

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42654

# TC4 合金表面激光熔覆 TiAl 涂层的高温循环氧化行为<sup>1</sup>

周璇, 肖华强, 赵欣鑫, 田雨鑫, 冯进宇, 肖易

(贵州大学 机械工程学院, 贵阳 550025)

**摘 要:**采用激光熔覆工艺在 TC4 合金表面制备了 TiAl 涂层,研究 TC4 基体与 TiAl 涂层在 600、800、900、1000 °C 下循环氧化 50 h 的氧化行为,分析其氧化动力学行为、氧化膜的物相、表面形貌及元素分布,并对其高温氧化机理进行了阐述。结果表明:涂层氧化动力学曲线近似符合抛物线规律,且单位氧化增重和氧化速率均比 TC4 基体小。TiAl 涂层在 600、800、900 °C 和 1000 °C 下的氧化增重分别为 TC4 基体的 12.5%、20%、55.6% 和 35.7%。TiAl 涂层的氧化产物主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$ ,在 600~900 °C 之间氧化物均匀致密无破损,1000 °C 下出现氧化皮的破损剥落。TiAl 涂层的氧化极限较 TC4 基体至少提高了 300 °C,表现出优异的高温抗氧化性能。

**关键词:** TC4 钛合金; 激光熔覆; TiAl 涂层; 高温循环氧化; 氧化动力学

**中图分类号:** TG174

**文献标志码:** A

TC4 钛合金 (Ti6Al4V) 在比强度、耐热性、耐腐蚀性等方面有着优异的性能表现,被广泛应用于航空航天、船舶、石油和军工等领域<sup>[1-4]</sup>。但由于 TC4 合金高温抗氧化性能差,限制了其在高温环境的应用<sup>[5-7]</sup>。激光熔覆作为一种具有热影响区域小、熔覆层与基体相容性好、涂层组织均匀致密等优点的表面改性技术,广泛应用于 TC4 合金表面改性<sup>[8-11]</sup>。LIU 等<sup>[12]</sup>在 TC4 钛合金表面激光熔覆原位合成了原子百分比不同的两种 Ti-Al-Si 复合涂层,发现在 800 °C×24 h×5 次循环氧化条件下,涂层单位面积的氧化增重分别约为 2.8  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  和 3.3  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,高温氧化性能较基体分别提高了 12.5 倍和 10.6 倍。KE 等<sup>[13]</sup>以 Ni-48%Mo-32%Si 混合粉末为原料,采用激光熔覆在 TC4 合金表面制备复合涂层,结果表明经恒温 800 °C 氧化 100 h 后,复合涂层的氧化膜主要由  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  和 NiO 组成,结构连续致密,表现出较好的高温抗氧化性能。MAO 等

**基金项目:** 国家自然科学基金资助 (52065009); 贵州省科技计划项目资助 (黔科合基础-ZK[2021]一般 269); 贵阳市科技计划项目资助 (筑科合同[2021]1-4 号); 国家重点研发计划“科技助力经济 2020”重点专项项目资助 (SQ2020YFF0421630)

**通信作者:** 肖华强,教授,博士; 电话: 13984168037; E-mail: xhq-314@163.com

<sup>[14]</sup>通过微弧氧化和溶胶-凝胶法在 TC4 钛合金表面合成了制备 MAO-YSZ 复合涂层,结果表明涂层在 700 °C 下氧化 100 h 后,形成了外层以 ZrO<sub>2</sub> 为主,内层以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主的氧化膜,氧化增重仅为基体的 14%。

TiAl 合金具有很好的高温性能、密度低、弹性模量和比强度高,抗蠕变和抗腐蚀性能良好等优点,可作为高温环境钛合金零件的表面防护涂层<sup>[15-17]</sup>。MALIUTUNA 等<sup>[18]</sup>在钛合金表面激光熔覆了 Ti48Al2Cr2Nb 涂层,研究了涂层结构和其在 700, 800, 900 °C 下循环氧化 100 h 后的性能,发现加入 Cr 和 Nb 能改善钛合金的氧化性能。ZHANG 等<sup>[19]</sup>采用激光原位合成技术在 TC4 钛合金表面制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti-Al 金属间化合物基复合涂层,发现涂层在 600 °C 和 800 °C 下持续氧化 15 h 后的高温抗氧化性能分别是基体的 6.83 倍和 3.94 倍。TiAl 合金不仅具有较好的高温性能,同时与 TC4 基体具有很好的界面相容性,相对于各类陶瓷涂层而言,利用激光熔覆工艺能够在 TC4 表面制备出兼具界面强韧性及表面功能性的 TiAl 合金涂层。

本文采用激光熔覆在 TC4 基体上制备了 TiAl 金属间化合物涂层,通过分析 TC4 基体和 TiAl 合金涂层在不同温度下的氧化动力学曲线、氧化速率、宏观形貌、氧化层物相、微观组织及元素分布,明晰了 TC4 合金表面熔覆 TiAl 金属间化合物的高温氧化机理,为高温等极端服役条件下 TC4 表面 TiAl 涂层的制备及应用提供理论支持。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 激光熔覆涂层制备

使用 TC4 作为基材, Ti4822 (Ti-48Al-2Cr-2Nb) 粉末 (15 μm~53 μm) 作为熔覆粉末。利用自带氩仓的 YLS-6000 型光纤激光器进行熔覆,采用预置方式在 40 mm×20 mm×10 mm 的 TC4 基板上铺设约 1.5 mm 厚的 Ti4822 合金粉末,激光熔覆功率 2300 W,扫描速度 4 mm·s<sup>-1</sup>,光斑尺寸 10 mm×2 mm,通入氩气流量 10 L/min。图 1 为前期工作<sup>[20]</sup>获得的涂层试样及典型的涂层 SEM 形貌,涂层主要由等轴 α<sub>2</sub>/γ 相及含有少量 γ 相的 α<sub>2</sub> 相组成。

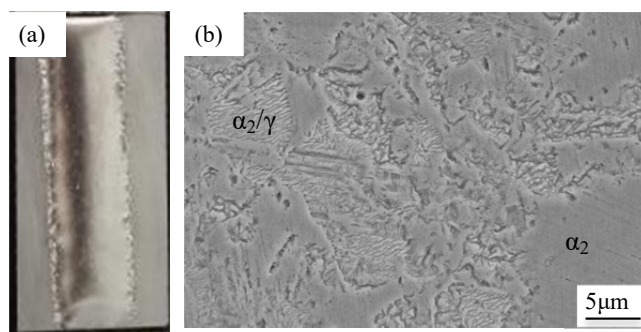


图 1 TiAl 复合涂层的熔覆形貌及 SEM 照片

Fig. 1 Melting morphology and SEM micrographs of TiAl composite coating: (a) Melting morphology; (b) SEM micrographs

