

# 铌合金表面 $\text{MoSi}_2\text{-B}_4\text{C}$ 复合涂层的快速烧结制备及高温氧化行为

张 平, 柯凯旋, 陈成龙, 陈 正, 任宣儒, 冯培忠

(中国矿业大学 材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

**摘 要:** 以  $\text{Mo-Si-B}_4\text{C}$  混合粉末为涂层原料, 采用放电等离子烧结在铌合金表面原位反应烧结制备  $\text{MoSi}_2\text{-B}_4\text{C}$  复合涂层, 研究涂层组织形成过程及界面反应特征, 考察涂层在  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  下的抗氧化性能。结果表明, 在烧结的升温阶段,  $\text{MoSi}_2$  相就已完全形成, 而在保温的初期阶段, 部分  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒又与邻近的  $\text{MoSi}_2$  反应生成了  $\text{SiC}$  和  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ 。烧结过程中, 涂层中的  $\text{Si}$  和  $\text{B}$  向基体合金扩散, 形成了由  $\text{NbSi}_2+\text{NbB}$  外层和  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  内层组成的互扩散区。涂层在  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  至少  $100\text{ h}$  内可有效保护基体, 表面生成了致密的  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  氧化膜, 而互扩散区内  $\text{NbB}$  的存在有效阻碍了氧化过程涂层中  $\text{Si}$  的内扩散。

**关键词:** 铌合金;  $\text{MoSi}_2\text{-B}_4\text{C}$  复合涂层; 组织形成; 抗高温氧化; 放电等离子烧结

中图分类号: TG147.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-0997-06

难熔金属铌及其合金具有高熔点、适中密度、良好的高温强度和低温塑性等特点, 是重要的航空航天用高温结构材料。传统  $\text{Nb}$  基固溶体合金 (如  $\text{C-103}$ 、 $\text{Nb521}$  等) 已被用来制造卫星、火箭发动机的热端部件, 而近年来发展的新型  $\text{Nb-Si}$  基合金则被认为是希望应用在  $1200\sim 1450\text{ }^\circ\text{C}$  温度范围内的航空发动机用新型叶片材料<sup>[1-4]</sup>。但是, 铌的高温抗氧化性能很差, 在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  左右就开始迅速氧化<sup>[1,3]</sup>。虽然经多元合金化后可显著提高铌合金的抗氧化性能, 但远不能满足实际要求, 仍需依靠防护涂层来保护<sup>[3,5]</sup>。因此, 先进抗氧化涂层材料的制备成为了铌合金高温服役必需的关键技术之一。

$\text{MoSi}_2$  熔点高, 耐高温能力可达  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  以上, 高温氧化时生成以  $\text{SiO}_2$  为主的保护性氧化膜, 是铌合金表面抗氧化涂层的优选材料<sup>[6-8]</sup>。但单一的  $\text{MoSi}_2$  作为涂层却存在室温韧性差, 中温 ( $500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ ) 发生“pestring”氧化, 高温下表面  $\text{SiO}_2$  膜粘性大, 及与铌合金热膨胀系数不匹配 ( $\text{MoSi}_2\ 9.4\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ,  $\text{Nb}\ 7.2\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ) 等问题。研究表明, 对  $\text{MoSi}_2$  涂层进行活性元素改性或添加第二相进行复合, 是解决上述问题切实有效的方法<sup>[9-15]</sup>。在众多改性元素中,  $\text{B}$  元素对  $\text{MoSi}_2$  高低温氧化行为的改善作用最为显著<sup>[11-13]</sup>。 $\text{B}$  氧化时生成的低熔点  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 在中温区可弥补裂纹, 抑制“pestring”氧化的产生, 高温时与  $\text{SiO}_2$  形成具有良好流动性的  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  硅硼玻璃氧化膜<sup>[11-13]</sup>。而在  $\text{MoSi}_2$  涂层中添加第二相颗粒复合, 如  $\text{SiC}$  ( $4.0\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ) 或  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $2.9\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ), 不仅可降低涂层与基体热膨胀系

数的差异, 提高涂层的室温断裂韧性, 还表现出了更优异的抗高温氧化性能<sup>[14,15]</sup>。基于此, 本研究采用高熔点、低热膨胀系数的硼化物  $\text{B}_4\text{C}$  ( $4.4\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ) 来对  $\text{MoSi}_2$  涂层进行改性。

