

微弧氧化处理对 TiAl 合金抗氧化性能的影响^①

唐兆麟 王福会 吴维戈

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

P. S. Gordienko, S. V. Gnedenkov and V. S. Rudnev

(俄罗斯科学院远东分院化学研究所)

摘 要 尝试了通过微弧氧化陶瓷化处理来提高 TiAl 合金的抗高温氧化性能。结果表明, 通过微弧氧化处理能在 TiAl 合金表面形成具有不同成分的陶瓷层, 但难以形成单一的 Al_2O_3 陶瓷层。在 850 °C 的氧化实验表明, 不同成分的陶瓷层对 TiAl 的抗氧化性能有不同的影响, 有些陶瓷层在氧化过程中剥落, 对 TiAl 的抗氧化性能无明显改善; 另有一些陶瓷层与基体粘附性好, 在氧化过程不剥落, 能在一定程度上提高 TiAl 的抗氧化性能, 但氧仍能通过陶瓷层向内扩散, 在陶瓷层底下形成以 Al_2O_3 为主的 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合氧化物。

关键词 TiAl 合金 高温氧化 微弧氧化

中图法分类号 TG174.44

TiAl 合金由于具有低密度、高刚度及优良的高温性能, 是理想的高温结构材料。但 TiAl 合金表面在高温下不能形成连续的 Al_2O_3 保护膜, 而表现出较差的抗氧化性能。为提高 TiAl 的抗氧化性能, 通过施加防护涂层已取得了很好的效果, 如低压等离子喷涂 Ti-51Al-12Cr 涂层^[1] 和溅射 Ti-50Al-10Cr 涂层^[2, 3]。然而, 该方法对形状复杂的部件难以施涂均匀, 且涂层成本高, 所以发展经济实用的表面处理技术十分必要。近来研究了一系列表面处理技术对 TiAl 抗高温氧化性能的影响, 如低氧压^[4]、渗碳^[5]、离子注入^[6]、涂氯化物盐^[7, 8]、流化床^[9]及磷酸表面处理^[10]等, 它们均不同程度地提高了 TiAl 的抗氧化性能。

微弧氧化(MAO)又称微等离子体氧化或阳极火花沉积, 是近年来在国际上兴起的一项对金属材料进行表面陶瓷化处理的新方法。这一方法利用高电压下(250 V 以上)阳极表面出现微区弧光放电现象, 采用等离子体化学、微

电弧和电化学方法在有色金属表面生成一层致密的陶瓷层, 能极大地改善材料的耐磨损、耐腐蚀、耐热冲击及绝缘性能, 在航天、航空、机械电子装饰等领域有广泛的应用前景。本文作者尝试采用微弧氧化技术对 TiAl 表面实行陶瓷化处理, 并研究陶瓷涂层对 TiAl 合金抗高温氧化性能的影响。

1 实验方法

TiAl 合金经真空感应炉熔炼(用氧化钙坩锅), 名义成分为 Ti-50% Al, 由 $\gamma(\text{TiAl})$ 和少量的 $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$ 相组成。铸锭经线切割成 20 mm × 10 mm × 3 mm 的样品, 经 600 号砂纸打磨后微弧氧化处理。微弧氧化工艺流程为: 除油—去离子水漂洗—微弧氧化—自来水漂洗。尝试不同的电参量设置和电解液配方以获得不同的陶瓷氧化层。恒温氧化实验在马氟炉中进行, 将样品放入预先灼烧恒重的氧化铝坩埚

① 国家“八六三”计划资助项目 715-011-012 和国家杰出青年基金资助项目 59625103

收稿日期: 1998-09-18; 修回日期: 1998-11-20 唐兆麟, 男, 28 岁, 博士

中,每隔 20 h 将坩埚从炉中取出,冷却至室温,连同坩埚称重,然后放入炉中继续氧化。本实验所用天平感量均为 10^{-4} g。微弧氧化及高温氧化后的样品用金相显微镜(OM),X 射线衍射仪(XRD),带有能谱的扫描电子显微镜(SEM/EDX)进行综合分析。

