

# 铌合金 $\text{MoSi}_2$ 抗氧化涂层制备及组织性能分析

何开民 贾中华 吕宏军 陈道勇 胡国林

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 在铌合金棒试样上喷涂 Mo 粉高温烧结制得 Mo 层,然后在添加活化剂的 Si 粉中扩散渗制得  $\text{MoSi}_2$  涂层。微观形貌分析表明涂层均匀致密,通过扩散与基材形成过渡层,结合力较好。抗氧化及抗热震试验验证了  $\text{MoSi}_2$  涂层具有良好的综合性能。长时间氧化试验后涂层表面生成比较纯的玻璃质  $\text{SiO}_2$  层,不仅隔绝氧气,也能填补涂层表面空隙。

**关键词** 铌合金,  $\text{MoSi}_2$ , 抗氧化涂层

## Preparation and Structure Property Analysis of Oxidation-Resistant $\text{MoSi}_2$ Coatings for Columbium Alloys

He Kai min Jia Zhonghua L Ūhongjun Chen Daoyong Hu Guolin

(Aerospace Research Institute of Materials & Processings Technology, Beijing 100076)

**Abstract** The Mo coatings is prepared by high temperature sinter of Mo powder sprayed on columbium alloys sample, and then  $\text{MoSi}_2$  coatings is prepared by pack cementation on the sample. SEM research shows that the coatings is well-proportioned and compact, transition layer is formed by diffuse, which integrate well with basal alloys. Oxidation-resistant and shock testing validate excellent compositive capability for  $\text{MoSi}_2$  coatings. Glassiness  $\text{SiO}_2$  layer is formed on the surface of coatings after exposure long time, which can isolation of oxygen and fills in interstice on the surface of coatings.

**Key words** Columbium alloys,  $\text{MoSi}_2$ , Oxidation-Resistant coatings

### 1 引言

目前铌合金抗氧化涂层主要采用硅化铌和  $\text{MoSi}_2$  涂层,高温氧化条件下表面形成  $\text{SiO}_2$ ,具有“自愈合”能力,因而具有较好的抗氧化性能。在铌合金上制备的硅化铌涂层,高温下形成氧化铌是非挥发性氧化物,会进入  $\text{SiO}_2$  玻璃中使其改性,使用过程中会出现穿透硅化铌涂层的微裂纹,在涂层没有出现明显缺陷的情况下,造成裂纹底部铌合金的快速氧化。采用加入其他元素的方法使硅化铌改性可达到减少穿透硅化铌涂层微裂纹的生成和降低铌基材氧化速度的目的,但使用温度一般不超过 1 300<sup>[1-3]</sup>。

在铌合金上制备的  $\text{MoSi}_2$  涂层,高温下形成氧化钼是挥发性氧化物,可形成比较纯的玻璃质  $\text{SiO}_2$  层,因而具有良好的抗氧化性能; $\text{MoSi}_2$  与铌合金有相近的线胀系数,与  $\text{NbSi}_2$  形成固溶体,因而与铌合金有良好的结合性能。一般使用温度可达 1 500~1 600。

$\text{MoSi}_2$  涂层可采用  $\text{MoSi}_2$  粉末高温烧结而成<sup>[4]</sup>。

其缺点为烧结温度在 1 600 以上,对铌合金本身性能影响较大。相比较而言,制备 Mo 层后再扩散渗 Si 制得  $\text{MoSi}_2$  涂层可将制备温度控制在 1 600 以下。本文采用此种方法制得  $\text{MoSi}_2$  涂层,对涂层的微观形貌、结构及组成进行了微观分析研究,抗氧化和抗热震性能试验验证了涂层具有的综合性能。

### 2 实验

铌合金板材为再结晶退火态,线切割后棒材尺寸 70 mm ×4 mm ×3 mm。先在铌合金棒上喷涂一层 Mo 粉,烘干后在高温真空炉中烧结制得 Mo 层,然后在添加活化剂的 Si 粉中高温扩散渗制后制得最终  $\text{MoSi}_2$  涂层。

涂层性能试验采用低电压大电流直接通电加热方式,红外测温仪测温。

抗氧化性能试验:试片在静态空气中 30 s 升温到试验温度,进行保温,观察记录涂层出现缺陷的时间。

收稿日期:2007-09-30

作者简介:何开民,1979 年出生,硕士研究生,主要从事高温抗氧化涂层的研究工作

抗热震性能试验:试片在静态空气中 12 s 升温到试验温度,保温 3 s,降温 30 s,在两个试验温度之间交替循环,观察记录涂层出现缺陷时循环的次数。

分别采用扫描电镜、能谱仪、X射线衍射仪对试样表面和断面进行观察和分析。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Mo层烧结后微观分析

