

## CeO<sub>2</sub> 对铌硅基超高温合金硅化物渗层组织及抗氧化性能的影响

张 艺, 郭喜平

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘 要:** 采用 Si-CeO<sub>2</sub> 包埋共渗工艺于 1 150 °C 在铌硅基超高温合金表面制备 Si-Ce 共渗层, 分析渗剂中 CeO<sub>2</sub> 粉含量对共渗层组织、相组成及高温抗氧化性能的影响。结果表明: Si-Ce 共渗层的组织、结构与单独渗硅层的相似, 由(Nb, X)Si<sub>2</sub> (X 表示 Ti、Hf 和 Cr)外层、(Ti, Nb)<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> 过渡层和富 Al 扩散层组成。EDS 分析结果表明, Ce 在共渗层中的分布不均匀, 而在由原基体合金中的(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 块转变而成的富 Hf (Nb, X)Si<sub>2</sub> 相中含量较高。渗剂中添加 CeO<sub>2</sub> 不仅起到了细化渗层组织的作用, 而且起到了明显的催渗作用, 当渗剂中 CeO<sub>2</sub> 粉含量为 3%(质量分数)时催渗效果更显著。Si-Ce 共渗层及单独渗硅层经 1 250 °C 氧化 50 h 后的氧化膜均主要由 TiO<sub>2</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 组成。但 Si-Ce 共渗层试样的氧化膜中 TiO<sub>2</sub> 棒更细小, 并且在 SiO<sub>2</sub> 基体中的分布也更均匀, 因而能显著改善氧化膜的粘附性与致密性, 进而提高 Si-Ce 共渗层的高温抗氧化性能。

**关键词:** 铌硅基超高温合金; Si-Ce 共渗层; 包埋渗; 微观结构; 抗氧化性能

**中图分类号:** TG174.4

**文献标志码:** A

## Effect of CeO<sub>2</sub> on microstructure and oxidation resistance of silicide coatings prepared on Nb-silicide-based ultrahigh temperature alloy

ZHANG Yi, GUO Xi-ping

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Si-Ce co-deposition coatings were prepared on an Nb-silicide-based ultrahigh temperature alloy by pack cementation processes at 1 150 °C for 8 h. The effects of CeO<sub>2</sub> content in pack mixtures on the microstructure, constituent phases and high temperature oxidation resistance of the coatings were studied. The results show that all coatings prepared with different contents of CeO<sub>2</sub> in the pack mixtures are mainly composed of a (Nb, X)Si<sub>2</sub> (X represents Ti, Hf and Cr) outer layer, a (Ti, Nb)<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> transitional layer and an Al-rich diffusion zone, which are similar to that of purely siliconized coatings. EDS analysis reveals that the distribution of Ce in the co-deposition coatings is not uniform. The content of Ce in the Hf-rich (Nb, X)Si<sub>2</sub> phase transferred from (Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in the base alloy is higher than that in other phases. The addition of CeO<sub>2</sub> in the pack mixtures not only refines the microstructure of the coatings, but also obviously catalyzes the coating growth, especially when 3% CeO<sub>2</sub> (mass fraction) is added in the pack mixtures. Both scales formed on the Si-Ce co-deposition coating and purely siliconized coating after oxidation at 1 250 °C for 50 h are mainly composed of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>. However, much finer TiO<sub>2</sub> rods are observed distributing evenly in the scale of the Si-Ce co-deposition coating after oxidation. Thus, the Si-Ce co-deposition coatings enhance the high temperature oxidation resistance due to the improved compactness of the protective oxide scale.

**Key words:** Nb-silicide-based ultrahigh temperature alloy; Si-Ce co-deposition coatings; pack cementation process; microstructure; oxidation resistance

铌硅基超高温合金具有熔点高、高温强度高及密度适中优点,有望成为在1 200~1 450 °C温度范围内使用的航空航天超高温结构材料<sup>[1]</sup>,但该合金在高温下的抗氧化性能较差。虽然经过多元合金化后其高温抗氧化性能有明显提高,但距离作为高温结构材料使用的实际要求仍有差距<sup>[2-3]</sup>。在合金表面制备抗氧化渗层/涂层是保证其在高温氧化环境中长期使用的有效途径。

扩散渗法通过被渗元素在基体合金中固溶或过饱和固溶后形成金属间化合物来实现对合金表面的改性。由于Si在Nb中的固溶度较低,因此,铌硅化物是常见的铌合金保护性扩散渗层的组成相<sup>[4]</sup>。在高温氧化时,NbSi<sub>2</sub>和Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>都不能形成致密的SiO<sub>2</sub>膜<sup>[5]</sup>。研究表明,向涂层中添加少量活性元素可以显著提高涂层的高温抗氧化性能,此即活性元素效应<sup>[6]</sup>。齐涛等<sup>[7]</sup>制备的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>改性硅化物渗层具有良好的抗氧化性能。MULLER等<sup>[8]</sup>在铌基体上制备了(Mo, W)(Si, Ge)<sub>2</sub>涂层,Ge的添加增加了SiO<sub>2</sub>的热膨胀系数,减小了涂层的内应力,从而改善了涂层的抗循环氧化性能。朱丽敏等<sup>[9-10]</sup>的研究表明,经过Ce改性的渗铬层与渗铝层在高温氧化时形成的氧化膜组织细小致密、粘附性较好,从而使Ce改性渗层的抗氧化性能显著提高。但有关在铌硅基超高温合金表面制备Ce改性硅化物渗层的研究鲜见报道。为此,本文作者采用包埋渗法在铌硅基超高温合金表面制备Si-Ce共渗层,研究渗剂中CeO<sub>2</sub>粉含量对共渗层组织、相组成及其高温抗氧化性能的影响。

## 1 实验

采用真空自耗电弧熔炼法制备铌硅基超高温合金的母合金锭,其名义成分为Nb-20Ti-16Si-6Cr-5Hf-4Al-2B-0.06Y(摩尔分数,%)。用线切割的方法从母合金锭中切取尺寸为8 mm×8 mm×8 mm的试样,并将试样表面依次用240<sup>#</sup>、400<sup>#</sup>、600<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>和1000<sup>#</sup>水砂纸打磨,将磨好的试样在酒精中超声波清洗,然后烘干。在自制的高温、高真空可控气氛扩散渗炉中进行渗层制备,共渗温度为1 150 °C,共渗时间为8 h。渗剂由被渗元素粉末(Si和CeO<sub>2</sub>粉)、催化剂(NaF粉)及填充剂(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉)组成,其配比为12Si-xCeO<sub>2</sub>-5NaF-(83-x)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x=0, 0.75, 1.5, 3, 4.5, 质量分数,%)。将试样埋入装有渗剂的刚玉坩埚中,盖好盖子后用高温粘结剂密封。装料后,将扩散渗炉抽真空到3.0×10<sup>-2</sup> Pa开始加热,当炉温升至450 °C时停止抽真

