

TiAl 合金表面阴极微弧制备的 Al_2O_3 膜结构与性能

李夕金¹, 程国安¹, 薛文斌¹, 郑瑞廷¹, 田华¹, 程云君²

- (1. 射线束技术及材料改性教育部重点实验室, 北京师范大学 材料科学与工程系, 北京 100875;
2. 钢铁研究总院 TiAl 系金属间化合物研究中心, 北京, 100081)

摘要: 以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 乙醇溶液为电解液, 采用阴极微弧放电沉积方法, 在 TiAl 合金表面制备连续的 Al_2O_3 薄膜, 并对膜的结构与性能进行研究。利用扫描电镜(SEM)观察到样品表面分布着熔融状颗粒, 颗粒的平均直径约 20 μm , 颗粒中间有小孔存在。X 射线衍射(XRD)分析表明氧化膜的相成分主要为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 还有少量的 $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相; 氧化膜中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相对含量随着制备电压改变而变化。显微划痕实验测得膜与 TiAl 基体之间结合力大于 20 N, 表明制得的氧化膜与基体有良好的结合力。900 $^\circ\text{C}$ 的高温氧化实验表明氧化膜能够有效地提高基体的抗氧化性能。

关键词: 阴极微弧沉积; TiAl 合金; Al_2O_3 膜; 高温氧化

中图分类号: TG 146.2; TG 174.45

文献标识码: A

文章编号: 1673-0224(2009)2-115-04

Structure and Properties of Al_2O_3 coating fabricated by cathodic microarc deposition on TiAl alloy

LI Xi-jin¹, CHENG Guo-an¹, XUE Wen-bin¹, ZHENG Rui-ting¹, TIAN Hua¹, CHENG Yun-jun²

- (1. Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education, Department of Materials Science & Engineering, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;
2. Research Center of Ti-Al Intermetallic Compound, High Temperature Material Research Division, General Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Continuous Al_2O_3 coating was fabricated on TiAl alloy by cathodic microarc deposition method with $\text{Al}(\text{NO}_2)_3$ ethanol solution as electrolyte. Morphology and constitution structure were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscope (SEM). The experimental results showed that the coating is mainly consisted of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases besides low contents of $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase, the adhesive force between the coating and substrate is over 20 N measured by micro-scratch tester. Isothermal oxidation at 900 $^\circ\text{C}$ revealed that the oxidation resistance of the coated TiAl is improved.

Key words: cathodic microarc deposition; TiAl alloy; Al_2O_3 coating; isothermal oxidation

TiAl 合金具有密度小、比强度和比刚度高、高温抗氧化性能好等特性, 在航天航空领域有着越来越多的应用^[1-2]。但是, TiAl 合金存在室温耐磨性差, 摩擦因数大等缺点, 特别是在 700 $^\circ\text{C}$ 以上抗氧化性不足, 限制了该合金在高温下的进一步应用。已有多种

表面处理技术用来提高 TiAl 合金的性能, 如阳极氧化处理^[3]、低氧压氧化预处理^[4]以及离子注入等^[5-6]。但这些处理方法技术要求高、膜的厚度和膜基结合力不能兼顾, 从而限制了其推广与应用。微弧氧化技术可以在 Ti、Al、Mg 等金属表面制备与基体结合良好的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10575011)

收稿日期: 2008-10-28; 修订日期: 2008-12-18

通讯作者: 程国安, 电话: 010-62205403; 传真: 010-62205403; E-mail: gacheng@bnu.edu.cn

陶瓷膜^[7-8], 由于基体金属参与成膜过程, 制得的主要是 Al_2TiO_5 相为主的陶瓷膜。 Al_2TiO_5 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上容易分解, 失去对基体合金的保护作用^[9]。电沉积是一种简单、经济的表面处理技术, 但制备的薄膜与基体结合力不高。阴极微弧放电沉积是将电沉积技术和微弧技术结合在一起的一种新颖的表面处理技术, 它结合了这 2 种技术的优点^[10-11]。利用电沉积技术制备薄膜可以不受基体金属的影响, 在合金表面形成连续的 Al_2O_3 膜。同时在微弧放电过程中, 基体金属在膜/基界面处参与 Al_2O_3 的成膜过程, 可使膜层与基体形成良好的结合。本文作者利用 TiAl 合金作为阴极, 在 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 乙醇溶液中制备与基体具有良好结合力的 Al_2O_3 膜, 并分析膜的结构与性能。