2 实验结果

2.1 陶瓷层的显微组织和成分

不同的工艺条件获得的陶瓷氧化层的成分差别较大。由于电解液配方中分别含 V, Mg,

Ni, P 等元素,所以获得了不同成分的陶瓷氧化层。图 1 是它们的能谱图。可见,1, 2, 3, 4 号试样均含有磷元素,1 号试样以 Ti 和 Al 的化合物为主,4 号试样增加了 V,而 2 号试样以 Mg 为主,3 号试样以 Ni 为主。而 5, 6, 7, 8 号试样不含磷,仅有 Ti, Al, O 3 种元素。5, 6, 8 号试样陶瓷层中 Al 含量相对较多,而 7 号试样中 Ti 含量相对较多。

不同工艺条件获得的陶瓷氧化层的表面形貌和横截面显微组织十分相似。图 2 是 1 号试样陶瓷层的表面和横截面显微组织。陶瓷层颗粒明显存在熔化过的痕迹,并产生较大的气孔,

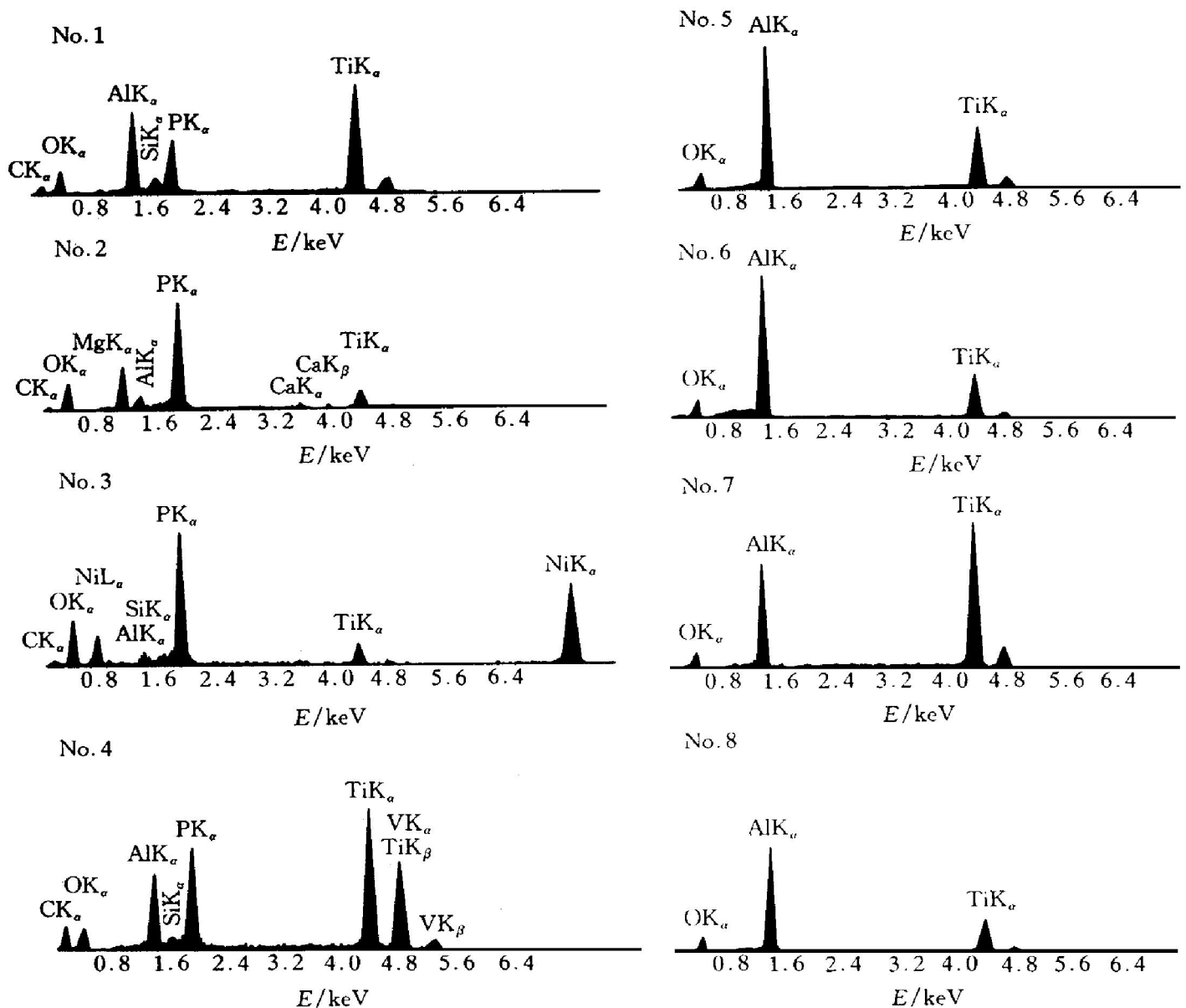


图 1 经不同微弧氧化工艺处理的 TiAl 合金陶瓷层成分能谱图

Fig. 1 EDAX spectra of ceramic layer components of TiAl alloy treated by micro-arc oxidation technology

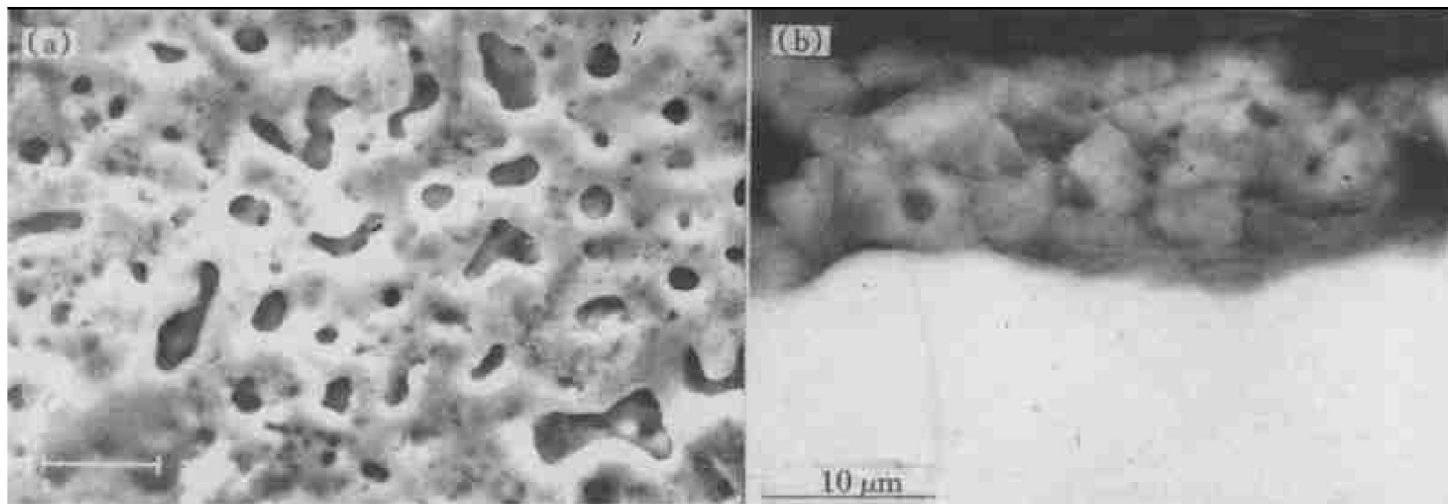


图2 经微弧氧化处理的 TiAl 合金(试样 1)表面及横截面显微组织

Fig. 2 Surface morphology and cross section microstructure of TiAl alloy treated by micro-arc oxidation

