

2024 年度拟提名陕西省自然科学奖项目公示内容

一、项目名称

改性硅化物涂层的组织调控机理及抗氧化防护基础

二、提名者及提名意见

提名者：陕西省教育厅

提名意见：

限制航空航天领域热端部件长寿命应用的主要障碍是其抗氧化性能不足，开发高性能抗氧化防护涂层迫在眉睫，亟需解决与耐高温抗氧化防护涂层组织调控及改性机制紧密相关的基础科学问题。

该项目在 5 个国家自然科学基金项目的支持下，采用活性元素改性进行涂层成分及组织结构调控的技术路线，发展了 Al, B, Y 多组元改性硅化物涂层制备方法，揭示了硅化物涂层的组织形成机理及改性机制，实现了共渗涂层组织结构的有效调控；采用 WSi₂ 等作为阻扩散层阻滞界面元素互扩散，抑制了高温氧化时涂层中 Si 元素的内扩散和基体元素的外扩散，解决了界面稳定性差的难题，显著提高了涂层的抗退化能力；阐明了硅化物涂层在氧化过程中氧化物的形成次序，揭示了氧化膜抗剥落机理，为发展耐高温改性硅化物复合涂层提出了新思路。

该成果获得 2021 年陕西高等学校科学技术奖特等奖。项目 5 篇代表性论文被 SCI 他引 183 次。获授权国家发明专利 5 项，获得陕西省优秀博士学位论文 1 篇，应邀在本学科领域重要国际学术会议上作邀请报告 15 次，项目成果已在航空航天领域的关键部件中得到应用。研究成果选题准确，研究起点高，理论上有所创新，受到国内外学术界的好评和认可，有重要的学术价值和理论意义，并产生了重要国际影响，对相关研究有引领和示范作用，推动了我国抗氧化防护涂层技术及相关学科的发展。

成果材料齐全、规范，无知识产权纠纷，人员排序无争议，符合陕西省自然科学奖提名条件。特提名该项目为陕西省自然科学奖二等奖。

三、项目简介

随着航空航天技术的发展，对高端装备的热端部件提出更高要求，迫切需要发展耐高温抗氧化涂层。涂层的高温抗氧化性能决定了部件的耐温能力及使用寿命，是兼顾涡轮叶片等超高温部件高低温力学性能和高温抗氧化防护的有效途径，因而开发能使用于 1250-1400 °C 的高性能长寿命抗氧化防护涂层迫在眉睫。传统硅化物涂层存在易开裂、界面稳定性差、所形成的氧化膜不致密、易剥落等问题，造成其抗氧化寿命不足。为了提高硅化物涂层的抗氧化寿命，迫切需要解决其活性元素改性机理、界面阻扩散机制、涂层组织结构及成分分布调控机制以及涂层抗退化机理不清晰等科学问题。

本项目在 5 个国家自然科学基金项目的支持下，采用多元共渗、分步渗及构

筑阻扩散层的技术路线，实现了活性元素渗入次序及含量、涂层相组成及阻扩散界面结构的有效调控，厘清了活性元素对涂层相组成及其生长动力学的影响规律，阐明了阻扩散层的作用机理，揭示了涂层退化及失效机制等关键基础科学问题，重要科学发现如下：

(1) 揭示了活性元素对硅化物涂层相形成及结构的调控机制，发现活性元素 Al, B, Y 调控了被渗元素的渗入次序、方式与扩散速度，提高涂层致密性；阐明了涂层相形成机制及涂层结构演化规律，解决了扩散渗硅化物涂层脆性大及易开裂的问题。