1 实验

实验用的 TiAl 合金成分是 Ti48Al2Cr2Nb(数据为原子分数, %)。合金样品经线切割加工成尺寸为 $18\text{ mm}\times 12\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的样品, 从 $100^\#\text{SiC}$ 砂纸开始, 依次磨至 $600^\#$ 。再经丙酮溶液和去离子水清洗、干燥后, 放入预先配制好的电解液中进行微弧沉积处理。所用的电解液为含 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的乙醇溶液, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.4 mol/L 。以 TiAl 基体作为阴极、不锈钢容器为阳极, 在两电极之间施加脉冲电压, 保持阴极电压不变。实验过程中注意观察样品表面的火花大小, 防止大的破坏性火花出现。通过水冷方式控制电解液的温度不超过 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。30 min 后取出表面沉积有 Al_2O_3 薄膜的 TiAl 合金样品, 用去离子水冲洗、干燥。

用无损涡流测厚仪测量样品厚度, 利用型号为 Hitachi S-4800 的扫描电镜(SEM)观察膜的表面形貌, 借助 X' Pert 型 X 射线衍射仪(XRD)分析膜层的相组成。通过 HV-1000 维氏显微硬度计测量膜的硬度, 所用载荷为 25 g 。通过显微划痕试验测定膜与基体的结合力, 试验所用最大载荷为 40 N , 加载速度 25 N/min 。膜破裂时产生超声信号, 将产生超声信号时的载荷值作为膜/基结合力的大小。高温氧化实验在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛下进行, 为了减少升温 and 降温过程中热应力对膜层的影响, 升温速度和降温速度定为 $200\text{ }^\circ\text{C/h}$ 。热氧化时间不包括升温时间和降温时间。保温到设定时间后将样品取出, 利用精度为 0.1 g 的电子分析天平测量样品质量的增加量。作为对比, 将没有膜保护的 TiAl 基体与有膜的样品放在同一高温炉中同步加热氧化。测量完成后, 将盛有样品的坩埚再次放入炉中升温加热, 直至总的氧化时间为 100 h 。

2 结果与分析

2.1 样品形貌

实验开始, 首先在样品表面有气泡出现。随着电压升高, 微小的火花在样品表面出现并移动, 5 min 后火花逐渐变大, 变密。经过 15 min 处理, 火花数目开始减少。微弧电沉积处理 30 min 的样品表面 Al_2O_3 陶瓷膜的厚度为 $80\text{ }\mu\text{m}$, 膜层表面 SEM 形貌如图 1 所示。样品表面分布着熔融状颗粒, 颗粒的平均直径约 $20\text{ }\mu\text{m}$, 颗粒中间有小孔存在。这些小孔是在微弧放电过程中的放电孔道。从放大的照片图 1(b)中可以看出小孔的边缘光滑, 孔的直径大约在 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 之间。同时在膜的表面存在直径约 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 的少量大孔, 是沉积后期火花较大时的放电孔道。膜表面有裂纹出现, 如图 1(b)中箭头所指方格中的裂纹。应该是沉积过程中热应力作用的结果。

