

TiAl 合金表面 Si-Al-Y 共渗层的组织及高温抗氧化性能

李涌泉¹, 谢发勤¹, 吴向清¹, 李 轩^{1,2}

(西北工业大学 1. 航空学院; 2. 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 通过在 1050℃ 下 Si-Al-Y 扩散共渗 0~4 h 在 TiAl 合金表面制备了 Al、Y 改性的硅化物抗氧化渗层, 分析了共渗层的结构及相组成, 并对其组织形成机理及高温抗氧化性能进行了研究。结果表明: 1050℃ 共渗 4 h 所制备的共渗层具有多层结构, 由外向内依次为 TiSi₂ 外层、(Ti,X)₅Si₄ 及 (Ti,X)₅Si₃ (X 表示 Nb, Cr) 中间层、TiAl₂ 和 γ-TiAl 内层及富 Al 的过渡层, 其中 Y 元素主要富集于共渗层的外层和中间层。不同时间共渗的结果表明, Si-Al-Y 共渗层的形成是一个在基体表面先沉积 Al, 后沉积 Si 的有序过程。经 1000℃ 高温氧化 20 h 后共渗层表面形成了由 TiO₂ 外层及 SiO₂·Al₂O₃ 次外层组成的致密氧化膜, Y 的氧化物主要存在于氧化膜与残余共渗层的界面处, 能够有效地增强膜层的附着力。

关 键 词: TiAl 合金; Si-Al-Y 共渗层; 组织形成; 平衡气相分压; 高温抗氧化性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Si-Al-Y Co-deposition Coatings Prepared on TiAl alloy by Pack Cementation Process

LI Yong-Quan¹, XIE Fa-Qin¹, WU Xiang-Qing¹, LI Xuan^{1,2}

(1. School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: In order to improve the oxidation resistance of TiAl alloy, Al and Y modified silicide coating were prepared by pack cementation process at 1050℃ for 0–4 h. The formative mechanism and oxidation behavior of the coating were studied. The results show that the coating prepared by co-depositing Si-Al-Y at 1050℃ for 4 h has a multiple layer structure: an outer layer composed of TiSi₂, a middle layer composed of (Ti,X)₅Si₄ and (Ti,X)₅Si₃ (X represents Nb and Cr elements), an inner layer composed of TiAl₂, γ-TiAl phases and a Al-rich inter-diffusion zone. Y mainly existed in the outer layer and middle layer of the coating. The coating formation process followed a sequent deposition mechanism, with Al deposited at the initial stage and Si deposited at the later stage. After oxidation at 1000℃ for 20 h, a dense scale composed of a thin TiO₂ outer layer and a thick SiO₂·Al₂O₃ inner layer is formed on the co-deposition coating. During the oxidation process, the excessive Y₂O₃ particles form in the interface of the scale and the substrate, which might promote the adherence of the scale effectively.

Key words: TiAl alloy; Si-Al-Y co-deposition; structural formation; equilibrium partial pressure; high temperature oxidation resistance

TiAl 合金由于密度低、比强度高而成为一种极具应用潜力的高温结构材料, 它在高温(800℃)下具

有优异的力学性能^[1-3], 如果将其应用到航空发动机上, 能够比超级合金减轻约 50% 的重量^[4]。然而, 该

收稿日期: 2013-02-21; 收到修改稿日期: 2013-03-18

基金项目: 陕西省科技攻关项目(2011K07-01)

Science and Technology Program for Research and Development of Shanxi Province(2011K07-01)

作者简介: 李涌泉(1985–), 男, 博士研究生. E-mail: 8386595@163.com

通讯作者: 谢发勤, 教授. E-mail: fqxie@nwpu.edu.cn

合金高温抗氧化性能不足,通过合金化方法改善其高温抗氧化性能有一定的局限性,且会显著降低其力学性能^[5],因此在 TiAl 合金表面制备抗氧化涂层是兼顾其力学性能与高温抗氧化性能的有效途径。

硅化物涂层密度低、熔点高、热稳定性好,适合用于高温结构材料的高温抗氧化防护。但单一的硅化物涂层脆性大,内部易出现裂纹,并且氧化时涂层内会产生较大的内应力,致使表面氧化膜剥落而失去保护性,因此需要添加其它元素对其进行改性^[6-7]。已有研究表明 Al 元素有助于改善硅化物涂层的韧性,且 Al 氧化后形成的 Al_2O_3 具有良好的抗氧化扩散和渗透能力,可与 SiO_2 结合形成 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 相,弥合氧化膜中的裂纹,增加氧化膜的粘性,使其能够长时间保持致密与连续^[8]。而活性元素 Y 能够显著细化渗层的晶粒,降低氧化膜中的内应力,从而有效提高氧化膜的抗剥落能力^[9-10]。

扩散渗法是一种化学气相沉积技术,目前用于制备镍基高温合金^[11]及钎合金^[9]等高温结构材料抗氧化渗层,但尚未见在 TiAl 合金上制备 Al-Si-Y 共渗层的研究。本工作采用扩散渗工艺在 TiAl 合金表面制备 Si-Al-Y 共渗层,研究其组织结构、相组成及高温抗氧化性能,探讨 Si-Al-Y 共渗层的组织形成机制及其高温抗氧化机理。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

