

电沉积结合包埋渗制备复合涂层的高温氧化行为

杨维维^{1,2}, 张有才^{1,2}, 雷声远^{1,2}, 凌奎^{1,2}, 赵小莲^{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: 为了提高铌合金的高温抗氧化性能, 首先采用阴极匀速旋转电沉积法在铌合金表面制备了钼层, 然后通过包埋渗硅获得硅化物复合涂层。研究了沉积态钼层和硅化物涂层的形成和微观组织结构, 对比分析了有或无涂层 C103 合金的高温氧化行为。结果表明, 阴极匀速旋转法使沉积的电流效率提高 1 倍多, 钼层呈岛状结构、以非晶形式存在。经包埋渗硅后, 生成了表层以 MoSi_2 为主、中间层为 NbSi_2 的复合涂层, 涂层与基体结合良好。经 1200 °C 氧化 10 和 30 h 后, 涂层试样的氧化抛物线速率常数分别为 1.83×10^{-2} , $8.08 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$, 与之相比, 裸合金的氧化抛物线速率常数则为 $5.87 \times 10^3 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$, 而且仅氧化 10 h 裸合金即出现了严重粉化; 在高温氧化过程中, 复合涂层表面生成 SiO_2 垢层, 具有优良的抗高温氧化性能。

关键词: 铌合金; 电沉积; 复合涂层; 高温氧化

中图分类号: TG174.4; TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1797-08

铌合金具有高熔点、密度适中以及良好的高温力学性能, 被认为是航空领域重要的高温结构材料之一, 但是铌合金在高温下会发生毁灭性的氧化严重限制了其应用^[1,2]。相对于可能降低基体机械性能的合金化方法, 在铌合金表面制备保护层是更有效的手段^[3-7]。在众多的保护层体系中, 硅化物涂层具有更好的抗氧化性能^[8]。

MoSi_2 熔点高达 2030 °C、且热膨胀系数 ($8.0 \times 10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 与铌合金 ($7.6 \times 10^{-6} \sim 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 接近, 暴露在高温氧化气氛中, 在其表面会形成一种连续致密的 SiO_2 膜, 从而有效阻挡氧向内部扩散^[9-11], 因此 MoSi_2 被认为是最适合保护铌合金的硅化物涂层。在铌合金表面制备 MoSi_2 涂层一般采用两步法: 首先在铌合金表面沉积钼层, 然后通过固体粉末包埋渗法(HAPC)在沉积层上形成 MoSi_2 涂层。在铌合金上制备钼层的方法有很多, 包括电弧离子镀(AIP)^[12]、热喷涂^[13]、等离子喷涂^[14]、电沉积^[15]等; 与其它方法相比, 电沉积被认为是较为简单且经济的技术, 其不受基体形状的限制, 制备的沉积层与基体之间的结合较强。然而, 由于沉积态的钼易与氧发生反应, 很难从水溶液中单独电沉积纯的金属钼层^[16]。为了解决这个问题, Haftbaradaran^[17]等人选用高浓度的钼酸盐和乙酸盐作为电解液, 在铜阴极上沉积了 3~7 μm 厚的金

属钼层。类似地, Morley^[18]等也从高浓度乙酸盐电解液中电沉积了一层厚度约为 15 μm 的金属钼层。Syed^[19]等也在铜基体上电沉积金属钼层, 其厚度约为 20 μm , 并检测出钼层为非晶态结构。不过, 这些膜层沉积效率较低, 大部分电流在沉积过程中因电解水产生氢气而消耗, 电流效率仅仅为 1% 左右。

阴极匀速旋转法是一种辅助电沉积、抑制阴极析氢、提高沉积层质量和电流效率的方法。因此, 本实验首先采用阴极匀速旋转法在铌合金上沉积钼层, 然后再通过固体粉末包埋渗硅获得复合涂层, 分析钼层和复合涂层的形成和微观组织结构, 通过与基体合金的高温氧化测试比较, 研究复合涂层的抗氧化性及其抗氧化机理。

1 实验

实验所用基体为 C103 合金, 其化学成分为: Nb-1.3Ti-10Hf (质量分数, %)。使用线切割将试样切成 15 mm×10 mm×2 mm 的片状, 并对试样的所有棱角进行倒角处理。使用 400#~1200# SiC 砂纸对试样的各表面进行逐级打磨, 将打磨好的试样放入酸中浸泡 30 s 以去除表面的氧化膜, 再将试样依次放入丙酮、无水乙醇和去离子水中超声波清洗, 然后放入真空干燥箱中干燥。

收稿日期: 2021-06-18

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(GXYSSF1804)

作者简介: 杨维维, 男, 1995 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: 1459602317@qq.com

