

钼合金 MoSi_2 涂层高温热震行为与裂纹扩展

肖来荣^{1,2}, 张 贝¹, 蔡圳阳^{1,2}, 孙国基¹, 李 威¹, 刘建飞¹, 朴晟铭¹

(1. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

(2. 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 采用料浆烧结法在钼合金表面制备了 MoSi_2 涂层, 利用内热法测试了涂层室温~1600 °C 抗热震性能, 通过扫描电镜 (SEM)、电子探针 (EPMA)、波谱分析 (WDS) 和 X 射线衍射 (XRD) 仪等测试手段分析了不同热震次数的涂层微观形貌、组织结构以及裂纹萌生扩展。结果表明: 涂层可承受室温~1600 °C 热震 400 次, 热震过程中涂层由原始的 MoSi_2 - Mo_5Si_3 双层结构演变为 SiO_2 - MoSi_2 - Mo_5Si_3 多层结构, 涂层热震初期形成纵向裂纹并不断向基体扩展, 热震后期裂纹贯穿涂层到达基体, MoO_3 挥发使涂层/基体界面应力增大产生横向裂纹, 导致涂层剥落失效。

关键词: 钼合金; 硅化物涂层; MoSi_2 ; 热震; 裂纹扩展

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)11-3387-06

钼及钼合金具有熔点高、比强度高、高温性能优异和热膨胀系数低等优点, 日益成为现代工业、航空航天与核工业领域高温结构件重要的候选材料^[1-4]。近年来, 随着宇航技术、核工业技术水平不断提高, 各类钼合金热端部件工作温度大幅提高至 1500 °C 以上^[5,6], 且往往需要承受多次热震冲击、长时间服役, 这对钼合金材料提出了越来越高的要求。但钼及钼合金抗氧化性能极差, 750 °C 以上便发生灾难性氧化, 严重制约了其在高温有氧环境中的工程应用^[7-10]。高温抗氧化涂层是解决钼及钼合金氧化失效问题的有效方式。在诸多抗氧化涂层体系中, MoSi_2 涂层以其优异的高温抗氧化能力、较匹配的热膨胀系数、良好的综合性能, 成为钼及钼合金高温保护的最佳选择之一^[11-13]。国内外对钼合金 MoSi_2 涂层进行了一系列研究^[14-16], 但大多数研究侧重于 MoSi_2 涂层体系改性和高温静态抗氧化性能与组织演变, 热震行为与裂纹萌生失效机制研究较少, 尤其是钼合金 MoSi_2 涂层室温~1600 °C 热震行为尚无公开报道, 而实际应用中涂层往往并非在恒温条件下服役, 高温抗热震性能研究对于涂层实际使用寿命评估尤为重要。

本研究采用料浆烧结法^[17]在钼合金表面制备了 MoSi_2 涂层, 相对于国内外实验研究普遍采用的包渗法、等离子喷涂法等方法, 料浆烧结法具有成本低、

效率高、工艺简单等优点, 近年来被广泛应用于硅化物涂层实际生产制备中。本研究采用内热法对涂层试样进行室温~1600 °C 高温热震试验, 观察涂层热震过程中表面与截面形貌变化, 重点研究了钼合金 MoSi_2 涂层室温~1600 °C 热震性能、涂层热震过程组织结构演变及其涂层裂纹萌生失效机制。

1 实 验

实验采用 TZM 钼合金 (名义成分为 $\text{Mo}-0.5\text{Ti}-0.1\text{Zr}-0.02\text{C}$, 质量分数 %) 作为基材, 利用电火花线切割切取 70 mm×10 mm×1 mm 的条状试样, 依次经 400#、600#、800# 水磨砂纸打磨后, 再经喷砂处理、超声波清洗后备用。 Mo 粉、 Si 粉、粘结剂按质量比 30:69.5:0.5 进行称重配比, 放入球磨罐并加入适量乙醇作为球磨溶剂, 经 300 r/min 球磨 6 h 后形成料浆, 采用喷涂法制备在 TZM 钼合金试片上, 经 200 °C 干燥后置入真空烧结炉经 1450 °C 烧结 30 min 后制得 TZM 合金 MoSi_2 涂层。

