



纯热暴露下 Ta-W 涂层/钛合金 体系稳定性

彭小敏¹, 董丽君¹, 孙小刚¹, 吴安如¹, 夏长清²

(1. 湖南工程学院 机械工程学院, 湘潭 411101;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用电弧离子镀(AIP)在 Ti-6.48Al-0.99Mo-0.91Fe (质量分数, %) 钛合金表面制备 Ta-10W (质量分数, %) 涂层。通过真空热处理试验、X 射线衍射分析(XRD)、扫描电镜(SEM)与能谱(EDS)分析、透射电镜(TEM)分析、电子探针分析(EPMA)等方法, 研究纯热暴露下 Ta-W 涂层/钛合金体系的相组成、显微组织形貌、元素分布、界面行为等, 评估了体系热稳定性能。结果表明: 纯热暴露过程中, Ta-W 涂层相组成无明显变化, 均由多晶 α -Ta(W) 组成, 其平均晶粒尺寸由沉积态的 46 nm 小幅增至 750 °C 时的 49 nm 和 950 °C 时的 51 nm, 涂层表现出良好的相稳定性; 由于元素 Ta、Ti 在 Ta-Ti 体系中扩散系数的差异及难熔金属元素 Ta、W 良好的稳定性, Ta-W 涂层/钛合金体系呈现出良好的界面及元素稳定性: 涂层中元素 Ta、W 始终维持在接近沉积态含量水平, 无快速扩散、固溶于基体而失效的行为, 体系仅在界面形成互扩散层, 无空洞、裂纹缺陷和金属间化合物的形成; 由于元素互扩散的加剧及涂层元素在 α -Ti、 β -Ti 中的固溶度差异, 钛合金基体同素异晶转变温度(ATT)对体系界面和元素稳定性影响明显; 纯热暴露过程中, Ta-W 涂层有效厚度保持稳定、无明显变化。基于 Fick 定律, 获得 550、750 和 950 °C 时互扩散层厚度与时间的关系式。

关键词: Ta-W 涂层; 钛合金; 纯热暴露; 热稳定性; 真空热处理

文章编号: 1004-0609(2019)-06-1198-12

中图分类号: TB43

文献标志码: A

钛合金材料因密度小、熔点高、比强度高、中低温性能稳定、耐蚀性好并具有良好的生物相容性, 被广泛应用于航空、航天、兵器、汽车、化工、医疗等领域^[1-3]。高温钛合金以其优异的比强度和良好的高温性能及抗蠕变性能, 被认为是有望替代钢铁及镍基高温合金的理想候选材料, 是极具应用前景的轻型高温结构材料之一^[4]。随着航空航天发动机推重比的不断提高、零部件减重以减少运行成本、武器装备减重以提高其机动性能和攻击精度、汽车减重以提高其燃油效率减少 CO₂ 排放量等应用需求的出现, 钛合金在上述领域应用的迫切性日益提高^[5]。而在上述领域中, 钛合金将暴露于烧蚀气氛, 如燃气轮机叶片、枪炮身管、发动机排气阀等零部件。此类零件往往遭受高温高压、且含 H₂S、CO、O₂、H₂、H₂O、N₂ 及残留固体颗粒的侵蚀性气体的腐蚀、冲刷及热震冲击。钛合金高温下的耐烧蚀、耐磨损性能不佳, 限制了其在上述

领域的应用^[3-6]。

提高钛合金的使用温度远不能满足其工程需求, 开发、制备钛合金用高温防护涂层被认为是改善钛合金性能的经济而有效的方法^[3-4]。目前电镀 Cr 涂层体系已应用于钢基体枪炮身管及其他高温压力容器表面, 以起到防烧蚀、冲刷作用^[7-9]。电镀 Cr 层在沉积后或使用初期容易产生裂纹, 可为侵蚀性气氛到达基体提供捷径, 这导致烧蚀性气氛容易进入镀层而侵蚀基体^[10]。同时, 电镀 Cr 产生的六价 Cr 是一种公认的强致癌性环境污染物^[11]。因此, 物理气相沉积(PVD)制备 Ta、W、Ta-W、Ta-Cr、氧化物和碳化物等环境友好型高温涂层体系被认为是替代电镀 Cr 层理想的耐烧蚀材料^[3, 12-13]。Ta 涂层由于具有理想的物理、化学及力学性能^[12, 14], 如高熔点、低热导率、优异的抗化学腐蚀能力、良好的塑性(BCC 结构 α -Ta)等, 而得到广泛关注。文献[12-13]报道: 在钢基体炮管内表面

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51671085, 51101054); 湖南省教育厅资助科研项目(16B058, 14B042); 湖南省自然科学基金资助项目(14JJ3132)

收稿日期: 2018-07-30; **修订日期:** 2018-10-16

通信作者: 彭小敏, 博士, 副教授; 电话: 0731-58688521; E-mail: xmpeng@hnie.edu.cn

制备纯 Ta 层,经实弹测试(Firing test)发现涂层表现出优异的耐烧蚀性能。由于 BCC 结构 α -Ta(硬度为 8~12 GPa)较四方结构(Tetragonal) β -Ta(硬度为 18~20 GPa)具备更优的抗热震性能^[11,15],目前绝大部分研究都集中在沉积参数对 α -Ta 及 β -Ta 相含量(β -Ta $\rightarrow\alpha$ -Ta 转变机制)的影响上^[12-13,15-19]。钨(W)可对 Ta 起到固溶强化作用,改善纯 Ta 涂层的力学性能,Ta-W 合金涂层的耐烧蚀、冲刷性能相比纯 Ta 涂层的有望得到进一步提高^[20-22]。根据相图^[23],Ta、W 和 Ti 间无脆性金属间化合物形成,从理论上分析 Ta-W 涂层适合钛及其合金的高温烧蚀防护。

由于电弧离子镀(AIP)在沉积过程中存在连续或周期性离子轰击(Bombardment),有望改善溅射沉积方法制备纯 Ta 涂层存在的某些问题,如高 α -Ta 含量涂层的获得、厚涂层残余应力、柱状晶结构等问题^[3,24]。

烧蚀性气氛往往由高温高压侵蚀性气体和残留固体颗粒等成分组成,如火炮发射过程中,火炮身管表面温度可达到 1000 °C,压力可达到 100 MPa^[5,16]。因此,Ta-W 涂层若作为耐烧蚀防护涂层除具备较好的防侵蚀、抗热震性能外,涂层/基体体系在高温下的稳定性也显得尤为重要,目前尚未见关于该体系热稳定性研究的报道。

综上,工程领域对钛合金在高温领域应用的迫切性日益增加,Ta 基涂层理论上非常适合其高温烧蚀防护的应用,目前仅有纯 Ta 涂层应用于 Fe 基材料表面高温烧蚀防护的研究,而关于 Ta 基涂层/钛基基体体系高温相关问题的研究较少。本文利用电弧离子镀在某高温钛合金表面制备了 Ta-W 涂层,研究了 Ta-W 涂层/钛合金体系经不同参数真空热处理(纯热暴露)后的相组成、显微组织形貌、界面反应、元素分布等问题,评估了纯热暴露下体系的热稳定性能,为 Ta-W 涂层在钛合金表面高温防护的应用提供理论指导。

1 实验

1.1 材料及涂层制备

选择由宝钛集团研制的某 $\alpha+\beta$ 型高温钛合金挤压棒材作为试验基材(名义成分 Ti-6.48Al-0.99Mo-0.91Fe,质量分数,%),试样加工成尺寸为 $d\ 35\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}$ 的圆片。基体试样先在 500 号砂纸上磨光,去除氧化物,然后依次在碱液、蒸馏水中清洗,最后在丙酮溶液中超声清洗,干燥后置于沉积设备。