## 1.2 循环氧化实验

将涂层试样切制成一面基体一面涂层的  $15\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$  的矩形薄片并进行磨抛, 在薄片边缘切割直径约为  $2\text{ mm}$  的小孔, 用镍铬丝将其悬挂放置于坩埚之中, 用同样的方法制备没有涂层的基体对比试样, 根据面积计算涂层增重。试样放在箱式电阻加热炉中进行高温循环氧化实验, 分别在  $600$ 、 $800$ 、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下循环氧化  $50\text{ h}$ 。实验前先称量坩埚、镍铬丝和试样未氧化试样的重量, 当到达氧化时间迅速取出空冷  $10\text{ min}$ , 称量整个坩埚 (包括试样、坩埚和镍铬丝) 的重量, 再放入炉中继续氧化。为了保证氧化动力学曲线的准确性, 在氧化开始后  $30\text{ min}$ 、 $1\text{ h}$ 、 $2\text{ h}$ 、 $3\text{ h}$ 、 $5\text{ h}$  时取出称重, 之后每隔  $5\text{ h}$  称重一次直到  $50\text{ h}$ 。

## 1.3 材料表征

用 ZEISS Gemini 300 场发射扫描电子显微镜(SEM)和能量色散谱(EDS)对涂层截面组织、涂层和基体的氧化层进行显微结构表征。采用帕纳科 X'Pert PRO X, Bruker X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)对氧化层物相组成进行分析。

# 2 结果与分析

## 2.1 氧化表面的宏观形貌

图 2 为不同温度下 TC4 和 TiAl 涂层循环氧化  $50\text{ h}$  后的表面形貌, 由图可以看出随温度升高涂层和 TC4 氧化物颜色越深, 说明涂层和 TC4 各温度下的氧化产物或含量不同。TC4 在  $600\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  均发生明显氧化,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  基体表面出现完整氧化膜且氧化表面平整, 并未出现氧化膜脱落。  $800\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  均出现氧化膜破裂脱落的现象, 且随温度升高生成的氧化膜厚度和体积越大, 说明 TC4 合金的氧化极限在  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  附近。与 TC4 基体相比, 涂层整体的氧化膜较为完整, 涂层在  $600\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  氧化后表面光滑平整, 氧化膜完整没有出现破裂及剥落现象,  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  时涂层边缘及悬挂孔周围的氧化膜发生少量剥落, 涂层中部的氧化膜产生裂纹但并未脱落。这说明涂层在  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下循环氧化  $50\text{ h}$  后氧化膜能够保持完整而不破裂, 涂层具有较好的抗循环氧化性能, 其氧化极限可达  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

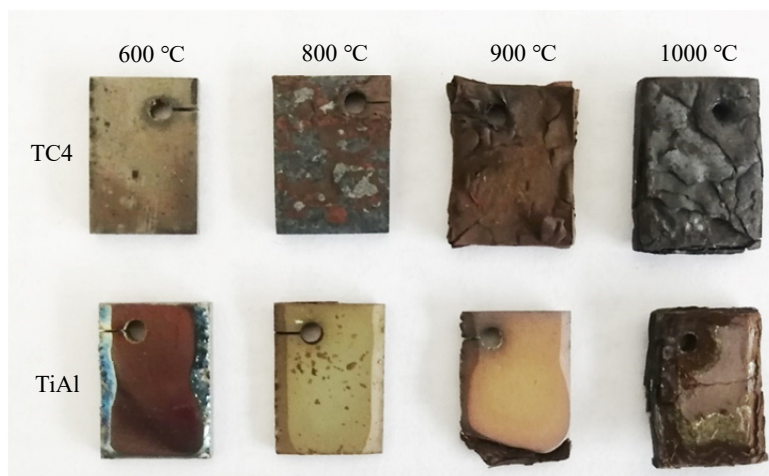


图2 TC4基体和TiAl涂层循环氧化50 h后的宏观形貌

Fig. 2 Macroscopic morphologies of TC4 substrate and TiAl coating after cyclic oxidation for 50 h

## 2.2 循环氧化动力学曲线

图3为TC4与TiAl涂层在不同温度下循环氧化50 h后的动力学曲线。由图3(a)可以看出,随温度升高TC4氧化越明显,氧化曲线持续上升。在600 °C下循环氧化后仅增重 $0.8 \text{ mg/cm}^2$ ,说明在此温度下TC4具有一定的抗氧化性能;800、900 °C和1000 °C下的循环氧化增重分别为 $17.5 \text{ mg/cm}^2$ 、 $70 \text{ mg/cm}^2$ 和 $170 \text{ mg/cm}^2$ ,随着温度增加TC4氧化增重明显增加。由图3(b)可知,随温度升高TiAl涂层氧化增重越明显,且不同温度的氧化增重规律有较大差异。在600 °C和800 °C下氧化增重较小,且随时间呈线性上升趋势,在600 °C和800 °C下循环氧化50 h后的氧化增重分别为 $0.1 \text{ mg/cm}^2$ 和 $3.5 \text{ mg/cm}^2$ ,分别约为相同温度下TC4的12.5%和20%。当温度升高至900 °C和1000 °C时,涂层氧化增重较为明显,分别为 $40 \text{ mg/cm}^2$ 和 $60 \text{ mg/cm}^2$ ,分别约为相同温度下TC4的55.6%和35.7%。说明在600~1000 °C的区间内TiAl涂层比TC4具有更优异的抗氧化性能。

从图3(a)和图3(b)中可以看出,TC4在600~1000 °C时和TiAl涂层在600~800 °C时氧化动力学曲线都持续上升,没有出现平缓趋势,但是导致两者出现的原因不同。TC4在800~1000 °C下的氧化过程中TC4的氧化膜均出现剥落现象,曲线的持续增长是TC4氧化膜破裂剥落或内部持续氧化造成,这说明600 °C及其以上氧化物不致密。而在600~800 °C下TiAl涂层由于温度相对较低,涂层表面没有完全被氧化,形成的氧化膜覆盖不全面,导致没有氧化膜保护的部位持续氧化或氧化膜进一步氧化。TiAl涂层在900 °C下氧化到40 h左右时涂层氧化增重趋于平缓,此时涂层表面形成了致密氧化膜阻碍了进一步的氧化,并且氧化结束后氧化层分布均匀表面平整,未出现剥落现象,说明了TiAl涂层在600~900 °C范围内能形成结合良好的致密氧化膜,呈现了较好的抗氧化性。而1000 °C下TiAl涂层的氧化膜会被破坏,导致涂层氧化持续

