

阴极微弧放电制备 TiAl合金表面 Al₂O₃膜的高温氧化性能

李夕金¹, 薛文斌², 程国安²

(1. 河南大学 物理与电子学院, 河南 开封 475001; 2 北京师范大学 射线束与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875)

摘要: 在 Al(NO₃)₃ 溶液中利用阴极微弧放电沉积方法, 制备了 TiAl合金表面的 Al₂O₃膜, 膜的厚度为 80μm。空气环境下, 在 900 °C 下进行高温氧化实验。利用扫描电镜 (SEM) 和 X射线衍射 (XRD) 分析了样品在高温氧化前后的形貌和物相变化。100h 高温氧化后, Al₂O₃膜保持完整, 与基体有较好的结合。高温氧化前后物相均为 γ-Al₂O₃ 和少量的 α-Al₂O₃, 但是氧化后的膜层中出现了少量的 Rutile-TiO₂。阴极微弧沉积方法在 TiAl合金表面制备的 Al₂O₃膜能够有效地提高基体在 900 °C 时的抗氧化性能。

关键词: 阴极微弧沉积, TiAl, 高温氧化, Al₂O₃膜

DOI 10.3969/j.issn.1005-5053.2010.4.006

中图分类号: TG146.2; TG174.45 文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2010)04-0026-05

TiAl合金具有较高的强度和较低的密度, 与现有的航空用高温合金相比, 其在高温下具有更高的比刚度和比强度。因此, 被认为是一种极具应用潜力的航空发动机材料^[1]。但是由于铝和钛的氧化动力学条件和热力学条件十分接近, 在高温下氧化形成 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合物。由于 TiO₂ 不能有效地阻止 O²⁻ 的扩散, 导致合金在 700 °C 以上的抗氧化性不足^[2]。对合金进行表面处理, 实施材料表面改性, 可以在一定程度上提高 TiAl基合金的抗氧化性能。目前, TiAl表面改性技术有离子注入和离子渗入法以及表面涂层方法。离子注入 W, Si, Ta, Nb, 以及离子渗碳、渗氮、渗硼、表面渗铝等方法可以有效地改善 TiAl合金的高温氧化性能, 但是存在着制备过程复杂, 需要真空设备, 难以工厂化生产等问题^[3-5]。

电解液中微弧放电是一种对材料表面进行改性和薄膜制备的技术。该技术具有两个特点: 其一, 选择合适的电解液, 将待处理样品作为工作电极, 另加辅助电极作为对电极; 其二, 两极之间施加电压后, 在样品表面或表面附近产生微弧放电。微弧放电分为阳极微弧氧化和阴极微弧电沉积两种。文献报道

微弧氧化方法制备的陶瓷膜能够提高 TiAl合金的高温氧化性能^[6-9], 但是膜层的主要成分 Al₂O₃ 在长时间高温下容易分解, 形成的 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合膜层, 分解后的膜层不能对基体提供有效的保护。

在金属表面制备一层与基体结合良好的连续 Al₂O₃膜是提高基体高温氧化性能的有效方法。阴极微弧电沉积可以在样品表面制备连续的 Al₂O₃膜。其方法是将待处理样品作为阴极, 辅助电极作为阳极。由于电场作用, 电解液中的离子在样品表面形成沉积层。强电场作用使沉积层在沉积过程中发生微弧放电, 放电产生的等离子体形成局部高温区使沉积层烧结形成陶瓷层^[10,11]。陶瓷层在沉积过程中原位形成, 与基体之间形成冶金结合, 具有良好的结合力。同时, 膜中元素主要来自电解质的沉积, 受基体的影响很小, 可以通过改变电解液的元素调节陶瓷膜的组成成分, 从而改善、修饰膜的性能。本研究尝试利用阴极微弧放电沉积方法, 以 Al(NO₃)₃ 乙醇溶液为电解液, 在 TiAl合金表面制备了一层连续的 Al₂O₃膜, 并利用扫描电镜 (SEM)、X射线衍射 (XRD) 及能量分散 X射线谱 (EDS) 等方法, 分析了膜层在 900 °C 的高温氧化前后的物相和结构变化, 分析了膜层对改善 TiAl合金高温氧化性能影响。

1 实验步骤和方法

实验所用 TiAl合金成分 (atom fraction/%) 为

收稿日期: 2009-05-27; 修订日期: 2009-08-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10575011)

作者简介: 李夕金 (1968—), 男, 博士, 主要进行金属材料表面改性研究, (E-mail) lxjzbj@126.com.