空并充入高纯氩气进行保护。保温结束后试样随炉冷却到室温,试样出炉后在酒精池中超声波清洗20 min。

对单独渗硅试样和采用渗剂成分为12Si-3CeO<sub>2</sub>-5NaF-80Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(质量分数,%)所制得的Si-Ce共渗试样进行恒温氧化实验。氧化温度为1 250 °C,氧化时间为50 h。

采用光学金相显微镜(OLYMPUS PM-G3)测量渗层的厚度(分别测量试样两对边的厚度,每边测10个值,然后取平均值);采用Panalytical X'Pert PRO X射线衍射仪(XRD)确定渗层及氧化膜的相组成;采用Zeiss Supra-55场发射扫描电镜(SEM)及INCA能谱仪(EDS)观察渗层及氧化膜的组织并确定微区成分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Si-Ce共渗层的组织及成分分析

图1(a)所示为采用不同渗剂所制备的共渗层表面的XRD谱。由图1(a)可见,采用不同渗剂所制备的共渗层表层的相组成均为(Nb, X)Si<sub>2</sub>,也即渗剂中添加CeO<sub>2</sub>并未改变共渗层的相组成。图1(b)~(f)所示为采用不同含量(质量分数)CeO<sub>2</sub>粉的渗剂所制备的Si-Ce共渗层横截面的BSE形貌。可见,共渗层均具有明显分层的结构,其外层均匀致密,由黑灰色基体、呈板条状或块状的亮灰色基体及弥散分布其中的亮白色颗粒组成。此外,共渗层表面并不平整,在共渗层外表面对应板条状或块状亮灰色基体处表现为凹陷,而对应黑灰色基体的外表面表现为突起;在共渗层外层与基体之间存在一明显的过渡层,该过渡层较薄,与共渗层外层和基体的结合紧密,由深灰色基体和浅灰色块状组织组成。

将共渗层从表面开始每次减薄10 μm,减薄后均进行XRD分析,发现在剥出过渡层组织之前,每次减薄后渗层的XRD分析结果均相同,都为(Nb, X)Si<sub>2</sub>相。图2所示为采用CeO<sub>2</sub>粉含量为3%(质量分数)的渗剂所制备的Si-Ce共渗层外层的高倍BSE形貌;表1所列图2中所示区域进行的EDS分析结果。图2中呈板条状或块状的浅灰色基体相(箭头1所指),黑灰色基体相(箭头2所指)和弥散分布其中的亮白色颗粒相(箭头3所指)成分的摩尔分数均符合(Nb, X)Si<sub>2</sub>分子式,结合剥层XRD分析结果可知,其均为(Nb, X)Si<sub>2</sub>相。但与黑灰色(Nb, X)Si<sub>2</sub>基体相相比,浅灰色(Nb, X)Si<sub>2</sub>相中Hf元素的含量较高,而亮白色弥散(Nb, X)Si<sub>2</sub>颗粒中Hf元素含量(摩尔分数)更是高达11.06%,且其Cr元素的含量也明显高于浅灰色基体相中Cr元

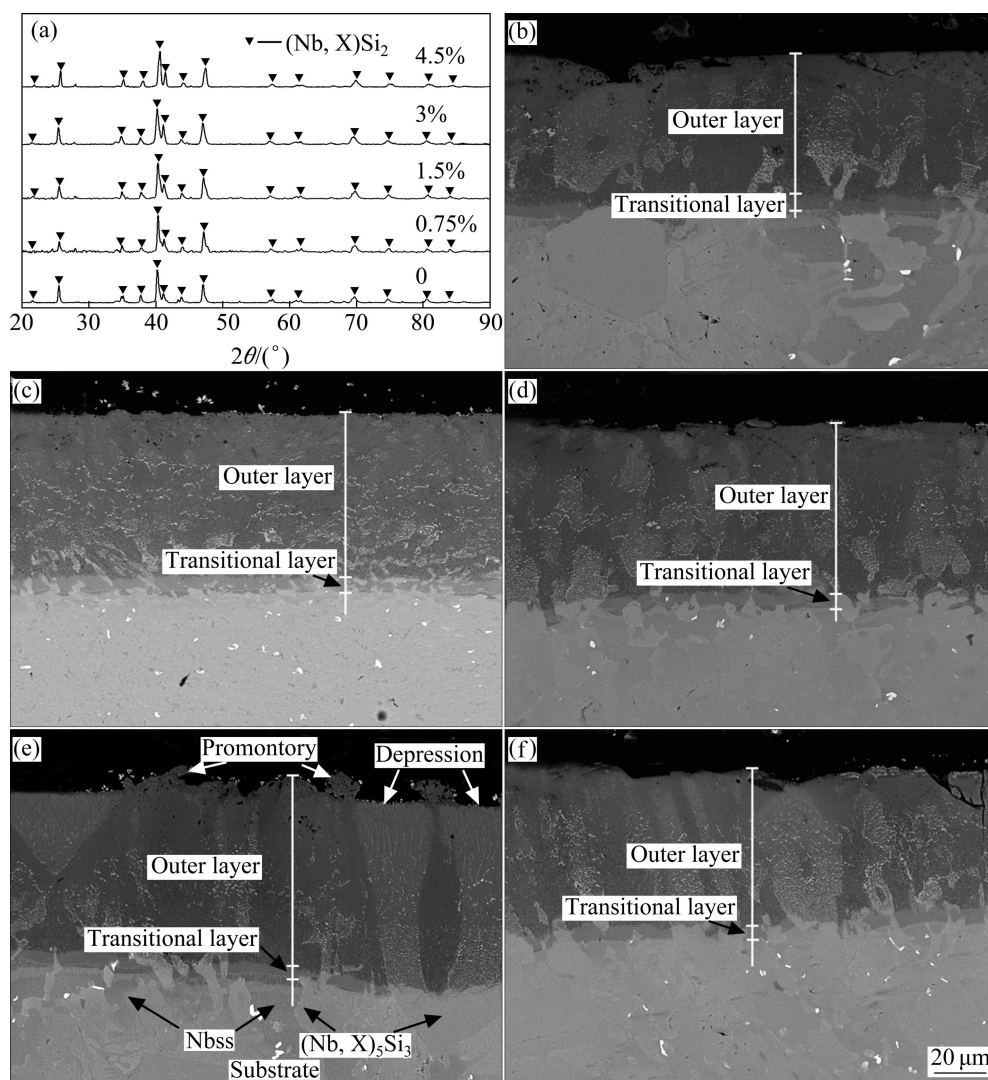


图 1 采用具有不同含量(质量分数) $\text{CeO}_2$  粉的渗剂所制备的共渗层表面的 XRD 谱及其横截面的 BSE 形貌

**Fig. 1** XRD pattern conducted on original surfaces (a) and cross-sectional BSE images of Si-Ce co-deposition coatings prepared with pack mixtures containing different mass fractions of  $\text{CeO}_2$ : (b) 0; (c) 0.75%; (d) 1.5 %; (e) 3%; (f) 4.5%