利用内热法测定涂层室温~1600 °C 热震性能 (自制测试设备简图如图 1 所示), 从室温开始加热 20 s 升温至 1600 °C 保温 60 s, 20 s 空冷至室温, 记为 1 个周期, 重复这一过程, 当涂层出现黑色点状突起或冒烟等明显失效特征时, 认定涂层失效。为保证实验

收稿日期: 2017-11-15

基金项目: 国家科技重大专项 (0101040201); 国家自然科学基金重点项目 (U1637210); 中南大学创新驱动计划项目 (51271203); 国家级大学生自由探索创新实验项目 (201610533388)

作者简介: 肖来荣, 男, 1968 年生, 博士, 教授, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88877499, E-mail: xiaolr@csu.edu.cn

结果相对准确,以 5 个同批次同炉试样的平均热震次数作为涂层有效抗热震次数。

对原始涂层及热震不同次数的涂层进行组织与形貌观察,利用 Sirion200 型场发射扫描电镜 (SEM) 对涂层形貌进行观察;采用配备波谱仪 (WDS) 的日本电子 JEOL JXA-8230 型电子探针显微分析仪 (EPMA) 对涂层氧化前后表面、截面进行观察和成分分析,工作电压 20 kV,工作电流 2×10^{-8} A;借助 D/max 2500 X 射线衍射 (XRD) 仪分析涂层氧化挥发物的相组成,靶材为 Cu 靶, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,扫描速率 $8^\circ/\text{min}$ 。

2 结果与分析

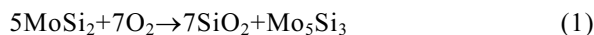
2.1 涂层抗热震试验结果

料浆烧结法制备的钼合金 MoSi_2 涂层室温 $\sim 1600^\circ\text{C}$ 有效抗热震次数为 400 次。热震 100 次时,试样表面形成连续的类玻璃膜,通过扫描电镜观察涂层表面未见明显裂纹;热震 200 次后,试样表面开始出现肉眼可见透明小气泡,利用扫描电镜观察该区域涂层发现有微裂纹产生;热震 300 次后,试样表面小气泡增多,微观可见涂层裂纹数量增多、变粗且朝基体扩展生长。热震 400 次后,试样产生大量白色烟雾,微观可见裂纹延展至基体、基体被烧蚀且烧蚀区域附近涂层剥落,判定涂层热震失效。

2.2 涂层抗热震性能及组织演变

2.2.1 涂层表面形貌变化

图 2 为钼合金 MoSi_2 涂层表面原始形貌与热震不同次数后表面形貌。图 2a 为原始涂层表面形貌,涂层由连续的灰色颗粒紧密嵌合组成,WDS 分析显示灰色颗粒的元素原子比为 $\text{Si}:\text{Mo} \approx 2:1$,推测其为 MoSi_2 相;图 2b 为涂层高温热震 100 次后表面形貌,与原始涂层相比,表面呈波浪状凹凸不平,生成了尺寸更大的颗粒状氧化物,WDS 显示其元素原子比为 $\text{Si}:\text{O} \approx 1:2$,推测为 SiO_2 相。涂层热震过程中可能发生了如下反应^[18]:



生成的 SiO_2 氧化膜与 MoSi_2 主体层热膨胀系数差别较大,使涂层在热震时形成热应力,随着热震持续进行,热应力增大导致氧化膜出现微裂纹,如图 2c 涂层热震 200 次后表面形貌,在应力集中处出现细小的裂纹萌生并不断扩展。热震 300 次后涂层表面形貌如图 2d 所示,随着高温热震进一步进行,微裂纹不断扩展生长至涂层试样中心区域,且裂纹逐渐变宽。热震 400 次后涂层表面如图 2e 所示,较宽的裂纹逐渐聚集且数量增多,并观察到 SiO_2 膜开裂现象。

