

Ti-Nb-Si 基超高温合金 Si-Cr 共渗抗氧化涂层的显微组织

乔彦强, 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: 采用在 1 250、1 350 和 1 400 °C Si-Cr 包埋共渗 10 h 的方法, 在 Ti-Nb-Si 基超高温合金表面制备了 Cr 改性硅化物涂层。结果表明: 各温度下制备的涂层均具有多层复合结构; 随包埋共渗温度的升高, 涂层外层和中间层的组成相都发生改变。经 1 250 °C, 10 h Si-Cr 共渗时涂层外层为 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ (X 代表 Nb、Hf 和 Cr 元素), 中间层为 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_4$, 过渡层 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 很薄; 当提高共渗温度至 1 350 °C 时, 涂层外层中 Cr 含量明显提高, 外层除了 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 外, 还出现含 Cr 的三元相 $(\text{Nb}_{1.95}\text{Cr}_{1.05})\text{Cr}_2\text{Si}_3$, 中间层由 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_4$ 和 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 两相组成, 而过渡层 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 增厚; 继续提高共渗温度至 1 400 °C 时, 涂层外层主要由 $(\text{Nb}_{1.95}\text{Cr}_{1.05})\text{Cr}_2\text{Si}_3$ 三元相组成, 中间层已全部由 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相组成, 在过渡层与基体间还存在不连续的块状 $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si}$ 相, Si-Cr 共渗温度对 Cr 扩散的影响更为显著。

关键词: Ti-Nb-Si 基超高温合金; 包埋渗; Si-Cr 共渗; 涂层结构

中图分类号: TG 174.44

文献标识码: A

Microstructures of Si-Cr co-depositing coatings prepared on Ti-Nb-Si based ultrahigh temperature alloy

QIAO Yan-qiang, GUO Xi-ping

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

Abstract: The Cr-modified silicide coatings were prepared on Ti-Nb-Si based ultrahigh temperature alloy by Si-Cr co-deposition processes at 1 250, 1 350 and 1 400 °C for 10 h, respectively. The results show that the Si-Cr co-deposition coatings have multi layer structure. The phase constituents of outer layers and intermediate layers of the coatings change with increasing co-deposition temperatures. The outer layer and intermediate layer of the coating prepared at 1 250 °C for 10 h consist of $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ (X represents Nb, Hf and Cr elements) and $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_4$, respectively. The transitional layer of this coating is very thin and composed of $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$. The content of Cr increases significantly in the outer layer of the coating prepared at 1 350 °C for 10 h, and $(\text{Nb}_{1.95}\text{Cr}_{1.05})\text{Cr}_2\text{Si}_3$ ternary phase forms in this layer besides $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ phase. The intermediate layer is composed of $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_4$ and $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ phases, and the transitional layer composed of $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ phase is thickened obviously. $(\text{Nb}_{1.95}\text{Cr}_{1.05})\text{Cr}_2\text{Si}_3$ ternary phase is the single phase constituent in the outer layer of the coating prepared at 1 400 °C for 10 h, and the intermediate layer is composed of $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ thoroughly. Discontinuous $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si}$ blocks are also found between the transitional layer and substrate. The influence of temperature on the diffusion ability of Cr atoms is greater than that of Si atoms in the Si-Cr co-deposition processes investigated.

Key words: Ti-Nb-Si based ultrahigh temperature alloy; pack cementation; Si-Cr co-deposition; coating structure

铌基合金以其高熔点、高强度、耐腐蚀以及适中的密度等特性有望成为继镍基高温合金之后的高温金

属结构材料^[1]。然而, 该合金在高温下的抗氧化性能较差, 严重制约其应用与发展。添加合金化元素如 Cr、

Al、Ti 和 Sn 等能较明显地提高铌基合金的抗氧化性^[2-5],但同时会影响合金的高低温力学性能^[5]。因此,通过合金化提高铌基合金高温抗氧化性能的作用是有限的。制备表面涂层是兼顾铌基合金力学性能和高温抗氧化性能的有效途径。

