

铌硅化物基超高温合金 Si-Y₂O₃ 共渗涂层的组织及其高温抗氧化性能

齐涛, 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-Y₂O₃ 包埋共渗工艺在铌硅化物基超高温合金表面制备 Y 改性的硅化物涂层, 研究其在 1250℃ 的恒温氧化性能. 采用扫描电镜 (SEM)、能谱 (EDS) 与 X 射线衍射 (XRD) 分析 Si-Y₂O₃ 共渗涂层氧化前后的物相组成和组织变化. 结果表明: 涂层具有明显分层的结构, 由外至内依次为 (Nb, X)Si₂ (X 表示 Ti, Hf 和 Cr) 外层和 (Nb, X)₅Si₃ 过渡层, 在过渡层与基体之间有不连续分布的细小 (Cr, Al)₂(Nb, Ti) 块状沉淀. EDS 分析表明, 涂层中的 Y 分布是不均匀的, (Cr, Al)₂(Nb, Ti) 相的 Y 含量为 0.94at% 左右, 而 (Nb, X)Si₂ 和 (Nb, X)₅Si₃ 相的 Y 含量为 0.46at% ~ 0.57at%. 经 1250℃ 分别氧化 5, 10, 20, 50 和 100h 后, Si-Y₂O₃ 共渗涂层保持其原始的相组成, 并在其表面形成以 TiO₂、SiO₂ 和 Cr₂O₃ 组成的致密混合氧化膜, 且与基体结合良好.

关键词: 铌硅化物基超高温合金; Si-Y₂O₃ 共渗涂层; 涂层结构; 高温抗氧化性能

中图分类号: TB174

文献标识码: A

Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Si-Y₂O₃ Co-deposition Coatings Prepared on Nb-silicide-based Ultrahigh Temperature Alloy by Pack Cementation Process

QI Tao, GUO Xi-Ping

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

Abstract: Si-Y₂O₃ co-deposition coatings on Nb-silicide-based ultrahigh temperature alloy were prepared by pack cementation processes. The co-deposition holding temperatures were 1050℃, 1150℃ and 1250℃, and the holding times were 5, 10, 15 and 20h, respectively. The microstructure and isothermal oxidation resistance of the coatings were studied. The results show that all Si-Y₂O₃ co-deposition coatings are composed of a (Nb, X)Si₂ (X represents Ti, Hf and Cr elements) outer layer and a (Nb, X)₅Si₃ transitional layer. Some thin discontinuous (Cr, Al)₂(Nb, Ti) laves phase precipitates exist between the substrate and (Nb, X)₅Si₃ transitional layer. EDS analyses reveal that the distribution of Y on the coatings is not uniform. The content of Y in (Nb, X)Si₂ and (Nb, X)₅Si₃ phases is about 0.46at%–0.57at% while that in (Cr, Al)₂(Nb, Ti) is about 0.94at%. After oxidation at 1250℃ for 5, 10, 20, 50 and 100h respectively, the retained Si-Y₂O₃ co-deposition coatings still possess double layers structure with their original constituent phases and combine tightly with both scale and substrate. The dense scale developed on Si-Y₂O₃ co-deposition coatings during oxidation at 1250℃ is composed of TiO₂, SiO₂ and Cr₂O₃. Si-Y₂O₃ co-deposition coatings possess better oxidation resistance than simple Si deposition coatings.

Key words: Nb-silicide-based ultrahigh temperature alloy; Si-Y₂O₃ co-deposition coatings; coating structure; high temperature oxidation resistance

铌硅化物基超高温合金以其高熔点、良好的高温强度和适中的密度等优点而有望成为应用于 1300℃

以上的超高温结构材料^[1], 但其高温抗氧化性能较差. 而对铌合金抗氧化性能有益元素 (诸如 Ti, Al,

Cr 和 Si 等)的过量又会降低其力学性能,因此合金化法只能在一定程度上改善铌合金的抗氧化性能.表面涂层技术是兼顾铌硅化物基超高温合金力学性能和高温抗氧化性能的有效途径.

硅化物的密度低、熔点高,具有良好的热稳定性,适合于作为超高温合金的高温抗氧化防护涂层^[2-4],但其本身脆性导致涂层表面呈现裂纹,从而为氧的渗入提供便利.此外,纯硅化物涂层氧化时产生的应力也会导致表面保护性氧化膜剥落,使涂层失效.国内外的研究表明^[5-6]:在合金表面制备含有稀土或其氧化物的涂层,可以改善涂层致密性及其与基体的结合力,显著降低合金的氧化速率,并提高氧化膜的抗剥落能力,从而改善合金的高温抗氧化性能.

包埋渗法作为一种扩散涂层的制备方法,已成功应用于镍基高温合金和钛合金的抗氧化涂层制备^[7-8],但采用该方法在铌硅化物基超高温合金表面制备稀土改性的涂层还鲜见报道.本工作采用 Si-Y₂O₃包埋共渗工艺在铌硅化物基超高温合金表面制备了 Y 改性的硅化物涂层,研究了 Si-Y₂O₃共渗涂层的组织结构、物相组成及其高温抗氧化性能,并对其氧化机理进行了探讨.