图 2f 是热震 400 次后在距离涂层试样中心约 1 cm 处发现涂层剥落失效,剥落处已落出涂层基体,在涂层裂纹处发现有白色物质生成,WDS 显示其为 MoO_3 。涂层优先在试样该处失效的原因可能是:(1)由于测试需要,涂层试样需用力夹紧,而 MoSi_2 涂层很脆,该区域易出现少量微裂纹;且经受了较多次数热震测试后,试样出现轻微弯曲,该失效区域正是弯曲程度最大的区域,在宏观应力作用下涂层更易产生裂纹与失效现象;(2)此处温度与中心区域温度接近且离水冷夹头距离更近,热震时升温 and 降温速率更快,使该区域涂层产生的热应力更大,导致涂层加快剥落失效。

2.2.2 截面形貌变化

原始涂层及热震 100 次后的截面背散射形貌及其 EPMA 元素分析如图 3 所示。料浆烧结法制备的钼合金 MoSi_2 原始涂层截面外层相对疏松多孔,有少量缺陷,主体层均匀致密,元素分析显示涂层主体为 MoSi_2 相,厚度约为 $99.6\ \mu\text{m}$ 。从图 3a 左上角放大图像可见,在涂层与基体交界处存在一层厚约 $1.5\ \mu\text{m}$ 的扩散层,电子探针 WDS 元素分析显示扩散层组成为 Mo_5Si_3 相。热震后涂层在背散射衬度下呈现多相结构,如图 3c 所示,涂层厚度增加至 $142\ \mu\text{m}$,涂层最外层生成了一层厚约为 $19.6\ \mu\text{m}$ 的玻璃态 SiO_2 膜,结合图 3b 涂层截面 EPMA 元素分析结果和 Mo-Si 等温截面图^[19]可知,热震后涂层截面组织分布从外至内各层依次为 SiO_2 、 MoSi_2 和 Mo_5Si_3 。 MoSi_2 主体层外层比热震前更疏松,原有孔洞等缺陷在热震过程中聚集、长大导致出现纵向延展性缺陷,氧通过缺陷向内扩散并与 MoSi_2 反应生成一层 SiO_2 膜,将 MoSi_2 主体层分成 2 层,外层约为 $20.3\ \mu\text{m}$,内层约为 $65.1\ \mu\text{m}$ 。随着这些纵向延展性缺陷被玻璃态 SiO_2 膜填充,避免了氧进一步向涂层内部扩散。由于氧化反应造成 MoSi_2 层较原始涂层而言厚度减小,而 Mo_5Si_3 层厚度由 $1.5\ \mu\text{m}$ 增加至 $31.5\ \mu\text{m}$ 。 Mo_5Si_3 层厚度的增加,一是由于 MoSi_2