铌合金表面抗氧化涂层的常见制备手段主要有包埋渗法、料浆熔烧法、等离子喷涂和放电等离子烧结等<sup>[16-21]</sup>。放电等离子烧结 (SPS) 是一种常见的复合材料制备技术, 具有升温速度快、烧结时间短、致密度高、元素选择灵活性高及组织成分可控等特点。Yan 等<sup>[20]</sup>采用 SPS 技术在铌基体上制备了  $\text{MoSi}_2$  涂层, 涂层组织致密, 与基体界面呈冶金结合。Wen 等<sup>[21]</sup>设计了 3 种不同成分的  $\text{Mo-Si-B}$  涂层, 在  $\text{Nb-Si}$  基合金表面采用 SPS 制备涂层, 涂层成分与设计成分相当, 在  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  下具有良好的抗氧化性能。采用放电等离子烧结制备复合涂层具有明显优势, 但目前已报道的工作大多以涂层结构设计及抗氧化性能表征为主, 而针对涂层快速烧结过程中的组织形成及元素扩散行为方面的研究尚不够充分。

本研究以  $\text{Mo-Si-B}_4\text{C}$  混合粉末为原材料, 采用放电等离子烧结在铌合金表面制备  $\text{MoSi}_2\text{-B}_4\text{C}$  复合涂层, 着重分析涂层烧结过程中的元素反应行为、组织形成过程及界面结构演变特征, 考察涂层在  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  下的抗氧化性能, 探讨氧化膜成膜机制。

## 1 实 验

选择纯铌 (99.9%) 为基体材料, 利用电火花线

收稿日期: 2021-03-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB2001204); 国家自然科学基金 (51601219)

作者简介: 张 平, 男, 1984 年生, 博士, 讲师, 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116, E-mail: zhangping0095@cumt.edu.cn

切割将直径为 8 mm 的钨棒切割成厚度为 2 mm 的薄片，之后依次用 800#~1500# SiC 水砂纸进行打磨，至表面光亮后超声波乙醇清洗，然后冷风吹干后备用。

以 Mo (99.0%, 粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$ ), Si (99.0%, 粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$ )和  $\text{B}_4\text{C}$  (90%, 粒度 $\leq 48 \mu\text{m}$ )粉为涂层原料, 按一定比例 (其中 Si:Mo = 2.06, 原子比),  $\text{B}_4\text{C}$  添加量为 5% (质量分数) 称量好后置于球磨罐中, 在转速 400 r/min 下湿磨 8 h 均匀混料。采用放电等离子烧结炉 (Sinterland L110) 来制备涂层。首先将混合干燥好的粉料称取 1.5 g 倒入直径 15 mm 的石墨坩锅中, 然后将钨片平铺其上, 再倒入 1.5 g 粉料压实后放置炉中。升温速度为 150  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , 烧结温度为 1450  $^\circ\text{C}$ , 保温时间依次为 0 (不保温)、30、60、180、300、600 s, 烧结压力为 30 MPa。为避免碳纸对所制备涂层表面组织结构的影响, 将烧结好的涂层试样表面用砂纸打磨掉 20  $\mu\text{m}$  后, 再进行后续性能测试。

涂层的高温抗氧化性能测试是在高温箱式炉中进行。将涂层试样放置在经高温煅烧后的氧化铝坩锅中, 然后以 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  随炉升温至 1450  $^\circ\text{C}$ , 进行高温氧化试验。采用不连续称重法测量涂层的氧化动力学曲线, 分别选取 5、10、20、50 和 100 h 为取样时间间隔, 采用精度为 0.0001 g 的分析天平进行称重。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8) 检测涂层氧化前后的物相组成, 采用扫描电镜 (SEM, Quanta 250) 和电子探针 (EPMA, EPMA-8050G) 辅助波谱仪 (WDS) 来分析涂层氧化前后的微观组织结构和微区成分分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层的组织形成过程

图 1 是在 1450  $^\circ\text{C}$  烧结不同保温时间所制备  $\text{MoSi}_2\text{-B}_4\text{C}$  复合涂层的表面 XRD 图谱。可见, 保温时间为 0 s 时 (即不保温), 所得涂层主要由  $\text{MoSi}_2$  和  $\text{B}_4\text{C}$  组成, 这说明在 SPS 烧结的升温过程中, Mo 粉与 Si 粉就已经反应生成了  $\text{MoSi}_2$ 。保温时间为 30 s 时, 涂层中检测到 SiC 和  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  相, 说明随着保温时间的增加, 涂层中的  $\text{MoSi}_2$  与  $\text{B}_4\text{C}$  又发生进一步反应。而保温时间自 30~600 s 时, 涂层中的相组成未发生明显变化。此外, 在所有涂层中都检测到了  $\text{SiO}_2$  的衍射峰, 可见涂层烧结过程中, 即便炉内已抽真空至 10 Pa, 涂层中的 Si 仍会与残留的氧气反应生成  $\text{SiO}_2$ 。

