

TC4 合金表面扩散渗硅涂层的高温氧化行为和失效机制

黄 波¹, 李 轩^{1,2}, 谢小青¹, 来 升¹, 田 进³, 田 伟³, 柳忠彬¹

(1. 四川轻化工大学 机械工程学院, 四川 自贡 643000)

(2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

(3. 中联西北工程设计研究院有限公司, 陕西 西安 710082)

摘 要: 为提高钛合金的高温抗氧化性能, 采用固体粉末扩散渗方法在其表面制备了扩散渗硅涂层, 研究了涂层的组织结构、高温氧化行为和失效机制。结果表明, 所制备涂层具有致密的多层梯度组织结构, 主要由 TiSi_2 外层, TiSi 中间层和 $\text{Ti}_5\text{Si}_4+\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 内层组成。高温氧化实验结果表明, 涂层在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中氧化时表面形成了由 SiO_2 和 TiO_2 混合组成的保护膜, 高温抗氧化性能优良; 氧化过程中, 涂层与基体合金中 Si 和 Ti 的互扩散引起氧化膜内 TiO_2 含量增加及 Si 源不足, 导致氧化膜保护性变差; 氧化产物与涂层之间较高的 P-B 比、氧化膜与涂层组织间热膨胀系数不匹配导致了氧化膜开裂和剥落。

关键词: TC4 合金; 扩散渗硅; 涂层组织; 高温氧化; 失效机制

中图分类号: TG146.23; TG156.8⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)02-0544-08

TC4 合金具有轻质、高强和耐腐蚀等优良的综合性能, 在航空航天、石油化工、能源交通及医疗等领域均有重要应用, 也是目前应用最广泛的钛合金。但该合金的高温抗氧化性能很不理想, 当氧化温度超过 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 钛会与氧气发生较强烈的反应, 形成的 TiO_2 保护膜疏松多孔, 高温防护效果较差^[1,2]。制备表面防护涂层是提高钛合金抗氧化性能的有效途径^[3]。研究人员对此做了大量研究, 采用各种方法制备了包括铝化物涂层、 TiAlCr 涂层、 MCrAlY ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{NiCo}$) 涂层、陶瓷涂层和硅化物涂层等多种涂层体系, 取得了重要进展^[4-10]。

铝化物涂层在高温下表面能够形成致密的 Al_2O_3 保护膜, 高温抗氧化性能优良; 但涂层与钛合金基体在高温下的元素互扩散严重, 加速了涂层的退化和失效^[4,5]。 TiAlCr 涂层和 MCrAlY 涂层在高温下能够形成由 Al_2O_3 外层和 Cr_2O_3 内层组成的复合氧化膜体系(通常认为当涂层中 Cr 和 Al 的质量比大于 4 时会形成保护性的 Cr_2O_3 膜^[11]), 外层的 Al_2O_3 能够有效阻挡氧的内扩散, 内层富 Cr 能够抑制涂层/基体合金间 Al 的互扩散, 延长涂层的高温服役寿命, 因而获得了广泛的关注^[6,7]; 但涂层在高温下与基体合金间的反应扩散会

导致形成脆性金属间化合物(如 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 、 Ti_2Ni 、 TiNi 或 AlNi_2Ti 等)或固溶体层(如富 Cr 层), 降低涂层与基体的结合强度并损害基体合金的力学性能^[12]。陶瓷涂层虽然具有优良的高温抗氧化性能和耐热腐蚀性能, 但高脆性、与基体合金的热膨胀系数不匹配等问题给其实际应用带来了障碍^[8]。

硅化物涂层的热稳定性和高温抗氧化性能优良, 并且高温下表面形成的 SiO_2 膜具有一定的流动性, 具备较好的自愈合能力且能承受一定的变形, 适用于钛合金部件的高温防护^[9,10]。具有潜在工程实用价值的硅化物涂层主要集中在 Mo-Si 系、 Nb-Si 系、 SiC 系和 Ti-Si 系涂层^[13-16]。其中, Mo-Si 、 Nb-Si 和 SiC 系涂层的高温结构稳定性好, 但在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上高温才能发生选择性氧化形成致密的 SiO_2 保护膜, 并且 Mo-Si 和 Nb-Si 系涂层还存在中温“pest”效应, 因此更多用于难熔金属和 C/C 复合材料等高温或超高温结构件^[13-15]。 Ti-Si 系涂层不存在中温“pest”效应, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化时表面就能形成保护性的 $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$ 膜, 属于较为理想的钛合金高温防护涂层材料^[16-18]。Strydom 等^[17]对比研究了 CoSi_2 、 CrSi_2 、 NiSi_2 、 PtSi 、 TiSi_2 和 ZrSi_2 在 $750\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内的氧化行为, 发现除 ZrSi_2 外, 其

收稿日期: 2020-06-01

基金项目: 国家自然科学基金(51961003); 陕西省重点研发计划(2018GY-112, 2020GY-324); 钒钛资源综合利用四川省重点实验室开放课题(2018FTSZ24); 自贡市科技局项目(2017DZ10, 2019YYJC07)

作者简介: 黄 波, 男, 1978 年生, 硕士, 四川轻化工大学机械工程学院, 四川 自贡 643000, 电话: 0831-5980347, E-mail: huang_bo@163.com

它硅化物在氧化时表面均能够形成保护性 SiO_2 膜, 并且 TiSi_2 表现出了非常优良的热稳定性和高温抗氧化性能; 此外, Cockeram 等^[18]研究发现, Ti-Si 涂层中 Si 的含量高于 37.5% 就能通过选择性氧化形成具有保护性的 SiO_2 , 而铝化物涂层形成保护性 Al_2O_3 膜要求 Al 的含量高于 50%, 因此 Ti-Si 涂层的抗退化性能明显优于铝化物涂层。