素的含量。

图 3 所示为采用含 3% $\text{CeO}_2$  粉(质量分数)的渗剂所制备的 Si-Ce 共渗层的过渡层及其附近区域的 XRD 分析结果和 BSE 形貌; 表 2 所列是对图 3(b)中所示不同位置进行 EDS 成分分析的结果。由图 3 和表 2 可见, 过渡层及其附近区域的相组成为  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$ 、 $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_4$ 、Nbss 和  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 。过渡层中暗色基体相(箭头 1 所指)与从基体合金延伸出的灰白色块状组织(箭头 2 所指)的成分组成均满足  $n(\text{Ti}+\text{Nb}):n(\text{Si}) \approx 5:4$ 。有研究表明<sup>[11]</sup>, 在 1 150 °C 下 Nb 在  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  中固溶度可高达 47%(摩尔分数), 并可与  $\text{NbSi}_2$  及  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  稳定共存。结合 EDS 成分分析结果、Nb-Ti-Si 三元相图与过渡层及其附近组织的 XRD 分析结果可知, 过渡层由  $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_4$  相组成。与箭头 1 处组织相比, 箭

头 2 处组织中 Hf 含量较高, 并且向上与共渗层外层中呈板条状或者块状分布的富  $\text{Hf}(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$  相在轮廓上具有连续性, 向下与基体合金中的板条状或块状的  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ (箭头 3 所指)相连。在图 3(a)所示的过渡层位置的 XRD 谱中之所以出现  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$ 、Nbss 及  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$  的衍射峰, 主要是由于过渡层较薄且厚度不均匀。因此, 在进行剥层 XRD 分析时, 剥出面中部分区域仍为  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$  外层, 而部分区域已剥至基体。

在原基体合金中, Hf 元素主要分布在  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$  相中, 而在 Nbss 相中的含量较低<sup>[12]</sup>。由图 1 及图 3(b)可知, 共渗层外层中 Hf 元素含量较高的  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$  相与过渡层中 Hf 含量也较高的  $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_4$  相的边界连续, 均呈板条状或块状形貌, 并且与基体合金中的板

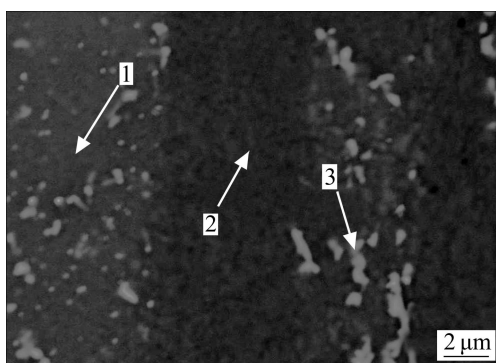


图 2 采用含有 3%  $\text{CeO}_2$  (质量分数) 渗剂制备的 Si-Ce 共渗层外层组织的高倍 BSE 形貌

**Fig. 2** Cross-sectional BSE image of microstructure of outer layer in Si-Ce co-deposition coating prepared with pack mixture containing 3%  $\text{CeO}_2$  (mass fraction) (Arrow 1 indicates that light-gray matrix is composed of  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$  but enriches with Hf, arrow 2 indicates that dark matrix is also  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$ , but is devoid of Hf, and arrow 3 indicates that the light-white particles are still  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$  but with very high contents of both Hf and Cr)

表 1 图 2 中箭头所示位置的 EDS 成分分析结果

**Table 1** EDS analysis results of characteristic sites marked in Fig. 2

| Site    | Mole fraction/% |       |       |      |      |       |      |
|---------|-----------------|-------|-------|------|------|-------|------|
|         | Al              | Si    | Nb    | Ti   | Cr   | Hf    | Ce   |
| Arrow 1 | 0.47            | 66.02 | 19.45 | 9.16 | 0.67 | 4.15  | 0.08 |
| Arrow 2 | —               | 66.83 | 22.55 | 8.56 | 0.91 | 1.15  | —    |
| Arrow 3 | 0.39            | 66.13 | 9.51  | 7.63 | 5.13 | 11.06 | 0.15 |

条状或块状  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$  相连, 整体分布与电弧熔炼态合金中的初生板条状或块状  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$  的形貌相似。这一现象表明, 这些具有板条状或块状轮廓, 且 Hf 含量较高的  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$  相及  $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_4$  相是由原基体合金中板条状或块状的  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$  转变而来的。由于 Hf 的原子半径较大, 其在共渗层形成过程中的移动速率较慢, 也即共渗层中富 Hf 相的位置即代表原基体合金中  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$  的位置。由图 1 可知, 富 Hf 相可贯穿整个共渗层, 这说明共渗层主要是由活性 Si 原子向基体合金一侧扩散而形成的。

在过渡层与基体之间存在一呈不连续分布的富 Al 层, 主要分布于基体中 Nbss 相的前沿。由图 3(b) 及表 2 可知, 该层主要由两种相构成: 箭头 4 所指相中 Al 和 Cr 含量(摩尔分数)分别达到 35.13% 和 17.68%, 结合 Al-Cr-Nb 三元相图<sup>[13]</sup>及 Al-Nb-Ti 三元

