

含硅合金熔体对 TiAl 基合金表面改性的研究

Study on Surface Modification of TiAl-based Alloy by Al-Si Alloy

熊华平, 李晓红, 毛 唯, 马文利, 程耀永

(北京航空材料研究院焊接与锻压工艺研究室, 北京 100095)

XIONG Hua-ping, LI Xiao-hong, MAO Wei, MA Wen-li, CHENG Yao-yong

(Lab. of Welding and Forging, Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 使用含硅合金熔体对 TiAl 基合金进行了表面渗硅处理, 渗硅处理温度范围是: 913 ~ 1053K。实验发现, TiAl 基合金与 Al-Si 熔体之间发生了界面反应, 界面生成以 Si, Ti, Al 三元素为主的灰白色基体和条状、小块状黑色相。表面处理后样品经 1173K/100h 高温氧化后, 表层形成了 Al_2O_3 、 SiO_2 等致密的氧化膜, 并保留有稳定的 Si-Ti-Al 相, 因而改善了表面氧化层结构, 大大增强了 TiAl 基合金的高温抗氧化能力。

关键词: TiAl 基合金; Al-Si 合金; 表面改性; 抗氧化性

中图分类号: TG156.8⁺3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 03-0017-03

Abstract: Siniconizing treatment on surface of TiAl-based alloy was conducted by Al-Si molten alloy within the temperature range from 913K to 1053K. Due to the surface modification, interfacial reactions occurred between the TiAl-based alloy and the Al-Si molten alloy, resulted in the formation of gray matrix and black phases of tiny block or strip composed of elements of Si, Ti and Al. It was found that, after oxidation at 1173K for 100 hours, thin oxide film of Al_2O_3 and SiO_2 , as well as the stable Si-Ti-Al phases were formed on the surface of siniconized TiAl-based alloy. There, oxidation resistance of the TiAl-based alloy was greatly improved.

Key words: TiAl-based alloy; Al-Si alloy; surface modification; oxidation resistance

目前, 为提高 TiAl 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施加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_2O_3 ^[1] 和 Si_3N_4 ^[2] 等涂层、渗 Al 涂层、MCrAl (Y) 包覆涂层等都不同程度地提高了 TiAl 的抗氧化性能, 但由于涂层与基材的相容性差, 难以满足实际使用要求^[3]。采用磁控溅射技术在 TiAl 化合物表面涂上 Ti-50Al-10Cr 的涂层、在 TiAl 表面预沉积一薄层化学镀 Ni 层, 而后进行 Ni-La₂O₃ 共沉积, 都明显提高基体在 900 ~ 1000 环境中的抗氧化能力^[4]; 在 TiAl 表面涂覆碳粉, 并利用激光器进行表面合金化^[5], 也有望改善基体的抗氧化性能。最近还有采用离子注入法^[6]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, 往往需要利用特殊的设备对不同表面分别进行处理, 有时甚至在操作上还会存在一定的困难。因此设计一种易制备并能提高 TiAl 基合金高温抗氧化性能的涂层, 研究它对氧化行为的影响, 具有重要的实

际意义。

有资料^[7]表明, 向 TiAl 中加入合金元素 Si 可改善其高温抗氧化性。作者提出使用含硅合金熔体作为反应介质对 TiAl 基合金表面进行渗硅处理, 从而在表面涂覆一层富硅多元化合物, 以改善 TiAl 基合金的高温抗氧化性能。本文给出了部分初步研究结果。

1 试验材料和方法

采用 Ti-47Al-2Cr-1Nb (原子百分比) 合金, 电火花线切割获得尺寸为 20mm × 10mm × 1.5 mm 试片, 各表面经不同粒度砂纸依次打磨, 最后经 800 目细砂纸磨光, 于丙酮中经超声波清洗后吹干。试验中将 TiAl 基合金浸入 Al-Si 合金熔体中进行表面渗硅处理。通过扫描电镜 (SEM) 分析渗硅处理后 TiAl 表面层组织形貌, 并通过能谱仪 (EDS) 分析界面微区成份。对渗硅处理后的 TiAl 基合金进行必要的清理, 以去除表面残留的 Al-Si 合金, 之后对其进行 1173K/100h 氧化增重实验, 对未加涂层的 TiAl 也作对比研究。通过 X 射线衍射分析方法, 鉴定加有涂层的 TiAl

经高温氧化后的表面物相。

2 试验结果与分析

试验选择的渗硅处理温度范围是：913~1053K。试验发现，通过 Al-Si 合金熔体可以对 TiAl 基合金表面渗硅，并且随着渗硅处理温度的不同，TiAl 基合金表面反应层厚度及组织形态均发生相应的变化。

图 1 分别给出了三种典型的对应于不同工艺参数下的界面背散射电子像。TiAl 试片从 Al-Si 合金熔体中取出后，TiAl 试片最外层会残留着 Al-Si 合金。在较低的处理温度（913K）下，TiAl 基合金与 Al-Si 熔体发生了一定程度的界面反应，界面反应层厚度约为 95μm（见图 1a），TiAl 基合金表层基本上以灰白色

