

TiAl 合金表面 Si-Co-Y 扩散渗层的高温抗氧化性能

吕 威^{1,2}, 李 轩^{1,2}, 位泽坤^{1,2}, 谢小青³, 贾丽娜⁴, 来 升¹

(1. 四川轻化工大学 机械工程学院, 四川 自贡 643000)

(2. 机械结构优化及材料应用泸州市重点实验室, 四川 泸州 646000)

(3. 四川化工职业技术学院, 四川 泸州 646000)

(4. 北京航空航天大学, 北京 100191)

摘 要: 采用扩散共渗方法在 TiAl 合金表面制备了 Si-Co-Y 渗层, 分析了渗层的组织结构、形成机制及其在 950 °C 时的抗氧化性能。结果表明, 所制备的 Si-Co-Y 渗层组织致密, 呈多层结构: 主要由 TiSi₂ 表层, TiSi₂+Ti₅Si₄+Ti₅Si₃ 混合组成的外层, Ti₅Si₃ 中间层和 TiAl₂ 内层组成; 渗层生长过程由 Si 的向内扩散控制, 且遵循先沉积 Si 后沉积 Co、Y 的有序过程。氧化试验结果表明, Si-Co-Y 渗层具有良好的高温抗氧化性能, 在 950 °C 氧化 100 h 后表面形成了由 SiO₂、TiO₂ 和 Al₂O₃ 组成的保护性氧化膜; 该氧化膜的生长遵循抛物线规律, 氧化增重的抛物线速率常数约为 $6.3 \times 10^{-2} \text{ mg}^2 \cdot (\text{cm}^4 \cdot \text{h}^{1/2})^{-1}$, 较基体合金低约 1 个数量级。

关键词: TiAl 合金; Si-Co-Y 渗层; 渗层组织; 形成机制; 高温氧化

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)12-4276-08

TiAl 合金具有低密度、高强度和比强度、优良的耐腐蚀和耐高温性能, 是航空发动机和各种燃气轮机轻量化、高效化和长寿命发展的重要高温结构材料^[1-3]。但在高温有氧环境中服役时, TiAl 合金的高温抗氧化性能仍然无法满足实际服役要求: 该系合金在高温氧化过程中并不具备形成单一 Al₂O₃ 膜的条件, 而是会形成大量结构疏松的 TiO₂, 导致氧原子能够通过氧化膜渗透至 TiAl 合金基体区域而形成富氧的固溶体层, 该固溶体层的热膨胀系数较大且脆性较高, 致使氧化膜极易发生开裂甚至剥落, 加速基体合金的氧化失效。

制备表面抗氧化涂层是提高 TiAl 合金高温抗氧化性能的有效途径, 并且不会明显削弱合金其它方面的性能^[4-5]。目前开发的 TiAl 合金表面高温抗氧化涂层体系主要包括铝化物涂层(TiAl₃、TiAl₂ 等)^[6], M-CrAlY (M 代表 Ni、Co 和 NiCo 等)涂层^[7-8]、陶瓷涂层(Al₂O₃ 涂层、搪瓷涂层等)^[7-10]、硅化物涂层(Ti-Si, Al-Si 等)^[11-13]和各种复合涂层^[14-15]。其中, Ti-Si 系涂层(TiSi₂、Ti₅Si₄ 和 Ti₅Si₃ 等)的熔点高、密度低、热稳定性良好, 并且与 TiAl 合金之间的热膨胀系数差异较小(TiAl 合金、TiSi₂ 和 Ti₅Si₃ 的线膨胀系数分别约为

12.0×10^{-6} ^[16]、 10.4×10^{-6} ^[17]和 $10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[18]), 因此一直被认为是较理想的 TiAl 合金抗氧化防护涂层^[16-20]。不足的是, Ti-Si 系涂层的氧化膜中会形成大量保护性较差的 TiO₂, 并且氧化过程中 Ti 的外扩大会导致氧化膜中 TiO₂ 含量进一步增加, 削弱涂层的高温防护效果并加速其退化(经 1100 °C/1000 h 氧化后 TiSi₂ 表面氧化膜内的 TiO₂ 占比接近 60%, Ti₅Si₄ 和 Ti₅Si₃ 更高^[21]), 因此抑制 TiO₂ 在氧化膜内的形成是提高 Ti-Si 系涂层高温抗氧化性能的关键。研究表明, 在硅化物涂层中添加适量的“第 3 类”元素如 Co、Ni、B 等能够通过降低 Ti 含量、促进 SiO₂ 的选择性氧化而抑制氧化膜中 TiO₂ 的形成^[22]。Strydom 等^[19]对比了 CoSi₂、CrSi₂、NiSi₂、PtSi、TiSi₂ 和 ZrSi₂ 在 750~1100 °C 的氧化行为, 发现 CoSi₂ 的表面氧化膜主要为致密的保护性 SiO₂, 而 TiSi₂ 氧化膜主要由 SiO₂ 和 TiO₂ 混合组成^[23-28]。Xiang 等^[18]采用先 EB-PVD 沉积 Co 膜再扩散渗 Al 方法在 Ni-Cr 合金表面制备了 Co 改性的铝化物涂层, 发现 Co 能够促进 Al₂O₃ 膜的形成, 并增加氧化膜致密性。在抑制元素的高温扩散方面, 添加稀土元素是有效途径。李美栓等^[23]和 Moon 等^[24]发现, 涂

收稿日期: 2022-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(51961003); 四川省科技厅重点研发项目(2022YFSY0036); 机械结构优化及材料应用泸州市重点实验室开放课题(SCHYZSA-2022-01, SCHYZSB-2022-01, SCHYZSB-2022-02); 四川轻化工大学研究生创新基金(y2022043); 智能制造泸州市重点实验室开放基金(ZZ202204)

