

包埋渗结合激光熔覆制备复合涂层的高温抗氧化性

韦景泉^{1,2}, 张修海^{1,2}, 杨瑞霞^{1,2}, 董婉冰^{1,2}, 李伟洲^{1,2}

(1. 广西大学, 广西 南宁 530004)

(2. 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西 南宁 530004)

摘要: 为了提高铌合金的抗氧化性能, 采用铝硅共渗的方法在铌合金表面制备 Al-Si 涂层, 结合激光熔覆技术于渗层上熔覆 MoSi₂ 涂层。探讨了 Al-Si 渗层的生长机制, 研究了铌合金表面 Al-Si 渗层及 MoSi₂/Al-Si 涂层的抗高温氧化性能。结果表明: Al-Si 渗层的形成过程是源于 Al、Si 元素的先后沉积, 优先形成了 Al₃Nb 相。渗层厚度 x 与保温时间 t 遵循关系式: $x=A t^{1/2}+7.4$ (1000 °C: $A=11.6$, 1050 °C: $A=16.2$)。激光熔覆制备的 MoSi₂/Al-Si 涂层均匀连续致密, 与基体结合紧密, 无裂纹孔洞等缺陷。主要相结构为 MoSi₂、Al₃Nb、NbSi₂、Nb₅Si₃ 和 Mo(Si,Al)₂。经 1200 °C 氧化后, Al-Si 渗层及 MoSi₂/Al-Si 涂层都形成大量的 SiO₂ 保护膜, 阻止了氧原子的进一步扩散。与 Al-Si 渗层相比, MoSi₂ 层表面形成的连续致密混合氧化物有效避免了 Al-Si 渗层的快速消耗, MoSi₂/Al-Si 涂层的高温氧化优于 Al-Si 渗层。

关键词: 铌合金; 铝硅共渗; 激光熔覆; 高温氧化

中图分类号: TG146.4⁺16; TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0257-10

随着航空航天事业的发展, 目前应用最为广泛的镍基高温合金可使用温度已逐渐不能满足更高的要求。金属铌 (Nb) 具有高熔点 (2468 °C)、密度适中、高温比强度大, 以及优良的高温力学加工性能, 是航空航天高温结构材料的重要候选材料之一。但因其较差的抗氧化性, 在 600 °C 以下出现“pest”氧化现象, 大大限制了实际工程中的应用^[1]。解决这个问题的主要途径是: (1) 在铌合金中添加有益元素, 改善合金的成分和组织, 通过影响铌合金的氧化速度和生成选择性氧化物来改善其高温性能^[2]; (2) 在铌合金表面上添加抗氧化涂层^[3-7]。合金化的方法往往以降低铌合金的机械性能为代价, 且抗氧化作用有限。因此, 添加防护涂层成为铌基材料抗氧化并且兼顾其高温力学性能的最有效方式。

秦泽华^[8]等利用包埋渗法在铌合金表面制备 Al-B 共渗层, 1000 °C 氧化 20 h 后, 表面产物为 Al₂O₃, AlNbO₄, NbO₂, B₂O₃ 和 AlB₁₂, 形成了连续致密的混合氧化膜, 具有良好的抗高温氧化性。杨阳^[9]等在铌合金表面化学镀 Ni 后采用包埋铝技术制备 Al/Ni 复合涂层, 在 1000 °C 下氧化 50 h 后增重为 8 mg/cm², 也表现出优异的抗氧化性能。采用包埋渗铝工艺在铌合金表面制备出的涂层厚度均匀, 连续致密, 与基体结

合良好, 但所形成的渗层脆性大, 抗冲击力较弱。

MoSi₂ 是一种含硅量较高的金属间化合物, 具有金属和陶瓷的双重特性。其熔点高、密度适中、极高的热稳定性、并且高温时表面形成的 SiO₂ 保护膜具有特别优异的高温抗氧化性能, 被认为是最适合工程应用的高温涂层材料^[10]。Le^[11]等直接在铌合金表面利用大气等离子喷涂技术制备 MoSi₂ 抗氧化涂层, 氧化后生成的 SiO₂ 能有效阻止氧原子的进一步扩散。氧化过程中在涂层与基体之间生成的 Nb₅Si₃ 增强了涂层与基体之间的结合力。在 1500 °C 下氧化 43 h 后, 样品增重为 5.31 mg/cm²。符文彬^[12]等利用磁控溅射技术在 C/C 材料上制备了 SiC/MoSi₂ 复合涂层, 在 1500 °C 下氧化, 涂层生成的 SiO₂ 玻璃膜能有效地对所形成的裂纹进行填充修补, 60 min 后氧化增重为 3.2×10⁻² mg/cm²。

激光熔覆技术是一种常用制备防护涂层的有效方法。由于它骤冷骤热的特点, 使得最后熔化区呈细晶组织, 一定程度上减小涂层的脆性, 且涂层与基体呈冶金结合。本实验采用包埋渗法在铌合金表面制备 Al-Si 渗层, 再利用激光熔覆技术于渗层表面制备 MoSi₂ 涂层。通过 SEM、EDS、XRD 等手段研究 Al-Si 共渗层的生长机制并对比研究 MoSi₂/Al-Si 涂层与

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51371059); 广西自然科学基金 (2016GXNSFDA380022); 广西高等学校高水平创新团队项目 (第二批); 广西科技重大专项 (桂科 AA18118030, AA17204100); 广西有色金属及特色材料加工重点实验室基金 (GXYSOF1813)

作者简介: 韦景泉, 男, 1994 年生, 硕士生, 广西大学资源环境与材料学院, 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西 南宁 530004, E-mail: 987009914@qq.com

Al-Si 涂层高温下的抗氧化性能。

1 实验

选用 C103 钨合金作为基体材料, 其化学成分为 (质量分数, %): Hf 10.0, Ti 1.30, Zr 0.34, W 0.34, Ta 0.30, C 0.005, N 0.014, O 0.013, Nb 余量; 经线切割成尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的立方块状; 利用丙酮去除试样表面的油污, 水磨砂纸逐级打磨至 1500#, 超声清洗处理。

采用包埋渗法进行 Al-Si 涂层的制备: 渗剂的质量配比为: 10%Al、10%Si、5%NaF、75%Al₂O₃, 然后利用行星式球磨机混合均匀, 转速 150 r/min, 时间 60 min。再将充分混匀的渗剂剂和基材一起密封于陶瓷坩埚内, 随后放置在真空管式炉中抽真空, 加热、保温。其中升温速率为 10 °C/min, 共渗温度为 1000 和 1050 °C, 分别保温 4, 6, 8 h 后随炉冷却。