包埋渗法制备的硅化物涂层可显著改善铌基合金的高温抗氧化性能,但由于其本身脆性使得涂层表面经常分布许多裂纹,从而为氧的渗入提供了便利^[6]。同时,涂层氧化时产生的应力将导致保护性氧化膜剥落,令涂层失效。Cr 是提高合金抗氧化性能常见的合金化元素,在合金中添加少量 Cr 时,氧化膜内层形成刚玉型氧化物,使其抗氧化性能有一定改善;但如果合金中添加 Cr 的量超过 20%(质量分数)时,则在合金表面形成完整的 Cr_2O_3 膜,显示出优异的抗氧化性能^[7-8]。MURAKAMI 等^[7-8]的研究表明,采用含量为 10%(摩尔分数)以上的 Cr 改性,会使 NbSi_2 在 750 的抗氧化性能显著提高。SHAO^[9]利用 Calphad 方法和基于 Miedema 的宏观原子理论模型进行 Nb-Cr-Si 三元系统的热力学分析,并指出添加 Cr 可以显著提高铌基合金的高温抗氧化性能,原因是生成了 Laves 相 NbCr_2 。Laves 相 NbCr_2 不仅具有高熔点及适中的密度,而且由于大量 Cr 的存在,使其具有非常好的高温抗氧化性,尤其是其优异的高温耐腐蚀性是其它金属间化合物所无法比拟的,其使用温度可望超过 1 200^[10]。

本文作者将采用包埋 Si-Cr 共渗的方法在 Ti-Nb-Si 基超高温合金表面制备 Cr 改性硅化物抗氧化涂层,并分析涂层的相组成及组织形貌。

1 实验

通过真空自耗电弧熔炼法制备 Ti-Nb-Si 基超高温合金的母合金锭,其分析成分为 Ti-35.20Nb-8.96Si-5.75Cr-3.43Hf-3.69Al-1B-0.05Y(摩尔分数,%)。基体合金由(Nb, Ti)基固溶体和 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ (X 代表 Nb、Hf 和 Cr 等元素)两相组成。用电火花线切割的方法从母合金锭中切取 7 mm×7 mm×7 mm 的试样,采用 80[#]~1200[#]水砂纸依次打磨试样各面,然后在酒精池中将其超声波清洗后烘干。渗剂由被渗元素粉末(Cr 粉和 Si 粉,各 12%(质量分数)),催化剂(NaF 粉,5%)及填充剂(Al_2O_3 粉,71%)组成。将称量好的渗剂在 QM-1SP4L 球磨机中球磨 4 h,使其充分混合和细化。

在自制的高温高真空可控气氛包埋渗炉中进行涂层制备,实验时将被渗试样埋入装有渗剂的刚玉坩埚

中,盖好盖子后用高温粘结剂密封。装料完毕后将包埋渗炉抽真空到 10^{-2} Pa 时开始加热,加热到 700 时停止抽真空并充氩气保护,然后继续升温至包埋渗温度(1 250、1 350 和 1 400)并保温 10 h。保温结束后,试样随炉冷却至室温。

利用扫描电镜(SEM, JSM-6460)观察涂层的组织形貌。通过 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 Panalytical X'Pert PRO)及能谱仪(EDS)确定涂层的相组成及成分分布。对于 Si-Cr 共渗试样,进行了剥层 X 射线衍射分析,以鉴定涂层各层的相组成。方法是从涂层表面每打磨掉约 5 μm 后进行一次 X 射线衍射分析,直到露出基体组织为止。

2 结果与分析

图 1 所示为经 1 250 , 10 h Si-Cr 共渗涂层的 SEM 像及 XRD 谱。由图 1 可看出,在 Ti-Nb-Si 基超高温合金上制备的涂层表面光滑,呈灰色,无粘附物。由图 1(a)可见,涂层厚约 33 μm ,明显分为 A1、A2 和 A3 3 层,其中 A1 层厚约 8 μm ,较为疏松,存在较多孔洞;A2 层致密,其厚度约为 21 μm ;过渡层 A3 只有 4 μm 厚,与基体结合紧密。表 1 所列为分别经过 1 250、1 350 和 1 400 , 10 h 制备的 Si-Cr 共渗涂层各层的 EDS 面扫描成分分析结果。图 1(b)所示为 1 250 下 Si-Cr 共渗 10 h 所制备涂层的 A1 和 A2 层的 X 射线衍射分析结果。由图 1(b)可见,A1 和 A2 层的相组成分别为 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ (X 代表 Nb、Hf 和 Cr 元素)和 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_4$ 。成分分析(见表 1)结果表明,A1 层成分以摩尔比计时满足 $n(\text{Ti}+\text{X}):n(\text{Si})\approx 5:3$,表明其应为 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$;A2 层成分以摩尔比计时满足 $n(\text{Ti}+\text{X}):n(\text{Si})\approx 5:4$,表明其应为 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_4$,与 XRD 分析结果一致。从以上分析结果可看出,在 1 250 , 10 h Si-Cr 共渗时以渗 Si 为主,在 A1 层中的 Cr 含量仅为 4.92%(摩尔分数)左右,而 A2 和 A3 层中的 Cr 含量均为 2.5%(摩尔分数)左右。图 2 所示为经 1 250 , 10 h 制备的 Si-Cr 共渗涂层中 A3 层的高倍 SEM 像。由图 2 可见,其与 A2 层及合金基体有明显不同的衬度,与基体组织(由 $(\text{Nb}, \text{Ti})_{ss}$ 及 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相组成)有明显的界面。表 1 所列为 A3 层成分的摩尔比满足 $n(\text{Ti}+\text{X}):n(\text{Si})\approx 5:3$,结合 Ti-Si 二元相图^[11],表明其为 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 。在过渡层 A3 与基体结合处还生成如图 2 所示的块状 $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si}$ 相,其 EDS 分析成分为 18.14Si-22.22Ti-3.15Cr-55.44Nb-1.06Hf(摩尔分数,%)。