图 2 是在 1450  $^\circ\text{C}$  不同保温时间所制备  $\text{MoSi}_2\text{-B}_4\text{C}$  复合涂层的横截面 BSE 像。可见, 所得涂层均组织均匀、致密, 与基体呈冶金结合, 无明显孔洞或裂纹等缺陷。随着保温时间的延长, 涂层结构变化不大, 但厚度逐渐降低, 致密性增加。涂层结构可分为 2 层,

外层为涂层主体层, 主要由灰色  $\text{MoSi}_2$  基体和分散其中的黑色颗粒 ( $\text{B}_4\text{C}$  或 SiC) 组成, 内层为互扩散区。

图 3 给出了保温时间分别为 0、30、600 s 时涂层内部原  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒处及涂层/基体界面处的微观组织结构。如图 3a 所示, 保温 0 s 时涂层中的  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒仍保持原貌, 且被  $\text{MoSi}_2$  基体完整包裹。涂层中的  $\text{MoSi}_2$  基体组织均一, 未出现其它 Mo-Si 二元相, 如  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  或  $\text{Mo}_3\text{Si}$  等。本研究中涂层原料中 Si 粉与 Mo 粉的原子比为 2.06, 保证了  $\text{MoSi}_2$  的生成, 且在烧结的升温阶段, Mo 粉和 Si 粉就已按照配比完全发生反应, 这也与 XRD 分析结果相一致。保温 30 s 时, 如图 3b 所示, 涂层中部分  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒开始发生转变, 呈现出外层  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  相和内部 SiC 的核壳结构, 这是原  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒与外包裹的  $\text{MoSi}_2$  反应的结果。有文献指出,  $\text{B}_4\text{C}$  在高温下 ( $\geq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 是一种热力学不稳定相, 在热压条件下, 会发生分解与  $\text{MoSi}_2$  反应生成 SiC 和  $\text{MoB}_2$ , 相关反应式如下所示:



其中  $\text{MoB}_2$  冷却到室温时转化为  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  [22]。可见, 在本试验条件下 (1450  $^\circ\text{C}/30 \text{ MPa}$ ), 上述反应也得以进行并迅速完成, 这从保温 30 s 和保温 600 s 的 (如图 3b、3c 所示) 涂层中原  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒呈现出相似结构可以看出。需要指出的是, SiC 也是一种常见的改性  $\text{MoSi}_2$  涂层的第二相, 在室温增韧和抗氧化性能方面均表现出促进作用, 而  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  可以作为 B 源参与到涂层的氧化过程中。因此,  $\text{MoSi}_2$  涂层中 SiC 和  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  相的生成对其抗氧化性能是有益的。

涂层与基体间良好的界面结合状态是评价涂层质量的条件之一。如图 3d~3f 所示, 保温不同时间所制备涂层与基体界面均为冶金结合, 形成了互扩散区, 且呈现出明显的分层结构。由上到下, 分别为厚的  $\text{NbSi}_2$  外层和薄的  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  内层, 且在  $\text{NbSi}_2$  外层上部靠近原界面

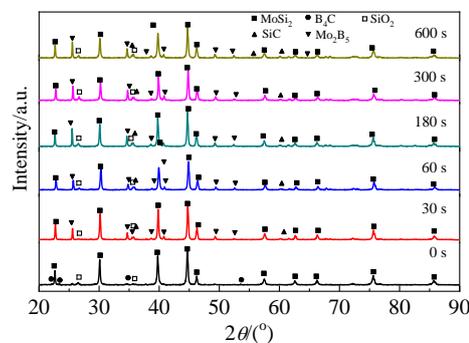


图 1 不同保温时间所制备涂层的表面 XRD 图谱

Fig.1 Surface XRD patterns of the coatings prepared at 1450  $^\circ\text{C}$  for different holding time

