

单晶与多晶 NbSi₂ 在 1023 K 氧化行为的对比 *

张 芳 张澜庭 郁金星 吴建生

(上海交通大学材料科学与工程学院教育部高温材料及测试重点实验室, 上海 200030)

摘 要 选择 NbSi₂ 的单晶、放电等离子烧结 (SPS) 多晶和电弧熔炼多晶样品在 1023 K 下氧化, 研究了微裂纹、孔隙和晶界对 NbSi₂ 氧化行为的影响. 结果表明, 含有大量微裂纹的电弧熔炼多晶样品经 3 h 氧化后完全粉化, 而单晶和 SPS 样品经 89 h 氧化亦未出现粉化. 无论是单晶还是多晶样品, 氧化产物均为 Nb₂O₅ 和 SiO₂, 生成的 Nb₂O₅ 易剥落, 样品的氧化动力学曲线均呈直线规律, 证明 NbSi₂ 的氧化过程是一种本征无保护条件下氧元素与基体元素直接反应的过程. 多晶样品的氧化速率明显高于单晶样品的氧化速率, 分析表明晶界和孔隙相当于增加了氧化反应的有效面积, 提出了相应模型.

关键词 NbSi₂, 氧化, 单晶, 粉化现象

中图分类号 TG132.3, TG172.8 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2005)06-0645-04

A COMPARISON OF THE OXIDATION BEHAVIORS OF POLY-CRYSTALLINE AND SINGLE CRYSTALLINE NbSi₂ AT 1023 K

ZHANG Fang, ZHANG Lanting, YU Jinxing, WU Jiansheng

Key Laboratory of the Ministry of Education for High Temperature Materials and Testing, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

Correspondent: ZHANG Lanting, associate professor, Tel: (021)63932566,

E-mail: lantingzh@sjtu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50131030)

Manuscript received 2004-04-24, in revised form 2004-12-05

ABSTRACT Single crystalline, arc-melted and SPS poly-crystalline NbSi₂ samples were prepared for oxidation experiment at 1023 K, and the effects of cracks, pores and grain boundary on the oxidation behavior of NbSi₂ were investigated. For arc-melted poly-crystalline samples, NbSi₂ fully turned into powders after 3 h exposure at 1023 K, which is known as the "pestring" phenomenon. As a comparison, no pestring was found in the dense SPS poly-crystalline samples and single crystals after 89 h. The oxide formed on NbSi₂ at 1023 K consists of Nb₂O₅ and minor SiO₂. The Nb₂O₅ is loose and nonprotective, which spalls from the sample during oxidation. The oxidation kinetics of all the NbSi₂ samples at 1023 K follows a linear law. The oxidation rate is intrinsically determined by the reaction rate between the matrix and the oxygen in air, which in turn is determined by the exposure area of the sample. The NbSi₂ poly-crystalline sample shows a much larger weight change than that of the single crystalline sample, indicating grain boundaries and pores increase the effective area of oxidation reaction. A relevant model was proposed.

KEY WORDS NbSi₂, oxidation, single crystal, pestring phenomenon

高熔点过渡族金属硅化物如 MoSi₂(C11_b 结构, 熔点 2020 ℃) 和 NbSi₂ (C40 结构, 熔点 1960 ℃), 具有密度高、高温强度好的特点^[1], 作为下一代超高温结构用候选材料已进行了多年研究^[2]. 目前这类材料的问题之

一是低温抗氧化性能较差, 特别是在 773 K 左右 MoSi₂ 因剧烈氧化由块体变为粉末, 发生 pestring 现象^[3-6]. NbSi₂ 的 pestring 现象在 1961 年首先由 Rausch^[7] 报道, 随后经 Pitman 等^[8] 和 Murakami 等^[9] 证实. 周健威^[10] 对 Nb-Si 系化合物抗氧化性的研究表明, Nb-Si 系化合物和合金的抗氧化性随 Si 含量的增加而提高, 但在 1023 K, 无论单相 NbSi₂ 还是双相共晶的 NbSi₂/Nb₅Si₃ 合金均出现了短时氧化后粉化现象. 近年的研究报道了通过添加 Al, B 和 Cr 来提高 NbSi₂ 的抗氧化性能^[11,12],

