

## 铌硅化物基合金 $\text{Si-Y}_2\text{O}_3$ 共渗涂层的组织形成

齐 涛, 郭喜平

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘 要:** 采用  $\text{Si-Y}_2\text{O}_3$  包埋共渗工艺在铌硅化物基超高温合金表面制备 Y 改性的硅化物涂层, 共渗温度分别为 1 050、1 150 和 1 250 , 共渗时间分别为 5、10、15 和 20 h。利用 SEM、EDS 和 XRD 等方法分析涂层的结构、元素分布及相组成, 并对涂层形成机理及  $\text{Y}_2\text{O}_3$  催渗机理进行讨论。结果表明: 涂层具有明显分层的结构, 由外至内依次为  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$  (X 表示 Ti、Hf 和 Cr) 外层和  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$  过渡层, 在过渡层与基体之间有一些不连续分布的细小  $(\text{Cr}, \text{Al})_2(\text{Nb}, \text{Ti})$  块状沉淀; Y 在涂层中的分布不均匀, 在  $(\text{Cr}, \text{Al})_2(\text{Nb}, \text{Ti})$  相中 Y 含量为 0.94% (摩尔分数) 左右, 而在  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$  和  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$  相中则为 0.46%~0.57%; 随共渗温度升高, Y 含量增加显著; 而随共渗时间延长, 涂层中的 Y 含量增加较小; 渗剂中添加  $\text{Y}_2\text{O}_3$  不但细化了涂层的组织, 而且产生了明显的催渗作用。

**关键词:** 铌硅化物基超高温合金;  $\text{Si-Y}_2\text{O}_3$  共渗涂层; 包埋渗;  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; 组织形成

中图分类号: TG 174.44

文献标识码: A

## Structure formation of $\text{Si-Y}_2\text{O}_3$ co-deposition coatings on Nb-silicide-based alloy

QI Tao, GUO Xi-ping

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:**  $\text{Si-Y}_2\text{O}_3$  co-deposition coatings on an Nb-silicide-based ultrahigh temperature alloy were prepared by pack cementation processes at 1 050, 1 150 and 1 250 for 5, 10, 15 and 20 h, respectively. The coating structure, phase constituents and compositional distribution were investigated by SEM, EDS and XRD. Both the formation mechanism and growth kinetics of coatings and the catalysis mechanism of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  were discussed. The results show that all  $\text{Si-Y}_2\text{O}_3$  co-deposition coatings are composed of a  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$  (X represents Ti, Hf and Cr elements) outer layer and a  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$  transitional layer. Some thin discontinuous  $(\text{Cr}, \text{Al})_2(\text{Nb}, \text{Ti})$  Laves precipitates form between the substrate and  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$  transitional layer. The distribution of Y in the coatings is not uniform. The content of Y in  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$  and  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$  phases is about 0.46%~0.57% (molar fraction) while that in  $(\text{Cr}, \text{Al})_2(\text{Nb}, \text{Ti})$  is about 0.94%. With increasing co-deposition temperature, the content of Y increases obviously, while it increases slightly with the prolonging co-deposition time. The addition of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in the pack mixtures not only refines the microstructure of the coatings, but also obviously catalyzes the coating growth.

**Key words:** Nb-silicide-based ultrahigh temperature alloy;  $\text{Si-Y}_2\text{O}_3$  co-deposition coatings; pack cementation process;  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; structure formation

铌硅化物基超高温合金以其低密度、耐腐蚀和良好的高温强度等优点而有望成为航空、航天等领域用

高温结构材料<sup>[1-3]</sup>, 但其抗氧化性能较差。有资料表明, 纯铌甚至在高于 600 的空气中就会发生剧烈氧

化<sup>[4]</sup>, 因此, 为了使其在高温条件下应用, 必须改善其高温抗氧化性能。到目前为止, 人们研究过的能有效提高铌硅化物基超高温合金抗氧化性能的途径有两种: 一种是合金化, 另一种是表面涂层技术。由于可提高抗氧化性能的合金化元素在其含量过高后会降低合金的力学性能<sup>[5]</sup>, 因此合金化有其局限性。表面涂层技术被认为是兼顾铌硅化物基超高温合金力学性能和高温抗氧化性能的切实有效途径, 因而受到越来越多的关注。

国内外已有的研究表明<sup>[6-7]</sup>: 在合金表面制备含有稀土或其氧化物的涂层, 可以改善涂层的致密性及其与基体的结合力, 显著降低合金的氧化速率, 提高氧化膜的抗剥落能力, 从而改善合金的抗高温氧化性能。为此, 本文作者采用 Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包埋共渗工艺在铌硅化物基超高温合金表面制备 Y 改性的硅化物涂层, 研究稀土 Y 对涂层结构、组织形貌以及生长动力学的影响。