1 实验方法

实验用铌硅化物基超高温合金的名义成分为 Nb-22Ti-16Si-6Cr-4Hf-3Al-1.5B-0.06Y (at%),其母合金锭经真空自耗电弧熔炼而成.利用电火花切割法从母合金锭切取 8mm×8mm×7mm 试样,用 80~1000#SiC 水砂纸依次打磨,再用超声波酒精清洗烘干.渗剂由 Si 粉、NaF 粉、Al₂O₃ 粉和 Y₂O₃ 粉组成,其配比如表 1 所示.将称量好的渗剂在 QM-1SP4L 球磨机中球磨 3.5h,以均匀和细化渗剂粉末.

将试样埋入装有渗剂的刚玉坩埚,盖好盖子后用高温粘结剂密封.涂层制备在自制的高温高真空可控气氛包埋渗炉中进行.装料后将包埋渗炉抽真空到 2.5×10⁻²Pa 开始加热,包埋渗炉的升温速率为 20℃/min,系统加热到 700℃时停止抽真空并充氩气保护. Si-Y₂O₃共渗温度分别为 1050、1150 和 1250℃,保温时间分别为 5、10、15 和 20h.保温结束后试样随炉冷却到室温,试样取出后在酒精池中超声波清洗 20min.

表 1 Si-Y ₂ O ₃ 包埋共渗用渗剂组成 (wt%)			
Table 1 Composition of pack mixture for Si-Y ₂ O ₃ pack cementation process (wt%)			
Si	Y ₂ O ₃	NaF	Al ₂ O ₃
12%	0.75%	5%	Balance

对 1250℃保温 10h 制备的 Si-Y₂O₃共渗涂层试样进行恒温氧化试验.氧化温度为 1250℃,氧化时间分别为 5、10、20、50 和 100h.

将抛光好的试样在 V(70% HNO₃):V(40% HF):V(H₂O)=3:1:4 的腐蚀液中腐蚀 15s,然后利用目镜中带有刻度尺的光学显微镜(OLYMPUS PM-G3)测量涂层和氧化膜的厚度,利用 X 射线衍射仪(XRD, Panalytical X'Pert PRO, CuKα)确定涂层氧化前后的相组成,利用扫描电镜(SEM, JSM6460)及能谱仪(EDS, INCA X-sight)探查涂层和氧化膜的组织形貌和微区成分.

2 实验结果与分析

2.1 Si-Y₂O₃共渗涂层的组织及成分分析

Si-Y₂O₃共渗处理后形成的涂层表面呈深灰色.图 1 为 1250℃保温 10h 制备的 Si-Y₂O₃共渗涂层表面 SEM 形貌.涂层表面较平整,但仍分布着一些不规则的裂纹.在图 1(b)所示的高倍 SEM 形貌像中可观察到涂层表面有显微孔洞存在.EDS 能谱分析结果表明:涂层表面由(Nb,X)Si₂(X 表示 Ti, Hf 和 Cr)相组成.

图 2(a)、(b)、(c)和(d)分别为 1050℃保温 10h、1150℃保温 10h、1250℃保温 5h 和 1250℃保温 10h 制备的 Si-Y₂O₃共渗涂层横截面的 SEM 形貌.可见

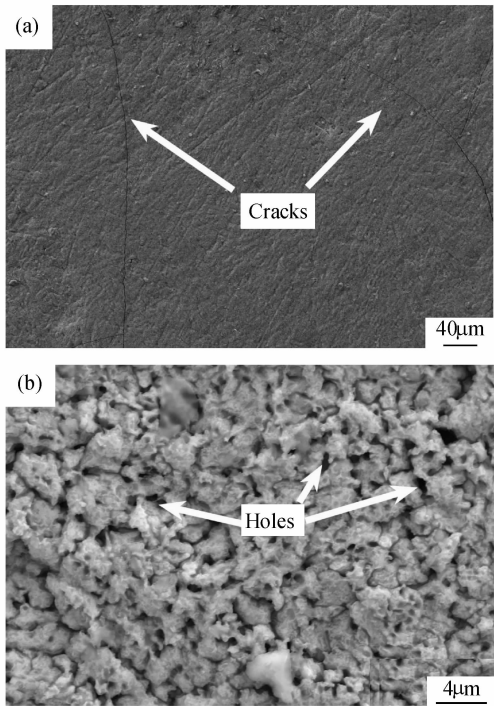


图 1 1250℃保温 10h 制备的 Si-Y₂O₃共渗涂层表面 SEM 形貌
Fig.1 SEM images of Si-Y₂O₃ co-deposition coating prepared at 1250℃ for 10h