将直径约 50 μm Mo粉球磨后,高温真空炉中烧结制成 Mo层。图 1 为高温烧结后 Mo层表面和断面微观形貌。

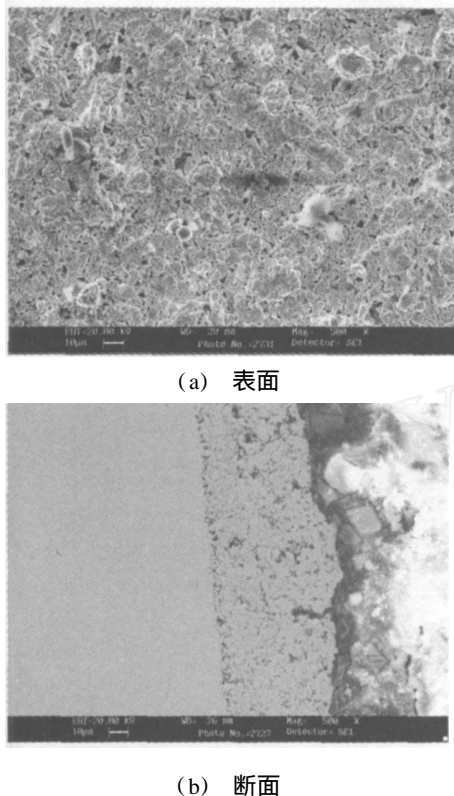


图 1 Mo层表面和断面形貌 500 ×  
Fig 1 Surface morphology and fracture of Mo coating

长时间球磨后的 Mo粉颗粒较细且基本成球状,在烧结过程中能提供相对高的烧结动力,比较有利于 Mo层的烧结成形。微观分析显示 Mo层比较均匀,但比较疏松,Mo层表面及断面有明显的孔洞存在。断面形貌显示 Mo层厚度约 60 μm,Mo层与基体未生成明显的过渡层,结合力较弱。Mo层质量的好坏直接关系到最终 MoSi<sub>2</sub>涂层的性能,致密而均匀的 Mo层是形成有优异性能的 MoSi<sub>2</sub>涂层的基础。

#### 3.2 MoSi<sub>2</sub>涂层结构和成分分析

将有 Mo层的试样在添加活化剂的 Si粉中真空包渗制得最终 MoSi<sub>2</sub>涂层,涂层表面和断面扫描电镜微观形貌见图 2。包渗法制得的涂层由包渗粉料(Si粉)和基体材料(Mo层)组成,Si元素的扩散起到至关重要的作用。在 MoSi<sub>2</sub>涂层的制备过程中,包渗粉料(Si粉)不仅与 Mo层反应,而且与基体铝合金反应生成过

渡层,从而保证有好的抗氧化性能并且与基材也有很好的结合强度。图 2 中 MoSi<sub>2</sub>涂层表面微观形貌均匀而致密,与 Mo层表面相比缺陷和孔洞少了很多,这由于 Si与 Mo层反应后产物体积增大。断面分析显示涂层主体比较致密,表面由于原 Mo层较疏松而显得不够致密,且有明显的过渡层,过渡层厚度约为 5 μm左右。涂层与基材结合较好,过渡层比较致密。

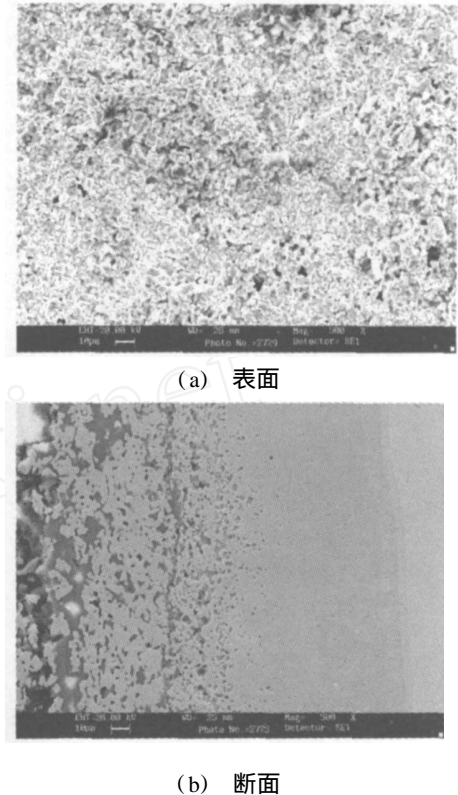


图 2 MoSi<sub>2</sub>涂层表面和断面形貌 500 ×

Fig 2 Surface morphology and fracture of MoSi<sub>2</sub> coating

进一步分析 MoSi<sub>2</sub>涂层结构和成分,可将 MoSi<sub>2</sub>涂层分为三层,结合涂层各层厚度分析(图 3)可以清晰地看出,涂层最内层扩散层约 20 μm,与基材相互扩散形成,扩散层的存在加强了涂层与基材的结合;中间层厚度约为 70 μm,比较致密;最外层厚度约为 65 μm,比较疏松有孔隙。涂层中元素含量的直观变化如图 4 所示。