## 1 实验

实验用铌硅化物基超高温合金的名义成分为 Nb-22Ti-16Si-6Cr-4Hf-3Al-1.5B-0.06Y (摩尔分数, %), 其母合金锭经真空自耗电弧熔炼而成。利用电火花线切割法从上述母合金锭切取 8 mm × 7 mm × 7 mm 试样, 用 80<sup>#</sup>~1000<sup>#</sup>SiC 水砂纸依次打磨各面, 再经超声波酒精清洗后烘干。

在自制的高温高真空可控气氛包埋渗炉中进行涂层制备。共渗温度分别为 1 050、1 150 和 1 250 , 共渗时间分别为 5、10、15 和 20 h, 渗剂由 3 部分组成: 被渗元素粉末(Si 粉, 12%; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉, 0.75%), 催化剂(NaF, 5%)及填充剂(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 82.25%), 渗剂经过 3.5 h 的球磨。将试样埋入装有渗剂的刚玉坩埚, 盖好盖子后用高温粘结剂密封。装料后将包埋渗炉抽真空到 2.5 × 10<sup>-2</sup> Pa 开始加热, 包埋渗炉的升温速率为 20 /min, 系统加热到 700 时停止抽真空并充氩气保护。保温结束后试样随炉冷却到室温, 从炉中取出后在酒精池中超声波清洗 20 min。

利用光学显微镜(OLYMPUS PM-G3)的标尺测量涂层的厚度(分别测量试样两个对边上的厚度, 每边 10 个值, 然后取其平均值), 利用 X 射线衍射仪(XRD, Panalytical X'Pert PRO, Cu Kα)确定涂层的相组成, 利用扫描电镜(SEM, JSM6460)及能谱仪(EDS, INCA, X-Sight)观察涂层的组织形貌并确定微区成分, 腐蚀液

的配比为: V(70% HNO<sub>3</sub>):V(40% HF):V(H<sub>2</sub>O)=3:1:4; 腐蚀时间为 15~20 s。

## 2 结果与分析

### 2.1 涂层的表面形貌

经 Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共渗处理后的涂层表面呈深灰色。图 1 所示为在 1 250 共渗 10 h 制备的 Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共渗涂层的表面 SEM 像。可见涂层表面较平整, 上面分布着一些不规则的裂纹, 此外还发现涂层表面有显微孔洞存在。EDS 及 XRD 分析结果表明, 涂层表面由 (Nb, X)Si<sub>2</sub>(X 表示 Ti、Hf 和 Cr) 组成。涂层表面的这种形貌特征与其制备过程有关, 由于涂层与基体之间的热膨胀系数不一致, 在高温冷却过程中将产生较大的热应力, 当热应力超过涂层本身的强度时, 涂层表面就会产生裂纹。涂层表面孔洞的产生可能是空位迁移、硅原子扩散及渗剂中气体原子进入后共同作用的结果。涂层生长时, 活性 Si 原子向内扩散, 与此同时, 空位向相反方向流动, 随着保温时间的延长, 空位逐渐聚集形成空穴。此时, 渗剂中产生的气体原子将沿晶界、相界或其他缺陷处扩散进入空穴, 复合成气态分子, 从而使空穴长大形成孔洞。

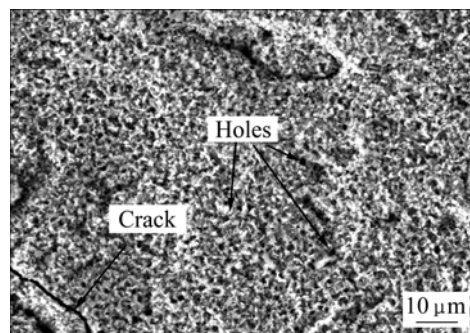


图 1 在 1 250 共渗 10 h 制备的 Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共渗涂层表面的 SEM 像

Fig.1 SEM image of surface of Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-deposition coating on Nb-silicide-based ultrahigh temperature alloy prepared at 1 250 for 10 h

### 2.2 涂层的结构与组织形貌

图 2 所示为在不同温度下包埋共渗 10 h 制备的 Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共渗涂层横截面的 SEM 像。由图 2 可见, 在不同工艺条件下制备的 Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共渗涂层具有相似的结构: 即明显分层, 涂层外层上部组织致密, 下部组织较疏松。在涂层外层和基体之间存在一明显的过渡