用自制的阴极匀速旋转电沉积装置对预处理后的样品进行电沉积, 装置如图 1 所示。该装置由直流电源、电沉积槽、搅拌器、孔导电滑环(VSR-T)、夹具、磁力搅拌子、一对石墨板和一个磁力搅拌水浴锅组成。导电滑环由定子端和转子端组成, 定子端连接电源负极, 转子端连接搅拌器和夹具, 夹具夹持试样, 通过调节搅拌器的旋转速度使试样以可控的速度匀速旋转。电沉积钼所用电解液为 AR 级(NH₄)₆Mo₇O₂₄ (1.0 mmol)、CH₃COOK (255 mmol)和 CH₃COONH₄ (260 mmol)的水溶液, 其中水(980.4 mmol)与 3 种醋酸盐总和的摩尔比为 1.9:1, 并使用冰醋酸将电解液的 pH 值调至 6~7。电沉积槽置于 30 °C 磁力搅拌水浴锅中, 电流密度为 100~500 mA/cm², 电沉积时间为 30 min。此外, 在整个电沉积过程中试样始终以 200 r/min 的速度匀速旋转, 电解液的搅拌速度为 800 r/min。电沉积结束后关闭电源, 将沉积好的试样用缓水流冲洗再干燥以进行下一步的处理。第 2 步, 通过包埋渗硅在基体上制备了 MoSi₂/NbSi₂ 复合涂层。包埋渗剂成分为 14.5Si-5NaF-0.475Y₂O₃-0.025B-Al₂O₃ (质量分数, %) 的混合粉末, 其中 Si、NaF、Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 分别作为供体源、活化剂和惰性填充剂。把混合粉末放入转速为 300 r/min 的行星球磨机中球磨 4 h 后, 将混合均匀的粉末放入氧化铝坩埚中并插入试样, 盖上氧化铝盖, 再用高温氧化铝基水泥将其密封, 然后在 120 °C 的干燥箱中烘干 6 h。随后把坩埚装入高温真空管式炉中, 在氩气氛围下以 5 °C/min 的速度加热至 1150 °C 并保温 2 h, 然后随炉冷却至室温。

采用高温箱式炉在 1200 °C 的空气氛围中进行涂层试样和裸合金的高温氧化测试。使用感量为 1×10⁻⁵ g 的电子分析天平称量试样氧化前后的质量。在 100 mA 和 40 kV 条件下, 采用 Cu Kα 辐射(0.154 18 nm)对涂层的物相进行 X 射线衍射(XRD, Rigaku D/MAX)鉴定。采用扫描电镜(FE-SEM, SU-8020)和配备的能谱仪(EDS)对氧化前后涂层的表面和截面组织形貌、成分进行表征。

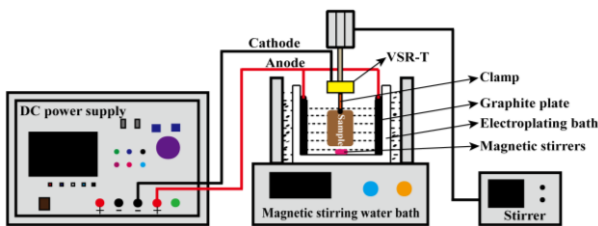


图 1 电沉积设备示意图

Fig.1 Schematic representation of electroplating equipment

2 结果与分析

2.1 电沉积钼层

根据电沉积的增重、电荷通量和沉积层的化学成分计算了不同电流密度下电沉积的电流效率(CE), 计算公式如下^[20]:

$$CE = \frac{W}{(E_{qv}It)/F} \times 100\% = \frac{WFan}{ItM} \times 100\% \quad (1)$$

其中 W 是沉积增重(g), I 为电流强度(A), t 为沉积时间(s), E_{qv} 是钼元素的当量重量(g equiv⁻¹), a 为沉积层中钼的质量分数, n 为每个钼原子转移的电子数, M 为钼的原子质量, F 为法拉第常数(96 485 C/mol)。为了减小测量误差, 每个参数设置 3 个平行样品, 每个样品的增重称量 5 次取平均值。

图 2 为电流效率与电流密度的关系曲线。由图可知, 电流效率随着电流密度的提高先增大后减小, 当电流密度为 400 mA/cm² 时获得最大值约为 2.7%, 相比 Morley^[18]等人使用的工艺, 电流效率提高了 1 倍以上。这是因为在电沉积过程中, 电解水产生氢气占据主导^[18], 许多气泡会依附在样品表面, 阻碍了钼的沉积, 仅仅依靠搅拌电解液无法有效地去除气泡, 而样品自身的匀速旋转将会加速气泡的逸出并且有效阻止弱粘附力的杂质粒子依附于表面, 从而提高了电流效率。

图 3 为在电流密度为 400 mA/cm² 下电沉积钼层的表面形貌、截面形貌和 XRD 图谱。从表面形貌(图 3a)可以看出沉积态钼层为胞状结构, 胞状颗粒的大小不一, 粒径处于 4 μm 左右。表面能谱分析发现沉积层的氧含量为 34.43at%, 这与 Gao^[15]等在涂覆铌层的合金表面沉积的钼层的氧含量接近。从截面图可以看出, 钼层较为致密且厚度约为 11 μm, 其中存在的裂纹可能是试样打磨过程中形成的(图 3a)。经 XRD 检测