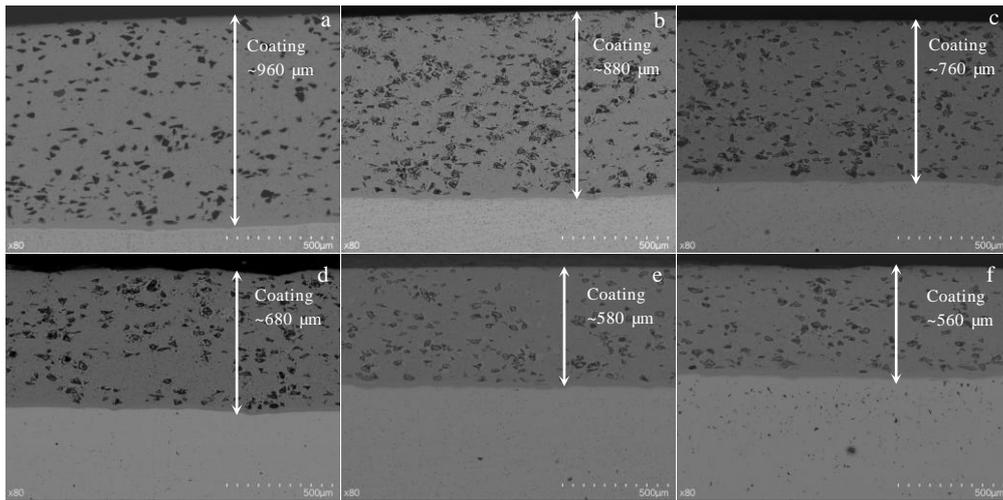


图 2 不同保温时间所制备涂层的横截面 BSE 像

Fig.2 Cross-sectional BSE images of the coatings prepared at 1450 °C for different holding time: (a) 0 s, (b) 30 s, (c) 60 s, (d) 180 s, (e) 300 s, and (f) 600 s

处分布着大量颗粒状 NbB 相。可见,在涂层烧结过程中,发生了涂层中的 Si 和 B 向基体合金内扩散的行为。

图 4 给出了互扩散区及其各分层厚度随保温时间的变化曲线。由图 4 可知,随着保温时间的延长,该互扩散区总厚度逐渐增加,其中  $\text{NbSi}_2$  外层的厚度表现为先增加再保持稳定而后又略有降低的现象,而  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  内层的厚度变化则是先平缓后不断增加。已有研究表明,该扩散区的形成主要是涂层中的 Si 向 Nb 基体扩散的结果<sup>[23]</sup>,且由相生成热力学计算可知, Si 与 Nb 反应先生成低硅化物  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  再转变成高硅化物  $\text{NbSi}_2$ <sup>[24]</sup>。因此,一方面,该扩散区的生长是受 Si 的扩散控制的,其生长

动力学符合抛物线规律;另一方面,  $\text{NbSi}_2$  外层上部靠近原界面处大量 NbB 相的存在(如图 3e 所示),会对 Si 的内扩散起到一定阻碍作用<sup>[25]</sup>,使得后期 Si 的渗入量降低,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  向  $\text{NbSi}_2$  的转变受阻,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  层增厚。

### 2.2 涂层的抗氧化性能

选取 1450 °C/30 MPa 下保温 300 s 烧结制备的  $\text{MoSi}_2\text{-B}_4\text{C}$  复合涂层,考察其在 1450 °C 下氧化 100 h 的抗氧化性能。为了对比,对基体纯铌进行了同等条件测试。结果表明,纯铌试样氧化 20 h 时已完全成粉末状,而涂层试样氧化 100 h 后仍保持原状,表面生成的类玻璃体氧化膜平整地附着在试样上,未发生剥落现象。图 5 给

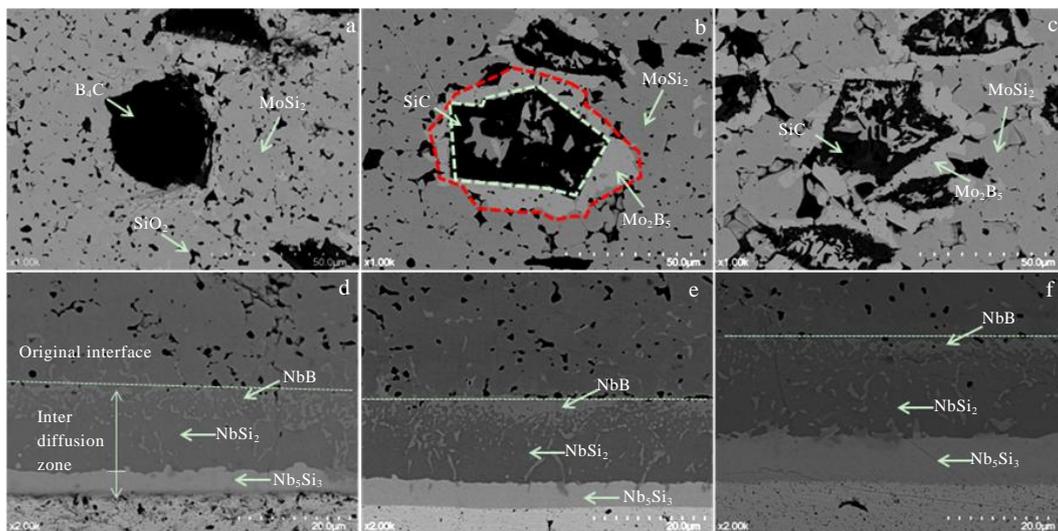


图 3 不同保温时间所制备涂层中原  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒处和涂层/基体界面处的组织结构

Fig.3 Microstructures of the original  $\text{B}_4\text{C}$  particles and the coating/substrate interface of the coatings prepared at 1450 °C for different holding time: (a, d) 0 s, (b, e) 30 s, and (c, f) 600 s