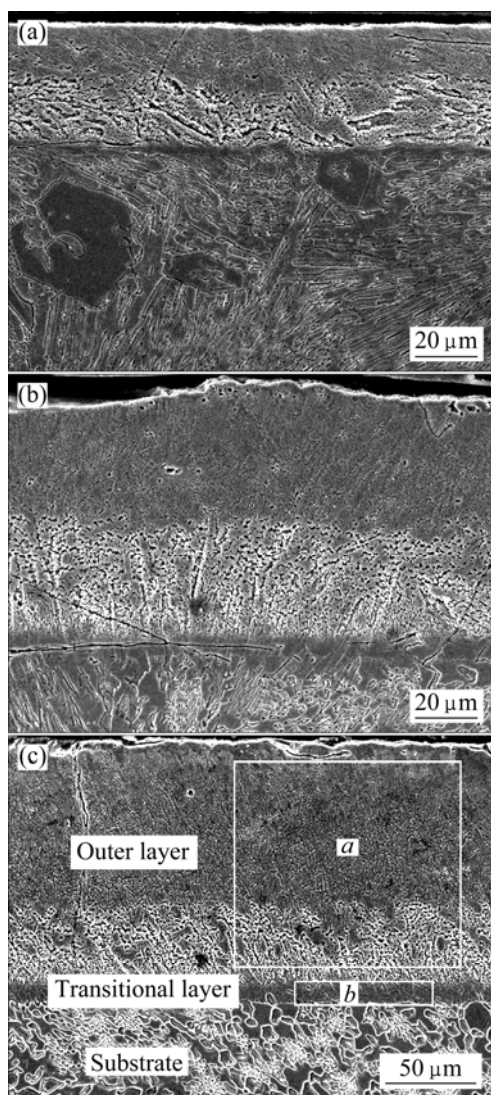


图2 在不同温度下包埋共渗10 h制备的Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗涂层横截面的SEM像

**Fig.2** SEM images of cross-sections of coatings prepared on Nb-silicide-based alloy by co-depositing Si and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at different temperatures for 10 h: (a) 1 050 ; (b) 1 150 ; (c) 1 250

层, 该层界面较平直, 与涂层外层和基体的结合均较紧密。随共渗温度的升高, 涂层厚度明显增加。图3所示为对在1 250 共渗10 h制备的Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗涂层表层和过渡层的XRD谱。由图3可见, 涂层表层的相组成为(Nb, X)Si<sub>2</sub>; 将涂层从表面开始每次减薄10 μm, 减薄后均进行XRD分析, 发现在剥出过渡层组织之前, 每次减薄后涂层的XRD分析结果均相同。EDS面扫描分析结果也表明, 涂层外层上部和下部组织组成均符合(Nb, X)Si<sub>2</sub>的分子式。由图3可见, 过渡层及其附近区域的相组成为(Nb, X)Si<sub>2</sub>和(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>。对过渡

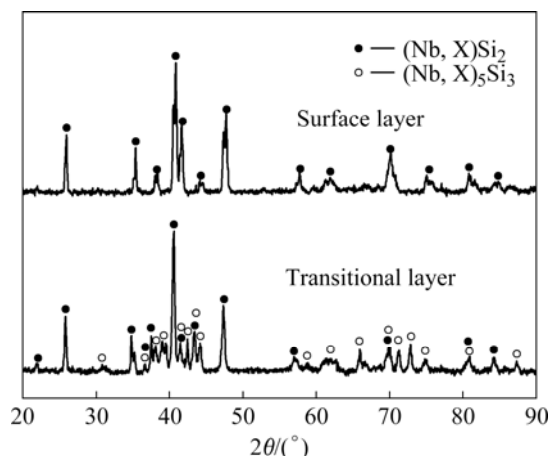


图3 在1 250 共渗10 h制备的Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗涂层表层和过渡层相组成的XRD谱

**Fig.3** XRD patterns of surface layer and transitional layer of coating on Nb-silicide-based ultrahigh temperature alloy prepared by co-depositing Si and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1 250 for 10 h

层进行EDS面扫描成分分析, 结果表明过渡层组织的成分为39.55Si-30.50Nb-23.39Ti-2.53Cr-2.40Hf-0.46Y-1.17Al(摩尔分数, %), 其中 $x(\text{Nb}+\text{X}):x(\text{Si})=1.50$ , 结合Nb-Si二元相图可知, 过渡层应由(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>组成, 之所以在图3所示的涂层过渡层位置的XRD谱线中出现(Nb, X)Si<sub>2</sub>的衍射峰, 主要是由于涂层厚度分布不均匀, 导致剥层XRD分析时, 剥出面仍有部分区域为(Nb, X)Si<sub>2</sub>涂层外层。值得注意的是, 在XRD谱中未发现稀土Y或稀土Y的化合物相的衍射峰, 出现这种情况的原因可能是涂层中稀土Y以固溶形式存在于硅化物中或其化合物含量较少, 被很强的(Nb, X)Si<sub>2</sub>或(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>衍射峰淹没而未出现单独的衍射峰。