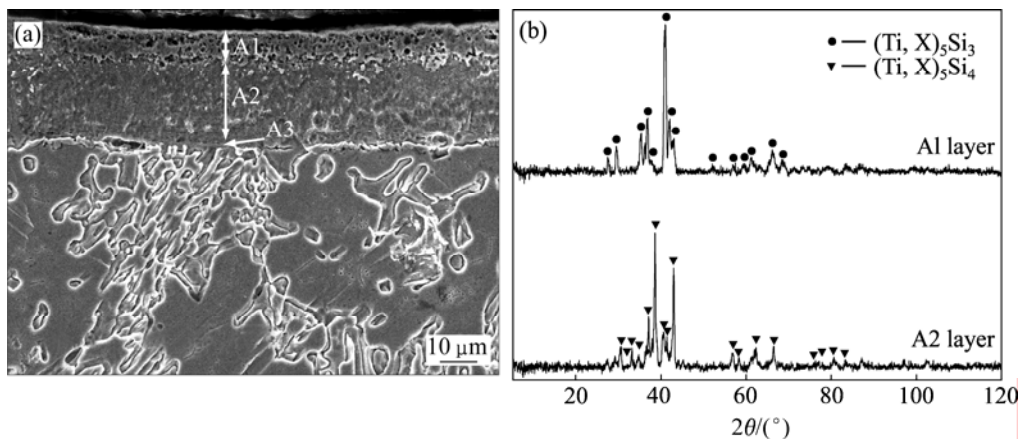


图 1 经 1 250 °C, 10 h 制备的 Si-Cr 共渗涂层的 SEM 像及 XRD 谱

Fig.1 SEM image(a) and XRD patterns(b) of Si-Cr co-deposition coating prepared at 1 250 °C for 10 h

表 1 经 1 250、1 350 和 1 400 °C, 10 h Si-Cr 共渗形成的涂层各层的 EDS 面扫描成分分析结果

Table 1 EDS mapping analyses results of different layers in Si-Cr co-deposition coatings prepared at 1 250, 1 350 and 1 400 °C for 10 h

Pack cementation temperature/	Coating layer	Mole fraction/%					
		Si	Cr	Nb	Ti	Hf	Al
1 250	A1	36.84	4.92	27.39	28.88	1.96	—
	A2	43.40	2.54	20.71	30.47	2.88	—
	A3	36.00	2.47	17.51	39.22	4.81	—
1 350	B1	29.45	21.22	27.79	20.36	—	1.18
	B2	38.59	4.79	23.90	29.40	3.33	—
	B3	44.13	2.50	20.78	30.01	2.59	—
	B4	37.81	1.17	20.77	37.14	2.35	0.75
1 400	C1	27.49	29.75	21.02	21.73	—	—
	C2	38.37	4.92	23.69	30.55	2.25	0.23
	C3	37.51	0.93	22.59	35.61	2.33	1.03

A3 is determined by point scanning analyses.

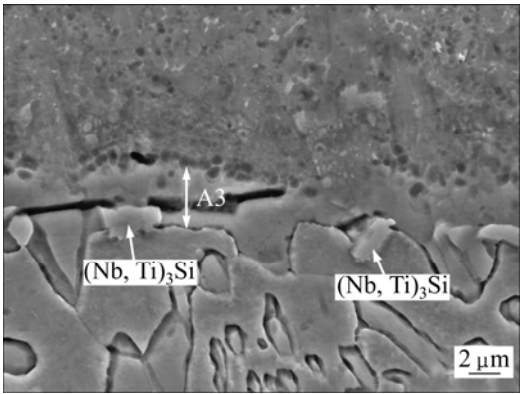


图 2 经 1 250 °C, 10 h 制备的 Si-Cr 共渗涂层中 A3 层的高倍 SEM 像

Fig.2 Magnified SEM image of A3 layer in Si-Cr co-deposition coating prepared at 1 250 °C for 10 h

