

Nb-Ti-Si 合金表面辉光离子渗 Mo/包埋渗 Si 制备 MoSi_2 涂层的研究

曹正, 田晓东, 李宁, 王利捷, 吕娜

(长安大学 材料学院, 西安 710064)

摘要: 目的 在 Nb-Ti-Si 合金表面制备 MoSi_2 涂层。方法 先进行辉光离子渗 Mo, 再进行包埋渗 Si。分析温度对渗 Mo 层表面形貌、厚度、元素互扩散的影响, 以及渗 Si 后涂层的表面形貌和结构。结果 在 1100 °C 进行辉光离子渗 Mo, 渗 Mo 层与基体形成了显著的互扩散。对渗 Mo 层进行包埋渗 Si 后, 所形成的涂层组织致密, 具有多层结构, 由外向内依次为 MoSi_2 层、 NbSi_2 层和 Nb_5Si_3 层, 在 MoSi_2 和 NbSi_2 层之间存在 (Mo, Nb) Si_2 互扩散区。结论 通过辉光离子渗/包埋渗的方法, 可以在 Nb-Ti-Si 合金表面制备 MoSi_2 涂层, 且涂层与基体呈冶金结合, 结合较好。

关键词: Nb-Ti-Si 合金; 辉光离子渗; 包埋渗; MoSi_2 涂层

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)01-0068-04

Preparation of MoSi_2 Coating on Nb-Ti-Si Alloy by Glow Plasma Deposition of Mo/Pack Cementation of Si

CAO Zheng, TIAN Xiao-dong, LI Ning, WANG Li-jie, LYU Na

(School of Materials, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

ABSTRACT: **Objective** To prepare the MoSi_2 coating on the surface of Nb-Ti-Si alloy. **Methods** The coating was prepared through glow plasma deposition of Mo and pack siliconization. The effects of temperature on the microstructure, thickness and element distribution of the deposited Mo layer were analyzed, and the coating structure of the Mo layer after siliconization was investigated. **Results** Elements inter-diffusion between the glow plasma deposited Mo layer and the substrate was significant at 1100 °C; after siliconization, dense MoSi_2 coating was formed on the substrate. The MoSi_2 coating had a multi-layer structure. From the surface to the substrate, the MoSi_2 coating was consisted of the MoSi_2 layer, the NbSi_2 layer and the Nb_5Si_3 layer; a (Mo, Nb) Si_2 inter-diffusion zone was formed between the MoSi_2 layer and the NbSi_2 layer. **Conclusion** The MoSi_2 coating could be prepared on the surface of the Nb-Ti-Si alloy through glow plasma deposition of Mo/pack siliconization. The coating had metallurgical bonding with the substrate.

收稿日期: 2014-08-03; 修订日期: 2014-09-19

Received: 2014-08-03; Revised: 2014-09-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51201018); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(201410710112)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51201018) and Shaanxi Provincial College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program (201410710112)

作者简介: 曹正(1986—), 男, 浙江人, 硕士, 主要从事材料表面改性的研究。

Biography: CAO Zheng (1986—), Male, from Zhejiang, Master, Research focus: surface modification of materials.

通讯作者: 田晓东(1980—), 男, 陕西人, 博士, 讲师, 主要从事材料表面改性方面的研究。

Corresponding author: TIAN Xiao-dong(1980—), Male, from Shaanxi, Ph. D., Lecturer, Research focus: surface modification of materials.