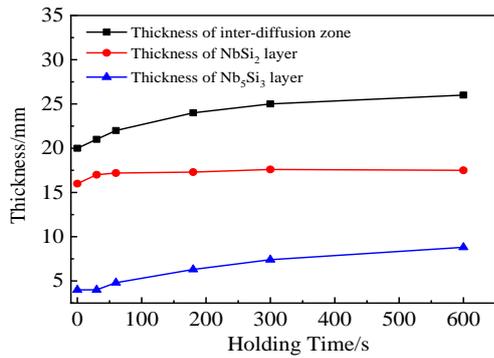


图 4 涂层中互扩散区与各分层厚度随保温时间的变化

Fig.4 Variation of thickness of the inter-diffusion zone and the sub-layer of the coatings with holding time

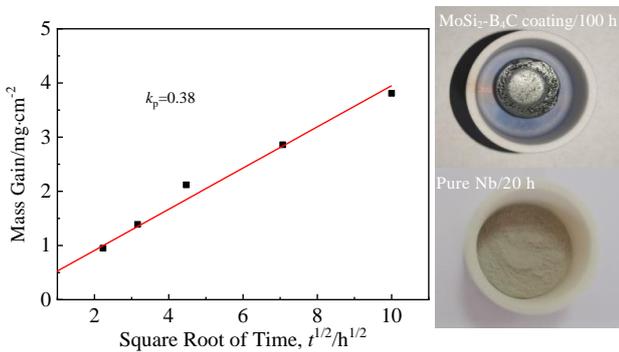
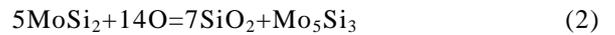


图 5 MoSi<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 复合涂层试样在 1450 °C 的氧化动力学曲线

Fig.5 Oxidation kinetic curves of MoSi<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C composite coating specimen at 1450 °C

出了 MoSi<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 复合涂层在 1450 °C 下的氧化动力学曲线。可见，氧化过程中，涂层试样的单位面积增重与氧化时间的平方根呈线性关系，即涂层的氧化动力学符合抛物线规律，在氧化 100 h 后，增重达到 38 mg/cm<sup>2</sup>。氧化抛物线速率常数  $k_p=0.38 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1/2}$ 。结合涂层氧化后的宏观形貌可知，MoSi<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 复合涂层在 1450 °C 下表现出了优异的抗氧化性能。

图 6 所示为 MoSi<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 复合涂层在 1450 °C 下分别氧化 2 和 100 h 后的表面形貌。由图 6a 可知，氧化 2 h 后，涂层表面氧化膜呈现玻璃状，整体较致密平坦，但局部区域存在明显的鼓泡或凹陷现象。EDS 分析可知，玻璃状氧化膜（标记 1）为 SiO<sub>2</sub>，而鼓泡处（标记 2）为 MoO<sub>3</sub>。氧化初期，MoSi<sub>2</sub> 涂层与空气中的 O 反应生成氧化物 SiO<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub>，如下列方程式所示：



由于高温下 SiO<sub>2</sub> 粘性较大，短期内还不能完整地覆盖整个涂层表面，无法阻止 MoO<sub>3</sub> 的挥发，从而出现了氧化膜表面鼓泡或凹陷现象。而氧化 100 h 后，涂层表面已完全被致密的玻璃状氧化膜所覆盖，如图 6b 所示。EDS 分析结果表明此时的玻璃状氧化膜（标记 3）主要由 Si-B-O 组成。可见，高温长时氧化后，涂层中的 B 扩散出来参与氧化生成了 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，并与 SiO<sub>2</sub> 结合形成了 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加，使得 SiO<sub>2</sub> 的粘性下降，流动性提高，可有效封填涂层表面的裂纹和孔洞<sup>[13]</sup>。