采用电弧离子镀(AIP)技术在合金基体表面沉积 Ta-10W(名义成分,质量分数,%)涂层,Ta-W 靶材直

径为 100 mm。沉积工艺参数为:先抽真空为 5×10^{-3} Pa,沉积前进行预溅射,轰击偏压 700 V,时间为 5~10 min,涂层沉积时,加工作偏压 150 V,工作电流 450 A,沉积时间 60 min。

1.2 真空热处理

将沉积好 Ta-W 涂层的试样置于真空炉中,抽真空至 1.33×10^{-3} Pa,升温至指定温度,并保温相应的时间,升温速率小于 8 °C/min。真空热处理参数如下:温度为 550~1050 °C,保温时间为 3~50 h,冷却方式为空冷至室温。

1.3 检测分析

采用 Rigaku D/Max 2500 型 X 射线衍射仪对真空热处理前后涂层相组成进行分析,试验使用 Cu 靶 K_{α} 射线,波长 0.154 056 nm,加速电压 36 kV,电流 30 mA,扫描速率 4 (°)/min,步宽 0.02°;采用 JEM-2100F 场发射高分辨率透射电镜对热处理前后涂层微观形貌进行观察,利用电子衍射确定涂层相组成,操作电压为 200 kV。涂层平面透射试样由平行于样品表面方向减薄至 30 μm 后,冲成 $d\ 3\ \text{mm}$ 圆片,再进行离子减薄(Gatan model 691,5 kV 电压,6°入射角);采用 Sirion200 场发射扫描电镜(SEM)观察真空热处理前后试样微观形貌,使用其自带的 GENESIS60E 能谱仪(EDS)或 JAX-8230 电子探针仪(操作电压 15 kV)分析试样元素分布情况。

2 结果与讨论

2.1 Ta-W 涂层相组成稳定性

彭小敏等^[3]表明:沉积态 Ta-W 涂层表面光滑、无剥落、与基体结合紧密、无裂纹和空洞出现,结合力满足工程需求。图 1 所示为沉积态及不同参数真空热处理后 Ta-W 涂层 XRD 谱及显微组织形貌。由图 1(a)可知,沉积态 Ta-W 涂层由纯 α -Ta(JCPDS-04-0788, $a=0.3306\ \text{nm}$)组成,并具有(110)面择优取向;由相图^[23]可知,涂层中 Ta、W 以 α -Ta(W)固溶体形式存在,W 固溶于 α -Ta 使其衍射峰轻微(约 0.16%)向高角度偏移。真空热处理时间为 3 h 时,随着温度从 550 °C 提高至 1050 °C,Ta-W 涂层热处理后其相组成相比沉积态无明显变化,仍由 α -Ta(W)相组成。当真空热处理时间延长至 50 h 时,随着温度从 550 °C 提高至 1050 °C,Ta-W 涂层仍由 α -Ta(W)相组成。上述分析可知:在 550~1050 °C 温度区间,无论

是随着纯热暴露温度的提高还是时间的延长, Ta-W 涂层相组成均无明显变化, 涂层呈现良好的相组成稳定性。α-Ta 因具有良好的塑性、合适的硬度(8~12 GPa)及较低的电阻率(15~80 μΩ·cm), 更适合应用于高温烧蚀对热震性能要求较高的工况环境^[11-12, 15]。图 1(b)~(d)所示为不同参数真空热处理前后涂层 TEM 明场像及选区衍射斑点。由图 1(b)~(d)插图可知: 沉积态及经 750 °C 和 950 °C 真空热处理 3 h 后 Ta-W 涂层选区衍射斑点主要由 α-Ta (110)、(200)、(211)及(220)衍射环组成, 说明涂层热处理前后均由多晶 α-Ta 组成, 与 XRD 结果吻合。由图 1(b)~(d)涂层显微组织形貌可知: 沉积态及经 750 °C 和 950 °C 真空热处理 3 h 后涂层中 α-Ta 晶粒取向随机, 且热处理前后形貌无明显变化。由晶粒尺寸分布统计可知: 沉积态 Ta-W 涂层晶粒大小分布在 20~100 nm 之间, 平均尺寸约为 46 nm; 经 750 °C 和 950 °C 真空热处理 3 h 后涂层平均晶粒尺寸分别增至 49 nm 和 51 nm。随着真空热处理温度的提高, Ta-W 涂层元素扩散加剧并重新分布, 涂层组成相平均晶粒尺寸小幅增加。在其他电弧离子镀涂层体系真空热处理^[25]、纳米晶材料高温煅烧过程中^[26], 纳米晶粒的长大现象也十分常见。但由于高熔点难熔金属元素 Ta、W 良好的稳定性, 如高温下扩散缓慢^[27],

导致 Ta-W 涂层在热处理过程中通过元素扩散使晶体长大的过程变得更加困难, 进而呈现出良好的相稳定性。电弧离子镀 Ta-W 涂层由于纳米晶粒带来的细晶强化及添加 W 后的固溶强化效果, 导致涂层硬度明显提高, 进而有望提高涂层耐高压、高速、含固体残余颗粒气体的机械冲蚀性能^[3]。真空热处理过程中, 由于 Ta-W 涂层的平均晶粒尺寸增加幅度小, 可认为由于晶粒尺寸的变化对涂层硬度等性能的影响有限。

2.2 Ta-W 涂层/钛合金体系界面稳定性

图 2 所示为沉积态及经不同温度真空热处理 3 h 后 Ta-W 涂层/钛合金体系截面 BSE 形貌及元素分布。相比沉积态, Ta-W 涂层/钛合金体系经 550 °C 和 750 °C 真空热处理 3 h 后, 其截面显微组织形貌及元素分布并无明显变化, 如图 2(a)~(e)所示。当真空热处理温度为 550 °C 时, 涂层/基体间开始发生元素互扩散并形成薄层互扩散层(如图 2(c)箭头所示), 当温度升高至 750 °C 时, 由于元素互扩散程度加剧, 其界面互扩散层厚度相比 550 °C 时有所增加, 但并不明显(如图 2(e) 箭头所示)。当真空热处理温度升高至 950 °C 或 1050 °C 时, 由于涂层与基体间元素互扩散进一步加剧等原因, 涂层/基体界面互扩散层厚度明显增加。