进行, 相比于其他温度下的平稳增重, 1000 °C 下的氧化增重曲线分成几个阶段, 氧化增重迅速上升到 2 h 左右时趋于平缓, 到了 25 h 之后氧化增重又急速上升说明初始生成的氧化膜较为致密, 具有一定的抗氧化作用, 但是随着时间的延长, 氧化膜出现破裂, 由此说明 TiAl 涂层的氧化破坏极限在 900~1000 °C 之间, 与 TiAl 合金的抗氧化极限相符。

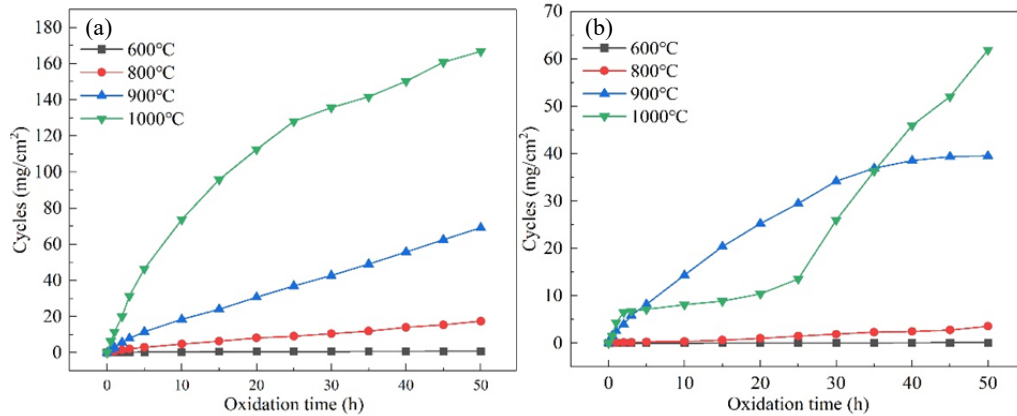


图 3 TC4 基体与 TiAl 涂层在不同温度的氧化动力学曲线: (a)TC4 基体; (b)TiAl 涂层

Fig. 3 Oxidation kinetics curves of TC4 substrate and TiAl coating at different oxidation temperatures: (a) TC4 substrate; (b) TiAl coating

为了研究循环氧化增重规律, 将 TC4 与 TiAl 涂层的单位增重数据与时间进行线性变化或抛物线变化的拟合, 得到不同温度下的单位氧化增重与时间或者时间平方根的拟合曲线如图 4 所示。由图 4(a)可知, 对 TC4 的单位增重数据与时间进行抛物线变化的拟合, TC4 在 4 个温度下拟合相关系数  $R^2$  均超过了 0.96, 说明氧化数据与拟合函数高度吻合, 氧化数据符合抛物线变化规律。拟合曲线的斜率  $K$  代表氧化增重速率, 600、800、900 °C 和 1000 °C 的氧化速率分别为  $0.116 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$ 、 $2.411 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$ 、 $9.738 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$  和  $25.703 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$ 。

由图 4(b)可知, 在 600 °C 和 800 °C 时, 对 TiAl 涂层的单位增重数据与时间进行线性拟合, TiAl 涂层的相关系数分别为  $R^2=0.904$ ,  $R^2=0.982$ , 氧化增重数据与拟合函数高度吻合, 说明符合线性变化规律; 在 900 °C 和 1000 °C 时, 对 TiAl 涂层的单位增重数据与时间进行抛物线变化的拟合, 900 °C 时相关系数为  $R^2=0.984$ , 说明符合抛物线变化规律。在 1000 °C 时, 循环氧化规律分为 3 个阶段, 三段拟合相关系数分别为  $R^2=0.969$ 、 $R^2=0.995$ 、 $R^2=0.984$ , 说明三个阶段均符合抛物线变化规律。由图 3(b)可知 TiAl 涂层在 600 °C 和 800 °C 时氧化速率分别约为  $0.002 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 、 $0.066 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ , 远低于 TC4 合金的氧化速率; 900 °C 时氧化速率为  $6.477 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$ , 是 TC4 合金的 66.7%; 1000 °C 时三个阶段的氧化速率分别为  $4.355 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$ 、 $0.979 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$  和  $20.741 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$ , 三个阶段平均氧化速率约为  $8.835 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{0.5})$ , 约为 TC4 合金的 33.3%。