采用预置粉末的方式进行激光熔覆, 以 5% 聚乙烯醇 (PVA) 溶液作为粘结剂, 在渗层表面预置一层 1 mm 厚的 MoSi₂ 粉末, 放入干燥箱中 80 °C 干燥 2 h 后, 取出备用。激光熔覆设备采用光纤耦合全固态激光器, 额定功率为 2000 W, 波长为 1064 nm。使用 Ar 气作为保护气, 气体流速为 6 L/min。激光熔覆工艺参数: 激光功率 400 W、扫描速度 100 mm/min、搭接率 30%、光斑尺寸 2 mm。

高温氧化实验: 在 1200 °C 的静态空气环境下进行。试验前将氧化铝坩埚在 1250 °C 的箱式实验电炉中烧至恒重, 再将试样放入坩埚内保温, 每隔 5, 10, 20, 30 h 不同时间后取出一组样品冷却称重, 之后继续氧化。用感量为 1×10⁻⁵ g 的感应电子天平, 通过不连续称重法获得试样氧化增重曲线, 平行样品为 4 个。

采用配有能谱仪 (EDS) 的 Hitachi S-3400N 型扫描电镜 (SEM) 和 SU8020 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对试样进行微观形貌结构以及元素分析。在观察试样截面前, 根据需要预先用化学镀在试样表

面制备 Ni-P 层, 以起保护作用; 利用 X' Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层进行物相成分分析, 使用 Cu 靶的 K α 射线进行扫描, 管压为 40 kV, 管流为 40 mA, 扫描速度为 10 °/min。

2 结果及分析

2.1 Al-Si 渗层的微观形貌

图 1 为 Al-Si 渗层形貌图。可知 Al-Si 渗层表面粗糙、凹凸不平, 含较多颗粒状物, 其主要为 C103 钨合金在包埋渗的冷却过程中, 渗包中的 Al₂O₃ 填充剂附着产生的。由截面形貌图中可知, 渗层致密连续, 没有微裂纹产生, 渗层与基体之间结合良好, 渗层表面呈一定起伏。

2.2 共渗参数对渗层厚度及组分的影响

图 2 为不同共渗时间及温度下制备的 Al-Si 共渗层微观截面图。图中可以看到在 1000 °C 下制备的 Al-Si 渗层主要分为 3 层(图 2a, 2b, 2c)。而 1050 °C 下制备的 Al-Si 渗层主要分为 2 层(图 2d, 2e, 2f)。共渗温度为 1000 °C 时, 保温时间为 4, 6, 8 h 的渗层平均厚度分别为 31, 35.4, 40.7 μ m(图 2a, 2b, 2c); 当温度上升到 1050 °C 时, 保温时间为 4, 6, 8 h 的渗层平均厚度分别为 39.8, 47.1, 53.2 μ m(图 2d, 2e, 2f), 说明随着保温时间增加, 渗层厚度增大。当保温时间相同时, 共渗温度越高, 渗层厚度越大。

图 3 是不同温度下制备的 Al-Si 渗层 XRD 图谱。检测到 1000 °C 下保温 8 h 制备的 Al-Si 渗层其主要物相为: Al₃Nb、NbSi₂。1050 °C 下保温 8 h 制备的涂层为 NbSi₂、Nb₅Si₃、Nb₃Si₅Al₂。与 1000 °C 的相比, 在 1050 °C 下所制备的渗层出现了 Nb₅Si₃、Nb₃Si₅Al₂ 等新相, 图谱中的 Si 相是在包埋冷却过程中部分 Si 粉粘附所致。由于 1050 °C 下制备的渗层表层中富 Si 区较厚, 所以在渗层下部富 Al 区的相没有被检测到。由元素分布图可以看出 1050 °C 下制备的渗层中, 富 Al 区域主要的相结构应为 Al₃Nb。

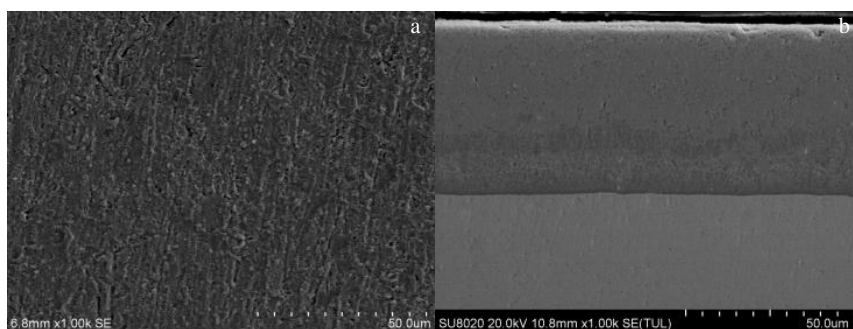


图 1 Al-Si 渗层的微观形貌

Fig.1 SEM images of Al-Si coating: (a) surface morphology and (b) cross section morphology

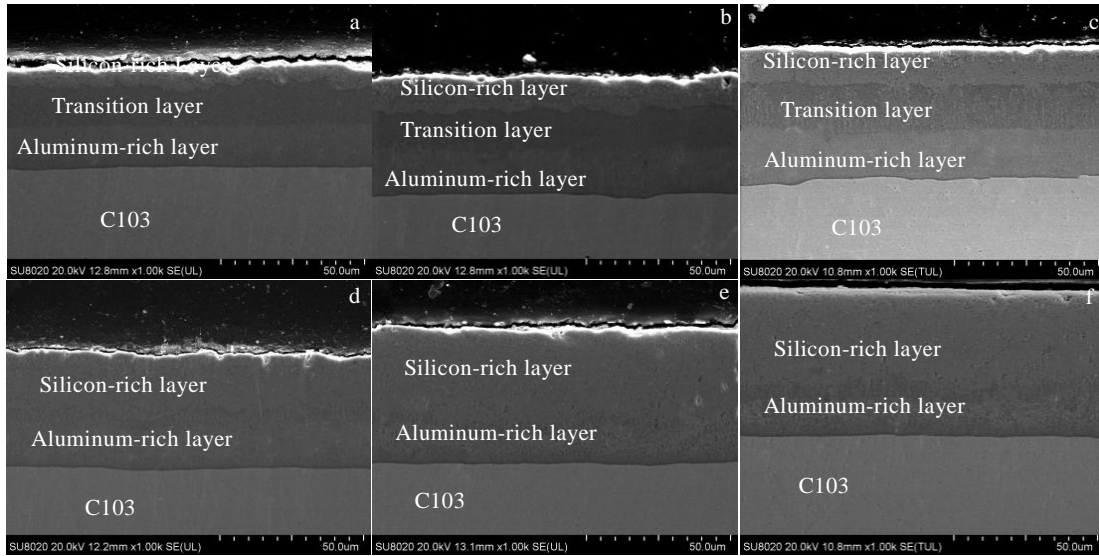


图 2 不同共渗参数制备的 Al-Si 共渗层截面形貌

Fig.2 Cross-section SEM images of coatings prepared under different conditions: (a) 1000 °C for 4 h, (b) 1000 °C for 6 h, (c) 1000 °C for 8 h, (d) 1050 °C for 4 h, (e) 1050 °C for 6 h, and (f) 1050 °C for 8 h