图 3 所示为经 1 350 °C, 10 h 制备的 Si-Cr 共渗涂层的 SEM 像及 XRD 谱。由图 3 可看出, 经 1 350 °C, 10 h Si-Cr 共渗在 Ti-Nb-Si 基超高温合金上制备的涂层表面较为光滑, 呈灰色, 有少量粘附物(分析表明粘附物为渗剂)。由图 3(a)可见, 提高共渗温度至 1 350 °C 后, 涂层结构和相组成都发生了明显变化, 涂层厚度增加至约 49 μm。涂层明显分为 4 层, 在 B1 和 B2 层中存在较多孔洞和微裂纹; B2 和 B3 层之间存在明显的分界面; B3 和 B4 层之间有块状组织产生(如图 4(b)中的“D”所示); 过渡层 B4 层与基体结合良好。由图 3(b)可见, 最外层 B1 由 (Ti, X)₅Si₃ 和 (Nb_{1.95}Cr_{1.05})Cr₂Si₃ 两相组成, (Nb_{1.95}Cr_{1.05})Cr₂Si₃ 与 Ti₅Si₃ 具有相同的晶体结构, 都为有序 HCP 结构^[12]; B2 层主要由 (Ti,

$(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 组成; B3 层主要由 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_4$ 组成; 过渡层 B4 层主要由 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 组成, 且 B4 层与基体之间还存在着不连续分布的块状 $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si}$ 相(见图 3(a)中箭头)。图 4 所示为经 1 350 , 10 h 制备的 Si-Cr 共渗涂层的高倍 SEM 像。由图 4(a)可见, B1 层由两相混合组成, 其中“ A ”所示为 $(\text{Nb}_{1.95}\text{Cr}_{1.05})\text{Cr}_2\text{Si}_3$ 相(其 EDS 分析成分为 32.62Si- 18.44Ti-20.71Cr-28.23Nb(摩尔分数, %)); “ B ”所示为 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相(EDS 分析成分为 35.35Si-30.88Ti-4.60Cr-22.34Nb-6.84Hf(摩尔分数, %)); 在 B2 层中还存在着如“ C ”所示的白色蠕虫状组织, EDS 分析表明其成分为 67.58O-6.70Ti-0.67Cr-6.54Nb-18.51Hf(摩尔分数, %), 其中 Hf 和 O 含量较高。形成原因为 Hf 较其它基体元素活泼, 在低氧压状态下优先被氧化而形成 HfO_2 。由图 4(b)可看出, B3 和 B4 层间为瘤状组织, EDS 分析表明其成分为 0.03Al-38.18Si-41.17Ti-3.44Cr-15.68Nb-1.50Hf(摩尔分数, %), 其中 Ti 含量明显高于 Nb 含量, 且高于涂层中其它组织的 Ti 含量, 其相组成为 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 。图 3(a)中 B4 层下的两个箭头所示组织的成分分析结果为

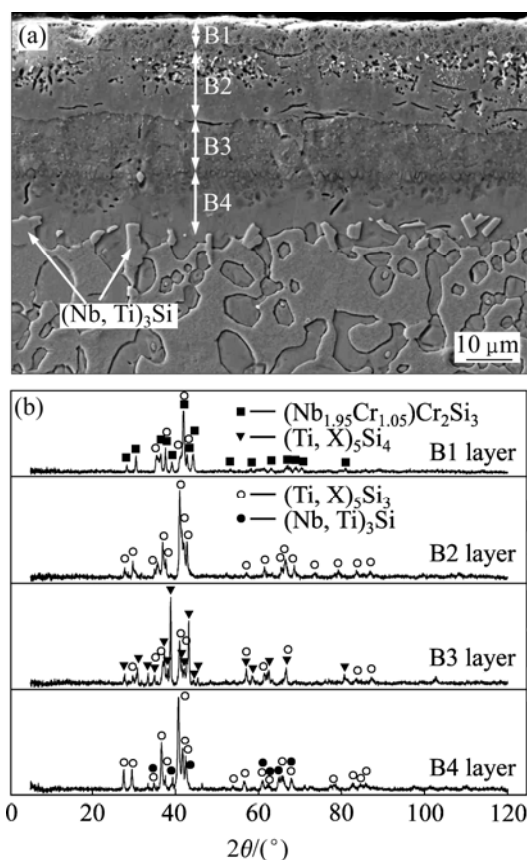


图 3 经 1 350 , 10 h 制备的 Si-Cr 共渗涂层的 SEM 像及 XRD 谱

Fig.3 SEM image(a) and XRD patterns(b) of Si-Cr co-deposition coating prepared at 1 350 for 10 h