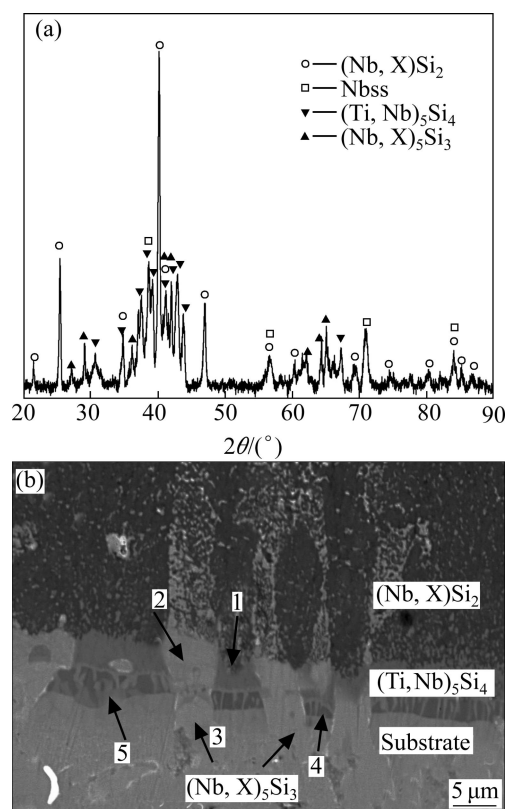


图 3 采用含有 3%  $\text{CeO}_2$  (质量分数) 的渗剂制备的 Si-Ce 共渗层过渡层及其附近组织的 XRD 谱及其 BSE 形貌

**Fig. 3** XRD pattern (a) and cross-sectional BSE image (b) of transitional layer and surrounding structure in Si-Ce co-deposition coating prepared with pack mixture containing 3%  $\text{CeO}_2$  (mass fraction)

相图<sup>[14]</sup>可知其为  $(\text{Cr}, \text{Al})_2(\text{Nb}, \text{Ti})$  Laves 相; 箭头 5 所指组织中 Al 含量(摩尔分数)为 16.73%, 为富 Al、Nb 相。

## 2.2 渗剂中 $\text{CeO}_2$ 的催渗作用

图 4 所示为采用不同渗剂所制备的 Si-Ce 共渗层厚度的变化。可见, 随着渗剂中  $\text{CeO}_2$  粉含量的增加, 共渗层的厚度、特别是外层厚度呈现先增大后减小的规律, 当  $\text{CeO}_2$  粉的添加量为 3% (质量分数) 时, 共渗层的厚度及外层厚度均达到最大。可见, 渗剂中添加  $\text{CeO}_2$  粉起到了明显的催渗作用, 并且主要促进外层  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$  相的生长, 尤其当  $\text{CeO}_2$  粉的添加量为 3% (质量分数) 时催渗效果最显著。

稀土元素具有特殊的电子层结构, 电负性较小, 与许多非金属元素具有较强的化学亲和力<sup>[15-17]</sup>, 可加速渗剂分解, 促进被渗原子快速还原, 显著提高试样表面被渗原子的浓度, 同时促进被渗原子在试样表面

表 2 图 3(b)中所标示位置 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of characteristic sites marked in Fig. 3(b)

| Site    | Mole fraction/% |       |       |       |       |      |      | Phase                                         |
|---------|-----------------|-------|-------|-------|-------|------|------|-----------------------------------------------|
|         | Al              | Si    | Nb    | Ti    | Cr    | Hf   | Ce   |                                               |
| Arrow 1 | —               | 43.70 | 30.96 | 19.88 | 3.52  | 1.89 | 0.05 | (Ti, Nb) <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>         |
| Arrow 2 | 1.35            | 42.57 | 29.89 | 17.48 | 0.68  | 7.89 | 0.14 | Hf-rich (Ti, Nb) <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> |
| Arrow 3 | 3.16            | 36.40 | 33.18 | 20.13 | 0.86  | 6.25 | 0.02 | (Nb, X) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>          |
| Arrow 4 | 35.13           | 1.30  | 32.60 | 10.54 | 17.68 | 2.75 | —    | (Cr, Al) <sub>2</sub> (Nb, Ti)                |
| Arrow 5 | 16.73           | 2.29  | 44.35 | 33.15 | 1.62  | 1.77 | 0.09 | Al, Nb-rich phase                             |

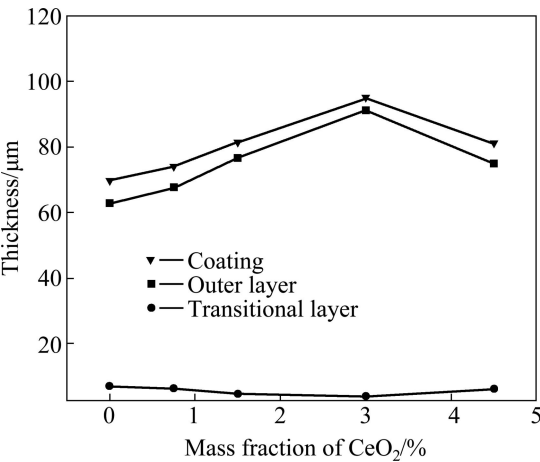


图 4 Si-Ce 共渗层厚度随渗剂中 CeO<sub>2</sub> 粉含量的变化

Fig. 4 Variation of thickness for Si-Ce co-deposition coatings prepared with pack mixtures containing different amounts of CeO<sub>2</sub> powders

的吸附,加速被渗原子向基体的扩散,从而提高渗速。研究表明<sup>[15]</sup>,在催渗过程中,稀土元素存在一最佳添加范围,超出该范围时,催渗效果不显著甚至降低。这可能是因为当渗剂中稀土含量较低时,试样表面活性稀土原子不足,催化作用和吸附作用不明显;当渗剂中稀土含量过高时,又会导致较多的稀土原子堆积在试样表面,增加了被渗原子扩散到试样表面的阻力,使催渗效果不明显,甚至起到阻渗作用。

图 5 所示为采用未添加 CeO<sub>2</sub> 粉的渗剂(即单独渗硅)和 CeO<sub>2</sub> 粉含量为 3%(质量分数)的渗剂所制备的 Si-Ce 共渗层外层下部及过渡层的 BSE 形貌;表 3 所列为对图 5 中标示位置进行 EDS 成分分析的结果。可见,单独渗硅层外层下部的组织粗大且不均匀,而 Si-Ce 共渗层在相似位置处的组织细小且均匀。对比表 3 中由原基体合金中(Nb,X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相转变而来的富 Hf 相中的 Si 含量可知:Si-Ce 共渗层外层下部(Nb,X)Si<sub>2</sub> 相(箭头 2 中 Si 含量(57.44%(摩尔分数))明显高于单独渗硅层外层下部(Nb,X)Si<sub>2</sub> 相(箭头 1 所指)中的 Si 含量(51.30%(摩尔分数));Si-Ce 共渗层过渡层中灰白