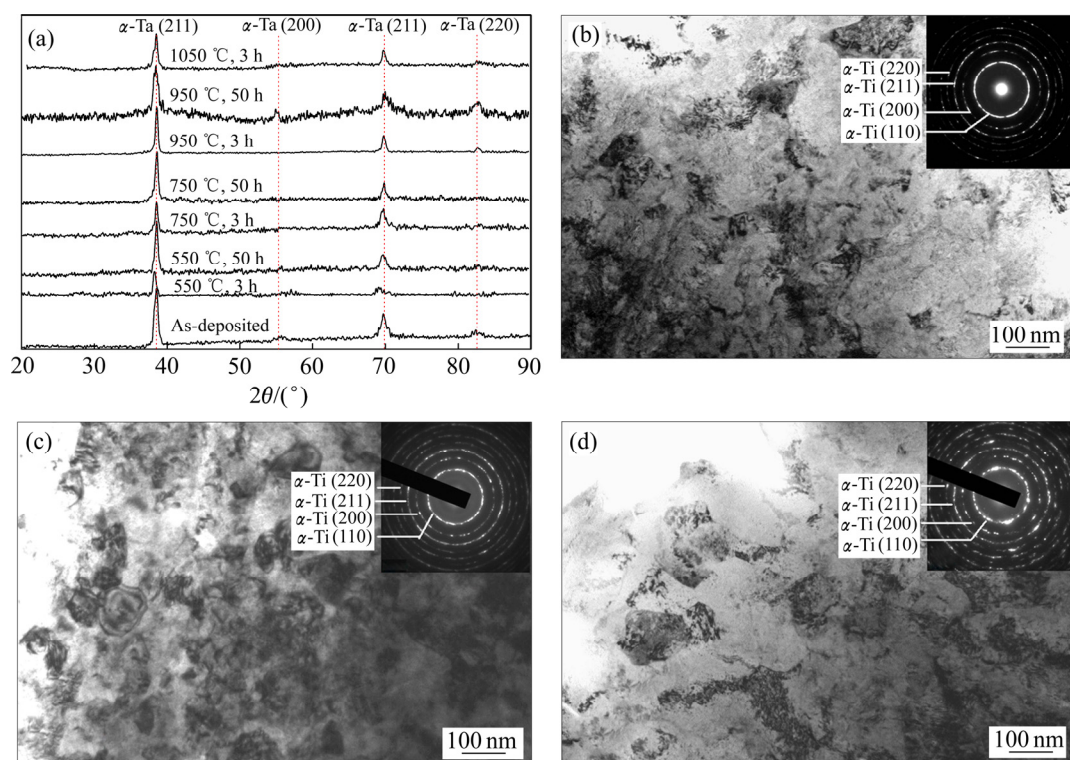


图 1 沉积态及不同参数真空热处理后 Ta-W 涂层 XRD 谱及显微组织形貌

Fig. 1 XRD spectrum(a) and TEM images and SAD patterns of Ta-W coating as-deposited(b), after vacuum heat treatment at 750 °C for 3 h (c) and at 950 °C for 3 h(d)

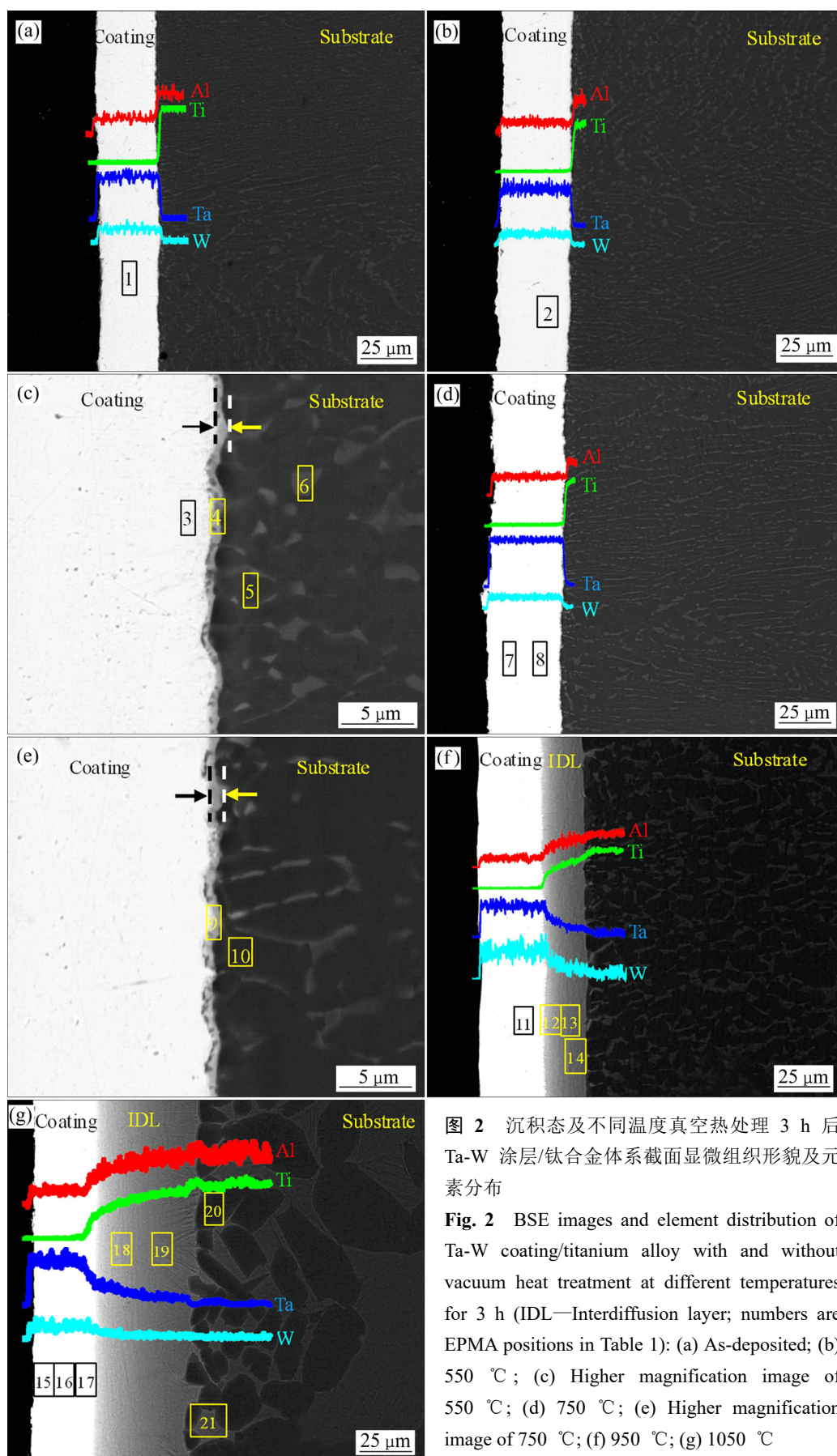


图 2 沉积态及不同温度真空热处理 3 h 后 Ta-W 涂层/钛合金体系截面显微组织形貌及元素分布

Fig. 2 BSE images and element distribution of Ta-W coating/titanium alloy with and without vacuum heat treatment at different temperatures for 3 h (IDL—Interdiffusion layer; numbers are EPMA positions in Table 1): (a) As-deposited; (b) 550 $^{\circ}\text{C}$; (c) Higher magnification image of 550 $^{\circ}\text{C}$; (d) 750 $^{\circ}\text{C}$; (e) Higher magnification image of 750 $^{\circ}\text{C}$; (f) 950 $^{\circ}\text{C}$; (g) 1050 $^{\circ}\text{C}$

1050 °C时互扩散层厚度增加至 950 °C时的两倍左右,但此时元素沿截面分布的变化仅体现在随着互扩散层厚度的增加,元素 Ta、W、Ti、Al 在扩散层均匀、连续分布的距离明显增加,如图 2(f)、(g)所示。经 550~1050 °C真空热处理 3 h 后,Ta-W 涂层/钛合金体系涂层与基体始终结合紧密,未发现由于元素剧烈互扩散或热震等原因所导致的空洞、裂纹等缺陷,热处理前后体系主要元素 Ta、W、Ti、Al 在涂层和基体中的线分布规律无明显变化,且其在互扩散层中始终呈均匀、连续分布,无元素分布突变现象,界面无金属间化合物的形成。由上述分析可知:经 550~1050 °C真空热处理 3 h 后,Ta-W 涂层/钛合金体系存在元素互扩散,仅在涂层/基体界面形成互扩散层,无金属间化合物的形成,涂层与基体结合紧密,无空洞、裂纹等缺陷形成,体系界面呈现良好的稳定性。