作者简介: 吕 威, 男, 1999 年生, 硕士生, 四川轻化工大学机械工程学院, 四川 自贡 643000, 电话: 0831-5980347, E-mail: 1913612868@qq.com

层或合金中的微量 Y 倾向于偏聚在晶界区域,抑制 O 和金属离子扩散,降低合金/涂层的氧化速率,并且对促进氧化膜的形成、增强氧化膜的粘附性也有明显效果。Li 等^[26]发现添加微量的 Y 能够有效提高硅化物涂层在 1000 °C 空气中的抗氧化性能。Zhao 等^[27-28]研究发现 Co-Y、Co-Ce 对 Ni 基合金表面铝化物涂层的抗氧化性能有明显的协同改善作用。本研究采用扩散渗法在 TiAl 合金表面制备了 Si-Co-Y 渗层,研究了渗层的组织结构和高温抗氧化性能,旨在制备出高温抗氧化性能优良的 TiAl 合金防护涂层,为促进 TiAl 合金在高温结构件中的应用提供支持。

1 实 验

采用真空电弧非自耗熔炼方法制备了成分为 Ti45Al-8Nb-0.3Y (原子分数, %) 的 TiAl 基体合金,通过电火花加工切割成尺寸为 4 mm×4 mm×2 mm 的片状试样。采用 320#~1500# SiC 砂纸将试样各表面逐级打磨光滑,然后在乙醇中超声波中清洗 10 min,吹干备用。

采用 GF17Q-I 型箱式气氛炉制备 Si-Co-Y 扩散渗层。基于前期探索,共渗温度选取为 1080 °C,渗剂组成选取为 15Si-10Co-3Y-4NaF-68Al₂O₃ (质量分数, %),其中 Si 粉, Co 粉和 Y 粉为被渗元素, NaF 为催化剂, Al₂O₃ 为填充剂。每组渗剂按照比例精确称量后置于行星磨磨机内研磨 4 h,使各组分混合均匀并细化。渗层制备的具体过程为:首先将试样埋入装有渗剂的坩埚中,使用硅溶胶、水玻璃(Na₂SiO₃·9H₂O)与 Al₂O₃ 的混合物密封;将密封后的坩埚置于气氛炉,以 10 °C/min 的速率升温至 1080 °C,保温 0~4 h 后随炉冷却至室温,取出试样后用软毛刷仔细清理试样表面粘附的渗剂,然后在乙醇溶液中超声清洗 10 min,冷风吹干备用。

高温氧化试验在 SX2-2.5-12A 型马弗炉中进行,氧化温度为 950 °C,氧化时间为 1、10、50 和 100 h。

氧化时将试样置于已加热至质量无变化后的刚玉坩埚内,以收集可能剥落的氧化膜。

采用精度为 0.01 mg 的电子分析天平测量试样氧化前后的质量(5 次测量后取均值),计算质量变化。采用 X 射线衍射仪(XRD, X-ray diffractometer)分析渗层和氧化膜的相组成,采用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜结合能谱仪(EDS)观察并分析渗层和氧化膜的组织与成分。

2 结果与分析

2.1 Si-Co-Y 渗层的组织结构

图 1 给出了经 1080 °C 保温 4 h 制备的 Si-Co-Y 渗层的截面 BSE 形貌。图 2 为沿截面 EDS 元素线扫描结果。可以看出渗层厚度约 63 μm,组织致密且具有多层结构。由图 1a 可见,渗层形成了厚约 5 μm 的浅灰色表层,内部弥散分布有少量点状的深灰色相;EDS 成分分析表明该浅灰色表层的典型成分为 31.9Ti-54.4Si-0.6Al-12.6Nb-0.3Co-0.2Y (原子分数, %),其中深灰色相中 Si 含量更高,在 60%~62%之间。结合 Ti-Si 二元相图^[29]、EDS 成分分析结果和 XRD 图谱(图 3)可知,渗层表层主要为 TiSi₂ 相。渗层的外层组织致密,厚约 31 μm,由深灰色与浅灰色 2 种相混合组成;EDS 成分分析结果表明,渗层外层中 Si 和 Ti 的含量分别在 30%~45%和 35%~50%之间。结合图 2 中的 XRD 图谱和 Ti-Si 二元相图^[29]可知,渗层外层主要由 TiSi₂、Ti₅Si₄ 和 Ti₅Si₃ 混合组成,其中下部区域的 Al 含量较高,约为 4.3%。渗层的中间层厚约 15 μm,由 2 种不同衬度的相组成;EDS 成分分析结果表明,2 种相中 Ti 和 Si 的原子比均约为 5:3,但 Al 的含量由上至下由约 12.9%降低至约 0.4%,可见中间层主要由 Ti₅Si₃ 相组成,衬度的差异主要是 Al 含量不同所致。渗层的内层呈深灰色,厚约 12 μm;EDS 分析表明内层中 Ti 和 Al 的含量分别约为 27.5%和 58.2%,可见其主要为 TiAl₂ 相^[30]。

