

引用格式: 魏涛涛, 董琳, 杨冠军, 等. 超高温硅化物涂层应用进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(5): 464-473.

WEI T T, DONG L, YANG G J, *et al.* Progress in Application of Ultra-High Temperature Silicide Coatings[J]. Materials China, 2025, 44(5): 464-473.

超高温硅化物涂层应用进展

魏涛涛, 董琳, 杨冠军, 刘梅军

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 超高温硅化物涂层由于具有良好的高温抗氧化能力, 目前已广泛应用于高温服役构件, 如航空器、航天器、火箭、导弹等。但由于服役时间和温度的增长, 硅化物涂层抗氧化性能逐渐下降并最终发生失效。概述了硅化物涂层的体系、制备方法、失效机制和改性方法的研究进展。硅化物涂层体系可分为 Si-Cr-X 基硅化物涂层体系和难熔金属硅化物涂层体系。制备方法多样, 常用的为料浆烧结法和包埋渗法。失效机制主要为氧化、热膨胀系数不匹配和热扩散, 可以采用多组元成分设计、多层梯度结构设计和多种制备方法组合优化对涂层进行改性。新一代航空器要求其高温部件能在超高温 ($\geq 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下长时间服役, 但目前的硅化物涂层难以满足该条件, 因此未来发展方向为研制超高温条件下服役的复合硅化物涂层。

关键词: 硅化物涂层; 超高温服役; 氧化失效机制; 复合涂层; 改性

中图分类号: TG174.453 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2025)05-0464-10

Progress in Application of Ultra-High Temperature Silicide Coatings

WEI Taotao, DONG Lin, YANG Guanjun, LIU Meijun

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Ultra-high temperature silicide coating has been widely used in high-temperature service components, such as aircraft, spacecraft, rockets, missiles, and so on, due to its excellent oxidation resistance at high temperature. However, with the increase of service time and temperature, the oxidation resistance of silicide coating decreases and eventually leads to its failure. In this paper, the research progress of silicide coating systems, preparation methods, failure mechanism and modification methods are reviewed. Silicide coating system can be divided into Si-Cr-X based silicide coating system and refractory metal silicide coating system. Commonly used preparation methods are slurry sintering method and powder infiltration method. The failure mechanism is mainly oxidation, thermal expansion coefficient mismatch and thermal diffusion. The coating can be modified by multi-component design, multi-layer gradient structure design and optimization of multiple preparation methods. The new generation of aircraft requires its high-temperature components to be able to serve for a long time at ultra-high temperature ($\geq 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$), but the current silicide coating cannot meet this condition. Therefore, the future development direction is to develop composite silicide coating for service under ultra-high temperature conditions.

Key words: silicide coating; ultra-high temperature service; oxidation failure mechanism; composite coating; modification

1 前言

随着航空航天技术的高速发展, 航空器、航天器、火箭和导弹向着高比冲、高寿命、高速、高空等方向发展, 因此需要具有更好的耐高温性、抗氧化性和抗高温

腐蚀性的高温结构材料。目前高温结构材料整体是朝着高性能(强度、抗氧化、韧性、抗高温腐蚀等)、低密度的方向发展^[1]。

提高航空发动机的推重比可以从提高涡轮进口温度和减轻发动机重量两方面来实现^[2]。目前发动机涡轮进口温度最高可达 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 如果未来发动机推重比进一步提高, 最高温度甚至可以达到 $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上^[3]。航空发动机应用的主流材料是 Ni 基高温合金, 其在 $650\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 具有较高的强度和良好的抗氧化性。Ni 基高温合金部件表面涂敷热障涂层后, 最高使用温度可以达到

收稿日期: 2023-06-09 修回日期: 2023-10-10

第一作者: 魏涛涛, 男, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘梅军, 男, 1987 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: liumjun@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202306007

1400 °C 左右,但仍无法满足日益提高的使用要求。近些年来,难熔金属及其合金凭借其高熔点、较好的高温强度而被广泛研究,但是它们的低温抗氧化性能较差,比如 Ta 和 Nb 在 600 °C 左右时容易发生“pestring”粉化现象,W 和 Mo 在 750 °C 左右时容易发生“pestring”粉化现象^[4],最终造成灾难性氧化。

目前改善难熔金属高温抗氧化性能主要有以下两种方法^[5]:①通过合金化形成氧化物保护层。在难熔金属基体中加入 Ti, Cr, Hf, Si, Al 等合金元素,高温氧化

时,合金元素优先与氧发生反应形成氧化物。在难熔金属表面形成的致密氧化膜,降低氧扩散速率,从而改善抗氧化性能^[5]。但是合金化会导致难熔金属及其合金高温力学性能下降。②涂覆抗高温氧化涂层。涂层会保护基体不受高温氧气腐蚀,而且也不会改变基体化学成分,同时保证了高温力学性能和高温抗氧化性能。如图 1 所示,涂覆硅化物涂层与未涂覆硅化物涂层的难熔金属在中高温条件发生氧化后,未涂覆涂层的难熔金属发生严重氧化,生成挥发性氧化物和易剥落氧化物层^[7]。

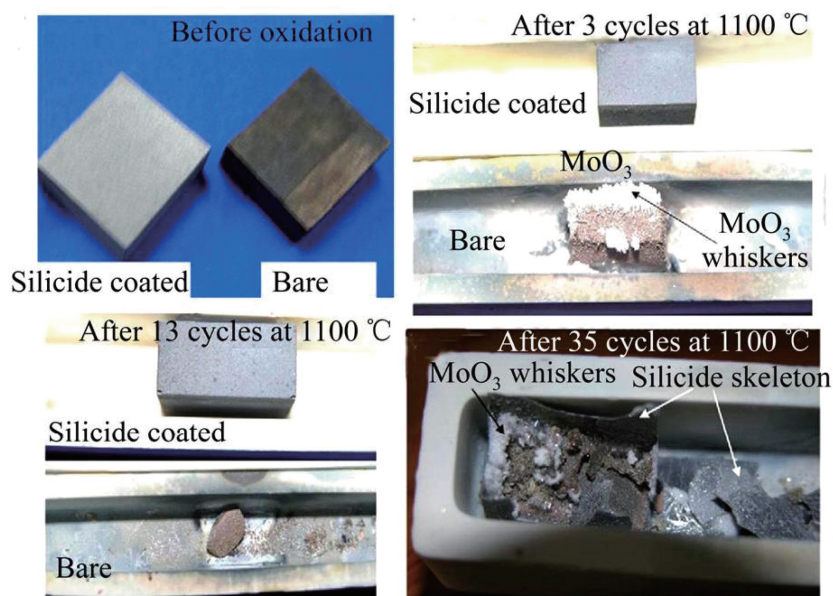


图 1 有无硅化物涂层的难熔金属的抗氧化性能^[7]

Fig. 1 Oxidation resistance of refractory metals with/without silicide coating^[7]