影响涂层性能的另一个重要因素是其制备工艺。目前发展的钛合金表面涂层制备技术主要包括热喷涂(火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂等)、冷喷涂、磁控溅射、离子注入、激光熔覆、电子束物理气相沉积和固体粉末扩散渗等^[19-27]。受制备技术或涂层自身性能的局限, 这些方法制备的涂层普遍存在或多或少的缺陷。例如, 热喷涂方法在制备涂层时的高温极易引起涂层中活性金属和基体合金的氧化、分解、相变等, 造成涂层和基体合金质量下降^[19]; 冷喷涂虽然能够避免上述不足, 但为了获得较高的粒子速度和沉积效率, 对粉末粒度和分布范围、喷涂速度、环境及设备等的要求严苛^[20]。磁控溅射是制备钛合金表面防护涂层的常用方法(如氮化物涂层、类金刚石涂层、 TiAlCr 涂层等), 所制备的涂层组织致密, 但受钛合金高活性及涂层/基体热膨胀系数差异等因素的影响, 涂层与基体的结合强度不高^[21]。离子注入和激光熔覆方法制备的涂层与基体结合紧密, 但离子注入涂层的厚度很薄、容易退化, 而激光熔覆方法制备的涂层内应力较大、内部裂纹或微裂纹较多^[22,23]。电子束物理气相沉积方法能够制备出组织致密、与基体结合紧密的高品质涂层或复合涂层, 但设备复杂昂贵、工艺流程繁琐, 且涂层的成分和组织控制困难, 阻碍了该技术的进一步应用^[24]。

固体粉末扩散渗本质上是一种原位化学气相沉积技术, 与其它涂层制备工艺相比, 具有灵活方便、生产成本低、涂层组织均匀致密、厚度可控、可重复性强等优势, 并且所制备的涂层与基体合金之间具有微冶金结合界面, 结合力较强, 这对经常需要承受载荷的钛合金很有意义^[25-27]。采用扩散渗方法制备涂层时, 涂层的组织和界面结构主要受被渗元素原子的卤化物气相分压及被渗元素在基体合金中扩散速率等因素的影响, 因此需要在考虑被渗元素的自身性质如熔点、原子半径、活性等的基础上, 合理安排扩散温度、时间以及渗剂组成(被渗元素含量、催化剂、填充剂等)等参数^[26,27]。在前期对固体粉末扩散渗工艺优化的基础上, 本工作研究了 TC4 合金表面扩散渗硅涂层的组织结构、高温氧化行为和失效机制, 旨在为拓展该合金在航空航天、石油化工及能源交通等领域的应用提供支持, 也为钛合金表面硅化物涂层的设计和改性提供参考。

1 实验

实验基材为 TC4 合金, 其名义化学成分为: Ti-6Al-4V (质量分数, %, 下同)。试样为 10 mm×10 mm×5 mm 的片状, 采用 80#~2000# SiC 水砂纸将试样各表面逐级打磨光滑后用乙醇超声波清洗, 然后冷风吹干。

利用 GSL-1400X 型管式炉制备渗硅涂层。根据前期的实验结果, 采用组分为 15Si-5NaF-80 Al_2O_3 的渗剂进行涂层制备。其中, Si 粉为被渗元素, NaF 为催化剂, Al_2O_3 为填充剂。在制备涂层之前, 采用转速为 350 r/min 的行星式球磨机对渗剂粉末进行 4 h 球磨, 使其充分细化和混合均匀。图 1 为球磨后渗剂粉末的 SEM 形貌和 XRD 图谱, 表 1 为球磨前后的渗剂粉末粒度的统计结果。可见渗剂粉末的组成相在球磨后未发生改变, 仍主要由 Al_2O_3 、Si 和 NaF 组成; 球磨后粉末粒度细化明显: 粒径小于 45 μm 的粉末占比由球磨前的 4.07% 增加至 94.52%, 小于 100 μm 的粉末占比由 52.56% 增加至 97.29%, 如表 1 所示。制备涂层所采用的扩散渗温度为 1000 $^{\circ}\text{C}$, 扩散渗时间为 6 h。制备涂层的具体过程为: 将被渗试样埋入装有渗剂的刚玉坩埚内并采用混合有 Al_2O_3 粉末的硅溶胶悬混液

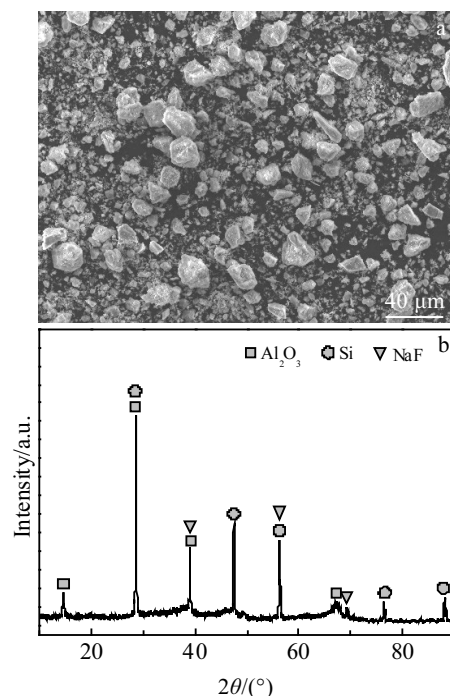


图1 球磨后渗剂粉末的 SEM 形貌和 XRD 图谱
Fig.1 SEM morphology (a) and XRD pattern (b) of the pack powders after ball milling

表 1 渗剂粉末球磨前后的粒度分布

Table 1 Particle size distribution of the pack powders before and after ball milling (%)