采用真空感应悬浮熔炼法制备了名义成分为 Ti-41Al-1.2Cr-2.5Nb (at%) 的 TiAl 基合金锭,为保证合金的成分均匀性,铸锭被反复熔炼四次并进行均匀化热处理。采用线切割的方法从母合金中切取 25 mm×20 mm×3 mm 的试样,用 80~1000# SiC 水砂纸将试样各表面逐级打磨,丙酮中超声波清洗后,烘干备用。

1.2 实验方法

在箱式电阻炉内进行共渗层的制备。在 1050℃ 下分别进行 0、0.5、1.5 和 4 h 的 Si-Al-Y 扩散共渗。渗剂组份为 10Si-10Al-1Y₂O₃-8AlCl₃·6H₂O-71Al₂O₃ (wt%), 混合后经 4 h 的球磨细化。实验时,将被渗试样埋入装有渗剂的刚玉坩埚中,用高温粘结剂密封后放入箱式电阻炉内加热,以 15 °C/min 的速率升温至 1050℃,保温时间 0~4 h。

选取 1050℃ 保温 4 h 所制备的 Si-Al-Y 共渗试样进行恒温氧化试验。氧化温度为 1000℃,氧化时间为 20 h,采用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)确定共渗层及氧化膜的显微组织,采用能谱仪(EDS)

分析共渗层及氧化膜的化学成分;用飞利浦 χ' Pert Pro 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, 40 kV)分析其相组成。

2 结果与讨论

2.1 Si-Al-Y 共渗层组织结构

图 1 给出了 1050℃/4h 所制备 Si-Al-Y 共渗层的表面和截面形貌,由低倍形貌(图 1(a))可以看出共渗层表面组织致密、无明显裂纹。高倍形貌(图 1(b))显示,共渗层表面局部存在少量的孔洞。

图 1(c)给出了共渗层的截面形貌,可以看出共渗层具有多层结构。对各层中的相组成进行 EDS 成分分析,结果见表 1。图 2 给出了共渗层表面及各层的剥层 XRD 图谱(从试样表面依次磨去 10 μm 和 7 μm 后进行 XRD 分析)。

由图 1(c)可以看出,共渗层的外层厚约 10 μm,呈灰色,组织致密,在外层的上部存在少量孔洞(图 1(b)和(c)中箭头所示),EDS 分析表明箭头 1 和 2 处的化学成分均满足 Ti:Si≈1:2,结合共渗层表面的 XRD 分析结果(图 2(a))及 Ti-Si 二元相图^[12],可知这些物质均为 TiSi₂ 相。

共渗层的中间层厚约 7 μm,呈灰白色,组织致密,该层上部的颜色较中下部暗(图 1(d)中箭头 3 所示),EDS 分析表明,箭头 3、4 和 5 所示组织中 Si 的含量分别约为 43.89at%、40.58at% 和 34.11at%,结合 Ti-Si 二元相图^[12]及该层的 XRD 分析(图 2(b))结果可知,中间层主要由 (Ti,X)₅Si₄ 相组成,但该层与内层界面处则主要为 (Ti,X)₅Si₃ 相。同时 EDS 分析结果显示,该层中 Nb 和 Cr 的含量较高,分别为 5.41at% 和 1.28at%。由于共渗层外层的厚度不均匀,打磨后的渗层表面由共渗层外层组织和中间层组织混合组成,因此图 2(b)中的 XRD 谱中出现了 TiSi₂ 的衍射峰。

共渗层的内层厚约 15 μm,呈黑灰色,组织致密,内部分布有条状的灰白色组织。对该层进行 EDS 分析结果表明,黑灰色组织(箭头 6)中 Ti:Al 的原子比约为 0.471,符合 TiAl₂ 的分子式;而条状灰白色(箭头 7)组织中 Al 含量为 49.88at%,且该点的 Si 含量高达 10.63at%,结合 Ti-Al 二元相图^[13]及 XRD 分析结果可知(图 2(c)),条状灰白色组织为富 Si 的 γ-TiAl 相。内层与基体之间还存在厚约 5 μm 的互扩散区,呈暗灰色,组织致密,边缘平滑。对该区进行 EDS 分析结果(箭头 8)表明,Al 和 Ti 的原子含量分别为 58.20at% 和 38.83at%,结合 Ti-Al 二元相图^[13]可知,该互扩散区主要由 TiAl 相组成。同时 EDS 表明互扩散区 Nb 的含量达 2.97at%,高于基体合金中 Nb 的含量 2.5at%。