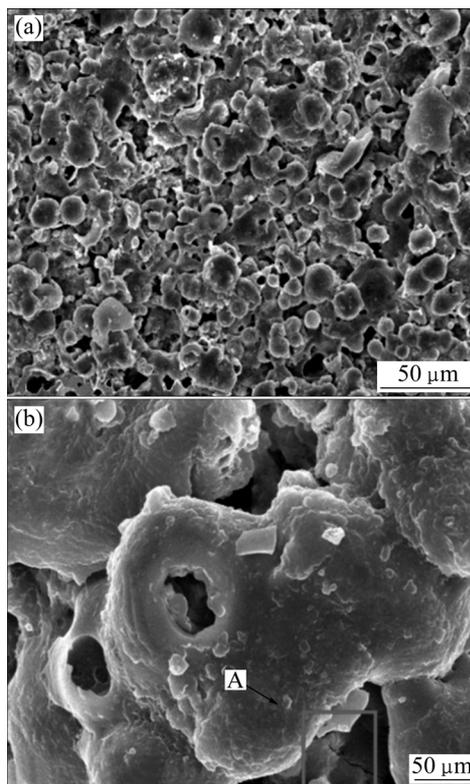
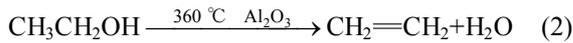
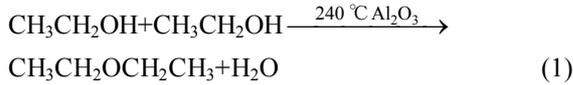


图 1 膜层的表面形貌

Fig.1 Morphology of coating

在两极施加电压后, Al 离子向阴极表面移动, 并有部分 Al_2O_3 生成, 对乙醇分解起催化作用。在电解液和 TiAl 基体表面有式(1)~(6)所示的反应发生, 氢气从阴极表面析出。当析出的氢气覆盖整个样品表面时,

在样品表面形成氢气薄层。此时两极间电压主要降落在这一薄层上, 使薄层内的场强迅速增大。当场强足以击穿氢气薄层时, 微弱的火花在样品表面出现。电沉积在阴极表面的 Al(OH)₃ 在火花区的高温作用下, 熔融并生成 Al₂O₃, 熔融物沿着放电通道喷出后遇到冷的电解液, 凝固在样品表面。火花的位置在样品表面不断移动, 膜的厚度不断增加。



2.2 膜层的物相组成

膜层的 XRD 谱如图 2 所示。膜层主要由 γ -Al₂O₃ 和 α -Al₂O₃ 相组成, 还有少量的不稳定相 ε -Al₂O₃。随着电压升高, α -Al₂O₃ 相的含量增加。由于火花放电作用, 样品表面局部温度很高, 沉积在 TiAl 基体表面的 Al(OH)₃ 脱水形成熔融态的 Al₂O₃, 液态的 Al₂O₃ 沿着放电通道向外喷出, 在通道外与电解液相遇并迅速冷却。由于高的凝固速率有利于 γ -Al₂O₃ 相的形成, 因此膜中 γ -Al₂O₃ 相的含量很高。膜的内层离电解液较远, 在火花放电的作用下, 温度很高, 促使 γ -Al₂O₃ 相转化为 α -Al₂O₃ 相。随着电压升高, 放电微弧区的温度升高, 导致更多的 γ -Al₂O₃ 相转化为 α -Al₂O₃ 相。在 XRD 谱中没有发现 TiAl 基体相的成份, 表明膜的厚度较大, 对基体的覆盖效果好。

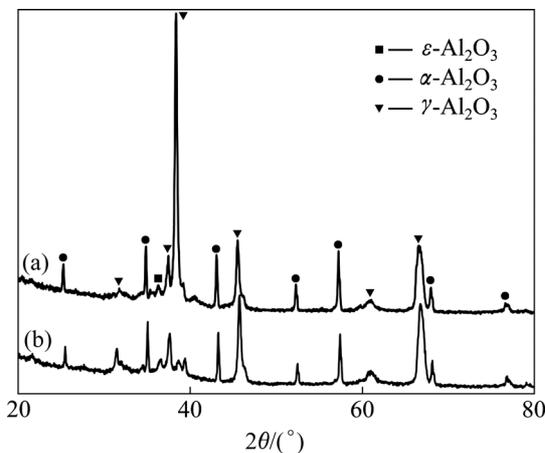


图 2 阴极微弧沉积膜的物相

Fig.2 XRD patterns of coatings deposited on TiAl alloys by cathodic microarc at 300 V (a) and 400V (b)