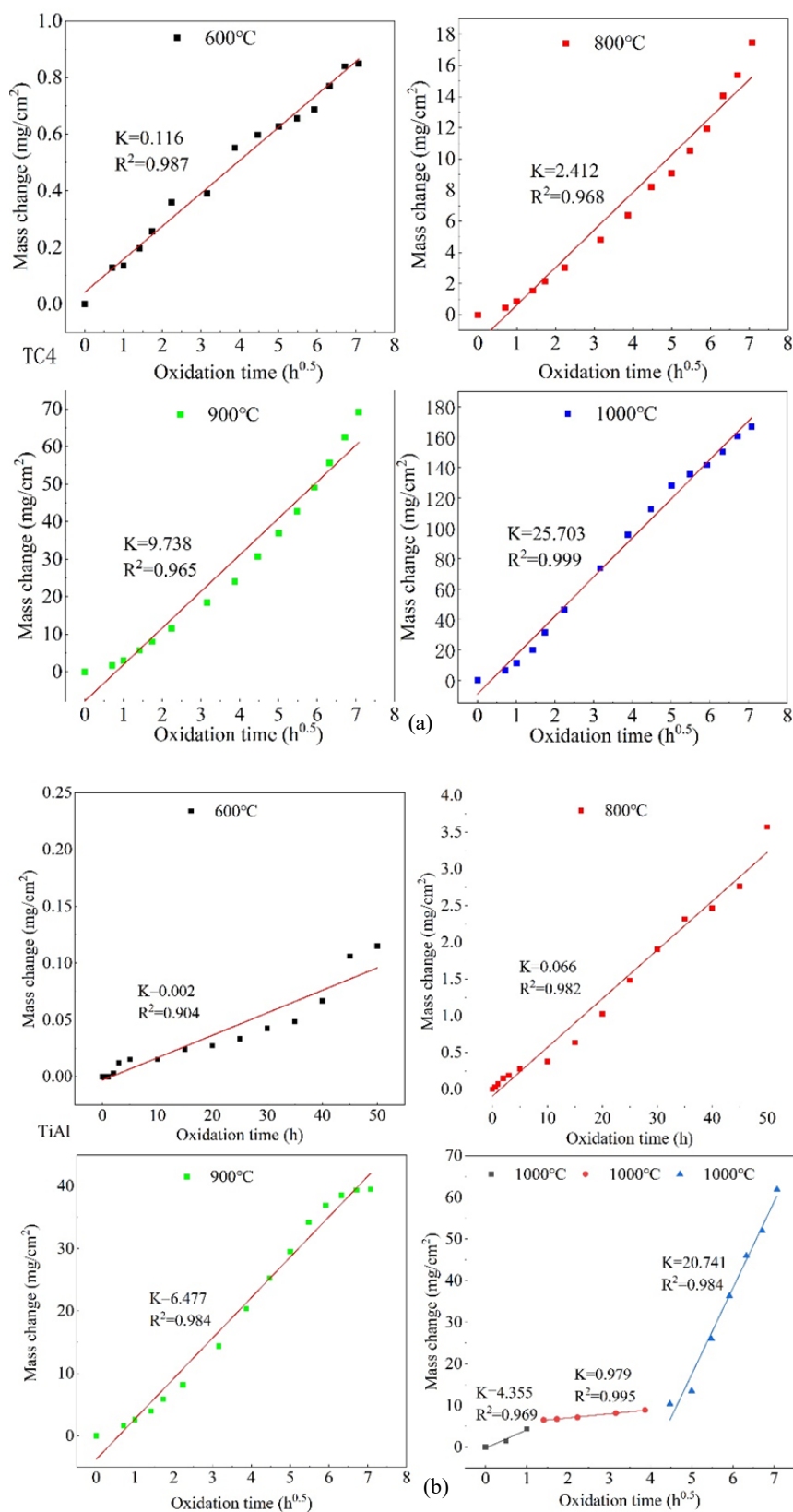


图4 TC4基体与TiAl涂层氧化增重和氧化时间或氧化时间平方根的线性拟合曲线: (a)TC4基体; (b)TiAl涂层

Fig. 4 Linear fitting curve of oxidation weight gains with oxidation time (or time square root) of TC4 substrate and TiAl coating: (a)

TC4 substrate; (b) TiAl coating

## 2.3 氧化产物及氧化形貌

### 2.3.1 氧化表面的物相组成

图 5 为 TC4 和 TiAl 涂层在不同温度下循环氧化 50 h 后的 X 射线衍射图。由图 5(a)可以看出, TC4 在 600 °C 下的氧化产物主要为  $\text{Ti}_6\text{O}$  和  $\text{Ti}_3\text{O}$ , 还有少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiVO}_4$ , 说明在温度较低时 TC4 氧化会先生成  $\text{Ti}_6\text{O}$  和  $\text{Ti}_3\text{O}$  等不同价位的 Ti 的氧化物, 随温度升高会进一步氧化为  $\text{TiO}_2$ 。在 800~1000 °C 下 TC4 氧化产物主要为  $\text{TiO}_2$ , 其次是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiVO}_4$ 。在 4 个温度下, TC4 氧化表面物相测试结果表明表面均为氧化物, 故 TC4 表面完全氧化, 但氧化增重持续增加且没有减缓趋势, 进一步说明 TC4 氧化物并不致密, 不具备显著的抗氧化保护作用。而研究表明<sup>[21-22]</sup>,  $\text{TiO}_2$  膜并不致密不具备抗氧化作用,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜是优异的抗氧化膜, 但 TC4 氧化生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜不能覆盖基体表面, 它的抗氧化优势不明显。

由图 5(b)可以看出, TiAl 涂层 600 °C 下氧化表面主要 TiAl、 $\text{Ti}_3\text{Al}$  和少量  $\text{TiO}_2$ , 说明涂层在此温度下发生局部选择性氧化, 涂层具有很强的抗氧化性。800~900 °C 氧化表面均检测出少量 TiAl 相, 且随温度升高 TiAl 逐渐减少, 说明 TiAl 涂层在 800~900 °C 循环氧化 50 h 后涂层表面还未完全氧化, 这与 600~900 °C 时 TiAl 涂层的氧化动力曲线持续上升而没有出现平缓保持一致; 而 1000 °C 涂层氧化表面没有检测到 TiAl 相, 表明涂层在 1000 °C 下表面完全氧化, 在 900 °C 以下氧化物能形成致密氧化膜, 对涂层起到保护作用, 这与涂层循环氧化动力学曲线分析一致。

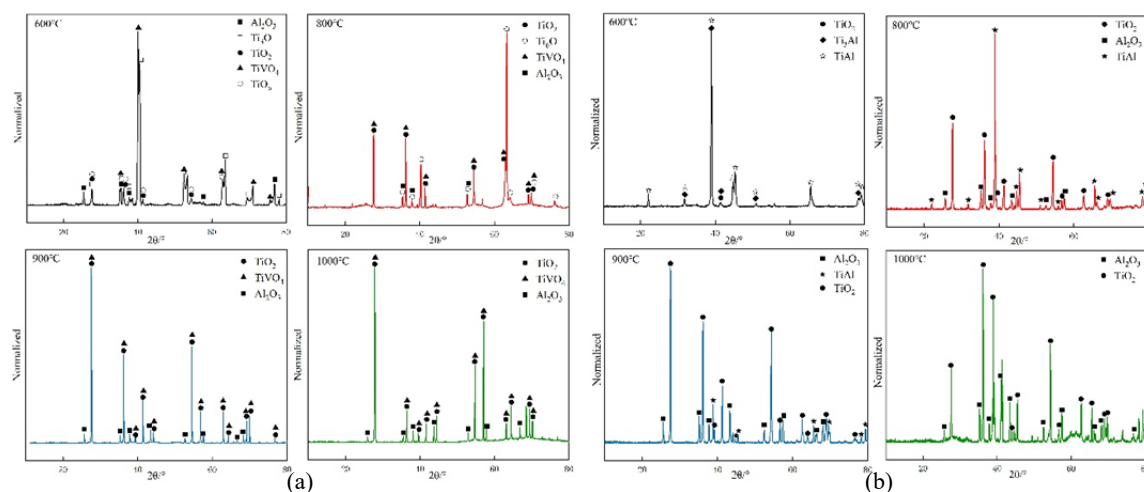


图 5 不同温度下循环氧化 50 h 后 TC4 基体和 TiAl 涂层表面的 XRD 图谱: (a)TC4 基体; (b)TiAl 涂层

Fig. 5 XRD patterns of TC4 substrate and TiAl coating after cyclic oxidation for 50 h at different temperatures: (a) TC4 substrate; (b)