在各种抗高温涂层中,硅化物涂层的研究和使用最为广泛。难熔金属硅化物涂层在高温环境中可以被氧化为二氧化硅和金属氧化物,从而对基体起到很好的保护作用。Nb 基高温合金具有高熔点、低密度的优点,再通过涂覆 NbSi₂ 涂层,可使其理论工作温度比目前的 Ni 基高温合金高 200 °C 左右,国内外许多科研机构对其进行研究,称其有望成为下一代发动机的候选材料。常用的难熔金属硅化物涂层还有 MoSi₂ 基涂层和 TaSi₂ 基涂层。MoSi₂ 在高温下会生成一层致密的 SiO₂ 保护膜,并且在氧化过程中会形成无定形网格结构,可以起到修复裂纹和缓解热应力的作用。MoSi₂ 涂层常应用于航空航天、汽车产业等领域,例如航空发动机以及汽车活塞环、轴类零件等。TaSi₂ 涂层也同样具备良好的抗氧化性能^[8]。

面向实际应用,涂层的设计应考虑以下问题^[9]:高热稳定性、与基体具有一定的结合强度、与基体热膨胀系数匹配、良好的塑性和硬度、制备工艺对基体热影响小、缺陷少等。

硅化物涂层热稳定性好,并富含 Si 元素。在高温含氧环境中, Si 元素会与氧气发生反应生成 SiO₂ 玻璃保护膜,不仅使氧扩散系数低(1200 °C 时为 10~13 g/(cm·s), 2200 °C 时为 10~11 g/(cm·s))^[9],而且对基体可以起到保护作用,具有较好的抗高温氧化能力。高温条件下 SiO₂ 玻璃膜会呈现出黏性流动的状态,可承受一定的变形,还能填补在涂层制备过程中出现的缺陷,比如裂纹、孔洞等。由于具有以上优点,硅化物涂层被广泛应用在难熔金属及其合金上,尤其是 Nb 基和 Mo 基合金^[7, 10, 11]。

2 超高温硅化物涂层制备方法

超高温硅化物涂层制备方法多样,其中常用的有料浆烧结法、粉末包渗法、化学气相沉积法、热喷涂法、熔盐法、激光熔覆法等。每种制备方法具有不同的制备条件,如表 1 所示,要根据实际情况选择制备方法。

2.1 料浆烧结法

料浆烧结法是一种传统硅化物涂层制备技术^[12]。它

表 1 硅化物涂层制备工艺比较

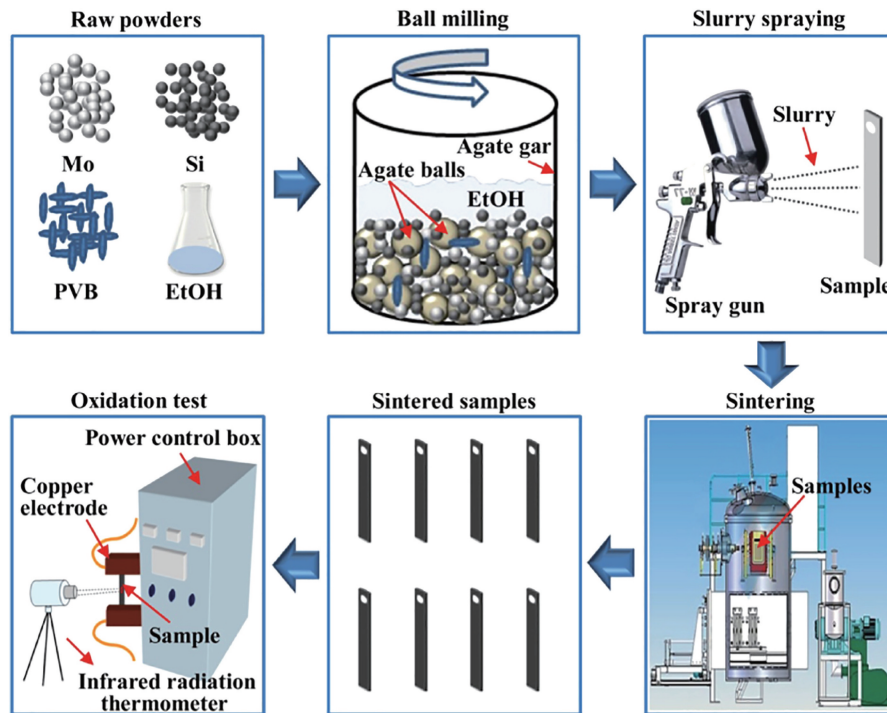
Table 1 Comparison of preparation technology of silicide coatings

Preparation method	Reaction state	Temperature/°C
Slurry sintering	Turbid liquid	~1700
Powder infiltration	Gas phase	800~1200
CVD	Gas phase	1000~1800
Thermal spraying	Melt	—
Molten salt	Melt	~1000
Laser cladding	Melt	—

是将渗源、活化剂、粘结剂和溶剂机械球磨，得到悬浊液料浆，再将悬浊液料浆喷涂或涂抹到工件表面。最后将工件放置于真空或惰性气体环境中高温加热，经过一段时间的充分扩散，便得到表面涂层，制备过程如图 2 所示^[13]。料浆烧结法具有工艺简单易操作、形成涂层所需时间短、得到的涂层成分较为均匀、与基体冶金结合等优点。

肖来荣等^[14]采用料浆烧结法在 Mo 合金表面制备了 MoSi₂ 涂层，涂层呈现双层结构，外层是 MoSi₂ 主体层，内层是 Mo₅Si₃ 扩散层。对涂层进行室温~1600 °C 抗热震实验，发现有效抗热震次数达 400 次。在热震过程中，涂层结构发生了变化，最外层多了 SiO₂ 层，从而使涂层具有较好的高温热防护能力。热震过程中，由于每一层的热膨胀系数不同会产生残余热应力，而残余热应力的累积导致纵向裂纹的产生并向 Mo 基体扩展。裂纹扩散速率在 Mo₅Si₃ 层减缓，最后裂纹到达基体，导致氧气直接与 Mo 基体接触，氧化生成具有挥发性的 MoO₃，在涂层和基体界面开始产生横向裂纹，最终使涂层从基体剥落而失效。

肖来荣等^[15]使用料浆烧结法制备硅化物涂层时，为了解决一次加涂对涂层厚度的制约，采取了二次加涂和二次烧结的方法，使涂层具有一定的厚度而且成分更加均匀化，与此同时，也使扩散过渡层变厚，涂层结合力因此得到了提高。

图 2 料浆烧结法制备硅化物涂层的过程示意图^[13]Fig. 2 Schematic of slurry sintering preparation process for silicide coatings^[13]

贾中华^[16]使用料浆烧结法在 Mo 电极上制备硅化物涂层，提高了 Mo 电极的抗氧化能力，使其可承受 7 d 烤窑期(1200 °C, ≥48 h)，很好地延长了 Mo 电极的使用寿命。但是料浆烧结法需要熔化料浆粉体，工作温度较高，会出现粉体不熔现象，不能很好地填充内部孔隙，从而导致涂层致密性差，出现裂纹、孔洞之类的缺