Particle size/ μm	≤ 2.0	≤ 20.0	≤ 45.0	≤ 100.0	≤ 200.0
Before ball milling	2.22	2.23	4.07	52.56	99.37
After ball milling	4.63	72.35	94.52	97.29	99.87

密封,然后将坩埚放入管式炉内加热,升温速率为 $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,同时充入 Ar 气保护;当温度升至 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后保温 6 h,然后随炉冷却。

采用高温热处理炉在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气中进行基体合金和涂层试样的高温氧化实验。采用精度为 0.01 mg 的电子分析天平对氧化前后试样进行精确称重。为减小误差,每组数据进行 5 次测量,然后取平均值。采用 X 射线衍射仪(XRD, Panalytical X'Pert PRO)分析涂层和氧化产物的相组成;采用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜及能谱仪(EDS)观察涂层和氧化膜的组织并分析其成分。

2 结果与分析

2.1 涂层的组织结构

图 2a~2c 给出了经 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ 扩散渗后在 TC4 合金表面所制备渗硅涂层的截面 SEM 形貌、EDS 成分分布和表面 XRD 图谱。

由图 2a 可以看出,涂层厚约 $70\text{ }\mu\text{m}$,具有明显的分层结构,组织致密且与基体合金结合紧密。涂层最外层为较厚的深灰色组织,弥散分布着点状的白色颗粒相;中间层较薄,由灰色和浅灰色两相混合组成;内层为较厚的浅灰色组织。图 2b 中沿渗层截面的 EDS 成分分析结果表明,渗层内 Si 的含量由外向内呈梯度降低趋势,外层组织中 Ti 和 Si 的原子比满足 $\text{Ti}:\text{Si}\approx$

1:2,结合图 2c 中的表面 XRD 图谱和 Ti-Si 二元相图^[28]可知其为 TiSi_2 相,其中白色颗粒相中 Si 含量略低,而 Al 和 V 含量略高。涂层中间层的灰色相中 Ti 含量约为 $48.22\text{at}\%$,Si 含量约为 $49.56\text{at}\%$;浅灰色相中 Ti 的含量约为 $49.62\text{at}\%$,Si 含量约为 $47.24\text{at}\%$,结合 Ti-Si 二元相图^[28]可知,中间层中的灰色相和浅灰色相均为 TiSi 组织,差异在于灰色相中的 Si 含量略高。涂层内层中的 Si 含量在 $26\text{at}\%\sim 44\text{at}\%$ 之间,从外向内呈逐渐降低趋势,结合 Ti-Si 二元相图^[28]可知,该内层主要由 Ti_5Si_4 和 Ti_5Si_3 混合组成,但两相之间并无明显的界面。

Si 在基体合金中的反应扩散是渗层组织形成的关键因素。Si 与 Ti 在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应形成 TiSi_2 、 TiSi 和 Ti_5Si_3 的标准吉布斯自由能分别为 -162.4 、 -129.1 和 -589.3 kJ/mol (Chemistry 6.1 计算数据), Ti_5Si_4 和 Ti_5Si_3 的生长动力学则非常接近^[29]。因此活性 Si 原子与 Ti 合金基体的反应扩散过程主要以 Ti_5Si_3 和 Ti_5Si_4 为生长前沿不断向前推进;并且随 Si 原子在基体合金表面不断吸附和沉积,将发生如下反应:



反应(1)和(2)在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的形成焓分别为 -11.2 和 -44.5 kJ/mol ,因此高温下能够形成 TiSi 中间层和更稳定的 TiSi_2 外层。需要注意的是,Ti 与 Si 反应形成 Ti_5Si_3 和 TiSi_2 分别会产生约 1.41 倍和 2.45 倍的体积膨胀,因此涂层生长过程中会产生较高的内应力,进而诱发涂层中产生微裂纹。除生长应力因素外,涂层与基体合金之间、涂层各层之间的热膨胀系数(α)不匹配也会导致涂层在冷却过程中产生较高的内应力。Su 等^[30]将热膨胀系数差异所致的内应力(σ)分析简化为了一维模型,并给出了如下计算公式:

$$\sigma = E_c \Delta T (\alpha_c - \alpha_s) \quad (3)$$

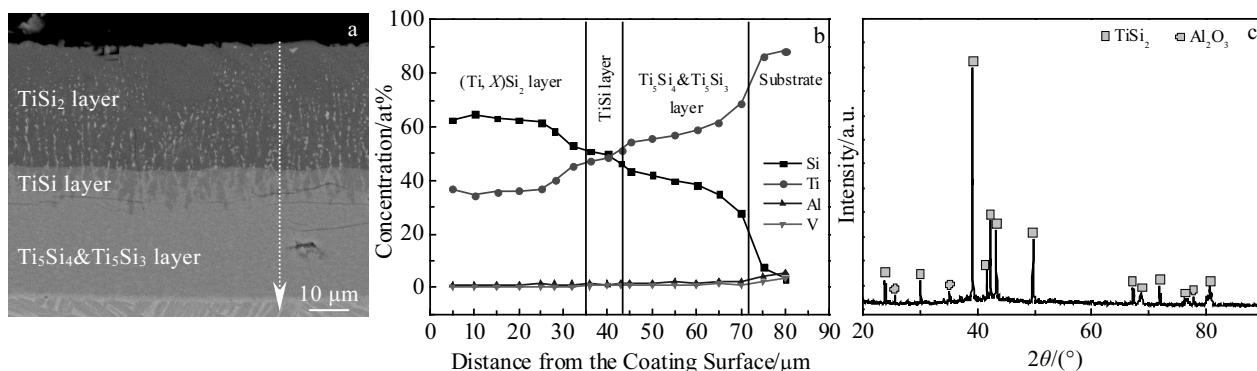


图 2 TC4 合金表面渗硅涂层的截面组织、EDS 成分分布和表面 XRD 图谱

Fig.2 BSE image of cross-section (a), EDS element concentration distribution from the coating surface to the interior (b), and surface XRD pattern (c) of the silicide coating deposited on TC4 alloy