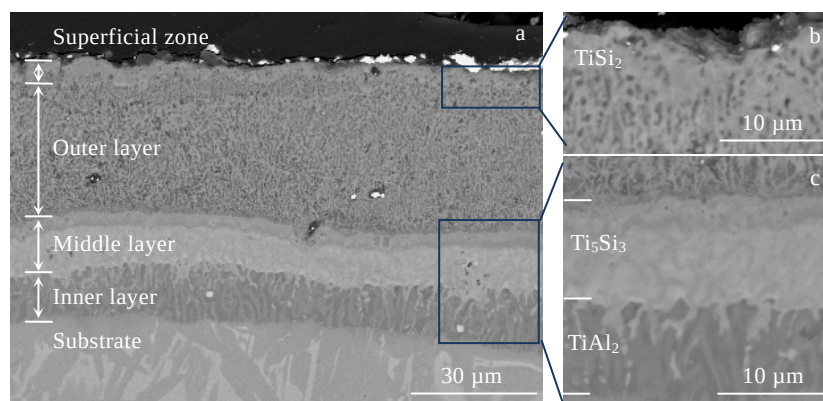


图 1 经 1080 °C 保温 4 h 制备的 Si-Co-Y 渗层的截面 BSE 形貌

Fig.1 Cross-sectional BSE images of Si-Co-Y coating prepared at 1080 °C for 4 h

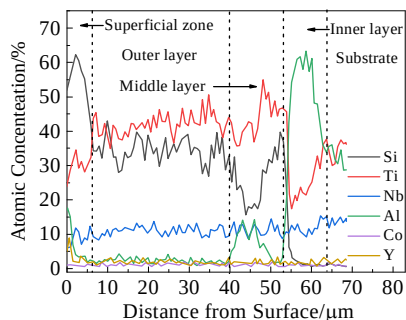


图 2 经 1080 °C 保温 4 h 制备的 Si-Co-Y 渗层截面 EDS 元素线扫描

Fig.2 EDS element line scan of the Si-Co-Y coating prepared at 1080 °C for 4 h

2.2 Si-Co-Y 共渗层的形成

2.2.1 不同保温时间共渗层的组织结构

图 4 为 1080 °C 分别保温 0、1 和 2 h 制备的 Si-Co-Y 渗层的 BSE 形貌和沿截面的 EDS 元素线扫描。图 5 为不同保温时间所制备渗层的表面 XRD 图谱。由图 4a 的渗层形貌表明, 保温 0 h 制备的渗层呈多层结构, 厚度约 26 μm, 可见在升温阶段渗层就已经开始形成。由渗层截面的元素分布(图 4a₁)结合 XRD 图谱可知, 渗层表层厚约 3 μm, 主要由 TiSi₂ 相组成; 外层主要由 Ti₅Si₃ 相组成, 厚度约为 20 μm, 占整个渗层的

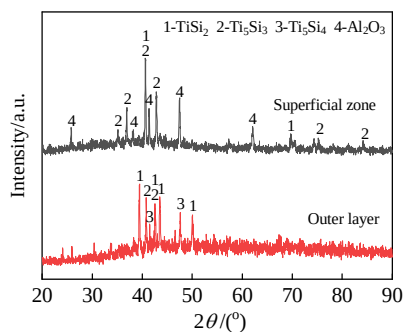


图 3 1080 °C 保温 4 h 制备的 Si-Co-Y 渗层表层和外层的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of the superficial zone and outer layer of the Si-Co-Y coating prepared at 1080 °C for 4 h (XRD analysis of the coating outer layer was conducted on the surface ground by 1500# SiC paper of 10 μm from the original surface of the coating)

77%; 中间层厚约 2 μm, Si 含量为 3.7%(原子分数, 下同), 表明 Si 原子开始扩散至中间层; 而深灰色内层厚度仅约 1 μm。

保温时间为 1 h (图 4b) 时, 厚度增加至约 35 μm, 渗层外层的 Al 含量降低而内层 Al 含量明显增高; 渗层的中间层开始出现分层, 主要为 Ti₅Si₃ 相, 其 Si 含量为 30.9%, 且内层厚度增加至约 6 μm, 同时 Al 含量明显增加, 如图 4b₁ 所示。