陷^[17]，并且涂层的厚度也不能得到很好的控制。

周小军等^[18]在新型铌钨合金 Nb521-1 表面采用料浆烧结法制备硅化物复合涂层，烧结过程中涂层与基体互扩散达到冶金结合，高温有氧环境下，涂层表面形成 SiO₂ 玻璃状薄膜，填补了孔隙，阻挡氧气向基体内扩散。在 1700 和 1800 °C 下静态抗氧化寿命分别超过 50 和 9 h。

2.2 粉末包渗法

粉末包渗法是基于渗碳、渗氮表面改性工艺发展而成的涂层制备方法，它是将基体材料埋于粉末渗剂中制备涂层^[12]。粉末渗剂中包含被渗物质、活化剂和填充剂，制备过程一般是在高温的真空或者惰性气体中进行，在此过程中，被渗物质与活化剂产生气相卤化物，并向基体表面扩散。在基体表面，气相卤化物释放出被渗物质原子，通过与基体反应和互扩散从而得到涂层。该方法具有制备工艺简单、成本低廉、涂层组织均匀、厚度可控的优点，而且对于基体材料的形状和大小要求不高，并且涂层与金属之间是冶金结合。但是该方法由于反应温度过高，反应过程不易控制，并且在冷却到室温时，由于渗剂的导热性差，基体到表面温度梯度比较大，导致涂层组织粗大，易产生裂纹。

李明等^[19]采用粉末包渗法在 Nb 合金表面制备了单层的 NbSi₂ 涂层，他们指出该方法是通过 SiF₂ 与渗剂中的 Na 反应和自身的歧化反应沉积 Si 原子，其中歧化反应是最主要的沉积方式。

田晓东等^[20]在纯 Mo 表面进行包埋 Si-B 共渗，形成的涂层由外到内由 5 层组成，分别是 MoSi₂ 层、MoSi₂ + MoB 层、Mo₃Si₃ 层、MoB 层和 Mo₂B 层。形成的涂层经过 600 °C/100 h 氧化后增重仅为 4.1 × 10⁻³ mg/mm²，且涂层表面完整，未发生“peeling”氧化。研究表明，B 元素在氧化时形成的低黏度 B₂O₃ 流动性好，可以增强 SiO₂ 的流动性，使 MoSi₂ 中的裂纹愈合，涂层有较好的自修复能力。

2.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法是将固态物质或者液态物质受热所形成的蒸汽送入一定温度下的反应室，气体吸附在工件表面后与工件发生反应生成所需物质并沉积在工件表面，从而形成涂层。沉积源一般采用能反应生成目标物质蒸汽的源物质。沉积 MoSi₂ 涂层采用的沉积源为 SiI₄，将液态的 SiI₄ 加热至气化温度(280 °C)使其变为蒸汽，再利用载气(如 H₂)将其送到反应室，使其吸附在工件表面，在反应室的高温环境下发生分解反应沉积出 MoSi₂ 涂层，如图 3 所示^[21]。沉积 MoSi₂ 涂层沉积源选用 MoCl₅ 和 SiCl₄，沉积源气化温度为 -20 ~ 130 °C，反应室沉积温度为 1000 ~ 1800 °C。该方法制备的涂层表面致密，具有较好的高温抗氧化性能，但是生产成本高、反应速度慢。

Yoon 等^[22]研究了 Mo 基体氨气氮化或渗碳后化学气相沉积 MoSi₂-Si₃N₄ 或 MoSi₂-SiC 纳米复合涂层的微观结构和形成过程，发现控制具有低热膨胀系数的 Si₃N₄ 或 SiC 颗粒的体积百分比可以降低因 MoSi₂ 基纳米复合涂层与基体之间热膨胀系数不匹配而产生的裂纹的密度。

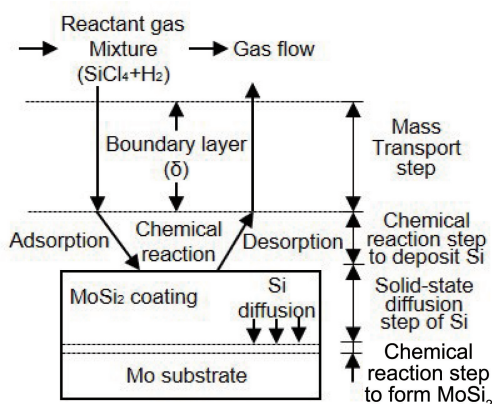


图 3 化学气相沉积法制备 MoSi₂ 涂层的过程^[21]

Fig. 3 Chemical vapor deposition process for MoSi₂ coating on Mo substrate^[21]

2.4 热喷涂法

热喷涂技术^[23]是以火焰、电弧、等离子体等作为热源，将一定成分的喷料加热至熔化、半熔化或未熔化固态的粒子流，再将其用一定的速度喷射到基体表面，经过一段时间的沉积后形成涂层。按照喷涂热源的不同，可以将热喷涂分为等离子喷涂、高速火焰喷涂、爆炸喷涂、冷喷涂、电弧喷涂等。热喷涂法制备的涂层成分均匀、纯度高，而且该方法沉积速度快、效率高、容易实现自动化批量生产。但涂层与基体的结合强度与其他方法相比并不高，还存在致密性差、气孔率大、热应力大等问题。

颜建辉等^[24]采用大气等离子喷涂技术制备 MoSi₂ 涂层，由于喷涂温度较高，使 MoSi₂ 从稳定的四方相部分转化为不稳定的六方相。他们还采用不同粒径 SiO₂ 粉末制备涂层，发现采用粒径为 30 ~ 54 μm 的 SiO₂ 粉末制备的涂层以 SiO₂ 为主相且组织相对致密。

汪昇^[25]利用大气等离子喷涂工艺制得单一硅化物涂层，将该涂层在 1200 °C 下进行 25 h 的循环氧化后，涂层未失效且 Mo 基体表面完整。

2.5 熔盐法

熔盐法^[12]是以熔盐为介质，在较低温度环境下形成液相熔体，反应物在该液相环境下进行反应。反应物粒子在液相中接触面积大、移动速度快、反应时间短，因此生产效率很高，但是涂层厚度均匀性差，较难控制涂层成分与组织。

谢能平等^[26]采用熔盐法在 Mo 基体上制备了 MoSi₂ 涂层，发现活化剂对涂层厚度起到主要作用，Na₂SiF₆ 和 NaF 两种活化剂共存时，制备的涂层在 1000 °C 保温 10 h 具有较好的高温抗氧化性能。

2.6 激光熔覆法

激光熔覆^[27]是指使用高能量密度的激光束照射涂层

材料和基体表面的一薄层使其熔化,然后再通过迅速凝固使涂层与基体表面达到冶金结合的强度。激光熔覆对基体的热影响较小,引起的变形也小,理论上几乎所有的金属和陶瓷材料都能通过该技术熔覆到任何合金上,因此该方法适用范围很广。该方法可以显著改善基体表面的耐磨性、耐蚀性、抗氧化性等。但是激光熔覆制备硅化物在迅速凝固的阶段容易产生裂纹、气孔等缺陷;而且激光熔覆制备硅化物涂层一般都是在基体表面直接制备,不易工业化生产。

