

## 表面渗硅处理提高钛铝基合金高温抗氧化性\*

熊华平 李晓红 毛唯 李建平 马文利 程耀永

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

**摘要** 使用 Al-Si 合金熔体对钛铝基合金进行表面渗硅处理, 在表层发生了不同程度的界面反应, 生成成分比例不同的以 Si, Ti, Al 三元素为主的物相. 表面渗硅处理可明显增强钛铝基合金的高温抗氧化性. 经 1173 K, 100 h 的恒温氧化后, 表面涂层氧化生成致密的 Si-Ti-Al-O 复杂氧化物, 而且表面涂层与 TiAl 基体之间还发生了一定程度的界面反应, 生成 Ti-Si 及 TiAl<sub>2</sub> 化合物. 对于 1053 K 渗硅处理的试样, 在恒温氧化过程中, 表面 Si-Ti-Al 化合物的局部区域已经转化成为更加稳定的 Ti-Si 化合物.

**关键词** 钛铝基合金, Al-Si 合金熔体, 表面改性, 抗氧化性

中图分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)01-066-05

## IMPROVEMENT OF HIGH-TEMPERATURE OXIDATION RESISTANCE OF TiAl-BASED ALLOY BY SILICONIZING TREATMENT

XIONG Huaping, LI Xiaohong, MAO Wei, LI Jianping, MA Wenli, CHENG Yaoyong

Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095

Correspondent: XIONG Huaping, senior engineer, Tel: (010)62458113,

E-mail: huaping.xiong@biam.ac.cn

Supported by Aeronautical Science Foundation of China (No.99H21013)

Manuscript received 2002-02-04, in revised form 2002-08-05

**ABSTRACT** Siliconizing treatment on TiAl-based alloy was conducted by Al-Si molten alloy. The interfacial reactions have occurred between the TiAl-based alloy and the Al-Si molten alloy, resulted in the formation of phases mainly composed of elements of Si, Ti and Al. After isothermal oxidation at 1173 K for 100 h, these Si-Ti-Al phases are transformed into compacted oxides of Si-Ti-Al-O. Moreover, interfacial reactions forming compounds of Ti-Si and TiAl<sub>2</sub>. The high-temperature oxidation resistance of the TiAl-based alloy is greatly improved by the siliconizing treatment. For the sample siliconized at 1153 K, part of the Si-Ti-Al compound directly transformed into Ti-Si compound during the isothermal oxidation.

**KEY WORDS** TiAl-based alloy, Al-Si alloy melt, surface modification, oxidation resistance

目前,为提高钛铝基合金的高温抗氧化性能,国内外在基体本身合金化及基体表面改性等方面均展开了研究. 对于表面改性,采用不同方法进行了不同体系涂层的尝试,其中有的难以获得满意结果,有的虽然效果较好,但在方法上还值得进一步探索和改进. 如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[1]</sup>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[2]</sup> 等陶瓷涂层, 渗铝涂层、MCrAl(Y) 包覆涂层等<sup>[3]</sup> 不同程度地提高了 TiAl 的抗氧化性能,但由于涂层与基体的相容性差,难以满足实际使用要求<sup>[4]</sup>. 采用磁控溅射技术在 TiAl 化合物表面涂上 Ti-50Al-10Cr (原子分数,

%) 的涂层,则可明显提高基体在 1273 K 的抗循环氧化性能<sup>[3]</sup>;在 TiAl 表面预沉积一薄层化学镀镍层,而后进行 Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共沉积,该复合镀层明显提高基体在 1173—1273 K 的抗氧化能力<sup>[5]</sup>;在 TiAl 表面先涂覆碳粉,后利用激光器进行表面合金化,在表面制得了以 TiC 为增强相的复合改性层<sup>[6]</sup>,也有望改善基体的抗氧化性能. 最近还有采用电子束-物理气相沉积法<sup>[7]</sup>和离子注入法<sup>[8]</sup>对 TiAl 进行表面处理的报道. 但是采用上述这些方法对形状复杂的工件进行表面改性时,往往需要通过特殊的设备对不同表面先后分别进行处理,有时甚至在操作上还会存在一定的困难. 采用固体渗碳法(工艺参数为 1193 K, 6 h)可在 TiAl 表面形成呈多层结构的渗碳层,并在 1173 K 表现出良好的抗氧化性<sup>[9]</sup>,但是渗碳处理所

\* 航空基础科学基金 99H21013 资助项目

收到初稿日期: 2002-02-04, 收到修改稿日期: 2002-08-05

作者简介: 熊华平,男,1969年生,高级工程师,博士

需时间长且效率不高. 因此, 设计一种易制备并能提高钛铝基合金高温抗氧化性能的涂层, 研究其对氧化行为的影响, 具有重要的实际意义.