* 国家自然科学基金资助项目 50131030

收到初稿日期: 2004-04-24, 收到修改稿日期: 2004-12-05

作者简介: 张 芳, 女, 1976 年生, 博士生

在 1573 K 合金元素掺杂提高了 NbSi₂ 的抗氧化性能, 但 1023 K 下添加 Al 合金元素的 NbSi₂ 仍会发生 pesting 现象.

对 MoSi₂ 低温氧化的研究^[13]发现, 含有裂纹的多晶样品容易发生 pesting 现象, 而致密的多晶和单晶虽存在加速氧化却不会发生粉化; 但 Chou 和 Nieh^[14]的研究表明, 无论是含有裂纹还是致密的多晶样品均发生了严重的粉化, 而单晶样品循环氧化后形成粉末状的 MoSi₂ 小晶体, 从而认为晶界处氧化是造成 pesting 现象的主要原因. 可见试样中的裂纹、孔隙和晶界等缺陷均与 pesting 现象的发生有关. NbSi₂ 中 pesting 现象是否有类似的规律, 迄今未见报道, 且 Nb-Si 系化合物 pesting 现象的机理也不完全清楚.

本工作从对比单晶和多晶 NbSi₂ 在 1023 K 空气中的氧化行为出发, 研究了裂纹、疏松及晶界对该化合物低温氧化行为的影响, 以阐明相关的氧化机制以及与 MoSi₂ 相比较发生 pesting 效应的异同点.

1 实验方法

分别制备了 NbSi₂ 单晶和多晶样品. 高纯度的 Nb(99.9%) 和 Si(99.99%) 按化学计量比混合. 在氩气保护的钨极非自耗电弧炉中熔炼成纽扣状和棒状多晶铸锭. 使用 Asgal FZ-20035 WHV 光加热悬浮区熔装置制备 NbSi₂ 单晶, 将籽晶和多晶料棒 (直径为 8 mm) 置于流动氩气保护的环境中, 熔区以 5—10 mm/h 的速度通过整个试样棒, 试料经熔化、结晶后形成直径约为 8 mm 长约为 80 mm 的 NbSi₂ 单晶体. 为获得致密的多晶 NbSi₂, 将电弧熔炼样品经球磨 (2 h) 粉碎后筛取颗粒度小于 500 μm 的粉末置于石墨坩锅中, 在 1573 K 下进行放电等离子烧结 (SPS). 真空烧结时施加 30 和 60 MPa 两种压力.

在 1023 K 流动空气中进行氧化实验, 通过测量样品重量随氧化时间的变化研究材料的氧化动力学行为. 氧化样品尺寸为 5 mm×5 mm×1 mm, 单晶样品沿垂直于生长方向切割. 样品表面抛光至镜面, 随后分别用丙酮及酒精清洗后干燥. 用 X 射线衍射 (XRD, CuK_α) 测定样品及氧化产物的相组成, 用扫描电镜结合能谱分析观察样品的微观组织, 用 Laue 背散射法确定单晶位向, 通过观察断口和热腐蚀后的形貌用截线法测量样品的平均晶粒尺寸. 样

品密度采用 Archimedes 排水法测定.