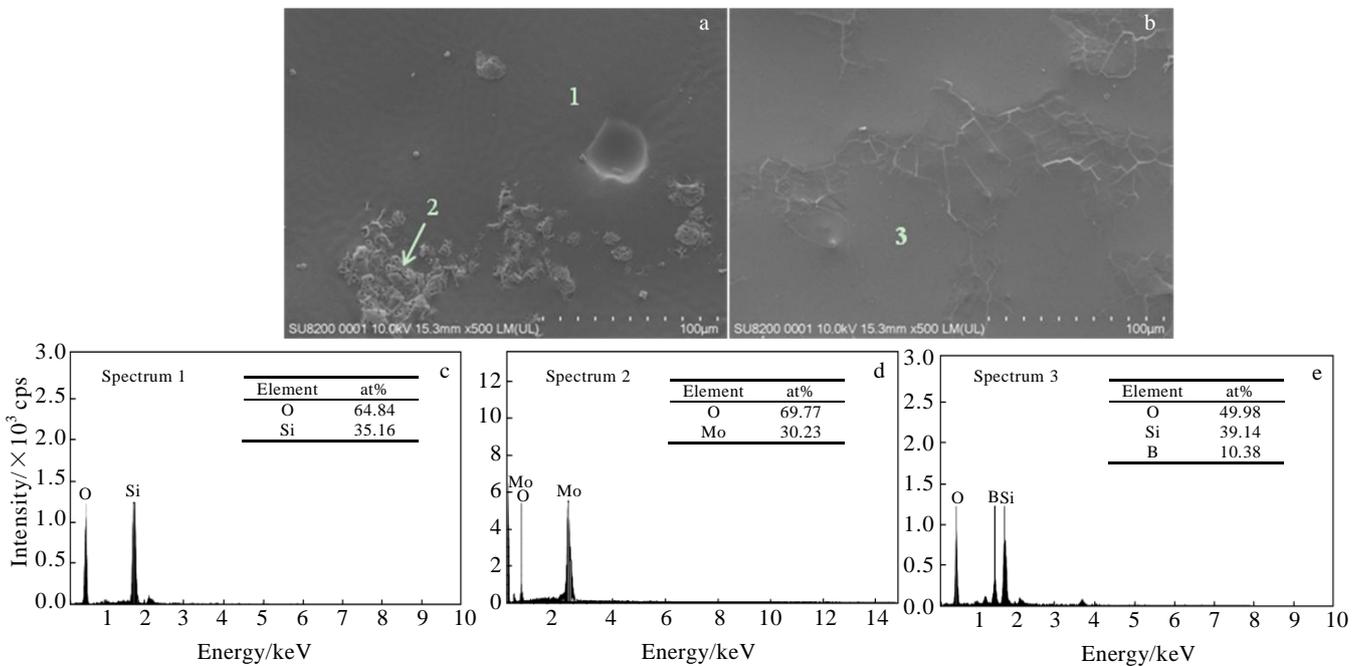


图 6 涂层在 1450 °C 下氧化不同时间后的表面 SEM 照片和 EDS 成分分析

Fig.6 Surface SEM images (a, b) and EDS analysis results (c~e) of the coating after oxidation at 1450 °C for different time: (a) 2 h and (b) 100 h

图 7 给出了  $\text{MoSi}_2\text{-B}_4\text{C}$  复合涂层在  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  氧化 100 h 后的横截面 BSE 像。由图 7a 可知, 涂层氧化后表面形成了一层厚约  $55\text{ }\mu\text{m}$  的连续、致密氧化膜, 与涂层结合紧密; 氧化膜下的残余涂层仍主要由占涂层主体的  $\text{MoSi}_2$  外层和互扩散区构成, 且经过 100 h 氧化 (中间 5 次取出称重) 后未发现裂纹缺陷。可见, 该复合涂层与基体具有良好的热物理匹配性, 且至少可为基体提供  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  下不少于 100 h 的防护。从氧化膜横截面的放大形貌图 (图 7b) 及其 EPMA 元素面分析结果可知, 该氧化膜是由 Si、B 和 Mo 3 种元素的氧化物组成的混合氧化物, 其中黑色类玻璃态基体为  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , 而被包裹的白色块状组织为  $\text{MoO}_3$ 。正是由于  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  的良好流动性使得这层氧化膜得以较为完整且紧密地依附在涂层表面, 阻止了  $\text{MoO}_3$  的挥发。由式 (2) 和式 (3) 可知,  $\text{MoO}_3$  的生成是  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  与 O 反应的结果, 而氧化膜/残余涂层界面处  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  的存在也说明了该氧化膜的生长机制主要是以 O 的内扩散为主。

涂层与基体界面处的互扩散区经高温长时处理 (氧化过程) 后, 组织结构发生了进一步演变, 如图 7c 所示。结合对该区进行的 EPMA 元素面分析 (图 7d) 可知, 其组织结构呈现类“三明治”状, 上下层均为 Nb-B 化合物层, 而中间层为 Nb-Si 化合物层。WDS 分析结果表明, 上层为 NbB, 中间层主要由  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  和少量  $\text{NbSi}_2$  组成, 而下层为  $\text{Nb}_3\text{B}_2$  [26]。对比氧化前涂层的互扩散区结构可见, 原  $\text{NbSi}_2$  层消失,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  层增厚, 而分布在原  $\text{NbSi}_2$  层上部的 NbB 相含量增多且出现聚集, 生成了由 NbB+ $\text{NbSi}_2$  外层和  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  内层组成的互扩散区。可见, 氧化过程中, 涂层中的 B 继续向该互扩散区和基体内扩散, 导致 NbB 含量增加且在  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  层/基体界面处生成了新的  $\text{Nb}_3\text{B}_2$  层。硼化物(NbB)相的存在对 Si 的内扩散起到了阻碍作用, 使得互扩散区内的硅化物无法得到涂层中 Si 的补充, 在化学势的作用下, 发生了内部的高硅化物相向低硅化物相的转变, 进而表现为  $\text{NbSi}_2$  逐渐消失而  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  层增厚。