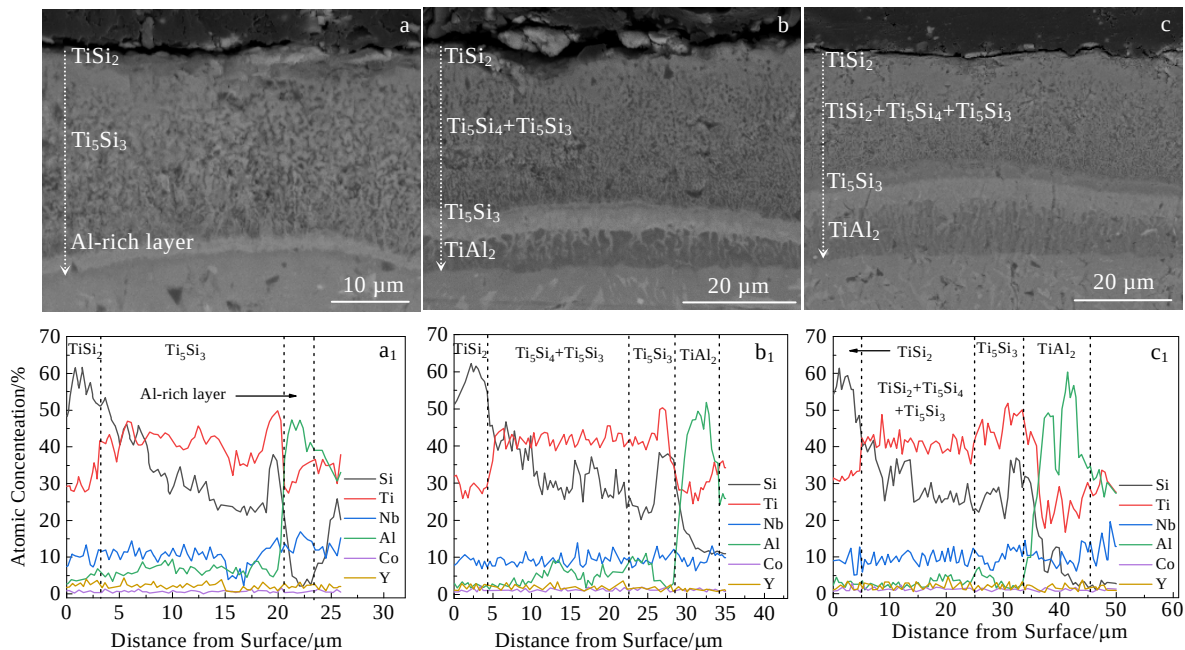


图 4 1080 °C 共渗 0、1 和 2 h 所制备的 Si-Co-Y 渗层的截面 BSE 形貌及 EDS 元素线扫描

Fig.4 Cross-sectional BSE images (a~c) and EDS element line scan of Si-Co-Y coatings prepared at 1080 °C for different time: (a, a₁) 0 h; (b, b₁) 1 h; (c, c₁) 2 h

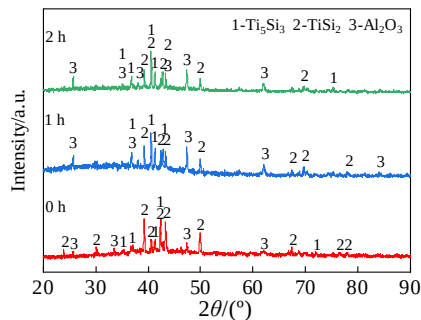


图5 1080 °C保温不同时间所制备 Si-Co-Y 渗层的表面 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of Si-Co-Y coating surface prepared at 1080 °C for different time

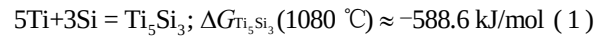
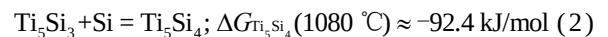
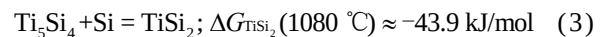
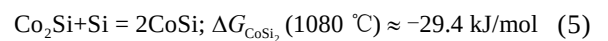
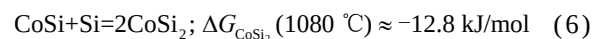
保温时间延长至 2 h (图 4c) 时, 表层厚度增加至约 5 μm , 但组成相与保温 1 h 制备的渗层相比未出现明显变化; 中间层增至约 8 μm 且出现明显分层, 对比图 4c₁ 中的 EDS 元素线扫描发现, 深色相与浅色相的 Al 含量明显不同, 与图 1 中保温 4 h 形成的渗层中间层组织相似; 内层厚度增至约 10 μm , 主要为 TiAl_2 相, 其 Ti 和 Al 的含量 (原子分数) 分别为 32.1% 和 56.3%。

2.2.2 Si-Co-Y 共渗层的组织形成机制

扩散渗层的形成主要受控于 2 个步骤, 首先是被渗元素活性原子的形成、传输和吸附, 该过程主要受渗包内被渗元素卤化物气相分压的影响。图 6 给出了 1000~1200 °C 渗包内被渗元素卤化物气相平衡分压的计算结果 (由渗包内各独立反应的吉布斯自由能结合物态方程计算得出)。可见, Si 的卤化物分压普遍高于 Co 和 Y 的卤化物气相分压, 且 Y 的卤化物气相分压最低; 表明 Si 原子在渗包内的传输和吸附较 Co 和 Y 原子更容易, 因此扩散共渗过程中基体合金表面会被更多的活性 Si 原子覆盖; 但总体来看, 各被渗元素卤化物气相分压的差异处于合理范围, 具备实现共渗的热力学条件。

渗层形成的第 2 个步骤主要涉及被渗元素活性原子在基体合金中的扩散或反应扩散。当被渗元素活性原子在基体合金表面完成吸附, 原子与基体合金之间的反应性、被渗元素的原子半径和熔点 (根据经验关系式 $Q=32T_m$, 物质的熔点 (T_m) 是其扩散激活能 Q 的重要参量^[31]) 成为渗层生长的主要影响因素。Co 和 Si 的原子半径及熔点接近, 且远低于 Y 的原子半径和熔点, 因此 Si 和 Co 在 TiAl 合金中的扩散速率将明显高于 Y 原子。从被渗元素与基体合金元素之间的反应性考虑, 式(1)~式(5)给出了渗层形成初期基体合金表面可能发生反应。可以看出, Ti_5Si_3 的标准吉布斯形成能最低,

其次是 Ti_5Si_4 和 TiSi_2 , 而 Co-Si 或 Co-Al 化合物的形成吉布斯自由能相对较高。考虑到 Si 的卤化物气相分压也远高于 Co 的气相卤化物分压 (如图 6 所示), 因此共渗初始阶段会首先形成 Ti_5Si_3 , 并且随活性 Si 原子持续在基体合金表面吸附而逐渐形成 Ti_5Si_4 和 TiSi_2 , Ti_5Si_3 则作为硅化物层的前沿不断向基体合金内部推进, 最终形成图 1 和图 4 所示的具有多层结构的共渗层^[32]。而 Co-Si 或 Co-Al 化合物则较难形成, 这也是渗层内 Co 和 Y 含量较低且主要分布于渗层表层的主要原因。