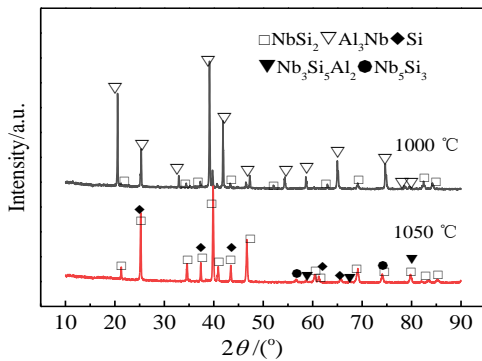


图 3 1000 和 1050 °C 保温 8 h 制备的 Al-Si 渗层 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of Al-Si layers prepared at 1000 and 1050 °C for 8 h

图 4 为不同温度下制备的 Al-Si 共渗层界面元素分布图。由图 4a 可以明显看出渗层表面主要分为上表层的富 Si 区和和下表层的富 Al 区。两者对比可知, 1000 °C 下制备的渗层中, Al 元素较多的集中在渗层下部, 中间过渡层主要也以 Al 元素为主, 而 Si 元素集中在涂层上部且含量相对较少。图 4a 中的过渡层是从 Al 元素扩散阶段逐渐过渡到 Si 元素扩散阶段而引起的。在 1050 °C 下由于 Al、Si 元素的氟化物分压接近, 因此从 Al 扩散阶段到 Si 扩散阶段的过渡时间很短, 所以没有存在明显中间层。随着温度的提升, 在

1050 °C 下制备的渗层中, 集中在渗层下部的 Al 元素含量变少, 渗层上部的 Si 元素含量较多(图 4b)。结合图 3 可知, 保温温度为 1000 °C 时上表层的富 Si 区的主要相为 NbSi₂。但保温温度为 1050 °C 时, 在 Al-Si 渗层上层富 Si 区主要为 NbSi₂ 和少量的 Nb₅Si₃ 相与 Nb₃Si₅Al₂ 相。

2.3 MoSi₂/Al-Si 涂层的微观形貌及结构

图 5 为 MoSi₂/Al-Si 涂层的微观形貌及 XRD 图谱。从图中可以看出, 涂层表面上激光光斑中心较为平整, 光斑两侧搭接处较为粗糙。由截面图可知, 激光熔覆区域较深但涂层均匀致密, 与钨基体结合紧密连续, 无裂纹和孔洞的产生。经熔覆后 Al-Si 渗层与 MoSi₂ 相融合, 未观察到明显的 Al-Si 渗层。外表涂层为未融合的 MoSi₂, 中间较宽的区域为多种相的熔融物。

涂层表面主要相结构为 MoSi₂、Mo(Si,Al)₂、NbSi₂、Al₃Nb 和 Nb₅Si₃。与 Al-Si 渗层相比, 除 MoSi₂ 的添加外, 在熔覆过程中 MoSi₂ 与 Al-Si 渗层熔融形成新的相: Mo(Si,Al)₂。

2.4 Al-Si 渗层的生长机理

根据文献 [13] 中研究成果, 在渗剂成分为 10Al-10Si-5NaF-75Al₂O₃ (质量分数, %) 的渗包中, 不同温度下 1000~1500 °C 各元素的主要氟化物的气相分压如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 在此温度范围内, Al 的几种氟化物分压基本保持不变并且 Al 的氟化物分压均高于 Si 的几种氟化物, 并且在 1000 °C 时 2 种元素的氟化物分压相差较大。表明在共渗的初

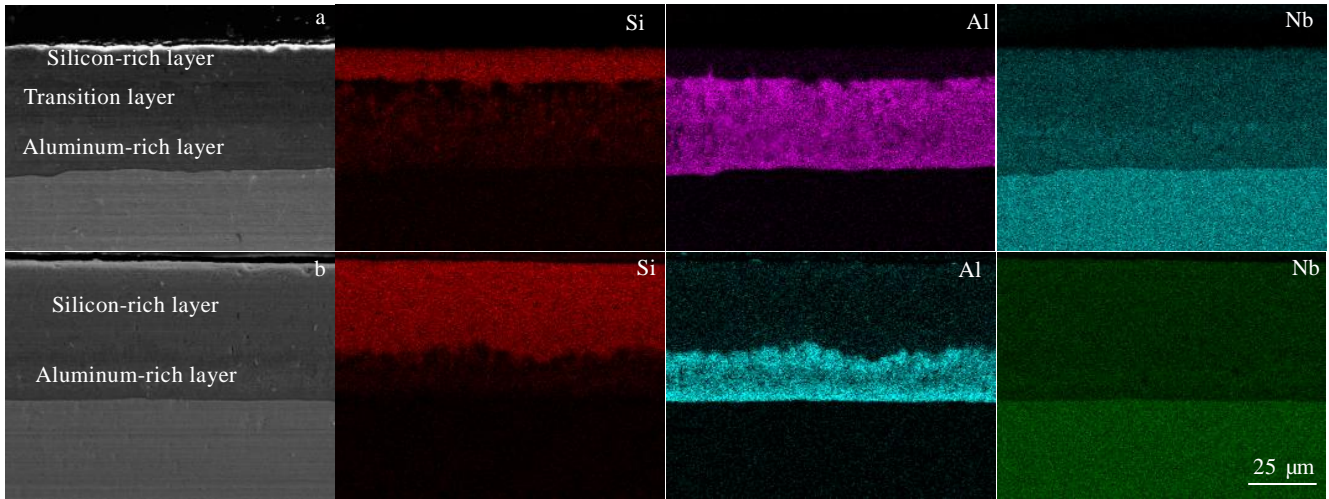


图 4 1000, 1050 °C 保温 8 h 制备的 Al-Si 共渗层截面元素分布

Fig.4 Cross section element distribution of Al-Si coating prepared at 1000 °C (a), 1050 °C (b) for 8 h