文献 [10, 11] 表明, 向 TiAl 中加入合金元素 Si(质量分数分别为 1% 和 5%) 可明显改善其高温抗氧化性. 本文提出使用 Al-Si 合金熔体作为反应介质对钛铝基合金表面进行渗硅处理, 从而在合金基体表面涂覆一层富硅多元化合物, 以改善钛铝基合金的高温抗氧化性能. 经过渗硅处理后, 钛铝合金表面生成富硅化合物, 虽然它呈现一定的脆性, 但由于仅在表层存在, 因此对钛铝基体的性能不会产生影响. 本文报道了渗硅处理的部分研究结果.

## 1 实验方法

采用 Ti-47Al-2Cr-1Nb(原子分数, %) 合金. 电火花线切割获得尺寸为 (20 mm×10 mm×1.5 mm) 试片, 各表面经不同粒度砂纸逐渐打磨, 后经 800 号细砂纸磨光, 于丙酮中经超声波清洗后吹干备用. 实验中将钛铝基合金浸入 Al-Si 合金熔体中进行表面渗硅处理 (953—1053 K). 制备金相试样, 通过扫描电镜 (SEM) 分析 TiAl 表面层组织形貌, 并通过能谱仪 (EDS) 对界面微区进行成分分析. 对渗硅处理后的钛铝基合金先进行必要的表面清理, 以去除表面残留的 Al-Si 合金及杂物, 后放入预先灼烧恒重的氧化铝坩埚中, 在马氟炉中进行 1173 K, 100 h 的恒温氧化实验, 分别氧化 10, 20, 40, 60, 80, 100 h, 连同坩埚称取氧化前后的重量, 并在氧化 100 h 后称取各试样的氧化皮脱落量. 对未加涂层的钛铝基合金也作对比实验. 实验中使用的天平感量为 0.1 mg. 通过扫描电镜 (SEM) 及能谱 (EDXS) 分析氧化后钛铝表层组织形貌, 并测试微区成分.

## 2 实验结果与分析

在 953—1053 K 下进行的渗硅实验表明, Al-Si 合金熔体可以实现对钛铝基合金表面的渗硅处理, 并且随着渗硅温度的不同, 钛铝基合金表面反应层厚度及组织形态均发生了显著变化. 图 1 分别给出 5 种典型的对应于不同渗硅处理工艺参数的界面背散射电子像 (钛铝试片从 Al-Si 合金熔体中取出后, 其最外层会残留一层 Al-Si 合金). 当处理温度较低 (953 及 983 K) 且时间较短 (3 min) 时, 钛铝合金与 Al-Si 熔体发生了一定程度的界面反应, 界面反应层厚度分别为 65 及 70  $\mu\text{m}$  (见图 1a, b), 钛铝合金表层以灰白色基体上分布条状或小块状黑色相为组织特征. 进一步的能谱分析结果 (表 1) 表明, 表层中灰白色基体及不同形状黑色相均是以 Si, Ti, Al 三元素为主的多元相, 只是成分比例有所不同. 渗硅处理温度达到 1053 K, 界面反应程度加剧, 反应界面出现大的块状灰白色 Si-Ti-Al 化合物 (图 1c, d, e; 其成分亦见表 1). 渗硅处理时间分别为 5 和 15 min 时, 反应层厚度分别增至 108 和 155  $\mu\text{m}$ . 灰白色块状化合物之间仍分布着黑色相. 1053 K 时, Si-Ti-Al 相成分 (图 1e 中 “1”) 虽与 983 K 时的相成分 (图 1b 中 “2”) 基本一致, 但尺寸明显增大. 另外, 位于 Si-Ti-Al 三元化合物之间的黑色相的含钛量也明显降低 (见表 1). 先后经过 1053 K, 3 min 和 953 K, 3 min 两次渗硅处理的钛铝表层则呈现梯度过渡的组织特征 (见图 1d).