3 超高温硅化物涂层体系

目前,国内外研究中通常将超高温硅化物涂层体系分为以下两大类:Si-Cr-X 基硅化物涂层体系和难熔金属硅化物(如 Nb-Si 基、Mo-Si 基)涂层体系。虽然 Si-Cr-X 基硅化物涂层体系具有制备工艺简单、密度较低、高温抗氧化能力强、热稳定性好等优点^[28],但由于其自身物理化学性质的限制, Si-Cr-X 基硅化物涂层的最高使用温度难以达到快速发展的航天发动机的服役温度^[9, 29]。难熔金属硅化物涂层具有更好的抗氧化能力和高温力学性能,受到国内外研究者的关注。

3.1 Si-Cr-X 基硅化物涂层体系

Si-Cr-X 基硅化物涂层体系中的 X 为 Ti, Fe 等,常用作 Nb 基高温合金的抗氧化涂层材料。美国 Sylavania 公司早在 20 世纪 70 年代就已研发出 Si-20Cr-5Ti (R512A) 硅化物涂层,用于牌号为 C103 的 Nb 合金上,研究表明涂层厚度为 80~150 μm ,在 1371 和 1649 $^{\circ}\text{C}$ 下的最高涂层防护寿命分别为 100 和 4 h。该涂层成功应用在“阿波罗”登月计划所使用飞船的发动机上。Si-20Cr-20Fe (R512E) 硅化物涂层是 Si-20Cr-5Ti 的改进版,应用在牌号为 SCb291 的 Nb 合金上^[11],作为喷管保护涂层使用。国内以航天材料及工艺研究所研制的 Si-Cr-Ti 系涂层(815)和 Si-Cr-Ti-Hf 系涂层(056)为代表^[29],Si-Cr-Ti 在 490 N 发动机上最高使用温度可达 1300 $^{\circ}\text{C}$,比冲为 308 s,寿命在 25 000 s 以上,广泛应用于神舟飞船、运载火箭等航天器上。Si-Cr-Ti-Hf 是 Si-Cr-Ti 的改进型,由于添加了改性元素 Hf,因此 Si-Cr-Ti-Hf 在 490 N 发动机上最高使用温度高达 1450 $^{\circ}\text{C}$,比 Si-Cr-Ti 高 150 $^{\circ}\text{C}$,但比冲和寿命与 Si-Cr-Ti 持平。Si-Cr-Ti-Hf 主要用于卫星、空间飞行器等产品上^[29]。

唐新阳等^[30]采用料浆烧结法在 Nb521 合金表面分别制备了 Si-Cr-Ti-W 和 Si-Cr-Ti-Al-Y₂O₃ 涂层,在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 下静态空气中氧化,研究发现两种改性涂层均能提高基体合金的抗氧化性能。如图 4 和图 5 所示, Si-Cr-Ti-W 涂层氧化前表面粗糙,存在岛屿状凸起;而 Si-Cr-Ti-Al-Y₂O₃

涂层氧化前表面较为平整且致密。氧化后 Si-Cr-Ti-W 涂层表面覆盖了一层均匀的 SiO₂ 玻璃膜,微裂纹减少,但仍存在岛屿状凸起。Si-Cr-Ti-Al-Y₂O₃ 涂层氧化后 Al₂O₃ 和 SiO₂ 组成的复合玻璃膜更加均匀致密且高温稳定性强,因此 Si-Cr-Ti-Al-Y₂O₃ 涂层的抗氧化性能优于 Si-Cr-Ti-W 涂层。王禹等^[31]采用料浆烧结法在 C-103 合金表面制备添加了 Zr 和 Al 的 Si-Cr-Ti 涂层,涂层在 1600 $^{\circ}\text{C}$ 大气静态抗氧化寿命超过 50 h。潘兆义等^[28]采用料浆烧结法制备 Si-Cr-Ti 涂层(简称 827B),研究 Si-Cr-Ti 涂层在高温下的热防护行为,发现具有较好的性能。肖来荣等^[32]采用料浆烧结法在 Mo 合金表面制备了 Si-Cr-Ti-SiC-MnO₂ 涂层,涂层高温氧化时高硅化物层转变为低硅化物层,表面形成尖晶石相和致密 SiO₂ 玻璃膜,该涂层有效提高了基体的高温抗氧化能力。An 等^[33]采用料浆烧结和高温渗透法在 Nb-Hf 合金样品上制备了 Si-Ti-Cr 硅化物涂层,实验结果表明,该涂层在 1800 $^{\circ}\text{C}$ 恒温氧化 5 h 条件下,涂层增重为 7 mg/cm^2 ;在 1700 $^{\circ}\text{C}$ 经历 50 次热震循环并进行 5 h 恒温氧化后,涂层最大增重仅为 1.8 mg/cm^2 。该硅化物涂层在 1800 $^{\circ}\text{C}$ 恒温氧化环境下和 1700 $^{\circ}\text{C}$ 热震/恒温氧化环境下具有优异的抗氧化性能。

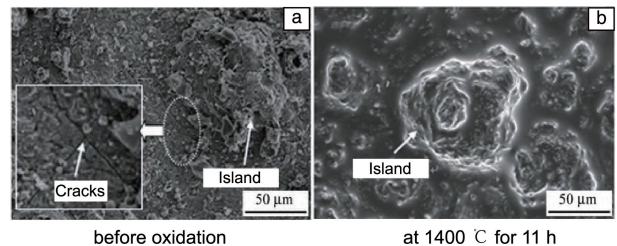


图 4 Si-Cr-Ti-W 涂层表面的 SEM 照片^[30]

Fig. 4 SEM images of Si-Cr-Ti-W coating surface^[30]

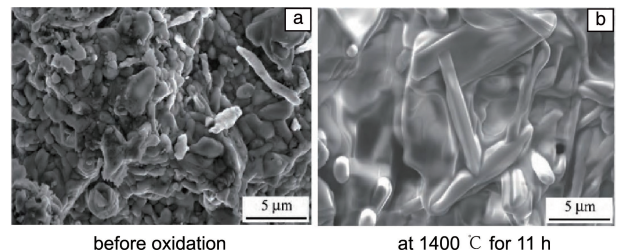


图 5 Si-Cr-Ti-Al-Y₂O₃ 涂层表面的 SEM 照片^[30]

Fig. 5 SEM images of Si-Cr-Ti-Al-Y₂O₃ coating surface^[30]

3.2 Nb-Si 基难熔金属硅化物涂层

二元 Nb-Si 合金体系存在高温抗氧化性能差、高温抗蠕变性能差、室温断裂韧性低等问题,严重限制了其应用。但 Nb-Si 基难熔金属硅化物涂层具有与基体结合强度高、组织均匀、制备工艺简单等优点。常采用制备