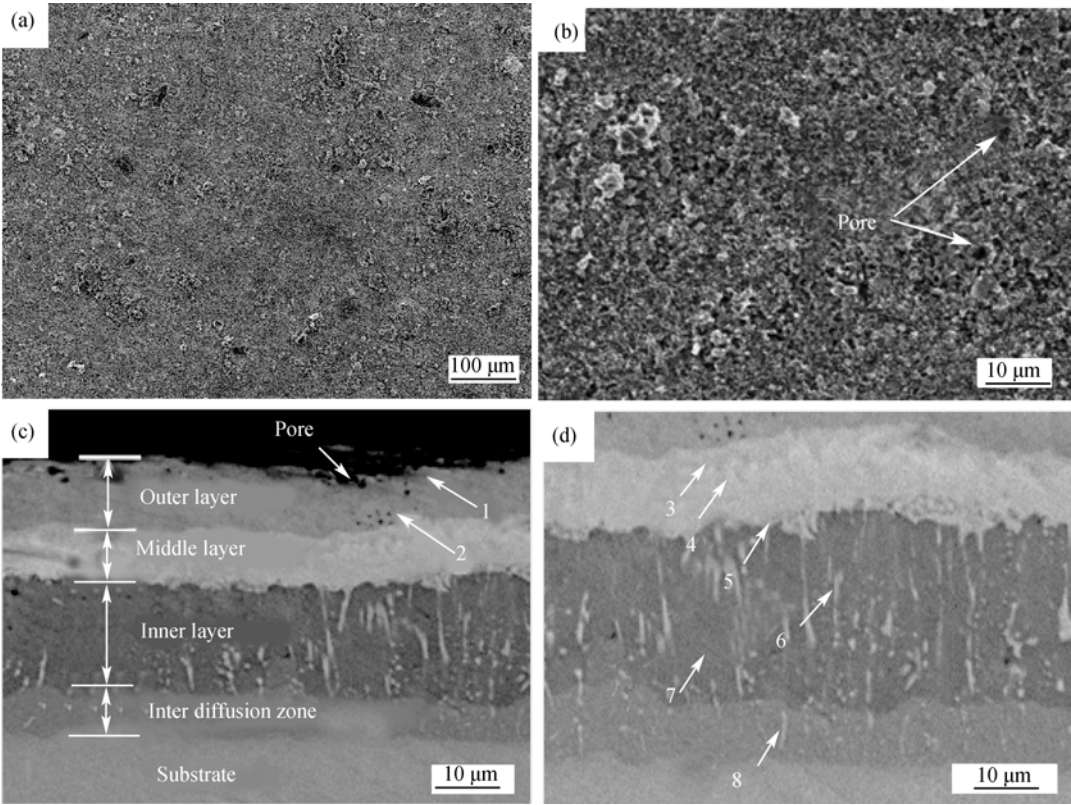


图 1 1050℃/4 h 所制备的 Si-Al-Y 共渗层的表面低倍(a)、表面高倍(b)、截面(c)和中间层、内层及互扩散区高倍(d)的 SEM 照片

Fig.1 Surface morphology (a), enlarged surface morphology (b), cross-sectional BSE image (c) and enlarged micrograph of the middle layer, inner layer and inner diffusion zone (d) of Si-Al-Y co-deposited coating prepared at 1050℃ for 4 h

表 1 图 1 中箭头 1~8 所标示区域的 EDS 分析结果

Table1 Chemical composition of the sites 1-8 marked by arrows in Fig. 1(c) and (d), determined by EDS analysis

Sites	Composition/at%					
	Al	Si	Ti	Nb	Cr	Y
1	/	66.51	33.12	/	/	0.37
2	/	65.94	33.53	/	/	0.53
3	/	43.89	51.05	3.86	0.78	0.42
4	/	40.58	53.64	4.14	1.28	0.36
5	3.53	34.11	56.69	5.14	0.53	/
6	63.17	4.31	29.78	2.43	/	/
7	49.88	10.63	36.94	2.54	/	/
8	58.20	/	38.83	2.97	/	/

从表1中的EDS分析结果可以看出, Y主要分布于共渗层的外层和中间层, 在内层和互扩散区中没有检测到Y, 表明Y在共渗层内的扩散速度较Si、Al慢。共渗层表面XRD图谱中未发现Y的化合物相, 这是由于Y以固溶形式存在于硅化物中或其化合物含量很少, 被TiSi₂强的衍射峰淹没而未出现单独的衍射峰。

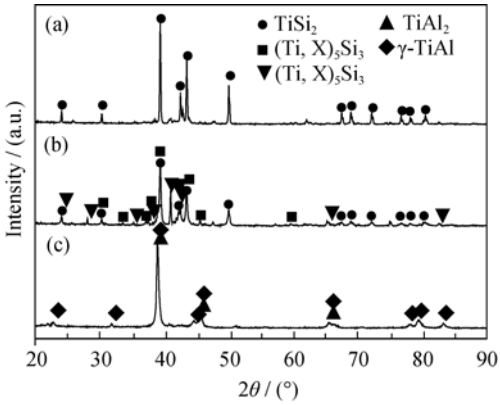


图 2 1050℃/4 h 所制备的 Si-Al-Y 共渗层表面(a)、中间层(b)和内层(c)的 XRD 图谱

Fig.2 Si-Al-Y co-deposition coating prepared at 1050℃ for 4 h surfaces (a), middle layer (b) and inner layer (c) XRD patterns of

2.2 Si-Al-Y 共渗层的形成过程

2.2.1 不同保温时间共渗层的组织结构

图 3 为 1050℃保温 0、0.5 和 1.5 h 后在 TiAl 合金上制备 Si-Al-Y 共渗层的截面形貌和表面 XRD 图谱, 表 2 给出了共渗层内各典型相的 EDS 分析结果。由图 3(a)可以看出, 1050℃不保温时共渗层主要由厚约 2 μm 的外层、5 μm 的中间层及 4 μm 的内层