为进一步研究 Ta-W 涂层/钛合金体系界面稳定性,分别在 550、750 和 950 °C 延长热处理时间至 50 h,其截面 BSE 形貌及元素分布如图 3 所示。由图 3(a)、(b)可知:在 550 °C 时,随着热处理时间从 3 h 延长至 50 h,Ta-W 涂层/钛合金体系截面显微组织形貌及元素分布并无明显变化;当温度升高至 750 °C,随着热处理时间的延长,涂层与基体元素互扩散时间增加,互扩散层厚度有所增加,如图 3(c)、(d)所示;当温度升高至 950 °C 时,随着时间的延长,元素扩散行程明显增加,互扩散层厚度明显增加外,在互扩散层与基体间可能形成 Ta、W 含量相对较高的 β -Ti 稳定层(如图 3(e)箭头所示)。在 550~950 °C 时,延长真空热处理时间至 50 h,Ta-W 涂层/钛合金体系涂层与基体依然结合紧密,无空洞、裂纹等缺陷形成,热处理前后体系主要元素 Ta、W、Ti、Al 元素沿截面分布规律相比 3 h 时无明显变化。由此可知:温度高于 750 °C 时,随着真空热处理时间的延长,Ta-W 涂层/钛合金体系中仅呈现互扩散层厚度增加现象,热处理前后体系主要元素 Ta、W、Ti、Al 元素沿截面分布规律与 3 h 时相比无明显变化,体系长时间热处理过程中呈现良好的界面稳定性。

上述分析可知:Ta-W 涂层/钛合金体系在较低温度(550 °C)纯热暴露时,涂层与基体界面处形成薄层互扩散层,随着时间的延长,互扩散层厚度无明显变化;当升至较高温度时(750 °C),随着时间的延长互扩散层厚度有所增加;当升至高温时(950 °C、1050 °C),互扩散层厚度明显增加,且随时间的延长,其层厚度增加明显。根据 Ti-Ta 及 Ti-W 二元相图,元素 Ta、W 在 β -Ti 中固溶度均为约 100%(摩尔分数),而在 α -Ti 中固溶度分别为约 0.5%、0.2%(摩尔分

数)^[23]。因此,当纯热暴露温度高于钛合金基体的同素异晶转变温度(Allotropic transformation temperature, ATT)时,如在 950 °C 和 1050 °C 时,以下因素将导致 Ta-W 涂层/钛合金体系互扩散层厚度明显增加:1) 温度升高导致元素互扩散行为加剧,如扩散系数的增加等;2) 钛合金基体发生 α -Ti $\rightarrow\beta$ -Ti 转变,此时涂层元素 Ta、W 在 β -Ti 基体中固溶度明显增加,在涂层与基体间形成有利于涂层元素向基体方向扩散的动力学条件,加速其扩散。由于 Ta、W 属 β -Ti 稳定元素,随着热暴露时间的增加,在互扩散层/基体间可形成 β -Ti 稳定层(如图 3(e)所示)。纯热暴露过程中,Ta-W 涂层/钛合金界面行为可归纳为:界面仅形成元素互扩散层,无空洞、裂纹等缺陷形成;温度低于钛合金基体 ATT 时,互扩散层厚度变化不明显,体系呈现良好的界面稳定性;温度高于钛合金基体 ATT 时,互扩散层厚度变化明显,并可在互扩散层/基体间形成 β -Ti 稳定层;涂层有效元素始终保持较高、稳定含量,体系亦呈现较好的界面稳定性。

2.3 Ta-W 涂层/钛合金体系元素稳定性

PENG 等^[28]表明:当真空热处理温度高于钛合金基体 ATT 时,NiCrAlY 涂层/钛合金体系中涂层元素快速(≤ 3 h)扩散并固溶于基体而消耗,导致涂层可能完全失效。鉴于此,研究了 Ta-W 涂层/钛合金体系不同参数真空热处理后元素沿截面分布情况(如图 1 和 2 中插图及表 1 和 2)。由图 2(a)、(b)、(d)、(f)、(g)及图 3(a)、(c)、(e)元素截面线分布规律并结合表 1~2 结果可知:在真空热处理过程中,涂层组成元素 Ta、W 向钛合金基体方向扩散,基体主要元素 Ti、Al 向涂层方向扩散;在 550~1050 °C 温度区间,热处理时间为 3 h 或 50 h 时,Ta、W 元素在涂层区域保持较高、稳定含量,在基体区域保持较低含量;基体主要元素 Ti、Al 在涂层中含量低;即使温度高于钛合金基体 ATT 时(如 950 °C、1050 °C),未发现涂层元素快速扩散、固溶于基体而失效的现象。上述结果表明:在 550~1050 °C 纯热暴露下,Ta-W 涂层/钛合金体系元素稳定性良好,有利于 Ta-W 涂层在钛合金表面的高温、长时间应用。

表 1~2 所列为 Ta-W 涂层/钛合金体系热处理后涂层、互扩散层及基体不同位置元素点分布情况。由表 1~2 可知:在 550~1050 °C 真空热处理 3~50 h 后,体系涂层区域 Ta 元素含量始终维持在 90.0%(质量分数)左右,W 元素含量从 3 h 热处理后的 10.0%小幅度降至 50 h 的 6.0%以上。由于 W 元素向基体方向扩散而在涂层近界面区域轻微富集,涂层中元素 Ti、Al 含量始终维持在较低水平(低于 2.0%),如图 2 中点 1~3、