针对传统的扩散渗方法所制备硅化物涂层脆性大、易开裂的问题，提出引入 Al, B, Y 等活性元素调控涂层生长及组织演变的新思路。发现了 Al, B, Y 等元素提高涂层致密性及高温抗氧化性能的作用方式，通过改变渗剂组成、温度、时间及渗入次序等，实现了 Si, Al, B 及 Y 元素渗入次序及渗入量的调控，从而改善了涂层的结构，改变了铝化物相、硼化物相、硅化物相及铝硅化物相的相对含量及分布特征，有效调控了多元共渗硅化物涂层生长动力学过程，降低了硅化物涂层中裂纹等缺陷的数量，显著提高了涂层致密性。发展了多元共渗的共沉积机理，开拓了多元共渗硅化物涂层的方向，形成了 Si-Y, Si-B, Si-Al-Y, Si-B-Y 等 10 余种典型共渗硅化物涂层体系，使硅化物涂层长寿命抗氧化温度由不足 1250 °C 提高到 1400 °C。所研发的多元共渗改性硅化物涂层经受住了 1250 °C 强制空冷到室温的 100 次的抗热震氧化试验考核。

(2) 采用 WSi₂ 等作为阻扩散层阻滞界面元素互扩散，抑制了高温氧化时复合硅化物涂层中 Si 元素的内扩散和基体元素的外扩散，降低了互扩散区的生长速度，揭示了界面阻扩散机制及界面结构演化规律，解决了界面稳定性差的难题，显著提高了硅化物涂层的抗退化能力。

针对高温下硅化物涂层与基体界面之间元素互扩散引起界面稳定性差的问题，在界面处引入 WSi₂ 及 ReSi₂ 等阻扩散层以阻滞界面处元素互扩散。发现在高温氧化过程中，MoSi₂/WSi₂/NbSi₂ 复合涂层中的 NbSi₂ 和 WSi₂ 层分别起着 Si 源和阻扩散的作用，WSi₂ 层可有效抑制基体合金元素的外扩散，氧化膜中未出现基体元素的氧化物如 TiO₂ 和 Nb₂O₅ 等，在 1400 °C 氧化 100 h 后氧化膜厚度仅为 12.5 μm；同时 NbSi₂ 层可有效抑制 MoSi₂ 层和 WSi₂ 层退化，减缓低硅化物 Mo₅Si₃ 和 W₅Si₃ 层的生长。阐明了界面处元素扩散特性，揭示了硅化物涂层、阻扩散层与基体合金界面前沿相转变机制及结构演变规律，解决了涂层界面稳定性差的问题，显著提高了复合涂层的抗退化能力，使涂层在 1350 °C 抗热震寿命超过 100 小时。将硅化物涂层应用于 Nb 合金产品表面，使产品的抗氧化寿命达到 500 小时，较原寿命提高 20%。

(3) 阐明了改性及复合硅化物涂层的氧化腐蚀动力学及抗退化机理，解决了多元多相多层结构复合硅化物涂层在高温氧化腐蚀过程中抗氧化机理不明的问题，通过多组元联合改性、成分优化及阻扩散层的构筑，显著提升了复合硅化物涂层的抗氧化性能。

揭示了多元多相硅化物涂层的抗氧化机理、热腐蚀机理及抗剥落机制，阐明

了涂层抗退化机制、活性元素调控氧化过程中扩散及氧化产物形成机制。阐明了熔盐环境中硅化物涂层腐蚀产物膜的形成及其破坏机制，发现氯化-氧化自持续循环反应生成的 Cl_2 的催化腐蚀及 Na_2O 的碱性溶解是含氯熔盐体系中硅化物涂层严重腐蚀的主要原因。揭示了 Si-B 共渗硅化物涂层在氧化过程中玻璃相流动自愈机理及 Si-Al-Y 共渗硅化物涂层氧化膜致密化机制，实现了硅化物涂层在 800-1400 °C 范围内的长时抗氧化。Si-Al-Y 共渗硅化物涂层在 1250 °C 氧化 100 h 后形成了致密、厚度小于 12.5 μm 的氧化膜，且在 1350 °C 可有效保护基体合金至少 100 h，已成功应用于新型铌基超高温合金空心涡轮叶片及 C103 合金弯管构件的抗热震氧化防护，满足了航空热端部件高低温交变的苛刻服役要求。