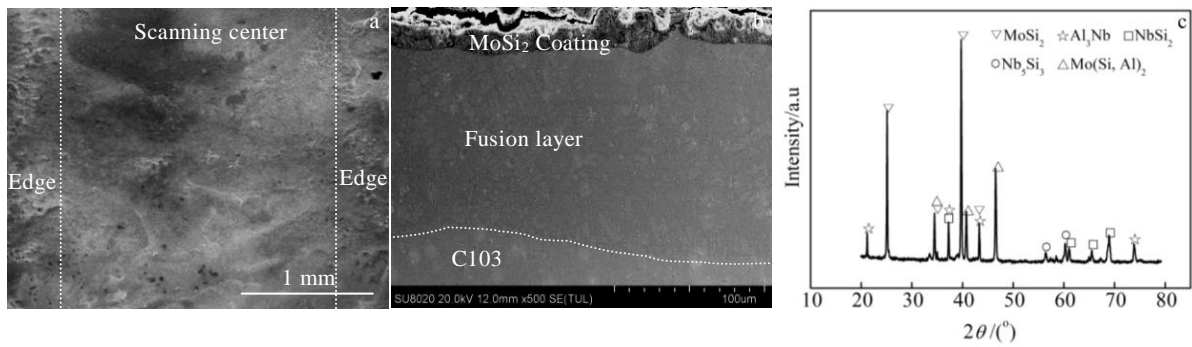


图 5 MoSi₂/Al-Si 涂层的形貌及 XRD 图谱

Fig.5 SEM images (a, b) and XRD pattern (c) of MoSi₂/Al-Si coating

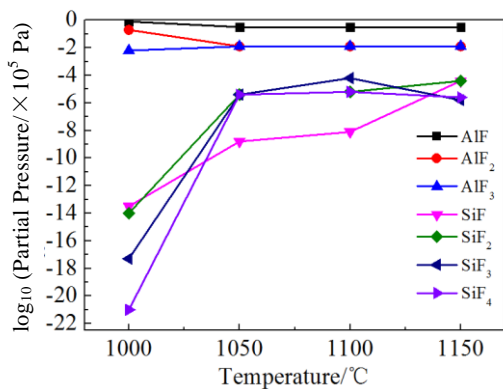


图 6 不同温度 Si-Al 共渗的渗剂中各主要元素氟化物的分压

Fig.6 Partial pressures of fluorides at different temperatures calculated for a co-deposition pack mixture^[13]

始阶段, 铌合金基体表面更容易吸附 Al 原子, 所以初始阶段 Al 的沉积量更多。虽然 Si 元素有参与, 但含量很少。与 1000 °C 下制备的 Al-Si 渗层元素分布一致(如图 4 所示), Al 元素区域大于富 Si 区。在 1050 °C 环境下, 2 种元素的氟化物分压相差不大。随着共渗过程的进行, 渗剂中的 Al 元素含量逐渐下降, Al 的氟化物气相分压也不断降低。当渗剂中 Al 的氟化物气相分压降低至与 Si 相近或低于 Si 时, 就会开始 Si 和 Al 共沉积, 开始形成 Nb₅Si₃, 随后 Si 的沉积将占主导, Nb₃Si₅Al₂ 和 NbSi₂ 开始生成, 且后续渗层的生长以该层为主。由图 6 可知, 随着温度的升高, Al 元素与 Si 元素的氟化物分压相近, 故发生 Al 元素沉积不久之后便以 Si 元素沉积为主, 因此富 Si 区明显增大, 与图 4 结果一致。

由于包埋渗的起始阶段, Al 的氟化物分压大于 Si 的氟化物分压, 所以初始为优先渗铝的过程, 在铌合金 C103 上形成一层 Al₃Nb。其主要为 Al 元素向 C103 扩散为主, 生长机制为内生长型。当 Si 元素开始参与共渗后, 由于 Si 元素在 Al₃Nb 相中的固溶度较低, 所以 Si 与 Al₃Nb 相会先发生置换反应, 即 Si 与 Al₃Nb 置换生成 Nb₅Si₃ 相。随着共渗过程的进行, Si 原子一方面继续置换原有的 Al₃Nb, 一部分 Nb₅Si₃ 转化成 Si 含量更高的 NbSi₂ 和 Nb₃Si₅Al₂ 相。之后共渗层不断生长增大厚度, 但物相结构基本不再改变, 此时渗层的生长主要为外生长机制。根据以上叙述的 1050 °C 下制备的 Al-Si 共渗生长转变过程, 绘制出示意图图 7。

将 Al-Si 扩散视为一个整体阶段, 忽视 Al、Si 元素的先后沉积, 其它条件亦满足 Fick 定律的应用条件。当元素的扩散系数作为一个常数而不随扩散时间变化时, Fick 第二定律的表达式为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1}$$

式中, C 为扩散物质的浓度, t 为扩散时间, D 为扩散系数, x 为扩散距离。 C 与 x 成二次方关系。此时的误差函数解:

$$C(x,t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \tag{2}$$

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1 - \frac{C(x,t)}{C_s} \tag{3}$$

其中, C_s 为渗源的元素浓度, 由于渗包中渗源充足,

故可视为 1。且当指定某质量浓度为渗层深度 x 的对应值时则 $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ 为定值。因此渗层深度 x 与扩散时间 t 有以下关系:

$$x = A(Dt)^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

式中, A 为常数, 同时, 扩散系数 D 遵循 Arrhenius 方程:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{5}$$

式中, Q 代表每摩尔原子的激活能, T 为热力学温度, D_0 为扩散系数, R 为气体常数 8.314 J/(mol K), 则有:

$$x = A \left[D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) t \right]^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

$$x = AD_0^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{Q}{2RT}} t^{\frac{1}{2}} \tag{7}$$

令 $B = AD_0^{1/2}$, 且在共渗过程中, 存在着非保温时间段即升温阶段(室温-共渗温度)以及保温完成后随炉冷却过程中共渗层生长的厚度 C 。所以对于实际的共渗厚度有:

$$x = B e^{-\frac{Q}{2RT}} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \tag{8}$$

由上式(8)可以得出, 共渗厚度与共渗温度以及共渗时间的关系: 当时间一定, 随着温度升高, 共渗厚度越大; 温度一定, 共渗时间越长, 厚度越大, 此结论与所得实验结果相符。最终根据所得的涂层厚度与保温时间拟合得出渗层厚度与保温时间的关系式, 如表 1