Ti48Al2Cr2Nb₆ 线切割加工成 18mm × 12mm × 3mm 的样品,用砂纸依次粗磨、细磨,至 600#砂纸。经丙酮、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。使用频率为 50Hz 微弧氧化电源进行阴极微弧沉积,电解液为 0.4 mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 乙醇溶液。以 TiAl 基作为阴极,不锈钢容器作为阳极。沉积过程中保持电解液的温度不超过 60 °C。30 min 后将样品取出,去离子水冲洗,电吹风干燥。

将制备好的带有 Al_2O_3 膜样品放入箱式电阻炉中进行空气气氛下的高温氧化实验,作为对照,将裸露的 TiAl 合金样品也同时放入炉中加热。升温速率为 200 °C/h,温度升高到 900 °C 后保持温度不变。温度保持时间分别为 10h, 30h, 50h, 75h, 100h, 升温时间没有计算在温保时间内。达到设定时间后取出样品,自然冷却后,采用精度为 10^{-4} g 的分析天平测量样品的质量。质量测量完成后,再次将样品放入炉中加热,直到总的热氧化时间为 100h。经计算得到样品的氧化动力学曲线。

利用 DWH-A 型涡流无损测厚仪测得膜的厚度约为 80 μm。利用 JSM-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 及附带的 X 射线能量分散谱 (EDS) 分析了高温氧化前后膜的结构。氧化前后样品的物相结构利用 X Pert PRO MPD X 射线衍射仪 (XRD) 进行分析。

2 实验结果和讨论

2.1 样品的表面形貌及显微结构

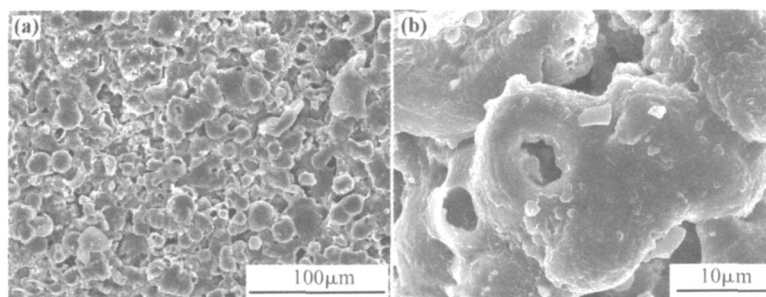


图 1 膜层的表面形貌 (a) 30 min; (b) 是 (a) 局部放大图像

Fig 1 The morphology of coating (a) 30 min; (b) local magnification of (a)

2.2 膜层的物相组成

对陶瓷膜进行 XRD 分析,见图 3。膜层成分以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相为主,还有少量的不稳定相 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在微弧等离子放电作用下脱水,形成熔融态的 Al_2O_3 。液态的

图 1 是样品表面形貌的 SEM 图像。可以观察到样品表面分布着熔融状的颗粒,平均直径约 20 μm。颗粒中间有小孔存在,从放大的图像 (图 1b) 可以观察到小孔的边缘光滑,孔的直径大约为 3 ~ 5 μm。小孔边缘光滑,有明显的熔融物流过后冷却的痕迹。这些小孔是微弧放电过程后残余的放电孔道。同时可以看到,样品表面存在少量直径约为 10 ~ 20 μm 的较大孔,是阴极微弧放电沉积后期较大火花的放电孔道。膜的沉积过程与微弧放电同步进行,沉积膜在等离子放电通道的高温作用下烧结形成氧化铝。氧化铝持续被微区高温熔化,沿放电通道向外喷出,在通道外部遇电解液冷凝并沉积在表面,使陶瓷膜逐渐加厚。放电通道的存在,导致膜的结构疏松多孔。随着放电的进行,氧化膜越来越厚,原来的放电通道不断被堵塞,部分形成封闭的盲孔,由图 2 可以观察到膜层内形成的这些孔洞。随着膜层变厚,膜内电场强度减弱,放电火花变小,最后进入暗火花沉积阶段。此时新的熔融物不能填充成膜过程中形成的盲孔,因此后期的微弧沉积过程不能提高膜的致密性。由 EDS 线扫描得到的元素分布曲线可以看到 (图 2) 膜中的元素成分主要是 Al 和 O,而基体中的 Ti 元素在膜中的含量很低,表明基体元素对膜层的影响很小,基本不能参与陶瓷膜的成膜反应,不能形成基体的陶瓷膜,因此得到不含基体元素的氧化铝薄膜。图中也可以看出,放电范围局限在微区,靠近膜附近的基体中 O 的含量很低,表明沉积过程对基体的影响不大。