Si 在液态钛中的溶解焓 (-211 kJ/mol) 低于 Al 在液态钛中的溶解焓 (-137 kJ/mol)<sup>[12]</sup>, 说明 Si 与 Ti 的结合能力强于 Al 与 Ti 的结合能力, 因此在一定温度下部分 Si 原子与钛铝将发生化学反应, 并生成不同含量

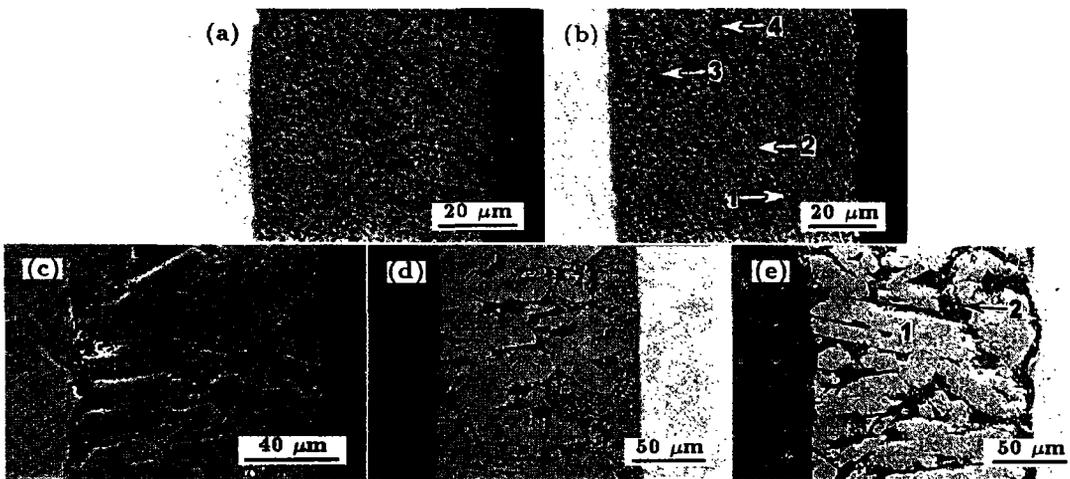


图 1 不同渗硅处理条件下 Al-Si 合金熔体 /TiAl 合金的界面背散射电子像

Fig.1 Back-scattering electron images of the interface between the Al-Si alloy and the TiAl-based alloy for different siliconizing conditions (the compositions of zones marked by numbers in Fig.b and Fig.e listed in Table 1) (a) sample No.1, 953 K, 3 min (b) sample No.2, 983 K, 3 min (c) sample No.3, 1053 K, 5 min (d) sample No.4, 1053 K, 3 min+953 K, 3 min (e) sample No.5, 1053 K, 15 min

表 1 钛铝基金属表层组织中不同区域成分分析结果

Table 1 EDXS analysis results of zones marked by numbers in Fig.1b and Fig.1e

Figure No.	Micro-zone	(atomic fraction, %)			
		Al	Si	Ti	Nb
1b	Gray matrix (zone "1")	17.64	57.42	23.62	0.83
	Gray matrix (zone "2")	14.29	62.21	22.68	0.91
	Black phase (zone "3")	21.75	55.95	21.68	0.67
	Black phase (zone "4")	15.47	57.81	25.99	0.73
1e	Gray compound (zone "1")	14.67	61.27	23.08	0.98
	Black phase (zone "2")	77.76	18.33	3.81	0.10

表 2 恒温氧化实验结果

Table 2 The results of isothermal oxidation experiment (1173 K, 100 h)

Sample No.	Siliconized condition	Thickness of Oxidation interfacial layer, $\mu\text{m}$	Amount of oxides	
			rate from the dropped 40 to 100 h, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	from the dropped oxides, $\text{g}/\text{m}^2$
1	953 K, 3 min	65	-	-
2	983 K, 3 min	70	0.033	1.02
3	1053 K, 5 min	108	0.297	16.53
4	1053 K, 3 min+ 953 K, 3 min	140	0.072	0.82
5	1053 K, 15 min	155	0.238	1.43
6	Uncoated	-	0.547	100.82