改性涂层的方法提高 Nb-Si 合金基体的抗氧化性能^[34]。

Suzuki 等^[35]采用熔盐法在 Nb 合金表面制备 NbSi₂ 涂层,发现 Nb 合金的抗氧化能力得到提高。古思勇等^[36]利用粉末包渗法在 Nb 合金表面制备 NbSi₂ 涂层,涂层均匀致密,其中以 NbSi₂ 为主相,还含有少量的 Nb₅Si₃ 相。研究该涂层在 1200 和 1450 °C 的氧化行为发现,在 1200 °C 氧化时,氧化生成的 Nb₂O₅ 弥散分布在 SiO₂ 中,形成连续致密的氧化层,当氧化时间达到 120 h 后涂层失效,单位面积质量增加 7.42 mg/cm²;在 1450 °C 氧化时,生成不规则粗大颗粒 Nb₂O₅,阻碍 SiO₂ 流动,降低了 SiO₂ 玻璃保护膜的自修复能力,导致涂层的抗氧化能力大幅度下降。

3.3 Mo-Si 基难熔金属硅化物涂层

Mo 和 Si 之间可形成 3 种化合物^[37],分别是 MoSi₂、Mo₅Si₃(T1) 和 Mo₃Si,其中 MoSi₂ 的 Si 含量最高。MoSi₂ 存在两种同素异构体^[38],一种是稳定的室温四方相(t-MoSi₂),晶胞为 C11_b 型;另一种是不稳定的高温六方相(h-MoSi₂),晶胞为 C40 型。

两种晶体结构如图 6 所示^[39],两者的原子分布相似,但堆垛次序不同。这两种同素异构体的转变温度在 1900 °C 左右。Mo 原子的半径为 1.39 nm,电负性为 1.80~2.10;Si 原子的半径为 1.17~1.34 nm,电负性为 1.80~1.90。Mo 和 Si 以 1:2 原子数之比形成的 MoSi₂ 同时具有金属键和共价键的特性,具有高熔点、极好的高温抗氧化性等优点^[40]。在大多数服役环境中 MoSi₂ 以 C11_b 型结构存在,该结构具有比重轻、高温强度高等特点^[41]。在高温氧化环境下,MoSi₂ 涂层会形成 SiO₂ 玻璃保护层,阻止氧气与基体接触而起到抗氧化作用。

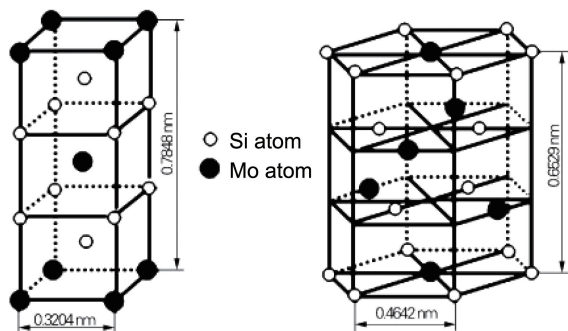


图 6 MoSi₂ 两种同素异构体的晶体结构^[39]

Fig. 6 Crystal structure of two MoSi₂ allotropes^[39]

4 超高温硅化物涂层失效机制

4.1 氧化失效

在低温(<1000 °C)下,硅化物涂层不能很好地发挥

其抗氧化性能。在此温度下,难熔金属元素 Nb, Mo, W, Ta 等与 O 的亲势和 Si 与 O 的亲势比较接近,因此低温段生成的 SiO₂ 玻璃保护膜很少,难熔金属与氧反应会产生“pestring”氧化现象。以 MoSi₂ 为例,低温时氧化动力学曲线如图 7a^[42]所示,在初期,表现出直线规律,具有较低的氧化速率,但随着氧化时间的增加,氧化速率明显增高,直至发生粉化现象。

超高温硅化物在 1000~1700 °C 高温条件下具有良好的抗高温氧化能力,在此条件下,硅化物涂层中的 Si 通过选择性氧化,与 O₂ 生成黏性流动的 SiO₂,可以弥补涂层产生的裂纹、孔洞等缺陷。高温下氧化动力学曲线如图 7b^[42]所示,呈现抛物线规律。

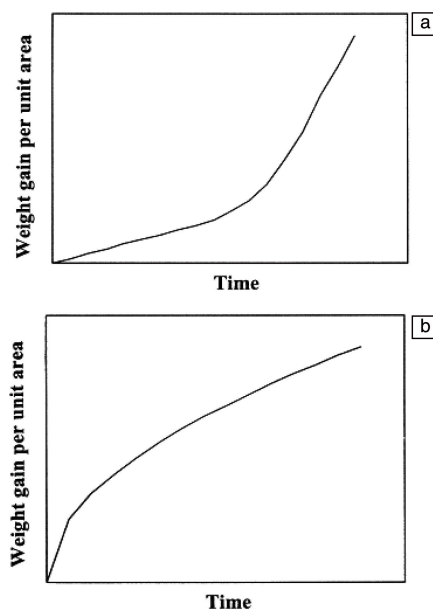


图 7 MoSi₂ 在低温(a)和高温(b)下的等温氧化曲线示意图^[42]

Fig. 7 Schematic isothermal oxidation curves for MoSi₂ at low (a) and high (b) temperatures^[42]

当超高温硅化物涂层的工作温度超过 1700 °C 时, SiO₂ 软化严重,在高温高速气流的冲刷下很容易流失;当温度进一步提高,超过 1800 °C 后,涂层中的 Si 与 O 形成 SiO,但 SiO 的蒸汽压高于标准大气压,从而挥发并破坏 SiO₂ 玻璃膜的完整性,导致涂层失效^[43]。

4.2 热失配开裂

超高温硅化物涂层韧性差且与基体的热膨胀系数不匹配,因此在高低温循环氧化时会产生热应力,当热应力累加到一定程度后将会释放,使涂层内部产生裂纹,为氧气提供了通道,影响抗氧化性能。降低涂层中形成裂纹的倾向的方法是在硅化物涂层中添加具有较低热膨胀系数的第二相,从而减小基体与涂层热膨胀系数的差异^[44]。

4.3 互扩散失效

超高温硅化物涂层与基体之间存在互扩散。当硅化

物涂层在高温、常压条件下工作时,因为具有良好的抗氧化性能从而对基体具有较好的保护作用。但是随着氧化时间的增加,硅化物中的 Si 元素向基体扩散,形成低 Si 金属间化合物,而低 Si 金属间化合物不易氧化形成 SiO_2 玻璃保护膜,使得涂层在高温环境下寿命短。例如 MoSi_2 涂层,最外层是 MoSi_2 层,外层与基体之间是 Mo_5Si_3 扩散层,如图 8 所示^[22]。

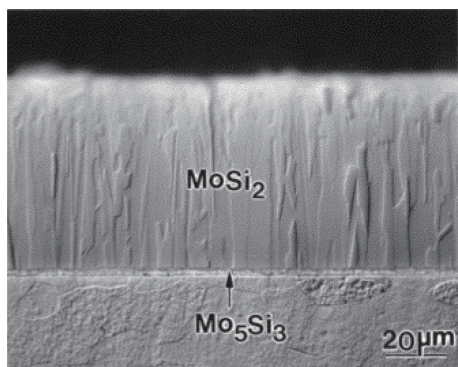
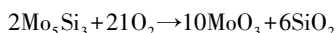
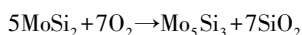