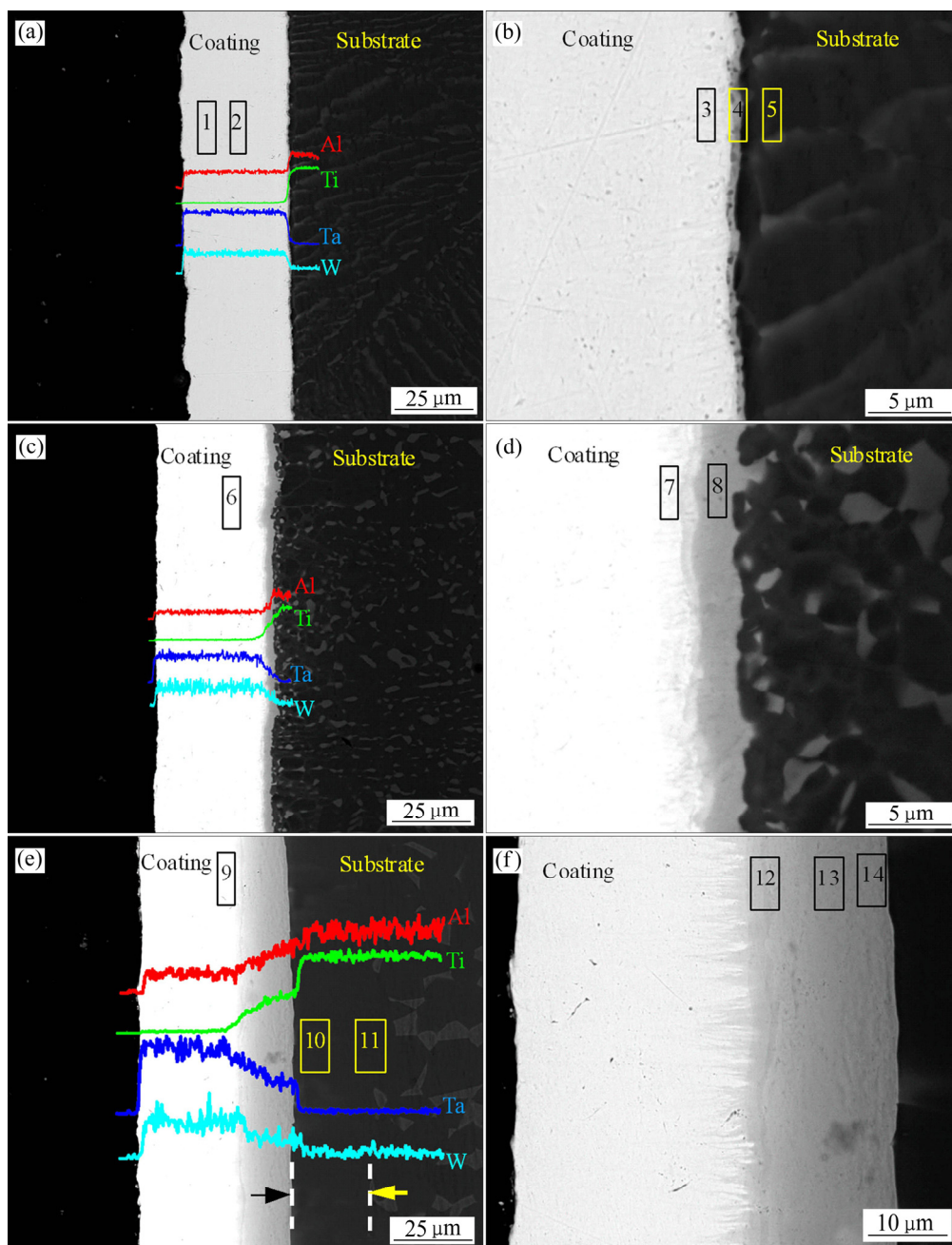


图 3 不同温度 50 h 真空热处理后 Ta-W 涂层/钛合金体系显微组织形貌及元素分布

Fig. 3 SEM images and element distribution of Ta-W coating/titanium alloy after vacuum heat treatment at different temperatures for 50 h (Numbers are EPMA positions in Table 2): (a), (b) 550 °C; (c), (d) 750 °C; (e), (f) 950 °C

7、8、11、15~17 位置及图 3 中点 1~3、6、7、9 位置的 Ta、W、Ti、Al 元素含量。体系互扩散层中元素 Ta 始终维持在相对较高含量(热处理 3 h 后 Ta 含量高于 25.0%, 热处理 50 h 后 Ta 含量高于 44.0%), 元素 Al 含量始终维持在钛合金基体名义 Al 含量(6.48%)以下, 如图 2 中点 4、9、12~14、18、19 位置及图 3 中点 4、8、12~14 位置元素含量。随着元素 Ta、W 向基体方向扩散并固溶, 体系近界面基体区域形成相对富

Ta、W 区域(3~50 h, Ta 含量皆为 3.0%左右, W 含量均低于 2.0%), 随着 Al 元素向涂层方向扩散, Al 元素在近界面基体区域轻微富集(3~50 h, Al 含量均高于 8.0%), 如图 2 中点 5、6、10、20、21 位置及图 3 中点 5、10、11 位置元素含量。由上述分析可知: 纯热暴露下, Ta-W 涂层/钛合金体系涂层与基体间虽存在元素互扩散现象, 但涂层区域 Ta、W 元素含量始终保持较高、稳定含量, 元素 Ti、Al 在涂层中始终维持较

表 1 Ta-W 涂层/钛合金体系元素分析结果(位置参考图 2)

Table 1 Element contents of Ta-W coating/titanium alloy system (positions shown in Fig. 2)

Item	Position	Mass fraction/%					
		Ta	W	Ti	Al	Mo	Fe
Coating	1	90.5	9.5	—	—	—	—
	2	89.0	10.0	0.4	0.6	—	—
	3	88.2	10.4	0.6	0.8	—	—
	7	90.2	9.5	0.2	0.1	—	—
	8	88.0	11.0	0.4	0.6	—	—
	11	87.5	11.2	0.7	0.6	—	—
	15	90.0	9.3	0.4	0.3	—	—
	16	89.3	9.8	0.5	0.4	—	—
	17	88.3	10.2	0.9	0.6	—	—
Inter-diffusion layer	4	52.1	6.8	37.7	3.2	0.1	0.1
	9	56.8	4.7	35.5	2.8	0.1	0.1
	12	50.0	5.5	40.8	3.7	—	—
	13	32.5	3.5	58.6	5.4	—	—
	14	25.8	2.6	65.1	6.3	0.1	0.1
	18	36.1	3.0	55.1	5.8	—	—
	19	26.7	2.8	64.5	6.0	—	—
Substrate	5	2.3	0.6	88.1	8.5	0.2	0.3
	6	1.2	0.2	91.4	6.9	0.1	0.2
	10	2.8	1.1	86.2	9.3	0.3	0.3
	20	3.5	1.7	84.3	9.8	0.3	0.4
	21	3.0	1.2	86.5	9.0	0.1	0.2

表 2 Ta-W 涂层/钛合金体系元素分析结果(位置参考图 3)

Table 2 Element contents of Ta-W coating/titanium alloy system (positions shown in Fig. 3)

Item	Position	Mass fraction/%					
		Ta	W	Ti	Al	Mo	Fe
Coating	1	92.3	6.5	0.2	1.0	—	—
	2	92.5	6.3	0.1	1.1	—	—
	3	91.7	6.6	0.6	1.1	—	—
	6	89.6	9.2	0.7	0.5	—	—
	7	88.7	8.7	1.5	1.1	—	—
	9	86.8	10.6	1.8	0.8	—	—
Inter-diffusion layer	4	72.0	4.2	21.7	1.9	0.1	0.1
	8	48.2	5.0	43.5	3.0	0.2	0.1
	12	70.0	8.2	20.1	1.5	0.1	0.1
	13	53.6	3.9	38.3	4.0	0.1	0.1
	14	44.6	3.2	46.8	5.1	0.2	0.1
Substrate	5	2.0	1.0	87.1	9.0	0.5	0.4
	10	3.8	1.1	85.5	9.1	0.3	0.2
	11	3.0	0.6	86.4	9.4	0.4	0.2

低含量,即使温度高于钛合金基体 ATT 时,未发现涂层元素快速扩散、固溶于基体而失效的现象,体系呈现良好的元素稳定性。

对于 Ta-Ti 体系,富 Ti 侧的元素互扩散系数比富 Ta 侧的大 3 个数量级, Ti 原子的内扩散系数(Intrinsic diffusion coefficient)要比 Ta 原子的大^[29],而对于 Ta-W 体系, Ta 原子的内扩散系数要比 W 原子的稍大^[27]。因此,纯热暴露过程中涂层 Ta 原子在富 Ti 基体侧扩散要比 Ti 在富 Ta 涂层侧扩散快的多,同时 Ta 原子的扩散比 W 原子稍快。Ta-W 涂层/钛合金体系经不同参数纯热暴露处理后,由于涂层主要组成元素 Ta 在富 Ti 基体中扩散系数比基体主要组成元素 Ti 在富 Ta 涂层中的扩散系数大,形成以涂层/基体原始界面为起点、向基体方向增厚且相对富 Ta 的互扩散层。由于相对较低的扩散系数及互扩散层的阻挡作用,基体组成元素 Ti、Al 虽然向涂层方向扩散,但在涂层中的含量始终维持较低水平。尽管如此,由于高熔点难熔金属元素 Ta、W 高稳定性特点,如高的扩散激活能(20%~80% W(摩尔分数)时, Ta-W 体系扩散激活能 $Q \approx 544.28 \text{ kJ/mol}$)^[27]、高温下极低的扩散系数(1000 °C, 10% Ta(摩尔分数)时, $D \approx 6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$)^[29]等,导致涂层中 Ta、W 元素含量始终维持在接近沉积态含量水平,涂层保持完整、有效,体系呈现出良好的元素稳定性。

根据相图可知: Ta-W 涂层/钛合金体系 Ta、W、Ti、Al 等 4 种主要组成元素中, Ta-Al 二元系最有可能形成金属间化合物,且形成金属间化合物种类多,如 TaAl_3 、 TaAl_2 、 TaAl 、 Ta_2Al 等,而 Ta、W 和 Ti 间无脆性金属间化合物的形成^[23, 30]。由表 1~2 元素含量可知:经不同参数纯热暴露处理后, Ta-W 涂层/钛合金体系互扩散层中元素 Al 含量始终维持在 6.48% 以下,低于 Ta-Al 二元相图^[23, 30]中形成金属间化合物的最低 Al 含量要求(8.0%)。因此,纯热暴露过程中 Ta-W 涂层/钛合金体系仅在界面形成互扩散层,且由于不存在形成 Ta-Al 金属间化合物的动力学条件(Al 含量小于 8.0%),而在互扩散层中无 Ta-Al 金属间化合物的形成,这对涂层与基体间的结合及体系的稳定非常有利。