为了说明Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗涂层由外至内的成分变化规律, 对不同工艺条件下制备的涂层进行了EDS线扫描成分分析。图4所示为对经1 250 共渗10 h制备的Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗涂层沿着图中标注白线方向的能谱线扫描分析结果。由图4可见, 从涂层表面到基体, Si的相对含量显著降低, 而Nb和Ti的相对含量则逐渐升高; 在过渡层与基体之间存在一个厚约8 μm的富Al层(见图4(b)), 在SEM像中未观察到该层的明显界面, 但可通过Al含量的变化来识别。EDS能谱分析结果表明, 该层的Al含量(摩尔分数)高达32.78%, 明显高于涂层和基体中的Al含量(分别为0.62%和3.40%左右)。通过大量的EDS能谱成分分析, 发现不同包埋渗温度和时间制备的涂层试样, 过渡层和基体之间均存在一个富Al层。图5所示为经1 250

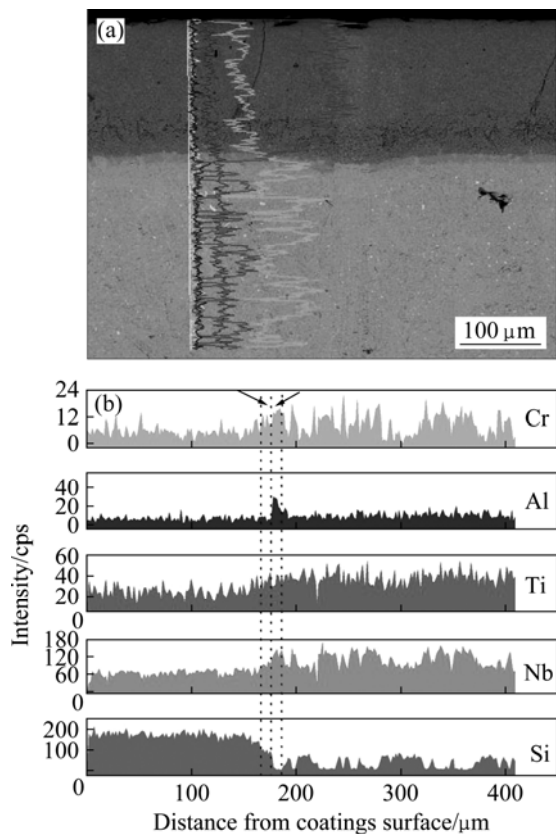


图 4 在 1 250 ℃ 共渗 10 h 制备的 Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共渗涂层横截面的 SEM 像及元素线扫描分析

**Fig.4** Cross-sectional SEM image (a) and EDS element line scanning analysis (b) of coatings on Nb-silicide-based alloy prepared by co-depositing Si and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1 250 ℃ for 10 h

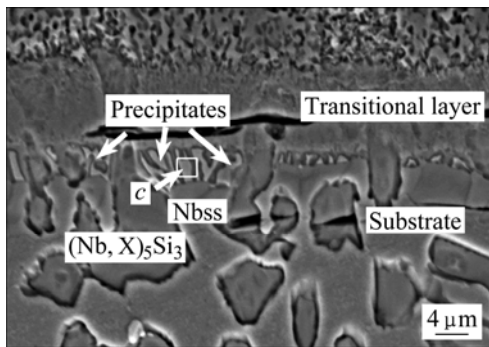


图5 在1 250 ℃ 共渗10 h制备的Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗涂层过渡层的 SEM像

**Fig.5** SEM image of transitional layer in Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-deposition coating prepared at 1 250 ℃ for 10 h

共渗 10 h 制备的 Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共渗涂层过渡层的高倍 SEM 像。由图 5 可见,在过渡层与基体之间有一些沉淀物,该沉淀物在界面处呈不连续分布,Nbss 相前沿

较多,而(Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相前沿很少。EDS 能谱成分分析结果表明,该沉淀物的成分为1.39Si-30.96Nb-9.21Ti-0.13Hf-24.59Cr-32.78Al-0.94Y(见表1)。结合Al-Cr-Nb<sup>[8]</sup>和Al-Nb-Ti<sup>[9]</sup>三元相图可知,该沉淀物为(Cr, Al)<sub>2</sub>(Nb, Ti) Laves相<sup>[10]</sup>。

表 1 图 2(c)和图 5 中所标示区域的 EDS 面扫描成分分析结果

**Table 1** Chemical composition of characteristic areas marked in Figs.2(c) and Fig.5 determined by EDS mapping analyses

Area	Molar fraction/%						
	Si	Nb	Ti	Hf	Cr	Al	Y
a	64.26	20.25	10.77	1.54	1.99	0.62	0.57
b	39.55	30.50	23.39	2.40	2.53	1.17	0.46
c	1.39	30.96	9.21	0.13	24.59	32.78	0.94