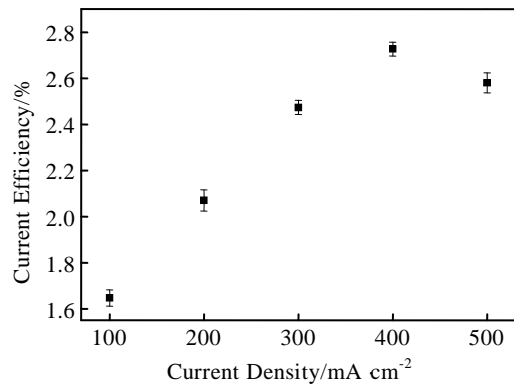


图 2 电流效率与电流密度的关系

Fig.2 Relationship between current efficiency and current density

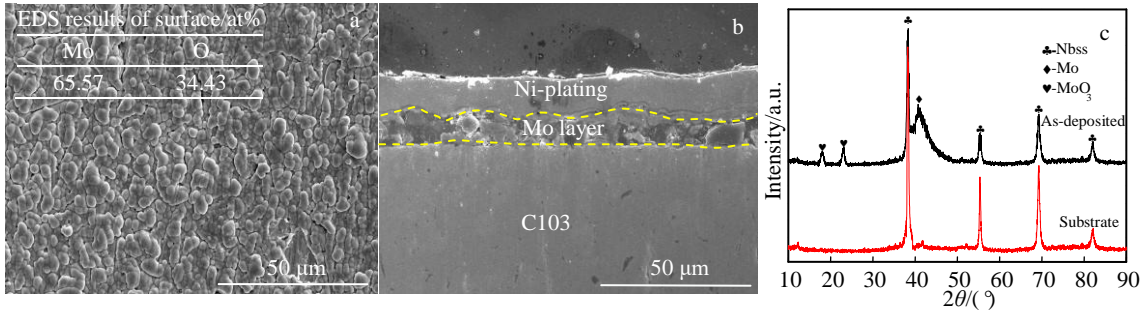


图 3 电沉积 Mo 层的微观形貌和 XRD 图谱

Fig.3 SEM morphologies (a, b) and XRD patterns (c) of electrodeposited Mo layer

得出，沉积层主要物相为 Mo 和 MoO₃，钼及其氧化的宽衍射峰表明沉积层是非晶态。

2.2 MoSi₂/NbSi₂ 复合涂层的微观形貌及 XRD 图谱

将电流密度为 400 mA/cm² 电沉积制得的钼层经包埋渗硅处理后得到 MoSi₂/NbSi₂ 复合涂层，其 XRD 图谱如图 4 所示。由图可得，Mo/C103 在硅化过程中形成的主要物相为 MoSi₂、NbSi₂、SiO₂ 和 Al₂O₃。其中 Al₂O₃ 来自于填充剂，而 SiO₂ 则可能是在包埋渗过程中形成的。

图 5 是复合涂层的表面、截面形貌及 EDS 能谱分析曲线。从表面图可以看出，复合涂层表面较为平整(图 5a)，观察截面图 5b 发现，复合涂层与基体结合良好，涂层总厚度约为 50 μm，外层的厚度约为 15 μm，但是从局部放大图可以看出表层存在一定的孔隙(图 5b)。从涂层截面能谱 EDS 分析得到(图 5c)，沉积态钼层经过包埋渗后转变为双层组织，其主要元素分布外层是 Si 和 Mo，原子比约为 2:1，符合 MoSi₂ 的比例，内层的主要元素原子比是 Si:Nb≈2:1，结合 XRD 分析可以得出外层为 MoSi₂，内层为 NbSi₂。沉积态钼层的氧含量为 34.43at%，经包埋渗后所得复合涂层的氧含量为 4.76at%，氧含量降低的主要原因是：在包埋渗的过程中有少量的 MoO₃ 挥发；钼氧化物与 Si 在高温下会发生反

应生成 MoSi₂ 和 SiO₂。

2.3 MoSi₂/NbSi₂ 复合涂层高温氧化行为

2.3.1 高温氧化增重曲线

图 6 为涂层试样和 C103 合金在 1200 °C 下静态氧化动力学曲线和宏观形貌。从图中明显看出，裸露的 C103 合金氧化动力学曲线急剧升高，在氧化 10 h 后增重达到 241 mg/cm²，此时 C103 合金出现严重的粉化失效。而制备了复合涂层的试样，氧化 50 h 后依然保持良好的完整性，增重仅为 6.27 mg/cm²。这表明复合涂层能有效地