由于 Al 在 Ti-Si 化合物中的固溶度很低^[33], 因此随 Si 原子通过反应扩散不断向基体合金内部生长, 基体合金中的 Al 原子不断被向内推进, 最终形成 TiAl_2 内层。图 4 中不同保温时间所制备的渗层截面形貌也表明, 随着渗层厚度的增加, TiAl_2 内层的厚度也明显增加, 这正是基体合金中的 Al 原子不断被向内排挤的结果。

渗层形成过程同时会伴随基体合金中 Ti 元素的向外扩散, 导致渗层致密性降低。Wang 等^[34]和齐涛等^[35]研究发现, 渗剂中少量化学活性高、电负性值低的稀土 Y 原子能够有效提高其它被渗元素原子的活性, 促进 Si 和 Co 原子在基体合金表面的吸附; 此外, 由于 Y 原子半径较大, 其渗入涂层所产生的晶格畸变能够增加位错密度和空位, 加快 Si 向基体合金中的扩散速度, 从而抑制 Ti 外扩散所导致的空位和孔洞, 提高渗

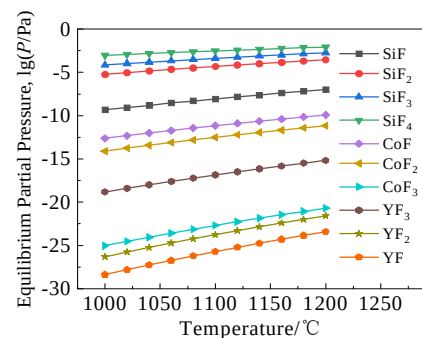


图6 渗包内被渗元素卤化物在 1000~1200 °C 的平衡气相分压

Fig.6 Equilibrium partial pressures of the vapor halides in the pack at temperatures of 1000~1200 °C

层的致密性。但有关稀土Y原子对渗层组织的致密化机制尚缺乏明确的试验观察与表征,这也是本课题组未来重点研究的方向。

2.3 渗层的高温抗氧化性能

2.3.1 渗层的氧化动力学

图7给出了基体合金和Si-Co-Y渗层在950℃空气中的氧化动力学曲线。基体合金的氧化抛物线速率常数为 $3.4 \times 10^{-1} \text{ mg}^2 \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1})^{-1}$,渗层为 $6.3 \times 10^{-2} \text{ mg}^2 \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1})^{-1}$,较基体合金低约一个数量级,可见渗层的高温抗氧化性能明显优于基体合金。此外,渗层的氧化增重与氧化时间的平方根呈近似线性关系,表明渗层表面氧化膜的生长遵循抛物线规律,即氧化过程受扩散控制。

2.3.2 氧化膜形貌

图8为基体合金和Si-Co-Y渗层试样氧化不同时间后的宏观形貌。基体合金试样氧化50h后的表面氧化膜出现了较严重剥落,而Si-Co-Y渗层试样氧化100h后表面氧化膜依然完整,未见明显开裂和剥落;再次说明Si-Co-Y渗层的高温抗氧化性能明显优于TiAl合金。

图9a和9c分别为渗层氧化1和10h后的表面BSE形貌。图10为相应的表面XRD图谱。氧化1h形成的氧化膜表面组织致密,氧化10h后氧化膜表面出现团聚的针状白亮相,EDS成分分析结果为58.8O-1.2Al-0.4Si-39.4Ti-0.1Co-0.1Y(原子分数,%),结合XRD分析结果可知其主要为 TiO_2 。图9b和9d

中氧化膜截面形貌表明,Si-Co-Y渗层氧化1和10h后形成的表面氧化膜组织致密,其中氧化1h后形成的氧化膜中存在Si和O元素富集(图9b),表明渗层在氧化初期会优先通过选择性氧化优先形成 SiO_2 ;氧化10h后氧化膜的厚度明显增加(图9d),对该氧化膜进行EDS元素面成分分析,其结果为67.4O-0.1Al-11.6Si-20.9Ti(原子分数,%),结合表面XRD图谱可知其主要由 SiO_2 和 TiO_2 混合组成,表明氧化过程中氧化膜内的 TiO_2 含量在不断增加。

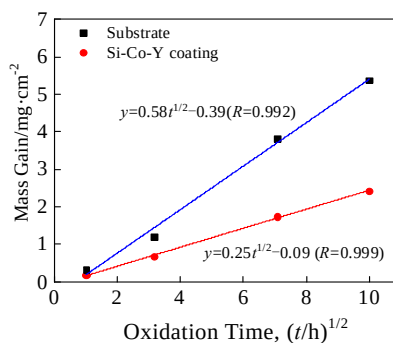


图7 Si-Co-Y渗层与TiAl基体合金在950℃的氧化动力学曲线

Fig.7 Oxidation kinetics of Si-Co-Y coating and TiAl substrate at 950 °C (the parabolic equation can be written as $y^2 = a + k_p t$, where y is the oxidation mass gain per unit area (mg/cm^2), k_p is the oxidation parabolic rate constant, and t is the oxidation time (h))