KEY WORDS: Nb-Ti-Si alloy; glow plasma deposition; pack cementation; MoSi₂ coating

Nb-Ti-Si 合金熔点高,密度适中,高温力学性能好,在航空、航天和核工业等领域有着广泛的应用^[1]。但该合金高温抗氧化性较差^[2],易氧化生成无保护作用的氧化物^[3],因此在高温领域的应用受到限制。目前提高合金高温抗氧化性能的主要途径为:合金化法、细化晶粒法以及涂层保护法。合金化虽然可以在一定程度上改善钼基合金的高温抗氧化性,但过量加入合金元素会影响其力学性能,因此合金化具有一定的局限性^[4]。大量氧化研究结果表明,合金的抗氧化能力可以因晶粒尺寸的减小而得到一定的提高^[5],但是目前有关晶粒细化改善钼及钼合金抗氧化性能的深入研究比较少。而在合金表面制备抗氧化涂层是兼顾合金抗氧化与保持良好机械性能的有效途径。因此,在研究钼合金基体材料的同时,研究钼合金表面的抗高温氧化涂层是十分必要的^[6-7]。

钼基合金表面高温抗氧化涂层以硅化物涂层为主^[8],而 MoSi₂ 具有优良的高温抗氧化性能,是极有潜力的涂层体系。肖来荣等^[9]采用料浆法先在 C103 钼合金基体上浸涂钼层,然后采用包渗法硅化制备 MoSi₂ 涂层;殷磊等^[10]采用料浆烧结法在纯钼表面制备 MoSi₂ 涂层;张中伟等^[11]通过等离子喷涂或电弧沉积制备 Mo 层,然后硅化获得 MoSi₂ 涂层。然而,以上方法所形成的 MoSi₂ 涂层多存在组织不致密或涂层与基体界面结合强度差的缺点。文中采用辉光离子渗和包埋渗相结合的方法,在 Nb-Ti-Si 合金表面制备 MoSi₂ 涂层。通过辉光离子渗可在合金表面形成致密的 Mo 沉积层^[12],而包埋渗法则有助于涂层与基体间形成冶金结合。

1 实验

通过真空自耗电弧熔炼法制备新型钼基超高温母合金锭,名义成分为 Nb-18Ti-14Si (原子数分数,%)。利用电火花线切割法从母合金锭上切取 5 mm×5 mm×6 mm 试样,用 80#—400# 水砂纸依次打磨,再用超声波清洗并吹干。

采用先辉光离子渗 Mo,再包埋渗 Si 的方法制备 MoSi₂ 涂层。辉光离子渗 Mo 温度为 1050 ℃ 和 1100 ℃,时间为 4 h。Mo 沉积源为纯 Mo 丝(其纯度为 99.5%),Mo 丝和基体间距离约为 10 mm,沉积时气压约为 32 ~ 35 Pa,Mo 丝和试样所加电压约为 650 V。

沉积 Mo 之前,用 Ar 离子轰击清洗试样表面。包埋渗 Si 温度为 1300 ℃,保温时间为 5 h,渗剂组成为 16Si-4NaF-80Al₂O₃ (质量分数,%)。实验时,将被渗试样埋入装有渗剂的刚玉坩埚中,用高温粘结剂密封,装料后将包埋渗炉抽真空,随后充氩气保护。

利用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层形貌,利用 Horiba X-Max 能谱仪 (EDS) 分析涂层的成分及元素分布。采用 Bruker D8AA25 X 射线衍射仪分析涂层的物相组成,靶材为 Cu 靶。

2 结果与分析

2.1 渗 Mo 层组织形貌

Nb-Ti-Si 合金在不同温度下辉光离子渗 Mo,形成的渗 Mo 层表面 SEM 形貌 (二次电子像) 见图 1。如图 1a 所示,1050 ℃ 形成的渗 Mo 层表面由颗粒堆砌而成,颗粒分布均匀,无明显裂纹。如图 1b 所示,1100 ℃ 形成的渗 Mo 层表面颗粒状不明显,无裂纹。可见当沉积温度为 1100 ℃ 时,获得的 Mo 层表面更为平整致密。