Al_2O_3 沿着放电通道向外喷出,在通道外与电解液相遇而迅速冷却,高的凝结速率有利于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的形成,因此膜中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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,局部温度很高,使部分 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转化,但实验结果显示膜层以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相为主。与图 3 中 TiAl 基体

比较,陶瓷膜表面的 XRD 图谱中没有发现基体相的成分,表明膜的厚度较大,已经完整地覆盖了基体,得到连续的 Al_2O_3 膜。

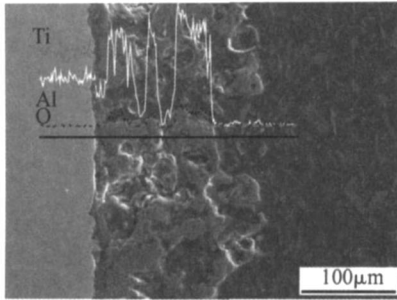


图 2 阴极微弧沉积膜界面结构及元素分布

Fig. 2 Cross-section structure and element distribution of cathodic microarc coating

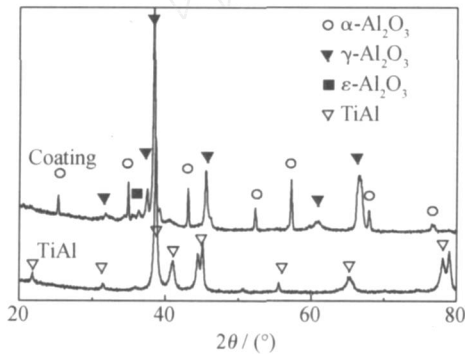


图 3 阴极微弧沉积膜和 TiAl 合金的物相结构

Fig. 3 XRD pattern of cathodic microarc deposition coating and TiAl substrate

2.3 高温氧化

分别将 TiAl 基体和阴极微弧沉积膜样品在 900 的空气环境中氧化处理,得到其质量随氧化时间增加的变化曲线,如图 4 所示。动力学曲线表明氧化过程中的质量变化大致可以分为两个阶段,前期质量增加较快,氧化速率较快,后期氧化速率明显变慢。氧化时间在 50h 以内, TiAl 基体的质量增加较快,大约为 $3.1 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{h})$,而有膜的样品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 基体的质量增加速率降为 $8.3 \times 10^{-8} \text{ g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{h})$,经过 100 h 氧化后质量有继续增加的趋势,而有膜样品在氧化 75h 后质量增加几乎为零。

3 分析和讨论

对 100 h 高温氧化后的 TiAl 基体和有膜保护的样品进行 SEM 分析。可以看到, TiAl 基体表面分布着规则的氧化物晶态颗粒(图 5a)。颗粒尺寸在 0.5

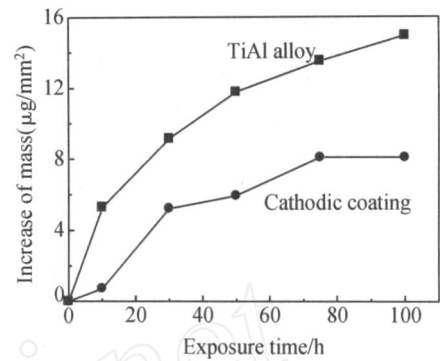


图 4 阴极微弧沉积膜的氧化动力学曲线

Fig. 4 Dynamics of isothermal oxidation

~1.5 μm 之间,个别颗粒可达 2 μm 以上。颗粒取向杂乱,颗粒之间有较多的缝隙,这些缝隙提供了氧向基体扩散的通道,使得氧容易进入到基体表面,加快了基体的氧化速率。另一方面,由于氧化物颗粒之间结合松散,氧化过程中容易从基体上脱落,实验中肉眼观察就可以看到脱落的粉末状氧化物。以上结果表明 TiAl 基体在高温氧化过程中形成的氧化膜不能对基体提供有效的保护。

阴极微弧制备的 Al_2O_3 膜保护的样品经过 100 h 氧化后,表面熔融物颗粒部分破碎,但是膜整体完整,没有出现膜脱落的现象(图 5b)。

利用 SEM 分析高温热氧化后 TiAl 合金表面结构和阴极微弧沉积膜的界面,并分析了膜内元素分布,结果如图 6 所示。基体高温氧化后,表面生成氧化膜的厚度约 8 μm,膜与基体间存在明显的缝隙,缝隙的存在容易导致膜从基体上脱落(图 6a)。EDS 线分析结果也表明在靠近基体的位置有缝隙存在。热氧化膜明显分为两层,外层较为致密、连续,Al 的含量很高,但是膜的内层 Ti 含量高于 Al,形成 Ti 氧化物为主的内层。O 在 Ti 的氧化物中具有高的扩散系数,使基体的表面不断被氧化。内氧化的不断出现,使界面处出现了孔隙以致裂缝。缝隙内氧富集,形成新的氧化中心,使外层形成的氧化膜逐渐脱落。高温氧化过程中,热氧化膜反复形成、脱落,不能对基体形成完整的保护,降低了基体的抗氧化能力。