(a) Low magnification; (b) High magnification

不同工艺条件下制备的 Si-Y₂O₃ 共渗涂层具有相似的结构. 由图 2 可见, 涂层具有明显的分层结构, 涂层外层上部组织致密, 下部组织较疏松. 在涂层外层和基体之间有一明显的过渡层, 该层界面较平直, 与涂层外层和基体的结合均较紧密. 随共渗温度的升高和保温时间的延长, 涂层厚度明显增加. 图 3 为 1250℃ 保温 10h 制备的 Si-Y₂O₃ 共渗涂层表层和过渡层及其附近区域的 XRD 图谱. 可见涂层表层的相组成为 (Nb,X)Si₂; 将涂层从表面开始每次减薄 10μm, 减薄后均进行 X 射线衍射分析, 发现在剥出过渡层组织之前, 每次减薄后涂层的 XRD 分析结果均为 (Nb,X)Si₂ (X 表示 Ti, Hf 和 Cr) 相. 由图 3 可知过渡层及其附近区域的相组成为 (Nb,X)Si₂ 和 (Nb,X)₅Si₃. 为进一步明确过渡层的相组成, 对过渡层进行了 EDS 面扫描成分分析, 结果表明 (Nb+X): Si = 1.49, 结合 Nb-Si 二元相图, 可知过渡层应由 (Nb,X)₅Si₃ 相组成. 而其 XRD 分析结果(图 3)中出现了 (Nb,X)Si₂ 相, 主要是由于涂层厚度分布不均匀以及剥层取样时的误差, 导致剥到过渡层时, 剥出面仍有部分区域为 (Nb,X)Si₂ 涂层外层. 值得注意的是, 在 XRD 图谱中未发现稀土 Y 的化合物相, 这可能是稀土 Y 以固溶形式存在于硅化物中或其化合物含量很少, 被 (Nb,X)Si₂ 和 (Nb,X)₅Si₃ 强的衍

射峰淹没而未出现单独的衍射峰.

图 4 为 1250℃ 保温 10h 制备的 Si-Y₂O₃ 共渗涂层的能谱线扫描分析结果. 可见, 在过渡层与基体之间存在一厚约 8μm 的富 Al 区 (如图 4(b) 中所示), 该区在 SEM 形貌像中 (如图 4(a) 所示) 没有明显界面, 但可通过 Al 含量的变化来识别. 图 5 为该涂层过渡层及其附近区域的高倍 SEM 形貌. 可见, 在过渡层与基体之间有一些沉淀物. 该沉淀物在界面处呈不连续分布, 在 Nbss (铌基固溶体) 前沿较多, 而在 (Nb,X)₅Si₃ 前沿则很少. EDS 定点成分分析表明该沉淀物的成分为 1.39Si-30.96Nb-9.21Ti-0.13Hf-24.59Cr-32.78Al-0.94Y (at%), 可见 Cr、Al、Nb 和 Ti 含量较多. 结合 Al-Cr-Nb^[9] 和 Al-Nb-Ti^[10] 三元相图, 可知该沉淀物为 (Cr,Al)₂(Nb,Ti) Laves 相, 其生成与硅化物涂层的形成过程有关. Cr 和 Al 在硅化物中的溶解度较小^[11-12], 在 (Nb,X)Si₂ 和 (Nb,X)₅Si₃ 的生长过程中 Cr 和 Al 被逐渐推移到过渡层与基体的交界处, 并与 Nbss 中的 Nb、Ti 等元素反应, 而生成 (Cr,Al)₂(Nb,Ti) Laves 相.

在图 2(d) 涂层中的不同位置处进行了 EDS 面扫描成分分析. 结果表明, 涂层外层 (Nb,X)Si₂ 层的成分为 64.26Si-20.25Nb-10.77Ti-1.99Cr-1.54Hf-0.62Al-0.57Y (at%), 过渡层 (Nb,X)₅Si₃ 层的成分