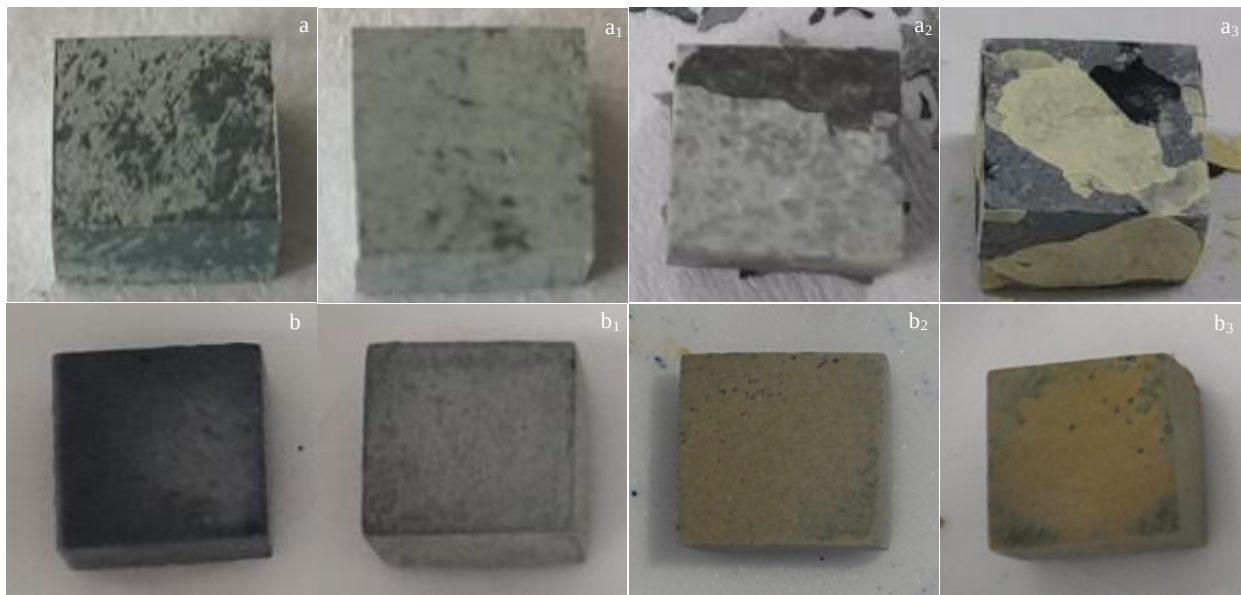


图8 基体合金和Si-Co-Y渗层试样在950℃氧化不同时间后的宏观形貌

Fig.8 Macroscopic morphologies of the substrate (a~a₃) and Si-Co-Y coating specimens oxidized at 950 °C for different time (b~b₃): (a, b) 1 h; (a₁, b₁) 10 h; (a₂, b₂) 50 h; (a₃, b₃) 100 h

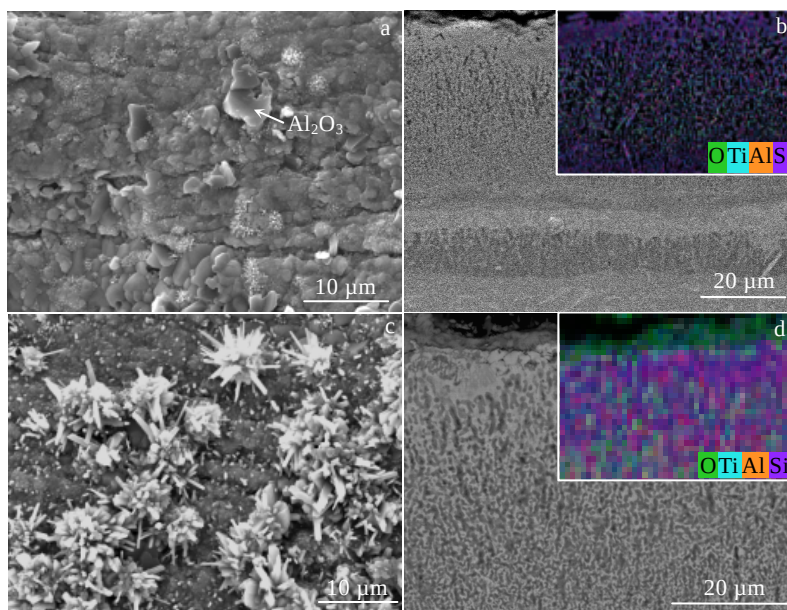


图 9 Si-Co-Y 渗层在 950 °C 氧化 1 和 10 h 后的表面、截面 BSE 形貌和元素面分布

Fig.9 Surface (a, c) and cross-sectional BSE images and element distribution (b, d) of Si-Co-Y coating after oxidation at 950 °C for 1 h (a, b) and 10 h (c, d)

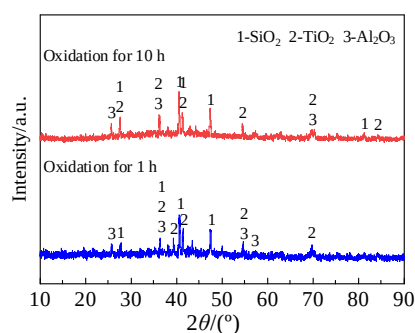


图 10 Si-Co-Y 渗层在 950 °C 氧化 1 和 10 h 后的表面 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of Si-Co-Y coating surfaces after oxidation at 950 °C for 1 and 10 h

图 11 为 Si-Co-Y 渗层氧化 100 h 后的表面形貌、截面 BSE 形貌和 XRD 图谱。图 12 为氧化膜及剩余渗层的 EDS 元素面扫描。由图 11a 可见, 氧化 100 h 后渗层表面的氧化膜依然较为致密, 主要由浅灰色和亮白色颗粒两相组成; 对亮白色颗粒相进行 EDS 成分分析结果为 65.72O-5.72Al-28.56Ti (原子分数, %), 可见其主要为 TiO₂。由图 11b 和 11b₁ 可见, 经 100 h 氧化后渗层表面的氧化膜厚约 7 μm, 组织连续致密, 表明该氧化膜依然具备较好的高温防护效果; 对氧化膜进行 EDS 元素面成分分析结果为 66.59O-3.94Al-13.35Si-16.12Ti (原子分数, %), 结合 XRD 分析结果可知, 该氧化膜主要由 SiO₂, TiO₂ 和 Al₂O₃ 混合组成。