对1 250 ℃ 共渗10 h制备的Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗涂层的不同位置进行了EDS面扫描成分分析,结果如表1所列。可见Y在涂层中的分布是不均匀的,在(Cr, Al)<sub>2</sub>(Nb, Ti) Laves相中Y含量相对较高,约为0.94%。而在涂层外层和过渡层中的含量较低,约为0.46%~0.57%。有研究表明<sup>[11]</sup>,渗入涂层中的稀土会偏聚于晶界,但就Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗涂层来说,由于涂层晶粒很细,高倍下的EDS成分分析又有很大的误差,因此难以判断是否Y在晶界上偏聚。

对不同包埋共渗工艺条件下制备的 Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共渗涂层外层中的平均 Y 含量进行了 EDS 面扫描成分分析,结果如图 6 所示。由图 6 可见,随共渗时间的延

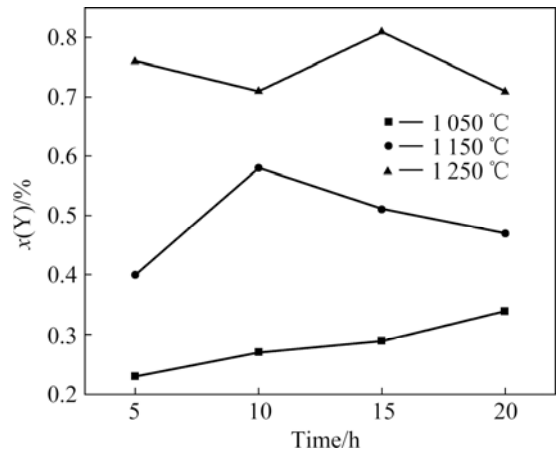


图 6 Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共渗涂层外层中的平均 Y 含量随温度和时间 的变化

**Fig.6** Variation of mean content of Y in outer layer of Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-deposition coatings with co-deposition temperature and time

长,涂层外层中的Y含量变化较小;而随共渗温度的升高,涂层外层中的Y含量明显增加。

图7(a)和(b)所示分别为在1150℃共渗10h制备的Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗涂层与单独渗Si涂层的外层上部组织形貌。对比两图可以看出,两种涂层外层上部均为分布均匀致密的柱状晶组织,但在相同的包埋温度和时间下, Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗涂层的晶粒尺寸明显较单独渗Si涂层的细小,这说明渗剂中添加0.75%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可细化涂层组织。这从另外一个角度也证明了Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗过程确实产生了稀土Y对涂层的改性作用。在其他包埋渗温度和时间制备的涂层中也发现了类似的现象。

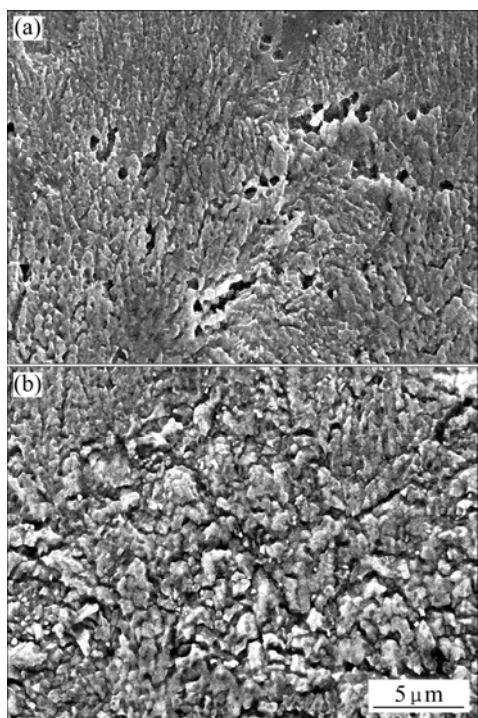


图7 在1150℃共渗10h制备的涂层外层上部组织SEM像

Fig.7 SEM images of upper parts of outer layers in coatings prepared at 1150℃ for 10 h: (a) Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-deposition coating; (b) Si deposition coating

### 2.3 涂层生长动力学

图8所示为在不同温度下制备的涂层厚度随时间平方根的变化。为了研究渗剂中添加Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对涂层生长动力学的影响,将在1150℃单独渗Si涂层的生长动力学曲线也一并绘出。由图8可以看出,在不同包埋渗温度下制备的涂层厚度均随时间平方根的增加而呈线性增加,即它们的生长动力学均符合抛物线规律,这说明涂层的生长是由扩散控制的。拟合后的曲线方程如下:

Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗温度为1050℃时,

$$y = 2.27 + 13.18t^{1/2}, R = 0.9980 \quad (1)$$

Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗温度为1150℃时,

$$y = 23.05 + 20.47t^{1/2}, R = 0.9900 \quad (2)$$

Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗温度为1250℃时,

$$y = 21.75 + 42.22t^{1/2}, R = 0.9999 \quad (3)$$

渗Si温度为1150℃时,

$$y = 35.90 + 14.47t^{1/2}, R = 0.9975 \quad (4)$$

式中: y表示涂层厚度,单位为μm; t表示时间,单位为h; R表示回归方程的相关系数。

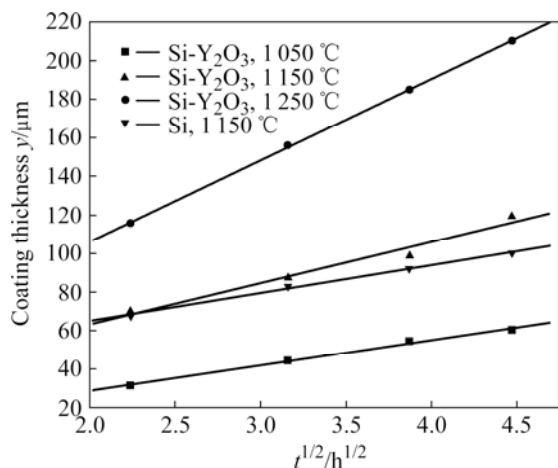


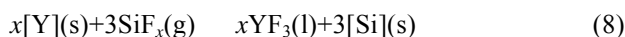
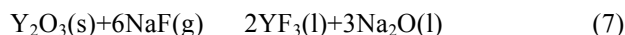
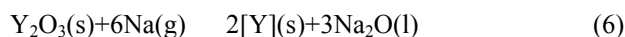
图8 不同温度下制备的涂层厚度随时间平方根的变化

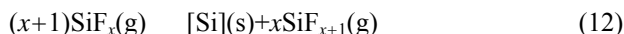
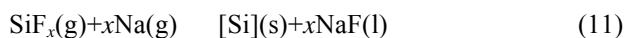
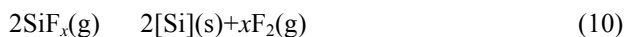
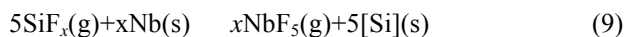
Fig.8 Variation of coating thickness vs square root of holding time for samples prepared at different temperatures

由Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗涂层生长的抛物线速度常数可知,随共渗温度的升高,涂层生长速度加快。1150℃时Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗涂层的抛物线速度常数(20.47 μm/h<sup>1/2</sup>)高于渗Si涂层的抛物线速度常数(14.47 μm/h<sup>1/2</sup>),这说明在1150℃时Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗涂层的生长速度高于同温度下的单独渗Si涂层,即Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有明显的催渗作用。

### 2.4 涂层形成的反应机理

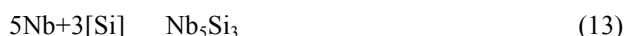
Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗涂层的形成与活性Si原子和Y原子的产生密切相关,结合渗剂中各物质的热力学数据和文献中对渗Si热力学研究成果<sup>[12]</sup>,可以认为,在Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共渗过程中,渗剂中和基体表面上可能发生了如下反应:



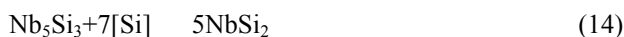


上述各式中 $x$ 代表1、2、3和4。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 的热力学性质十分稳定,因此在标准状态下反应(6)无法进行,但是若在反应过程中使稀土 $\text{Y}$ 以 $\text{Na-Y}$ 合金状态存在,并使 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 溶解于低熔点化合物熔体中,则因还原条件发生变化,该还原反应有可能顺利进行。文献[13]中在用铝热还原法制取稀土铝合金时,在标准状态下反应无法进行,但在加入碱金属氟化物做为 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 型稀土氧化物的配合剂后,由于改变了原料中稀土的存在状态,从而制备了稀土含量不小于10%的稀土铝合金。由于高温下由反应(5)产生的 $\text{Na}$ 的活性远高于 $\text{Al}$ 的,且渗剂中含有5%的 $\text{NaF}$ ,因此在包埋渗过程中,渗剂中可以产生活性 $\text{Y}$ 原子。除此之外,由于 $\text{Y}$ 的化学活性很强,电负性值很低,在渗剂中易于以正离子的形式出现(见反应(8))。文献[14]指出稀土原子与离子之间的转换应该是个可逆过程,即:  $(k+n+1)\text{RE} \leftrightarrow \text{RE}^{3+} + k\text{RE}^{2+} + n\text{RE}^+ + (2k+n+3)\text{e}$ , 对于这一可逆过程,只要工艺条件恰当,就能在渗剂中保持一定量的活性稀土原子。

