

文章编号: CN31-1363(2000)01-0143-07

铌合金硅化物涂层的结构及高温抗氧化性

王禹, 郅嘉平, 李云鹏, 胡行方

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 分析了 C-103 铌合金不同改性成分的 Ti-Cr-Si 硅化物涂层在氧化前后组织结构的变化, 以及改性成分和涂层结构对高温抗氧化性的影响, 结果表明, Ge、Mo 和 W 改性的涂层结构不利于高温抗氧化性能的改善, 添加 Zr 和 Al 后, 其涂层组织结构有利于提高高温抗氧化性。

关键词: 添加元素; 硅化物涂层; 高温抗氧化性

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

为解决铌合金表面的高温防护, 近年来国内外发展了多种高温抗氧化硅化物保护层, 其中 Ti-Cr-Si 系统是铌合金硅化物保护层发展方向之一。该硅化物涂层体系常使用料浆熔烧工艺制备, 添加元素对涂层形成、涂层结构和性能等具有重要作用。过去常选用 B、V 等元素或难熔氧化物作为添加剂, 改善性能的作用不明显, 难以满足涂层高温长寿命的使用要求。根据元素的物理化学性质, 本文选择多种元素同时加入涂层, 研究改性元素与涂层结构和性能之间关系, 以提高 Ti-Cr-Si 硅化物涂层的高温使用寿命, 满足涂层的高温使用要求。

2 实验内容与方法

2.1 涂层组成及料浆制备

选用 Ti-Cr-Si 高温抗氧化硅化物涂层系统, 添加两组不同改性元素 Ge、Mo、W 和 Zr、Al, 将各种金属粉过 320 目筛, 按重量百分比混合, 并加入适当比例的稀释剂, 制备两种粘稠悬浮料浆。

2.2 样品制备

采用浸渍涂覆工艺, 在化学处理过的 C-103 铌合金板材上涂覆一层厚度均匀的料浆涂层, 然后自然干燥。随后在真空炉内熔烧温度下熔烧, 制备成难熔金属保护层试样 Tc1 和 Tc2。

3 结果和讨论

3.1 结果

收稿日期: 1999-08-12, 收到修改稿日期: 1999-09-07

作者简介: 王禹, 男, 1965 年生, 博士后

3.1.1 涂层结构与形貌

用金刚石砂轮将试样剪裁成 $15\text{mm} \times 8\text{mm} \times 1\text{mm}$ 尺寸、经镶样、抛光、腐蚀后制成金相试片, 在日本产 NEOPHOT21 型金相显微镜下观察涂层结构与形貌, 如图 1、2 所示。

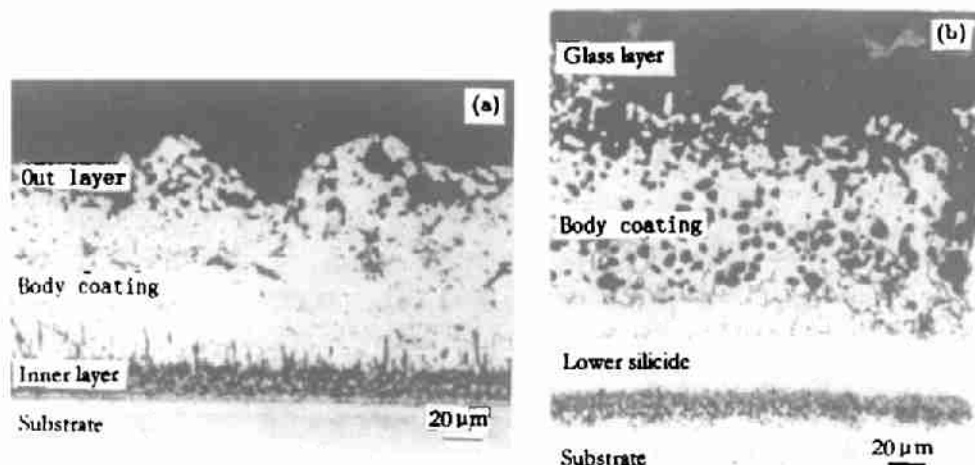


图 1 Tc1 原始涂层结构 (a) 和 1600°C 氧化后涂层结构 (b)

Fig. 1 Microstructure of the prior Tc1 coating(a) and Tc1 coating after 17h oxidation at 1600°C (b)