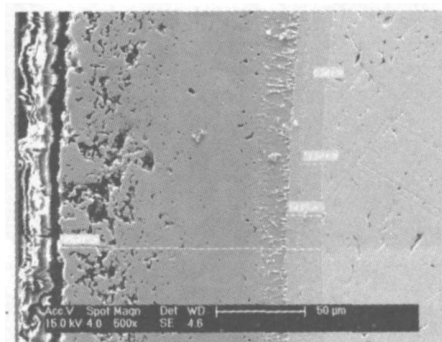


图 3 MoSi<sub>2</sub>涂层厚度分析

Fig 3 Analysis of thickness of MoSi<sub>2</sub> coating

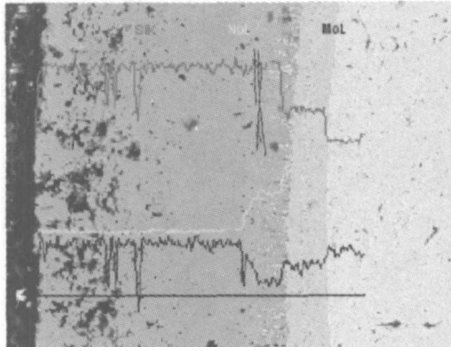


图 4 MoSi<sub>2</sub>涂层断面线扫描

Fig 4 Rectilinear scan of fracture face of MoSi<sub>2</sub> coating

可以看出涂层最内层即过渡层中 Nb 元素含量比较高,主要成分为 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>;中间层 Si 元素含量逐渐增多,主要成分为 NbSi<sub>2</sub>,同时有 MoSi<sub>2</sub>存在,具有较好的抗氧化性能;外层 Si<sub>3</sub>Mo 元素含量均较高,Nb 元素基本没有,主要成分为 MoSi<sub>2</sub>,具有较好的抗氧化性能。涂层表面 XRD

分析见图 5,烧结后涂层表面为 MoSi<sub>2</sub>结构。

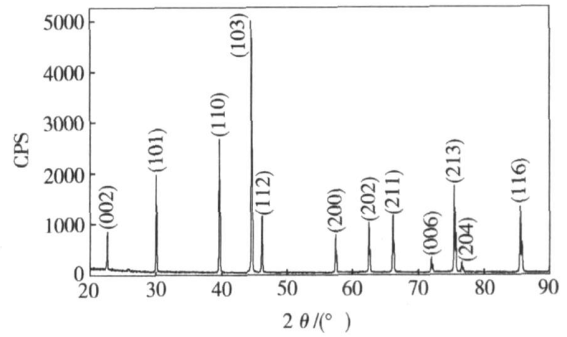
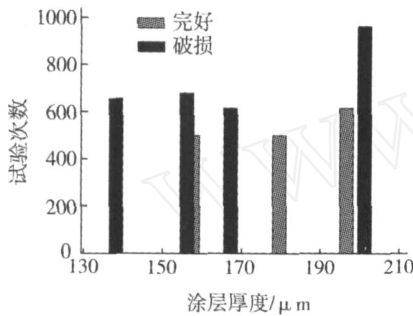


图 5 MoSi<sub>2</sub>涂层表面 XRD 分析

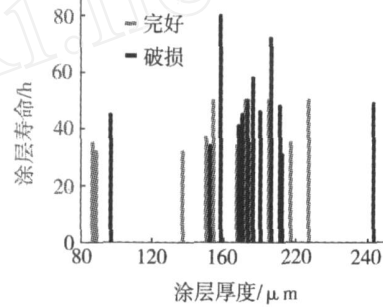
Fig 5 XRD analysis on surface of MoSi<sub>2</sub> coating