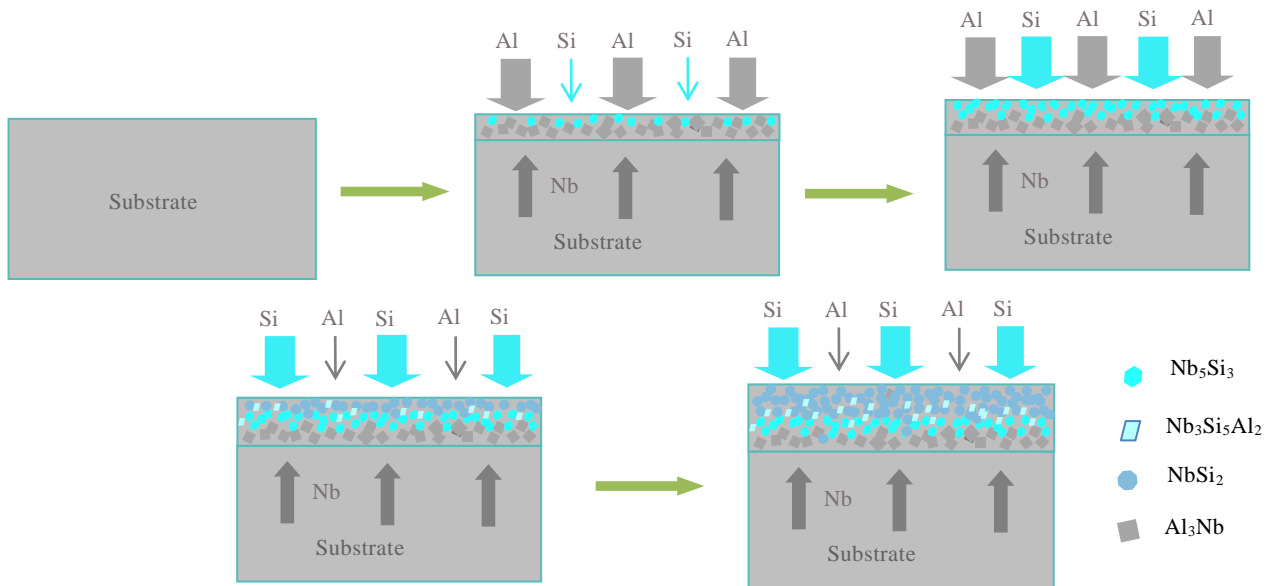


图 7 Al-Si 渗层生长过程示意图

Fig.7 Schematic diagram of the growth process of the Al-Si coating

表 1 不同温度下涂层厚度与保温时间的关系式

Table 1 Relationship between coating thickness and holding time at different temperatures

Temperature/°C	Relationship
1000	$x=11.6t^{1/2}+7.4$
1050	$x=16.2t^{1/2}+7.4$

所示。对比式 (8) 可知, 据此所拟合而得的关系式与式 (8) 是相符的。值得注意的是由于两者温度条件相差不大, 所以存在着非保温时间段以及保温完成后随炉冷却过程中共渗层生长的厚度值 C 所拟合出的结果是相同的。

2.5 涂层的高温氧化行为

2.5.1 高温增重曲线

图 8 是 C103、Al-Si/C103 试样、 $\text{MoSi}_2/\text{Al-Si}/\text{C103}$ 试样在 1200 °C 氧化 30 h 后的高温氧化增重曲线。可知未经过处理的 C103 铝合金氧化增重十分明显, 在 15 h 氧化后就不再发生质量变化, 其氧化增重为

357.23 mg/cm^2 。而在 Al-Si 共渗防护涂层和 $\text{MoSi}_2/\text{Al-Si}$ 涂层的防护下, 增重大幅度减少(如图 8a)。在 10 h 的氧化之前, Al-Si 共渗层与 $\text{MoSi}_2/\text{Al-Si}$ 涂层的氧化增重相差不大, 而经过 10 h 氧化之后 Al-Si/C103 试样增重速率明显大于 $\text{MoSi}_2/\text{Al-Si}/\text{C103}$ 试样(如图 8b)。经过 30 h 氧化后 Al-Si/C103 试样与 $\text{MoSi}_2/\text{Al-Si}/\text{C103}$ 试样的氧化增重分别为 27.32, 24.76 mg/cm^2 。结果表明经过激光熔覆于 Al-Si 渗层上制备的 MoSi_2 涂层之后, 其抗氧化性更加优异。

2.5.2 氧化产物分析

图 9 为 Al-Si 共渗层氧化后的表面形貌和截面图及 XRD 图谱。由图可知, 经过 1200 °C 氧化 30 h 之后, 渗层表面并无块状氧化产物生成, 表面为层叠状的小颗粒状组织。从截面图上可以看出, 氧化后氧化层呈起伏状。但渗层与基体依然结合紧密。Al-Si 渗层经高温氧化后, 表面生成的氧化产物主要有 Al_2O_3 、 SiO_2 、 AlNbO_4 、 Nb_2O_5 。其中 AlNbO_4 为 Al_2O_3 与 Nb_2O_5 反应生成。

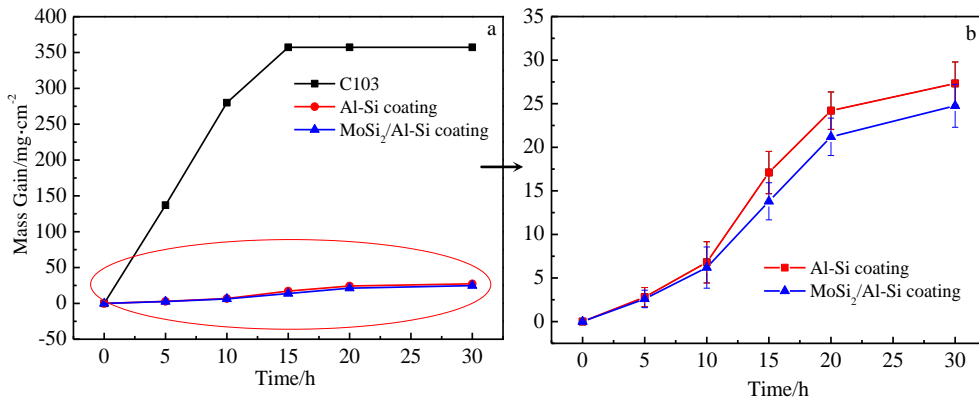


图 8 $\text{MoSi}_2/\text{Al-Si}$ 、Al-Si 涂层和 C103 基体 1200 °C 氧化 30 h 的增重曲线

Fig.8 Mass gain curves of $\text{MoSi}_2/\text{Al-Si}$ coating, Al-Si coating and C103 oxidized at 1200 °C for 30 h (Fig.8b is the enlargement of Al-Si, $\text{MoSi}_2/\text{Al-Si}$ coating in Fig.8a)