基体上分布条状或小块状黑色相为组织特征（界面放大图见图 2）。进一步的能谱分析结果表明，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，但是灰白色基体中元素 Si 和 Ti 的含量明显要高一些（见表 1）。渗硅处理温度达到 1053K/15min，界面反应程度加剧，反应层厚度迅速增至 155μm。反应界面出现大块状灰白色 Si-Ti-Al 化合物相（成分见表 1），灰白色块状相之间分布黑色相。相对于 913K，此时 Si-Ti-Al 化合物相尽管其成分与 913K 情况下基本一致，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 Ti 量也明显降低。

实验还发现，当渗硅处理温度降低至 983K，且反

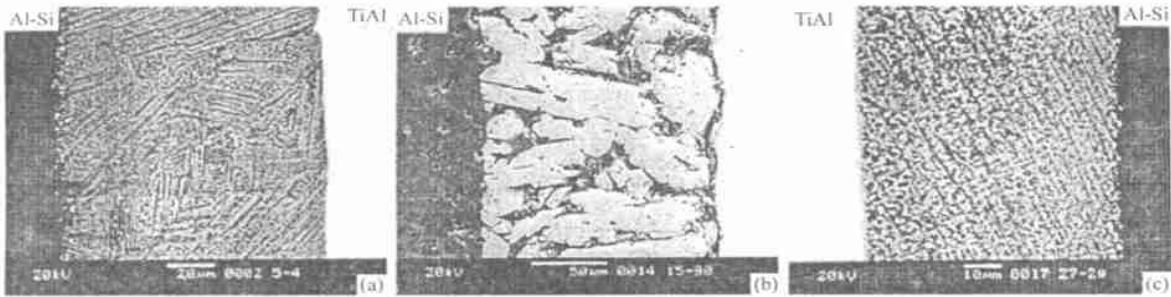


图 1 不同渗硅工艺条件下 Al-Si 合金熔体/TiAl 合金基体的界面背散射电子像

(a) 913K/10 min; (b) 1053K/15 min; (c) 983K/3 min

Fig. 1 The back-scattered electron images of the interface between the Al-Si alloy and the TiAl-based alloy for different siliconizing temperatures (a) 913K/10 min; (b) 1053K/15 min; (c) 983K/3 min

应时间较短（3min）时，界面反应程度明显得到控制，界面反应层厚度降低至 70μm，界面反应层组织特征与 913K/10min 情况下较为相似，即以灰白色基体上分布条状或小块状黑色相为组织特征。

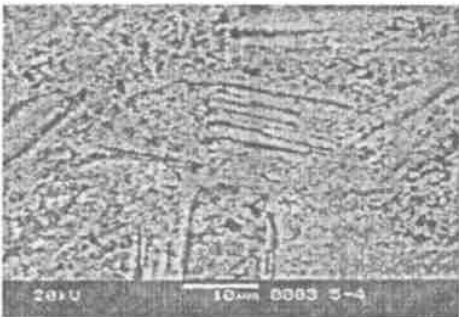


图 2 对应于图 1a 界面区局部放大图

Fig. 2 BEI of the interface corresponding to Fig. 1a at a high magnification

表 1 TiAl 合金表层组织中不同区域 EDS 分析结果

Table 1 The results by EDS analysis of the different zones in the surface layer of the TiAl-based alloy

微区	成分（原子百分比）				
	Al	Si	Ti	Nb	Cr
图 1a 中灰白基体	13.13	64.17	21.79	0.91	—
图 1a 中黑色相	40.12	45.06	14.24	0.58	—
图 1b 中灰白相	14.67	61.27	23.08	0.98	—
图 1b 中黑色相	77.76	18.33	3.81	0.10	—
图 1c 中灰白相	14.29	62.21	22.68	0.91	—
图 1c 中黑色相	21.75	55.95	21.68	0.67	—
图 1c 中黑色相	15.47	57.81	25.99	0.73	—

在液态 Ti 中的溶解焓（-137kJ/mol），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 TiAl 将发生化学反应，并生成不同含量比例的 Si-Ti-Al 化合物相。可用如下反应式表示： $(Al-Si) + TiAl \rightarrow (Si-Ti-Al)$ 。

Si 在液态 Ti 中的溶解焓（-211kJ/mol）低于 Al

1173K 氧化增重试验结果列于表 2, 结果表明: 表面处理后样品相对于未经处理的 TiAl 基合金, 其高温抗氧化性大大改善。从总体上讲, 对于三种不同渗硅处理工艺参数获得的试样, 经 1173K 温度氧化 100h 后, 氧化皮脱落量相对于未加涂层试样减少两个数量级, 40~100h 之间的氧化速率也平均降低了约 1 个数量级。通过表面层物相分析还发现, 表面处理后样品经高温氧化后, 除 TiO₂ 外, 在其表面还形成了 Al₂O₃、SiO₂ 等氧化膜, 并留存着 Si-Ti-Al 三元化合物相 (见图 3)。由此看来, 经过表面渗硅处理, 氧化后表面层结构发生了根本性改善。表层 SiO₂ 致密氧化膜的形成有利于阻止内层 TiAl 的进一步氧化, Al₂O₃ 也有着阻止氧的进入和基体铝离子向外迁徙的作用, 而部分 Si-Ti-Al 三元化合物比 TiAl 更稳定, 其抗氧化性更好, 这也起到了高温氧化条件下对内层 TiAl 的屏障作用。