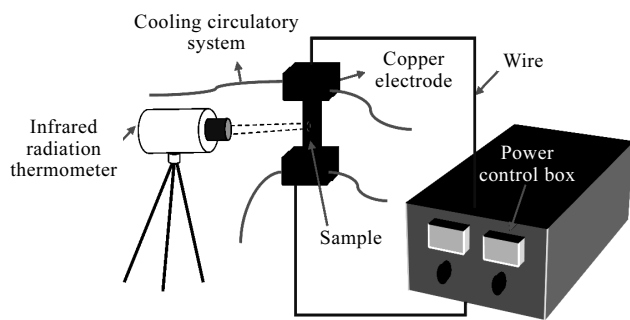


图 1 高温氧化试验装置简图

Fig.1 Schematic diagram of the device for high temperature oxidation

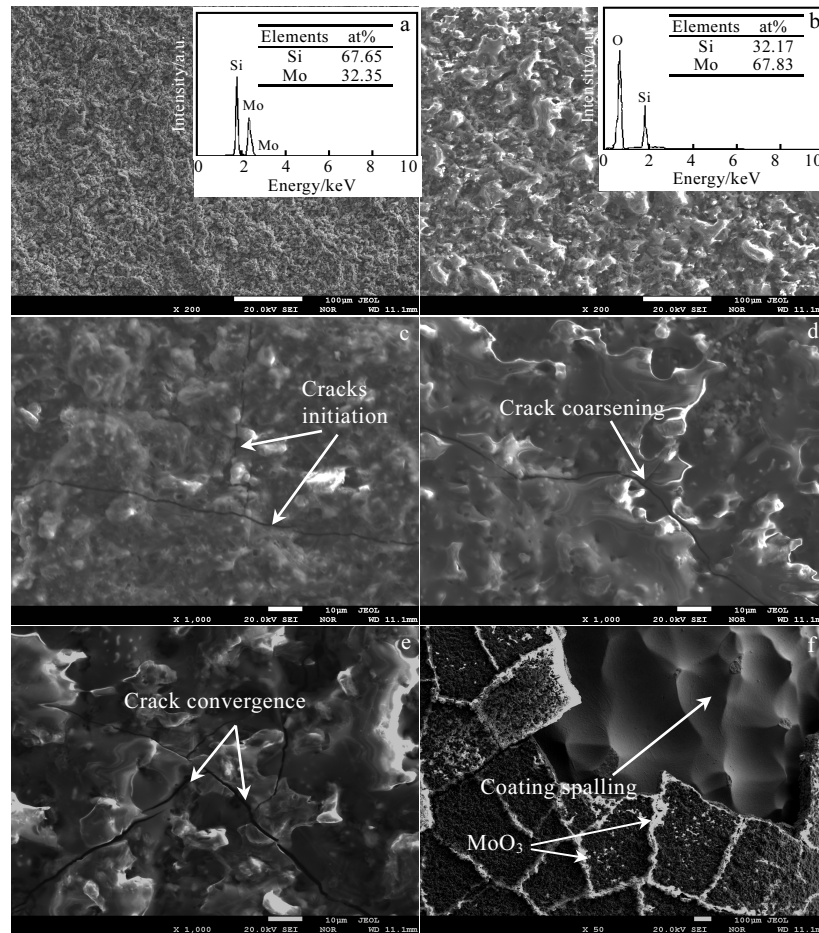


图 2 原始涂层及热震不同次数后涂层表面 SEM 照片及 WDS 分析

Fig.2 SEM images and WDS analysis of coating surface before and after different cycles of thermal shock: (a) the original coating, (b) 100 cycles, (c) 200 cycles, (d) 300 cycles, (e) 400 cycles, and (f) coating spalling

分解生成, 二是 Si 向基体扩散与 Mo 反应生成。热震过程中, O 的扩散受穿过表层 SiO₂ 膜的速率控制^[20,21], O 扩散通过 SiO₂ 膜后, 致密的主体层与氧发生氧化反应, 阻止氧向基体进一步扩散, 从而起到高温氧化防护的作用。

涂层经室温 ~1600 °C 热震 100~400 次后的截面 SEM 背散射电子形貌见图 4。随着热震的不断进行, 涂层中 MoSi₂ 层由于氧化反应持续进行而不断减薄, Si 元素向表面扩散不断形成 SiO₂ 层; 另一方面, 由于浓度梯度影响, 高温热震过程中 Si 元素向基体扩散生成 Mo₅Si₃ 低硅化物, 导致涂层整体厚度增加。