Ti-Al coating

### 2.3.2 TC4 基体氧化表面的微观形貌

图 6 为 TC4 在不同温度下循环氧化 50 h 后的氧化表面形貌, 表 1 为图 6 所示测试能谱点 EDS 分析结

果。结合 TC4 表面宏观形貌并对比图 6(a)/(c)/(e)/(g)可以看出, TC4 在 600 °C时氧化表面没有剥落, 微观形貌与其他温度有明显区别, 结合 EDS 可知, 600 °C下 O 的原子百分比为 78.12%, 而 Al 的原子百分比只有 21.88%, 说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量很少, 氧化产物主要为聚集成板条状的  $\text{Ti}_6\text{O}$  和  $\text{Ti}_3\text{O}$ , 而细小分散的颗粒状为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiVO}_4$ 。由图 6(d)/(f)/(h)可以看出, 在 800~1000 °C下随着温度升高, 氧化层逐渐加厚, 晶粒逐渐增大, 结合 TC4 氧化表面的 XRD 物相分析可知, 800 °C以上氧化产物主要为逐渐增大的块状  $\text{TiO}_2$ , 并伴有少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiVO}_4$ 。

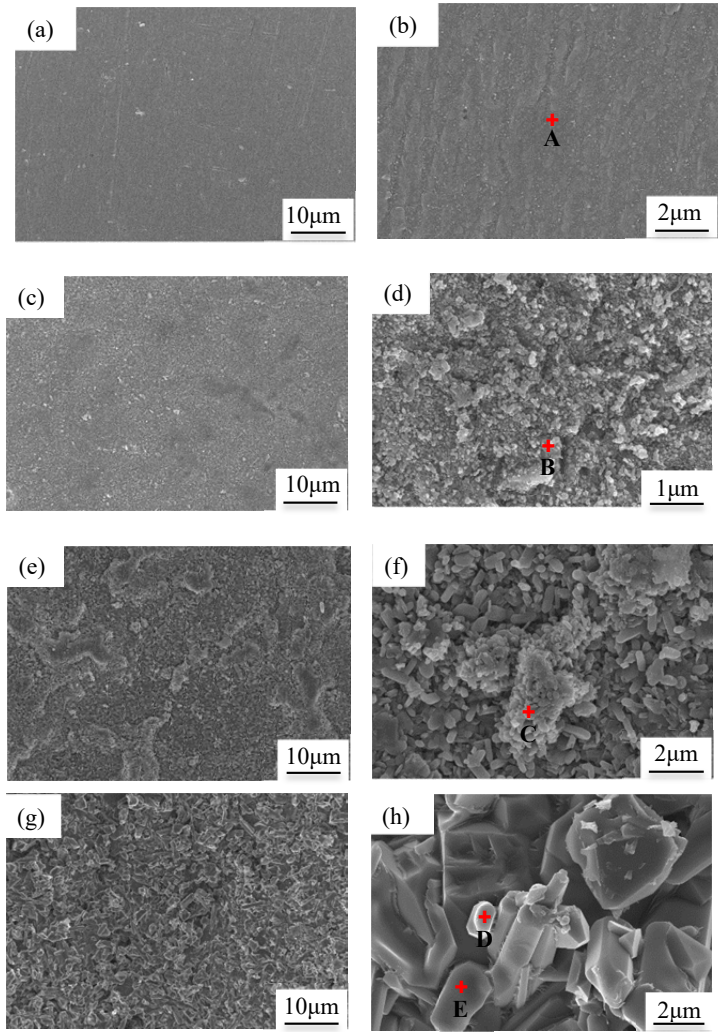


图 6 不同温度下循环氧化 50 h 后 TC4 基体表面的显微形貌

Fig. 6 Microstructure of TC4 substrate after cyclic oxidation for 50 h at different temperatures: (a)(b) 600 °C; (c)(d) 800 °C; (e)(f) 900 °C; (g)(h) 1000 °C

表 1 图 6 所示测试谱图点 EDS 分析结果

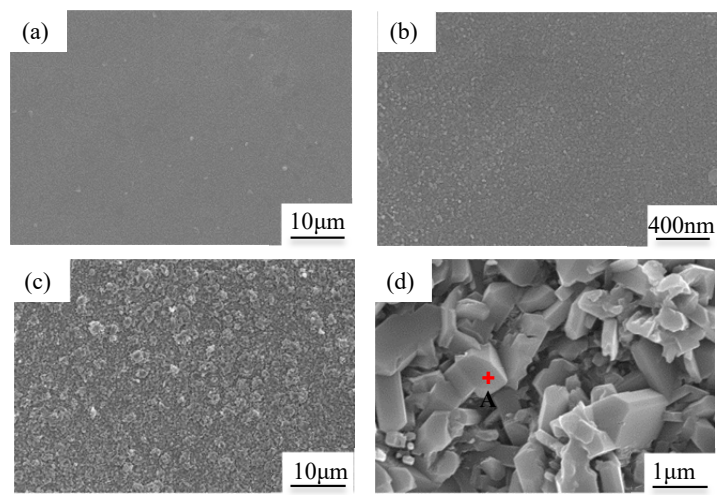
Table 1 EDS analysis results of test spectrum points shown in Figure 6

| Position | Composition (atomic fraction%) |    |   |   |   |
|----------|--------------------------------|----|---|---|---|
|          | Ti                             | Al | O | V | C |

| Position | Composition (atomic fraction%) |       |       |      |      |
|----------|--------------------------------|-------|-------|------|------|
|          | Ti                             | Al    | O     | V    | C    |
| A        | 0                              | 21.88 | 78.12 | 0    | 0    |
| B        | 51.32                          | 3.07  | 43.48 | 2.12 | 0    |
| C        | 16.29                          | 9.08  | 60.23 | 0    | 14.4 |
| D        | 33.42                          | 0     | 66.58 | 0    | 0    |
| E        | 44.56                          | 0     | 55.44 | 0    | 0    |

2.3.3 TiAl 涂层氧化表面的微观形貌

图 7 为 TiAl 涂层在不同温度下的循环氧化 50 h 后的氧化表面形貌, 表 2 为图 7 所示测试能谱点 EDS 分析结果。由图 7(a)/(b)可以看出, 涂层在 600 °C 下氧化程度低, 氧化物分散 (局部氧化) 且与未氧化部分存在明显差异, 结合 XRD 的物相分析可知, 氧化产物主要为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>; 由图 7(c)/(d)/(e)/(f)可以看出, 在 800 °C 和 900 °C 下氧化物分布均匀, 氧化膜覆盖在涂层表面, 且氧化物晶粒体积逐渐增大, 图 7(d)/(f) 中可看出氧化物颗粒尺寸较大, 呈不规则块状。结合 800 °C 和 900 °C 的 XRD 与 EDS 分析, 此时表层没有完全氧化, 产物主要为 TiO<sub>2</sub> 并伴有少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 同时氧化表面还有一定量未氧化的 TiAl 相。图 8 进一步给出了 TiAl 涂层在 1000 °C 下的循环氧化 50 h 后的氧化截面图和 EDS 扫描结果。由图 7(g)/(h)和图 8 可以看出, 在 1000 °C 下涂层的氧化膜发生脱落, 并有未脱落的氧化层和脱落后露出的新氧化部位。图 7(h)为氧化膜脱落后的新氧化部位的形貌, 结合 XRD 与 EDS 分析表明, 此时的氧化产物同样为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>, 说明 1000 °C 下氧化膜脱落后裸露的位置为 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合层, 从氧化热力学分析由于二者相近的自由能, 在氧化开始 TiO<sub>2</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 几乎同时生成, 从氧化动力学分析 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生长速度小于 TiO<sub>2</sub>, 最终会形成分层的氧化膜, TiAl 涂层在 800 °C 和 900 °C 下氧化层并未脱落, 所以可以推测在 800 °C 和 900 °C 的涂层表面氧化生成的是主要为 TiO<sub>2</sub>。而 1000 °C 时涂层氧化膜脱落, 且氧化增重急速上升, 而起到抗氧化作用的是中部的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 说明不仅是表层的 TiO<sub>2</sub> 脱落, 中部的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层也被破坏剥离, 裸露出的下层为 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合层。



