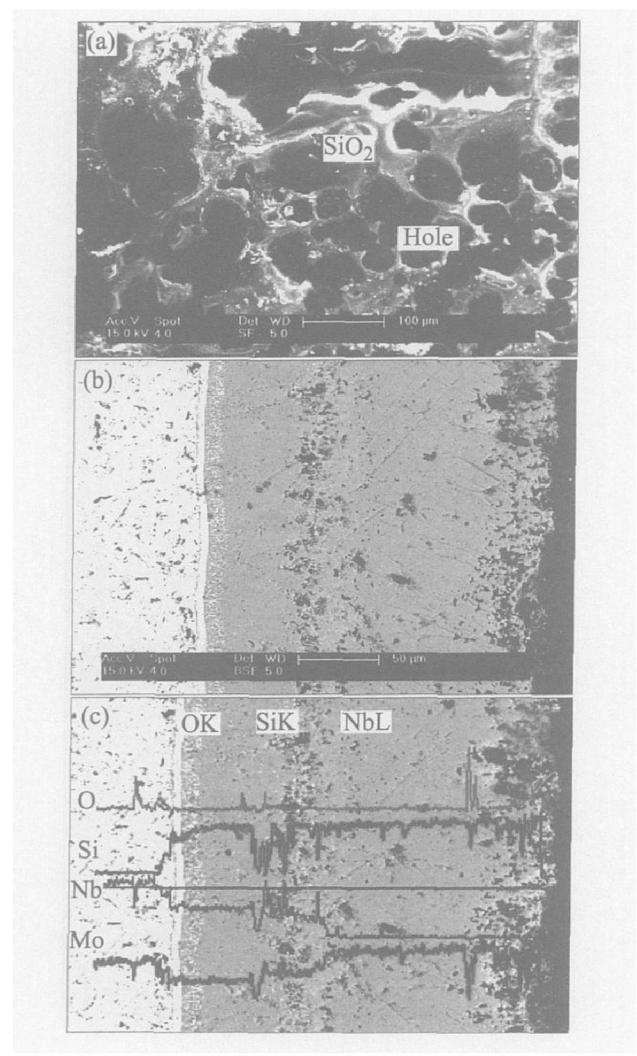


图 6 硅化后涂层 1 600 ℃热震 200 次的表面(a)和截面(b)的形貌及截面元素扫描分布(c)

Fig. 6 Surface(a) and cross-section(b) morphologies and elemental line scanning distribution(c) of silicide coating after thermal shock from room temperature to 1 600 ℃ for 200 times

脱落后使涂层表层疏松多孔, 呈蜂窝状。这是由于在冷却过程中, 玻璃膜与涂层主体热膨胀系数不匹配, 从而在表层产生较大的热应力, 导致玻璃膜脱落。

由图 6(b) 可知, 热循环以后的涂层结构与静态氧化后结构相似, 孔洞聚集带与静态氧化时孔洞聚集带处在同一位置, 位于主体层与两相过渡区的界面处。NbSi₂ 相层中低硅化物相仍然集中分布于两相过渡区中靠近扩散层一侧。

图 7 所示为 Nb-Si 二元相图结合能谱结果。结合能谱与 Nb-Si 二元相图可知其为低硅化物 Nb₅Si₃ 相。

由于涂层与基体的热膨胀系数不匹配, 冷却过程中在硅化物涂层内部产生较大的热应力, 当热应

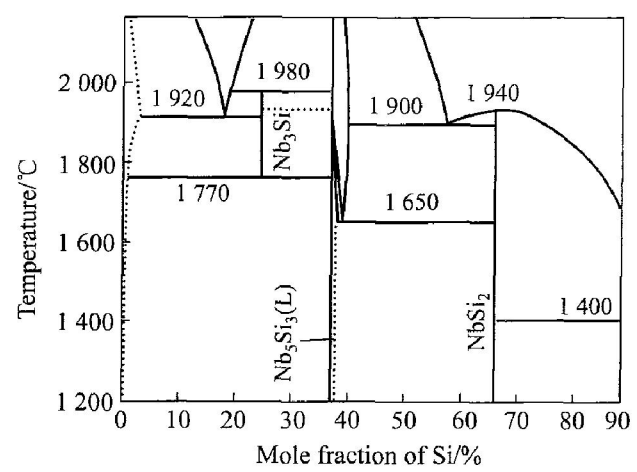


图 7 Nb-Si 二元相图

Fig. 7 Nb-Si binary phase diagram

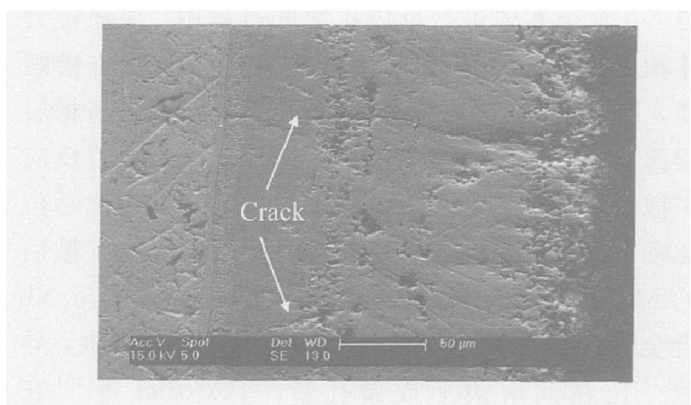


图 8 涂层由室温至 1 600 ℃热震 200 次后裂纹的形貌

Fig. 8 Morphology of crack in coating after thermal shock from room temperature to 1 600 ℃ for 200 times