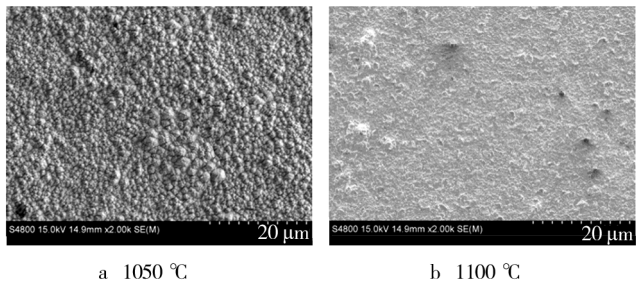


图 1 不同温度下形成的渗 Mo 层表面 SEM 形貌
Fig.1 Surface SEM images of Mo coatings formed at different temperatures

图 2 为渗 Mo 层的截面 BES (背散射电子) 形貌及线扫描图谱。可以看出,Mo 沉积层组织致密,无裂纹或孔洞存在。1050,1100 ℃ 形成的渗 Mo 层厚度分别约为 23,43 μm,后者比前者厚,这与沉积温度升高有关^[13]。由图 2 中 Nb, Mo 元素的线扫描谱可以看出;Mo 沉积层与基体间形成了互扩散层,1050 ℃ 时厚约 1 μm,1100 ℃ 时厚约 3 μm。1100 ℃ 形成的互扩散层比 1050 ℃ 形成的厚,这主要是温度升高,原子扩散能力增强的原因。

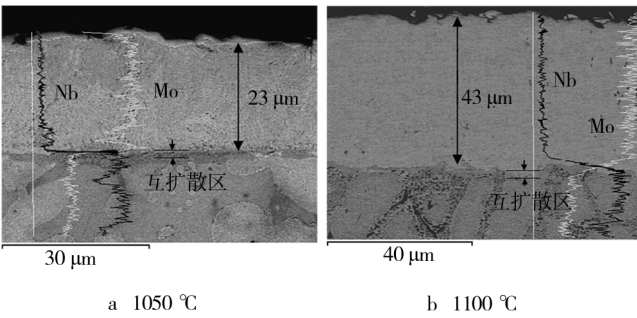


图 2 不同温度下形成的渗 Mo 层截面 BSE 形貌及线扫描图谱
Fig.2 Cross-sectional BSE images and elements line scanning of Mo coatings formed at different temperatures

2.2 MoSi₂ 涂层的组织形貌与结构

Nb-Ti-Si 合金在 1100 °C 进行 4 h 辉光离子渗 Mo, 再在 1300 °C 进行 5 h 包埋渗 Si, 所形成的涂层表面和截面形貌见图 3, 表面和截面 XRD 图谱见图 4。进行截面 XRD 分析前, 将涂层自表面磨去了约 100 μm。

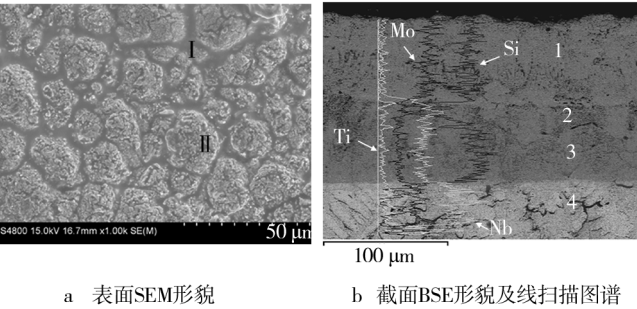


图 3 辉光离子渗 Mo/包埋渗 Si 后涂层形貌及线扫描分析
Fig.3 SEM image and elements line scanning of the coating prepared by glow plasma deposition of Mo/pack siliconization

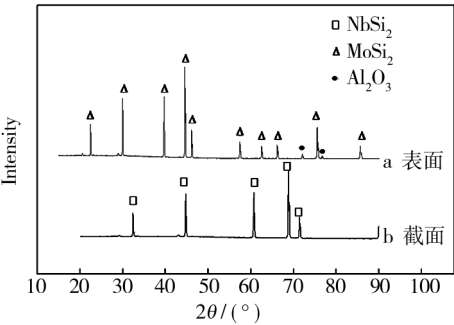


图 4 辉光离子渗 Mo/包埋渗 Si 后涂层 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of the coating prepared by glow plasma deposition of Mo/pack siliconization