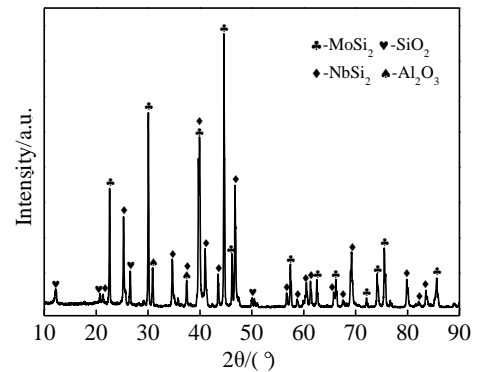


图 4 MoSi₂/NbSi₂ 复合涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of MoSi₂/NbSi₂ composite coating

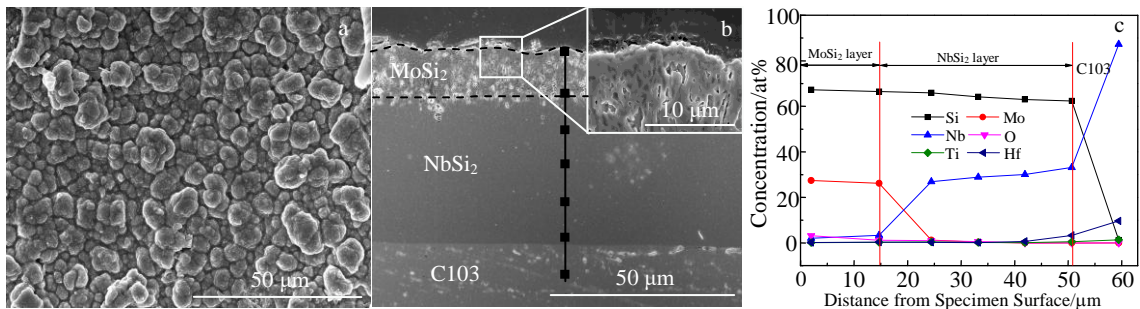


图 5 MoSi₂/NbSi₂ 复合涂层的表面形貌、截面形貌及 EDS 分析

Fig.5 Surface morphology (a), cross-section morphology (b), and EDS analysis (c) of MoSi₂/NbSi₂ composite coating

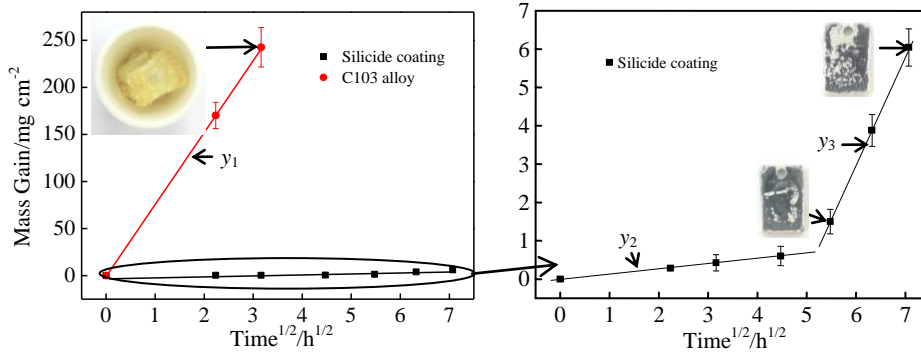


图 6 C103 合金和涂层试样在 1200 °C 的氧化动力学曲线和氧化试样的宏观形貌

Fig.6 Oxidation kinetics curves and sample morphologies (inset) of C103 alloy and coating samples oxidized at 1200 °C

提高 C103 合金的抗高温氧化性能。与 C103 合金相比，涂层试样的氧化动力学曲线较为平缓。氧化 10 h 后，涂层试样的氧化抛物线速率常数比裸合金降低了 5 个数量级，其值分别为 1.83×10^{-2} 、 $5.87 \times 10^3 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ (表 1)。而涂层试样在氧化 30 h 以后，其氧化抛物线速率常数急速增加到 $8.08 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ 以上，比之前的氧化抛物线速率常数高出 2 个数量级，这表明涂层在氧化 30 h 以后抗氧化能力下降，这是由于铌的氧化物破坏了 SiO_2 膜层的致密性导致氧往内扩散。

2.3.2 高温氧化结果与过程分析

图 7 是涂层试样在 1200 °C 下氧化不同时间的 XRD 图谱。从图可以看出，涂层试样经氧化后存在的物相有 SiO_2 、 MoSi_2 、 NbSi_2 、 Nb_2O_5 、 Al_2O_3 ，随着氧化时间的增加， MoSi_2 的峰强发生了减弱， SiO_2 和 Nb_2O_5 的峰强随之增强，氧化 50 h 后涂层试样仍然检测到明显的 MoSi_2 峰。

图 8 是涂层试样在 1200 °C 下氧化不同时间的表面形貌及能谱分析。由图可知，氧化 5 h 后，试样表面平整致密，附着少量的针棒状颗粒(图 8a)，没有观察到孔和裂纹；随着氧化时间延长，表面开始形成白色的块状附着物(图 8b, 8c)。结合图 7 的 XRD 图谱和各标记点的能谱分析可知平整光滑区为 SiO_2 、针棒状颗粒为 Al_2O_3 、白色附着物为 Nb_2O_5 。当氧化时间达到 30 h 时，试样表面出现较多的白色氧化物导致平整度下降，但其致密度