2 实验结果和讨论

2.1 NbSi₂ 的微观组织结构

XRD 证实电弧熔炼后的样品均为单相 NbSi₂. Laue 衍射表明经区熔后多晶样品转变为 NbSi₂ 单晶体, 单晶体生长面接近于 (11 $\bar{2}$ 0), 偏差在 5° 以内. 经 SPS 烧结后获得了相对致密度高于 90% 的 NbSi₂ 多晶样品. 当压力从 30 MPa 提高到 60 MPa 时, 样品的相对致密度由 93.8% 增至 95.0%, 平均晶粒尺寸由 2.5 μm 增至 3.9 μm (见表 1). SPS 烧结制备的 NbSi₂ 多晶样品的典型微观组织如图 1 所示, NbSi₂ 基体上散布着少量白色 Nb₅Si₃ 相和黑色 SiO₂ 相, 可能是球磨烧结过程中部分 Si 氧化和挥发所致. 另外, 样品中还可见部分残余孔洞, 类似组织在 SPS 烧结的 MoSi₂ 中也多见报道^[15-17].

2.2 单晶和多晶 NbSi₂ 的氧化行为

在 1023 K 空气中进行氧化实验时, 含有很多微裂纹的电弧熔炼多晶样品 3 h 后即完全粉化 (见图 2a); 而单晶样品经 89 h 氧化未出现粉化现象 (见图 2b); SPS 烧结的多晶 NbSi₂ 样品经 89 h 氧化后亦未出现粉化现象, 与单晶样品相同, 故不再给出其形貌像. 这表明样品中预先存在的微裂纹是引起 pesting 现象的重要因素. 图 3 为单晶和 SPS 烧结多晶 NbSi₂ 样品的氧化动力学曲线. 从图可见, 多晶样品的氧化增重明显高于单晶样品, 在较低压力下制备的多晶 NbSi₂ 的氧化增重高于在较高压力下制备的同类样品. 说明样品的致密度和晶界对氧化行为有影响. XRD 分析结果表明, 多晶和单晶样品的氧化产物均为 Nb₂O₅ 以及晶态和非晶态 SiO₂ (图 4), 这与 Nb-Si 系其它合金和化合物的结果^[10]一致.

通常, 材料氧化过程中质量变化 Δm 与时间 t 的关系 (氧化动力学) 可用下式描述

$$(\Delta m/S)^n = Kt \quad (1)$$

式中, S 为样品的表面积 (cm²), K 为氧化速率常数 (mg/(cm²·h)), n 为指数 ($n=1$, 直线规律; $n=2$, 抛物线规律; $n=3$, 立方规律)^[18]. 由图 3 可见, NbSi₂ 样品的氧化动力学曲线均近似直线规律, 即表明氧化产物 Nb₂O₅ 对基体没有保护作用. NbSi₂ 在 1023 K 氧化过

表 1 单晶和多晶 NbSi₂ 的微观组织参数和氧化动力学参数

Table 1 Microstructural and oxidation kinetic parameters of the poly-crystalline and single crystalline NbSi₂

NbSi ₂ sample	Prepared method	Relative density ρ/ρ^{th} %	Average grain size μm	Linear oxidation rate constant, K_1 mg/(cm ² ·h)	Relative area during oxidation ¹⁾
Single crystal	Zone-melted	100	—	0.4	1.0
Poly-crystal	SPS, 30 MPa	93.8	2.5	1.2	2.8
	SPS, 60 MPa	95.0	3.9	1.0	2.1

1) calculated from S'/S according to Eq.(3)

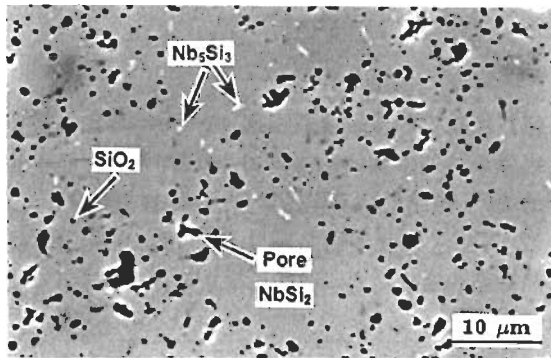


图 1 在 1573 K 和 60 MPa 下 SPS 烧结的 NbSi₂ 多晶样品的背散射电子像

Fig.1 Back-scattered electron image of poly-crystalline NbSi₂ sintered by SPS at 1573 K and 60 MPa