色组织(箭头 6 所指)的 Si 含量高达 43.78%(摩尔分数),根据 Nb-Ti-Si 三元相图及剥层 XRD 分析结果可知,其成分为(Ti, Nb)<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>,而单独渗硅层过渡层的灰白色组织(箭头 5 所指)的 Si 含量只有 38.19%(摩尔分数),介于 35%~40%之间,推测其为未转化完全的(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>。同时,对渗层中 Ce 元素的分布进行了分析,发现在由(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 转变而来的富 Hf 组织中 Ce 含量较高,为 0.14%~0.39%(摩尔分数),在由原基体合金中的 Nbss 转变而来的组织中 Ce 含量较低,为 0.03%~0.09%。可见,渗层中的 Ce 可以显著加速 Si 原子在(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 中的内扩散,促进(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 向(Ti, Nb)<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> 转变,并细化渗层组织。

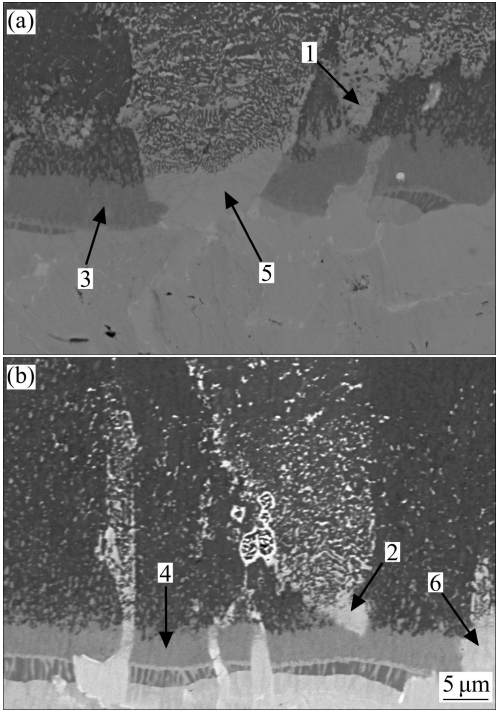


图 5 单独渗硅层及 Si-Ce 共渗层(采用含 3%CeO<sub>2</sub>(质量分数)渗剂)外层下部 and 过渡层的 BSE 形貌

Fig. 5 Cross-sectional BSE images showing both lower parts of outer layers and transitional layers of coatings prepared with pack mixtures containing 0 (a) and 3%CeO<sub>2</sub> (mass fraction) (b)

表 3 对图 5 中所标示位置进行 EDS 成分分析的结果

Table 3 EDS analysis results of characteristic sites marked in Fig. 5

| Site    | Mole fraction/% |       |       |       |      |      |      | Phase                                 |
|---------|-----------------|-------|-------|-------|------|------|------|---------------------------------------|
|         | Al              | Si    | Nb    | Ti    | Cr   | Hf   | Ce   |                                       |
| Arrow 1 | 0.63            | 51.30 | 21.99 | 18.49 | 1.24 | 6.35 | —    | (Nb, X)Si <sub>2</sub>                |
| Arrow 2 | —               | 57.44 | 23.66 | 12.24 | 0.87 | 5.71 | 0.08 | (Nb, X)Si <sub>2</sub>                |
| Arrow 3 | 0.22            | 43.81 | 34.64 | 16.86 | 3.00 | 1.47 | —    | (Ti, Nb) <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> |
| Arrow 4 | —               | 43.70 | 30.96 | 19.87 | 3.52 | 1.89 | 0.06 | (Ti, Nb) <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> |
| Arrow 5 | 2.82            | 38.19 | 32.87 | 19.18 | 0.63 | 6.31 | —    | (Nb, X) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>  |
| Arrow 6 | 0.95            | 43.78 | 25.14 | 19.99 | 1.47 | 8.49 | 0.18 | (Ti, Nb) <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> |

在基体合金中, Nbss 相中的原子以金属键结合, 为体心立方结构, Si 原子在其中的扩散系数较高且扩散激活能较低; 而(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 为金属间化合物, 原子之间以金属键及定向共价键结合, 为六方结构, Si 原子在其中的扩散系数较低且扩散激活能较高<sup>[18]</sup>。由于共渗层的形成主要由 Si 原子向内扩散决定, 因此当渗层表面 Si 原子浓度较低时, (Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相向(Nb, X)Si<sub>2</sub> 相和(Ti, Nb)<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> 相的转变速率较慢, 且转变不完全。渗剂中添加 CeO<sub>2</sub> 促进了活性 Si 原子的产生, 提高了渗层表面活性 Si 原子的浓度<sup>[15]</sup>, 同时大尺寸 Ce 原子沿晶界、位错等缺陷渗入之后, 在(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相中产生晶格畸变, 并在其周围形成 Si 原子“气团”<sup>[19]</sup>, 显著提高了 Si 原子浓度, 因此促进了活性 Si 原子在(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相中的向内扩散, 促进了(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相的转变, 尤其是向(Ti, Nb)<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> 相的转变。

2.3 Si-Ce 共渗层的表面形貌

电弧熔炼铌硅基超高温合金组织的 BSE 形貌和采用 CeO<sub>2</sub> 粉含量为 3%(质量分数)的渗剂经 1 150 ℃ 保温 1 h 制备的 Si-Ce 共渗层表面的 SEM 形貌如图 6 所示。由图 6(a)可知, 铌硅基超高温合金组织主要由灰色板条状或块状的初生(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和团簇状的 Nbss/(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 共晶团组成<sup>[12]</sup>。从图 6(b)可见, Si-Ce 共渗层的表面凹凸不平。对比图 6(a)和(b)所示的组织形貌可知: 共渗层表面对应原基体合金中 Nbss 的位置呈现凸起状; 而共渗层表面对应于原基体合金中块状或板条状初生(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的位置仍保持原来的形貌特征, 且在 SEM 形貌中显现为凹陷(如图 6(b)中箭头所示), 这正与共渗层横截面的形貌相吻合(见图 1)。

这种现象主要是 Nbss 和(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 经扩散渗生成新相所产生的体积变化不同而造成。在本研究所制备的共渗层中外层的厚度远远大于过渡层与富 Al 层的厚度, 即生成(Nb, X)Si<sub>2</sub> 相产生的体积变化远远超过生