2.4 Ta-W 涂层及互扩散层厚度变化

在不同参数纯热暴露处理过程中, Ta-W 涂层/钛合金体系表现出良好的元素稳定性,涂层中元素 Ta、W 含量始终维持在接近沉积态含量水平。若定义试样表面到涂层元素 Ta、W 含量突变位置的距离为 Ta-W 涂层的厚度,则由图 2~3 可获得经不同参数纯热暴露处理后 Ta-W 涂层的厚度值,其结果如图 4(a)所示。

由图 4(a)可知: Ta-W 涂层经不同参数纯热暴露处理后,其厚度维持在 32~35 μm 之间;相比沉积态,涂层厚度变化率在 2.5%~4.6%之间,若考虑涂层厚度的不均匀或测量误差等因素,经不同参数纯热暴露处理后 Ta-W 涂层的厚度变化较小(<5.0%);Ta-W 涂层在纯热暴露处理过程中保持稳定、有效。结合 2.3、2.4 节讨论可知,难熔金属元素 Ta、W 良好的稳定性及元素 Ta、Ti 在 Ta-Ti 体系中扩散系数的差异是导致 Ta-W 涂层在纯热暴露处理过程中保持稳定、有效的主要原因。

基于 Fick 定律,并作相关假设,可推导出互扩散层(反应层)厚度与真空热处理时间关系如下^[28]:

$$x=B+kt^{1/2} \quad (1)$$

式中: x 为界面互扩散层(反应层)厚度, μm ; t 为扩散时间(热处理时间), s; k 为与浓度和扩散系数有关的常数; B 为修正系数,主要考虑短路扩散及扩散系数对扩散过程的影响。若定义 Ta-W 涂层/互扩散层界面

Ta 含量突变处至互扩散层/钛合金基体界面 Ta 含量突变处的距离为扩散层的厚度,则由图 2~3 则可以获得经不同参数纯热暴露处理后 Ta-W 涂层/钛合金体系互扩散层的厚度值,从而获得互扩散层厚度与纯热暴露时间 $t^{1/2}$ 关系的拟合图,如图 4(b)~(d)所示。由图 4(b)~(d)可知,在 550、750 和 950 $^{\circ}\text{C}$ 纯热暴露处理时,体系互扩散层厚度(x)与处理时间(t)的关系可分别表示为

$$x=0.69381+9.44771 \times 10^{-4}t^{1/2} \quad (\mu\text{m}) \quad (2)$$

$$x=0.08797+8.46 \times 10^{-3}t^{1/2} \quad (\mu\text{m}) \quad (3)$$

$$x=15.19152+6.104 \times 10^{-2}t^{1/2} \quad (\mu\text{m}) \quad (4)$$

由式(2)~(4)可知: Ta-W 涂层/钛合金体系互扩散层的形成(厚度变化)受元素扩散因素控制;随着温度的升高,式(1)中 k 值呈数量级增加,说明随着温度的升高元素扩散行为明显加剧,这是界面互扩散层厚度随着温度的升高而增加的主要原因。温度低于钛合金基体的 ATT 时(如 750 $^{\circ}\text{C}$), k 值虽然比 550 $^{\circ}\text{C}$ 时的

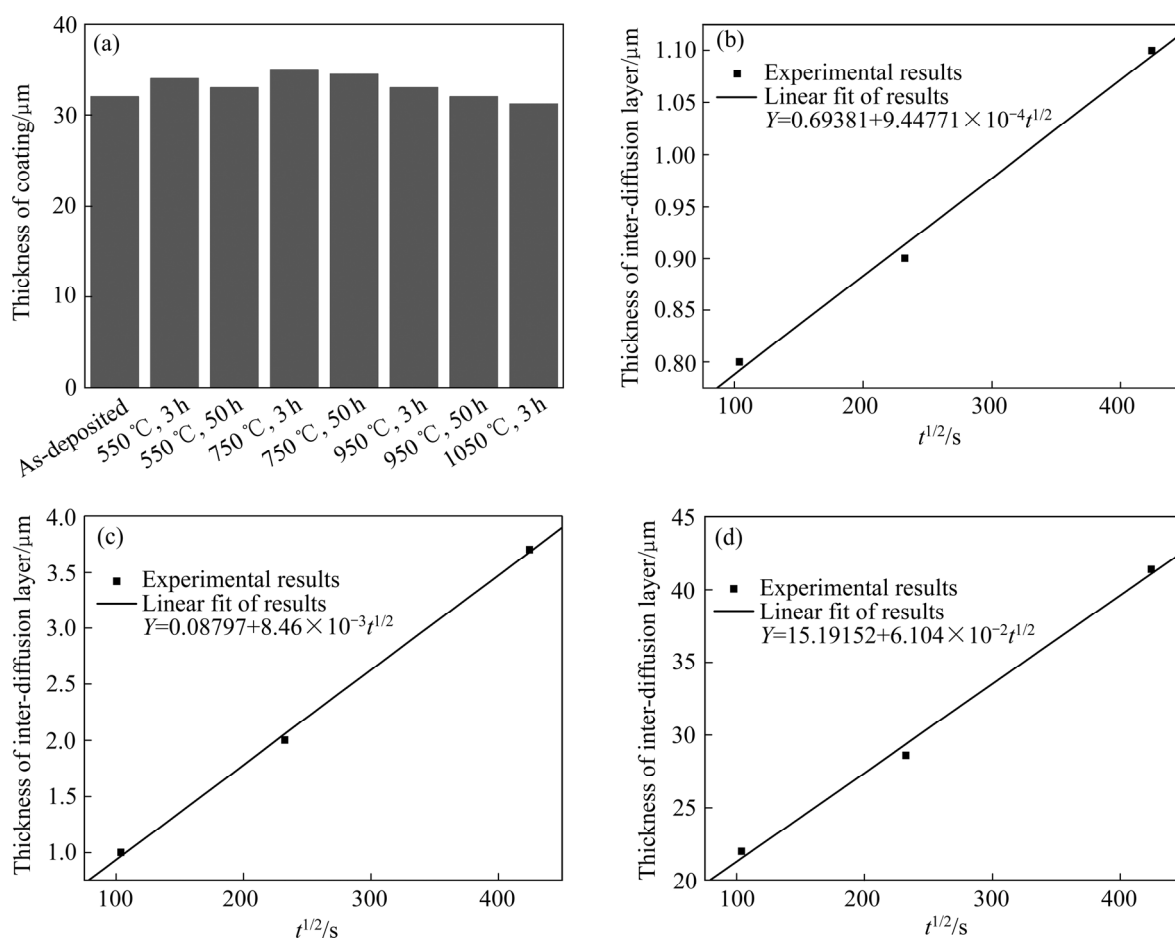


图 4 Ta-W 涂层/钛合金体系真空热处理前后涂层及互扩散层厚度变化

Fig. 4 Coating(a) and inter-diffusion layer thickness of Ta-W coating/titanium alloy system before and after vacuum heat treatment versus heat treatment parameter at 550 $^{\circ}\text{C}$ (b), 750 $^{\circ}\text{C}$ (c) and at 950 $^{\circ}\text{C}$ (d)