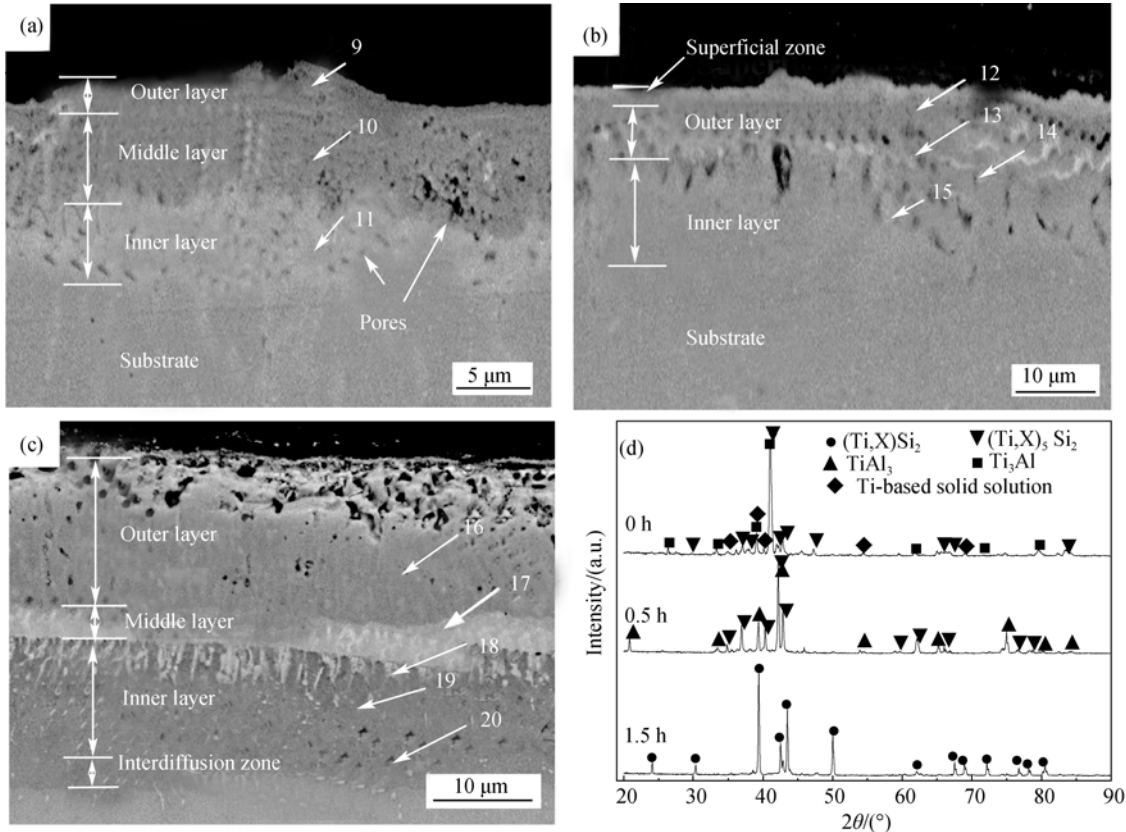


图3 1050℃共渗0(a)、0.5(b)和1.5 h(c)所制备的Si-Al-Y共渗层截面形貌及表面XRD图谱
Fig.3 Cross sectional BSE images and surface XRD patterns of Si-Al-Y co-deposition coatings prepared at 1050℃ for 0 (a), 0.5 (b) and 1.5 h (c)

组成,且共渗层内存在大量呈点状分布的孔洞。表2中EDS分析结果显示,此时共渗层外层中Ti的含量(箭头9)达87.99at%,中间层中(Ti+X):Al≈3:1(箭头10),而内层中(Ti+X):Al≈1:1(箭头11),且该层中Nb的含量高达6.71at%,结合XRD分析结果(图3(d))及Ti-Al-Si相图^[14]可知,不保温所制备的共渗层外层为富Cr的TiSS(Ti基固溶体)及少量(Ti,X)₅Si₃相,中间层为Ti₃Al相,内层为富Nb的TiAl相。

图3(b)为经1050℃保温0.5 h制备Si-Al-Y共渗层的截面形貌,可以看出共渗层主要由厚约1 μm的浅表层、5 μm的外层及10 μm的内层组成,同时在内层与外层的界面处出现了一条基本连续的呈波浪状的白亮组织。该共渗层的浅表层由于厚度太小,EDS无法做出准确分析;外层中Ti和Si的含量(表2,箭头12)约为71.25at%和23.54at%,结合表面XRD图谱和Ti-Al-Si相图^[14]可知,该外层主要为(Ti,X)₅Si₃相;而内层中Ti元素的含量由外向内逐渐升高(表2,箭头14和15),分别约为30.86at%和42.27at%,结合Ti-Al相图可知它们分别为TiAl₃、TiAl₂和γ-TiAl相。外层和内层界面处的白亮组织中Al的含量(表2,箭头13)达15.27at%,且满足(Ti+X):(Al+Si)≈5:3,结合