式中, E_c 表示涂层的杨氏模量, α_c 和 α_s 分别表示涂层和基体的热膨胀系数, ΔT 为温度变化范围。根据上述应力计算公式, 当温度由 1000 °C (本研究采用的扩散渗温度) 降至室温时, $\text{TiSi}_2/\text{TC4}$ 涂层体系中 TiSi_2 与 TC4 间的内应力(σ)与 $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TC4}$ 涂层体系中 TiSi_2 与 Ti_5Si_3 之间的内应力(σ')、 Ti_5Si_3 与 TC4 之间内应力(σ'')之比分别为:

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{E_c \Delta T (\alpha_c - \alpha_s)}{E_c \Delta T (\alpha_{c'} - \alpha_{s'})} = 3.85 \quad (4)$$

$$\frac{\sigma}{\sigma''} = \frac{E_c \Delta T (\alpha_c - \alpha_s)}{E_{c''} \Delta T (\alpha_{c''} - \alpha_{s''})} \approx 1.51 \quad (5)$$

其中, TiSi_2 和 Ti_5Si_3 的弹性模量分别为 250^[31]和 225 GPa^[32], TC4 合金、 TiSi_2 和 Ti_5Si_3 的线膨胀系数分别为 $11.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[33]、 $10.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[34]和 $10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[35]。可见, $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TC4}$ 体系中各层之间的内应力均低于 $\text{TiSi}_2/\text{TC4}$ 之间的内应力, 说明 Ti_5Si_3 内层能够在一定程度上缓解涂层由于热膨胀系数差异所引起的内应力, 进而抑制涂层中纵向裂纹产生(一般认为, 热膨胀系数差异所导致的微裂纹主要呈纵向分布^[30])。此外, 由图 2a 中的截面形貌可见, 涂层中的纵向裂纹较少而横向微裂纹较多, 且大多分布于 Ti_5Si_4 和 Ti_5Si_3 内层, 说明涂层内的裂纹不是各层间的热膨胀系数差异所致, 而可能归因于 Ti_5Si_3 的高脆性(约 $2.27 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)^[36]和强烈的热膨胀系数各向异性(沿 a 轴约为 $5.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, c 轴约为 $22.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[17]。

2.2 涂层的高温氧化行为和退化机制

2.2.1 涂层的氧化动力学

图 3 为 TC4 基体合金和渗硅涂层在 850 °C 空气中的氧化动力学曲线和氧化试样的宏观形貌。可见 TC4 合金在氧化 20 h 后表面氧化膜出现了较严重的剥落; 渗硅涂层试样氧化 20 h 后表面氧化膜完整, 但其中一个边角区域开始出现微裂纹, 氧化 100 h 后边角区域发生了明显的氧化膜剥落现象。对比基体合金与涂层的氧化增重可以发现, 涂层的氧化增重显著低于基体合金: TC4 基体合金在氧化 20 h 后的单位面积增重约为 5.05 mg/cm^2 , 涂层氧化 20 h 后的单位面积增重约为 0.95 mg/cm^2 , 是基体合金的 1/5。

将试样的单位面积氧化增重与时间的平方根进行拟合, 能够得到如图 3 中 y_1 , y_2 和 y_3 所示的抛物线方程(将抛物线方程写为 $y=kt$, k 为抛物线速率常数)。可见基体合金和涂层的氧化动力学均符合抛物线规律, 表明氧化过程由扩散所控制。基体合金的氧化抛物线速率常数约为 $0.62 \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$ 。涂层试样在氧化开始 20 h 内, 氧化抛物线速率常数较低, 约为 $2.56 \times 10^{-2} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$; 氧化 20 h 后, 抛物线速率常数约为 $5.76 \times 10^{-2} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$,

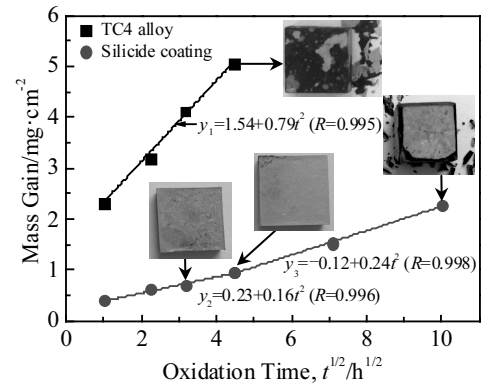


图3 TC4 合金和渗硅涂层试样在 850 °C 的氧化动力学曲线和氧化试样的宏观形貌

Fig.3 Oxidation kinetics and fitted linear equations of TC4 alloy and its silicide coating at 850 °C; macro-morphologies of the oxide samples

明显高于前 20 h; 涂层氧化速率常数的上述变化规律与其氧化膜边角区域的开裂密切相关。氧化试样的宏观形貌、氧化增重和氧化速率常数均表明, 扩散渗硅涂层的高温抗氧化性能显著优于基体合金, 即使在氧化速率较高的第 2 阶段(氧化 20 h 后), 涂层的氧化抛物线速率常数仍然较基体合金低约 2 个数量级。