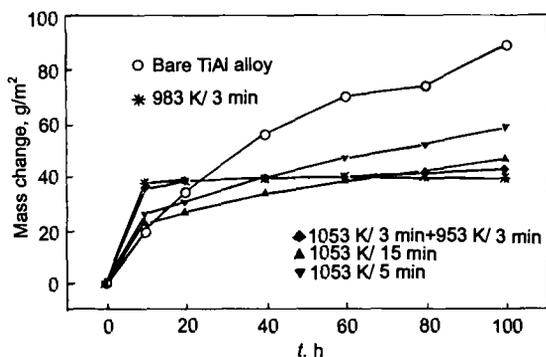
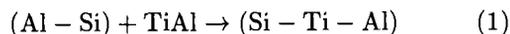


图 2 钛铝基金属的恒温 (1173 K) 氧化动力学曲线

Fig.2 Oxidation kinetics of the bare and the siliconized TiAl-based alloys for 100 h isothermal oxidation at 1173 K

比例的 Si-Ti-Al 化合物相, 可用如下反应式表示



1173 K 恒温氧化实验结果 (表 2 及图 2) 表明, 表面渗硅处理后的样品相对于未加涂层的 TiAl 合金, 其高温抗氧化性大大改善. 从总体上讲, 对于 4 种不同渗硅处理工艺获得的试样, 经 1173 K 静态氧化 100 h 后, 氧化皮脱落量相对于未加涂层的试样减少 1—2 个数量级, 40—100 h 之间的氧化速率也都有不同程度的降低.

图 3 示出了钛铝基金属恒温 (1173 K) 氧化 100 h 后的表层截面形貌, 表 3 是 3 种试样表层不同微区 EDXS

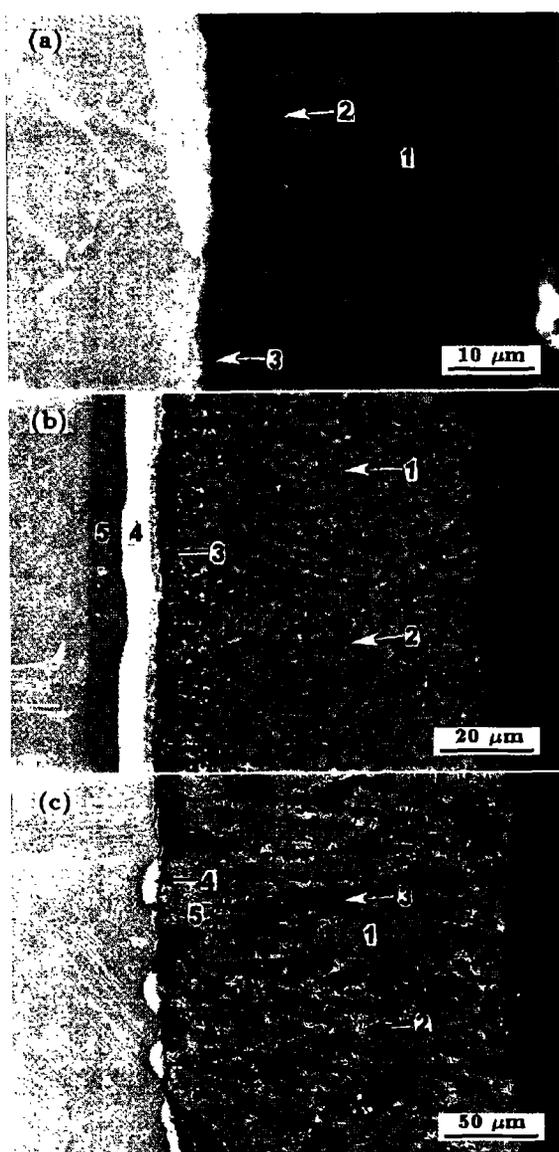


图 3 钛铝基金属的氧化层界面形貌

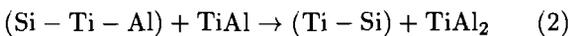
Fig.3 Cross sectional morphologies of the bare TiAl-based alloy (a), siliconized TiAl-based alloy after 100 h oxidation at 1173 K corresponding to the siliconizing condition of 983 K, 3 min (b) and 1053 K, 15 min (c)

表 3 钛铝基合金氧化层微区成分分析结果  
Table 3 EDXS analysis results of zones marked by numbers in Fig.3