由图 3a 可以看出, 包埋渗 Si 后, 表面形成了岛屿状组织, 对其进行 EDS 成分分析表明: I 处主要为 Al, O 和 Si 元素; II 处主要为 Mo 和 Si 元素, 且 Mo/Si 原

子比约为 1 : 2。结合图 4 曲线 a 可知, I 处主要是包埋渗过程中粘附在表面的渗剂, II 处为形成的 MoSi₂ 相。有研究表明, 涂层表面所粘附的渗剂对涂层的抗氧化性能有益^[14]。

由图 3b 可以看出, 包埋渗 Si 后所形成的涂层组织较致密, 无裂纹存在。对 1, 2, 3, 4 区域进行成分分析, 结果如表 1 所示。结合图 3b 中的线扫描图谱及图 4 的 XRD 分析, 涂层由外向内可分为三层: MoSi₂ 层、NbSi₂ 层和 Nb₅Si₃ 层。MoSi₂ 层和 NbSi₂ 层之间存在厚约 4 μm 的互扩散区, 结合能谱分析可知, 互扩散区组成为 (Mo, Nb) Si₂, 应是渗 Mo 时形成的互扩散区硅化而来。MoSi₂ 层厚约 70 μm, 较渗 Si 前的 Mo 层明显增厚, 这是由于 MoSi₂ 和 Mo 的摩尔体积分别为 24.1, 9.4 cm³/mol^[15-16], 反应扩散形成硅化物后体积增大所致。NbSi₂ 层厚约 63 μm。Nb₅Si₃ 层厚约 3 μm, 是 Mo 层完全硅化后, Si 继续向内扩散并与基体发生反应形成的^[17], 其厚度与包埋渗 Si 的温度和时间有关。(Mo, Nb) Si₂ 与 Nb₅Si₃ 层的形成有助于增强涂层各层间及涂层与基体间的结合强度^[10, 17]。

表 1 图 3b 中不同区域能谱分析
Tab.1 EDS analyses of the different zones in Fig.3b

区域	原子数分数/%			
	Mo	Nb	Si	Ti
1	34.24	—	65.70	0.06
2	18.64	10.76	61.52	0.12
3	—	29.76	67.14	3.10
4	—	18.07	15.22	5.38

3 结论

通过辉光等离子渗 Mo 后包埋渗 Si 的方法, 可以在 Nb-Ti-Si 合金表面制备组织致密且与基体呈冶金结合的 MoSi₂ 涂层。在 1100 °C 进行辉光离子渗 Mo, 形成的渗 Mo 层与基体形成了显著的互扩散; 再进行包埋渗 Si, 形成了具有多层结构的涂层, 由外向内依次为 MoSi₂ 层、NbSi₂ 层和 Nb₅Si₃ 层, 在 MoSi₂ 层和 NbSi₂ 层之间存在 (Mo, Nb) Si₂ 互扩散区。

参考文献

[1] WANG Dong-hui, ZHANG Xin, LI Zhong-kui, et al. The Mechanical Properties and Strengthening Mechanism of Nb-