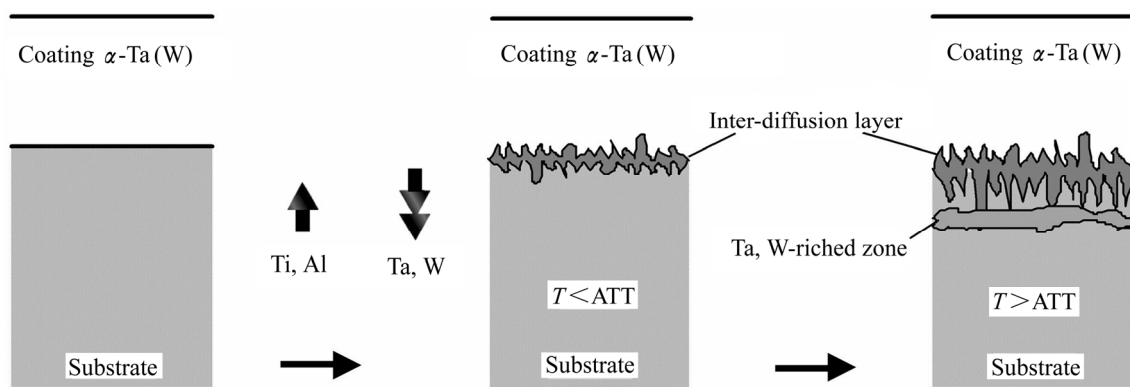


图5 Ta-W涂层/钛合金体系纯热暴露过程行为示意图

Fig. 5 Schematic diagrams of behaviors of Ta-W coating/titanium alloy system during pure thermal exposure: (a) As-deposited; (b) Below; (c) Above ATT of substrate

一个数量级, 但 B 值却比 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的低一个数量级, 因此扩散层厚度变化并不十分明显。温度高于钛合金基体的 ATT 时(如 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$), k 值和 B 值都比 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的高两个数量级, 因此扩散层厚度随时间变化明显。当纯热暴露温度高于钛合金基体的 ATT 时, 短路扩散及扩散系数对体系的扩散行为的影响(由式(1)中 B 值体现)加剧。

2.5 Ta-W 涂层/钛合金体系纯热暴露行为

综上所述, Ta-W 涂层/钛合金体系纯热暴露过程中的行为可用图 5 示意。不同参数热暴露处理过程中: Ta-W 涂层由多晶 $\alpha\text{-Ta(W)}$ 组成, 相组成、微观组织形貌无明显变化, Ta-W 涂层厚度无明显变化; 涂层元素 Ta、W 向钛合金基体方向扩散, 基体主要元素 Ti、Al 向涂层方向扩散。由于元素 Ta、Ti 在 Ta-Ti 体系中扩散系数的差异及难熔金属元素 Ta、W 良好的稳定性, 涂层中元素 Ta、W 含量始终维持在接近沉积态含量水平, 无快速扩散、固溶于基体而失效的行为。涂层中 Ti、Al 元素始终维持较低含量, 仅形成以涂层/基体原始界面为起点向基体方向生长的互扩散层, 界面无空洞、裂纹缺陷和金属间化合物的形成。温度低于钛合金基体 ATT 时, 温度或时间对体系界面行为影响有限, 而高于此温度时其影响加剧。纯热暴露下体系呈现良好的热稳定性。

仅热稳定性而言, Ta-W 涂层适合于钛合金表面高温、长时间防护的应用。但前期相关研究^[3]表明, 由于腐蚀性气氛(如氧气等)的介入将可能导致 Ta-W 涂层/钛合金体系在高温和腐蚀性气氛耦合环境下的行为变得复杂, 并可能直接影响涂层的失效机理。若作为耐烧蚀防护用涂层, Ta-W 涂层将遭受高温、高压侵

蚀性气氛的作用, 其作用时间可能较短(如火药对火炮身管的作用), 但高温、高压和腐蚀气氛耦合作用下 Ta-W 涂层/钛合金体系的行为值得进一步研究。

3 结论

1) 采用电弧离子镀技术在钛合金表面制备了约 $32\text{ }\mu\text{m}$ 厚的纯 $\alpha\text{-Ta(W)}$ 涂层。纯热暴露过程中, 涂层相组成无明显变化, 均由 $\alpha\text{-Ta(W)}$ 相组成; 经热处理 3 h 后其平均晶粒尺寸由沉积态的 46 nm 小幅增至 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 49 nm 和 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 51 nm 。Ta-W 涂层呈现良好的相稳定性。

2) 纯热暴露过程中, 由于元素 Ta、Ti 在 Ta-Ti 体系中扩散系数的差异及 Ta、W 元素良好的稳定性, Ta-W 涂层/钛合金体系呈现良好的界面及元素稳定性; 涂层中 Ta、W 元素始终维持在接近沉积态含量水平, 而元素 Ti、Al 在涂层中维持低含量, 涂层元素无快速扩散、固溶于基体而失效的行为; 界面仅形成以涂层/基体原始界面为起点向基体方向生长的元素互扩散层, 无空洞、裂纹缺陷和金属间化合物形成, 互扩散层中元素 Ta 维持相对较高含量; 温度高于钛合金基体 ATT 时, 由于元素互扩散加剧及涂层元素在 $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\beta\text{-Ti}$ 中的固溶度差异, 导致温度和时间对体系界面行为影响加剧。

3) 纯热暴露过程中, Ta-W 涂层厚度随时间变化小, 涂层保持稳定、有效。基于 Fick 定律, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 互扩散层厚度与时间的关系可分别表示为: $x=0.69381+9.44771\times 10^{-4}t^{1/2}$, $x=0.08797+8.46\times 10^{-3}t^{1/2}$, $x=15.19152+6.104\times 10^{-2}t^{1/2}$ 。