这都是由于微弧放电的结果。

2.2 高温氧化结果

将微弧氧化的 TiAl 样品在 850 °C 静态空气中氧化, 5, 6, 8 号样品在氧化 20 或 40 h 后就出现严重的氧化物剥落现象。1, 2, 3, 4 和 7 号样品氧化物粘附性较好, 其中 2, 4 号样品在试样边缘处有部分氧化物剥落, 而 1, 3, 7 号样品在氧化 100 h 后未见氧化物剥落。图 3

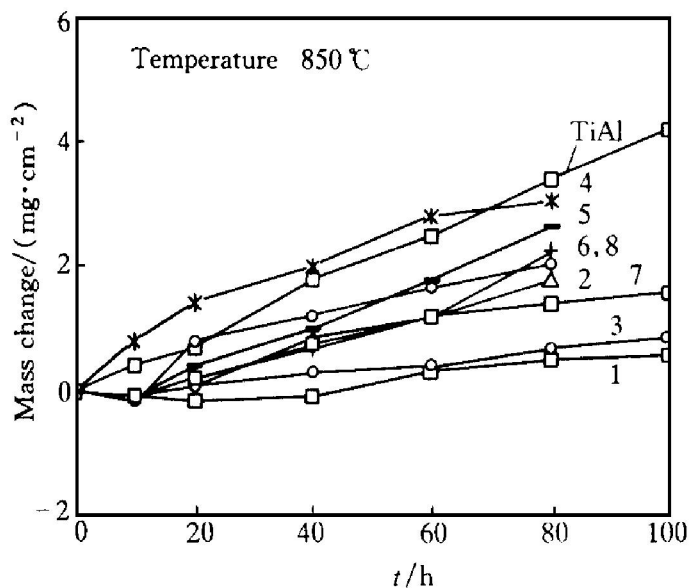


图3 TiAl 及其微弧氧化样品的氧化动力学曲线

Fig. 3 Curve of oxidation kinetics of TiAl alloy treated by micro-arc oxidation and without treated

是它们的恒温氧化动力学曲线。可见 1, 3, 7 样品的氧化速率明显低于 TiAl 的氧化速率。而其它几种样品效果不明显。X 射线分析表明, 2, 4, 5, 6, 8 号样品在氧化后剥落的氧化物均为 Al_2O_3 和 TiO_2 的混合物。对 1, 3, 7 号样品氧化后的表面和横截面进行了分析; 图 4 是它们在 850 °C 氧化 100 h 后的表面形貌, 可见对于 1, 3 号试样, 氧化后表面无明显变化, 另外表面能谱结果也无明显变化(图 4(a), (b))。对 7 号试样氧化后, 其表面形貌的大部分也无明显变化, 但局部区域出现 TiO_2 瘤(图 4(c)), 这可能是导致 7 号试样氧化增重较大的原因。由图 5 可见, 氧化后它们有类似的横截面显微组织, 外层是微弧氧化形成的陶瓷层(层 I), 在氧化过程中并无明显变化, 而陶瓷层下面形成了连续的 Al_2O_3 和 TiO_2 的混合氧化物层, 以 Al_2O_3 为主(层 II)。

3 讨论

在过去十多年中, TiAl 合金的室温脆性问题得到了很大的改善, 有可能于近期内在汽车发动机和航空发动机的某些部件上获得应用, 但 TiAl 合金表面在高温下不能形成连续的 Al_2O_3 保护膜, 而表现出较差的抗氧化能力。