Ti-Al-Si相图可知该白亮色组织主要为(Ti,X)₅(Al,Si)₃相。同时由表2中的EDS分析结果还可以看出,在该共渗层内层中没有检测到Cr,而Nb含量则由不保温时的6.71at%降为4.24at%,且由内向外呈降低的梯度分布。

表2 图3中箭头9~20所标示区域的EDS分析结果

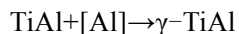
Table1 EDS analysis results of the sites 9~20 marked by arrows in Fig. 3

Sites	Composition/at%					
	Al	Si	Ti	Nb	Cr	Y
9	2.20	7.45	87.99	/	2.36	/
10	26.91	/	72.56	/	0.53	/
11	46.40	/	46.02	6.71	0.87	/
12	3.75	23.54	71.25	0.85	0.33	0.28
13	15.27	18.09	63.21	1.71	1.72	/
14	67.11	/	30.86	2.03	/	/
15	53.49	/	42.27	4.24	/	/
16	/	61.20	37.41	0.59	0.39	0.41
17	/	44.22	51.99	2.80	0.72	0.27
18	21.88	21.29	51.67	4.08	1.08	/
19	61.81	2.94	32.03	3.22	/	/
20	59.40	/	38.06	2.54	/	/

图 3(c)为经 1050℃保温 1.5 h 制备 Si-Al-Y 共渗层的截面形貌,可以看出共渗层主要由约 12 μm 的外层、4 μm 的中间层、11 μm 的内层及 2 μm 的互扩散区组成,它与 1050℃保温 4 h 制备的共渗层(图 1)具有相似的结构。结合表 2 中的 EDS 分析结果可知,该渗层外层主要为(Ti,X)Si₂相,白亮的中间层主要为(Ti,X)₅Si₄和(Ti,X)₅Si₃相,内层主要为 TiAl₂和 γ-TiAl 相,互扩散区则主要由富 Al 的 TiAl 组成。同时由表 2 中的 EDS 分析结果可以看出,共渗层的内层中未检测到 Cr,而 Nb 含量略高于基体。

2.2.2 Si-Al-Y 共渗层组织的形成机制

对于多元共渗,共渗层的生长受控于各被渗元素活性原子在合金表面的竞争性吸附及各原子在共渗层内的扩散速率,其中渗包内各被渗元素的卤化物气相分压是影响吸附的关键因素之一。图 4 给出了在 900~1150℃下渗包内被渗元素 Si、Al 和 Y 的卤化物气相平衡分压的计算结果,从图可以看出,在 900~1030℃的升温过程中,SiH₃Cl 的分压值较高,表明在该温度范围内, Si 原子更容易吸附于试样表面并发生扩散,因此在升温过程中共渗层的外层首先形成少量的(Ti,X)₅Si₃组织(图 3(a))所示)。但随着温度的升高,渗包内 AlCl₃的气相分压逐渐上升并高于 Si 的卤化物气相分压(已有的研究表明, AlCl₃主要负责 Al 的运输与沉积^[15]),这使得在 1050℃时 Al 原子能够迅速优先吸附于基体合金表面,并发生如下反应:



但是,随着共渗时间的延长,渗包内的 Al 含量不断被消耗而导致渗包内 Al 的卤化物气相分压逐渐降低,同时渗层厚度的增加使得 Al 的渗入阻力

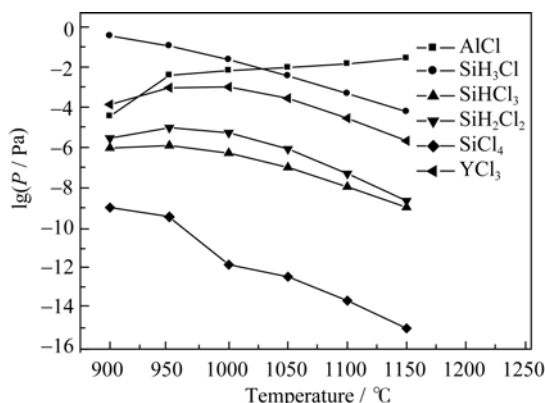
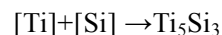


图 4 渗包内被渗元素的卤化物在 900~1150℃范围内的平衡气相分压

Fig.4 Equilibrium partial pressures of gaseous halide compounds in the packs at 900~1150℃

也显著增大,这使得 Si 在合金表面的沉积成为可能,而 γ-TiAl 则作为共渗层的生长前沿不断向合金内部推进。对比共渗 0.5、1.5 及 4 h 后各共渗层的组织结构可以看出,硅化物层的形成滞后于 TiAl₂层。EDS 成分分析也显示,共渗 0.5 h 后渗层内的 Al 含量与共渗 4 h 后的接近,表明在共渗 0.5 h 后 Al 的渗入已基本完成。在 Si 的反应扩散过程中,由于 Ti₅Si₃的生成焓(-588.86 kJ/mol)较低,在 Si 元素渗入的早期阶段,首先发生反应:



随着 Si 的继续扩散进入,继而发生反应:



TiSi₂ 层的厚度随着共渗时间的延长不断增大。Ti₅Si₃ 层则作为硅化物层的扩散前沿向共渗层内部推进并且在与 TiAl₃ 层的界面处形成(Ti,X)₅(Al,Si)₃层。

从与渗后试样表面相邻的渗剂中取样进行 EDS 分析,结果显示渗剂中 Ti 和 Cr 的含量分别为 2.49at%和 0.13at%,表明基体合金中 Ti 和 Cr 等元素发生了向外扩散。元素的外扩散会在渗层内形成空位,并随着保温时间的延长,大量的空位聚集形成 Kirkendall 空穴,此时,渗剂中产生的气体原子将沿晶界、相界或其他缺陷处进入空穴,复合成气态分子,最终使空穴长大形成孔洞(图 3(a))。

图 4 中渗包内 Y 的卤化物气相分压值较高,但 EDS 分析结果显示, Y 在渗层内的含量较低,且仅存于渗层的中间层及外层,这是由于 Y 原子的原子半径较大(0.227 nm),在共渗层内的扩散较 Si 和 Al 原子更加困难。同时,渗包内 Si 和 Al 元素的卤化物气相分压较高,也会一定程度上减少 Y 原子在共渗层表面的吸附和沉积,进一步降低其在共渗层内的含量。

2.3 Si-Al-Y 共渗层高温抗氧化性能

2.3.1 1000℃氧化动力学

图 5 为 TiAl 基材与 Si-Al-Y 共渗层 1000℃的恒温氧化动力学曲线,可以看出,随着氧化时间的延长,基材与共渗层的氧化增重均呈线性增加,表明基材与共渗层的氧化均符合抛物线规律,其氧化膜的生长受扩散所控制。由图 5 中的拟合曲线方程还可以看出,基材氧化的抛物线速率常数约为 4.2 (变换抛物线方程的形式为 $y^2 = k_p t$, 其中 y 为试样的氧化增重, k_p 为氧化的抛物线速率常数, t 为氧化时间),而共渗层氧化的抛物线速率常数约为 2.89×10^{-2} ,可见经 1050℃/4 h 共渗制备的共渗层在 1000℃氧化的抛物线速率常数较基材降低了约 2 个数量级,表明共渗层具有优异的高温抗氧化性能。

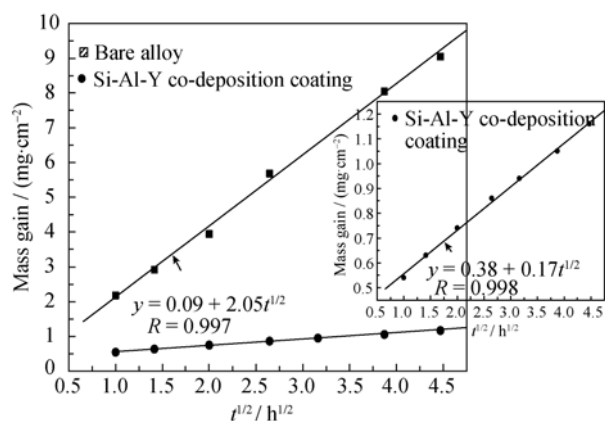


图 5 基体和 Si-Al-Y 共渗层氧化动力学曲线

Fig.5 Comparison of oxidation kinetics for Si-Al-Y co-deposition coating with bare TiAl alloy at 1000°C

2.3.2 基体合金及 Si-Al-Y 共渗层的氧化形貌

图 6(a)为经 1000°C 高温氧化 20 h 后基体合金和共渗层的表面 XRD 谱,可以看出,基体合金的氧化膜主要由 TiO_2 和 Al_2O_3 相组成,共渗层表面氧化膜主要由 Al_2O_3 、 SiO_2 和 TiO_2 相组成。图 6(b)给出了基体合金氧化膜的截面形貌,可以看出,氧化膜主要由黑灰色和灰白色两种组织构成,EDS 分析结果表明,其成分分别为: 54.59O-30.74Al-13.73Ti(at%)

和 59.8O-10.77Al-29.43Ti(at%),可见黑灰色组织主要为 Al_2O_3 ,灰白色组织主要为 TiO_2 。同时由图 6(b)还可以看出,表层氧化膜与基体合金之间还存在少量的白亮组织,EDS 分析表明其为富 Nb 和 Cr 的 TiO_2 和 Al_2O_3 。Nb 和 Cr 元素在该区域的富集是由于 1000°C 时其氧化物的生成焓小于 Al_2O_3 、 TiO_2 及 SiO_2 ,因此 Al、Ti、Si 元素会首先在基体合金表面发生选择性氧化;并且 Rakowski 等^[16]的研究表明,只有当 Al 的含量达到 60at%~70at%时, TiAl 合金在空气中才能形成连续的 Al_2O_3 氧化膜。实验采用基体合金中 Al 含量仅为 41at%,氧化时生成的氧化膜疏松多孔,且氧化膜与基体之间存在较大的裂缝,导致在氧化过程中氧化膜循环剥落,对基体失去保护性。