由于涂层/基体和涂层/SiO₂ 氧化膜之间的热膨胀系数不匹配^[22], 高温热震过程中涂层内部会持续形成热应力。应力大小可用公式(3)计算^[23]:

$$\delta = \frac{E \Delta \alpha \Delta T}{1 - \nu} \quad (3)$$

式中, E 为弹性模量, ΔT 指温度变化, $\Delta \alpha$ 指热膨胀系数差, ν 为泊松比。当涂层内部持续叠加的残余热应力超过了涂层断裂强度时, 涂层开始产生裂纹。由图 4a 所示, 在涂层热震 100 次后, 涂层中开始有裂纹萌生, 裂纹尖端向基体方向扩展。热震 200 次后的涂层截面形貌如图 4b 所示, 随着热应力持续叠加, 纵向裂纹继续向内生长, 但裂纹尖端终止于 Mo₅Si₃ 层。实验中发现, 裂纹在 Mo₅Si₃ 层中的扩展速率较在 MoSi₂ 层更慢, 这可能是由于 Mo₅Si₃ 相的断裂韧性大于 MoSi₂ 相。材料断裂韧性和断裂强度之间的关系如公式 4 所示^[24]:

$$K_{IC} = Y \sigma_c a_c^{1/2} \quad (4)$$

式中, K_{IC} 为断裂韧性, Y 为杨氏模量, σ_c 为断裂强度, a_c 为裂纹尺寸。当裂纹尺寸 a_c 一定时, 材料断裂韧性 K_{IC} 与涂层断裂强度 σ_c 成正比, 因此 Mo₅Si₃ 层断裂强度高于 MoSi₂ 层, 表明 Mo₅Si₃ 层能更好地阻止裂纹扩展。由图 4b 还可发现, 裂纹尖端终止于微孔洞

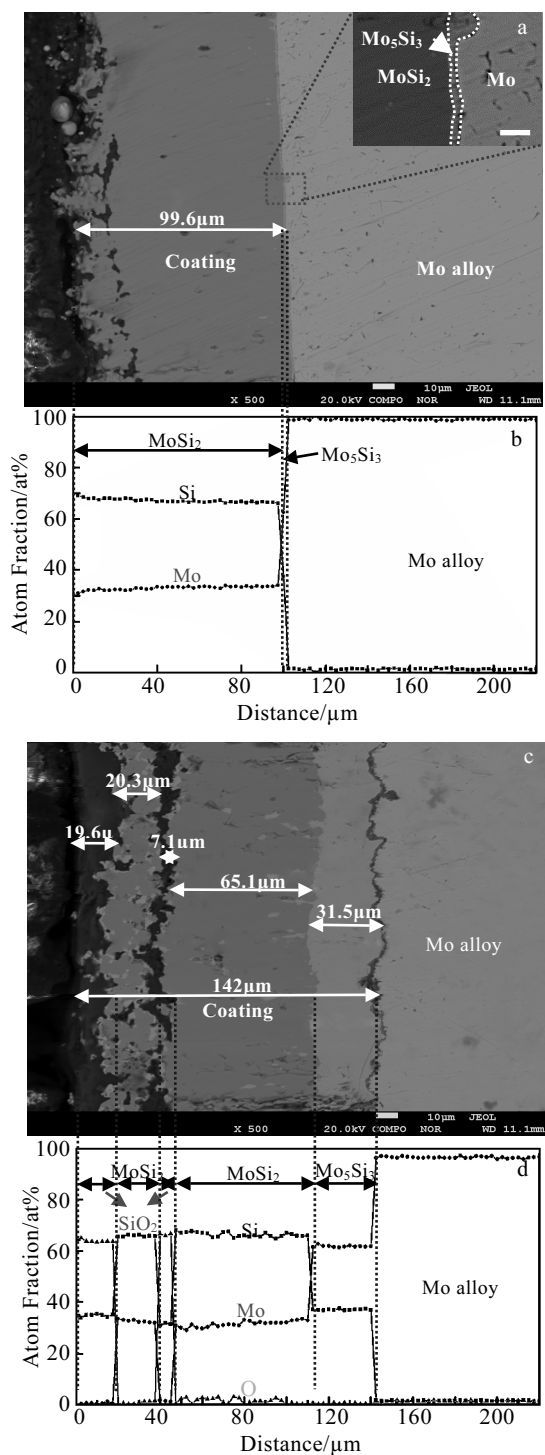


图 3 原始涂层和热震 100 次后涂层的截面形貌及其 EPMA 元素分析

Fig.3 Cross-sectional images (a, c) and EPMA element distribution (b, d) of original coating (a, b) and coating after 100 thermal shock cycles (c, d)