图 8 Mo 基体表面单一硅化物涂层的断面组织结构^[22]

Fig. 8 Section microstructure of single silicide coating on Mo substrate^[22]

伴随 Si 元素在氧化过程中的内扩散,存在如下反应:



随着氧化时间的增加,最外层 MoSi_2 逐渐变薄,内层 Mo_5Si_3 逐渐变厚。而 Mo_5Si_3 会与 O_2 反应生成易挥发的 MoO_3 ,产生裂纹,从而导致涂层加快氧化,最终失效。

5 超高温硅化物涂层改性方法

超高温硅化物涂层应用广泛,但随着航空航天、核工业等尖端领域的快速发展,对涂层的高温抗氧化性、高温抗腐蚀性、耐冲刷、抗热震等性能有了更高的要求。目前研究人员致力于通过涂层多组元成分设计、多层梯

度结构设计和多种制备方法组合优化等途径提高超高温硅化物涂层的性能。

5.1 多组元成分设计

为解决单一成分涂层的性能受限于单组元成分物理化学性质的问题,国内外学者提出了涂层多组元成分设计思路。目前越来越多的航天领域所需材料朝着结构多元化、轻量化、耐高温等方向发展。涂层材料的设计要考虑与基体热膨胀系数相匹配、减小材料重量等问题。在设计时可以根据涂层材料特性选择添加改性元素,减小单一涂层材料自身缺陷带来的不利影响,从而整体提升涂层性能^[45]。例如单一 MoSi_2 涂层存在低温韧性差、涂层容易开裂失效、低温下易发生“peisting”氧化失效等问题,通常添加 N, Al, B 等元素来改性,添加 N 元素可以解决基体与涂层热膨胀系数不匹配的问题,添加 Al 元素可以抑制涂层低温“peisting”氧化,添加 B 元素可以提高涂层抗氧化性能;也可根据不同元素不同的改性效果选择复合改性。Yoo 等^[46-48]在 Mo 基体进行预先的氮化处理,后制备了 $\text{MoSi}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合涂层,复合涂层与基体的热膨胀系数接近,从而减少了裂纹数量。Chen 等^[49]研究了渗 Al 改性的硅化物涂层的氧化特性,制备了 $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层,在 600 和 1200 °C 下进行氧化试验,图 9 是未改性涂层和改性后涂层的质量随氧化时间的变化曲线。从图 9a 可以看出,600 °C 下 Mo_5Si_3 呈现出直线型质量变化,是典型的“peisting”氧化; $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层呈现出抛物线型质量变化,抗氧化性能明显优于未添加 Al_2O_3 的涂层。从图 9b 可以看出,1200 °C 下 $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层氧化 100 h 后单位面积质量损失只有 3.01 mg/cm^2 ,远低于 Mo_5Si_3 的质量损失。

添加稀土元素不会改变涂层的相组成。稀土(或其氧化物)会聚集在晶界或相界面处,阻止晶界或相界长大,从而细化组织。在氧化过程中稀土氧化物还会阻止 O 元素

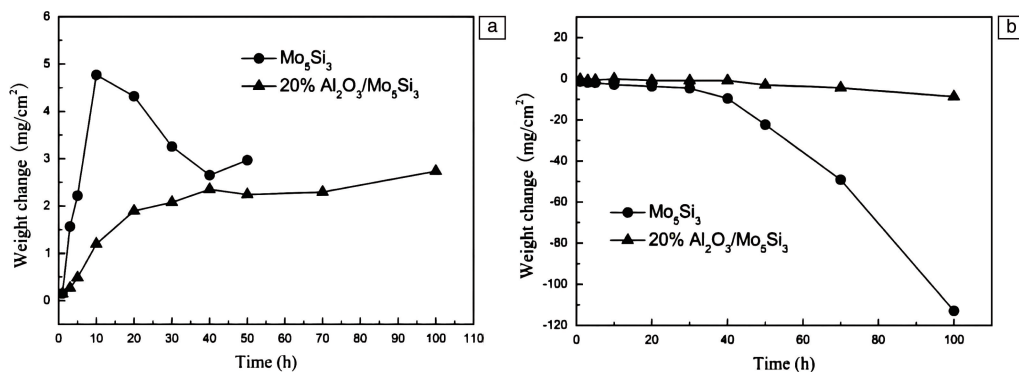


图 9 在 600 °C (a) 和 1200 °C (b) 下 Mo_5Si_3 和 $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的质量随氧化时间的变化曲线^[49]

Fig. 9 Weight change curves of Mo_5Si_3 and $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ coatings with oxidation time at 600 °C (a) and 1200 °C (b)^[49]

向内扩散^[50]。此外,添加稀土元素还可以提高涂层生长速率和氧化膜粘附性,再添加其他元素如Cr,Al时,可以更好地提高涂层的抗氧化性能^[51]。

5.2 多层梯度结构设计

为解决单层涂层寿命短、易失效等问题,国内外学者提出了涂层多层梯度结构设计。超高温硅化物涂层与基体热膨胀系数不同,会产生热应力,积累到一定程度导致涂层失效;并且超高温硅化物涂层工作环境往往比较恶劣,还要克服沙尘冲击、高辐射、高温、湿热腐蚀等挑战。因此,可以考虑制备多层梯度结构的涂层,由于涂层各层之间热膨胀系数变化小,不易积累热应力,使涂层与基体结合紧密,提升了涂层高温抗氧化性能,延长了涂层寿命。美国Sylvania公司^[45]研发了多层梯度结构的涂层,该涂层以HfB₂-MoSi₂多孔化合物为底层,并继续在表面涂覆Hf-Ta料浆并烧结以填补孔隙,该涂层抗氧化性能优异,可以在2000℃的高温下使用较长时间。

5.3 多种制备方法组合优化

硅化物涂层主要采用料浆法、包渗法等单一制备方法制备,但近些年来,随着硅化物涂层服役温度的提升,需要采用新的制备方法来提升其高温抗氧化性能。有研究人员开始尝试将不同制备方法结合,以此来制备具有成分一致、致密性高、寿命稳定等特点的涂层。曹俊等^[17]创造性地结合粉末包渗法和料浆烧结法来制备MoSi₂涂层,此方法结合了两种制备方法的优点,可以在大而复杂的部件上制备组织均匀致密的涂层。韦泉泉等^[52]采用包埋渗法在Nb合金表面制备Al-Si渗层,接下来又用激光熔覆的方法在Al-Si渗层上制备MoSi₂涂层。在1200℃下氧化MoSi₂/Al-Si和Al-Si涂层30h,得到图10所示的增重曲线,发现在10h前,MoSi₂/Al-Si和Al-Si涂层增重相差不大。而10h后,Al-Si氧化增重速率快于MoSi₂/Al-Si,氧化30h后,Al-Si比MoSi₂/Al-Si