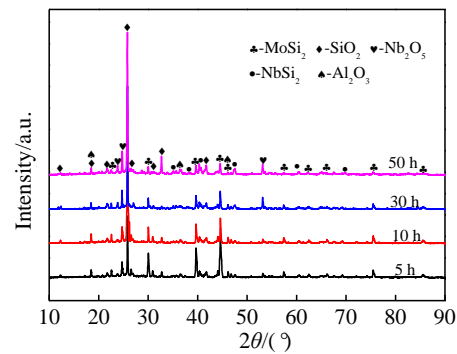


图 7 涂层试样在 1200 °C 下氧化不同时间的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of coated sample oxidized at 1200 °C for different time

依然较高(图 8d)。氧化 40 h 后，由于铌氧化物数量增多导致试样表面形成了少许裂纹和孔隙(图 8e, 8f)。主要原因是随氧化时间的延长生成铌的氧化物逐渐增多，而其破坏了 SiO_2 膜的致密性，氧往内扩散加剧了氧化，进一步导致涂层开裂。

图 9 为涂层试样在 1200 °C 下氧化不同时间的截面形貌以及 EDS 元素面分布图。从截面图可以看出，氧化 5 h，复合涂层试样外层生成了一层厚约为 $15 \mu\text{m}$ 的致密氧化层， MoSi_2 层由于硅往外流失而产生了少量的孔隙，在涂层与基体的界面处形成了扩散层(图 9a)，随着氧化时间的延长，外氧化层中的孔和裂纹逐渐增多、厚度也随之增厚，扩散层的厚度从 $7 \mu\text{m}$ 增大到 $14 \mu\text{m}$ (图 9b~9f)。氧化 50 h 后，复合涂层整体保持良好的完整性，与基体结合良好。从氧化 50 h 后的 EDS 元素面分布图 9f 以及元素分析结果(表 2)可以得知，试样中仍存在少量的 MoSi_2 ，这与图 7 XRD 图谱分析结果相符合。此外，外氧化层的元素分布为 Si、O、Mo、Nb，其中主要的元素是 Si 和 O，并且原子比 $\text{Si}:\text{O} \approx 1:2$ ，结合 XRD 图谱可知外层为 SiO_2 。扩散层的形成是由于氧化过程中，涂层

表 1 C103 合金和涂层试样的氧化抛物线常数

Table 1 Parabolic constant for C103 alloy and coated specimen

	Fitted equation	Parabolic constant, $k_p/\text{mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$
C103 alloy	$y_1 = -0.24 + 76.60t^{1/2}$	5.87×10^3
Coated specimen	$y_2 = -0.01 + 0.14t^{1/2}$	1.83×10^{-2} , $t = 10 \text{ h}$
	$y_3 = -14.07 + 2.84t^{1/2}$	8.08, $t = 30 \text{ h}$

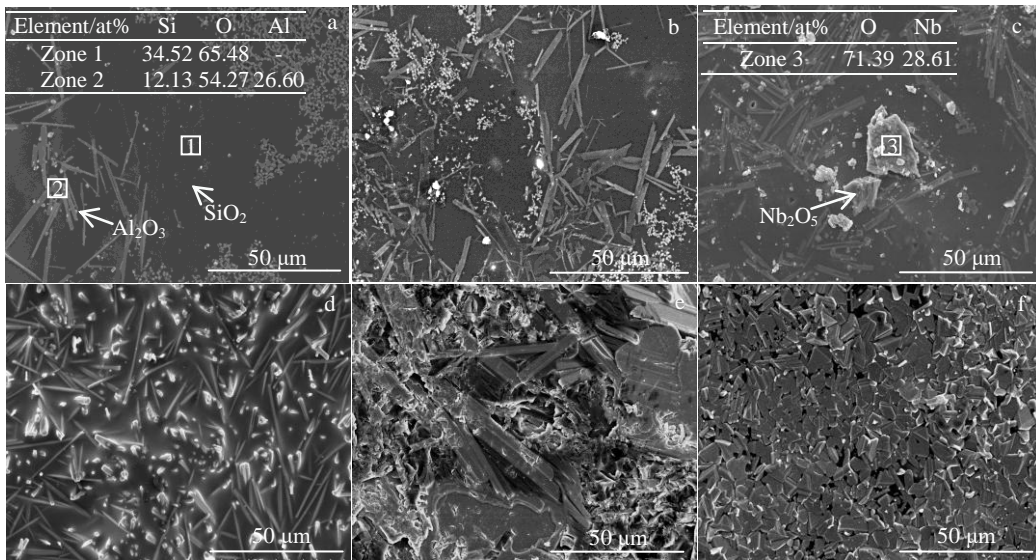


图 8 涂层试样在 1200 °C 下氧化不同时间的表面形貌及 EDS 能谱分析

Fig.8 Surface morphologies and EDS analysis of coating samples oxidized at 1200 °C for different time: (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 20 h, (d) 30 h, (e) 40 h, and (f) 50 h