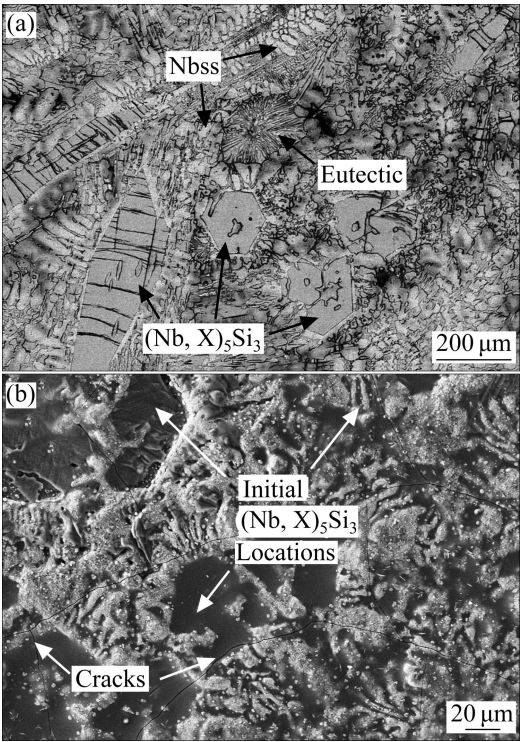


图 6 电弧熔炼铌硅基超高温合金组织的 BSE 形貌及经 1 150 ℃、1 h 制备的 Si-Ce 共渗层表面的 SEM 像

Fig. 6 BSE image of arc-melted microstructure of Nb-silicide-based alloy (a) and SEM image of surface of Si-Ce co-deposition coating prepared at 1 150 ℃ for 1 h with pack mixture containing 3% CeO<sub>2</sub> (mass fraction) (b)

成(Ti, Nb)<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> 相及富 Al 相所产生的体积变化。因此, 在建立渗层生长体积变化计算模型时, 只考虑生成的新相为(Nb, X)Si<sub>2</sub> 相。同时, 虽然实验用基体合金的成分较为复杂, 在 Nbss、(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和(Nb, X)Si<sub>2</sub> 中固溶了大量 Ti、Hf 和 Cr 等元素, 但根据 XRD 谱中各衍射峰的位置可知, Nbss、(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和(Nb, X)Si<sub>2</sub> 与纯 Nb、Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 NbSi<sub>2</sub> 的晶格常数差别不大。因此, 为简化模型, 在本研究中使用纯 Nb、Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 NbSi<sub>2</sub> 的

相关参数来进行计算。

渗硅过程中, Nb 或  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  发生的反应如下:



设  $H_A$  为消耗 1 mol 金属 Nb(或金属间化合物  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ) 所生成的硅化物( $\text{NbSi}_2$ )与 1 mol 金属 Nb(或金属间化合物  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ) 的体积比, 则

$$H_A = \frac{V_S}{V_A} = \frac{\chi_n M_S \rho_A}{\rho_S M_A} \quad (3)$$

式中:  $\rho$  为密度;  $M$  为摩尔质量;  $\chi_n$  为反应式  $n$  中硅化物的化学计量比, 下标 S 和 A 分别代表硅化物( $\text{NbSi}_2$ )和金属 Nb(或金属间化合物  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ )。

设由 1 mol Nb 生成  $\text{NbSi}_2$  所产生的体积变化与由 1 mol  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  生成  $\text{NbSi}_2$  所产生的体积变化之比为  $H$ , 则

$$H = \frac{H_{\text{Nb}}}{H_{\text{Nb}_5\text{Si}_3}} = \frac{\chi_1}{\chi_2} \frac{\rho_{\text{Nb}} M_{\text{Nb}_5\text{Si}_3}}{M_{\text{Nb}} \rho_{\text{Nb}_5\text{Si}_3}} \quad (4)$$

式(4)中:  $\chi_1=1$ ,  $\chi_2=5$ ,  $\rho_{\text{Nb}}=8.534 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{Nb}_5\text{Si}_3}=7.150 \text{ g/cm}^3$ <sup>[19]</sup>,  $M_{\text{Nb}_5\text{Si}_3}=548.789$ ,  $M_{\text{Nb}}=92.906$ , 计算得  $H=1.410$ 。

$H>1$ , 表明消耗 1 mol Nb 生成  $\text{NbSi}_2$  所产生的体积变化比消耗 1 mol  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  所生成的  $\text{NbSi}_2$  产生的体积变化大, 这与 SEM 所示渗层表面形貌特征(见图 1(e)及 6(b))相符。

## 2.4 Si-Ce 共渗层的高温抗氧化性能

选取单独渗硅层试样与采用  $\text{CeO}_2$  粉含量为 3% (质量分数)的渗剂所制备的 Si-Ce 共渗层试样进行恒温氧化实验, 氧化温度为  $1250^\circ\text{C}$ , 氧化时间为 50 h。计算两试样的比表面积经氧化后的质量变化, 发现单独渗硅层试样氧化 50 h 后的比表面积质量增量为  $1.714 \text{ mg/cm}^2$ , 而在相同氧化条件下采用  $\text{CeO}_2$  粉含量为 3%(质量分数)的渗剂所制备的 Si-Ce 共渗层试样的比表面积质量增量仅为  $0.9397 \text{ mg/cm}^2$ , 相比于单独渗硅层试样降低了 45%。可见, Ce 改性硅化物渗层的高温抗氧化性能显著提高。

图 7 所示为单独渗硅层试样的氧化膜与 Si-Ce 共渗层试样的氧化膜表面的 XRD 谱。由图 7 发现, 两者均主要由  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  组成。图 8 所示为单独渗硅层试样及 Si-Ce 共渗层试样经  $1250^\circ\text{C}$  氧化 50 h 后氧化膜表面的 BSE 形貌及横截面 SEM 形貌。可以看出, 两种氧化膜均由黑色基体(箭头 2 和 5 所指)及分布于其中的白色组织(箭头 1 和 4 所指)构成。采用

EDS 对组织进行分析, 结果如表 4 所列。结合 XRD 结果可知, 氧化膜中的黑色基体为  $\text{SiO}_2$ , 白色组织为  $\text{TiO}_2$ 。图 8(a)和(b)中的右上角小图所示为  $\text{TiO}_2$  的放大 BSE 形貌。如图 8(a)所示, 在单独渗硅层试样的氧化膜中,  $\text{TiO}_2$  为宽片状或棒状, 且在  $\text{SiO}_2$  中呈环状聚集分布, 由于片状和棒状  $\text{TiO}_2$  间的粘结性较差,  $\text{TiO}_2$  聚集分布会降低氧化膜的粘附性; 如图 8(b)所示, 在 Si-Ce 共渗层试样的氧化膜中,  $\text{TiO}_2$  主要呈棒状或细小块状, 均匀分布于  $\text{SiO}_2$  基体中, 可显著提高氧化膜的粘附性。另外, 单独渗硅层试样的氧化膜表面孔洞较多, 为氧的内扩散提供了通道, 将导致渗层的进一步氧化; 而 Si-Ce 共渗层试样的氧化膜组织致密, 能有效阻止氧进一步向内扩散, 提高了渗层的高温抗氧化性能。可见, Ce 改性硅化物渗层的氧化膜中的  $\text{TiO}_2$  细小、均匀, 氧化膜致密, 从而改善了氧化膜的粘附性与致密性。