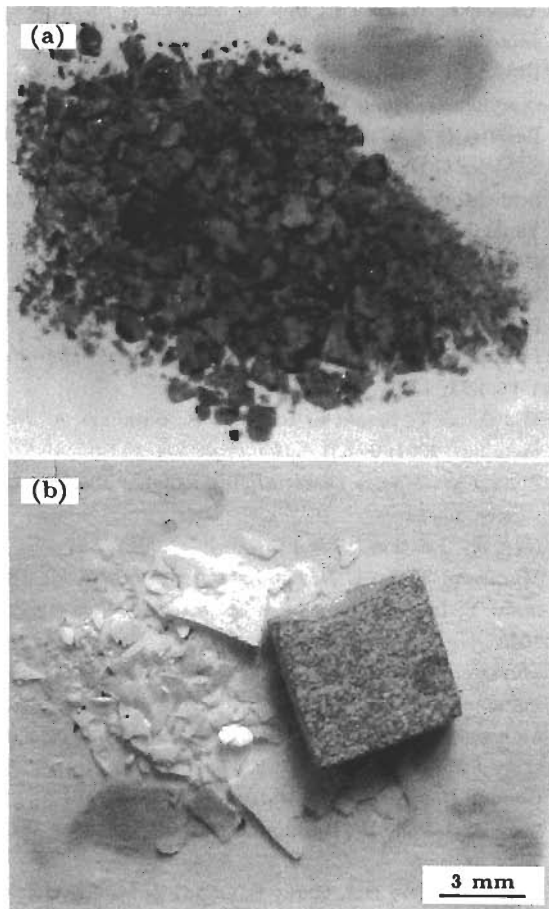


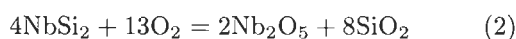
图 2 多晶和单晶 NbSi₂ 样品经 1023 K 氧化后的形貌

Fig.2 Morphologies of the NbSi₂ samples after oxidation at 1023 K

(a) arc-melted poly-crystal, 3 h oxidation

(b) zone-melted single crystal, 89 h oxidation

程中的反应式如下



反应生成的 Nb₂O₅ 是一种疏松的氧化物, 氧化过程中容

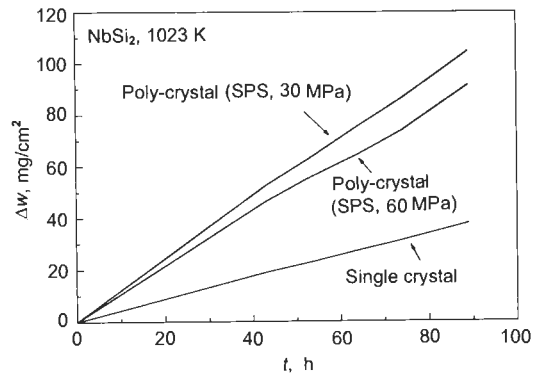


图 3 多晶和单晶 NbSi₂ 样品在 1023 K 的氧化动力学曲线
Fig.3 Oxidation kinetics of single crystalline and poly-crystalline NbSi₂ at 1023 K

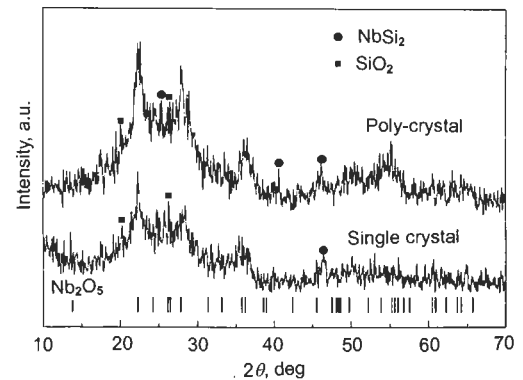


图 4 NbSi₂ 的多晶和单晶样品经 1023 K 氧化 89 h 后氧化产物的 X 射线衍射图谱
Fig.4 XRD profiles of the oxides formed on NbSi₂ after exposure in air at 1023 K for 89 h for poly-crystal and single crystal (The bars at the bottom of the plotting indicate peak positions of Nb₂O₅ from JCPDS card No.22-1196)

易剥落. 受其影响, 非晶态 (含部分晶化) 的 SiO₂ 也不能形成连续的保护膜. 因此, NbSi₂ 的氧化过程主要取决于基体与氧的反应速度.