### 3.3 MoSi<sub>2</sub>涂层性能

MoSi<sub>2</sub>涂层试样经高温抗氧化以及抗热震性能试验后,其结果见图 6~图 7。



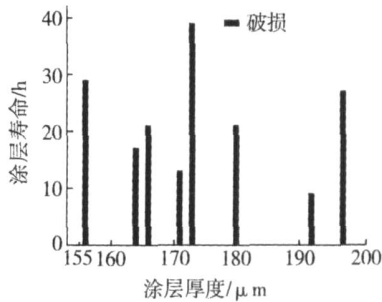
(a) 1 700



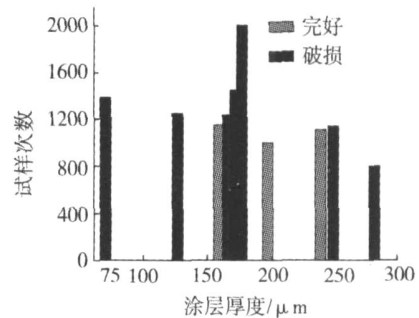
(b) 1 800

图 6 MoSi<sub>2</sub>涂层 1 700 和 1 800 抗氧化试验

Fig 6 Test of MoSi<sub>2</sub> coating on exposure at 1 700 and 1 800



(a) 1 700 ←200



(b) 1 600 ←200

图 7 MoSi<sub>2</sub>涂层 1700 ←200 和 1600 ←200 的抗热震试验

Fig 7 Shock-testing of MoSi<sub>2</sub> coating from 1 700 to 200 and 1 600 to 200

从图 6、图 7 中可以看出,涂层具有较好的抗氧化和抗热震性能,1 700 抗氧化寿命 >30 h,1 800 下也有超过 10 h 的寿命,同时 1 700 ←200 抗热震试验也达到 500 次以上。涂层厚度在 140~210 μm 之间各方面性能较高且比较稳定,尤其从 1 700 抗氧化试验图中较明显的看出。涂层比较薄时,在高温氧化环境下,涂层材料挥发造成涂层减薄,

到一定程度将会失去对基材的保护作用;而涂层比较厚时,因为涂层与基材线胀系数差异,在冷热冲击下较厚的涂层与基材间结合力减弱,涂层容易发生剥落,进而直接导致失效。因此只有当涂层厚度在一定范围内时,涂层才会既与基材有较好的结合力同时也有足够的抗氧化寿命。

### 3.4 氧化试验后涂层表面和断面扫描电镜微观形貌

宇航材料工艺 2007 年 第 6 期

## 和相分析

涂层试样经过 1 700 /2 220 min 氧化试验后表面和断面扫描电镜微观形貌见图 8, 涂层元素含量线扫描分析见图 9。

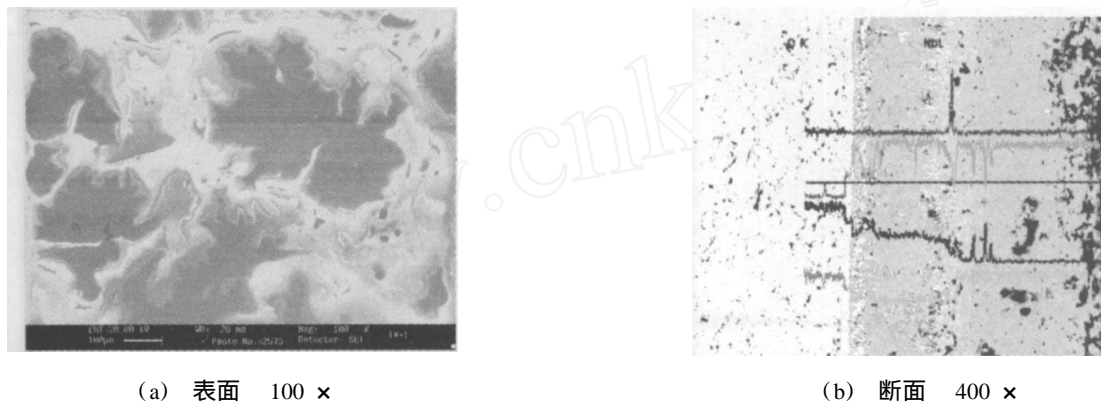
MoSi<sub>2</sub> 涂层氧化后生成的氧化层呈蜂巢状结构, 能谱分析表明主要生成了 SiO<sub>2</sub>。涂层表面不同部位的氧化程度不同, 其中氧化严重的形成了蜂巢状结构的下凹部分。根据 SiO<sub>2</sub> 结晶的特点分析, SiO<sub>2</sub> 重结晶形成了较大的蜂巢状结构, 此时的表面氧化层均匀而致密, 对基体的抗氧化起着良好的保护作用<sup>[5]</sup>。