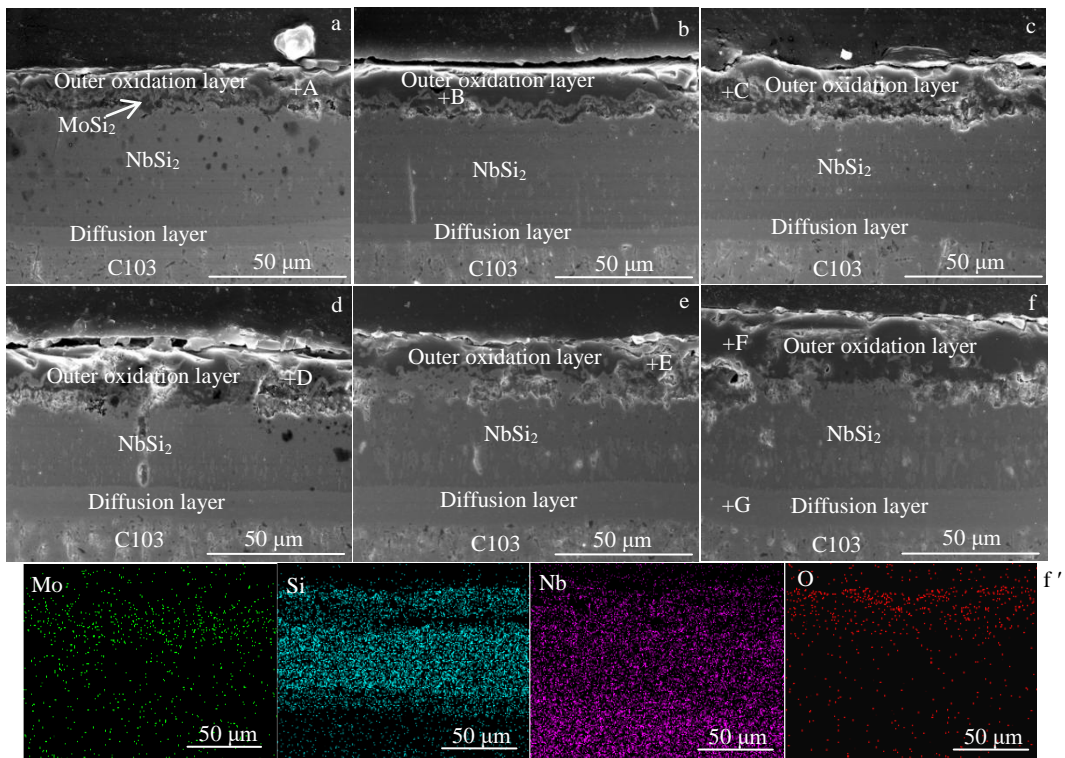


图 9 涂层试样在 1200 °C 下氧化不同时间的截面形貌及元素面分布

Fig.9 Cross-section morphologies (a-f) and EDS elements mapping (f') of coating samples oxidized at 1200 °C for different time: (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 20 h, (d) 30 h, (e) 40 h, and (f, f') 50 h

中的 Si 元素会向外扩散形成 SiO_2 膜，随着膜层的不断破坏和重新形成(间断式恒温氧化)，涂层中的 Si 元素出现损耗，随着氧化时间的延长，内层的 NbSi_2 相会转化为 Nb_5Si_3 相^[15]，由截面的元素分析发现，扩散层(图 9f

中 G 点)的 Si 和 Nb 元素含量分别为 36.73at% 和 59.87at%，其比例基本符合 3:5 的规律，因此判断出扩散层是由 Nb_5Si_3 相组成的。随氧化时间的延长，外氧化层中的钨元素含量从 11.61at% 下降到 2.27at%，而铌元

素的含量从 2.31at% 上升到 10.33at%，硅元素的含量也略微降低，这表明随着氧化的进行， MoSi_2 不断被消耗，往外扩散的铌与氧反应生成的 Nb_2O_5 逐渐增多，外氧化层中部分硅往内扩散，这些导致 SiO_2 膜层的完整性和致密性遭受破坏，这也是氧化层中的裂纹和孔洞增多的原因。因此，复合涂层有效地提高铌合金的抗高温氧化能力，但是保护层中形成的 Nb_2O_5 以及硅的内扩散限制了这种能力。

图 10 为扩散层的厚度与氧化时间的关系曲线。经拟合后得到在 1200 °C 下扩散层厚度遵循公式：

$$y=1.52t^{1/2}+3.41 \quad (2)$$

其中，1.52 为扩散层双向蔓延的速率，3.41 为试样升温过程扩散层增大的厚度和取样时试样急速冷却至室温扩散层增大的厚度之和， t 为氧化时间。扩散层的形成归根结底就是复合涂层中的 Si 和基体的 Nb 相互扩散所形成的，公式中的斜率 $k=1.52$ 能反映出两者扩散的快慢，进一步能侧面反映复合涂层因元素扩散而引起失效的快慢程度。