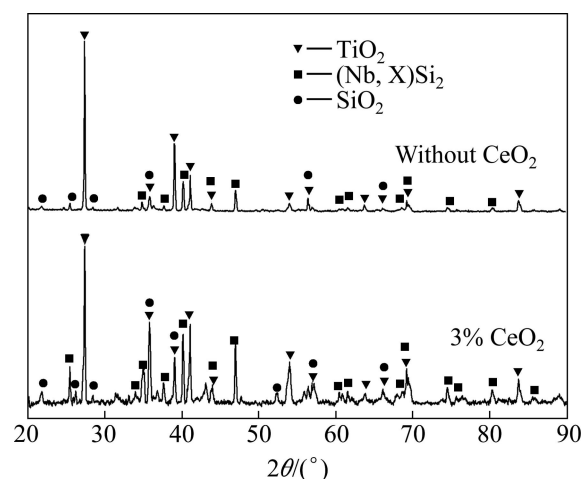


图 7 采用不同渗剂所制备的 Si-Ce 共渗层试样在  $1250^\circ\text{C}$  氧化 50 h 后氧化膜表面的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns conducted on surfaces of Si-Ce co-deposition coatings prepared with pack mixtures containing 0 and 3%  $\text{CeO}_2$  (mass fraction) after oxidation at  $1250^\circ\text{C}$  for 50 h

由图 8(c)和(d)可知, 经  $1250^\circ\text{C}$  氧化 50 h 后, 单独渗硅层试样与 Si-Ce 共渗层试样的氧化膜具有相似的双层结构。外层均为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  的混合物, 内层均由  $\text{SiO}_2$  及在其上不连续分布的富 Cr 氧化物(箭头 3 和 6 所指)组成。不同的是, 单独渗硅层试样的氧化膜中的富 Cr 氧化物呈细小颗粒状, 而 Si-Ce 共渗层试样的氧化膜中形成的富 Cr 氧化物为楔状, 可有效地减小氧化膜中晶界的面积, 降低 O 元素沿晶界扩散的量, 从而提高其抗氧化性能。

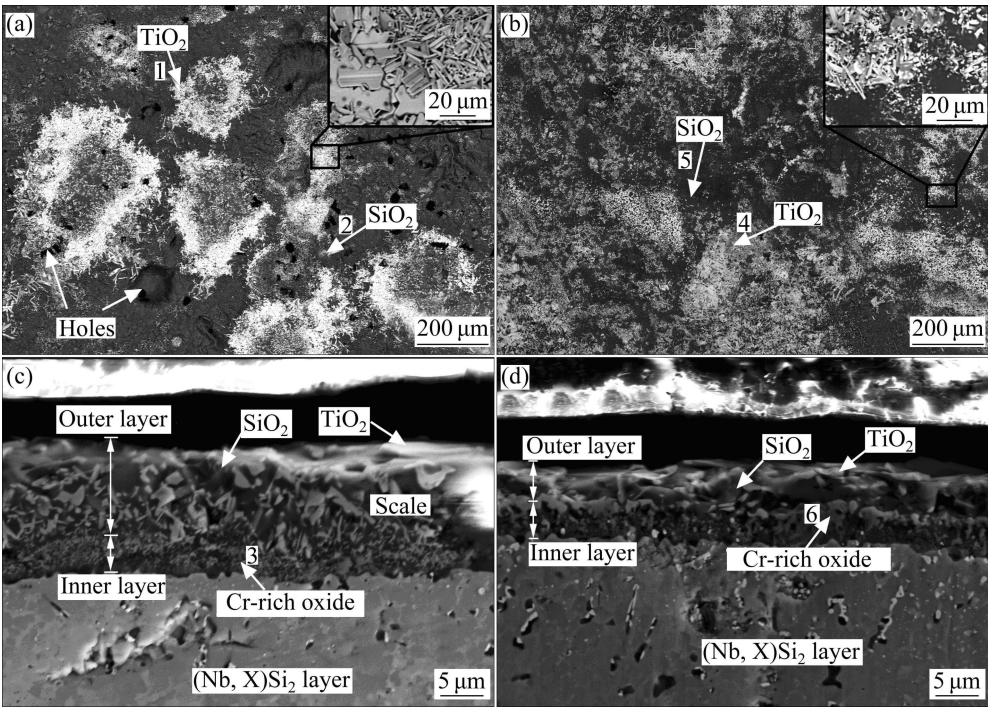


图 8 采用不同含量  $\text{CeO}_2$  粉渗剂所制备的 Si-Ce 共渗层在  $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$  氧化 50 h 后氧化膜表面的 BSE 形貌及横截面 SEM 形貌  
Fig. 8 BSE images (a), (b) of surfaces and cross-sectional SEM images (c), (d) of scales formed on Si-Ce co-deposition coatings prepared with pack mixtures containing 0 (a), (c) and 3%  $\text{CeO}_2$  (mass fraction) (b), (d) after oxidation at  $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$  for 50 h

表 4 图 8 标示位置的 EDS 成分分析结果

Table 4 EDS analysis results of characteristic sites marked in Fig. 8

| Site    | Mole fraction/% |      |       |       |       |      |      |      | Phase          |
|---------|-----------------|------|-------|-------|-------|------|------|------|----------------|
|         | O               | Al   | Si    | Ti    | Cr    | Nb   | Hf   | Ce   |                |
| Arrow 1 | 70.58           | 1.21 | 2.29  | 22.39 | 1.04  | 1.47 | 1.02 | —    | $\text{TiO}_2$ |
| Arrow 2 | 65.89           | 6.48 | 26.12 | 1.16  | 0.09  | 0.22 | 0.05 | —    | $\text{SiO}_2$ |
| Arrow 3 | 70.69           | 5.53 | 2.52  | 1.03  | 20.13 | 0.04 | 0.06 | —    | Cr-rich oxide  |
| Arrow 4 | 73.84           | 1.27 | 2.09  | 20.19 | 1.50  | 0.40 | 0.67 | 0.04 | $\text{TiO}_2$ |
| Arrow 5 | 68.64           | 5.45 | 24.62 | 0.89  | —     | 0.02 | 0.03 | 0.33 | $\text{SiO}_2$ |
| Arrow 6 | 68.04           | 3.04 | 1.39  | 2.98  | 23.93 | 0.35 | 0.20 | 0.08 | Cr-rich oxide  |