图 8 中明亮区中有灰色条纹出现, 这是氧化层中生成的微裂纹, 主要原因是<sup>[6]</sup>: (1) 表面 SiO<sub>2</sub> 层的摩尔分数大于 MoSi<sub>2</sub>, 加热冷却过程中, 表面 SiO<sub>2</sub> 层与 MoSi<sub>2</sub> 基体收缩不一致, 引起表面氧化层出现开裂; (2) SiO<sub>2</sub> 不同晶型之间的转变也会引起体积的变化, 同样会使表面氧化层中的应力增加, 造成氧化层开

裂。裂纹形成后高温下裂纹处暴露的 MoSi<sub>2</sub> 进一步产生氧化, 生成新的 SiO<sub>2</sub>, 从而使裂纹在加热中自动“愈合”。

从图 8 中还可看出氧化后涂层主体及过渡层出现许多显微孔洞, 涂层中的这种疏松结构与 Si 原子的扩散有关<sup>[4]</sup>。在有 2 个以上成分的体系中, 双相组织能为涂层中的硅元素向界面扩散提供快速通道, 促进 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 过渡层的形成, 加速在涂层与基体的界面附近 Si 的消耗和显微孔洞的形成。涂层中大量的显微孔洞可有效降低涂层主体的弹性模量, 可能对提高涂层抗热震性能有利。

氧化试验后涂层表面生成玻璃质 SiO<sub>2</sub>, 其具有的流动性不仅隔绝氧气进入涂层和基材, 也能填补涂层表面空隙。从图 9 中看出, 除了表层 O 的差异, 其他成分变化趋势基本相同。



(a) 表面 100 ×

(b) 断面 400 ×

图 8 氧化后 MoSi<sub>2</sub> 涂层表面和断面形貌

Fig 8 Surface morphology and fracture of MoSi<sub>2</sub> coating after exposure

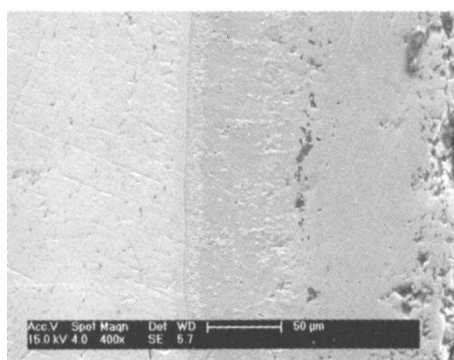


图 9 氧化后 MoSi<sub>2</sub> 涂层线扫描分析

Fig 9 Rectilinear scan of fracture face of MoSi<sub>2</sub> coating after exposure

## 4 结论

在铌合金上制备的 MoSi<sub>2</sub> 涂层, 高温下形成氧化钼是挥发性氧化物, 可形成比较纯的玻璃质 SiO<sub>2</sub> 层, 因而具有良好的抗氧化性能; MoSi<sub>2</sub> 与铌合金有相近的线胀系数, 与 NbSi<sub>3</sub> 形成固溶体, 因而与铌合金有良好的结合性能。

在铌合金棒试样上先高温烧结制得 Mo 层, 然后

在添加活化剂的 Si 粉中扩散渗制得最终 MoSi<sub>2</sub> 涂层。微观形貌分析表明涂层均匀致密, 过渡层的生成使得涂层与基材有较强的结合强度。

氧化试验后涂层表面生成玻璃质 SiO<sub>2</sub>, 其具有的流动性不仅隔绝氧气进入涂层和基材, 也能填补涂层表面空隙。

## 参考文献

- 1 王禹等. 铌合金表面改性 Ti - Cr - Si 保护层耐热性研究. 空间科学学报, 2000; 20 (3): 261 ~ 270
- 2 赵群等. 铌基合金的抗高温氧化性研究. 材料导报, 2003; 17 (2): 30 ~ 31
- 3 翟金坤等. C - 103 铌合金上 Si - Cr - Ti 浆料熔烧涂层的改性研究. 航空学报, 1994; 15 (4): 499
- 4 殷磊等. 铌表面 MoSi<sub>2</sub> 高温涂层的形貌和结构研究. 稀有金属材料与工程, 2005; 34 (1): 91 ~ 94
- 5 常春等. MoSi<sub>2</sub> 高温氧化层的微观结构. 金属学报, 2003; 39 (2): 126 ~ 130
- 6 常春等. MoSi<sub>2</sub> 电热材料表面氧化层裂纹的形成机制. 山东大学学报 (工学版), 2003; 33 (1): 90 ~ 93

(编辑 李洪泉)