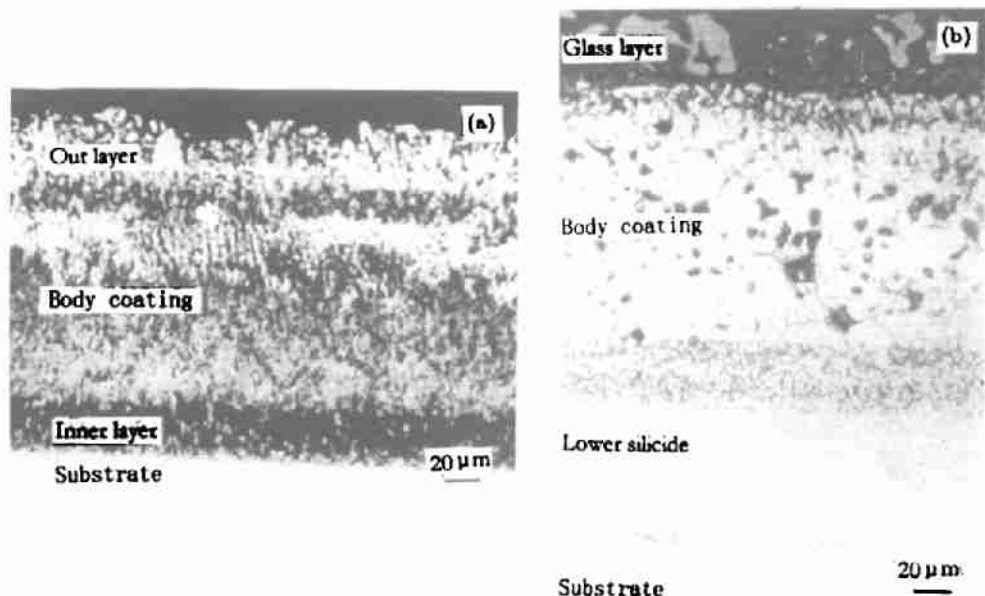


图 2 Tc2 原始涂层结构 (a) 和 1600°C 氧化后涂层结构 (b)

Fig. 2 Microstructure of the prior Tc2 coating(a) and Tc2 coating after 50h oxidation at 1600°C (b)

3.1.2 涂层性能测试

用内热法对涂层 Tc1 和 Tc2 进行 1600°C 静态高温大气抗氧化试验, 温度监测使用 WGS-01 型精密光学温度计. 涂层的抗氧化性能见表 1.

表 1 不同添加元素的 Ti-Cr-Si 涂层静态高温抗氧化寿命

Table 1 Oxidation resistance of Ti-Cr-Si coating modified by different additives

Coating no.	Additives	Oxidation resistance time/ h
Tc1	W, Mo, Ge	17h
Tc2	Zr, Al	>50h

3.2 分析与讨论

3.2.1 原始涂层结构

由于添加元素的不同, 原始涂层 Tc1 与 Tc2 结构存在显著不同. 图 1(a) 是添加 Ge、Mo、W 的涂层形貌, 表面层粗糙呈碎岛屿状, 涂层主体多孔疏松, 致密性差, 从涂层主体到涂层表面, 这种多孔疏松组织结构逐渐严重. 加入 Zr 和 Al 后的涂层 (Tc2) 结构和形貌与 Tc1 显著不同, 图 2(a) 表明, 粗糙的岛屿状表面消失, 整个涂层由柱状结构的表面层、涂层主体以及很薄的内层组成, 涂层致密无孔隙和疏松, 各层紧密结合.

添加 W、Mo 的 Tc1 涂层结构特性与元素本身物理性质和制备工艺有关, 由于 W、Mo 熔点高, 在熔烧时不能熔化, 影响了试样表面整个料浆的熔融, 熔烧工艺制备涂层是通过固液反应扩散形成, 当料浆熔体与基体钎合金反应时, 熔体中一些未熔化的 W、Mo 被排挤到涂层表面, 冷却后以颗粒状态形成在表面层, 如图 3 所示, EDS、TN-5502N 仪器对表面颗粒的成分分析证明, 颗粒主要成分为 W、Mo. 冷却过程中, 在热应力作用下, 表面颗粒之间产生很大应力集中, 造成颗粒之间界面断裂, 形成多孔疏松结构, 导致粗糙多孔的岛屿状表面. 试样 Tc2 涂层成分中, 高熔点元素 Zr 含量少, 熔烧过程中, 在熔体中能量起伏的作用下很容易熔化, 因此涂层表面不形成粗糙岛屿状表面, 相反, 由于金属粉料熔化后充分熔合, 熔烧后涂层主体结构均匀致密, 无孔洞疏松, 表面平整, 由于垂直表面方向温度梯度大于水平方向, 所以垂直方向优先生长柱状组织结构.