硅化物相的形成是由其化学稳定性及 $\text{Si}$ 与其它原子的扩散动力学决定的。由于 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 的生成焓( $-516.8 \text{ kJ/mol}$ )比 $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$ 的生成焓( $-161 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[15]</sup>要低一些,所以活性 $\text{Si}$ 原子首先与基体中的 $\text{Nb}$ 和 $\text{Ti}$ 等反应生成 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 层:



随着活性 $\text{Si}$ 原子的不断扩散,  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 与 $\text{Si}$ 反应生成 $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$ :



作为反应界面前沿的 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 则不断向铌硅化物基合金基体内部推进。反应前期,由于活性 $\text{Si}$ 原子的扩散阻力小,扩散较为充分,因而形成的涂层组织较为致密;但随着共渗时间的不断延长,  $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$ 层不断增厚,扩散阻力增大,活性 $\text{Si}$ 原子的扩散速率越来越慢,导致在反应后期涂层的组织较为疏松。在反应的最后阶段,因为活性 $\text{Si}$ 原子的扩散已经非常困难,没有充足的活性 $\text{Si}$ 原子与 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 反应,所以在涂层中 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 作为过渡层而保留下来。

$\text{Si-Y}_2\text{O}_3$ 共渗过程中,在过渡层与基体之间存在着—富 $\text{Al}$ 区;对相同包埋渗温度和时间制备的单独渗 $\text{Si}$ 涂层进行EDS成分分析后发现,在其过渡层与基体之

间的 $\text{Al}$ 含量也很高。这说明富 $\text{Al}$ 区的形成可能与渗剂中 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 的添加无关。进一步的EDS成分分析表明该富 $\text{Al}$ 区由 $(\text{Cr}, \text{Al})_2(\text{Nb}, \text{Ti})\text{Laves}$ 相组成。 $(\text{Cr}, \text{Al})_2(\text{Nb}, \text{Ti})\text{Laves}$ 相的生成与硅化物涂层的形成过程有关。由于 $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ 在硅化物中的溶解度较小<sup>[16-17]</sup>,因此,在 $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$ 和 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 的生长过程中 $\text{Cr}$ 和 $\text{Al}$ 被逐渐推移到过渡层与基体的交界处,并与 $\text{Nbss}$ 中的 $\text{Nb}$ ,  $\text{Ti}$ 等元素反应,从而生成 $(\text{Cr}, \text{Al})_2(\text{Nb}, \text{Ti})\text{Laves}$ 相。

涂层上部组织的细化与活性 $\text{Y}$ 原子的作用密切相关。由于稀土 $\text{Y}$ 原子半径较大( $\text{Y}$ 的原子半径比 $\text{Nb}$ 大9.13%),因此存在于涂层的 $\text{Y}$ 将优先占据晶界位置和晶格缺陷处,并造成周围晶格畸变。晶界上的稀土原子及其化合物会产生拖曳作用阻碍晶粒的长大,从而使组织细化<sup>[18]</sup>。

$\text{Y}_2\text{O}_3$ 只有经过反应生成活性 $\text{Y}$ 原子的时候才会对渗 $\text{Si}$ 有促进作用,由反应(6)和(7)可知,在1 050~1 250

高温下,渗剂中可以生成活性 $\text{Y}$ 原子。由于 $\text{Y}$ 同 $\text{F}$ 的化学亲和力较强,因此生成的活性 $\text{Y}$ 原子将促使 $\text{SiF}_x$ 断链,使渗剂中的活性 $\text{Si}$ 原子增加(见反应(8))。加之基体表面的宏观和微观不均匀性, $\text{Y}$ 原子会首先在基体表面自由能较高的区域吸附,从而形成活性中心,促使吸附更多的活性 $\text{Si}$ 原子,导致其化学位升高,扩散驱动力增大,使 $\text{Si}$ 原子的扩散加快。此外,由于 $\text{Y}$ 的原子半径较大,在共渗过程中将导致其周围产生较大的晶格畸变,从而增加空位和位错密度,为 $\text{Si}$ 向基体内扩散提供了更多的通道,因而加快了 $\text{Si}$ 原子的扩散速度。

### 3 结论

1)  $\text{Si-Y}_2\text{O}_3$ 共渗涂层具有明显分层的结构,由外至内依次为 $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$ ( $\text{X}$ 表示 $\text{Ti}$ ,  $\text{Hf}$ 和 $\text{Cr}$ )外层和 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 过渡层。在过渡层与基体之间有一些不连续分布的细小 $(\text{Cr}, \text{Al})_2(\text{Nb}, \text{Ti})$ 块状沉淀。

2) 在不同工艺条件下制备的涂层具有相似的组织结构,即涂层外层上部组织致密,下部组织较疏松。在不同温度下涂层的生长动力学均符合抛物线规律。

3)  $\text{Y}$ 在涂层中的分布不均匀,在 $(\text{Cr}, \text{Al})_2(\text{Nb}, \text{Ti})$ 相中 $\text{Y}$ 含量为0.94%左右,而在 $(\text{Nb}, \text{X})\text{Si}_2$ 和 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相中则为0.46%~0.57%。随共渗时间延长,涂层中的 $\text{Y}$ 含量增加较小;而随共渗温度升高, $\text{Y}$ 含量增加显著。