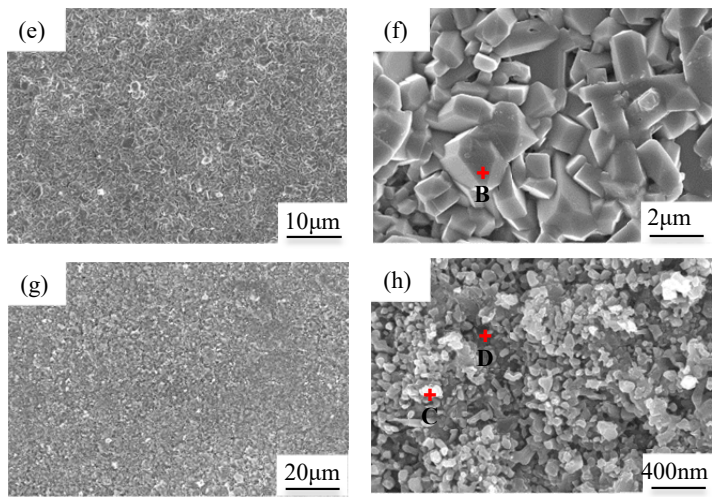


图 7 TiAl 涂层不同温度下循环氧化 50 h 后氧化膜的显微形貌

Fig. 7 Microstructure of TiAl coating after cyclic oxidation for 50 h at different temperatures: (a)(b) 600 °C; (c)(d) 800 °C; (e)(f) 900 °C; (g)(h) 1000 °C

表 2 图 7 所示测试谱图点 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of test spectrum points shown in Figure 7

| Position | Composition (atomic fraction%) |       |       |       |
|----------|--------------------------------|-------|-------|-------|
|          | Ti                             | Al    | O     | C     |
| A        | 39.83                          | 3.32  | 56.85 | 0     |
| B        | 29.74                          | 0     | 70.26 | 0     |
| C        | 6.02                           | 18.31 | 56.99 | 18.68 |
| D        | 30.65                          | 15    | 54.35 | 0     |

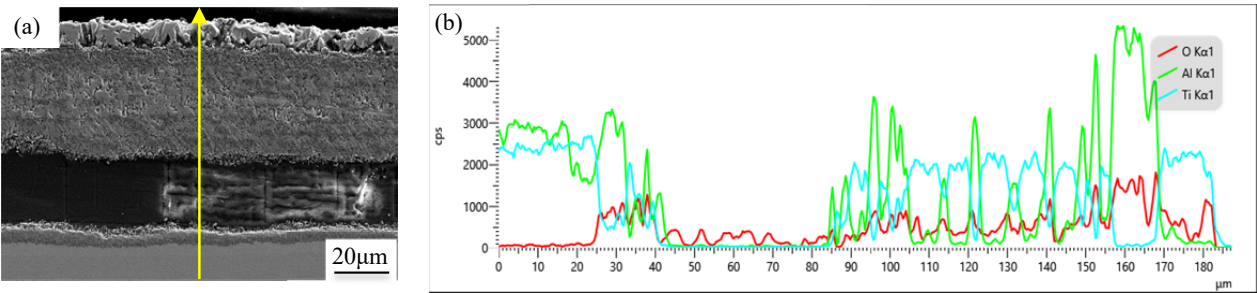


图 8 TiAl 涂层 1000℃时循环氧化 50 h 后氧化膜的: (a) 截面图; (b) EDS 分析结果

Fig. 8 Sectional morphology and EDS analysis results of TiAl coating after cyclic oxidation for 50 h at 1000 °C: (a) SEM image; (b) EDS line scanning

2.4 高温循环氧化机理

由于 TC4 中 Ti 元素含量高, 在 600 °C 下 Ti 会生成  $Ti_6O$ 、 $Ti_3O$ 、 $TiVO_4$  和  $TiO_2$  等多价态的氧化物, 以  $Ti_6O$  和  $Ti_3O$  为主。而在 800~1000 °C 下 Ti 会直接氧化生成  $TiO_2$  或先生成  $Ti_6O$ 、 $Ti_3O$  后再进一步氧化生成

TiO<sub>2</sub>。TC4 中 Al 的含量少, 生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量少, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的抗氧化保护作用不明显, 所以 TC4 会保持一定速率的持续氧化, 直到完全氧化, 氧化速率随温度升高而加快。

经过大量对 Ti-48Al-2Cr-2Nb 材料抗氧化性研究证明, Ti-48Al-2Cr-2Nb 中的双态组织(等轴  $\gamma$  相+片层  $\gamma/\alpha_2$  相)和近片层组织(片层  $\gamma/\alpha_2$  相和细小的等轴  $\gamma$  相)在氧化时会产生一定差异, 产生差异的主要原因主要为两种组织中的 Ti、Al 和 O 在氧化过程中扩散速率不同, 造成这种扩散速率不同的因素主要有两个: 一是两种组织的晶粒尺寸和晶界体积分数不同, 双态组织中  $\gamma$  相和  $\gamma/\alpha_2$  相的晶粒尺寸较小, 晶界体积分数较大, 使得在氧化初期 O 元素在晶界中扩散较快, 能更快地达到氧化稳定状态, 而近片层组织中片层  $\gamma/\alpha_2$  相尺寸较大, 晶界体积分数小 O 元素在晶界中扩散较慢, 进入氧化稳定状态慢; 二是在进入氧化稳定状态后, 双态组织形成的氧化物较为细小致密性较高, 并在形成氧化膜时应力释放较为容易, 氧化膜不易破裂剥离, 而近片层组织由于本身组织较为粗大, 生成的氧化物尺寸较大, 会导致与基体之间应力难以释放, 使得氧化膜剥离造成内部氧化<sup>[23-25]</sup>。所以 Ti-48Al-2Cr-2Nb 材料中的双态组织比近片层组织具有更强的抗氧化性。