图 6(c)和(d)给出了 1000°C 高温氧化 20 h 后共渗层的截面形貌,可以看出,在共渗层表面形成了一层厚约 6 μm 的氧化膜,EDS 分析结果表明氧化膜表面的棒状氧化物(箭头所示)成分为 62.43O-37.57Ti(at%),氧化膜主体(箭头所示)成分为 65.52O-7.32Al-11.31Si-15.72Ti-0.13Y(at%),结合 XRD(图 6(a))分析结果可知,氧化膜表面的棒状氧化物主要为 TiO_2 ,而氧化膜主体则主要由 TiO_2 、 SiO_2 及 Al_2O_3 相混合组成。同时,对比氧化前的共渗层(图 1(c))还可

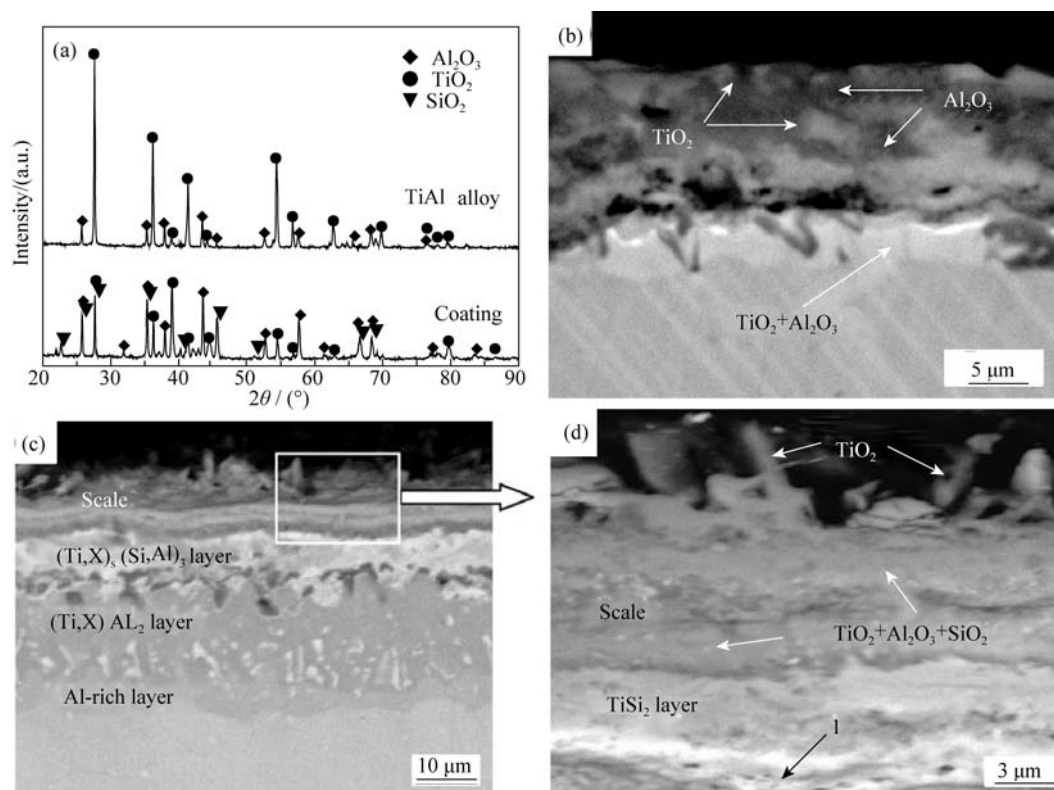


图 6 经 1000°C 氧化 20 h 后基体合金及共渗层的表面 XRD 图谱和横截面 BSE 形貌

Fig.6 Cross BSE images and surface XRD patterns of Si-Al-Y co-deposition coatings and TiAl alloy after oxidation at 1000°C for 20 h
(a) XRD patterns; (b) TiAl alloy; (c) Si-Al-Y co-deposited coating; (d) High-magnified of the scale

以看出, 氧化 20 h 后共渗层中 TiSi_2 外层的厚度减小至约 $5\ \mu\text{m}$, 而 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 中间层的厚度则增加至约 $9\ \mu\text{m}$, 并且渗层结合紧密, 组织连续致密, 能够有效阻止氧元素的扩散进入, 有效地提高基体的抗氧化性能。

由上述结果分析可知: 由于 Al_2O_3 和 TiO_2 具有较低的生成焓, 因而在氧化初期, 选择性氧化促使共渗层表面首先形成 TiO_2 和 Al_2O_3 氧化膜, TiO_2 和 Al_2O_3 氧化膜的形成同时降低了 Si 氧化所需的氧分压, 促使 Si 的氧化^[17]。氧化过程中 TiSi_2 层内 Si 原子同时发生向外和向内的扩散而逐渐被消耗, 向内扩散的 Si 原子促使 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 层厚度的增加, 并发生 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_4 \rightarrow (\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3 + \text{Si}$ 反应。上述过程导致经 20 h 氧化后原共渗层中的 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 及 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_4$ 层转变为 $(\text{Ti}, \text{X})_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ 。同时, EDS 分析显示氧化膜内不含 Nb 和 Cr 元素, 表明 Nb 和 Cr 元素的向外扩散受到抑制, 对该层与 TiSi_2 层交接处白亮组织(图 6(d)箭头 1 所示)的 EDS 分析显示, 该处 Y 的含量高达 0.62at%, 可见在氧化过程中共渗层内的 Y 元素在 $(\text{Ti}, \text{X})_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ 和 TiSi_2 界面处发生了偏聚, 偏聚于晶界的 Y 元素能够有效的阻止 Nb、Cr 等元素的外扩散, 也能在一定程度上抑制 Si 元素的内扩散^[18], 从而延缓 TiSi_2 层的消耗速率, 提高氧化膜的保护能力。