样品中存在的微裂纹相当于自由表面, 由于氧化过程中氧化产物体积膨胀, 在裂纹处产生张应力, 导致样品破碎, 即所谓的 pesting 现象. 在致密的多晶和单晶样品中仅存在少量或不存在微裂纹, 氧化只能在样品表面进行, 因此不会产生 pesting 现象. 在 MoSi₂ 中也发现致密的多晶样品不容易发生 pesting 现象^[19].

表 1 总结了单晶和 SPS 烧结多晶 NbSi₂ 样品的平均晶粒尺寸、致密度与根据氧化动力学曲线拟合的氧化直线速率常数 K_1 , 清楚地表明了晶界和疏松对加快氧化过程所起的作用. 晶界和疏松为氧扩散的快速通道, 沿晶界扩散的激活能只有体扩散的一半左右^[20], 氧原子 (离子) 沿晶界或疏松扩散入基体一定深度后, 在晶界或者疏松处与基体发生氧化反应 (图 5b). 对多晶样品而言, 相当于增加了氧化反应的有效面积; 而单晶样品由于不存在晶界,

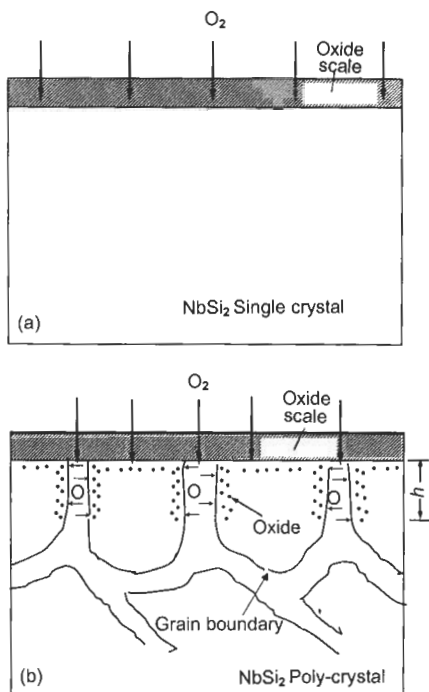


图5 NbSi₂ 氧化反应机制示意图

Fig.5 Schematic drawings showing the oxidation mechanism of NbSi₂ as single crystal (a) and poly-crystal (b) (h is the diffusion depth of oxygen from the surface to matrix)

不会有这种现象(图5a). 将式(1)中的 S 引申为有效面积 S' , 对单晶, 表观面积即为有效面积; 对多晶, 氧沿晶界扩散增加了反应面积, 有效面积大于表观面积. 假定氧的扩散深度为 h (见图5), 考虑晶粒大小和致密度的影响, 计算样品的表观面积和在 h 深度内沿晶界、疏松反应而增加的面积, 样品的有效面积 S' 可用下式估算

$$S' = \left(\frac{S}{(\pi/4)L^2} \pi Lh + S \right) \cdot \frac{1}{\mu} = \frac{S}{\mu} \cdot \frac{(4h + L)}{L} \quad (3)$$

式中, L 为晶粒尺寸(μm), $S/[(\pi/4)L^2]$ 为 h 深度内的晶粒数, $\{S/[(\pi/4)L^2]\}\pi L$ 为晶界长度, μ 为样品的致密度. 为表明晶粒大小和致密度对氧化反应的影响程度, 计算中采用相对面积 S'/S 表示 μ (式(3)).