2.3.3 高温氧化机理分析

图 11 为 $\text{MoSi}_2/\text{NbSi}_2$ 复合涂层在 1200 °C 氧化 50 h 的过程示意图。总体来说，氧化过程可以描述为以下 3 个阶段：

第 1 阶段为氧化膜的生成阶段，如图 11a 所示。氧化前期， MoSi_2 外层与空气中的 O_2 接触并反应生成了致密性好的 SiO_2 和易挥发的 MoO_3 。当 SiO_2 膜形成以后，阻止了氧与 MoSi_2 层的接触，涂层的抗高温氧化性能优良，同时 SiO_2 形成受到限制。但是 SiO_2 膜较薄且 MoO_3 的挥发导致其产生孔隙，致使氧的内扩散仍能继续进行。

第 2 阶段为氧化膜的生长阶段，如图 11b 所示。随着氧化的进行，氧通过孔隙往内扩散，导致生成的 SiO_2 逐渐增多，在高温下，具有流动性和自愈性的 SiO_2 有效地填充了 MoSi_2 层中的孔隙，提高了其致密度，涂层表面形成了一层厚且致密的氧化膜阻止了氧化的继续进行。此外，由于硅的内扩散和铌的外扩散，导致氧化膜中形成了少量的 Nb_2O_5 ，且在涂层与基体的界面处形成了扩散层(Nb_5Si_3)。

第 3 阶段为氧化膜的失效阶段，如图 11c 所示。随着 Nb 的持续外扩散，氧化膜中生成的脆性氧化物 Nb_2O_5

表 2 图 9 中标记点的化学组成 EDS 分析

Table 2 Chemical composition of the marked positions in Fig. 9 by EDS analysis (at%)

Positions	Mo	Nb	Si	O
A	11.61	2.31	36.63	49.13
B	9.83	4.07	31.50	55.41
C	8.32	5.14	28.95	57.47
D	5.13	7.35	28.13	59.40
E	4.21	8.08	26.34	61.37
F	2.27	10.33	25.10	62.25
G	0.34	59.87	36.73	0.21

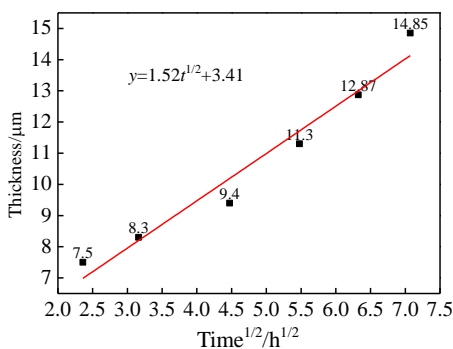
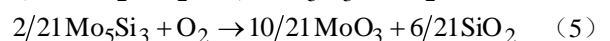


图 10 扩散层的厚度与氧化时间的关系曲线

Fig.10 Relationship between the thickness of diffusion layer and oxidation time

逐渐增多，其使得氧化膜形成许多孔洞和裂纹，导致涂层的氧化程度加剧。导致氧化膜失效的另一个原因是氧化膜中硅的内扩散。随着氧化时间的延长，扩散层双向蔓延且厚度增加。当氧化 50 h 后，涂层外层中仍然存在少量的 MoSi_2 (图 11c)，复合涂层较为完整，且与基体结合依然良好，这说明 $\text{MoSi}_2/\text{NbSi}_2$ 复合涂层能有效地提高铌合金基体的抗高温氧化能力。与高温氧化过程相关的反应式如下^[10]：



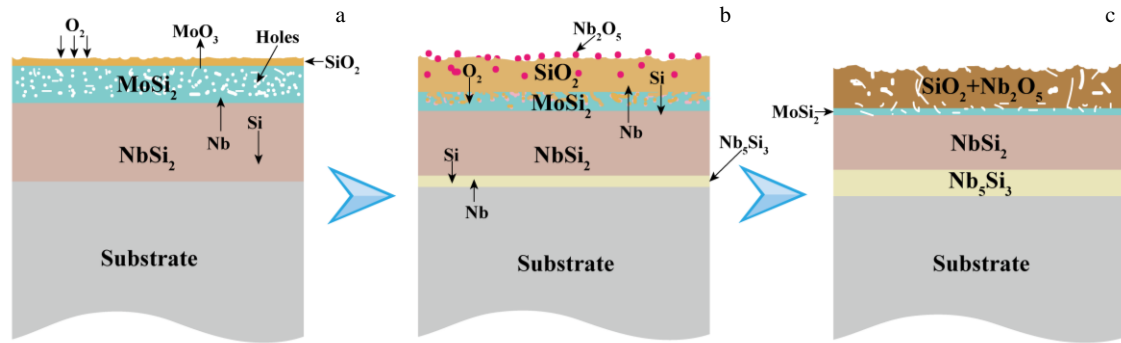


图 11 MoSi₂/NbSi₂ 复合涂层在 1200 °C 氧化 50 h 的过程示意图

Fig.11 Schematic of the oxidation process of the MoSi₂/NbSi₂ composite coating oxidized at 1200 °C for 50 h: (a) stage I, (b) stage II, and (c) stage III