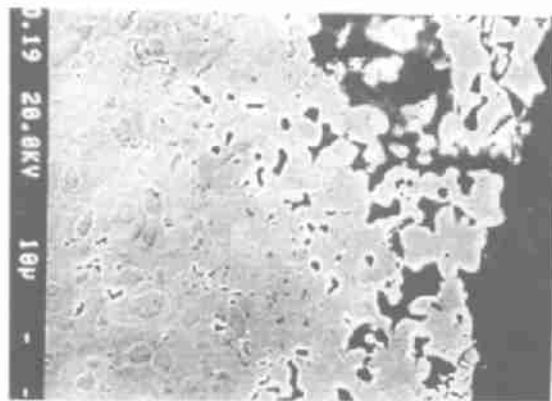


图 3 Tc1 烧结态涂层结构

Fig. 3 Microstructure of Tc1 sintered coating

3.2.2 氧化过程中涂层结构变化

3.2.2.1 涂层主体结构

在涂层氧化过程中, 涂层结构与形貌也发生明显变化. Tc2 原始涂层虽不存在孔洞结构, 但涂层主体却在高温氧化过程中出现多孔的组织结构, 如图 2(b) 所示, 这种多孔结构与 Si 向涂层内外扩散有关^[1], 在氧化期间, Si 向涂层外表面扩散形成 SiO₂ 玻璃膜, 以及向内扩散形成低硅化物, Si 穿过硅化物的扩散需要在硅的亚晶格中存在空位的反向流动, 或沿晶界运动, 通过运动中空位的聚合在涂层主体硅化物中形成大量孔洞, 从图中看到, 多孔结构的涂层被在其表面形成的玻璃膜均匀覆盖. 涂层 Tc1 中 Si 的扩散也使涂层中多孔

组织结构增加,但由于原始涂层的岛屿状表面结构,氧化过程中,空气中的氧很容易通过孔隙进入涂层内部氧化涂层主体,使表层受到破坏,导致涂层减薄疏松,从图 1(b)发现,表层破坏较严重.

3.2.2.2 低硅化物层

经过抗氧化试验后,涂层中界面处形成明显的低硅化物,图 1(b)表明, Tc1 在 1600°C 静态高温氧化时,该低硅化物层增加不明显,而对于涂层 Tc2,经 1600°C 静态高温氧化后,界面处形成较厚的低硅化物,如图 2(b)所示.

高温熔烧时, Tc2 涂层经充分的化学反应后形成大量二硅化物,氧化过程中由于 Si 的不断扩散,使二硅化物分解:



连续发生二硅化物 (MSi_2) 向三硅化物 (M_5Si_3) 转化,释放出的 Si 用于表面 SiO_2 的生长以及向基体方向扩散,并与向涂层扩散的基体元素反应,在涂层主体与基体之间形成较厚的低硅化物 (M_5Si_3) 层,其中包括紧靠基体的 Nb_5Si_3 ,但由于它的抛物线生长速率小 ($2.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}^{[1]}$),该层很薄. Tc1 涂层中岛屿状的组织结构表明熔烧过程中熔体化学反应不充分,与 Tc2 涂层相比,涂层主体中形成的二硅化物很少,在高温氧化时,通过二硅化物扩散的 Si 较少,因此低硅化物厚度增加不明显.