氧化膜致密并与基体的粘附性较好，因而具有较优的高温抗氧化性能。

3 结论

- 1) Si-Ce 共渗层具有明显分层的结构，由外向内依次为  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$  (X 表示 Ti, Hf 和 Cr) 外层、 $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_4$  过渡层及富 Al 层。
- 2) 渗剂中的  $\text{CeO}_2$  具有显著的催渗作用，能促进  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$  相向  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$  相及  $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Si}_4$  相的转变，并细化了渗层组织。当渗剂中  $\text{CeO}_2$  粉含量为 3%(质量分数)时，Si-Ce 共渗层厚度最大。
- 3) Si-Ce 共渗层的氧化膜中的  $\text{TiO}_2$  细小、均匀，

REFERENCES

[1] BEWLAY B P, JACKSON M R, ZHAO J C, SUBRAMANIAN P R. A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(10): 2043–2052.

[2] MENON E S K, MENDIRATTA M G. High temperature oxidation in multicomponent Nb alloys [J]. Materials Science Forum, 2005, 475/479: 717–720.

[3] 郭金明, 郭喜平, 宋曙光. Nb-Ti-Si 基多元合金在  $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$  下

- 的氧化行为[J]. 金属学报, 2008, 44(5): 574-578.
- GUO Jin-ming, GUO Xi-ping, SONG Shu-guang. Oxidation behavior of Nb-Ti-Si base multielement alloys at 1 250 °C [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(5): 574-578.
- [4] 田晓东, 郭喜平. 铌基超高温合金表面包埋 Si-Y 共渗涂层的显微组织[J]. 金属学报, 2008, 44(5): 585-588.
- TIAN Xiao-dong, GUO Xi-ping. Microstructure of Si-Y co-deposition coating prepared on a Nb-based ultrahigh temperature alloy by pack cementation process [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(5): 585-588.
- [5] CHOW T P, HAMZEH K, STECKL A J. Thermal oxidation of niobium silicide thin film [J]. *Journal of Applied Physics*, 1983, 54(5): 2716-2719.
- [6] STRINGER J. The reactive element effect in high-temperature corrosion [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1989, 120/121: 129-137.
- [7] 齐 涛, 郭喜平. 铌硅化物基超高温合金 Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共渗涂层的组织及其高温抗氧化性能[J]. 无机材料学报, 2009, 24(6): 1219-1225.
- QI Tao, GUO Xi-ping. Microstructure and high temperature oxidation resistance of Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-deposition coatings prepared on Nb-silicided-based ultrahigh temperature alloy by pack cementation process [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, 24(6): 1219-1225.
- [8] MULLER A, WANG G, RAPP R A, COURTRIGHT E L, KIRCHER T A. Oxidation behavior of tungsten and germanium-alloyed molybdenum disilicide coatings [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1992, 155(1/2): 199-207.
- [9] 朱丽敏, 杨景红, 王长生, 高习文. CeO<sub>2</sub> 改性渗铝层及其氧化性能研究[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(2): 110-112.
- ZHU Li-min, YANG Jing-hong, WANG Chang-sheng, GAO Xi-wen. Microstructure and oxidation behavior of novel CeO<sub>2</sub>-modified aluminizing coating [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2007, 28(2): 110-112.
- [10] 朱丽敏, 彭 晓. CeO<sub>2</sub> 改性的渗铬涂层及氧化性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(2): 63-68.
- ZHU Li-min, PENG Xiao. Microstructural characterization and oxidation performance of a novel CeO<sub>2</sub>-modified chromizing coating [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2005, 17(2): 63-68.
- [11] ZHAO J C, JACKSON M R, PELUSO L A. Mapping of the Nb-Ti-Si phase diagram using diffusion multiples [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 372: 21-27.
- [12] 王 勇, 郭喜平, 张超峰, 张 平. 电弧熔炼 Nb-Ti-Si 合金的组织 and 室温力学性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2010, 30(6): 556-560.
- WANG Yong, GUO Xi-ping, ZHANG Chao-feng, ZHANG Ping. Microstructure and ambient mechanical properties of Nb-Ti-Si based alloy prepared by consumable arc melting [J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2010, 30(6): 556-560.
- [13] MAHDOUK K, GACHON J C. A thermodynamic study of the Al-Cr-Nb ternary system [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 321: 232-236.
- [14] HELIWIG A, PALM M, INDEN G. Phase equilibria in the Al-Nb-Ti system at high temperatures [J]. *Intermetallics*, 1998, 6: 79-94.
- [15] 张金柱, 杨宗伦, 魏可媛. 稀土元素在化学热处理中的催渗和扩散机理研究[J]. 材料导报, 2006, 20: 223-225.
- ZHANG Jin-zhu, YANG Zong-lun, WEI Ke-yuan. Study of the catalysis and diffusion mechanism by rare earth( RE) elements during the thermochemical treatment [J]. *Materials Review*, 2006, 20: 223-225.
- [16] 吉泽升, 程晓辉, 武云启. 稀土在渗硼及硼的复合渗中的作用[J]. 金属热处理, 1997(12): 21-23.
- JI Ze-sheng, CHENG Xiao-hui, WU Yun-qi. Action of rare earth elements on boronizing and multiboronizing [J]. *Heat Treatment of Metals*, 1997(12): 21-23.
- [17] 谢 飞, 马宝钿, 何家文. 钢中稀土对化学热处理的影响与作用机理[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(1): 52-54.
- XIE Fei, MA Bao-dian, HENG Jia-wen. The effects of rare earths in steels on the thermochemical treatments and the functional mechanisms of the rare earths [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 1997, 26(1): 52-54.
- [18] CHIARA M, VINCENZO B, FILIPPO M, UMBERTO A T. Reactive growth of niobium silicides in bulk diffusion couples [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 4837-4846.
- [19] HEERDEN D V, GAVENS A J, SUBRAMNIAN P R, FOECK T, WEIHS T P. The stability of Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> microlaminates at high temperatures [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32: 2363-2371.

(编辑 陈卫萍)