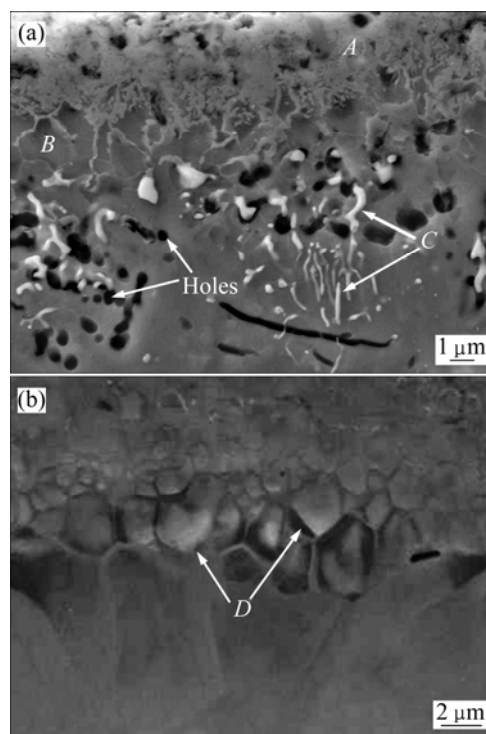


图 4 经 1 350 , 10 h 制备 Si-Cr 共渗涂层的高倍 SEM 像
Fig.4 Magnified SEM images of Si-Cr co-deposition coating prepared at 1 350 for 10 h: (a) Area between B1 and B2 layers; (b) Area between B3 and B4 layers

18.07Si-24.32Ti-2.78Cr-53.64Nb-1.20Hf, 接近 $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si}$ 相成分的摩尔分数, 与 XRD 分析结果一致。提高共渗温度至 1 350 时, 涂层最外层的 Cr 含量达到约 21.22%, 但是高 Cr 含量(B1 层)的厚度仅有约 10 μm 。

提高共渗温度至 1 400 时, 所制备的涂层表面呈深灰色, 有粘附物。图 5 所示为经 1 400 , 10 h 制备的 Si-Cr 共渗涂层横截面的 SEM 像及 XRD 谱。由图 5 可见, 涂层分为 3 层, 最外层主要由三元相 $(\text{Nb}_{1.95}\text{Cr}_{1.05})\text{Cr}_2\text{Si}_3$ 组成(EDS 分析成分如表 1 中 C1 层所示)。根据 EDS 成分分析结果可知, C2 和 C3 层均主要由 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相组成(其 EDS 分析成分如表 1 中 C2 和 C3 层所示, 分别为 0.23Al-38.37Si-30.55Ti-4.92Cr-23.69Nb-2.25Hf (摩尔分数, %)和 1.03Al-37.51Si-35.61Ti-0.93Cr- 22.59Nb-2.33Hf(摩尔分数, %), 以摩尔分数计时均满足 $n(\text{Ti}+\text{X}):n(\text{Si})\approx 5:3$), 且 C2 和 C3 层之间依然存在类似瘤状的组织。但 C2 和 C3 层具有不同的微观组织形貌, 这是因为 C2 层中的 Cr 含量高于 C3 层中的, 且 C2 层中形成了白色蠕虫状的 HfO_2 。在过渡层 C3 和基体之间也存在不连续分布的块状 $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si}$ 相(如图 5(a)所示)。图 6 所示为涂层中沿着垂直

于涂层与基体界面方向从涂层表面向基体的各元素的线扫描分析结果。由图 6 可见, 涂层厚度约有 $52\text{ }\mu\text{m}$, 结合表 1 的 EDS 分析结果来看, 外层也即 C1 层中的 Cr 含量已增加至约 29.75%(如表 1 C2 层所列), Cr 渗入的深度(C1 及 C2 层)约有 $34\text{ }\mu\text{m}$ 。