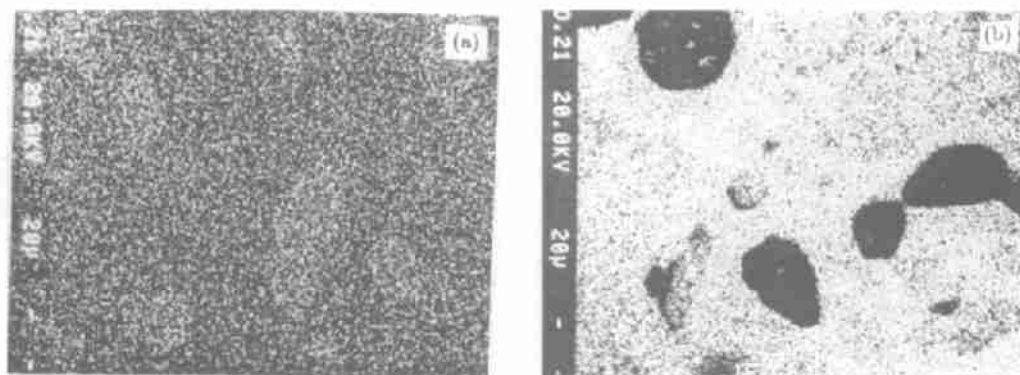


图 4 Tc1 涂层表面 Ge(a) 和 Si(b) 的分布

Fig. 4 Elements distribution of Tc1 coating surface

(a) Ge-distribution; (b) Si-distribution

3.2.2.3 涂层表面玻璃相

在氧化过程中,两种涂层均形成玻璃相,但由于添加元素不同,玻璃相颜色和组成结构不同,观察氧化后的涂层表面, Tc1 表面为棕黑色, Tc2 表面呈棕黄色. 涂层表面玻璃中 Ge、Zr、Si 元素的分布如图 4、5 所示, Ge 大量均匀地分布在表面(图 4(a)), Tc1 涂层表面玻璃中 Si 的分布特点是在颗粒(图 4(b)中黑色区)表面较少分布, Tc2 涂层中 Zr 在表面的分布产生富集(图 5(a)中白色区),但富集区均匀分散在玻璃表面,涂层表面玻璃中的 Si 在颗粒表面(图 5(b)的黑色区)有较多的分布. 它们在表面的分布特点,对玻璃形成有重要作用. 由于 Ge 同样是玻璃相形成元素,因此 Tc1 涂层氧化时与 Si 一起在表面形成 GeO_2-SiO_2 型玻璃,对于 Tc2,不仅玻璃表面分布有 Si、Zr,涂层玻璃表面的电子探针

成分分析表明, 还含有 Al、Hf 等元素, 由于元素 Zr 在玻璃中与氧作用时的电场强度较大 (0.78V/m) 且在玻璃熔体中离子 Hf^{4+} 、 Zr^{4+} 具有高键能、高配位数, 易存在于 Si—O 四体间隙中^[2], 所以氧化过程中, 一方面形成结构为 $\text{Zr}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{Hf}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 的玻璃氧化物, 同时也形成结构为 $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 的玻璃氧化物, 而且从图 5(a) 中可以看到 Zr 的富集均匀分布在玻璃表面, 因此, 其氧化物 ZrO_2 细小弥散分布在玻璃中. 两种玻璃氧化物的高温物理化学性质不同, 对涂层寿命产生不同影响.

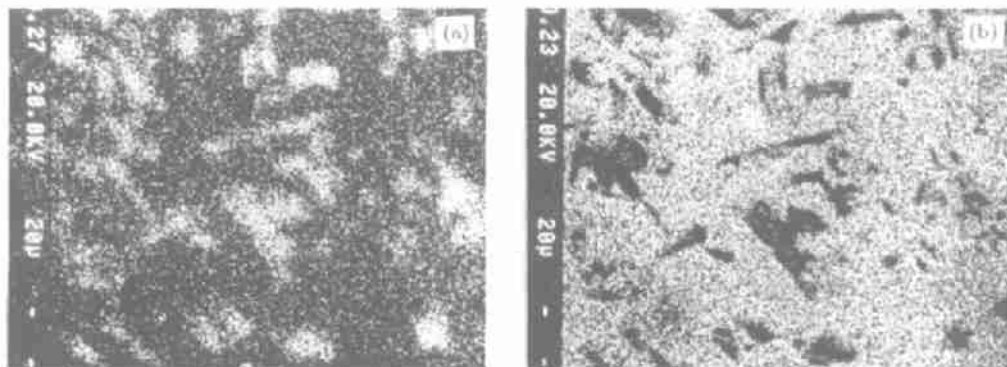


图 5 Tc2 涂层表面 Zr(a) 和 Si(b) 的分布

Fig. 5 Elements distribution of Tc2 coating surface

(a) Zr-distribution; (b) Si-distribution

3.3 涂层高温抗氧化性

表 1 数据表明, 涂层 Tc1 和 Tc2 抗氧化寿命差别很大, 涂层 Tc1 的大气高温抗氧化寿命较差, 而涂层 Tc2 表现出优良的高温抗氧化性能, 与玻璃氧化物化学性质和涂层主体组织结构有关.