由前期工作可知<sup>[20]</sup>, 通过激光熔覆制备的 TiAl 涂层, 组织主要为双态组织和近片层组织, 且双态组织主要分布在涂层表面, 近片层组织分布在涂层内部, 这种组织分布能效提高抗氧化性能。由于涂层表面 TiAl 含量比 Ti<sub>3</sub>Al 多, TiAl 能增强抗氧化性, 而 Ti<sub>3</sub>Al 的氧化极限较低, 所以在 600 °C 时涂层表面会发生局部 Ti<sub>3</sub>Al 选择性氧化, 没有明显的氧化膜, 表现出了极好的抗氧化性能。在 800~900 °C 涂层表面 Ti<sub>3</sub>Al 完全氧化, TiAl 氧化缓慢直到 50 h 氧化结束后也未完全氧化, 所以氧化动力学曲线会持续上升但上升速率下降, 涂层的抗氧化性能表现在 TiAl 相的抗氧化性和氧化膜的保护作用两个方面。1000 °C 下涂层表面的 Ti<sub>3</sub>Al 和 TiAl 均迅速氧化, 完全氧化后经历短暂(23 h 左右)的氧化稳定状态, 氧化膜会从侧面(被切割部位)氧化破坏表面 TiO<sub>2</sub> 层及中部的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 露出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 混合的内层, 导致涂层持续氧化, 形成新的氧化膜后继续氧化破坏, 直至涂层完全氧化。

### 3 结论

(1) TiAl 涂层循环氧化 50 h 后, 在 600 °C 和 800 °C 时氧化动力学曲线遵循线性变化规律, 其氧化增重分别为 0.1 mg/cm<sup>2</sup> 和 3.5 mg/cm<sup>2</sup>, 氧化速率分别约为 0.002 mg/(cm<sup>2</sup>·h) 和 0.066 mg/(cm<sup>2</sup>·h); 在 900 °C 和 1000 °C 时氧化动力学曲线遵循抛物线变化规律, 氧化增重较为明显, 分别为 40 mg/cm<sup>2</sup> 和 60 mg/cm<sup>2</sup>, 氧化速率分别为 6.477 mg/(cm<sup>2</sup>·h) 和 8.835 mg/(cm<sup>2</sup>·h)。

(2) TiAl 涂层在氧化过程中产物主要为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>, 由于涂层自身优异的抗氧化性能, 在 600 °C 以下不会形成完整氧化膜, 在 800~900 °C 时会生成完整氧化膜且与涂层结合良好, 1000 °C 时氧化膜从侧面破

坏出现裂纹, 并造成涂层内部持续氧化, 涂层氧化破坏极限在 900~1000 °C 之间。

(3) TiAl 涂层在 600 °C 时涂层表面仅发生局部  $\text{Ti}_3\text{Al}$  选择性氧化; 在 800~900 °C 时涂层表面  $\text{Ti}_3\text{Al}$  完全氧化, 在生成的氧化膜中起到抗氧化作用的主要为中间的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层。1000 °C 下涂层表面的  $\text{Ti}_3\text{Al}$  和 TiAl 均迅速氧化, 完全氧化后经历短暂的氧化稳定状态, 氧化膜继续破坏表面  $\text{TiO}_2$  层及中部的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层, 导致涂层生成新的氧化膜直至完全氧化。

## REFERENCES

- [1] LI X M, LI Y S, HAN Y. Preparation of alumina coatings on titanium by cathodic micro-arc electrodeposition[J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(6): 1493-1499.
- [2] SU B Y, WANG H, CAO Y P, et al. Local deformation and macro distortion of TC4 titanium alloy during laser shock processing[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, 106(11): 1-11.
- [3] CHEN Y, LIU S, ZHAO Y, et al. Diffusion behavior and mechanical properties of Cu/Ni coating on TC4 alloy[J]. Vacuum, 2017: S0042207X17301884.
- [4] YANG Y L, CAO S Y, ZHANG B S, et al. Microstructure and wear resistance of Ti - Cu - N composite coating prepared via laser cladding/laser nitriding technology on Ti - 6Al - 4V alloy[J]. Applied Physics A, 2017, 123(7): 1-10.
- [5] GUO C, ZHOU J, ZHAO J, et al. Effect of ZrB on the microstructure and wear resistance of Ni-based composite coating produced on pure Ti by laser cladding[J]. Tribol. Trans, 2011, 54(1): 80-86.
- [6] CHEN L, WANG Y, HAO X, et al. Lightweight refractory high entropy alloy coating by laser cladding on Ti-6Al-4V surface[J]. Vacuum, 2020, 183: 109823.
- [7] 陈顺高, 张晓明, 郑启池, 等.  $\text{CeO}_2$  对激光熔覆 Ni60 合金涂层组织及性能的影响[J]. 激光技术, 2017, 41(06): 904-908.  
CHEN Shun-gao, ZHANG Xiao-ming, ZHENG Qi-chi, et al. Effect of  $\text{CeO}_2$  on microstructure and properties of Ni60 alloy coating by laser cladding[J]. Laser Technology, 2017, 41(6): 904-908.
- [8] 何昱煜, 刘益剑, 陈 明, 等. 激光扫描速率与熔覆层组织性能规律研究[J]. 激光技术, 2019, 43(02): 201-204.  
HE Yu-yu, LIU Yi-jian, CHEN Ming, et al. Study on effect of laser scanning speed on microstructure and properties of cladding layer[J]. Laser Technology, 2019, 43(2): 201-204.
- [9] 吴向清, 谢发勤, 胡宗纯, 等. 扩散铝涂层对 TiAl 合金高温摩擦磨损性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2010, 119(05): 115-119.