2.2.2 氧化膜的组织结构

图 4 给出了 TC4 合金渗硅涂层在 850 °C 空气中氧化 1, 10, 50 和 100 h 后的氧化膜表面和截面 BSE 形貌, 图 5 为相应的氧化膜表面 XRD 图谱。如图 4a 和 4a₁ 所示, 涂层在氧化 1 h 后表面氧化膜由深色组织和弥散其中的微小灰色颗粒相组成, 厚度仅为 1~2 μm (由于氧化膜很薄且脆性较高, 在打磨抛光过程中导致了局部氧化膜剥落); 对氧化膜进行 EDS 面成分分析的结果为 19.8Si-8.2Ti-2.6Al-69.4O (at%), 可见其主要为 SiO_2 和少量 TiO_2 , 其中灰色颗粒相中的 Ti 含量较高, 但由于粒度太小难以进行准确的成分分析。图 5 中 XRD 分析结果也表明, 氧化 1 h 形成的氧化膜衍射峰主要由 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 和 TiSi_2 组成, 其中无定形态 SiO_2 的衍射峰强度较弱, Al_2O_3 衍射峰主要来自于粘附的渗剂, TiSi_2 衍射峰来自于剩余涂层(氧化膜较薄)。氧化 10 h 后, 氧化膜厚度增加至 3~5 μm, 组织致密, 主要由黑色的 SiO_2 和少量 TiO_2 混合组成(图 4b 和 4b₁ 所示)。与氧化 1 h 形成的氧化膜相比, 此时氧化膜中灰色 TiO_2 的体积明显变大, 呈现为细小的块状或条状形貌; 表面 XRD 图谱中 TiO_2 和 SiO_2 的衍射峰较 1 h 氧化均明显增强, 而 TiSi_2 相衍射峰明显减弱, 归因于氧化膜厚度的增长和 TiO_2 在氧化膜内含量的

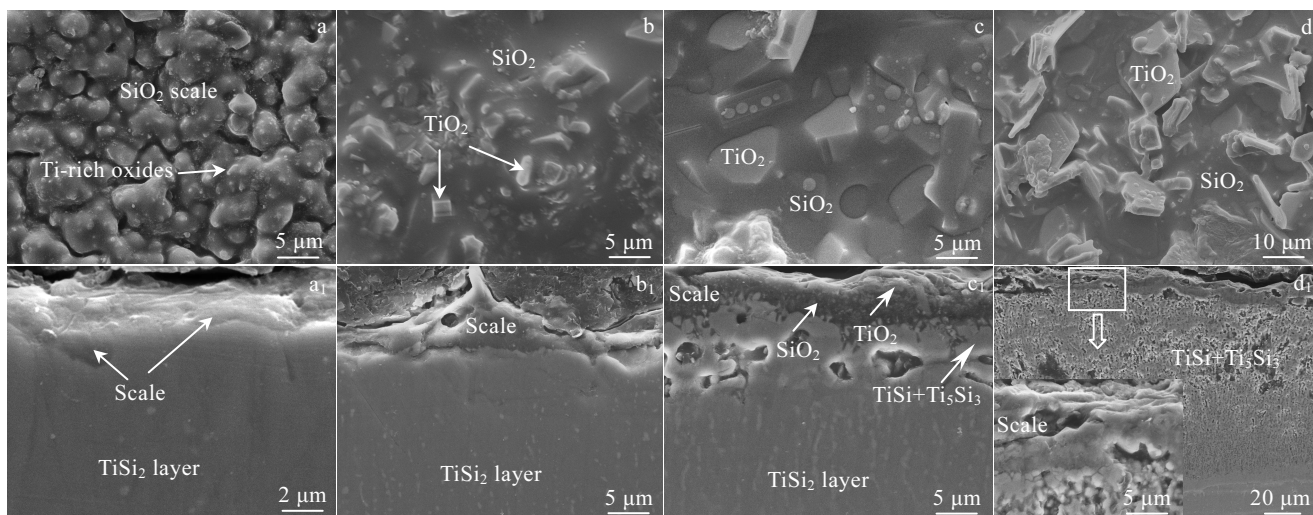


图 4 TC4 合金表面渗硅涂层在 850 °C 氧化不同时间后氧化膜表面和截面的 BSE 形貌

Fig.4 BSE images of surface (a~d) and cross-section (a₁~d₁) of the scales formed on the deposited silicide coating of TC4 alloy after oxidation at 850 °C for different time: (a, a₁) 1 h, (b, b₁) 10 h, (c, c₁) 50 h, and (d, d₁) 100 h

增加。氧化 50 h 后, 氧化膜表面的片状和条状 TiO₂ 体积和含量均进一步增加, 并且 SiO₂ 中还形成了大量的圆形 TiO₂ (如图 4c 所示)。图 4c₁ 的截面形貌表明, 氧化膜厚度增加至 6~8 μm, 分为明显的上下两层: 外层主要为较薄的灰色 TiO₂, 内层为致密的 SiO₂+少量 TiO₂ 混合组织; 此外, 临近氧化膜区域的剩余涂层组织出现明显退化且内部形成了较多的孔洞, 对该区域进行 EDS 成分分析结果为 46.1Ti-51.9Si-1.4Al-0.6V (at%), 说明 TiSi₂ 已经退化为 TiSi 和 Ti₅Si₃ 相。

经 100 h 氧化后的氧化膜和剩余涂层组织如图 4d 和 4d₁ 所示。可见氧化膜厚度增加至 12~15 μm, 剩余涂层的厚度增加至 110~120 μm。此时氧化膜不再具有明显的分层结构, 且氧化膜和剩余涂层内部均产生了较多的孔洞和微裂纹。对氧化膜和剩余涂层中典型相的 EDS 成分分析结果表明: 氧化膜的平均成分为 13.5Ti-10.2Si-5.6Al-70.7O (at%), 结合图 5 中的 XRD 分析结果可知, 其主要为 TiO₂、SiO₂ 和少量 Al₂O₃, 并且 TiO₂ 的含量高于 SiO₂, 说明氧化过程中出现了 Ti 和 Al 元素的外扩散; 剩余涂层组织的平均成分为 52.4Ti-44.8Si-2.1Al-0.7V (at%, 去氧分析), 且未发现 TiSi₂ 相, 说明涂层的外层已退化为 TiSi 和 Ti₅Si₃ 组织。值得注意的是, 对剩余涂层中孔洞周围的组织进行 EDS 成分分析结果为 37.6O-32.4Ti-28.8Si-0.9Al-0.3V(at%), 可见涂层组织已经发生了氧化, 表明在氧化后期存在氧的内扩散, 也反映出表面氧化膜对氧的阻扩散效果变差。