聚集区域, 这可能是由于: (1) 孔洞可降低涂层材料杨氏模量 Y , 而同一 Mo_5Si_3 层中 K_{IC} 和 a_c 相对稳定, 意味着微孔洞聚集区的断裂强度更高, 减缓了裂纹扩展;

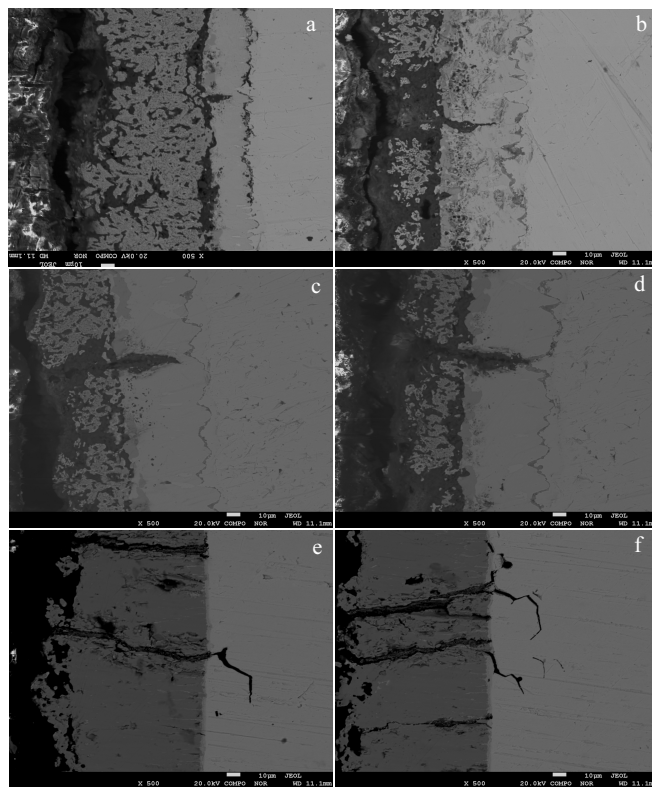


图 4 涂层热震不同次数截面 SEM 背散射电子形貌

Fig.4 Cracks propagation of coating after different cycles of thermal shock: (a) 100 cycles; (b) 200 cycles; (c) 300 cycles; (d) 400 cycles; (e, f) crack propagation to the substrate

(2) 微孔洞是裂纹生长的空间屏障, 可破坏裂纹尖端应力场, 当纵向裂纹扩展到微孔洞聚集区时, 应力得到缓解或释放。热震 300 次后涂层截面形貌如图 4c 所示, 裂纹继续朝着基体方向缓慢纵向生长, 且宽度明显变宽, 氧元素通过裂纹快速进入涂层内部, Si 元素消耗速度加快, 在裂纹附近生成大量的 SiO_2 。热震 400 次后涂层截面形貌如图 4d, 裂纹进一步扩展深入, 裂纹尖端已完全贯穿涂层到达基体。涂层试样中部靠近水冷夹头部位的裂纹更为明显, 如图 4e 和 4f 所示, 裂纹已深入基体, 裂纹生长模式由之前的单一纵向生长转变为横纵向混合生长, 可以观察到裂纹尖端产生分叉, 一方面继续纵向深入生长, 一方面沿着涂层与基体界面附近横向生长, 横向裂纹萌生后快速扩展至相邻区域。可以推断, 如果不考虑残余应力造成尖角效应的影响, 进一步增加涂层的热震次数, 横向裂纹可能快速发展成为平行于涂层/基体界面的大范围连续裂纹, 导致涂层剥落失效。