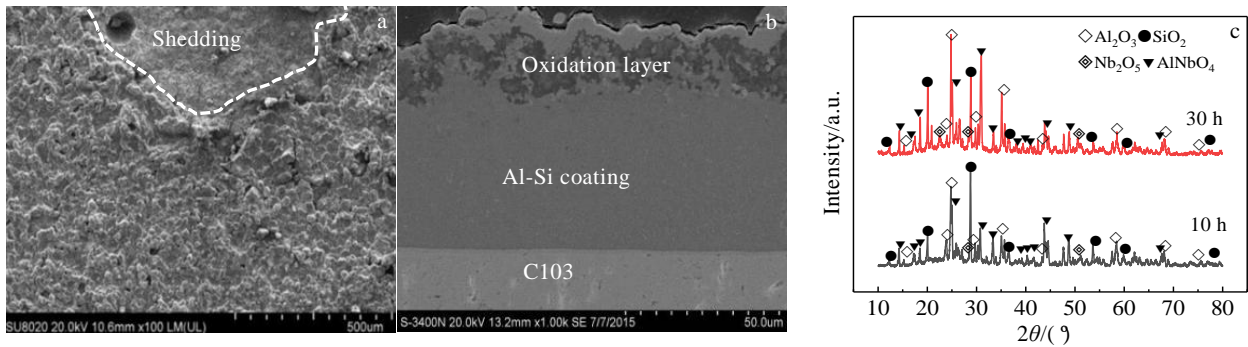


图 9 Al-Si/C103 氧化 30 h 后的形貌及 XRD 图谱

Fig.9 SEM images (a, b) and XRD patterns (c) of Al-Si/C103 coating after isothermal oxidation at 1200 °C for 30 h: (a) surface morphology and (b) cross section morphology

根据 2.2 节所述, 1050 °C 保温 8 h 下制备的渗层上表面富 Si 区主要为 NbSi₂ 和少量的 Nb₃Si₅Al₂, 下表层为 Al₃Nb。虽然此条件下的 Al₂O₃ 的吉布斯自由能比 SiO₂ 更负(在 1400 K 下, Al₂O₃ 的自由能为-1858.37 kJ/mol, SiO₂ 为-1051.91 kJ/mol)^[14], 但由于外表层以 Si 元素为主, 故随着氧化过程的进行, NbSi₂ 会氧化形成 SiO₂。在 SiO₂ 逐渐遭到破坏消耗后, 此时上表层中 Nb₃Si₅Al₂ 相氧化后生成致密 Al₂O₃ 膜对氧气进行阻挡。当 Al 含量降低至无法长时间维持 Al₂O₃ 的生成, 内部 Al 含量较高的 Al₃Nb 可作为 Al 元素的消耗补充。渗铝层中的 Al 含量决定了涂层在高温下的寿命, O 将穿透残余的氧化膜向基体内扩散, 与基体元素发生反应生成混合氧化膜。而混合氧化各组成成分间的热膨胀系数差异较大, 导致裂纹脱落等涂层失效现象出现。

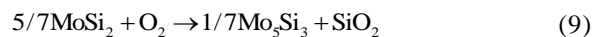
图 10 为 MoSi₂/Al-Si 涂层氧化 30 h 后的微观形貌以及 XRD 图谱。从图中可知, MoSi₂/Al-Si/C103 涂层氧化后生成连续致密的混合氧化层, 混合氧化物为 Al₂O₃、SiO₂、AlNbO₄ 和 Nb₂O₅。从经过 1200 °C 下氧化 30 h 后, 生成了大量的 SiO₂ 并具有一定的流动性, 能有效的填补孔隙, 阻止氧向内扩散。随着氧化过程的进行, SiO₂ 及 Al₂O₃ 膜层收到的应力逐渐增大, 导致 SiO₂ 膜层逐渐脱离涂层表面, 最终失效。其他氧化产物开始增多, 生成较多的 Nb₂O₅ 和立方结构的 AlNbO₄。其中除 Al₂O₃、SiO₂ 对基体起保护作用外, 涂层内部的 Al₃Nb 和 NbSi₂ 相继续提供了良好的 Al 源及 Si 源, 以作为保护性氧化膜消耗的补充, 有效的提高了其抗高温氧化性能。与 Al-Si 渗层相比, MoSi₂ 的存在可以有效防止 Si、Al 元素的快速消耗, 提高涂层的抗氧化性能。

图 11 为 MoSi₂/Al-Si/C103 涂层经 1200 °C 高温氧化后的截面形貌图及 EDS 元素分析。氧化初期, 原有 MoSi₂/Al-Si/C103 涂层中 Si、Mo 含量也还存在较多,

主要集中在涂层最外表面, 结合 XRD 图谱可知, 最外表面的成分主要为 SiO₂, 故 O 元素也主要分布于涂层外表面。当氧化 30 h 后, 外表层仍存在着 SiO₂, 此时 Al 元素亦向外扩散氧化后形成 Al₂O₃, 具备较好的抗氧化性能; 随着氧化时间延长, O 元素含量从外到内增多。较氧化初期时, 涂层表面的 Nb 元素含量也明显增多。Mo 元素已基本检测不到, MoSi₂ 的作用渐渐消失, 涂层的防护性能逐渐减弱, 此时涂层的抗氧化性能主要依靠 Al、Si 元素形成的保护性氧化膜来维持。

2.5.3 MoSi₂/Al-Si/C103 的高温氧化讨论

据相关研究表明^[15]MoSi₂ 在高温氧化时可能会发生如下 2 种反应:



根据表 2 中所列的相关物质热力学常数^[16], 对式(9)进行热力学计算:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 1/7 \times (-309616) - 847260 - 5/7 \times (-131712) \\ &= -797410.857 \text{ J/mol} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= 1/7 \times 207.342 + 46.861 - (5/7 \times 65.015 + 205.016) \\ &= -174.974 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta A_1 &= 3.769 \quad \Delta A_2 = 7.66 \quad \Delta A_3 = -10.159 \\ \Delta A_4 &= \Delta A_5 = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

由上述数据可以计算出式(9)的热容差 ΔC_p 的结果:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= \Delta A_1 + \Delta A_2 \times 10^{-3} T + \Delta A_3 \times 10^5 T^{-2} + \Delta A_4 \times 10^6 T^2 + \\ &\quad \Delta A_5 \times 10^8 T^3 \\ &= 3.769 + 7.669 \times 10^{-3} T - 10.159 \times 10^5 T^{-2} \end{aligned} \quad (13)$$

由热力学第二近似方程可得出式(9)的标准 Gibbs 自由能:

$$\begin{aligned} \Delta G_{(9)}^0 &= \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \Delta C T \left(\ln \frac{298}{T} + 1 - \frac{298}{T} \right) \\ &= -797410.857 + 174.974 T + \Delta C_p T \left(\ln \frac{298}{T} + 1 - \frac{298}{T} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