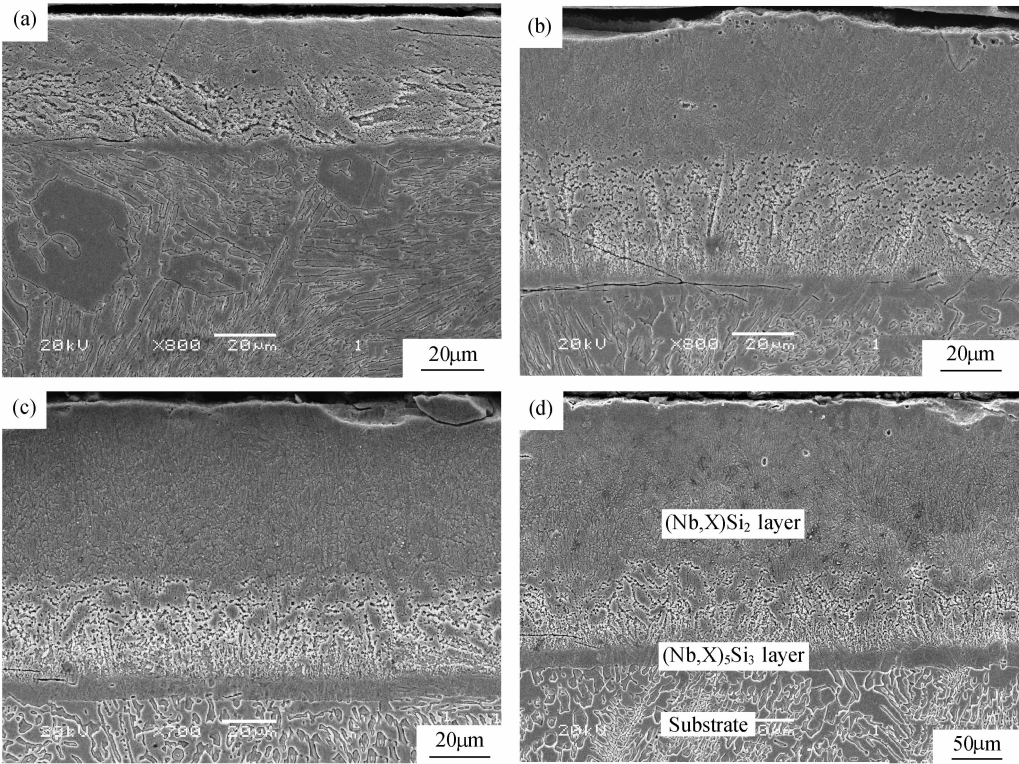


图2 在不同包埋温度和时间下制备的 Si-Y₂O₃ 共渗涂层横截面的 SEM 形貌

Fig. 2 Cross-sectional SEM images of the coatings prepared by co-depositing Si and Y₂O₃ at different temperatures for different times
(a) 1050℃/10h; (b) 1150℃/10h; (c) 1250℃/5h; (d) 1250℃/10h

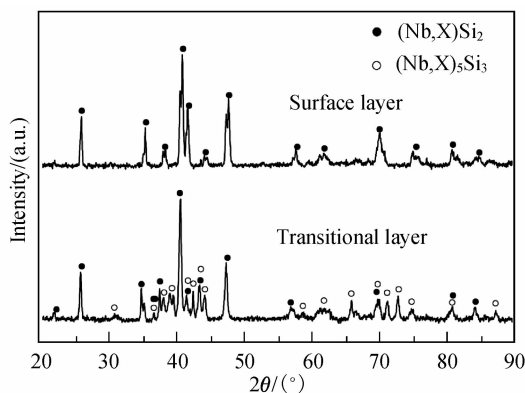


图3 1250℃保温10h制备的Si-Y₂O₃共渗涂层表层和过渡层及其附近区域的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of the surface layer and the area near transitional layer of the coating prepared by co-depositing Si and Y₂O₃ at 1250°C for 10h

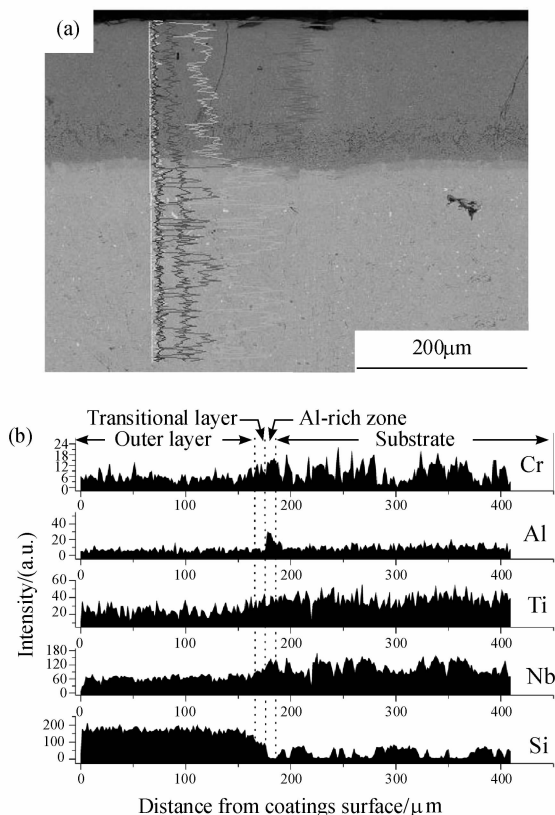


图4 1250℃保温10h制备的Si-Y₂O₃共渗涂层横截面EDS元素线扫描分析

Fig. 4 Coating prepared by co-depositing Si and Y₂O₃ at 1250°C for 10h

(a) Cross-sectional SEM image; (b) EDS element line scanning analysis

为39.55Si-30.50Nb-23.39Ti-2.53Cr-2.40Hf-1.17Al-0.46Y (at%)。EDS成分分析表明,Y在涂层中的分布是不均匀的,在(Cr,Al)₂(Nb,Ti) Laves相中Y含量达到0.94at%,而在(Nb,X)Si₂和(Nb,X)₅Si₃相中则约为0.46at%~0.57at%,可能是Y同Cr、Al有

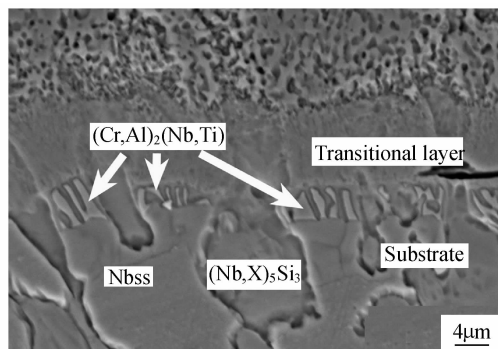


图5 在1250℃/10h制备的Si-Y₂O₃共渗涂层过渡层及其附近区域的SEM形貌

Fig. 5 SEM image of the transitional layer and nearby area in the Si-Y₂O₃ co-deposition coating prepared at 1250°C for 10h

较强的亲和力所致^[13],当Y扩散到达高Cr和Al含量的过渡层与基体交界处时,便以固溶或夹杂物的形式存在于(Cr,Al)₂(Nb,Ti) Laves相中,从而导致该区的Y含量较高。