表面制备氧化铝膜的样品经热氧化后,截面结构显示原有的氧化铝膜保持完整,图 6b 可以看到在靠近基体处出现一层厚度约 10 μm 的致密膜层。在热氧化过程中,陶瓷膜的多孔结构可以缓解热应力,有利于制备的氧化铝膜保持完整。膜/基截面出现的致密层是热氧化过程中出现的热氧化生长层,从元素分布来看,致密层中元素形成均匀的梯度分

布, Ti元素从膜基界面向膜外均匀减少, Al的含量与 Ti形成互补。致密层的外部几乎完全由 Al₂O₃ 组成, 这来源于高温氧化过程中陶瓷膜中 Al元素向内部扩散, 提高了致密层氧化膜中 Al的含量。由于致密层内 Al的含量与 Ti的含量形成互补的梯度分布, 膜与基体之间形成良好的结合, 在热氧化过程中

不易脱落, 提高了其抗氧化能力。结合图 4 的氧化动力学曲线分析, 在热氧化的初期, 有膜保护的样品其氧化速率较高, 可能由于此阶段形成的致密层很薄, 对氧的阻碍作用较小的原因。高温氧化 100 h 后, 致密层已达到 10 μm, 较好地阻挡了氧的进入, 膜的热氧化增重很小, 接近于零。

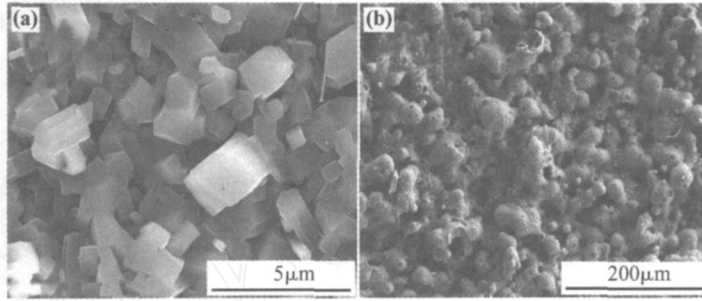


图 5 100 h 高温氧化后的表面形貌 (a) TiAl 基体; (b) 阴极微弧沉积膜

Fig. 5 The morphology after 100 h isothermal oxidation (a) TiAl; (b) Al₂O₃ coating

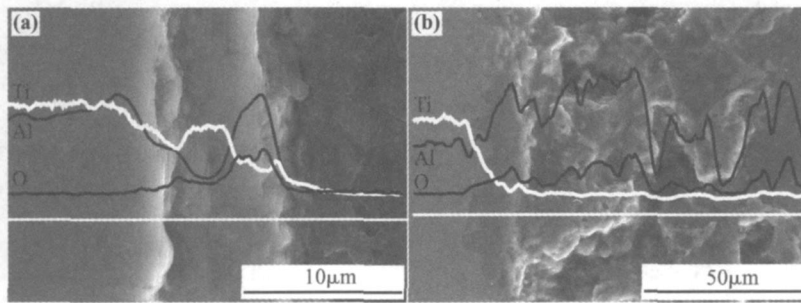


图 6 100h 高温氧化后界面结构及元素分布 (a) TiAl 合金; (b) 有膜样品

Fig. 6 Cross-sectional microstructure and elements distribution after 100 isothermal oxidation

(a) TiAl; (b) coated sample

对高温氧化后的样品表面进行 XRD 分析 (图 7), TiAl 基体氧化的主要产物是 Rutile-TiO₂ 和 α-Al₂O₃, Rutile-TiO₂ 与 α-Al₂O₃ 的相对含量之比可以达到 4:1。大量 TiO₂ 的形成导致高温氧化过程形成的氧化膜疏松, O²⁻ 容易通过疏松的氧化膜进入膜/基表面。随着氧化时间延长, 氧化膜容易从基体上脱落, 无法对基体提供有效的保护, 氧化增重较快。而阴极微弧沉积制备 Al₂O₃ 膜的样品经过高温氧化后, 表面以 α-Al₂O₃ 相为主, Rutile-TiO₂ 含量明显减少。对比高温氧化前后的有膜样品的 XRD 谱 (图 3 和图 7), 高温氧化后不稳定相 γ-Al₂O₃ 消失。在 900 °C 时从 α-Al₂O₃ 向 γ-Al₂O₃ 相的转变很少, 经过 100 h 加热, 陶瓷膜仍然以韧性的 α-Al₂O₃ 相为主, 使膜具有良好的韧性和延展性, 同时膜的疏松结构也有利于缓解氧化变化过程中产生的热应力, 使膜层保持完整, 对基体起到了好的保护作用。实验显