氧化增重多出2.56 mg/cm²,因此激光熔覆联合包埋渗法制备的MoSi₂/Al-Si涂层的抗氧化性比单一技术制备的Al-Si渗层更好。包埋渗法制备的涂层厚度均匀、表面致密、与基体是冶金结合,但是与基体连接的涂层部分脆性较大;而激光熔覆可以快速熔化金属并快速冷却凝固,使得最后熔化区呈细晶组织,起到减小涂层脆性的作用。

6 结语

硅化物涂层由于具有良好的抗氧化性能,被广泛应用于航空航天、核工业等高端领域,近些年来越来越多的研究者对其进行研究。硅化物涂层体系主要分为两大类:Si-Cr-X体系和难熔金属硅化物体系。难熔金属硅化物体系中的MoSi₂涂层由于具有良好的抗氧化性能而被广泛关注和研究。料浆烧结法和粉末包埋渗法是制备硅化物涂层的常用传统方法,此外还有化学气相沉积、热喷涂、磁控溅射、激光熔覆等新型涂层制备方法。

过去的研究中,科学家多采用单一硅化物涂层体系来提高基体合金的抗氧化性能,但是对需要在长时间、热冲击、高温等环境下工作的构件,单一涂层的热防护能力略显不足,因此发展出了双层、多层复合硅化物涂层体系。高温复合物硅化物涂层主要应用在高温环境下服役的构件上,比如航天发动机、燃气轮机等。但随着各领域科技的发展与进步,构件的工作环境温度进一步提高,例如新一代姿轨控发动机采用双组元推进剂,燃烧温度可达2700℃^[53];第五代涡扇发动机的推重比要达到12~15,涡轮前温度预计将超过1900℃,面对如此严苛的服役条件,复合硅化物涂层很容易失效。硅化物涂层失效方式主要是涂层氧化失效、涂层与基体热膨胀系数不匹配和涂层与基体间存在互扩散和反应。目前,研究人员通过多组元成分设计、多层梯度结构设计和多种制备方法组合优化等方面研究来提高超高温硅化物涂层的综合性能。

参考文献 References

- [1] 干梦迪,种晓宇,冯晶. 昆明理工大学学报(自然科学版)[J], 2021, 46(6): 24-36.
GAN M D, CHONG X Y, FENG J. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science)[J], 2021, 46(6): 24-36.
- [2] 徐方涛,张绪虎,贾中华. 宇航材料工艺[J], 2012, 42(1): 25-29.
XU F T, ZHANG X H, JIA Z H. Aerospace Materials & Technology [J], 2012, 42(1): 25-29.
- [3] 唐勇,杜继红,李争显. 科技资讯[J], 2016, 14(9): 150-152.
TANG Y, DU J H, LI Z X. Science & Technology Information [J], 2016, 14(9): 150-152.
- [4] 杨涛,杜继红,汪欣,等. 材料保护[J], 2019, 52(7): 121-127.

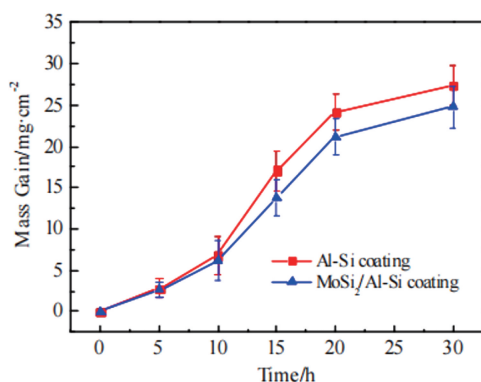


图10 MoSi₂/Al-Si和Al-Si涂层1200℃时的氧化增重曲线^[52]

Fig. 10 Weight gain curves of MoSi₂/Al-Si and Al-Si coatings oxidized at 1200 °C^[52]

- YANG T, DU J H, WANG X, *et al.* *Materials Protection*[J], 2019, 52(7): 121-127.
- [5] 田进鹏, 周小军, 赵刚. 稀有金属与硬质合金[J], 2016, 44(2): 18-21.
- TIAN J P, ZHOU X J, ZHAO G. *Rare Metals and Cemented Carbides* [J], 2016, 44(2): 18-21.
- [6] 潘兆义, 蔡刚, 宋国新. 火箭推进[J], 2016, 42(4): 68-73.
- PAN Z Y, CAI G, SONG G X. *Journal of Rocket Propulsion* [J], 2016, 42(4): 68-73.
- [7] ALAM M Z, VENKATARAMAN B, SARMA B, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 487(1/2): 335-340.
- [8] 韩雪莹, 刘新利, 吴壮志, 等. 材料导报[J], 2020, 34(13): 13146-13154.
- HAN X Y, LIU X L, WU Z Z, *et al.* *Materials Reports*[J], 2020, 34(13): 13146-13154.
- [9] 孙佳, 王玉, 付前刚. 中国材料进展[J], 2018, 37(10): 817-825.
- SUN J, WANG Y, FU Q G. *Materials China*[J], 2018, 37(10): 817-825.
- [10] 汪欣, 李争显, 杜继红, 等. 装备环境工程[J], 2016, 13(3): 1-11.
- WANG X, LI Z X, DU J H, *et al.* *Equipment Environmental Engineering*[J], 2016, 13(3): 1-11.
- [11] 张霞, 张晶, 柳岩, 等. 装备环境工程[J], 2020, 17(11): 125-131.
- ZHANG X, ZHANG J, LIU Y, *et al.* *Equipment Environmental Engineering*[J], 2020, 17(11): 125-131.
- [12] 廉冀琼, 吴艺辉, 张厚安, 等. 粉末冶金技术[J], 2016, 34(3): 228-231.
- LIAN J Q, WU Y H, ZHANG H A, *et al.* *Powder Metallurgy Technology*[J], 2016, 34(3): 228-231.
- [13] CAI Z Y, LIU S N, XIAO L R, *et al.* *Surface & Coatings Technology* [J], 2017, 324: 182-189.
- [14] 肖来荣, 张贝, 蔡圳阳, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2018, 47(11): 3387-3392.
- XIAO L R, ZHANG B, CAI Z Y, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(11): 3387-3392.
- [15] 肖来荣, 蔡志刚, 殷磊, 等. 稀有金属与硬质合金[J], 2006(2): 16-20.
- XIAO L R, CAI Z G, YIN L, *et al.* *Rare Metals and Cemented Carbides*[J], 2006(2): 16-20.
- [16] 贾中华. 粉末冶金技术[J], 2001(2): 74-76.
- JIA Z H. *Powder Metallurgy Technology*[J], 2001(2): 74-76.
- [17] 曹俊, 刘伟, 朱鹏飞, 等. 表面技术[J], 2019, 48(1): 69-76.
- CAO J, LIU W, ZHU P F, *et al.* *Surface Technology*[J], 2019, 48(1): 69-76.
- [18] 周小军, 赵刚, 田进鹏. 空间科学学报[J], 2016, 36(1): 99-105.
- ZHOU X J, ZHAO G, TIAN J P. *Chinese Journal of Space Science* [J], 2016, 36(1): 99-105.
- [19] 李明, 康永旺, 郭丰伟. 材料工程[J], 2020, 48(11): 58-67.
- LI M, KANG Y W, GUO F W. *Journal of Materials Engineering*[J], 2020, 48(11): 58-67.
- [20] 田晓东, 郭喜平, 尹忠奇, 等. 材料热处理学报[J], 2014, 35(8): 171-175.
- TIAN X D, GUO X P, YIN Z Q, *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*[J], 2014, 35(8): 171-175.
- [21] YOON J, KIM G, BYUN J, *et al.* *Surface and Coatings Technology* [J], 2003, 172(2-3): 176-183.
- [22] YOON J, SON K, HAN J, *et al.* *International Journal of Materials Research*[J], 2022, 96(3): 281-290.
- [23] 李长久. 热喷涂技术[J], 2018, 10(4): 1-22.
- LI C J. *Thermal Spray Technology*[J], 2018, 10(4): 1-22.
- [24] 颜建辉, 徐红梅, 许剑光, 等. 材料导报[J], 2012, 26(18): 34-37.
- YAN J H, XU H M, XU J G, *et al.* *Materials Reports*[J], 2012, 26(18): 34-37.
- [25] 汪异. 钼基金属高温抗氧化涂层的制备及其性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- WANG Y. *Preparation and Properties of Mo-Based Alloys Oxidation Resistance Coatings at Elevated Temperature*[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [26] 谢能平, 古思勇, 张厚安. 机械工程材料[J], 2012, 36(1): 65-67.
- XIE N P, GU S Y, ZHANG H A. *Materials for Mechanical Engineering*[J], 2012, 36(1): 65-67.
- [27] 庄乔乔, 张培磊, 刘晓鹏. 热加工工艺[J], 2017, 46(20): 16-19.
- ZHUANG Q Q, ZHANG P L, LIU X P. *Hot Working Technology*[J], 2017, 46(20): 16-19.
- [28] 潘兆义, 蔡刚, 马双民, 等. 火箭推进[J], 2015, 41(3): 59-65.
- PAN Z Y, CAI G, MA S M, *et al.* *Journal of Rocket Propulsion*[J], 2015, 41(3): 59-65.
- [29] 王娜, 李海庆, 徐方涛, 等. 宇航材料工艺[J], 2019, 49(3): 1-8.
- WANG N, LI H Q, XU F T, *et al.* *Aerospace Materials & Technology* [J], 2019, 49(3): 1-8.
- [30] 唐新阳, 沈统, 肖来荣, 等. 腐蚀与防护[J], 2016, 37(5): 392-397.
- TANG X Y, SHEN T, XIAO L R, *et al.* *Corrosion & Protection*[J], 2016, 37(5): 392-397.
- [31] 王禹, 陈旻, 郜嘉平, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2000(5): 315-320.
- WANG Y, CHEN M, GAO J P, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2000(5): 315-320.
- [32] 肖来荣, 郭毅, 蔡圳阳, 等. 表面技术[J], 2017, 46(9): 66-72.
- XIAO L R, GUO Y, CAI Z Y, *et al.* *Surface Technology*[J], 2017, 46(9): 66-72.
- [33] AN D Y, LIU C F, ZHAO S, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(4): 1219-1226.
- [34] 陈瑞润, 陈德志, 王琪, 等. 金属学报[J], 2021, 57(9): 1141-1154.
- CHEN R R, CHEN D Z, WANG Q, *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*