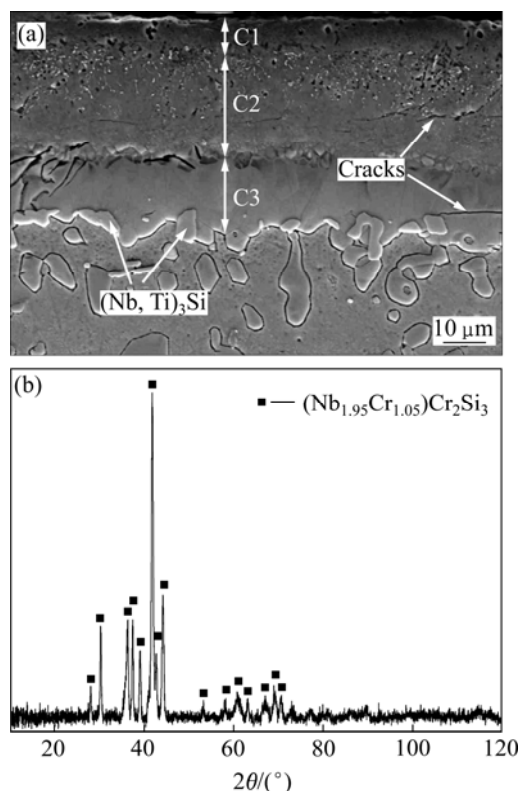


图 5 经 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 h 制备的 Si-Cr 共渗涂层的 SEM 像及 XRD 谱

Fig.5 SEM image(a) and XRD pattern(b) of Si-Cr co-deposition coating prepared at $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 h

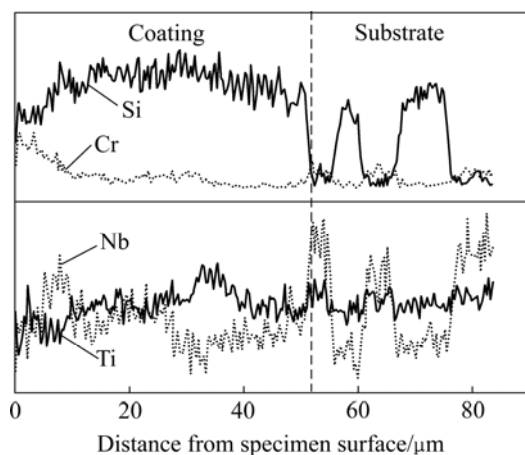


图 6 经 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 h 制备的 Si-Cr 共渗涂层中各元素的线扫描分析

Fig.6 Elements line scanning analysis results of coating prepared by co-depositing Si-Cr at $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 h

3 讨论

在 $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ Si-Cr 共渗 10 h 条件下, 涂层最外层 A1 层渗入的 Cr 含量仅有 4.92%, 经 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 h 制备的涂层最外层 B1 层中的 Cr 含量为 21.22%, 而在 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 h 制备的涂层最外层 C1 层中的 Cr 含量为 29.75%。由此可见, 涂层中的 Cr 含量随着共渗温度的提高而增加。这是因为化学反应速度常数与反应的绝对温度呈指数幂关系, 包埋共渗温度越高, 渗剂中产生的活性 Si 原子和 Cr 原子就越多, Si 和 Cr 的渗入能力也越强。但在本研究的 Si-Cr 包埋共渗温度范围内, 提高温度对元素 Cr 渗入的影响更大。由于 Cr 的熔点较高, Cr 原子的活化温度较 Si 原子的要高, 所以提高 Si-Cr 共渗温度, 渗层中 Cr 含量增加且渗入深度也增加。但 Cr 的存在会影响 Si 的扩散, 所以提高共渗温度后, 涂层中的 Si 含量并没有增加。此外, 在保温时间相同的条件下, 提高共渗温度并没有使涂层厚度得到明显的增加, 在 $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ Si-Cr 共渗 10 h 后涂层厚度分别约为 33、49 和 $52\text{ }\mu\text{m}$, 比 $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 h 单独渗 Si 涂层的厚度小很多^[13]。这与 Si-Al 共渗涂层厚度的变化规律相似, 也即涂层厚度都较小^[14]。

Si 元素在涂层中的分布较为特殊, 即在最外层中含量较低, 在接下来的一层中其含量反而升高, 而在过渡层其含量又降低(见表 1)。这是因为 Cr 是 Ti_5Si_3 相的稳定化元素, 能增强 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 中原子之间的结合力^[15-16]。Cr 渗入最外层时会挤出多余 Si 原子而使其向内层扩散, 同时促进了外层 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相的稳定化, 并使其相邻的内层中 Si 含量要高于外层的。而内层和过渡层的 Si 含量则符合正常的扩散渗入元素的规律。由表 1 可知, 在 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 h 所制备的涂层中 B2 层的 Cr 含量高达 4.79%, 可以认为 B2 层的组成相仍为 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$; 而 B3 层中由于 Cr 含量的降低, 可以认为该相为高 Si 含量的 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_4$ 相。