由于本实验与文献[8]中的条件相似, 从文献[8]对NbSi₂氧化层截面的电子探针分析可知, 氧的扩散深度 $h \approx 1 \mu\text{m}$. 由式(3)得到两种SPS烧结多晶样品的有效面积相当于单晶试样的2.8和2.1倍(见表1), 与测得的氧化速率常数的变化趋势基本一致.

由于NbSi₂在1023 K氧化形成的Nb₂O₅氧化层容易剥落, 晶界和孔隙的作用相当于增加了有效反应面积, 界面反应控制其氧化过程, 这与MoSi₂的情况有所不同.

因此, 掺杂元素将是改善NbSi₂氧化性能的重要手段, 这方面的工作有待下一步进行.

3 结论

(1) 样品中的微裂纹是引起pesteing现象的重要原因, 电弧熔炼的多晶样品暴露3 h后即粉化, 而单晶和致密的SPS烧结的多晶样品暴露89 h亦未粉化.

(2) NbSi₂氧化产物Nb₂O₅易剥落, 无论是单晶还是多晶样品的氧化动力学曲线均呈直线规律, 界面反应控制氧化过程.

(3) 晶界和疏松相当于增加了氧化反应的有效面积, 各样品的氧化速率由高至低排序为: 疏松的多晶体, 致密的多晶体, 单晶体.

参考文献

- [1] Shah D M, Berczik D. *Mater Sci Eng*, 1992; A155: 45
- [2] Tanaka K, Nawata K, Inui H, Yamaguchi M, Koiwa M. *Intermetallics*, 2001; 9: 603
- [3] Fitzer V E. In: Benesovsky F, ed., *Plansee Proc 2nd Seminar Reutte/Tyrol*, Vienna: Springer, 1955: 56
- [4] Berziss D A, Cerchiara R R, Gulbransen E A, Pettit F S, Meier G H. *Mater Sci Eng*, 1992; A155: 165
- [5] Schlichting J. *High Temp High Pressures*, 1978; 10: 241
- [6] Yanagihara K, Przybylski K, Maruyama T. *Oxid Met*, 1997; 47: 277
- [7] Rausch J J. *Report No. ARF 2981-4*. Armour Research Foundation, Chicago, IL, 1961
- [8] Pitman S H, Tsakiroopoulos P. *Mater Res Symp Proc*, 1995; 364: 1321
- [9] Murakami T, Sasaki S, Ichikawa K, Kitahara A. *Intermetallics*, 2001; 9: 621
- [10] Zhou J W. *Master Dissertation*, Shanghai Jiaotong University, 2004
(周健威. 上海交通大学硕士学位论文, 2004)
- [11] Murakami T, Xu C N, Kitahara A, Kawahara M, Takahashi Y, Inui H, Yamaguchi M. *Intermetallics*, 1999; 7: 1043
- [12] Murakami T, Sasaki S, Ichikawa K, Kitahara A. *Intermetallics*, 2001; 9: 629
- [13] McKamey C G, Tortorelli P F, De Van J H, Carmichael C A. *J Mater Res*, 1992; 7: 2747
- [14] Chou T C, Nieh T G. *J Mater Res*, 1993; 8: 214
- [15] Shan A D, Fang W, Hashimoto H, Park Y-H. *Scr Mater*, 2002; 46: 645
- [16] Sannia M, Orru R J, Garay E, Gao G Z, Munir A. *Mater Sci Eng*, 2003; A345: 270
- [17] Hiroyuki S, Masaru Y, Ken H, Osamu Y. *Mater Res Bull*, 2002; 37: 1557
- [18] Li M S. *High Temperature Corrosion of Metals*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 36
(李美栓. 金属的高温腐蚀. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 36)
- [19] Kurokawa K, Houzumi H, Saeki I, Takahashi H. *Mater Sci Eng*, 1999; A261: 292
- [20] Liu Y Q, Shao G, Tsakiropolo P. *Intermetallics*, 2001; 9: 125