本项目获得 2021 年陕西高等学校科学技术奖特等奖。项目 5 篇代表性论文被 SCI 他引 183 次。获授权国家发明专利 5 项，获得陕西省优秀博士学位论文 1 篇，应邀在本学科领域重要国际学术会议上作邀请报告 15 次。论文得到中国、美国、德国、法国、波兰、日本、韩国等国 200 余位学者的引用及高度评价，充分肯定了本项目成果的创新性、科学价值和学术水平。美国工程院院士 J.H. Perepezko 教授评价该项目“郭等人在 Nb-Si 基合金表面发展了 Al, Y 和 B 等活性元素改性的硅化物涂层，发现添加这些元素可以显著提高涂层的抗氧化性能”。中国工程院院士李贺军教授高度评价了本项目关于多组元扩散渗技术制备硅化物涂层组织结构调控机理的研究成果。中国工程院院士周玉教授评价“Al-Y 改性的硅化物涂层氧化后形成的 Al_2O_3 有效阻止了氧的扩散”，该项目“制备的硅化物涂层可有效延缓基体合金的腐蚀速率”。

该项目已获授权国家发明专利 5 项。项目成果已在航空航天领域的关键部件中得到应用。项目组为中国航发北京航空材料研究院的新型铌基超高温合金空心涡轮叶片表面制备了 Si-Al-Y 共渗硅化物涂层，经受住了 1250 °C 到室温的 100 次热疲劳考核。项目组为太原航空仪表有限公司的铌合金弯管构件制备了改性硅化物涂层体系，满足了耐受 1380 °C/5 分钟抗热震氧化试验考核，顺利完成产品装机试验试飞任务。该项目开发的改性硅化物复合涂层的组织调控技术及相关机制已为我国热端部件的抗氧化防护奠定了应用基础，推动了我国涂层技术及相关学科的发展。

四、客观评价

本项目在硅化物涂层的多元共渗机制、活性元素改性作用与界面组织结构调控机理研究方面取得重要进展，处于国际上该研究领域的前沿。本项目共计发表学术论文 70 篇，SCI 收录文章 44 篇，其中在国际涂层与腐蚀领域顶级期刊 *Corrosion Science* 上发表学术论文 16 篇。应邀在本学科领域有重要影响的国际学术会议上进行邀请报告 15 次，获得 2017 年陕西省优秀博士学位论文 1 篇，获得授权国家发明专利 5 项。本项目获得 2021 年陕西高等学校科学技术奖特等奖。相关研究成果已被我国航空航天领域有重要影响的中国航发北京航空材料研究院、太原航空仪表有限公司等 3 家单位应用，取得了显著的社会效益，促进了相

关行业技术进步。5 篇代表作被 SCI 他引 183 次。代表性论文的引文发表于 J Mater Sci Tech、Corros Sci 等国际涂层与腐蚀领域顶级期刊上，200 多名引文作者来自中国、美国、德国、英国、法国、波兰、俄罗斯、新加坡、意大利、日本等 100 余所研究机构。引文作者有美国工程院院士 J.H. Perepezko 教授、中国工程院院士周玉教授、中国工程院院士李贺军教授等著名专家。

学术客观评价

(1) 对发现点 1 的客观评价

① TMS 高温合金委员会主席、美国西弗吉尼亚大学 Xingbo Liu 教授在引文【J Mater Sci Tech 2021, 90: 243】中引用了本项目代表性论文 1 和 2 等 9 篇论文，指出本项目为了克服硅化物涂层的开裂问题进行了大量的研究工作，其中引入 B_2O_3 可以提高 SiO_2 流动性，有效修复了裂纹，抑制了氧化膜剥落；引入 Y 可阻碍氧向内扩散和合金元素向外扩散，从而减缓了氧化膜的生长”。

② 中国工程院院士哈尔滨工业大学周玉教授在【J Alloy Compd 2018, 745: 271】中引用了本项目代表性论文 1, 2 和 3 等 8 篇论文，肯定了本项目制备的改性硅化物涂层及其组织形成机理的研究工作，并指出该项目制备的“Al-Y 改性硅化物涂层氧化后形成的 Al_2O_3 膜有效阻止了氧的扩散”。

③ 中国工程院院士李贺军教授在【Mater Des 2016, 92: 602】引用了本项目代表性论文 2 等 4 篇论文，4 次正面引用本项目的研究成果，充分肯定了本项目在改性硅化物涂层组织调控机理方面所取得的研究进展。