表 2 所列为经 $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 h 制备的 Si-Cr 共渗涂层各层的主要相组成。由表 2 可看出, $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 h Si-Cr 共渗时, 由于温度较低, 在涂层最外层(A1)没有形成 Cr 的二元或三元相, 但由于 Cr 含量高达 4.92%, 导致其相组成为 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$, 中间层(A2)为 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_4$, 过渡层(A3)很薄但由 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 组成。温度升高至 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, Cr 的扩散速度增加, 在涂层最外层(B1)除了含 $(\text{Ti}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相外, 还形成 Cr 的三元相 $(\text{Nb}_{1.95}\text{Cr}_{1.05})\text{Cr}_2\text{Si}_3$; 中间层由两层组成

表 2 经 1 250、1 350 和 1 400 , 10 h 制备的 Si-Cr 共渗涂层各层的相组成

Table 2 Main phase constituents of different layers in Si-Cr co-deposition coatings prepared at 1 250, 1 350 and 1 400 for 10 h

Pack cementation temperature/	Coating layer	Phase constituent
1 250	Outer layer, A1	(Ti, X) ₅ Si ₃
	Intermediate layer, A2	(Ti, X) ₅ Si ₄
	Transitional layer, A3	(Ti, X) ₅ Si ₃
1 350	Outer layer, B1	(Nb _{1.95} Cr _{1.05})Cr ₂ Si ₃ , (Ti, X) ₅ Si ₃
	Intermediate layer, B2 and B3	(Ti, X) ₅ Si ₃
		(Ti, X) ₅ Si ₄
	Transitional layer, B4	(Ti, X) ₅ Si ₃
1 400	Outer layer, C1	(Nb _{1.95} Cr _{1.05})Cr ₂ Si ₃
	Intermediate layer, C2	(Ti, X) ₅ Si ₃
	Transitional layer, C3	(Ti, X) ₅ Si ₃

(B2+B3), 分别由(Ti, X)₅Si₃和(Ti, X)₅Si₄组成;过渡层B4的厚度增加至约14 μm, 主要为(Ti, X)₅Si₃相。继续升高温度至1 400 时,Cr的扩散速度进一步增加,使得涂层最外层主要由Cr的三元相(Nb_{1.95}Cr_{1.05})Cr₂Si₃组成;中间层(C2)已由(Ti, X)₅Si₃组成;过渡层(C3)的厚度增至约18 μm,也由(Ti, X)₅Si₃相组成。由此可见,随包埋共渗温度的升高,涂层最外层的相组成变化顺序为(Ti, X)₅Si₃→(Ti, X)₅Si₃+(Nb_{1.95}Cr_{1.05})Cr₂Si₃→(Nb_{1.95}Cr_{1.05})Cr₂Si₃(A1→B1→C1);中间层相组成的变化顺序为(Ti, X)₅Si₄→(Ti, X)₅Si₄+(Ti, X)₅Si₃→(Ti, X)₅Si₃(A2→B2+B3→C2);过渡层都为(Ti, X)₅Si₃,只是其厚度随温度的升高而增加。中间层随着保温时间的增加或共渗温度的升高会发生(Ti, X)₅Si₄→(Ti, X)₅Si₃+Si反应^[17],分解出的Si原子继续向基体方向扩散,使得过渡层变厚。在1 400 Si-Cr共渗10 h后,(Ti, X)₅Si₄相已全部转变为(Ti, X)₅Si₃相。过渡层与基体之间存在不连续的块状(Nb, Ti)₃Si组织,原因是Si-Cr共渗时涂层/基体界面附近Si原子供应不足,从而首先生成(Nb, Ti)₃Si相,随着保温时间的延长,(Nb, Ti)₃Si将转变为(Ti, X)₅Si₃,并有部分(Nb, Ti)₃Si在界面处保留下来。

4 结论

1) 在1 250、1 350和1 400 Si-Cr共渗10 h条件下制备的涂层具有多层复合结构。随共渗温度的升高,涂层外层和中间层的相组成都发生了改变。涂层

外层中的Cr含量随着共渗温度的升高明显增加。

2) 经1 250, 10 h共渗涂层的外层为(Ti, X)₅Si₃,中间层为(Ti, X)₅Si₄,过渡层(Ti, X)₅Si₃很薄。提高共渗温度至1 350 时,Cr原子的扩散能力加强,涂层外层除了(Ti, X)₅Si₃外,还生成了(Nb_{1.95}Cr_{1.05})-Cr₂Si₃三元相,而中间层则由(Ti, X)₅Si₄及(Ti, X)₅Si₃两相组成,并使过渡层增厚。继续提高共渗温度至1 400 时,涂层外层主要由(Nb_{1.95}Cr_{1.05})Cr₂Si₃三元相组成,中间层已全部转变为(Ti, X)₅Si₃相。在过渡层与基体间还存在不连续的块状(Nb, Ti)₃Si组织。