2.2 Si-Y₂O₃共渗涂层在1250℃的氧化行为

2.2.1 氧化动力学

从涂层厚度及质量两方面考虑,1250℃保温10h制备的Si-Y₂O₃共渗涂层厚度适中,裂纹较少,因此选取该温度和时间下制备的Si-Y₂O₃共渗涂层进行抗氧化性能实验。图6为1250℃保温10h制备的Si-Y₂O₃共渗涂层在1250℃的恒温氧化动力学曲线。为了对比,铌硅化物基超高温合金基体试样在1250℃的氧化动力学曲线一并绘出。可以看出,涂层和合金试样在1250℃的氧化膜厚度(y)均随时间平方根($t^{1/2}$)呈线性增加,它们的氧化动力学均遵循抛物线规律。这表明氧化膜的生长是由穿过氧化膜的扩散所控制。拟合后的曲线方程为:

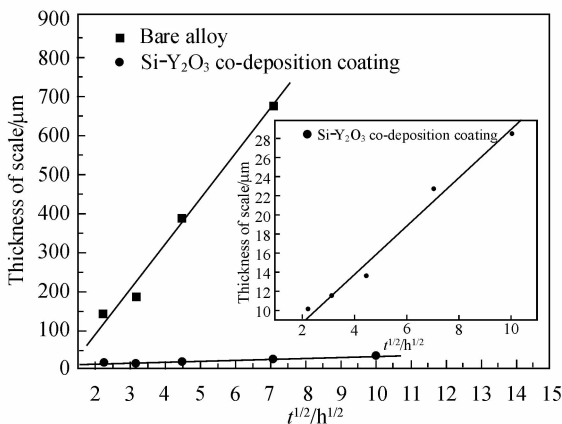


图6 铌硅化物基超高温合金和Si-Y₂O₃共渗涂层在1250℃的氧化动力学曲线比较

Fig. 6 Comparison of oxidation kinetics at 1250°C for bare Nb-silicide-based ultrahigh temperature alloy with that for Si-Y₂O₃ co-deposition coating

合金试样:

$$y = -149.74 + 117.10t^{1/2} \quad (5\text{h} \leq t \leq 50\text{h})$$
$$R = 0.9981$$

(1)

Si-Y₂O₃ 共渗涂层:

$$y = 3.97 + 2.48t^{1/2} \quad (5\text{h} \leq t \leq 100\text{h})$$
$$R = 0.9918$$

(2)

铌硅化物基超高温合金的抛物线速率常数(变换抛物线方程的形式为 $y^2 = kt$) 为 $1.371 \times 10^4 \mu\text{m}^2/\text{h}$, 而 Si-Y₂O₃ 共渗涂层的抛物线速率常数为 $6.150 \mu\text{m}^2/\text{h}$. 可见, 铌硅化物基超高温合金经 1250℃ 保温 10h Si-Y₂O₃ 共渗处理后, 其 1250℃ 氧化的抛物线速率常数降低了 4 个数量级. 这表明 Si-Y₂O₃ 共渗涂层具有优异的高温抗氧化性能.

2.2.2 氧化膜的组织形貌和成分分析

图 7 为 1250℃ 保温 10h 制备的 Si-Y₂O₃ 共渗涂层在 1250℃ 氧化不同时间后氧化膜表面的 XRD 图谱. 由图 7 可知, 氧化膜表面主要由 TiO₂、SiO₂ 和 Cr₂O₃ 组成. 图 8(a)、(b) 和 (c) 为 Si-Y₂O₃ 共渗涂层在 1250℃ 分别氧化 5、20 和 100h 后氧化膜表面的 BSE 形貌. 可以看出, 在氧化初期(如图 8(a) 所示), 氧化膜的黑色基体相上呈现棒状物组成的网状凸起. 表 2 为对图 8 中所标示的各组成相所进行的 EDS 成分分析结果. 可见黑色基体相(如图 8(a) 中“B”区所示)为 SiO₂, 棒状物(如图 8(a) 中“A”区所示)为 TiO₂. 随氧化时间延长, 氧化膜表面 TiO₂ 逐渐增多, 并且其形貌由棒状逐渐转变为宽片状, 在氧化 20h 后 TiO₂ 宽片已基本覆盖整个氧化膜表面. 由表 2 可以看出, 氧化膜的 SiO₂ 中 Al、Cr 含量较高, 且随氧化时间的延长而逐渐降低; 而 TiO₂ 中 Nb 含量较高, 且其含量随氧化时间的延长而增加. 这表明随氧化过程的进行, Nb 向外扩散的趋势增加, 而 Al, Cr 的向外扩散则受到抑制.

1250℃ 保温 10h 制备的 Si-Y₂O₃ 共渗涂层在 1250℃ 氧化不同时间所形成的氧化膜的结构与形貌相似. 图 9 为 Si-Y₂O₃ 共渗涂层在 1250℃ 空气中氧化 100h

后氧化膜的横截面形貌及其主要元素面分布. 经 1250℃ 氧化 100h, 涂层表面形成了一覆盖均匀、致密完整且与涂层结合紧密的氧化膜. 这表明 Si-Y₂O₃ 共渗涂层在 1250℃ 时可为基体提供较好的抗氧化防护. 由图 9 可见, 氧化膜厚约 28μm, 具有分层结构. 结合 EDS 和 XRD 分析结果, 可知氧化膜表层主要为 TiO₂, 中间层为含有少量 Al₂O₃ 的 SiO₂, 内层为在 SiO₂ 上不连续分布的 Cr₂O₃. Si、Ti 和 Cr 在氧化膜中的面分布也很好地说明了氧化膜的分层结构.