2.2.3 氧化膜的生长和失效机制

基于图 3 中的氧化动力学、图 4 和图 5 中的氧化膜组织与 XRD 分析结果, 可以得出如图 6 所示的氧化膜及剩余涂层组织演化示意图。总体来说, TC4 合金表面渗硅涂层的氧化膜生长和失效过程可以描述为以下 3 个阶段:

第 1 个阶段为氧化膜的形成过程, 如图 6a 和 6b 所示。在氧化前期, 涂层表面组织与空气直接接触, 属于高氧势的氧化体系, 此时氧化膜组织主要受氧化产物的形成热力学影响, 主要反应为:

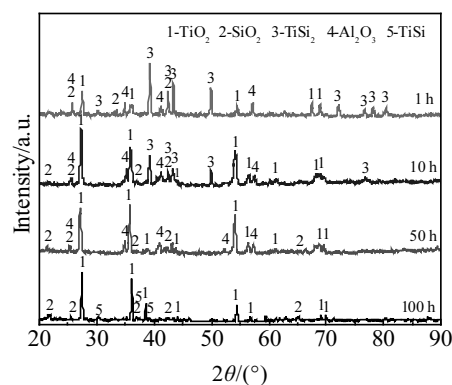
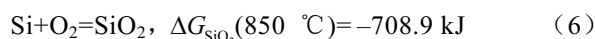


图 5 TC4 合金表面渗硅涂层在 850 °C 氧化 1~100 h 后氧化膜表面的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the scales formed on the deposited silicide coating of TC4 alloy after oxidation at 850 °C for 1~100 h



Wagner 选择性氧化理论适用于描述本阶段氧化膜的形成过程: SiO_2 和 TiO_2 形成的吉布斯自由能比较接近且 Si 的含量较高(涂层表面 Si 含量约为 66at%), 涂层表面会首先形成以 SiO_2 为主、少量 TiO_2 的表面氧化膜体系。Strydom 等的研究也表明^[17], 金属硅化物氧化过程中表面形成单一 SiO_2 保护膜的热力学条件为 SiO_2 形成焓低于金属氧化物; 显然, 计算结果表明 TiSi_2 不满足形成单一 SiO_2 的热力学条件^[17]。实际上, 图 3 中的氧化动力学拟合曲线方程也表明, 当氧化时间 $t=0$ 时, 氧化增重 $y_2=0.23 \text{ mg/cm}^2$, 说明氧化刚开始时氧化膜的生长实际上不遵守抛物线规律, 也即涂层表面的化学反应是氧化膜生长的主要影响因素。当表面氧化膜形成以后, 阻止了氧和涂层的直接接触, 表面化学反应受到抑制; 同时考虑到金属原子自身的扩散系数在有序金属间化合物中较小且氧化膜较薄(对氧的阻扩散作用较小), 氧的内扩散将逐渐成为氧化膜生长的主要控制因素^[37]。

第 2 个阶段为氧化膜的稳定生长过程, 如图 6c 和 6d 所示。随氧化时间延长, 涂层表面氧化膜厚度不断增加, 并且流动性的 SiO_2 能够弥合氧化膜及 TiO_2 中扩散所致的微孔, 赋予氧化膜更优良的高温防护性能; 此时氧的内扩散受到明显抑制, 金属元素 Ti、Si 和 Al 的外扩散逐渐成为了氧化膜生长的控制因素。从

动力学的角度考虑, 由于 SiO_2 的生长速度低于 TiO_2 , 且 Ti 原子在钛硅化物中的扩散速度也明显高于 Si 原子, 因此一般认为 Ti 原子的外扩散是氧化膜生长的控制因素^[37]。Ti 原子的外扩散导致氧化膜内 TiO_2 含量逐渐升高, 并且穿过金属/氧化物的 Ti 原子不断与氧发生反应形成 TiO_2 外层, 氧化膜逐渐出现分层^[38]; 同时, 氧化消耗及内扩散则导致了涂层中 Si 元素贫化, 造成形成致密氧化膜的 Si 源不足, 图 4c₁ 中临近氧化膜区域的 TiSi_2 组织分解为 TiSi 和 Ti_5Si_3 就是很好的证明。

第 3 个阶段可以认为是氧化膜的退化和失效过程, 如图 6e 和 6f 所示。随着 Ti 的持续外扩散, 氧化膜内 TiO_2 含量持续增加。 TiO_2 本质上疏松多孔的特性使氧化膜对氧的阻扩散能力变弱, 同时 Ti 和 Si 的外扩散以及 Si 的内扩散所遗留的 Kirkendall 孔洞, 又为氧的内扩散提供了通道。因此在氧化后期, 氧的内扩散又逐渐成为氧化膜生长的控制因素, 并引起剩余涂层的组织氧化, 加速涂层的失效。此外, 氧化膜的失效与氧化产物-涂层元素的 P-B 比和热膨胀系数不匹配性也密切相关: 其一, Si 和 Ti 氧化形成 SiO_2 与 TiO_2 的 P-B 比分别约为 1.92 和 1.78, 因此氧化膜的生长将同时伴随内应力的增加, 一旦内应力高于氧化膜的强度极限, 将会引起氧化膜开裂; 并且这种开裂失效在边界约束较小的试样边角区域更容易产生, 图 3 中涂层氧化试样的边角区域首先出现裂纹能够证明上述分