涂层 Tc1 在氧化过程中, 虽然在涂层表面形成大量 $\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 氧化物玻璃膜, 但 GeO_2 熔点低 (1115°C)、粘度值 ($10^6\text{Pa}\cdot\text{s}$) 比 SiO_2 的 ($10^9\text{Pa}\cdot\text{s}$) 小, 高温下易挥发, 不仅使整体玻璃层的高温稳定性降低, 同时它的高温粘度也剧烈下降, 在表面张力作用下, 最终导致裂纹处表面玻璃破坏, 使裂纹暴露在空气中, 如图 6 所示. 不仅降低涂层表面玻璃层的保护作用, 而且由于氧化初期表面形成大量 $\text{GeO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 氧化物玻璃, 造成涂层主体中 Si 消耗快、含量低, 当空气中的氧通过裂纹氧化涂层时, 因 Si 的不足造成涂层的活性氧化^[3], 裂纹前部低硅化物 (主要是 M_5Si_3) 来不及生长, 裂纹尖端就穿透它扩展到基体, 从图 6 可以清楚地看到这一情形. 此时, 空气中的氧直接氧化基体和涂



图 6 Tc1 经 1600°C 氧化后裂纹形貌

Fig. 6 Crack in Tc1 coating after 17h oxidation at 1600°C in air

层, 产生 Nb_2O_5 和 $\alpha\text{-SiO}_2$, 使涂层很快失效. 观察高温氧化试验中的试样, 当表面出现泡状物时, 停止试验, 在试样破坏处发现白色的 Nb_2O_5 和白硅石 ($\alpha\text{-SiO}_2$). Tc2 涂层, 由于氧化期间在表面形成多种玻璃态氧化物 Zr-SiO_2 、 Hf-SiO_2 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, 这些氧化物具有高热焓, 并可以最大限度地保持与涂层主体膨胀系数的一致^[2], 可以降低玻璃层与涂层之间界面应力, 提高氧化物层耐热性, 同时弥散分布在玻璃中的 ZrO_2 、 Al_2O_3 可以提高玻璃的高温粘度, 防止扩散, 这些优良的热性能使涂层表面玻璃高温氧化时有效地封闭了裂纹和涂层表面, 如图 7(a) 所示, 有利于延长涂层高温使用寿命. 当裂纹被封闭后, 裂纹的扩展受到涂层结构和低硅化物 ($M_5\text{Si}_3$) 的影响, 由于 Tc2 涂层表面玻璃层具有优良的高温稳定性, 氧化过程中涂层主体中 Si 的消耗速度小, 涂层中可保持较高的硅含量, 当涂层中裂纹被表面玻璃封闭后, 涂层中的 Si 沿裂纹界面快速扩散, 在裂纹尖端发生 Si 的钝性氧化, 并因 Si 的扩散在裂纹前端低硅化物快速生长, 形成较厚的 $M_5\text{Si}_3$, 如图 7(b) 所示. 研究^[3]表明, 低硅化物有较高的断裂韧性和良好的高温抗氧化性 (纯 Nb_5Si_3 除外), 根据材料断裂应力 (σ_f) 和裂纹尺寸 (C) 之间的关系:

$$K_{IC} = \alpha \cdot C^{1/2} \cdot \sigma_f$$

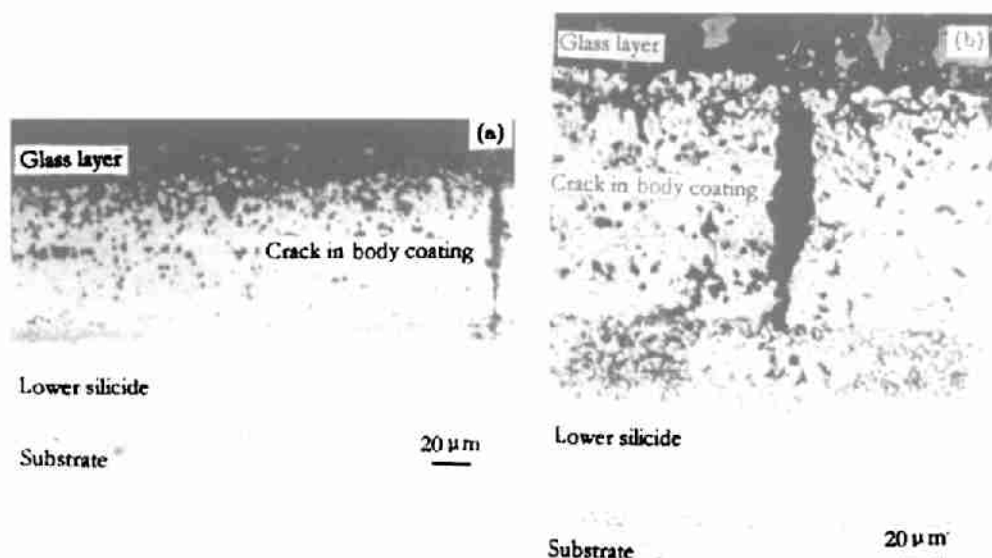


图 7 Tc2 涂层 1600°C 氧化时被玻璃封闭的裂纹 (a) 和裂纹前部组织结构 (b)

Fig. 7 Crack covered by a silica glass layer(a) and microstructure of the crack front(b) in Tc2 coating oxidized at 1600°C

当裂纹尺寸一定时, K_{IC} 的提高可以增加材料断裂强度 σ_f , 因此可阻止裂纹进一步向前扩展, 使裂纹远离基体. 在图 7(b) 中可以明显看到较厚的低硅化物层 ($M_5\text{Si}_3$), 裂纹终止在它的界面处, 有效地改善了涂层的抗氧化能力.

Tc2 涂层在大气高温氧化时, 涂层内部形成的孔洞也有有效地减少了整体涂层的杨氏模量^[1], 提高断裂韧性因子, 破坏裂纹尖端应力场, 释放应力, 减缓裂纹扩展速率, 增加涂层寿命. 涂层 Tc2 中存在大量的 $M_5\text{Si}_3$ 型硅化物, 涂层表面形成玻璃保护层时, 在含 Ti 硅

化物涂层中, M_5Si_3 优良的抗氧化性可显著增加涂层的高温抗氧化能力, 同时它的热膨胀系数比 MSi_2 型硅化物小. 减小与基体之间的膨胀系数差, 实现二者匹配结合, 有助于改善高温抗氧化性能.

4 结论

1. Ge、Mo、W 改性的 Ti-Cr-Si 涂层中, 二硅化物未能充分形成, 导致氧化过程中低硅化物生长较薄, 不能发挥低硅化物良好的抗氧化性和力学性能, 对改善涂层寿命不利. 而元素 Zr、Al 改性的涂层不仅形成较厚的、具有高抗氧化能力的低硅化物, 同时形成均匀的孔洞组织结构, 这种涂层结构具有高的断裂韧性, 有助于延长涂层寿命.

2. Ge 作为改性剂使涂层表面形成 $GeO_2 \cdot SiO_2$ 型玻璃相结构, 高温下不稳定, 不能有效封闭裂纹, 使氧沿裂纹渗入氧化涂层, 并使裂纹快速延伸到基体, 严重降低涂层性能. 而 Zr、Al 改性的涂层表面玻璃相结构主要为 $Zr \cdot SiO_2$ 、 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 、 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, 具有良好的高温稳定性, 可以有效阻止氧的渗入, 提高涂层寿命.

3. 良好的高温抗氧化性取决于涂层表面玻璃态氧化物性质、涂层主体结构及硅化物相性质、氧化物层与涂层主体以及基体膨胀系数差等因素的综合作用.

参考文献:

- [1] Andrew Mueller, Wang Ge, Robert A Rapp. *Materials Science and Engineering*, 1992, A155: 199-207.
- [2] Dzyadykevich, Yu V. *Poroshk. Metall*, 1992(4): 37-42(Russian).
- [3] 难熔金属及其合金的防护涂层. 上海: 上海科学技术情报研究所, 1974. 17-18.

Microstructure and Oxidation-resistance of Silicide Coatings on C-103 Niobium Alloys

WANG Yu, GAO Jia-Ping, LI Yun-Peng, HU Xing-Fang

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The microstructure of Ti-Cr-Si protective coatings modified by different additives on C-103 niobium alloys before and after oxidation and the influence of these additives on the structure and oxidation resistance of the silicide coatings were studied. The results show that the oxidation-resistance of Ti-Cr-Si coating modified by Ge, Mo, W decreases, but the oxidation resistance of Ti-Cr-Si coating modified by Zr and Al increases at high temperature.

Key words additives; silicide coating; high temperature oxidation resistance