4) 在渗剂中加入 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 不但可以细化涂层组织,而且具有明显的催渗作用。

## REFERENCES

- [1] BEWLEY B P, JACKSON M R, ZHAO J C, SUBRAMANIAN P R. A Review of very-high-temperature Nb-silicide-based-composites[J]. *Metall Mater Trans A*, 2003, 34: 2043–2052.
- [2] XIAO Lai-rong, CAI Zhi-gang, YI Dan-qing. Morphology, structure and formation mechanism of silicide coating by pack cementation process[J]. *Trans Nonferrous Metals Soc China*, 2006, 16(s1): s239–s244.
- [3] 冯景苏. 铌应用的新进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 1994, 23(3): 7–12.  
FENG Jing-su. The recent advance in New progress of applications of niobium[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 1994, 23(3): 7–12.
- [4] 赵陆翔, 郭喜平. 铌基合金抗高温氧化研究进展[J]. *材料导报*, 2006, 20(7): 61–64.  
ZHAO Lu-xiang, GUO Xi-ping. Research progress in high temperature oxidation resistance of Nb-based alloys[J]. *Materials Review*, 2006, 20(7): 61–64.
- [5] MENON E, SARATH K, MENDIRATTA M G. High temperature oxidation in multicomponent Nb alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2005, 475/479: 717–720.
- [6] FISHER G, DATTA P K, BURNELL-GRAY J S, CHAN W Y, SOARES J C. The effects of active element additions on the oxidation performance of a platinum aluminide coating at 1 100 [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 110(1/2): 24–30.
- [7] LIU Ai-qin, SUN Lu, LI Shu-suo, HAN Ya-fang. Effect of cerium on microstructures and high temperature oxidation resistance of an Nb-Si system in-situ composite[J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 25(4): 474–479.
- [8] MAHDOUK K, GACHON J C. A Thermodynamic study of the Al-Cr-Nb ternary system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 321(2): 232–236.
- [9] HELLWI G A, PALM M, INDEN G. Phase equilibria in the Al-Nb-Ti system at high temperature[J]. *Intermetallics*, 1998, 6(2): 79–94.
- [10] ZHAO J C, JACKSON M R, PELUSO L A. Evaluation of phase relations in the Nb-Cr-Al system at 1 000 using a diffusion-multiple approach[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2004, 25(2): 152–159.
- [11] 阎牧夫, 刘志儒, 朱法义. 稀土化学热处理进展[J]. *金属热处理*, 2003, 28(3): 1–6.  
YAN Mu-fu, LIU Zhi-ru, ZHU Fa-yi. Progress in rare earth thermochemical treatment[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2003, 28(3): 1–6.
- [12] 李明, 宋力昕, 乐军, 宋学平, 郭占成. 铌表面固体粉末包埋渗硅研究[J]. *无机材料学报*, 2005, 20(3): 764–768.  
LI Ming, SONG Li-xin, LE Jun, SONG Xue-ping, GUO Zhan-cheng. Microstructure and mechanism of pack siliconizing on niobium[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, 20(3): 764–768.
- [13] 刘光华. 稀土材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 1–421.  
LIU Guang-hua. Rare earth material science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 1–421.
- [14] 张金柱, 杨宗伦, 魏可媛. 稀土元素在化学热处理中的催渗和扩散机理研究[J]. *材料导报*, 2006, 20(专辑VI): 223–225.  
ZHANG Jin-zhu, YANG Zong-lun, WEI Ke-yuan. Study of the catalysis and diffusion mechanism by rare earth (RE) elements during the thermo-chemical treatment[J]. *Materials Review*, 2006, 20(Special Issue ): 223–225.
- [15] FERNANDES P B, COELHO G C, FERREIRA F, NUNES C A, SUNDMAN B. Thermodynamic modeling of the Nb-Si system[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(10): 993–999.
- [16] SHAO G. Thermodynamic assessment of the Nb-Si-Al system[J]. *Intermetallics*, 2004, 12(6): 655–664.
- [17] DAVID N, CARTIGNY Y, BELMONTE T, FIORANI J M, VILASI M. Thermodynamic description of the Cr-Nb-Si isothermal section at 1 473 K[J]. *Intermetallics*, 2006, 14(4): 464–473.
- [18] WANG K L, ZHANG Q B, SUN M L, WEI X G. Microstructural characteristics of laser clad coatings with rare earth metal elements[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 139(1/3): 448–452.

(编辑 何学锋)