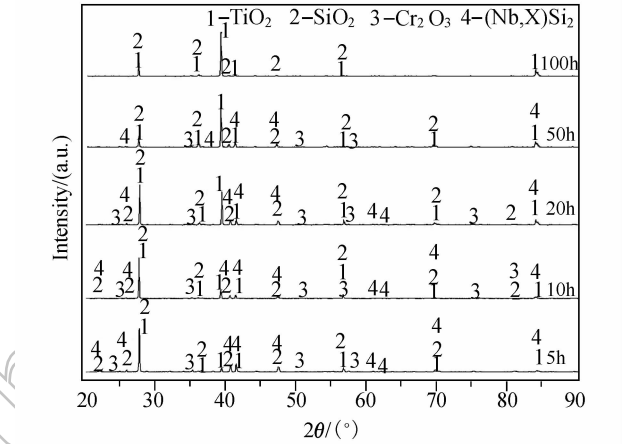


图 7 Si-Y₂O₃ 共渗涂层试样在 1250℃ 氧化不同时间后氧化膜表面的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD patterns of scales on Si-Y₂O₃ co-deposition coating specimens after oxidation at 1250℃ for different time

表 2 图 8 中所标示区域的 EDS 成分分析结果
Table 2 Chemical composition of the characteristic sites marked in Fig. 8 determined by EDS analyses

Site	Composition/at%							
	O	Si	Ti	Al	Cr	Hf	Nb	Y
A	69.30	0.83	27.22	0.20	0.86	1.33	0.26	/
B	68.25	26.57	1.18	2.05	1.86	0.05	0.04	/
C	71.91	0.31	25.06	0.27	0.58	0.90	0.98	/
D	67.61	23.93	6.11	0.95	0.77	0.37	0.25	/
E	70.90	1.23	24.96	0.33	0.59	1.10	0.89	/
F	69.79	27.74	2.28	0.74	0.02	/	/	/

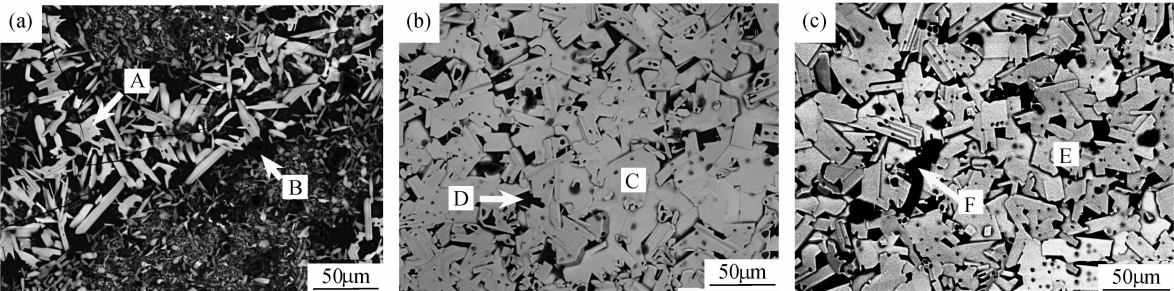


图 8 Si-Y₂O₃ 共渗涂层试样在 1250℃ 氧化不同时间后氧化膜表面的 BSE 形貌
Fig. 8 BSE images of the surfaces of the scales on Si-Y₂O₃ co-deposition coating specimens after oxidation at 1250℃ for (a) 5h, (b) 20h and (c) 100h