图 5 为热震失效后的涂层截面形貌及其氧化物 XRD 图谱。由图 5a 可见, 涂层与钼合金基体间存在

明显横向裂纹, 且部分涂层已经剥落, 与图 2f 表面形貌显示一致。随着裂纹扩展至基体, 裂纹成为氧元素快速进入通道, 氧元素与基体 Mo 剧烈反应生成大量白色挥发性物, 经 XRD 分析该氧化物为 MoO₃, 如图 5b 所示。MoO₃ 的大量挥发使涂层/基体界面应力急剧增大, 加速了横向裂纹生成与扩散, 涂层与基体界面附近快速形成连续粗大的横向裂纹, 导致涂层快速剥落失效。

经以上分析得知, 料浆反应烧结法制备的钼合金 MoSi₂ 涂层热震失效的主要原因是氧化膜/涂层和涂层/钼合金基体的热膨胀系数失配, 热震过程不断叠加的热应力导致裂纹萌生、扩展及剥落失效, 如能通过添加 Al、Cr、Zr、Hf 等改性元素^[25,26], 减小热膨胀系数差异, 形成复杂氧化膜, 有望进一步提高涂层抗热震性能。

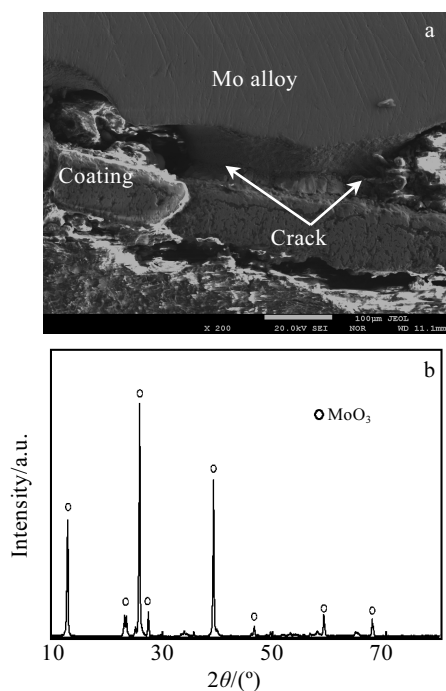


图 5 热震 400 次后涂层剥落失效的截面形貌及其氧化物 XRD 图谱

Fig.5 SEM cross-sectional image of coating (a) and XRD pattern of the oxide after 400 cycles of thermal shock (b)

3 结 论

1) 料浆烧结法制备的钼合金 MoSi₂ 涂层呈双层结构, 由外到内分别为 MoSi₂ 主体层和 Mo₅Si₃ 扩散层。

2) 涂层室温~1600 °C 有效抗热震次数达 400 次, 高温热震过程中涂层由原始双层结构演变为多层结构, 由外向内依次为 SiO₂ 层、MoSi₂ 层和 Mo₅Si₃ 层,

涂层具有良好高温热防护性能的关键在于 Si 元素选择性优先氧化在表面生成了具有自愈合能力的 SiO₂ 类玻璃膜。

3) 热震过程中, SiO₂ 层/MoSi₂ 层/Mo₅Si₃ 层/Mo 基体间的热膨胀系数差异导致残余热应力产生、积累直至产生纵向裂纹并不断向基体扩展, Mo₅Si₃ 层减缓了裂纹扩展速度, 热震后期裂纹贯穿涂层到达基体, 生成大量 MoO₃ 挥发物导致涂层/基体界面出现横向裂纹, 涂层剥落失效。