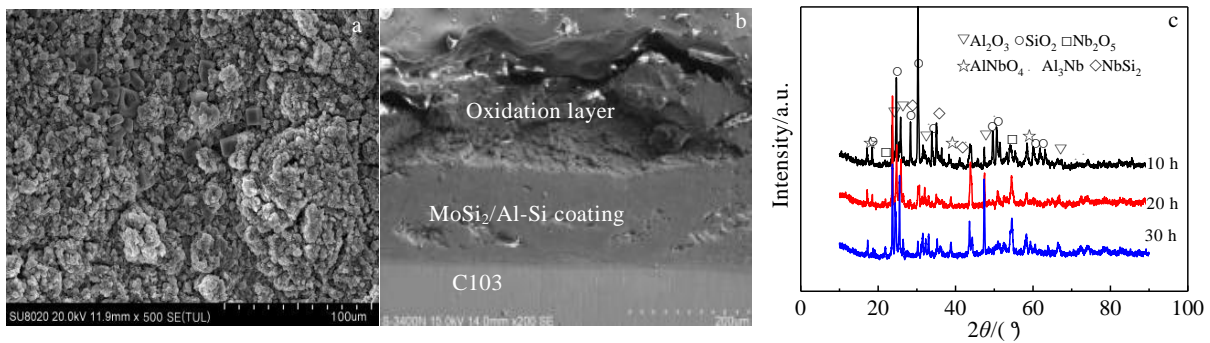


图 10 MoSi₂/Al-Si 涂层氧化后的微观形貌以及 XRD 图谱

Fig.10 SEM images (a, b) and XRD pattern (c) of MoSi₂/Al-Si coating after oxidation: (a) surface morphology and (b) cross section morphology

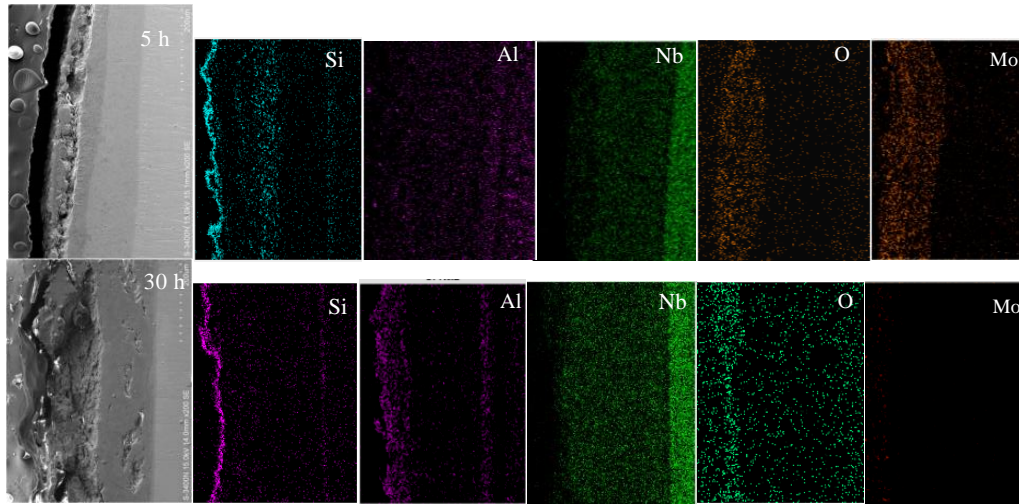


图 11 MoSi₂/Al-Si/C103 涂层 1200 °C 氧化 5 和 30 h 后截面形貌及 EDS 元素分析

Fig.11 Cross sections SEM images and EDS analysis of MoSi₂/Al-Si/C103 coating after oxidation at 1200 °C for 5 and 10 h

表 2 Mo、Si、O 3 种元素的部分化合物热力学数据

Table 2 Thermodynamic data of some compounds of Mo, Si and O^[16]

	ΔH_{298}^0	ΔS_{298}^0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
MoSi ₂	-131712	65.015	67.831	11.970	-6.569	0	0
Mo ₅ Si ₃	-309616	207.342	183.360	35.041	-12.000	0	0
MoO ₃	-360661	279.910	74.852	6.945	-15.439	-1.464	0
O ₂	0	205.016	29.957	4.184	-1.674	0	0
SiO ₂	-847260	46.861	55.982	15.397	-14.811	0	0

由于在氧化环境下气体分压不能忽略不计，所以反应式(9)的实际 Gibbs 自由能为：

$$\Delta G_{(9)} = -797410.857 + 174.974T + \Delta C_p T \left(\ln \frac{298}{T} + 1 - \frac{298}{T} \right) + RT \ln \left(\frac{1}{P_{O_2}} \right) \quad (15)$$

查阅热力学数据得 O₂ 在大气中的分压为：

$$P_{O_2} = 101325 \times 0.21 = 21278.25 \text{ Pa}$$

则式(15)可化为：

$$\Delta G_{(9)} = -797410.857 + 92.122T + \Delta C_p T \left(\ln \frac{298}{T} + 1 - \frac{298}{T} \right) \quad (16)$$

当 T=1473 K，将式(13)代入式(16)中，计算出反应式(9)在 1200 °C (1473 K) 时的 Gibbs 自由能为：

$$\Delta G_{(9)} = -455965.04 \text{ J/mol} < 0$$

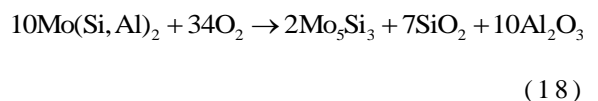
同理可以计算出反应式(10)的发生 Gibbs 自由能

$$\Delta G_{(10)} = -1923469 + 488.939T + \Delta C_p T \left(\ln \frac{298}{T} + 1 - \frac{298}{T} \right) + RT \ln \left(\frac{P_{MoO_3}}{P_{O_2}} \right) \quad (17)$$

代入数据后计算得： $\Delta G_{(10)} < 0$

通过以上热力学计算可知，在 1200 °C 氧化环境下，反应式(9)和(10)都可以发生。由于 MoO₃ 比 MoSi₂ 更稳定，且 Si 元素在氧化膜中的扩散比 Mo 元素更容易，所以在高温氧化的前期阶段，将会在涂层的表面生成 SiO₂，即反应式(10)。

随着高温氧化的进行，外层的 MoSi₂ 优先被氧化。SiO₂ 的生成起到一定的修复作用并减缓了内部 Si、Al 的消耗。氧化层的厚度不断增大，涂层中的 Si 元素不断向最外表面扩散(如图 11 所示)，由于 Si 元素不断的外扩散导致 MoSi₂ 和 NbSi₂ 相逐渐向低硅含量的化合物转变。随着 O 元素在样品中扩散含量的增多，Si 元素逐渐不足，则由内部 Mo(Si,Al)₂、NbSi₂、Al₃Nb、Nb₅Si₃ 等相氧化形成保护性氧化膜对氧扩散进一步阻挡。其中 Mo(Si,Al)₂ 为 C40 型结构，具有良好的抗氧化性，样品外表面可以形成氧化铝层，从而保护样品内部不被进一步氧化^[17]。在 1200 °C 空气中有如下反应：





与图 11 元素分布结果一致,大量的 Si 元素存在于涂层的表面。在 Al 元素初始阶段主要存在于靠近基体的下部,由于涂层上部的熔融层致密性高,且形成的氧化膜起一定的保护作用,所以 Al 元素在氧化前期阶段的外扩散有限。随着上层部分的消耗及破坏,Al 在高温下同时向两边扩散,向外扩散形成 Al_2O_3 ,向内与基体发生二次反应。