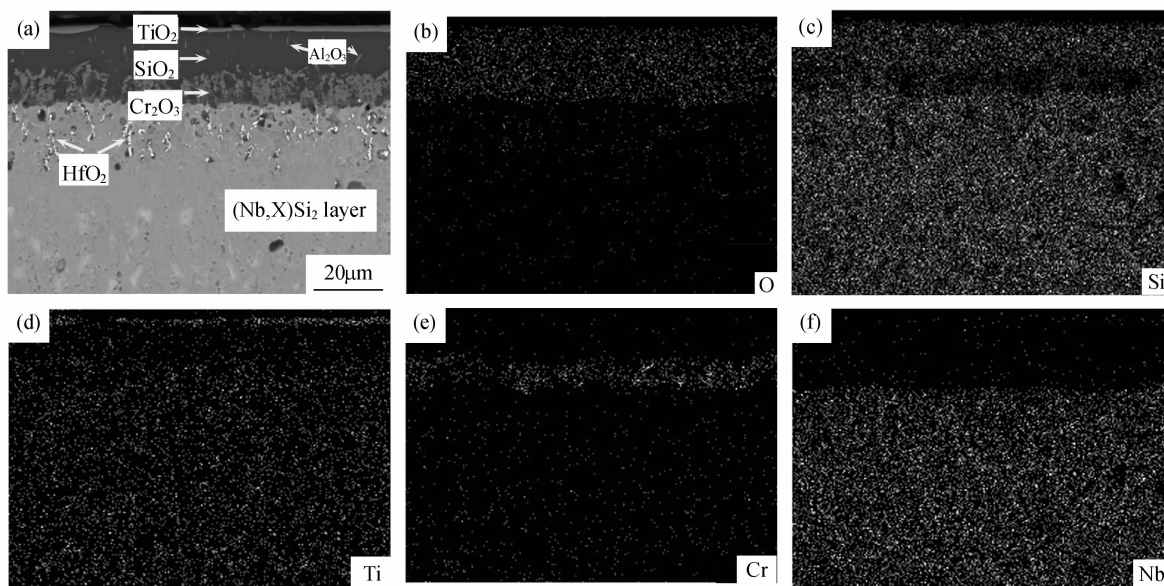


图9 1250℃保温10h制备的Si-Y₂O₃共渗涂层试样在1250℃氧化100h后氧化膜横截面的BSE形貌及元素面分布
Fig.9 Scale on Si-Y₂O₃ co-deposition coating specimen after oxidation at 1250℃ for 100h, (a) cross-sectional BSE image and element mapping analyses of (b) O, (c) Si, (d) Ti, (e) Cr and (f) Nb

图10为1250℃保温10h制备的Si-Y₂O₃共渗涂层在1250℃氧化100h后的横截面形貌。可见,经1250℃氧化100h后,涂层过渡层明显增厚,达到60μm。对残留涂层中各组成相进行了EDS面扫描成分分析,结果表明,涂层外层的成分为61.51Si-23.99Nb-11.06Ti-1.15Cr-0.92Hf-0.79Al-0.58Y(at%),仍符合(Nb,X)Si₂(X表示Ti, Hf和Cr)的化学式。过渡层的成分为42.33Si-32.20Nb-19.71Ti-2.70Cr-2.07Hf-0.27Al-0.71Y(at%),仍保持(Nb,X)₃Si₃的化学式。这表明,经1250℃氧化100h后,涂层并未出现严重退化,涂层为基体提供了较好的抗氧化保护作用。

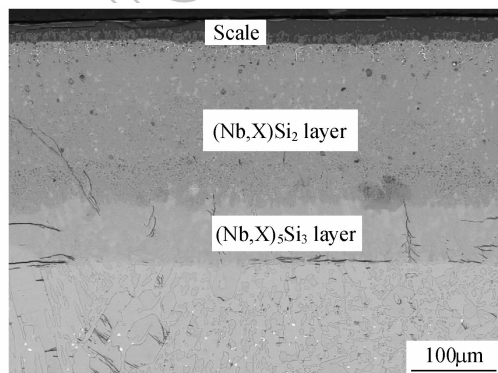
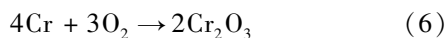
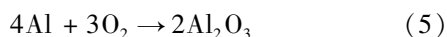


图10 1250℃氧化100h后Si-Y₂O₃共渗涂层横截面BSE形貌
Fig.10 Cross-sectional BSE image of the Si-Y₂O₃ co-deposition coating specimen after oxidation at 1250℃ for 100h

3 Si-Y₂O₃共渗涂层氧化过程及Y的影响

氧化膜的形成是氧化热力学和氧化动力学因素共同作用的结果。对1250℃氧化不同时间后所形成氧化膜的XRD及EDS分析结果表明,在氧化过程中涂层发生了如下反应:

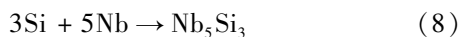
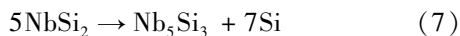


由氧化物的 ΔG^0-T 图(Ellingham-Richardson图)可知,在1250℃下氧化物的吉布斯自由能从小到大依次为:Cr₂O₃, SiO₂, TiO₂和Al₂O₃。即这些元素在1250℃的选择性氧化次序为:Al, Ti, Si和Cr。

Si-Y₂O₃共渗涂层中的Al浓度很低(仅为0.90at%左右),在高温氧化时不足以在其表面形成单一连续的Al₂O₃氧化膜。因此,在氧化初期,涂层表面首先形成TiO₂氧化膜。TiO₂薄膜的形成降低了Si氧化所需的氧分压,促进了Si的选择性氧化,并导致SiO₂玻璃膜的形成^[14]。随着Ti和Si的氧化,在氧化膜/涂层界面前沿中的Cr含量逐渐增高,并与向内扩散的氧结合生成Cr₂O₃,但由于原来涂层中的Cr含量较低(仅为2.26at%),还不足以形成连续的

Cr₂O₃, 所以就形成了外层为 TiO₂, 中间层为含有少量 Al₂O₃ 针状颗粒的 SiO₂, 内层为在 SiO₂ 上分布不连续但量较多的 Cr₂O₃ 的氧化膜结构。

随着氧化时间的延长, Si 原子不断向外表面向外扩散, 涂层内部由于 Si 原子的减少而使原来的 (Nb, X)Si₂ 转变为 (Nb, X)₅Si₃ (反应 7)。



反应(7)释放出的 Si 原子一部分向外扩散用于表面 SiO₂ 的生长, 另一部分向基体方向扩散, 并与向涂层方向扩散的基体元素反应(反应 8), 从而在涂层与基体之间形成较厚的低硅化物 (Nb, X)₅Si₃ 层, 使氧化后残留涂层过渡层的厚度明显增加。