2.3 膜与基体的结合力

通过显微划痕试验测定陶瓷膜与基体之间的结合力, 结果如图 3 所示。图中显示在大约 20 N 附近出现超声信号。与典型的脆性开裂不同, 试验中只出现了 1 条信号线, 这可能与膜层的多孔结构有关。Al₂O₃ 膜是在电沉积和微弧放电的共同作用下形成的, 由于微弧放电作用, 界面附近的基体金属参与成膜过程, 因此制得的 Al₂O₃ 膜与基体之间形成很好的结合。划痕仪的金刚石压头在从膜层进入基体时两相界面处有超声信号出现。但是由于膜层的多孔结构以及韧性的 γ -Al₂O₃ 相的存在, 膜层被压头划开, 继续加载的过程中, 没有相应的超声信号出现, 表明膜/基之间的结合是良好的冶金结合。划痕表面 SEM 形貌如图 4 所示, 划痕从右向左扩展, 在其中部有白色的区域出现, 表明膜层开始划穿。在划痕的左侧, 压痕非常明显, 但是与基体之间结合良好, 显示膜的韧性良好。由显微硬度计测得膜的硬度为 HV1 100, 远高于 TiAl 基体的硬度 HV360, 说明薄膜具有很好的强度。

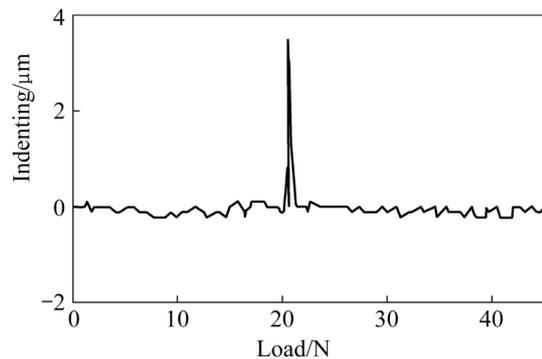


图 3 TiAl 基体表面 Al₂O₃ 膜的超声划痕信号

Fig.3 Ultrasonic signal of scratch for Al₂O₃ coatings.

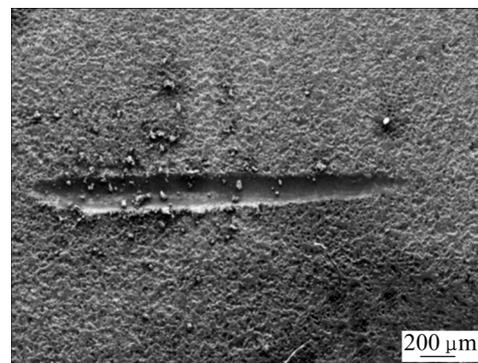


图 4 Al₂O₃ 膜划痕的表面形貌

Fig.4 Morphology of the scratch on Al₂O₃ coating

2.4 高温氧化动力学

图 5 所示是 TiAl 基体和基体表面的 Al₂O₃ 膜在

900 °C 的空气环境中质量随氧化时间的变化曲线。图 5 表明氧化过程中的质量变化可以分为 2 个阶段，前期质量增加较快，说明氧化速度较快。后期氧化速度明显变慢。在氧化时间 50 h 以内，无膜 TiAl 合金的质量增加较快，大约为 $3.1 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{h})$ ，而有膜的 TiAl 基体的质量增加速率只有 $1.7 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{h})$ 。氧化后期 TiAl 基体的质量增加速度下降为 $8.3 \times 10^{-8} \text{ g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{h})$ ，在 100 h 氧化后质量有继续增加的趋势，而有膜基体在氧化 75 h 后质量增加几乎为零，说明阴极微弧沉积制备的 Al_2O_3 膜对基体具有较好的保护作用。

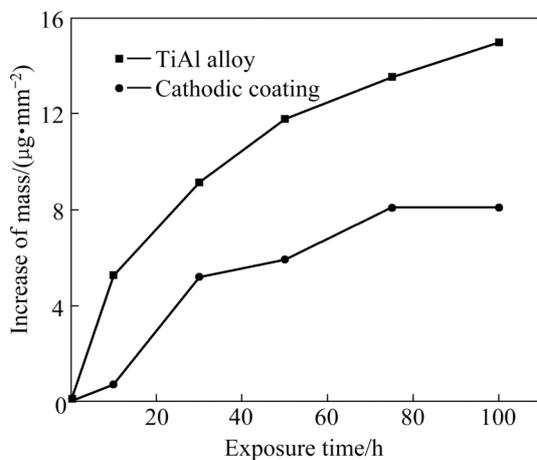


图 5 TiAl 合金与 Al_2O_3 膜层的氧化动力学曲线

Fig. 5 Curves of isothermal oxidation kinetics of TiAl alloy and cathodic coating