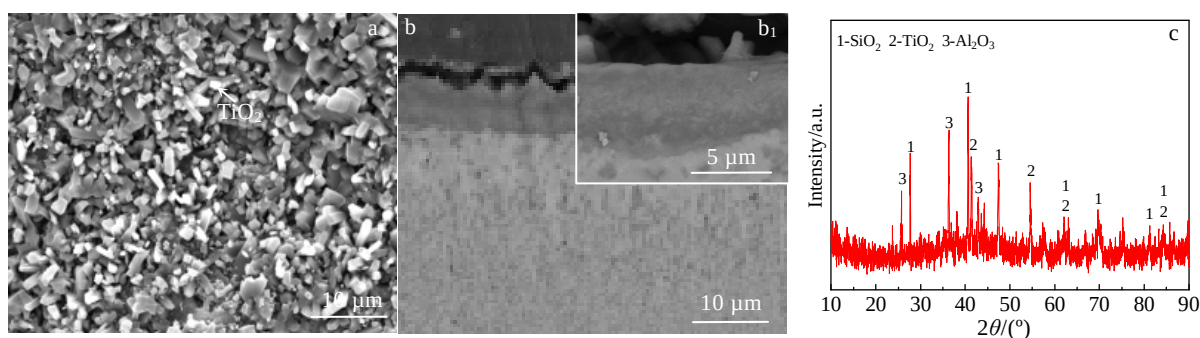


图 11 Si-Co-Y 渗层在 950 °C 氧化 100 h 后的表面、截面 BSE 形貌和 XRD 图谱

Fig.11 Surface (a) and cross-section BSE images (b, b₁) and XRD pattern (c) of Si-Co-Y coating after oxidation at 950 °C for 100 h

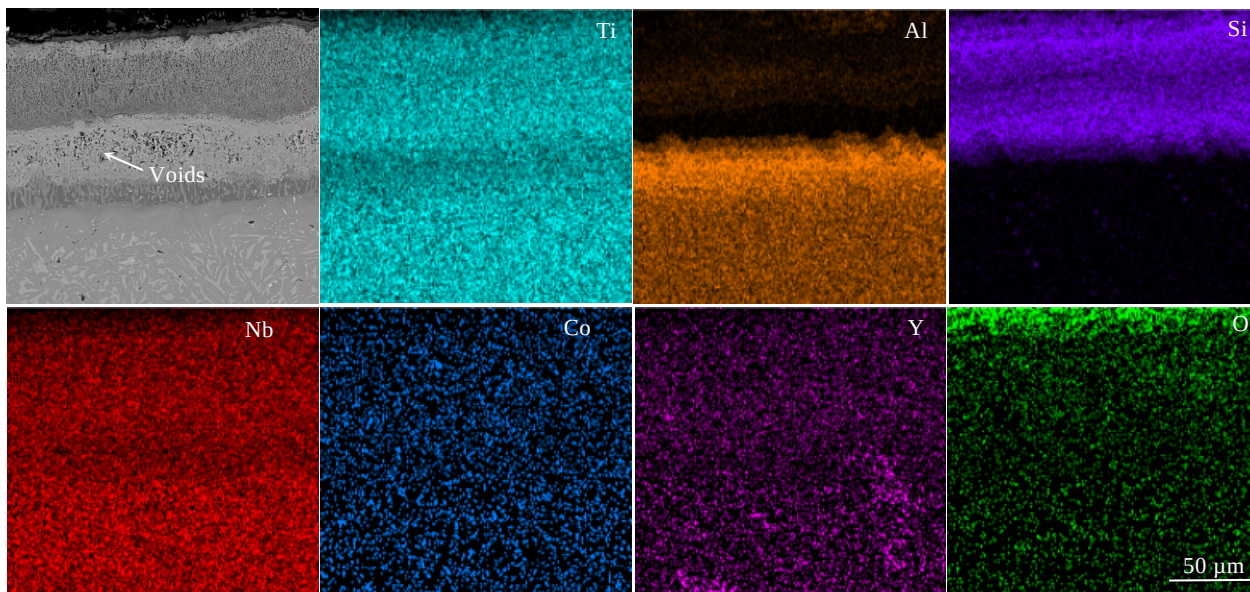


图 12 Si-Co-Y 渗层在 950 °C 氧化 100 h 后的截面形貌及 EDS 元素面扫描

Fig.12 Cross-section morphology and EDS element mappings of Si-Co-Y coating after oxidation at 950 °C for 100 h

3 结 论

1) TiAl 合金表面 Si-Co-Y 共渗层具有多层结构, 由外向内依次由 TiSi_2 表层, $\text{TiSi}_2+\text{Ti}_5\text{Si}_4+\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 外层, Ti_5Si_3 中间层和 TiAl_2 内层组成。渗层的形成由 Si 的向内扩散控制, 且遵循先沉积 Si 再沉积 Co、Y 的有序过程。

2) Si-Co-Y 共渗层具有优良的高温抗氧化性能, 在 950 °C 空气中氧化 100 h 后, Si-Co-Y 共渗层表面形成了由 SiO_2 、 TiO_2 和 Al_2O_3 组成的致密保护性氧化膜。

3) Si-Co-Y 共渗层表面氧化膜的生长遵循抛物线规律, 氧化增重的抛物线速率常数约为 $6.3 \times 10^{-2} \text{ mg}^2 \cdot (\text{cm}^4 \cdot \text{h}^{1/2})^{-1}$, 较基体合金低约 1 个数量级。