3 结 论

1) 采用阴极匀速旋转电沉积法在铌合金表面制备了 Mo/C103 试样, 结果表明: 沉积层为小颗粒的胞状结构, 其厚度约为 11 μm, 且沉积层较好地附着在基体上。

2) 采用包埋渗硅工艺在 Mo/C103 表面制备了硅化物复合涂层, 与基体结合良好, 涂层总厚度约为 50 μm, 主要包括 MoSi₂ 外层和 NbSi₂ 中间层。

3) 与 C103 裸合金基体相比, MoSi₂/NbSi₂ 复合涂层在 1200 °C 空气氛围中抗高温氧化性能显著提高, 主要因素为生成的 SiO₂ 在高温下具有一定的流动性, 其填充了 MoSi₂ 表层的孔隙, 在涂层表面形成了致密的 SiO₂ 膜, 具有优良的抗高温氧化性能。但是随着时间的延长, 铌的外扩散和硅的内扩散加剧, 破坏了 SiO₂ 膜的完整性和致密性, 导致复合涂层的抗高温氧化能力下降。此外, 高温氧化过程中涂层与基体界面形成了扩散层, 其厚度与氧化时间遵循规律: $y=1.52t^{1/2}+3.41$ 。

参考文献 References

- [1] Wei Jingquan(韦景泉), Zhang Xiuhai(张修海), Yang Ruixia(杨瑞霞) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(1): 258
- [2] 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
- [3] 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
- [4] Majumdar S, Kishor J, Paul B et al. *Corrosion Science*[J], 2015, 95: 100
- [5] Mastanaiah P, Reddy G M, Prasad K S et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2014, 214(11): 2316
- [6] Perepezko J H. *Materials Science*[J], 2009, 326(5956): 1068
- [7] Wang J, Guo X P, Guo J M. *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2009, 22: 544
- [8] Qi Tao(齐 涛), Guo Xiping(郭喜平). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2010(1): 12
- [9] Tian X D, Guo X P, Sun Z P et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 45: 8
- [10] Sun L, Fu Q G, Sun J. *Corrosion Science*[J], 2020, 176: 109 051
- [11] 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
- [12] Liu L, Lei H, Gong J et al. *Ceramics International*[J], 2019, 45: 10 525
- [13] Pang J, Wang W, Zhou C G. *Corrosion Science*[J], 2016, 105: 1
- [14] Zhang H Y, Liu S H, Li C J et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 400: 126 245
- [15] Gao Y, Guo X P, Qiao Y Q et al. *Corrosion Science*[J], 2019, 153: 283
- [16] Ksycski M J, Yntema L F. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1949, 96: 48
- [17] Haftbaradaran A, Parvini-Ahmadi N, Yazdani S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 324: 1
- [18] Morley T J, Penner L, Schaffffer P et al. *Electrochemistry Communications*[J], 2012, 15: 78
- [19] Syed R, Ghosh S K, Sastry P U et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 261: 15
- [20] Srivastava C, Ghosh S K, Rajak S et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 313: 8

High Temperature Oxidation Behavior of Composite Coatings Prepared by Electrodeposition Combined with Pack Cementation

Yang Weiwei^{1,2}, Zhang Youcai^{1,2}, Lei Shengyuan^{1,2}, Ling Kui^{1,2}, Zhao Xiaolian^{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 the high temperature oxidation resistance of niobium alloy, a molybdenum layer was firstly prepared on the surface of niobium alloy by electrodeposition method with uniform rotating cathode, and then the silicide composite coatings were obtained by the halide activated pack siliconizing. The formation and microstructure of as-deposited molybdenum layer and silicide coating were studied, and the high temperature oxidation behavior of C103 alloy with or without coating was compared and analyzed. The results show that the current efficiency during electrodeposition is twice as high as that by conventional electrodeposition. The prepared molybdenum layer is amorphous with a cellular structure. After pack siliconizing, mainly MoSi₂ and NbSi₂ predominate the surface layer and intermediate layer of the composite coatings, respectively, and the composite coatings exhibit a strong interfacial bonding to the substrate. Thermally exposed at 1200 °C for 10 and 30 h, the coated samples show parabolic rate constants of 1.83×10^{-2} and $8.08 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$, respectively. By comparison, a higher parabolic rate constant about $5.87 \times 10^3 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ is detected in the bare alloy, and pitting oxidation is found in the bare alloy after only 10 h exposure. The composite coatings present excellent resistance to high temperature oxidation due to the formation of SiO₂ surface scales during thermal exposure.

Key words: niobium alloy; electrodeposition; composite coating; 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: wz-li@hotmail.com