TiAl 合金在高温氧化过程中，氧化动力学曲线基本符合抛物线规律，合金表面形成的氧化膜对基体起保护作用，但由于 TiAl 合金的氧化产物主要是金红石和 Al_2O_3 相，其抗氧化能力比 Al_2O_3 弱。有 Al_2O_3 膜保护的样品表面形成了连续、致密的膜层，有效阻挡了氧离子向膜内的扩散，其抗氧化能力高于基体合金。

3 结论

1) 在 1 400 V 的脉冲直流电压下 30 min 阴极微弧沉积可以在 TiAl 合金表面制得厚度达 80 μm 的 Al_2O_3 陶瓷膜，该陶瓷膜具有多孔结构。

2) 陶瓷膜主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成，韧性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量较多。此外还有少量的不稳定相 $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。随着电压升高， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的含量增加。

3) 膜的硬度达到 HV1100，高于 TiAl 基体的硬度，膜与基体的结合力超过 20 N。

4) 900 °C 高温氧化动力学实验结果表明，制备的 Al_2O_3 陶瓷膜可有效提高基体的抗氧化性能。

REFERENCES

- [1] AUSTIN C M. Current status of gamma Ti aluminides for aerospace applications[J]. *Curr Opin Solid State Mater. Sci.* 1999, 4(3): 239–242.
- [2] LORIA E A. Gamma titanium aluminides as prospective structural materials[J]. *Intermetallics*, 2008, 8(9/11): 1339–1345.
- [3] KURANISHI T, HABAZAKI H, KONNO H. Oxidation-resistant multilayer coatings using an anodic alumina layer as a diffusion barrier on g-TiAl[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200(7): 2438–2444.
- [4] 曲恒磊, 周廉, 魏海荣. 低压预处理对 TiAl 抗氧化性的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2000, 12(5): 280–283.
QU Heng-lei, ZHOU Lian, WEI hai-rong. Effect of low oxygen partial pressure pretreatment on interrupted oxidation behavior of TiAl-based alloys[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2000, 12(5): 280–283.
- [5] STROOSNIJDER M F, ZHEND N, QUADAKKERS W J, et al. The effect of niobium ion implantation on the oxidation behavior of a $\gamma\text{-TiAl}$ -based intermetallic[J]. *Oxid Met*, 1996, 46(1/2): 19–35.
- [6] TANIGUCHI S, UESAKI K, ZHU Y C, et al. Influence of implantation of Al, Si, Cr or Mo ions on the oxidation behaviour of TiAl under thermal cycle conditions[J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, 266(1/2): 267–275.
- [7] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 122(2/3): 73–93.
- [8] XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Yong-chun, et al. Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy[J]. *Am Ceramic Soc*, 1998, 81(5): 1365–1368.
- [9] LI Xi-jin, WU Xiao-ling, XUE Wen-bin, et al. Structures and properties of ceramic films on TiAl intermetallic compound fabricated by microarc oxidation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(9/11): 5556–5559.
- [10] 李新梅, 李银锁, 憨勇. 钛表面阴极微弧电沉积制备氧化铝涂层[J]. *无机材料学报*, 2005, 20(6): 1493–1499.
LI Xin-mei, LI Yin-suo, HAN Yong. Preparation of alumina coatings on titanium by cathodic micro-arc electrodeposition[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, 20(6): 1493–1499.
- [11] 韩伟, 何业东, 王德仁, 等. 阴极气膜微弧放电沉积 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷涂层[J]. *稀有金属*, 2004, 28(4): 622–626.
HAN Wei, HE Ye-dong, WANG De-ren, et al. $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ coating prepared by cathodic plasma electrolysis deposition[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2004, 28(4): 622–626.

(编辑 汤金芝)