参考文献 References

- [1] Wakabayashi H, Signori L J, Shaaban A *et al.* *MRS Advances*[J], 2019, 4(25-26): 1465
- [2] Pavlenko D V, Belokon Y O, Tkach D V. *Materials Science*[J], 2020, 55(6): 908
- [3] Zhao Hui(赵 晖), Wang Baoting(王宝婷), Du Chunyan(杜春燕) *et al.* *Journal of Shenyang Ligong University*(沈阳理工大学学报)[J], 2017, 36(2): 74
- [4] Qin Y K, Xiong D S, Li J L. *Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 269(51): 266
- [5] Zhang K, Xin L, Lu Y L *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 179: 109 151
- [6] Wei Z K, Li X, Lv W *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2022, 32(11): 1059
- [7] Tian S, Zhang Y, He A *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 444: 128 687
- [8] Gong X, Chen R R, Wang Y *et al.* *Frontiers in Materials*[J], 2021, 8: 710 431
- [9] Wu J J, Yan H J, Cao F H *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 422: 127 495
- [10] Wang S Q, Xie F Q, Wu X Q *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 828: 154 271
- [11] Zhang P, Guo X P. *Corrosion Science*[J], 2013, 71: 10
- [12] Qiao Y Q, Shen Z, Guo X P. *Corrosion Science*[J], 2015, 93: 126
- [13] Huang J, Zhao F, Cui X Y *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2022, 582: 152 444
- [14] Wang S Q, Xie F Q, Wu X Q *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 788: 632
- [15] Yao J Q, He Y D, Wang D R *et al.* *Corrosion Science*[J], 2014, 80: 19
- [16] Xiong H P, Mao W, Xie Y H *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 391(1-2): 10
- [17] Zhang L T, Wu J S. *Scripta Materialia*[J], 1998, 38(2): 307
- [18] Xiang Z D, Rose S R, Datta P K. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2003, 80(2): 482

- [19] Strydom W J, Lombaard J C, Pretorius R. *Thin Solid Films*[J], 1985, 131(3-4): 215
- [20] Xiong Huaping(熊华平), Mao Wei(毛 唯), Ma Wenli(马文利) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(7): 744
- [21] Becker S, Rahmel A. *Solid State Ionics*[J], 1992, 53: 280
- [22] Qiao M, Zhou C G. *Corrosion Science*[J], 2013, 75: 454
- [23] Li Meishuan(李美栓), Xin Li(辛 丽), Qian Yuhai(钱余海) *et al. Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 1999, 11(5): 300
- [24] Moon D P. *Materials Science and Technology*[J], 1989, 5(8): 754
- [25] Fan Q X, Jiang S M, Wu D L *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 76: 373
- [26] Li Y Q, Xie F Q, Wu X Q. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(3): 803
- [27] Zhao X S, Zhou C G. *Corrosion Science*[J], 2014, 86: 223
- [28] Liu Z J, Zhao X S, Guo H M *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 94: 135
- [29] Ramos A S, Nunes C A, Coelho G C. *Materials Characterization*[J], 2006, 56(2): 107
- [30] Li Yongquan(李涌泉), Xie Faqin(谢发勤), Wu Xiangqing(吴向清) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2013, 28(12): 1369
- [31] Li Xuan(李 轩), Guo Xiping(郭喜平), Qiao Yanqiang(乔彦强). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(6): 693
- [32] Li Yongquan(李涌泉), Du Xiaojuan(杜晓娟), Jiang Liang(蒋亮) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2016, 45(10): 28
- [33] Kahrobaee Z, Palm M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 924: 166 223
- [34] Wang K L, Zhang Q B, Sun M L *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2003, 139(1-3): 448
- [35] Qi Tao(齐 涛), Guo Xiping(郭喜平). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2009(6): 1219

High-Temperature Oxidation Behavior of Si-Co-Y Co-deposited Coating Prepared on the Surface of TiAl Alloy by Pack Cementation Process

Lv Wei^{1,2}, Li Xuan^{1,2}, Wei Zekun^{1,2}, Xie Xiaoqing³, Jia Lina⁴, Lai Sheng¹

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

(2. Key Laboratory of Mechanical Structure Optimization & Material Application Technology, Luzhou 646000, China)

(3. Sichuan Vocational College of Chemical Industry, Luzhou 646000, China)

(4. Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Si-Co-Y co-deposited coating was prepared on the surface of TiAl alloy by pack cementation process. The microstructure, formation mechanisms, and oxidation performance of the coating at 950 °C were analyzed. Results show that the obtained Si-Co-Y co-deposited coating is compact and possesses multilayer structure: it is mainly composed of TiSi₂ superficial zone, TiSi₂ and Ti₅Si₄ mixed outer layer, Ti₅Si₃ middle layer, and TiAl₂ inner layer. The growth of Si-Co-Y co-deposited coating is controlled by inward diffusion of Si, which follows an orderly deposition process of Si, and then Co and Y atoms. High-temperature oxidation tests show that the Si-Co-Y co-deposited coating has good oxidation resistance, which is attributed to the formation of a protective oxide scale consisting of SiO₂, TiO₂, and Al₂O₃. The growth of the oxide scale on the coating follows a parabolic law, and the parabolic rate constant of oxidation mass gain is about $6.3 \times 10^{-2} \text{ mg}^2 \cdot (\text{cm}^4 \cdot \text{h}^{1/2})^{-1}$, which is lower than that of the TiAl substrate by about one order of magnitude.

Key words: TiAl alloy; Si-Co-Y co-deposition; coating structure; coating formation; high temperature oxidation

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