本课题组的另一研究工作表明^[15], 单独渗 Si 涂层也具有外层为 (Nb, X)Si₂, 过渡层为 (Nb, X)₅Si₃ 的结构, 其在 1250℃ 氧化的抛物线速率常数为 $7.654 \times 10^{-1} \mu\text{m}^2/\text{h}$, 而 Si-Y₂O₃ 共渗涂层在 1250℃ 氧化的抛物线速率常数为 $6.150 \mu\text{m}^2/\text{h}$ 。这说明在 1250℃ 的氧化温度下, Si-Y₂O₃ 共渗涂层氧化膜的生长速度略高于单独渗 Si 涂层。单独渗 Si 涂层经 1250℃ 氧化 100h 后表面的氧化膜呈粉末状脱落, 而 Si-Y₂O₃ 共渗涂层表面氧化膜依然致密完整, 这表明在 1250℃ 氧化 100h 内 Si-Y₂O₃ 共渗涂层较单独渗 Si 涂层具有更为优异的高温抗氧化性能。

一般来讲, 氧化膜生长速度越快, 其内部存在的热应力越容易使氧化膜开裂, 从而使氧化膜失去保护能力。但 Si-Y₂O₃ 共渗涂层经 1250℃ 氧化 100h 的表面氧化膜与涂层结合良好, 这表明, 稀土 Y 明显改善了氧化膜的粘附性, 提高了氧化膜的抗剥落能力。研究表明^[7], 偏聚于晶界的活性 Y 原子阻碍了阳离子向外扩散, 显著减少了氧化膜与涂层界面上的孔洞, 提高了氧化膜与涂层的结合力; 同时, 在氧化膜与涂层基体界面形成了不连续的 Cr₂O₃ (如图 8 所示), 该 Cr₂O₃ 膜层塑性较好, 可有效释放由于热膨胀系数不匹配而产生的热应力, 从而改善氧化膜的附着力^[16]。

4 结论

1) Si-Y₂O₃ 共渗涂层具有明显分层的结构, 由表面至内依次为 (Nb, X)Si₂ 外层及 (Nb, X)₅Si₃ 过渡

层。在过渡层与基体之间有不连续分布的细小 (Cr, Al)₂(Nb, Ti) 块状沉淀。

2) Y 在涂层中的分布是不均匀的, 在 (Cr, Al)₂(Nb, Ti) 相中的含量为 0.94at% 左右, 而在 (Nb, X)Si₂ 和 (Nb, X)₅Si₃ 相中的含量约为 0.46at% ~ 0.57at%。

3) 经 1250℃ 氧化 5 ~ 100h 后, 残留的 Si-Y₂O₃ 共渗涂层仍保持其原始的相组成和结构, 但 (Nb, X)₅Si₃ 过渡层明显增厚。氧化后在涂层表面形成了外层为 TiO₂, 中间层为含有少量 Al₂O₃ 针状颗粒的 SiO₂, 内层为在 SiO₂ 基体上分布不连续但量较多的 Cr₂O₃ 的致密完整氧化膜; 在 1250℃ 氧化 100h 后, 残留涂层与氧化膜和基体均结合紧密, 表明该涂层具有优异的高温抗氧化性能。

参考文献:

- [1] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, **34A**(10): 2043-2052.
- [2] Xiao L R, Cai Z G, Yi D Q, et al. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*, 2006, **16**(s1): s239-s244.
- [3] Tatemoto K, Ono Y, Suzuki R O. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, **66**(2/3/4): 526-529.
- [4] 赵陆翔, 郭喜平, 姜嫚嫚. 中国有色金属学报, 2007, **17**(4): 596-601.
- [5] Fisher G, Datta P K, Burnell-Gray J S, et al. *Surface and Coatings Technology*, 1998, **110**(1/2): 24-30.
- [6] Liu A Q, Sun L, Li S S, et al. *Journal of Rare Earth*, 2007, **25**(4): 474-479.
- [7] Zhou Y B, Chen H, Zhang H, et al. *Vacuum*, 2008, **82**(8): 748-753.
- [8] Cockeram B V. *Surface and Coatings Technology*, 1995, **76-77**(1/2/3): 20-27.
- [9] Mahdoui K, Gachon J C. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, **321**(2): 232-236.
- [10] Hellwig A, Palm M, Inden G. *Intermetallics*, 1998, **6**(2): 79-94.
- [11] Shao G. *Intermetallics*, 2004, **12**(6): 655-664.
- [12] David N, Cartigny Y, Belmonte T, et al. *Intermetallics*, 2006, **14**(4): 464-473.
- [13] 庞洪梅, 齐慧滨, 何业东, 等. 中国有色金属学报, 2001, **11**(2): 187-192.
- [14] Mitra R, Rao V V Rama. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, **29A**(6): 1665-1675.
- [15] 赵陆翔. 铌硅化物基超高温合金包埋渗 Si 层的组织形成及高温抗氧化性能. 西安: 西北工业大学硕士论文, 2007.
- [16] 郭建亭, 袁超, 侯介山. 金属学报, 2008, **44**(5): 513-520.