④ 国内高温防护涂层领域著名专家、中南大学肖来荣教授在【Corros Sci 2020, 173: 108751】引用了本项目代表性论文 1, 3 和 5 等 14 篇论文，多次正面评价并在其研究中应用了本项目的实验方法、技术路线，并引用本项目提出的涂层改性机制及组织调控机理来解释其实验结果，高度评价了本项目制备的 Si-Al-Y, Si-B-Y, Si-Y 等改性硅化物涂层的组织形成机理及涂层抗退化机制等研究成果。

⑤ 难熔合金专家、南昌大学谭敦强教授在【Ceram Int 2022, 704: 89】引用了本项目代表性论文 2 和 3 等 6 篇论文，在引言中用 14 行引用评述了本项目研究工作，指出本项目添加 Y 和 Al-Y 能显著提高硅化物涂层的抗氧化性能，并参考本项目开发的 Si-Y 共渗工艺参数在 Mo 基合金上进行了硅化物涂层的跟踪研究。

(2) 对发现点 2 的客观评价

① 哈尔滨工业大学周玉院士在【Ceram Int 2024, 50: 10497–10514】引用代表性论文 4，指出“Guo 等通过磁控溅射和 HAPC 在 Nb-Si 合金上制备了 $MoSi_2/WSi_2/NbSi_2$ 复合涂层。 WSi_2 层可以抑制氧气向内扩散，并在表面形成致密的氧化硅膜，提高了抗氧化性（800、1250、1350 和 1400 °C)”。

② 国内高温防护涂层领域知名专家、中南大学肖来荣教授在【Corros Sci 2023, 224: 111563】引用代表性论文 4，指出“Gao 等人在 Nb-Ti-Si 合金基体和 $MoSi_2$ 涂层之间制备了 WSi_2 阻扩散层，在 1250°C 下，与原始涂层相比，该涂层具有更长的寿命。这是因为 WSi_2 层大大减慢了下层 $NbSi_2$ 的生长速率”。

③ 清华大学符泰然教授在【Surf Coat Technol 2024, 477: 130382】引用代表性论文 4，指出“通过 Si 原子的扩散，在试样表面形成单层或多层硅化物涂层，如 $MoSi_2$ 和 $MoSi_2-ASi_2$ 涂层（A 为 Refractory metal），其密度均匀，结合力强。”，“由于硅化物涂层制备工艺的特点，在难熔金属表面经常形成多层硅化物涂层结

构”。

(3) 对发现点 3 的客观评价

① 美国工程院院士、威斯康星大学 J.H. Perepezko 教授在【Corros Sci 2023, 214: 110990】引用代表性论文 1, 2 和 3, 指出“本项目成功发展了 Al, Y 和 B 等活性元素改性的硅化物涂层, 发现添加这些元素可以显著提高涂层的抗氧化性能”。

② 国内高温防护涂层领域知名专家、北京航空航天大学周春根教授在【Prog Nat Sci: Mater Int 2016, 26: 49】中引用了本项目代表性论文 2 和 3 等 8 篇论文, 6 次正面评价本项目工作, 指出本项目“添加 Y 被证明能有效细化晶粒和改善涂层的脆性, 从而显著降低氧化速率, 并提高氧化膜的粘附性, Si-Y 共渗涂层具有优异的高温抗氧化性能”。

③ Journal of European Ceramic Society 杂志编辑、曼彻斯特大学 Ping Xiao 教授在【Corros Sci 2023, 203: 110321】引用了本项目代表性论文 5, 指出本研究结果“NaCl 会加速铝化物、硅化物或 SiO₂ 涂层的腐蚀, 是因为会形成二次反应产物, 如金属氯化物、盐酸和氯”。

④ 韩国科学技术院的 J.K. Yoon 教授在【Corros Sci 2017, 129: 102】引用本项目代表性论文 3 等 5 篇论文, 指出本项目“致力于添加 Al, B, Ce, Cr, Ge, Y 和 Zr 等元素来改善硅化物涂层的抗氧化性能”, “添加 B 可降低氧化硅的粘度, 从而有利于提高 NbSi₂ 涂层在 1100-1300 °C 下的恒温抗氧化性能”。