Sample No.	Figure No.	Marked number	Composition (atomic fraction, %)							Estimated phases
			O	Al	Ti	Si	Cr	Nb	Total	
6	3a	1	79.86	0.00	16.09	0.00	0.00	0.00	95.95	TiO <sub>2</sub>
		2	66.20	19.79	11.89	0.00	1.34	0.61	99.85	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>
		3	66.50	17.48	14.47	0.00	0.86	0.54	99.85	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>
2	3b	1	38.70	9.01	21.07	21.46	0.00	0.49	90.73	Si-Ti-Al-O
		2	54.35	8.91	13.32	15.86	0.00	0.18	92.62	Si-Ti-Al-O
		3	22.51	5.42	37.16	29.61	1.71	0.69	96.10	Si-Ti-Al-O
		4	0.00	0.00	52.32	43.58	2.72	0.98	99.60	Ti-Si compound
		5	0.00	62.12	36.60	0.00	0.33	0.65	99.70	Ti-Al compound
5	3c	1	0.00	4.81	24.95	69.15	0.00	1.09	100.00	Si-Ti-Al
		2	0.00	1.22	35.64	61.80	0.00	1.34	100.00	Ti-Si
		3	59.14	21.12	4.55	7.32	0.25	0.09	92.47	Si-Ti-Al-O or Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub>
		4	0.00	0.00	52.48	44.39	2.77	0.00	99.65	Ti-Si compound
		5	0.00	65.25	36.92	0.00	0.58	0.00	99.74	Ti-Al compound

成分分析结果, 根据该结果可推断表层化合物的类别. 进一步结合通常的反应规律可判断, 未施加涂层的钛铝基合金经 1173 K, 100 h 恒温氧化后, 表面氧化层为 TiO<sub>2</sub> 外层以及疏松的 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成的内层, 与文献 [13, 14] 的报道相似. 这种氧化层粘附性差且易剥落, 因此抗氧化性能较差.

经过 983 K, 3 min 渗硅处理的试样 No.2, 其表面涂层 (Si-Ti-Al 相) 氧化后, 避免了直接形成疏松的 TiO<sub>2</sub>, 而是生成了比例不同的 Si-Ti-Al-O 复杂氧化物 (见表 3 及图 3b), 具有致密的组织. 此外, 在表面涂层与钛铝基合金之间还出现了 3 个界面反应层: 反应层“3”厚度约为 2 μm, 经成分分析确定仍属 Si-Ti-Al-O 复杂氧化物层, 但含铝量较低 (其原子分数仅为 5.42%); 反应层“4”和“5”厚度均为 6—7 μm, 前者可推断为 Ti-Si 化合物, 后者为 Ti-Al 化合物相, 其成分接近于 TiAl<sub>2</sub> 化合物. 显然, 在恒温氧化过程中, 不仅涂层本身发生了氧化, 而且通过相互扩散, 表面涂层与 TiAl 基体之间也发生了一定程度的界面反应, 可用下式描述



界面反应导致形成连续的 Ti-Si 化合物反应层, 它不仅自身的高温抗氧化性强, 而且对阻止内部 TiAl 的继续氧化起到了屏障作用. 可见, 表面氧化层从 Si-Ti-Al-O 氧化物 → Ti-Si 化合物 → TiAl<sub>2</sub> → TiAl 基体的过渡形式有效防护了 TiAl 基体. 从表 2 结果看出, 在 40—100 h 之间氧化速率和恒温氧化 100 h 后的氧化皮脱落量相对

于无涂层钛铝基合金分别都降低了 2 个数量级, 说明涂层氧化后形成的复杂氧化物与基体的粘附性明显改善, 其高温抗静态氧化能力大大增强.

经过 1053 K, 15 min 渗硅处理的 No.5 试样, 其恒温氧化后的表层组织如图 3c 所示. 灰白色块状化合物“1”表现出强的抗氧化能力, 它经 1173 K, 100 h 后自身并未氧化, 但其成分与刚经渗硅处理时已显著不同, 如其铝含量 (原子分数为 4.81%, 见表 3), 远低于刚经渗硅处理后的铝含量 (原子分数为 14.67%, 见表 1); 块状化合物的局部区域“2”甚至已完全转化为 Ti-Si 化合物, 说明在恒温氧化过程中, 灰白色块状化合物相与夹于其间的灰黑色相“3”再次发生了反应, 但其中细致的反应机理还有待进一步研究. 灰白色块状化合物之间的灰黑色相经恒温氧化后则形成 Si-Ti-Al-O 复杂氧化物 (表 3), 由 EDXS 定量分析结果进行推算, 可以认为这些氧化物就是混合物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>, 但 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量比例较多, 而 TiO<sub>2</sub> 含量比例较少. 相对于 TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 均倾向于形成致密的氧化膜, 因此, 与未加涂层的钛铝基合金相比, 其氧化层结构也得到明显改善. 此外, 在涂层与钛铝基体之间同样发生了如反应式 (2) 所描述的界面反应, 但此时生成的 Ti-Si 化合物 (图 3c 中“4”) 及 TiAl<sub>2</sub> 相 (图 3c 中“5”) 均呈断续状分布.