REFERENCES

- [1] LEYENS C, PETERS M. Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [2] 金和喜, 魏克湘, 李建明, 周建宇, 彭文静. 航空用钛合金研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 280–292.
JIN He-xi, WEI Ke-xiang, LI Jian-ming, ZHOU Jian-yu, PENG Wen-jing. Research development of titanium alloy in aerospace industry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 280–292.
- [3] 彭小敏, 夏长清, 吴安如, 董丽君, 李东锋, 谭季秋. 钛合金表面 Ta-W 涂层的制备及循环氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1567–1578.
PENG Xiao-min, XIA Chang-qing, WU An-ru, DONG Li-jun, LI Dong-feng, TAN Ji-qiu. Preparation of Ta-W coating on titanium alloy and its oxidation behavior[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(6): 1567–1578.
- [4] 彭超群, 黄伯云, 贺跃辉, 王健农. TiAl 基合金的抗氧化性及其改善[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(2): 93–96.
PENG Chao-qun, HUANG Bai-yun, HE Yue-hui, WANG Jian-nong. Oxidation resistance and its improvement of the Ti-Al based alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1999, 28(2): 93–96.
- [5] PENG X M, XIA C Q, DAI X Y, WU A R, DONG L J, LI D F, TAO Y R. Ablation behavior of NiCrAlY coating on titanium alloy muzzle brake[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 232: 690–694.
- [6] 张永刚. 金属间化合物结构材料(第二卷)[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003: 782.
ZHANG Yong-gang. Structural Intermetallics (Volume II)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2003: 782.
- [7] UNDERWOOD J H, VIGILANTE G N, MULLIGAN C P, TODARO M E. Thermomechanically controlled erosion in army cannons: A review[J]. Journal of Pressure Vessel Technology, Transactions of the ASME, 2006, 128(2): 168–172.
- [8] MENTHE E, RIE K T. Plasma nitriding and plasma nitrocarburizing of electroplated hard chromium to increase the wear and the corrosion properties[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 112(1/3): 217–220.
- [9] LI Huai-xue, CHEN Guang-nan, ZHANG Kun, LUO Geng-xing, YE Zhi-jun. Degradation failure features of chromium-plated gun barrels with a laser-discrete-quenched substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(24): 9558–9564.
- [10] UNDERWOOD J H, VIGILANTE G N, MULLIGAN C P. Review of thermo-mechanical cracking and wear mechanisms in large caliber guns[J]. Wear, 2007, 263(7/12): 1616–1621.
- [11] LEE S L, DOXBEC M, MUELLER J, CIPOLLO M, COTE P. Texture, structure and phase transformation in sputter beta tantalum coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177/178: 44–51.
- [12] LEE S L, WINDOVER D, AUDINO M, MATSON D W, MCCLANAHAN E D. High-rate sputter deposited tantalum coating on steel for wear and erosion mitigation[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149(1): 62–69.
- [13] LEE S L, CIPOLLO M, WINDOVER D, RICKARD C. Analysis of magnetron-sputtered tantalum coatings versus electrochemically deposited tantalum from molten salt[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120-121: 44–52.
- [14] KOIVULUOTO H, VUORISTO P, NAKKI J. Structure and corrosion behavior of cold-sprayed tantalum coatings[C]// Proceedings of the International Thermal Spray Conference. United States: ASM International, 2009: 314–319.
- [15] MYERS S, LIN J L, SOUZA R M, SPROUL W D, MOORE J J. The β to α phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 214: 38–45.
- [16] LEE S L, WINDOVER D. Phase, residual stress, and texture in triode-sputtered tantalum coatings on steel[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108/109(1/3): 65–72.
- [17] MATSON D W, MCCLANAHAN E D, RICE J P. Effect of sputtering parameters on Ta coatings for gun bore applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133/134: 411–416.
- [18] COLIN J J, ABADIAS G, MICHEL A, JAOUEN C. On the origin of the metastable β -Ta phase stabilization in tantalum sputtered thin films[J]. Acta Materialia, 2017, 126: 481–493.
- [19] NIU Y S, CHEN M H, WANG J L, YANG L X, GUO C, ZHU S L, WANG F H. Preparation and thermal shock performance of thick α -Ta coatings by direct current magnetron sputtering (DCMS)[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 321: 19–25.
- [20] CHEN C, WANG M P, WANG S, JIA Y L, LEI R S, XIA F Z, ZOU B, YU H C. The evolution of cold-rolled deformation

- microstructure of $\{001\}\langle 110 \rangle$ grains in Ta-7.5wt%W alloy foils[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 513: 208–212.
- [21] 祁小红, 胡昌义, 蔡宏中, 郑旭, 魏燕. CVD Ta/W复合材料的力学性能及影响因素[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(1): 197–200.
- QI Xiao-hong, HU Chang-yi, CAI Hong-zhong, ZHENG Xu, WEI Yan. Mechanical properties of the Ta/W composite prepared by CVD and their influencing factors[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(1): 197–201.
- [22] 武扬, 虞钢, 何秀丽, 宁伟健. 激光熔覆 Ta-W 合金组织及高温气动烧蚀性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(7): 1211–1215.
- WU Yang, YU Gang, HE Xiu-li, NING Wei-jian. Microstructure and high temperature aerodynamic ablation property of Ta-W alloy deposited by coaxial laser cladding[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(7): 1211–1215.
- [23] NAGASAKI S, HIRABAYASHI M. Binary alloy phase-diagrams[M]. Tokyo: AGNE Gijutsu, 2002.
- [24] MARTIN PETER M. Handbook of deposition technologies for films and coatings[M]. 3rd ed. Oxford: Elsevier, 2010: 297–313.
- [25] 彭小敏, 夏长清, 吴安如, 董丽君, 李东锋, 陶友瑞. 真空热处理对 NiCrAlY 涂层组织与性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(11): 3147–3153.
- PENG Xiao-min, XIA Chang-qing, WU An-ru, DONG Li-jun, LI Dong-feng, TAO You-rui. Effect of vacuum heat treatment on microstructure and property of NiCrAlY coating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(11): 3147–3153.
- [26] 刘纯波, 于连生, 蒋显亮. 纳米 ZrO_2 -8% Y_2O_3 粉末的相转变及晶粒生长动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(12): 3120–3128.
- LIU Chun-bo, YU Lian-sheng, JIANG Xian-liang. Phase transition and grain growth kinetics of nanocrystalline 8% yttria stabilized zirconia powder[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(12): 3120–3128.
- [27] ROMING A D JR, CIESLAK M J. Interdiffusion in the Ta-W system[J]. *Journal of Applied Physics*, 1985, 58(9): 3425–3429.
- [28] PENG X M, XIA C Q, Dai X Y, WU A R, DONG L J, LI D F, TAO Y R. Study on the interface reaction behavior of NiCrAlY coating on titanium alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 232: 254–263.
- [29] ANSEL D, THIBON I, BOLIVEAU M, DEBUIGNE J. Interdiffusion in the body cubic centered β -phase of Ta-Ti alloys[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46 (2): 423–430.
- [30] MCCULLOUGH C, VALENCIA J J, LEVI C G, MEHRABIAN R, MALONEY M, HECHT R. Solidification paths of Ti-Ta-Al alloys[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1991, 39(11): 2745–2758.

Stability of Ta-W coating/titanium alloy under pure thermal exposure

PENG Xiao-min¹, DONG Li-jun¹, SUN Xiao-gang¹, WU An-ru¹, XIA Chang-qing²

(1. School of Mechanical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411101, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ta-10W (mass fraction, %) coating was deposited on Ti-6.48Al-0.99Mo-0.91Fe (mass fraction, %) titanium alloy by arc ion plating (AIP). Vacuum heat treatment, XRD, SEM, EDS, TEM and EPMA analysis were carried out to study the phase composition, microstructure, elements distribution and interface behavior of the Ta-W coating/titanium alloy substrate system under pure thermal exposure. The thermal stability of the coating/substrate system was also evaluated. The results show that the coating/substrate system exhibits satisfying phase composition stability during the pure thermal exposure. The Ta-W coating always consists of polycrystalline α -Ta(W) without changes of phase composition before and after pure thermal exposure. Only a small increase in average grain size of the Ta-W coating, from 46 nm of as-deposited coating to 49 nm at 750 °C and 51 nm at 950 °C, was observed. The coating/substrate system exhibits satisfying interface and element stability during the pure thermal exposure for the different diffusion coefficient of Ta and Ti in Ta-Ti binary system and the good stability of refractory metals of Ta and W. The Ta-W coating maintains as high Ta and W content level as the as-deposited coating without degradation due to the fast diffusion and solution into the titanium alloy substrate. Only an inter-diffusion layer develops at the interface without the formation of voids, cracks and intermetallics. The allotropic transformation temperature (ATT) of the titanium alloy substrate has a significant influence on the coating/substrate system interface and element stability due to the different solid solubility of Ta and W in α -Ti and β -Ti or/and more violent element inter-diffusion. Compared with the as-deposited coating, the thickness of Ta-W coating maintains stability and shows no obvious changes during the pure thermal exposure. Based on Fick's law, the relationship between the thickness of inter-diffusion layer and time at 550 °C, 750 °C and 950 °C was discussed.

Key words: Ta-W coating; titanium alloy; pure thermal exposure; thermal stability; vacuum heat treatment

Foundation item: Projects(51671085, 51101054) supported by National Natural Science Foundation of China; Projects(16B058, 14B042) supported by Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department, China; Project(14JJ3132) supported by Hunan Provincial Natural Science Foundation of China

Received date: 2018-07-30; **Accepted date:** 2018-10-16

Corresponding author: PENG Xiao-min; Tel: +86-731-58688521; E-mail: xmpeng@hnie.edu.cn

(编辑 王 超)