

# 溅射 TiAlCr 涂层对 Ti-24Al-14Nb-3V 抗氧化性能的影响<sup>①</sup>

关春红 王福会 唐兆麟 吴维叟

(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)

李世琼

(北京钢铁研究总院, 北京 100081)

**摘要** 研究了溅射 Ti50Al10Cr 及 Ti50Al20Cr 涂层对 Ti-24Al-14Nb-3V 抗高温氧化性能的影响。结果表明, 在 800 °C 下, Ti50Al10Cr 及 Ti50Al20Cr 涂层表面由于可形成粘附性良好的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 大大改善了 Ti-24Al-14Nb-3V 的抗高温氧化性能。900 °C 时在 Ti50Al10Cr 涂层表面长出大量 TiO<sub>2</sub>, 导致其氧化增重较大; 而在 Ti50Al20Cr 涂层表面生成了连续 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其抗氧化性能良好。然而, 由于 TiAlCr 涂层与基体热膨胀系数不同, 在循环氧化过程中涂层出现一些裂纹, 导致其抗循环氧化性能有所下降。

**关键词** Ti-24Al-14Nb-3V 高温氧化 TiAlCr 涂层

**中图法分类号** TG174.44

Ti<sub>3</sub>AlNb 合金具有高强度和高室温塑性, 是理想的高温结构材料<sup>[1-3]</sup>, 但其抗高温氧化性能不良是一个亟待解决的问题。此前, 不少研究者采取了一系列措施来提高 Ti<sub>3</sub>Al 基合金的抗高温氧化性能。Kung<sup>[4]</sup> 通过渗 Al 使其表面形成高 Al 的 TiAl<sub>3</sub> 相, 但由于它与基材的热膨胀系数不匹配及它的脆性使其在渗后的冷却过程中出现裂缝。Jha 等<sup>[5]</sup> 用硅铝共渗获得了硅改性的铝涂层, 其抗高温氧化性能比单渗铝略好。高温下 NiCrAlY 涂层与 Ti<sub>3</sub>AlNb 有明显的固态反应倾向, 生成 Ti<sub>2</sub>Ni, TiNi, Al-Ni<sub>2</sub>Ti 和 AlNbNi<sub>2</sub> 等多种金属间化合物, 形成脆性界面层, 降低涂层的使用效果<sup>[6]</sup>。TiAlCr 涂层对 γ-TiAl 具有较好的防护效果, 这是由于 TiAlCr 涂层中的 Cr 降低了热力学上形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜所需的临界 Al 含量, 促进涂层表面保护性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的形成的缘故<sup>[7-9]</sup>。因此本工作研究表面溅射 Ti-50Al-10Cr 和 Ti-50Al-20Cr

涂层对 Ti-24Al-14Nb-3V 抗高温氧化性能的影响。

## 1 实验方法

Ti-24Al-14Nb-3V 经 1 000 °C, 1 h 固溶处理后水淬至室温。涂层的制备采用磁控溅射, 靶材分别为 Ti-50Al-10Cr (摩尔分数, %) 和 Ti-50Al-20Cr (摩尔分数, %), 溅射参数为: 氩气压力 0.2~0.3 Pa, 功率 1.7 kW, 基体温度 200~250 °C。涂层厚度约为 20 μm。

恒温氧化实验是将样品放在氧化铝坩锅中, 在 800 °C 或 900 °C 静止空气中氧化, 每隔 20 h 将坩锅取出冷至室温, 称重, 然后放入炉中继续氧化。循环氧化实验是将试样放在管式炉中, 在 800 °C 或 900 °C 保温 1 h, 室温停留 10 min 为一循环, 每 10 个循环称取试样的质量 (不包括剥落的氧化皮质量)。氧化后的样品用

① 国家“八六三”计划资助项目(715-011-0122)和国家杰出青年基金资助项目(59625103)

收稿日期: 1998-04-16; 修回日期: 1998-08-03 关春红, 男, 26岁, 博士研究生

XRD, SEM 和 EDAX 进行综合分析。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 原始显微组织

图 1(a) 是氧化前 Ti-24Al-14Nb-3V 的显微组织, 由  $\alpha_2$ (DO<sub>19</sub>结构)(黑)和  $\beta_0$ (B<sub>2</sub>结构)(白)两相组成。图 1(b) 是溅射的 Ti50Al10Cr 涂层的横截面断口组织形貌, Ti50Al20Cr 涂层具有类似的结构。