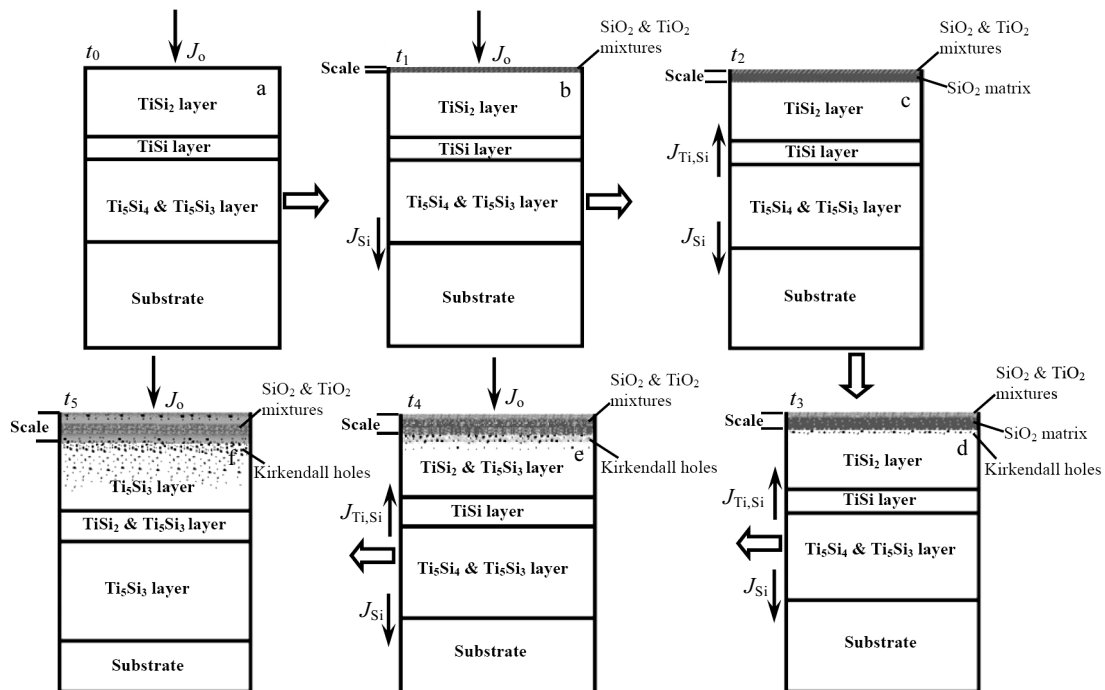


图 6 TC4 合金表面渗硅涂层在 850 °C 氧化时表面氧化膜的形成过程示意图

Fig.6 Schematic diagrams of the formation process of the scale on silicide coating deposited on TC4 alloy while oxidized at 850 °C

析;其二, TiSi_2 、 Ti_5Si_3 及其氧化物 SiO_2 和 TiO_2 的线性热膨胀系数分别约为: $10.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (TiSi_2)^[34]、 $10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Ti_5Si_3)^[35]、 $8.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (TiO_2)^[39]和 $5.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (晶态 SiO_2)^[40]、 $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (非晶态 SiO_2)^[41], 上述涂层与氧化膜之间、不同氧化产物之间巨大的热膨胀系数差异导致氧化膜在冷却过程中热应力加剧, 也会造成氧化膜剥落, 在试样氧化 100 h 后随炉冷却过程中可以明显观察到上述剥落现象。

目前, 对多元涂层氧化过程还有待进一步深入研究。上海大学的 Luo 等^[42]近期利用 RPP 模型分析了氧化基体表面形状、氧化温度、氧分压和 P-B 比等因素对氧化膜生长的影响, 但未考虑高温氧化过程中涂层与基体元素的互扩散及扩散速率, 也未考虑氧化膜的内应力, 这对于由金属扩散控制的氧化过程来说存在明显的缺陷。建立更合理的氧化膜生长动力学模型, 对钛合金表面渗硅涂层的氧化过程进行更精确的描述, 将是课题组近期研究的重点。

3 结 论

1) 采用固体粉末扩散渗工艺在钛合金表面制备的渗硅涂层具有致密的多层梯度组织结构, 主要包括 TiSi_2 外层, TiSi 中间层和 $\text{Ti}_5\text{Si}_4+\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 内层。