3 结论

1) 1050℃保温 4 h 所制备的 Si-Al-Y 共渗层具有多层结构, 由外向内依次可分为 TiSi_2 外层, $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_4$ 、 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 中间层, TiAl_2 、 $\gamma\text{-TiAl}$ 内层及富 Al 的过渡层。共渗元素 Y 主要在共渗层的外层与中间层富集;

2) Si-Al-Y 扩散共渗层的形成是一个在基体合金表面先沉积 Al, 后沉积 Si 的有序过程, 渗包内卤化物平衡气相分压对共渗层组织的生长具有显著的影响;

3) 1000℃氧化 20 h 后在共渗层表面生成了由 TiO_2 、 SiO_2 及 Al_2O_3 所组成的连续致密的氧化膜, 有效地提高了基材的抗氧化性能。

参考文献:

- [1] WU Xin-Hua. Review of alloy and process development of TiAl alloys. *Intermetallics*, 2006, **14**(10/11): 1114–1122.
- [2] XIANG Z D, Rose S, Datta P K. Pack deposition of coherent aluminized coatings on $\gamma\text{-TiAl}$ for enhancing its high temperature oxidation resistance. *Surface and Coating Technology*, 2002, **161**(2/3): 286–292.
- [3] LIU Zhi-Guang, CHI Li-Hua, CHEN Yu-Yong, *et al.* Development of rapidly solidified titanium aluminide compounds. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, **44**(5): 569–573.
- [4] XIANG Z D, Rose S R, BURNELL-GRAY J S, *et al.* Co-deposition of aluminide and silicide coatings on $\gamma\text{-TiAl}$ by pack cementation process. *Journal of Materials Science*, 2003, **38**(1): 19–28.
- [5] NICHOLLS J R. Advances in coating design for high performance gas turbines. *MRS Bulletin*, 2003, **28**(9): 659–670.
- [6] TIAN Xiao-Dong, GUO Xi-Ping. Structure and oxidation behavior of Si-Y co-deposition coatings on an Nb silicide based ultrahigh temperature alloy prepared by pack cementation technique. *Surface and Coating Technology*, 2009, **204**(3): 313–318.
- [7] MATHIEU S, CHAIA N, FLEM M L, *et al.* Multi-layered silicides coating for vanadium alloys for generation IV reactors. *Surface and Coating Technology*, 2012, **206**(22): 4594–4600.
- [8] WANG Yu, GAO Jia-Ping, LI Yun-Peng, *et al.* Microstructure and oxidation-resistance of silicide coatings on C-103 niobium alloys. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(1): 143–149.
- [9] QI Tao, GUO Xi-Ping. Microstructure and high temperature oxidation resistance of Si-Y₂O₃ co-deposition coatings prepared on Nb-silicide-based ultrahigh temperature alloy by pack cementation process. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(6): 1219–1225.
- [10] LIN Nai-Ming, XIE Fa-Qing, Zhong Tao, *et al.* Influence of adding various rare earths on microstructures and corrosion resistance of chromizing coatings prepared via pack cementation on P110 steel. *Journal of Rare Earths*, 2010, **28**(2): 301–304.
- [11] YUAN Bi-Fei, LU Gui-Wu. Preparation of Al-Co codeposition coating on surface of Ni-based alloy. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2011, **37**(1): 119–122.
- [12] RAMOS A S, CARLOS A N, GILBERTO C C. On the peritectoid Ti_3Si formation in Ti-Si alloys. *Materials Characterization*, 2006, **56**(2): 107–111.
- [13] URSULA R, KATTER, CAROL A. Calculation of phase equilibrium in candidate solder alloys. *Metallkd*, 2001, **92**(7): 1–12.
- [14] Guan Z Q, Pfullmann T, Oehring M, *et al.* Phase formation during ball milling and subsequent thermal decomposition of Ti-Al-Si powder blends. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, **252**(1/2): 245–251.
- [15] Gaillard-Allemand B, Vilasi M. Silicide coatings for niobium: mechanisms of chromium and silicon codeposition by pack cementation. *Materials Science Forum*, 2001, **369–372**: 727–734.
- [16] RAKOWSKI J M, PETTIT F S, MEIER G H, *et al.* Effect of nitrogen on the oxidation of $\gamma\text{-TiAl}$. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, **33**(6): 997–1003.
- [17] Tian X, Guo X. Oxidation behavior of an Al-modified silicide coating on an Nb-silicide-based alloy. *Corrosion*, 2010, **66**(2): 164–170.
- [18] LI Mei-Shuan, ZHANG Ya-Ming. A review on effect of reactive elements on oxidation of metals. *Corrosion Science and Protection technology*, 2001, **13**(6): 333–337.