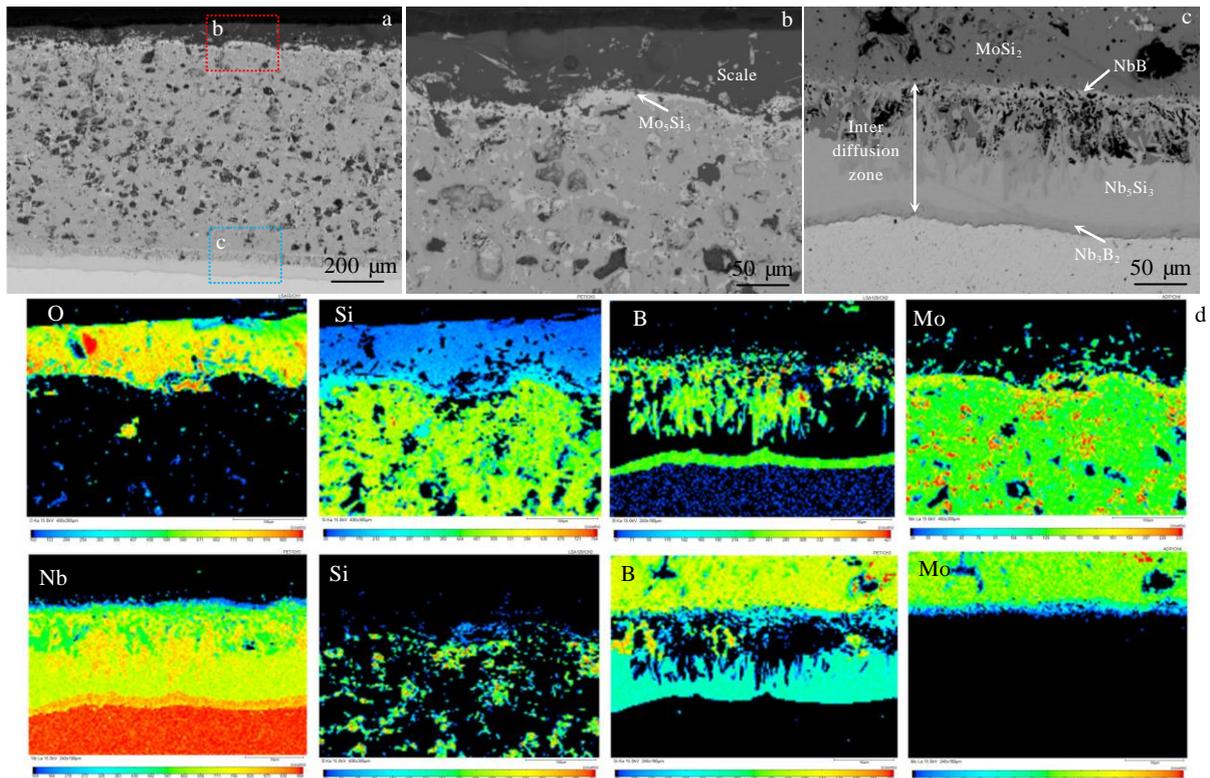


图 7 涂层经  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  氧化 100 h 后的横截面 BSE 像、表面氧化膜和互扩散区的放大形貌像及其 EPMA 元素面分布

Fig.7 Cross-sectional BSE image of the coating after oxidation at  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  for 100 h (a); enlarged microstructures of the oxide scale (b) and interdiffusion zone (c); EPMA element mappings corresponding to Fig.7b and Fig.7c (d)

### 3 结 论

1) 以 Mo-Si- $\text{B}_4\text{C}$  粉为原料, 采用放电等离子烧结制

备的涂层主要由  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、SiC、 $\text{Mo}_2\text{B}_5$  和少量  $\text{SiO}_2$  组成。烧结升温阶段,  $\text{MoSi}_2$  就已反应生成, 而保温初期, 部分  $\text{B}_4\text{C}$  又与  $\text{MoSi}_2$  反应生成了 SiC 和  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ 。