REFERENCES

- [1] BEWLAY B P, JACKSON M R, ZHAO J C, SUBRAMANIAN P R. A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(10): 2043–2053.
- [2] ZELENITSAS K, TSAKIROPOULOS P. Effect of Al, Cr and Ta additions on the oxidation behaviour of Nb-Ti-Si in situ composites at 800 [J]. Mater Sci Eng A, 2006, 416(1/2): 269–280.
- [3] GENG J, TSAKIROPOULOS P, SHAO G H. A thermogravimetric and microstructural study of the oxidation of Nbss/Nb₅Si₃-based in situ composites with Sn addition[J]. Intermetallics, 2007, 15(3): 270–281.
- [4] GENG J, TSAKIROPOULOS P, SHAO G S. Oxidation of Nb-Si-Cr-Al in situ composites with Mo, Ti and Hf additions[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 441(1/2): 26–38.
- [5] NICHOLLS J R. Advances in coating design for high-performance gas turbines[J]. MRS Bulletin, 2003, 28(9): 20–24.

- 659–670.
- [6] GUO X P, ZHAO L X, GUAN P, KUSABIRAKI K. Oxidation behavior and pack siliconized oxidation-resistant coatings of an Nb-based ultrahigh temperature alloy[J]. Materials Science Forum, 2007, 561/565(part 1): 371–374.
- [7] MURAKAMI T, SASAKI S, ICHIKAWA K, KITAHARA A. Oxidation resistance of powder compacts of the Nb-Si-Cr system and Nb₃Si₅Al₂ matrix compacts prepared by spark plasma sintering[J]. Intermetallics, 2001, 9(7): 629–635.
- [8] MURAKAMI T, SASAKI S, ITO K. Oxidation behavior and thermal stability of Cr-doped Nb(Si,Al)₂ and Nb₃Si₅Al₂ matrix compacts prepared by spark plasma sintering[J]. Intermetallics, 2003, 11(3): 269–278.
- [9] SHAO G. Thermodynamic modelling of the Cr-Nb-Si system[J]. Intermetallics, 2005, 13(1): 69–78.
- [10] 曲选辉, 何定玉, 黄伯云. Laves 相铬化物的研究[J]. 高技术通讯, 1996, 12: 27–30.
- QU Xuan-hui, HE Ding-yu, HUANG Bai-yun. Research on Laves phase chrominide compounds[J]. High Technology Letters, 1996, 12: 27–30.
- [11] RILEY D P. Synthesis and characterization of SHS bonded Ti₅Si₃ on Ti substrates[J]. Intermetallics, 2006, 14(7): 770–775.
- [12] VILASI M, FRANCOIS M, BREQUEL H, PODOR R, VENTURINI G, STEINMETZ J. Phase equilibria in the Nb-Fe-Cr-Si system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 269(1/2): 187–192.
- [13] 赵陆翔, 郭喜平, 姜嫄嫄. 铌基合金包埋渗法制备抗氧化硅化物涂层及其组织形成[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(4): 596–601.
- ZHAO Lu-xiang, GUO Xi-ping, JIANG Yuan-yuan. Preparation and structural formation of oxidation-resistant silicide coatings on Nb-based alloy by pack cementation technique[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(4): 596–601.
- [14] 田晓东, 郭喜平. 铌基超高温合金表面 Si-Al 包埋共渗抗氧化涂层的组织形成[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(1): 7–12.
- TIAN Xiao-dong, GUO Xi-ping. Structure formation of co-deposition of Si and Al coatings on advanced Nb-based ultrahigh temperature alloy by pack cementation process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(1): 7–12.
- [15] ZHANG L T, WU J S. Thermal expansion and elastic moduli of the silicide based intermetallic alloys Ti₅Si₃(X) and Nb₅Si₃[J]. Scripta Materialia, 1997, 38(2): 307–313.
- [16] ZHANG L, WU J. Ti₅Si₃ and Ti₅Si₃-based alloys: alloying behavior, microstructure and mechanical property evaluation[J]. Acta Materialia, 1998, 46(10): 3535–3546.
- [17] BEWLAY B P, JACKSON M R, LIPSITT H A. The Nb-Ti-Si ternary phase diagram: Evaluation of liquid-solid phase equilibria in Nb- and Ti-rich alloys[J]. Journal of Phase Equilibria, 1997, 18(3): 264–278.

(编辑 李艳红)