五、代表性论文专著目录（不超过 8 条，其中代表性论文不超过 5 篇，代表性专著不超过 3 部）

序号	论文专著名称	刊名	作者	年卷页码 (xx 年 xx 卷 xx 页)	发表时间	通讯作者	第一作者	国内作者	他引总次数	检索数据库	知识产权是否归国内所有
1	Effect of Al content on the structure and oxidation resistance of Y and Al modified silicide coatings prepared on Nb-Ti-Si based alloy	Corrosion Science	Ping Zhang, Xiping Guo	2013 年 71 卷 10-19 页	2013 年 6 月	Xiping Guo	Ping Zhang	张平, 郭喜平	45	SCI Expanded Web	是

2	Co-deposition of Si and B to form oxidation-resistant coatings on an Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy by pack cementation technique	Corrosion Science	Yanqiang Qiao, Zhe Shen, Xiping Guo	2015 年 93 卷 126-137 页	2015 年 4 月	Yanqiang Qiao Xiping Guo	Yanqiang Qiao	乔彦强, 沈喆, 郭喜平	40	SCI Expanded Web	是
3	A Comparative Study of Two Kinds of Y and Al Modified Silicide Coatings on an Nb-Ti-Si Based Alloy Prepared by Pack Cementation Technique	Corrosion Science	Ping Zhang, Xiping Guo	2011 年 53 卷 4291-4299 页	2011 年 12 月	Xiping Guo	Ping Zhang	张平, 郭喜平	34	SCI Expanded Web	是
4	Isothermal oxidation and interdiffusion behavior of MoSi ₂ /WSi ₂ compound coating on Nb-Ti-Si based alloy	Applied Surface Science	Gao Yue, Xiping Guo, Yanqiang Qiao, Fa Luo	2020 年 504 卷 144477 页	2020 年 2 月	Xiping Guo	Gao Yue	岳高, 郭喜平, 乔彦强, 罗发	28	SCI Expanded Web	是
5	Hot corrosion behavior of silicide coating on an Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy	Corrosion Science	Yanqiang Qiao, Xiping Guo, Xuan Li	2015 年 91 卷 75-85 页	2015 年 02 月 25 日	Xiping Guo	Yanqiang Qiao	乔彦强, 郭喜平, 李轩	36	SCI Expanded Web	是
6											

7											
8											
合 计											

六、主要完成人情况（不超过 6 人）

姓名	排名	行政职务	技术职称	工作单位	完成单位	对本项目贡献
郭喜平	1		教授	西北工业大学	西北工业大学	1. 项目负责人，提出了项目学术思想； 2. 提出了 Al, B, Zr, Y 多组元改性硅化物涂层的制备方法，阐明了改性机制，对发现点一做出了主要贡献； 3. 设计了含 WSi ₂ 阻扩散层的 MoSi ₂ /WSi ₂ /NbSi ₂ 复合硅化物涂层的制备方法，对发现点二做出了贡献； 4. 揭示了氧化膜组织形成机制，对发现点三做出了主要贡献。 5. 将所开发的改性硅化物涂层技术成功应用于 Nb-Si 基超高温合金的涡轮叶片及 C103 合金弯管部件的抗氧化防护上，奠定了改性硅化物涂层技术的应用基础。 6. 5 篇代表性论文的通讯作者，5 项国家发明专利的第一发明人。
乔彦强	2		副教授	西北工业大学	西北工业大学	1. 进行了 B-Y 改性硅化物渗层的制备及组织结构控制研究，提出了 Si, B 分步渗的技术路线，阐明了 B, Y 改性机制，对发现点一做出了贡献； 2. 进行了硅化物渗层抗氧化/热腐蚀行为的研究，获得不同温度下的氧化动力学，阐明了涂层的抗退化机制，对发现点三做