2) 涂层在 1450 °C 下具有优异的抗氧化性能, 氧化 100 h 后的单位面积增重为 3.8 mg/cm<sup>2</sup>。氧化过程中, 涂层表面氧化膜由单一 SiO<sub>2</sub> 逐渐转变为 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 后者有效阻止了 MoO<sub>3</sub> 的挥发。氧化膜的生长机制主要以 O 的内扩散为主。

3) 烧结过程中发生了涂层中的 Si 和 B 向铌基体内扩散, 生成了由 NbSi<sub>2</sub>+NbB 外层和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 内层组成的互扩散区。NbB 的存在阻碍了氧化过程中涂层中的 Si 进一步向基体内扩散。

#### 参考文献 References

- [1] Pollock T M. *Nature Materials*[J], 2016, 15: 809
- [2] Zheng Xin(郑欣), Bai Run(白润), Wang Donghui(王东辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1871
- [3] Jia Lina(贾丽娜), Weng Junfei(翁俊飞), Sha Jiangbo(沙江波) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2015, 34(5): 372
- [4] Tang Y, Guo X P. *Scripta Materialia*[J], 2016, 116: 16
- [5] Yao D Z, Cai R, Zhou C G *et al. Corrosion Science*[J], 2009, 51: 364
- [6] 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
- [7] Zhang Xuhu(张绪虎), Xu Fangtao(徐方涛), Jia Zhonghua(贾中华) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2013, 32(4): 203
- [8] Cai Zhenyang(蔡圳阳), Shen Hongtai(沈鸿泰), Liu Sainan(刘赛男) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2020, 30(9): 1991
- [9] Zhang P, Guo X P, Ren X R *et al. Intermetallics*[J], 2018, 93: 134
- [10] Jiang Y Q, Gong Q M, Cai Z P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 282: 188
- [11] Li W, Fan J L, Fan Y *et al. Journal of Alloys Compounds*[J], 2018, 740: 711
- [12] Pang J, Wang W, Zhou C G. *Corrosion Science*[J], 2016, 105: 1
- [13] Perepezko J H. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 71: 246
- [14] Yoon J K, Kim G H, Han J H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 200: 2537
- [15] Liu J, Gong Q M, Shao Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 308: 261
- [16] Qiao Y Q, Kong J P, Zhou R Y *et al. Vacuum*[J], 2019, 161: 314
- [17] Cai Z Y, Liu S N, Xiao L R *et al. Surface Coating Technology*[J], 2017, 324: 182
- [18] Wang Y, Wang D Z, Yan J H *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 284: 881
- [19] Sun J, Fu Q G, Guo L P *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8: 15 838
- [20] Yan J H, Wang Y, Liu L F *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 320: 791
- [21] Wen S H, Zhou C G, Sha J B. *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 352: 320
- [22] Li Jianlin(李建林), Jiang Dongliang(江东亮), Tan Shouhong(谭寿洪). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 1999(5): 634
- [23] Pi J L, Shao W, Zhou C G. *Intermetallics*[J], 2018, 95: 150
- [24] Qi Tao(齐涛), Guo Xiping(郭喜平). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2010(1): 12
- [25] Ukegawa M, Yamauchi A, Kobayashi A *et al. Vacuum*[J], 2009, 83(1): 157
- [26] Sun Z P, Yang Y, Guo X P *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(1): 26

## Rapid Sintering Preparation and High Temperature Oxidation Behavior of MoSi<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C Composite Coating on Nb Alloy

Zhang Ping, Ke Kaixuan, Chen Chenglong, Chen Zheng, Ren Xuanru, Feng Peizhong  
(School of Material Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** MoSi<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C composite coatings were prepared on Nb alloy by spark plasma sintering process using pure Mo, Si and B<sub>4</sub>C powders as the coating starting materials. The microstructure formation process and interface reaction characteristics of the coatings during SPS were studied. The oxidation resistance of the coatings at 1450 °C was investigated. The results show that the MoSi<sub>2</sub> phase forms completely in the coatings during the heating stage of sintering, and the B<sub>4</sub>C particles react with the neighboring MoSi<sub>2</sub> to form SiC and Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> at the initial stage of holding time. During the sintering process, elements Si and B diffuse inwardly from the coatings to the Nb substrate, forming an interdiffusion zone composed of NbSi<sub>2</sub>+NbB outer layer and Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> inner layer. The coatings can protect Nb alloy effectively from oxidation at 1450 °C for at least 100 h, and dense SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide scales are formed on the surfaces of the coatings. The presence of NbB in the interdiffusion zone effectively impedes the inward diffusion of Si in the coating during the oxidation process.

**Key words:** Nb alloy; MoSi<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C composite coating; structural formation; high temperature oxidation resistance; spark plasma sintering

Corresponding author: Zhang Ping, Ph. D., Lecturer, School of Material Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, E-mail: zhangping0095@cumt.edu.cn