- [J], 2021, 57(9): 1141-1154.
- [35] SUZUKI R O, ISHIKAWA M, ONO K. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2002, 336(1/2): 280-285.
- [36] 古思勇, 张厚安, 李宏伟, 等. 厦门理工学院学报[J], 2016, 24(1): 24-29.
- GU S Y, ZHANG H A, LI H W, *et al.* *Journal of Xiamen University of Technology*[J], 2016, 24(1): 24-29.
- [37] 刘克伟, 于杰, 周晓龙, 等. 热加工工艺[J], 2016, 45(10): 10-14.
- LIU K W, YU J, ZHOU X L, *et al.* *Hot Working Technology*[J], 2016, 45(10): 10-14.
- [38] 方双全, 黄群华, 乔英杰, 等. 金属热处理[J], 2009, 34(8): 7-10.
- FANG S Q, HUANG Q H, QIAO Y J, *et al.* *Heat Treatment of Metals*[J], 2009, 34(8): 7-10.
- [39] MATTHEISS L F. *Physical Review B*[J], 1992, 45(7): 3252-3259.
- [40] 马勤, 康沫狂. 中国钼业[J], 1997, 21(6): 5.
- MA Q, KANG M K. *China Molybdenum Industry*[J], 1997, 21(6): 5.
- [41] 张芳. 过渡族金属二硅化物单晶和多晶的氧化[D]. 上海: 上海交通大学, 2006.
- ZHANG F. *Oxidation Behaviors of Poly- and Single Crystalline Transition-Metal Disilicides*[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2006.
- [42] LIU Y Q, SHAO G, TSAKIROPOULOS P. *Intermetallics*[J], 2001, 9(2): 125-136.
- [43] 何浩然, 刘奇, 薄新维, 等. 材料保护[J], 2020, 53(2): 99-104.
- HE H R, LIU Q, BO X W, *et al.* *Materials Protection*[J], 2020, 53(2): 99-104.
- [44] 何浩然, 许俊强, 苗欣, 等. 材料导报[J], 2019, 33(19): 3227-3235.
- HE H R, XU J Q, MIAO X, *et al.* *Materials Reports*[J], 2019, 33(19): 3227-3235.
- [45] 蔡圳阳, 沈鸿泰, 刘赛男, 等. 中国有色金属学报[J], 2020, 30(9): 1991-2010.
- CAI Z Y, SHEN H T, LIU S N, *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*[J], 2020, 30(9): 1991-2010.
- [46] YOON J, LEE J, BYUN J, *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2002, 160(1): 29-37.
- [47] YOON J, KIM G, BYUN J, *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2003, 165(1): 81-89.
- [48] YOON J, KIM G, HAN J, *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2005, 200(7): 2537-2546.
- [49] CHEN H, MA Q, SHAO X, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2014, 592: 12-18.
- [50] 张昊, 郭喜平, 乔彦强. 材料热处理学报[J], 2016, 37(1): 81-86.
- ZHANG H, GUO X P, QIAO Y Q. *Transactions of Materials and Heat Treatment*[J], 2016, 37(1): 81-86.
- [51] 孙志平, 尹梦娇, 赵崇军. 铸造技术[J], 2016, 37(5): 944-947.
- SUN Z P, YIN M J, ZHAO C J. *Foundry Technology*[J], 2016, 37(5): 944-947.
- [52] 韦景泉, 张修海, 杨瑞霞, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2020, 49(1): 257-266.
- WEI J Q, ZHANG X H, YANG R X, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(1): 257-266.
- [53] 王堃, 王国强. 火箭推进[J], 2018, 44(2): 76-81.
- WANG K, WANG G Q. *Journal of Rocket Propulsion*[J], 2018, 44(2): 76-81.