### 2.2 恒温氧化结果

图 2 是由实验得到的恒温氧化动力学曲线。可见, 在 800~900 °C 时 Ti-24Al-14Nb-3V

恒温氧化增重较大, 近似直线规律。带 TiAlCr 涂层的样品氧化增重很小。在 900 °C 时带 Ti50Al10Cr 涂层的样品在 40 h 后增重较快。

图 3、图 4 和图 5 分别是不带涂层、带 Ti50Al10Cr 涂层和带 Ti50Al20Cr 涂层的样品在 900 °C 恒温氧化 100 h 的表面形貌及横截面组织。可见, 在 900 °C 时不带涂层的样品表面生成了一层较厚的氧化膜。由 X 射线衍射结果可知, 在 900 °C 恒温氧化时, Ti-24Al-14Nb-3V 表面形成 TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AlNbO<sub>4</sub> 的混合氧化物膜; Ti50Al10Cr 涂层表面虽然形成了一层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜, 但长出了一些 TiO<sub>2</sub> 瘤, 这可能是导致带 Ti50Al10Cr 涂层的样品在 40 h 后增

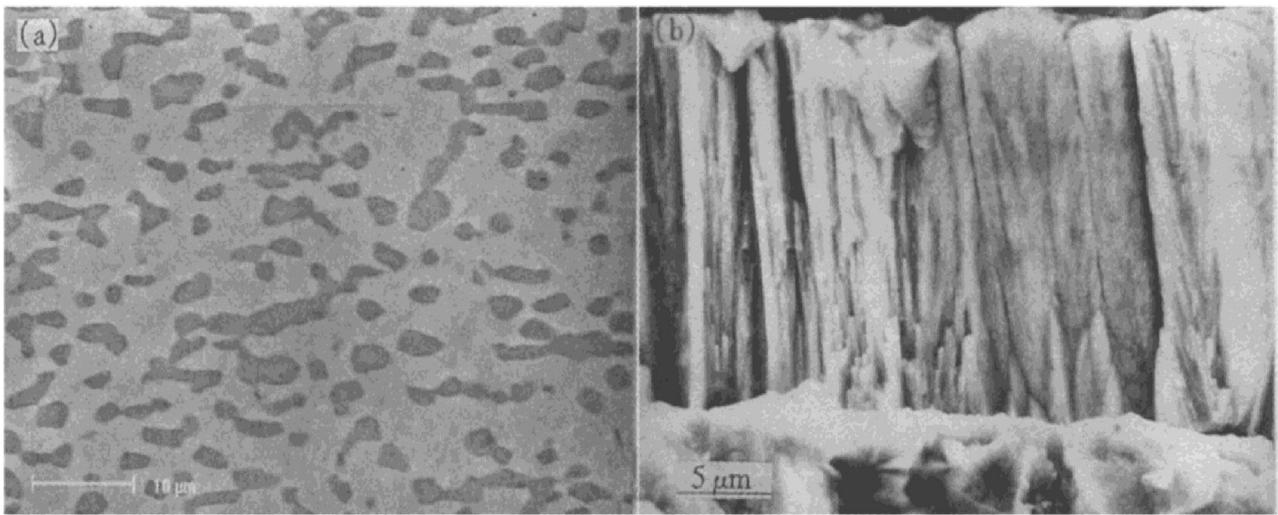


图 1 Ti-24Al-14Nb-3V 的显微组织(a)和氧化前带 Ti50Al10Cr 涂层的 Ti-24Al-14Nb-3V 横截面显微组织(b)

Fig. 1 Microstructure of Ti-24Al-14Nb-3V(a) and Cross section fractograph of Ti-24Al-14Nb-3V with Ti50Al10Cr coating before oxidation(b)