示, 在长期热氧化过程中, 阴极微弧陶瓷膜能有效的降低基体的氧化增重, 提高基体的抗氧化能力。

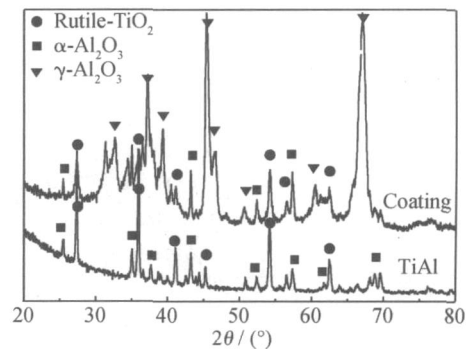


图 7 100 h 高温氧化后样品表面物相

Fig 7 XRD pattern of samples after 100 h isothermal oxidation

4 结 论

(1)利用阴极微弧沉积方法在 TiAl合金表面制备了厚度为 80 μ m的氧化铝陶瓷膜,陶瓷膜具有多孔结构。

(2)陶瓷膜主要由 α -Al₂O₃ 和 γ -Al₂O₃ 相组成, α -Al₂O₃ 相含量较多。

(3)高温氧化实验表明制备的 Al₂O₃ 膜在 900 $^{\circ}$ C 下保持完整,与基体保持良好的结合,可以有效地提高基体的抗氧化性能。

参考文献:

- [1] 李成功,傅恒志,于翹,等. 航空航天材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2002 1: 79 - 100.
- [2] AUSTIN C M. Current status of gamma Ti aluminides for aerospace applications[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1999, 4: 239 - 242.
- [3] 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]. Materials Science and Engineering(A), 1999, 266: 267 - 275.
- [4] STROOSNIDER M F, ZHENG N, QUADAKKERSW J, *et al* The effect of niobium ion implantation on the oxidation behavior of a γ -TiAl Based intermetallic[J]. Oxidation of Metals, 1996, 4: 19 - 35.
- [5] HAANAPPEL V A C, SCHMUTZLER H J, STROOSNIDER M F. The minerals in surface performance of titanium[J]. Metals & Materials Society, 1997: 129 - 135.
- [6] YEROKHINA L, NIE X, LEYLAND A, *et al* Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 122(2~3): 73 - 93.
- [7] XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Yong-chun Y, *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.
- [8] LIXI-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.
- [9] 李夕金,程国安,薛文斌,等. Ti₃Al基合金微弧氧化膜的制备和性质 [J]. 航空材料学报, 2007, 27(5): 1 - 5.
- [10] 韩伟,何业东,王德仁,等. 阴极气膜微弧放电沉积 ZrO₂-Y₂O₃陶瓷涂层 [J]. 稀有金属, 2004, 28(4): 622 - 626.
- [11] JIN Qi-an, XUE Wen-bin, LIXI-jin, *et al* Al₂O₃ coating fabricated on titanium by cathodic microarc electrodeposition [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 476: 356 - 359.

High Temperature Oxidation Properties of Al₂O₃ Coating on TiAl Alloy Fabricated by Cathodic Microarc Deposition Method

LIXI-jin¹, XUE Wen-bin², CHENG Guo-an³

(1. School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475001, Henan China; 2. Key Laboratory for Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: A Al₂O₃ coating with the thickness of 80 μ m was prepared on the surface of TiAl alloy in Al(NO₃)₃ electrolyte by cathodic microarc deposition technology. The isothermal oxidation test was performed under 900 $^{\circ}$ C in atmosphere environment. Before and after high temperature oxidation, the morphology, microstructure and phase constitutions of the coating were detected by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS) and scanning electron microscopy (SEM). After isothermal oxidation, the coating was intact and adhesive well to the substrate. The mainly constitutions of prepared coating were α -Al₂O₃ and a small amount of γ -Al₂O₃. In addition, amount of Rutile-TiO₂ was detected in the coating after oxidation test. The anti-oxidation property of TiAl alloy was improved obviously by as prepared Al₂O₃ coating at 900 $^{\circ}$ C.

Key words: Cathodic microarc deposition; TiAl; high temperature oxidation; Al₂O₃ coating