$\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ 高温氧化时会生成 SiO_2 和 Al_2O_3 。 Al_2O_3 的生成不但减缓了 Si 元素的消耗,而且 Al_2O_3 也能有效阻止氧向内扩散,提高涂层的抗氧化能力。而 SiO_2 在表面张力的作用下,能对孔洞进行填补修复。高温呈流动性的 SiO_2 在冷却过程中由于应力释放,会导致涂层中裂纹的产生。与之相比,Al-Si 共渗层由于表面 Nb 含量较高,铌氧化物(如 Nb_2O_5)不具备抗氧化性,氧化初期 SiO_2 的生成虽然能提供保护,但随着氧化时间延长, Si 元素消耗,渗层表面很难形成连续致密的保护性氧化膜(从图 9 可见有明显的脱落现象),逐渐失去防护作用。因此, $\text{MoSi}_2/\text{Al-Si}$ 涂层比单一的 Al-Si 渗层具有更优的抗氧化性。

3 结 论

1) 在铌合金表面采用 Al-Si 共渗制备的 Al-Si/C103 试样,结果表明:共渗温度越高、保温时间越长,涂层厚度越大,且涂层与基体结合良好。

2) 共渗层主要分为上表层富 Si 区和下表层富 Al 区,两区中间存在过渡带。随着温度升高 Si 元素区域的范围扩大,Al 元素区域范围减小,过渡带渐渐消失。

3) 激光熔覆制备 $\text{MoSi}_2/\text{Al-Si}$ 涂层连续致密,与基体呈冶金结合。与 Al-Si 渗层相比, $\text{MoSi}_2/\text{Al-Si}$ 涂层的高温氧化性优于 Al-Si 涂层。 $\text{MoSi}_2/\text{Al-Si}$ 涂层氧化后,部分 MoSi_2 氧化时生成挥发性的 MoO_3 和 Si 元素的迁移导致氧化过程中涂层孔洞的产生。而生成大量的 SiO_2 ,在高温下对涂层起到了一定的修复作用,使之抗氧化性能更加优异。

参考文献 References

- [1] Huang Zujiang(黄祖江), Jiang Zhiqiu(蒋智秋), Dong Wanbing(董婉冰) et al. *Journal of Materials Engineering* (材料工程)[J], 2018, 46(1): 44
- [2] Zhang Song(张松), Guo Xiping(郭喜平). *Materials Review* (材料导报)[J], 2012, 26(19): 95
- [3] Majumdar S, Kishor J, Paul B et al. *Corrosion Science*[J], 2015, 95: 100
- [4] Mastanaiah P, Reddy G M, Prasad K S et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2014, 214(11): 2316
- [5] Perepezko J H. *Materials Science*[J], 2009, 326(5956): 1068
- [6] Qi Tao(齐涛), Guo Xiping(郭喜平). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2010(1): 12
- [7] Li Weizhou(李伟洲), Wang Qimin(王启民), Gong Jun(宫骏) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(5): 561
- [8] Qin Zehua(秦泽华), Yang Yang(杨阳), Huang Zhujiang(黄祖江) et al. *Material Protection*(材料保护)[J], 2015, 48(7): 15
- [9] Yang Yang(杨阳), Huang Zujiang(黄祖江), Tang Shiguang(唐仕光) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(12): 3954
- [10] An Geng(安耿). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2013, 37(2): 55
- [11] Le Sun, Fu Qian-Gang, Fang Xiang-Qing et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 352: 182
- [12] Fu Wenbin(符文彬), Dai Mingjiang(代明江), Wei Chunbei(韦春贝) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2016, 45(10): 2543
- [13] Tian X D, Guo X P. *Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 203(9): 1161
- [14] Liang Yingjiao(梁英教), Che Yinchang(车荫昌), Li Naijun(李乃军) et al. *Handbook of Inorganic Thermodynamics*(无机物热力学手册)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1994: 1
- [15] Zhang Yingyi, Li Yungang, Bai Chenguang. *Ceramics International*[J], 2017, 43(8): 6250
- [16] Ye, Dalun(叶大伦), Hu, Jianhua(胡建华). *The Practical Thermodynamics Data book of Inorganic Substances, 2nd ed* (实用无机物热力学数据手册, 第2版)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 45
- [17] Li Xue(李雪), Lu Gonghao(卢公昊), Wang Miao(王淼) et al. *Journal of Materials and Metallurgy* (材料与冶金学报) [J], 2015, 14(2): 131

High Temperature Oxidation Resistance of Duplex Coatings Prepared by Pack Cementation Combined with Laser Cladding Technology

Wei Jingquan^{1,2}, Zhang Xiuhai^{1,2}, Yang Ruixia^{1,2}, Dong Wanbing^{1,2}, Li Weizhou^{1,2}

(1. Guangxi University, Nanning 530004, China)

(2. Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metals and Featured Materials, Nanning 530004, China)

Abstract: In order to improve oxidation resistance of niobium alloy, an Al-Si coating was prepared on the surface of the niobium alloy by Al-Si co-deposition and then a MoSi₂ coating was prepared continuously by laser cladding technique. The growth mechanism of the Al-Si co-deposition was investigated and the high-temperature oxidation resistance was discussed by comparing the Al-Si layer to the MoSi₂/Al-Si coating. The results show that the formation process of the Al-Si coating is derived from the sequential deposition of Al and Si elements, and Al₃Nb phase is preferentially formed. The thickness x and the holding time t follow the relationship: $x=At^{1/2}+7.4$, where $A=11.6$ at 1000 °C and $A=16.2$ at 1050 °C. The MoSi₂/Al-Si coating prepared by laser cladding is uniformly continuous and compact, which is tightly bound to the substrate without cracks and holes found. MoSi₂, Al₃Nb, NbSi₂, Nb₅Si₃ and Mo(Si,Al)₂ phases are detected in the as-deposited duplex coatings. After oxidation at 1200 °C, a large amount of SiO₂ are formed to prevent the inward diffusion of oxygen atoms on the Al-Si coating and the MoSi₂/Al-Si coating. Compared with the Al-Si coating, presence of continuous oxide scales on the duplex coatings effectively avoids rapid consumption of the Al-Si layer, so that the MoSi₂/Al-Si coating exhibit more excellent high temperature oxidation resistance.

Key words: niobium alloy; Al-Si co-deposition; laser cladding; high temperature oxidation

Corresponding author: Li Weizhou, Ph. D., Professor, School of Resources, Environment and Materials, Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metals and Featured Materials, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China, Tel: 0086-771-3270152, E-mail: liwz2008@hotmail.com