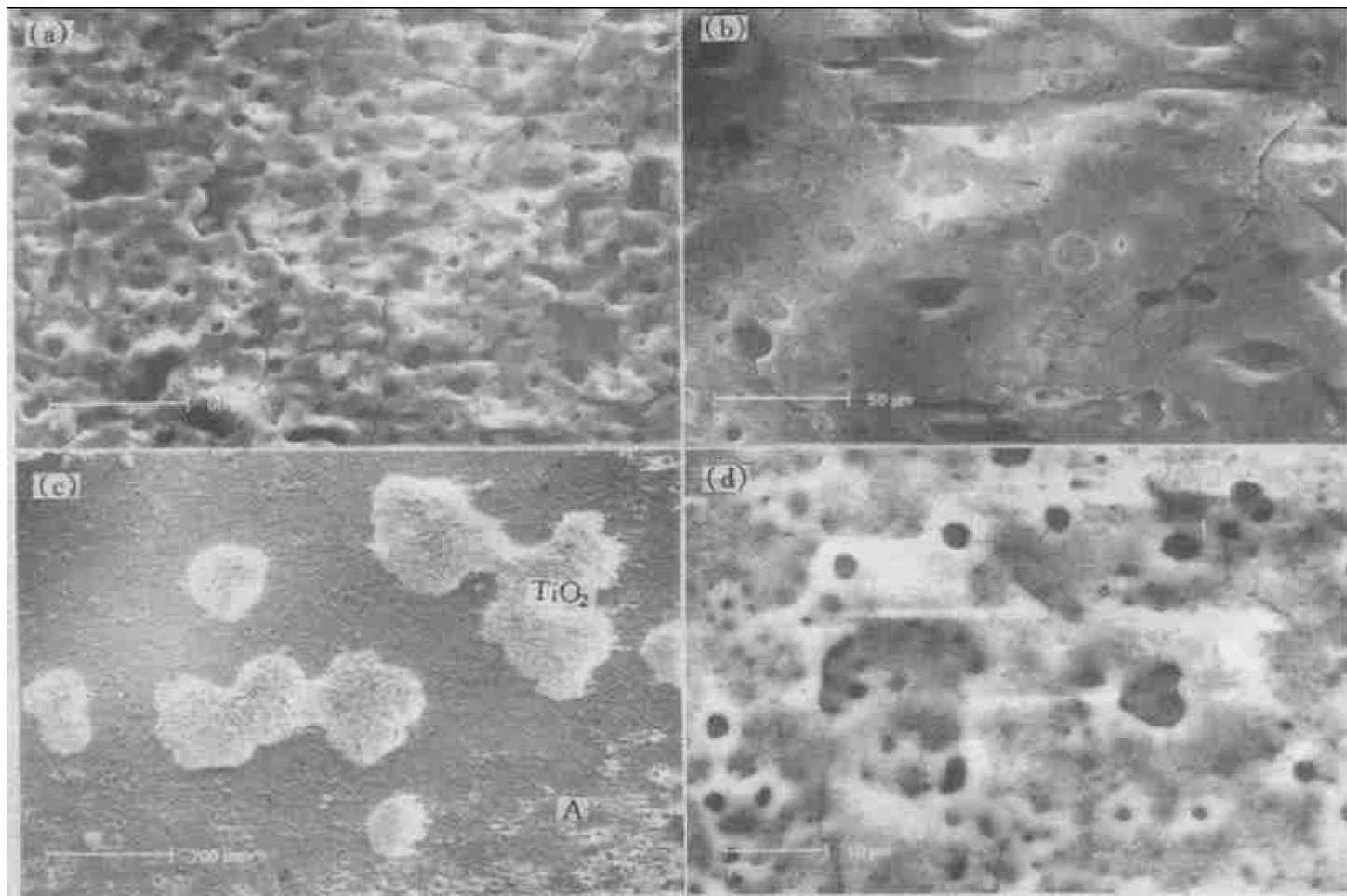


图 4 经微弧氧化处理的 TiAl 合金在 850 °C 氧化 100 h 后的表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of TiAl alloy treated by micro-arc oxidation and then oxidized at 850 °C for 100 h

(a) —Specimen 1; (b) —Specimen 3; (c) —Overview of specimen 7;
(d) —Higher magnification of region A in (c)