- WU Xiang-qing, XIE Fa-qing, HU Zong-chun, et al. Effect of diffusion treatment on high temperature friction and wear resistance of aluminium-plated TiAl alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2010, 119(5): 113-117.
- [10] ZHENG C K, ZHANG W W, ZHANG D T, et al. Low cycle fatigue behavior of T4-treated Al-Zn-Mg-Cu alloys prepared by squeeze casting and gravity die casting[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3505-3514.
- [11] 李文生, 张文斌, 武彦荣, 等. TC4 钛合金不同气源激光渗氮行为[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 817-828.
- LI Wen-sheng, ZHANG Wen-bin, WU Yan-long, et al. Laser nitriding behavior of Ti-6Al-4V with different gas sources [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(4): 817-828.
- [12] 刘洪喜, 赵艳爽, 张晓伟, 等. 激光熔覆原位自生 Ti-Al-Si 复合涂层的微观组织和高温抗氧化性能[J]. 光学精密工程, 2019, 27(02): 316-325.
- LIU Hong-xi, ZHAO Yan-shuang, ZHANG Xiao-wei, et al. Microstructure and high-temperature oxidation resistance of laser cladding in-situ synthesis Ti-Al-Si composite coatings[J]. Optics and Precision Engineering, 2019, 27(02): 316-325.
- [13] 柯 金, 刘秀波, 庄宿国, 等. Ti6Al4V 合金激光熔覆 NiMoSi 复合涂层的高温抗氧化性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(06): 109-117.
- KE Jin, LIU Hong-xi, JIANG Ye-hua, et al. High temperature oxidation resistance of NiMoSi composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(06): 109-117.
- [14] 毛 政, 李 洪, 张 津, 等. TC4 钛合金微弧氧化-溶胶凝胶复合涂层的制备及其抗高温氧化性能[J]. 中国表面工程, 2015, 28(03): 76-81.
- MAO Zheng, LI Hong, ZHANG Jin, et al. High temperature Oxidation resistance propertis of coating on TC4 Titanium Alloy prepared by Mrcro-arc Oxidation and Sol-gel. China Surface Engineering, 2015, 28(03): 76-81.
- [15] Li Z, ZHANG D, LUO L, et al. Microstructures and mechanical properties of Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr-xMo-yB alloys[J]. Journal of Materials Research, 2020, 35(20): 2756-2764.
- [16] Zhang Q, Chen J, Tan H, et al. Influence of solution treatment on microstructure evolution of TC21 titanium alloy with near equiaxed  $\beta$  grains fabricated by laser additive manufacture[J]. Alloys Compd, 2016, 666: 380.
- [17] 谭金花, 孙荣禄, 牛 伟, 等. TC4 合金激光熔覆材料的研究现状[J]. 材料导报, 2020, 34(15): 15132-15137.

- TAN Jin-hua, SUN Rong-lu, NIU Wei, et al. Research Status of TC4 Alloy Laser Cladding Materials[J]. Materials Reports, 2020, 34(15): 15132-15137.
- [18] MALIUTINA I N, MOHAND H S, SLJOBERTJ, et al. Structure and oxidation behavior of  $\gamma$ -TiAl coating produced by laser cladding on titani-um alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 319(6): 136-144.
- [19] 张晓伟, 刘洪喜, 蒋业华, 等. 激光铝热还原法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /Ti-Al 基复合涂层[J]. 无机材料学报, 2013, 28(9): 1033-1039.
- ZHANG Xiao-wei, LIU Hong-xi, JIANG Ye-hua, et al. Microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Ti-Al composite coatings prepared by laser aluminum thermal reduction processing[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(9): 1033-1039.
- [20] 赵欣鑫, 肖华强, 游川川, 等. TC4 表面激光熔覆 TiAl 合金涂层的工艺和组织性能[J]. 激光技术, 1-13[2021-09-05].
- ZHAO Xin-xin, XIAO Hua-qiang, YOU Chuan-chuan, et al. Process and microstructure properties of laser cladding TiAl alloy coating on TC4 surface[J]. Laser Technology, 1-13[2021-09-05].
- [21] 单晓浩, 王存山, 于 群. 钛合金表面激光熔覆 Nb-Al-Ti 高温合金涂层组织与性能[J]. 中国激光, 2016, 43(08): 190-197.
- SHAN Xiao-hao, WANG Cun-shan, YU Qun. Microstructure and property of Nb-Al-Ti high temperature alloy coating by laser cladding on Ti alloy surfaces. China Journal of Lasers, 2016, 43(08): 190-197.
- [22] 曾尚武, 江海涛, 赵爱民. TC4 钛合金高温氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(11): 2812-2816.
- ZENG Shang-wu, JIANG Hai-tao, ZHAO Ai-min. High temperature oxidation behavior of TC4 alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(11): 2812-2816.
- [23] 刘 杰, 薛祥义, 杨劼人, 等. 组织结构对片层 TiAl 合金氧化行为影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(12): 3031-3036.
- LIU Jie, XUE Xiang-yi, YANG Jie-ren, et al. Effects of microstructure on oxidation behavior of lamellar TiAl alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(12): 3031-3036.
- [24] 张 扬, 张平则, 陈小虎, 等.  $\gamma$ -TiAl 合金表面粉末包埋渗铝改性层的组织与高温抗氧化性能[J]. 机械工程材料, 2014, 38(04):25-28.
- ZHANG Yang, ZHANG Qing-ze, CHEN Xiao-hu, et al. Microstructure and high temperature oxidation resistance of modified aluminide layer on  $\gamma$ -TiAl alloy surface by powder packing cementation method[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2014, 38(04): 25-28.

- [25] J P Lin, X J Xu, J F Gao, et al. Microstructure and tensile properties of hot worked high Nb containing TiAl alloy on industrial scale[C]. Trans Tech Publications, 2005: 785-788.

## High-temperature Cyclic Oxidation Behavior of Laser Cladding TiAl Coating on TC4 Alloy Surface

ZHOU Xuan, XIAO Hua-qiang, ZHAO Xin-xin, TIAN Yu-xin, FENG Jin-yu, XIAO Yi

(School of Mechanical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** TiAl coating was prepared on the surface of TC4 alloy by laser cladding process. The oxidation behavior of TC4 substrate and TiAl coating was studied by cyclic oxidation at 600, 800, 900 °C and 1000 °C for 50 h. The oxidation kinetics behavior, phase composition, surface morphology and element distribution of the oxide film were analyzed, and the high temperature oxidation mechanism was expounded. The results show that the oxidation kinetics curve of the coating approximately conforms to the parabolic law, and the unit oxidation weight gains and oxidation rate are smaller than those of TC4 substrate. The oxidation weight gains of TiAl coating at 600, 800, 900 °C and 1000 °C was 12.5 %, 20 %, 55.6 % and 35.7 % of that of TC4 substrate, respectively. The oxidation products of TiAl coating are mainly  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ . At 600~900 °C, The oxide is uniform and intact without cracks. The oxide scale is damaged and exfoliated at 1000 °C. The oxidation limit of TiAl coating was at least 300 °C higher than that of TC4 substrate, showing excellent high-temperature oxidation resistance.

**Key words:** TC4 titanium alloy; laser cladding; TiAl coating; high temperature cyclic oxidation; oxidation kinetic

**Foundation item:** This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (52065009), the Science and Technology Planning Project of Guizhou Province in China (ZK2021269), the Science and Technology Planning Project of Guiyang in China (2021.1-4), and the National Key Research and Development Program "Science and Technology for Economy 2020" Key Special Project (SQ2020YFF0421630).

**Corresponding author:** XIAO Hua-qiang; [Tel: +86-13984168037](tel:+86-13984168037); E-mail: xhq-314@163.com