						出了贡献。3. 代表性论文 2 的第一作者及共同通讯作者, 代表性论文 5 的第一作者, 代表性论文 4 的第三作者, 4 项国家发明专利的发明人。
张平	3		副教授	中国矿业大学	西北工业大学	1. 采用 Si-Al-Y 共渗法制备了 Al, Y 改性硅化物涂层, 阐明了 Al, Y 对涂层的改性机制, 揭示了共渗工艺参数对涂层组织结构的影响规律, 阐明了 Si-Al-Y 共渗过程中 Si 和 Al 原子的沉积次序以及涂层中相形成机制, 对发现点一做出了贡献; 2. 获得了 Si-Al-Y 渗层中 Al 含量对抗氧化性能的影响规律, 揭示了涂层的退化机制, 对发现点三做出了贡献; 3. 博士学位论文《Nb-Si 基合金 Si-Al-Y 扩散渗层的组织及抗氧化性能》获得了 2017 年陕西省优秀博士学位论文。4. 代表性论文 1, 3 的第一作者。
岳高	4		讲师	桂林电子科技大学	西北工业大学	1. 采用先磁控溅射 Mo/W 膜再 Si-B-Y 共渗制备了含 WSi ₂ 阻扩散层的 MoSi ₂ /WSi ₂ /NbSi ₂ 复合硅化物涂层, 阐明了复合硅化物涂层的组织形成机理及其在高温氧化过程中 WSi ₂ 层的阻扩散机理, 揭示了界面处元素互扩散机制及界面相形成与结构演变规律, 对发现

						点二和发现点三做出了贡献；2. 代表性论文 4 的第一作者。
李轩	5		副教授	四川轻化工大学	西北工业大学	1. 分别采用共渗法及两步法制备了 Zr, Y 改性的硅化物涂层, 阐明了 Zr 和 Y 的改性机制, 对发现点一做出了贡献; 2. 进行了硅化物渗层热腐蚀行为的研究, 阐明了硅化物渗层的热腐蚀机制, 对发现点三做出了贡献。3. 代表作 5 的第三作者, 2 项国家发明专利的发明人。
	6					

七、主要完成单位情况（不超过 3 个）

完成单位	排名	对本项目主要贡献（限 600 字）
西北工业大学	1	为本项目的唯一完成单位。本项目的所有完成人均均为西北工业大学教师或曾经在读的博士研究生。作为本项目的依托单位，西北工业大学提供了完成本项目所需的研究平台及实验条件，包括原材料、设备、分析测试平台、经费及项目的管理。本项目所发表的所有论文的署名单位均为西北工业大学，且为唯一署名单位。
	2	
	3	

八、完成人合作关系说明

本项目是在 5 个国家自然科学基金项目的支持下完成的。第一完成人主持并组织了该项目的研究工作。

第二完成人乔彦强为郭喜平领导的课题组成员，于 2012 年 7 月加入课题组，共同开展了 B-Y 改性硅化物渗层的研究及 Si, B 分步渗技术的开发，是代表性论文 2, 4 和 5 的共同署名作者，4 项国家发明专利的共同发明人。

第三完成人张平在 2009-2014 年为西北工业大学博士研究生，其博士学位论文的研究工作是本项目的核心内容，开展了 Si-Al-Y 共渗和分步渗制备 Al, Y 改性硅化物涂层的研究工作，在相关技术开发中做出重要贡献，是代表性论文 1 和 3 的共同署名作者。

第四完成人岳高在 2014-2019 年为西北工业大学博士研究生，其博士学位论文的研究工作是本项目的核心内容，开展了含 WSi₂ 阻扩散层的 MoSi₂/WSi₂/NbSi₂ 复合硅化物涂层的制备及抗氧化性能的研究工作，是代表性论文 4 的共同署名作者。

第五完成人李轩在 2010-2015 年为西北工业大学博士研究生，其博士学位论文的研究工作是本项目的核心内容，开展了 Zr, Y 改性硅化物涂层制备及其热腐蚀行为的研究工作，是代表性论文 5 的共同署名作者，2 项国家发明专利的共同发明人。

上述合作关系和科技贡献情况真实，完成人的排名已征得完成单位和本人的认可。