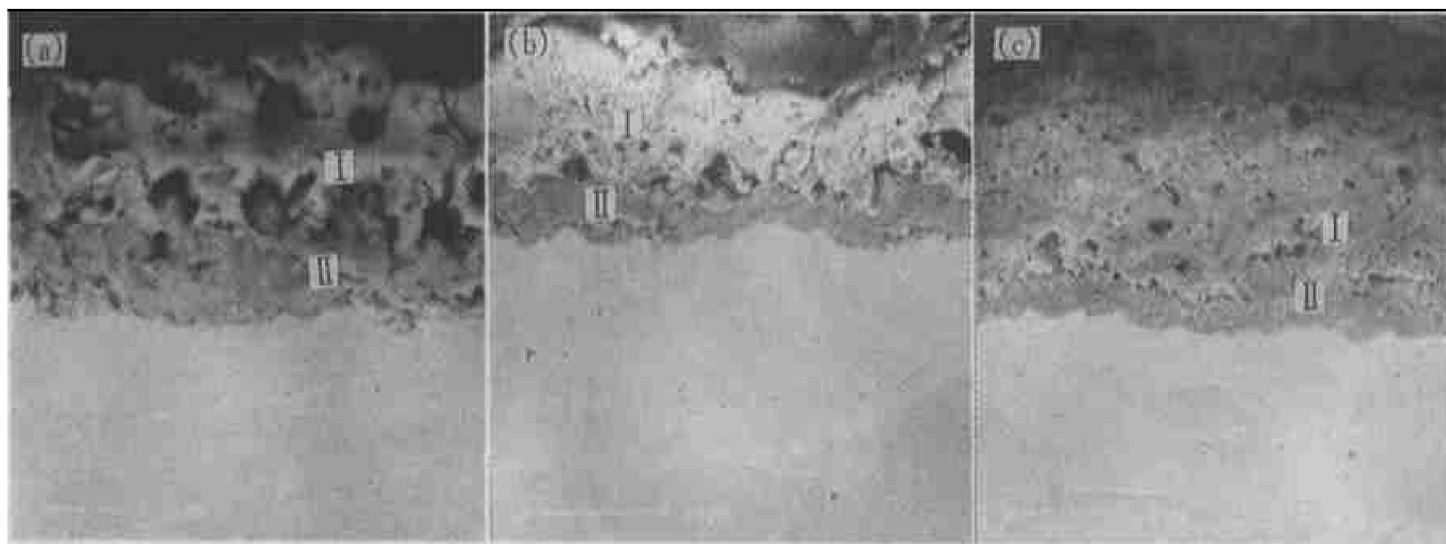


图 5 经微弧氧化处理的 TiAl 合金在 850 °C 氧化 100 h 后的横截面显微组织

Fig. 5 Cross section microstructures of TiAl alloy treated by micro-arc and then oxidized at 850 °C for 100 h

(a) —Specimen 1; (b) —Specimen 3; (c) —Specimen 7

合金的抗氧化性能取决于合金表面形成的氧化膜,如 Al_2O_3 , Cr_2O_3 和 SiO_2 氧化膜,而其中 Al_2O_3 被认为是保护性最佳的氧化物。有效的TiAl表面防护措施都是为促进TiAl表面保护性 Al_2O_3 膜的形成,如Ti-Al-Cr涂层^[2, 3]、涂氯化物盐^[7]和流化床处理^[9]等表面防护技术。

微弧氧化能在有色金属表面生成一层致密的陶瓷层,极大地改善材料的耐磨损、耐腐蚀等性能。若微弧氧化能在TiAl表面形成致密的 Al_2O_3 膜,则可能大幅度地提高TiAl的抗高温氧化性能。然而,正如TiAl合金的氧化一样,实验发现在TiAl表面通过微弧氧化的方式形成单一 Al_2O_3 膜十分困难,故微弧氧化难以大幅度地提高TiAl的抗氧化性能。实验发现,对1, 2, 3, 4号样品,氧化物粘附性较好,这可能与陶瓷层中含磷有关,因为磷能大大提高TiAl表面氧化膜的粘附性^[10],而4号样品增重较大,可能是由于钒的存在能促进TiAl的氧化^[11]。显然,抗氧化性能的提高源于陶瓷层可阻止阴阳离子在氧化膜中的扩散,能有效地降低TiAl合金的氧化速率,但该陶瓷层并不十分致密,因而氧向内扩散在陶瓷层底下形成了 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合氧化膜。对6, 7, 8号样品,虽都形成了 TiO_2 和 Al_2O_3 的陶瓷层,但7号样品陶瓷层中Ti含量较高,经微弧氧化后,陶瓷层下面的基体就会贫Ti富Al,故在以后的氧化过程中,在陶瓷层底下形成富 Al_2O_3 的氧化膜而具较好的保护性,所以7号样品较6, 8号样品抗氧化性能好。