力超过涂层材料本身的强度时, 在涂层中产生了微裂纹(图 8)。由图 8 可看出, 在应力持续作用下, 裂纹不断扩展, 贯穿了主体层和两相过渡区, 终止于扩散层。贯穿裂纹形成氧快速扩散的通道^[17], 使涂层失效。因此对高温抗氧化的硅化物涂层材料进行改性, 提高其强度、降低其模量、减小涂层与基体合金间的 CTE 差值是制备高温抗氧化涂层材料的可行途径。此外制备梯度复合涂层来缓解热应力也是目前的发展方向。

3 结论

- 1) 涂层为多层复合结构: MoSi₂ 相主体层; 以 NbSi₂ 相为主、并含少量 Nb₅Si₃ 相的两相过渡层;

Nb₅Si₃ 相扩散层。

2) 包渗法制备的硅化物涂层表现出良好的高温静态抗氧化性能: 1 600 °C 抗氧化 20 h, 室温至 1 600 °C 热震达 200 次。

3) Si 的扩散是通过空位的反应流动实现的, 空位在主体层与两相过渡区界面处聚集成微孔带, 氧化后的微孔带宽度增加。致密的低硅化物扩散层能有效地阻止裂纹向基体扩展。

REFERENCES

- [1] Sha J, Hirai H. Mechanical properties of as-cast and directionally solidified Nb-Mo-W in-situ composites at high temperature[J]. Metall Mater Trans, 2003, 34A(1): 85-94.
- [2] Kim W Y, Tanaka H. Microstructure and high temperature strength at 1 773 K of Nb_{ss}/Nb₅Si₃ composites alloyed with molybdenum [J]. Intermetallics, 2002(10): 625-634.
- [3] 赵 群, 于永泗. 铌基合金的抗高温氧化性研究[J]. 材料导报, 2003, 17(2): 29-31.
ZHAO Qun, YU Yong-si. Research on Nb-based alloys high temperature oxidation resistance[J]. Materials Review, 2003, 17(2): 29-31.
- [4] Distefano J R. Oxidation of refractory metals in air and oxygen at low pressure[J]. Refractory Metals and Hard Materials, 2000, 18(5): 237-243.
- [5] Ryosuke O S, Masayori I. NbSi₂ coating on niobium using molten salt[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336: 280-285.
- [6] 王 禹, 陈 旻. Ti-Cr-Si 硅化物涂层结构及裂纹扩展[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(5): 315-320.
WANG Yu, CHEN Min. Microstructure and crack propagation of Ti-Cr-Si coatings on the niobium alloy C-103[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2000, 29(5): 315-320.
- [7] Tatsuo T, Kim J H. Development of Mo(Si, Al)₂ base oxidation-resistant coating on Nb-base structure materials[J]. Metall Mater Trans A, 2005, 36A(3): 617-626.
- [8] XIAO Lai-rong, YI Dan-qing. Morphology and structure of high temperature MoSi₂ coating on niobium[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(1): 18-20.
- [9] 曾燮榕, 郑长卿, 李贺军, 等. 碳/碳复合材料 MoSi₂ 涂层的抗氧化研究[J]. 复合材料学报, 1997, 14(3): 37-40.
ZENG Xie-rong, ZHENG Chang-qing, LI He-jun, et al. Properties of oxidation resistant MoSi₂ coating of C/C composites[J]. Acta Material Composites, 1997, 14(3): 37-40.
- [10] Tortorici P C, Dayananda M A. Interdiffusion and diffusion structure development in selected refractory metal silicides[J]. Mater Sci Eng A, 1999, A216: 64-77.
- [11] Chiara M, Buscaglia V. Reactive growth of niobium silicides in bulk diffusion couples[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 4837-4846.
- [12] 难熔金属文集编辑组. 难熔金属及其合金的防护涂层[M]. 上海: 上海科学技术情报研究所, 1974. 50-51.
Editon committee of refractory metals proceeding. The Protective Coatings on Refractory Metals and Their Alloys[M]. Shanghai: Science and Technology Information Institute in Shanghai, 1974. 50-51.
- [13] He Y R, Rapp R A. Oxidation-resistant Ge-doped silicide coating on Cr-Cr₂Nb alloys by pack cementation [J]. Mater Sci Eng A, 1997, A222: 109-117.
- [14] Levin L, Katsman A. On the problem of high-rate reactive diffusion[J]. Materials Chemistry and Physics, 1998, 53: 73-76.
- [15] 贾中华. 料浆法制备铌合金和钼合金高温抗氧化涂层[J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(2): 74-76.
JIA Zhong-hua. High-temperature oxidation-resistant coatings for niobium and molybdenum alloy with slurry method [J]. Powder Metallurgy Technology, 2001, 19(2): 74-76.
- [16] 翟金坤, 马 祥. C-103 合金上 Si-Cr-Ti 料浆熔烧涂层的改性研究[J]. 航空学报, 1994, 15(4): 499-506.
ZHAI Jin-kun, MA Xiang. Studies of modified Si-Cr-Ti slurry fusion coating on C103 niobium alloys[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 1994, 15(4): 499-506.
- [17] Brian V C. Growth and oxidation resistance of boron-modified and germanium-doped silicide diffusion coatings formed by the halide-activated pack cementation method[J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 76-77: 20-27.

(编辑 李艳红)