2) 钛合金表面扩散渗硅涂层在 850°C 空气中氧化时表面形成了由 SiO_2 和 TiO_2 混合组成的保护膜, 高温氧化防护效果优良。

3) 氧化过程中, Ti 的外扩散和 Si 的内扩散导致氧化膜内 TiO_2 含量增加而 Si 源不足, 氧化膜保护性变差。

4) 氧化膜开裂和剥落归因于氧化产物-涂层元素较高的 P-B 比, 以及涂层与氧化膜之间、不同氧化产物之间热膨胀系数不匹配等因素的协同作用。

参考文献 References

- [1] Lu K. *Science*[J], 2010, 328: 319
- [2] Li Chonghe(李重河), Zhu Ming(朱 明), Wang Ning(王 宁) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2009, 33(1): 84
- [3] Dai J J, Zhu J Y, Chen C Z et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 685: 784
- [4] Ulrich A S, Galetz M C. *Oxidation of Metals*[J], 2016, 86: 511
- [5] Zhou W, Zhao Y G, Li W et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 458(1-2): 34
- [6] Leyens C, Liere J W, Peters M et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 1998, 108-109: 30
- [7] Ebach-Stah A, Eilers C, Laska N et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 223: 24
- [8] Zhong Y S, Shi L P, Li M W et al. *Applied Surface Science*[J], 2014, 311: 158
- [9] Li X, Tian J, Tian W et al. *Oxidation of Metals*[J], 2018, 89(3): 471
- [10] Li Yongquan(李涌泉), Xie Faqin(谢发勤), Wu Xiangqing(吴向清) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2257
- [11] Garip Y, Ozdemir O. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 780: 364
- [12] Wang Q M, Zhang K, Gong J et al. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(4): 1427
- [13] Gong Shengkai(宫声凯), Shang Yong(尚 勇), Zhang Ji(张继) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(9): 1067
- [14] Zhang Xuhu(张绪虎), Xu Fangtao(徐方涛), Jia Zhonghua(贾中华) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2013, 32(4): 203
- [15] Li H J, Feng T, Fu Q G et al. *Carbon*[J], 2010, 48(5): 1636
- [16] Chaia N, Cury P L, Rodrigues G et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2020, 389: 125 675
- [17] Strydom W J, Lombaard J C. *Thin Solid Films*[J], 1985, 131(3-4): 215
- [18] Cockeram B V, Rapp R A. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 192-193: 980
- [19] Luo Qiusheng(罗秋生), Peng Lu(彭 露), Li Shifeng(李世峰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(12): 2149
- [20] Yin S, Cizek J, Yan X C et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 370: 353
- [21] Qi J W, Yang Y M, Zhou M M et al. *Ceramics International*[J], 2019, 45(4): 4863
- [22] Feng Xingguo(冯兴国), Zhang Kaifeng(张凯锋), Zhou Hui(周 晖) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(5): 1447
- [23] He Xing(贺 星), Kong Dejun(孔德军), Song Renguo(宋仁国). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3634
- [24] Nikhil R K, Karthikeyan G, Dhananjay M K. *Materials Today: Proceedings*[J], 2020, 28: 678
- [25] Peng Xiaomin(彭小敏), Xia Changqing(夏长清), Wang Zhihui(王志辉) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(6): 1116
- [26] Wu Guilan(吴桂兰), Xu Xiaojing(许晓静), Ge Xiaolan(戈晓岚) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2257

- 料与工程[J], 2017, 46(7): 1949
- [27] Pflumm R, Friedle S, Schütze M. *Intermetallics*[J], 2015, 56(1): 1
- [28] Yamane T, Fujiishi Y, Araki H *et al.* *Journal of Materials Science Letters*[J], 1994, 13: 200
- [29] He J H, Guo X P, Qiao Y Q. *Corrosion Science*[J], 2019, 147: 152
- [30] Su L F, Steffes O L, Zhang H *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2015, 337: 38
- [31] Rosenkranz R, Frommeyer G, Smarsly W. *Materials Science and Engineering A*[J], 1992, 152(1-2): 288
- [32] Huang Haojie(黄豪杰), Xu Jiang(徐江). *Acta Physico Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2015, 31(2), 253
- [33] Huang Boyun(黄伯云), Li Chenggong(李成功), Shi Likai(石力开) *et al.* *Chinese Material Engineering Dictionary*(中国材料工程大典第4卷)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 585
- [34] Zhang L T, Wu J S. *Scripta Materialia*[J], 1998, 38(2): 307
- [35] Xiang Z D, Rose S R, Datta P K. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2003, 80(2): 482
- [36] Liu Ming(刘明). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2016: 6
- [37] Tang Z H, Williams J J, Thom A J *et al.* *Intermetallics*[J], 2008, 16: 1118
- [38] Murthya T S R C, Subramanian C, Fotedara R K *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(3): 629
- [39] Jiang S S, Zhang K F. *Materials & Design*[J], 2009, 30(9): 3904
- [40] Tada H, Kumpel A E, Lathrop R E *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2000, 87: 4189
- [41] Lee W Y, Curzio E L, More K L. *Journal of American Ceramic Society*[J], 1998, 81: 717
- [42] Chou K C, Luo Q, Li Q *et al.* *Intermetallics*[J], 2014, 47: 17

High Temperature Oxidation Behavior and Failure Mechanism of Silicide Diffusion Coating Deposited on TC4 Alloy

Hunag Bo¹, Li Xuan^{1,2}, Xie Xiaoqing¹, Lai Sheng¹, Tian Jin³, Tian Wei³, Liu Zhongbin¹

(1. College of Mechanical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

(2. Sichuan Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Vanadium and Titanium Resources, Panzhihua 617000, China)

(3. China United Northwest Institute for Engineering Design and Research Co., Ltd, Xi'an 710082, China)

Abstract: Silicon diffusion coating was prepared on TC4 alloy by pack cementation technique to improve its high temperature oxidation resistance. The microstructure, high temperature oxidation behavior and failure mechanism of the coating were studied. The results show that the coating has a dense multilayer structure, mainly consisting of a TiSi_2 outer layer, a TiSi middle layer, and a $\text{Ti}_5\text{Si}_4+\text{Ti}_5\text{Si}_3$ inner layer. The high temperature oxidation experiment results show that a protective scale composed of SiO_2 and TiO_2 forms on the surface of the coating during oxidization at 850 °C in air, leading to relatively good anti-high temperature oxidation property of the coating. The inter-diffusion of Ti and Si between the coating and the substrate causes the increase of TiO_2 content in the scale and the lack of Si source, resulting in the degeneration of the protective scale. The high P-B ratio between the oxides and the coating, and the mismatch of the thermal expansion coefficients among the oxides and the coating are the main factors responsible for the cracking and spallation of the scale.

Key words: TC4 alloy; siliconizing; coating structure; high temperature oxidation; failure mechanisms

Corresponding author: Li Xuan, Ph. D., Associate Professor, College of Mechanical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, P. R. China, Tel: 0086-831-5980347, E-mail: biluaner@163.com