4 结论

研究了TiAl合金表面微弧氧化陶瓷化处

理及该处理对TiAl合金抗氧化性能的影响。通过微弧氧化能在TiAl合金表面形成具有不同成分的陶瓷层,但难以形成单一 Al_2O_3 的陶瓷层。在850℃的氧化实验表明,只有陶瓷层与基体粘附性好,在氧化过程中不剥落,才能在一定程度上提高TiAl的抗氧化性能。但氧仍能通过陶瓷层向内扩散,在陶瓷层底下形成 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合氧化物。

REFERENCES

- 1 Brady M P, Brindley W J, Smialek J L and Locci I E. JOM, 1996, 48: 46.
- 2 Tang Zhaolin, Wang Fuhui and Wu Weitao. Oxidation of Metals, 1997, 48: 511.
- 3 Tang Zhaolin(唐兆麟), Wang Fuhui(王福会), Wu Weitao(吴维叟). J Chin Soc For Corro Prot(中国腐蚀与防护学报), 1998, 18: 35.
- 4 Taniguchi S. MRS Bulletin, 1994, 10: 31.
- 5 He Yuehui(贺跃辉), Hang Boyun(黄伯云), Qu Xuanhui(曲选辉) *et al.* Chin J of Mater Res(材料研究学报), 1996, 10: 603.
- 6 Zhang Y, Li X, Chen C *et al.* In: Nathal M V *et al.* eds, TMS, 1997: 411.
- 7 Kumagai M. J Jap Inst Met, 1993, 57: 721.
- 8 Xin Li(辛 丽). PhD thesis. Shenyang: Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences (中国科学院金属腐蚀与防护研究所), 1997.
- 9 Kawaura H *et al.* In: Nathal M V *et al.* eds, TMS, 1997: 377.
- 10 Tang Zhaolin(唐兆麟), Wang Fuhui(王福会) and Wu Weitao(吴维叟). Acta Metal Sinica(金属学报), 1998, 34: 1084.
- 11 Shida Y and Anada H. Oxid Met, 1996, 45: 197.

EFFECT OF MICRO-ARC OXIDATION TREATMENT ON OXIDATION RESISTANCE OF TiAl ALLOY

Tang Zhaolin, Wang Fuhui, Wu Weitao

State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Corrosion and Protection of Metals,

Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China

P. S. Gordienko, S. V. Gnedenkov and V. S. Rudnev

Institute of Chemistry, Far Eastern Branch,

Russian Academy of Sciences, Russia

ABSTRACT The surface ceramics treatment has been tried on TiAl alloy by means of Micro-Arc Oxidation (MAO) and their effect on oxidation resistance of TiAl alloy has been investigated. The results showed that ceramic coatings with different compositions can be obtained by different process. However, it seems very different to achieve a coating with only Al_2O_3 . The oxidation test at 850 °C in air indicated that some ceramic coatings have very good adherence to the substrate, so they can effectively reduce the oxidation rate of TiAl, and in this situation, Al_2O_3 and TiO_2 mixture formed between the ceramic coatings and TiAl alloy may be due to the inward diffusion of oxygen through ceramic coatings.

Key words TiAl alloy high temperature oxidation micro-arc oxidation

(编辑 吴家泉)