表 2 恒温氧化实验结果 (1173K/100h)
Table 2 Results of oxidation experiments
at 1173K for 100 hours

样品 编号	工艺参数	界面反应层 (涂 层) 厚度/ μm	40~100h 之间的 氧化速率/ ($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)	氧化皮 脱落量/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)
313-2	913K/10min	95	0.072	1.63
314-3	1053K/10min	155	0.092	0.82
313-5	983K/3min	60	0.033	1.02
0-1	未加涂层	—	0.547	100.82

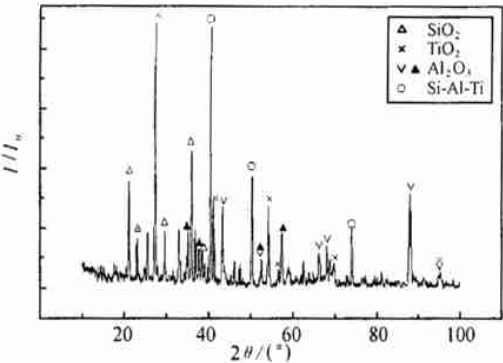


图 3 在 983K/3min 渗硅处理条件下样品经 1173K/100h 氧化增重实验后 TiAl 表面 X 射线衍射分析结果
Fig.3 The X-ray diffraction analysis pattern of the sample after oxidation at 1173K for 100 hours (Siniconizing condition 983K/3min)

关于经 1173K 氧化后 TiAl 表层的组织结构及改善抗氧化性的详细机理, 将通过进一步细致分析予以揭示。并且, 表面涂层最薄 (70 μm) 的试样, 其 40~

100h 之间的氧化速率最低。因此, 在以后的研究中, 还将进一步调整渗硅处理工艺参数, 以获得更薄的表面涂层, 并研究涂层厚度、涂层物相组成与抗氧化性之间的关系。

3 结论

- (1) 利用含硅合金熔体可以对 TiAl 基体表面渗硅。通过渗硅处理 TiAl 基合金与 Al-Si 熔体发生了界面反应, 界面生成以 Si, Ti, Al 三元素为主的灰白色基体和条状、小块状黑色相。在 913~1053K/3~15min 的渗硅工艺条件下, TiAl 表面涂层厚度在 70~155 μm 之间变化。
- (2) 表面处理后样品经 1173K 高温氧化后, 表层除仍然含 TiO₂ 外, 还形成了 Al₂O₃、SiO₂ 等致密的氧化膜, 并保留有稳定的 Si-Ti-Al 相, 因而改善了表面层结构, 使 TiAl 基合金高温抗氧化能力大大增强, 在 1173K/100h 的氧化条件下, 相对未加涂层, 氧化皮脱落量降低 2 个数量级。

参考文献

[1] 唐兆麟, 王福会等. 反应溅射 Al₂O₃ 膜对 TiAl 抗高温氧化性能的影响 [J]. 材料研究学报, 1997, 11 (5): 507.
[2] 徐东, 朱宏等. 离子束增强沉积氮化硅膜及 TiAl 抗高温氧化性能的改善 [J]. 金属学报, 1995, 31 (4): B164.
[3] 王福会, 唐兆麟. TiAl 金属间化合物的高温氧化与防护研究进展 [J]. 材料研究学报, 1998, 12 (4): 337.
[4] 彭晓, 唐兆麟. Ni-La₂O₃ 复合镀层对 TiAl 抗氧化性能的影响 [J]. 金属学报, 1998, 34 (3): 319.
[5] 何秀丽, 王华明等. Ni-La₂O₃ 复合镀层对 TiAl 抗氧化性能的影响 [J]. 金属学报, 1998, 34 (9): 983.
[6] S Taniguchi, K Uesaki, et al. Influence of implantation of Al, Si, Cr or Mo ions on the oxidation behaviour of TiAl under thermal cycle conditions [J]. Materials Science and Engineering, 1999, 266A: 267.
[7] B G Kim, G M Kim, C J Kim. Effect of silicon and niobium on oxidation resistance of TiAl intermetallics [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 33 (7): 1117.

本研究氧化增重试验得到北京航空材料研究院五室李建平高工的大力支持, 特此致谢。

基金项目: 航空科学基金资助 (99G21013)
收稿日期: 2001-10-08; 修订日期: 2002-01-14
作者简介: 熊华平 (1969-), 男, 湖北省汉川市人, 高级工程师。1996 年毕业于吉林工业大学 (现合并为吉林大学) 获得博士学位, 1997 年至 1999 年武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室博士后流动站从事研究工作。目前主要从事材料焊接性及焊接技术、梯度功能材料的设计与制备、表面涂层等方面的研究工作, 联系地址: 北京 81 信箱 20 分箱 (100095)。E-mail: huaping.xiong@biam.ac.cn