- based Super-alloys [J]. *Procedia Engineering*, 2012, 27: 1233—1240.
- [2] SARATH E, MENON K, MADAN G M. High Temperature Oxidation in Multicomponent Nb Alloys [J]. *Material Science Forum*, 2005, 475—479: 717—720.
- [3] 王镐. 高温铌合金 [J]. *稀有金属快报*, 1999, 18(6): 9—12.
- WANG Hao. High Temperature Niobium Alloy [J]. *Rare Metals Letters*, 1999, 18(6): 9—12.
- [4] NICHOLLS J R. Advances in Coating Design for High-performance Gas Turbines [J]. *MRS Bulletin*, 2003, 9: 659—670.
- [5] 楼翰一. 高温合金微晶涂层的发展 [J]. *吉林工学院学报*, 1997, 18(3): 1—8.
- LOU Han-yi. Development of Microcrystalline Coatings of Superalloys [J]. *Journal of Jilin Institute of Technology*, 1997, 18(3): 1—8.
- [6] 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.
- [7] 赵群, 于永泗. 铌基合金的抗高温氧化性研究 [J]. *材料导报*, 2003, 17(2): 29—31.
- ZHAO Qun, YU Yong-si. Research on Nb-based Alloys' High Temperature Oxidation Resistance [J]. *Materials Review*, 2003, 17(2): 29—31.
- [8] 肖来荣, 易丹青, 殷磊, 等. 铌及铌合金高温涂层研究进展 [J]. *材料导报*, 2004, 18(1): 13—15.
- XIAO Lai-rong, YI Dan-qing, YIN Lei, et al. Progress in Research on High Temperature Protective Coating of Nb and Nb-based Alloys [J]. *Materials Review*, 2004, 18(1): 13—15.
- [9] 肖来荣, 易丹青, 蔡志刚, 等. 包渗法制备硅化物涂层的结构形貌及形成机理 [J]. *中南大学学报 (自然科学版)*, 2008, 39(1): 48—53.
- XIAO Lai-rong, YI Dan-qing, CAI Zhi-gang, et al. Microstructure and Formation Mechanism of Silicide Coating Prepared by Pack Cementation [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2008, 39(1): 48—53.
- [10] 殷磊, 易丹青, 肖来荣, 等. 铌表面 MoSi₂ 高温涂层的形貌和结构研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(1): 91—94.
- YIN Lei, YI Dan-qing, XIAO Lai-rong, et al. Morphology and Structure of MoSi₂ Coating on Niobium Alloy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(1): 91—94.
- [11] 张中伟, 王俊山, 许正辉, 等. 不同制备工艺对 MoSi₂ 涂层抗氧化性能的影响 [J]. *宇航材料工艺*, 2007, 37(1): 58—60.
- ZHANG Zhong-wei, WANG Jun-shan, XU Zheng-hui, et al. Preparation Processes Affecting Anti-oxidation Property of MoSi₂ Layer on SiC Coated C/C Composites [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2007, 37(1): 58—60.
- [12] 田晓东, 王利捷, 孙波. 沉积温度对 TC4 钛合金表面辉光离子渗 Mo 层组织和耐磨性能的影响 [J]. *航空材料学报*, 2013, 33(4): 43—47.
- TIAN Xiao-dong, WANG Li-jie, SUN bo. Effects of Deposition Temperature on Microstructure and Wear Resistance of Mo Coating Prepared by Glow Plasma Deposition on TC4 Titanium Alloy [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2013, 33(4): 43—47.
- [13] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2006.
- TIAN Min-bo. Thin Film Technologies and Materials [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006.
- [14] XIAO Lai-rong, CAI Zhi-gang, YI Dan-qing. Morphology Structure and Formation Mechanism of Silicide Coating by Pack Cementation Process [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(5): 239—244.
- [15] TANG Zhi-hong, THOM Andrew J, KRAMER M J, et al. Characterization and Oxidation Behavior of Silicide Coating on Multiphase Mo-Si-B Alloy [J]. *Intermetallics*, 2008, 16: 1125—1133.
- [16] 谢辉, 张国君, 王德志, 等. 钼粉末冶金过程及钼材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- XIE Hui, ZHANG Guo-jun, WANG De-zhi, et al. Molybdenum Powder Metallurgy Process and Molybdenum Materials [M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [17] 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 [D]. 西安: 西北工业大学, 2007.
- ZHAO Lu-xiang. Microstructural Formation and High Temperature Oxidation Resistance of Pack Siliconized Coatings on an Nb Silicide Based Alloy [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2007.