### 3 结论

(1) 使用 Al-Si 合金熔体可以实现对钛铝基体表面的渗硅处理. 经渗硅处理后, 钛铝基合金高温抗氧化性明显增强.

(2) 在 953 K 或 983 K, 3 min 渗硅条件下, 钛铝基合金表层生成以 Si, Ti, Al 三元素为主的灰白色基体和条状、小块状黑色相. 在 1173 K, 100 h 恒温氧化过程中, 不仅涂层本身发生了氧化, 生成致密的 Si-Ti-Al-O 复杂氧化物, 而且表面涂层与钛铝基体之间还发生了一定程度的界面反应. 生成的 Ti-Si 化合物层对阻止钛铝基合金内部的继续氧化起到了屏障作用.

(3) 提高渗硅处理温度至 1053 K, TiAl 表层出现大的块状灰白色 Si-Ti-Al 化合物, 在恒温氧化过程中, 它与夹于其间的灰黑色相再次发生了反应, 生成 Ti-Si 化合物或含铝量极低的 Si-Ti-Al 化合物, 它们自身不氧化. 灰白色块状化合物之间的灰黑色相经恒温氧化后则形成 Si-Ti-Al-O, 并可以认为是混合物  $Al_2O_3 + TiO_2 + SiO_2$ .

### 参考文献

- [1] Tang Z L, Wang F H, Wu W T. *Chin J Mater Res*, 1997; 11: 507  
(唐兆麟, 王福会, 吴维安. 材料研究学报, 1997; 11: 507)
- [2] Xu D, Zhu H, Tang L J, Yang Y J, Zheng Z H, Liu X H, Taniguchi S, Shibata T. *Acta Metall Sin*, 1995; 31: B164  
(徐东, 朱宏, 汤丽娟, 杨云洁, 郑志宏, 柳襄怀, 谷口滋次, 柴田俊夫. 金属学报, 1995; 31: B164)
- [3] Tang Z L, Wang F H, Wu W T. *Trans Nonferrous Met*, 1998; 8(1): 56  
(唐兆麟, 王福会, 吴维安. 中国有色金属学报, 1998; 8(1): 56)
- [4] Wang F H, Tang Z L. *Chin J Mater Res*, 1998; 12: 337  
(王福会, 唐兆麟. 材料研究学报, 1998; 12: 337)
- [5] Peng X, Tang Z L, Li T F, Wu W T. *Acta Metall Sin*, 1998; 34: 319  
(彭晓, 唐兆麟, 李铁藩, 吴维安. 金属学报, 1998; 34: 319)
- [6] He X L, Wang H M, Zheng Q G, Xu D S. *Acta Metall Sin*, 1998; 34: 983  
(何秀丽, 王华明, 郑启光, 许德胜. 金属学报, 1998; 34: 983)
- [7] Kim J P, Jung H G, Kim K Y. *Surf Coat Technol*, 1999; 112: 91
- [8] Taniguchi S, Uesaki K. *Mater Sci Eng*, 1999; A266: 267
- [9] He Y H, Huang B Y, Qu X H, Liu Y X. *Chin J Mater Res*, 1996; 10: 603  
(贺跃辉, 黄伯云, 曲选辉, 刘业翔. 材料研究学报, 1996; 10: 603)
- [10] Kim B G, Kim G M, Kim C J. *Scr Metall Mater*, 1995; 33: 1117
- [11] Maki K, Shioda M, Sayashi M. *Mater Sci Eng*, 1992; A153: 591
- [12] Miedema A R, Boer F R, Boom R, Dorleijn J W F. *CAL-PHAD*, 1977; 1: 353
- [13] Kobayashi E, Yoshibara M, Tanaaka R. *High Temp Technol*, 1990; 8: 179
- [14] Taniguchi S, Shibata T, Sakon S. *Mater Sci Eng*, 1995; A198: 85