参考文献 References

- [1] Wang Yi(汪 异), Wang Dezhi(王德志), Sun Aokui(孙翱魁) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2012, 26 (1): 137
- [2] Song Rui(宋 瑞), Wang Kuaishe(王快社), Hu Ping(胡 平) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2016, 30(5): 69
- [3] Li Pengfei(李鹏飞), Fan Jinglian(范景莲), Cheng Huichao(成会朝) et al. *Journal of Central South University, Science and Technology*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2012, 43(7): 2506
- [4] Wang Yi, Wang Dezhi, Yan Jianhui et al. *Applied Surface Science*[J], 2013, 284(11): 881
- [5] Chen Yali(陈亚莉). *Ariation Maintenance & Engineering*(航空维修与工程)[J], 2004, 2(2): 20
- [6] Fu Hengzhi(傅恒志). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 1998, 18(4): 52
- [7] Wang Yi, Wang Dezhi, Yan Jianhui. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2014, 589(9): 384
- [8] Tian Xiaodong, Guo Xiping, Sun Zhiping et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2014, 45: 8
- [9] Zhang Houan, Gu Siyong. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2013, 41(11): 128
- [10] Xia Bin(夏 斌), Zhang Hong(张 虹), Bai Shuxin(白书欣) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2007, 32(4): 54
- [11] Krajnikov A V, Morito F, Slyunyaev V N. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 1997, 15(5): 325
- [12] Alam M Z, Venkataraman B, Sarma B et al. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2009, 487(1-2): 335
- [13] Yoon J K, Kim G H, Byun J Y et al. *Scripta Materialia*[J], 2002, 47(4): 249
- [14] Xiao Lairong(肖来荣), Cai Zhigang(蔡志刚), Yi Danqing(易丹青) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(6): 1028
- [15] Xiao Lairong(肖来荣), Rao Bo(饶 博), Cai Zhenyang(蔡圳

- 阳) *et al. Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2015(6): 27
- [16] Riedl H, Vieweg A, Limbeck A *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 280: 282
- [17] Kolomeitsev H T. Translated by Ma Zhichun(马志春). *High Temperature Corrosion Resistant Coatings*(耐热扩散涂层)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1988: 16
- [18] Yin Lei(殷磊), Yi Danqing(易丹青), Xiao Lairong(肖来荣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 91
- [19] Geng T, Li C, Zhao X *et al. Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry*[J], 2010, 34(3): 363
- [20] Knittel S, Mathieu S, Vilasi M. *Intermetallics*[J], 2011, 19(8): 1207
- [21] Pang J, Wang W, Zhou C. *Corrosion Science*[J], 2015, 105: 1
- [22] Wang Y, Wang D, Yan J. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2014, 589(9): 384
- [23] Kim W Y, Tanaka H, Kasama A *et al. Intermetallics*[J], 2001, 9(6): 521
- [24] Hou Xuming(侯旭明). *Mechanical Properties of Metals*(金属力学性能)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 96
- [25] Yang R, Wu Q, Li S *et al. Procedia Engineering*[J], 2012, 27: 976
- [26] Zang J, Song P, Feng J *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 112: 170

Thermal Shock Behavior and Crack Propagation of MoSi₂ Coating on Molybdenum Alloy

Xiao Lairong^{1,2}, Zhang Bei¹, Cai Zhenyang^{1,2}, Sun Guoji¹, Li Wei¹, Liu Jianfei¹, Piao Shengming¹

(1. Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Key Laboratory of Nonferrous Metals Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Changsha 410083, China)

Abstract: An adherent MoSi₂ coating on Mo-based alloy was prepared by a fused slurry method. The thermal shock resistance of the coating was evaluated by cycle tests from room temperature to 1600 °C in air. Besides, the microstructures, morphology and crack propagation of the coating were analyzed by SEM, EPMA, WDS and XRD. The results show that the coating can withstand thermal shock of 400 times from room temperature to 1600 °C. During the oxidizing process, the coating evolves from the original MoSi₂-Mo₅Si₃ bilayer structure into SiO₂-MoSi₂-Mo₅Si₃ multilayer structure. At the initial stage of the thermal shock, the longitudinal cracks are formed and gradually extend to the substrate, and run through the coating at the later thermal shock stage. In the meantime, the volatilization of MoO₃ increases the stress of the interface of coating/substrate to cause transverse cracks, resulting in the spalling and failure of the coating.

Key words: molybdenum alloy; silicide coating; MoSi₂; thermal shock; crack propagation

Corresponding author: Cai Zhenyang, Ph. D., Lecturer, School of Material and Science Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88830864, E-mail: csuczy@csu.edu.cn