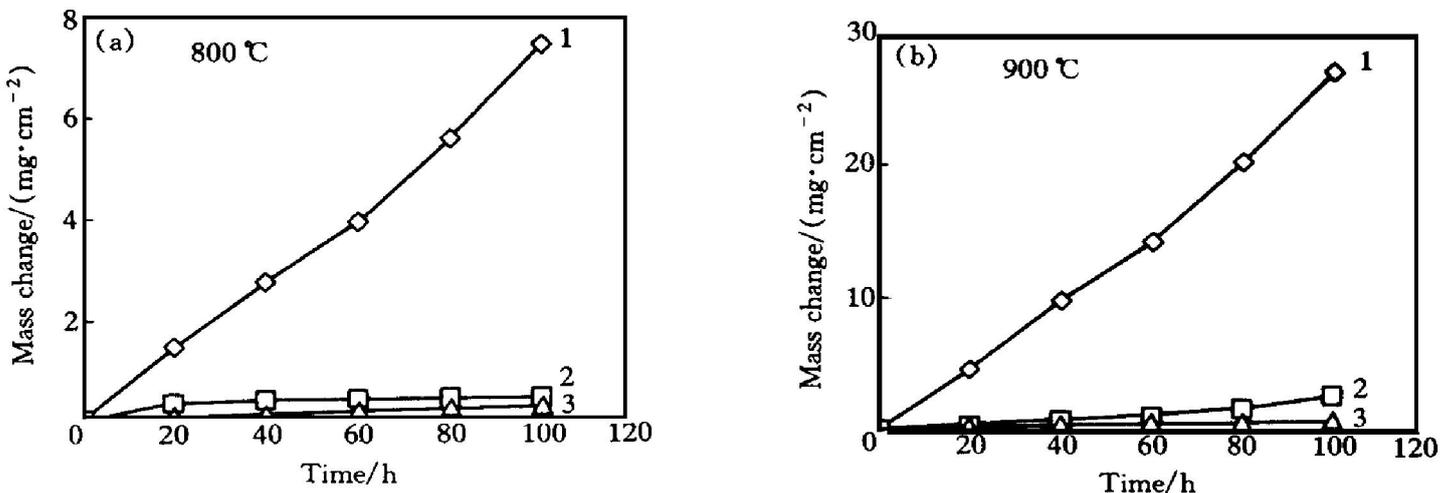


图 2 Ti-24Al-14Nb-3V 的恒温氧化动力学曲线

Fig. 2 Isothermal oxidation kinetics of Ti-24Al-14Nb-3V

1—Ti-24Al-14Nb-3V; 2—Ti-24Al-14Nb-3V with Ti50Al10Cr coating; 3—Ti-24Al-14Nb-3V with Ti50Al20Cr coating

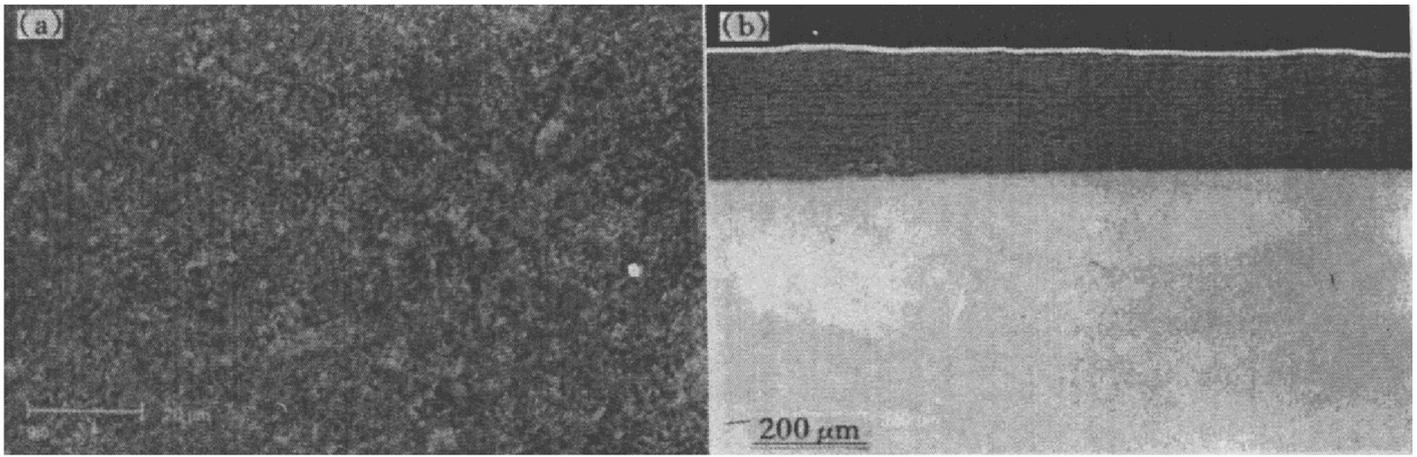


图3 不带涂层的 Ti-24Al-14Nb-3V 经 900 °C 恒温氧化 100 h 后的表面和横截面显微组织

Fig. 3 Ti-24Al-14Nb-3V without coating after 100 h isothermal oxidation at 900 °C

(a) —Surface morphology; (b) —Cross-section microstructure

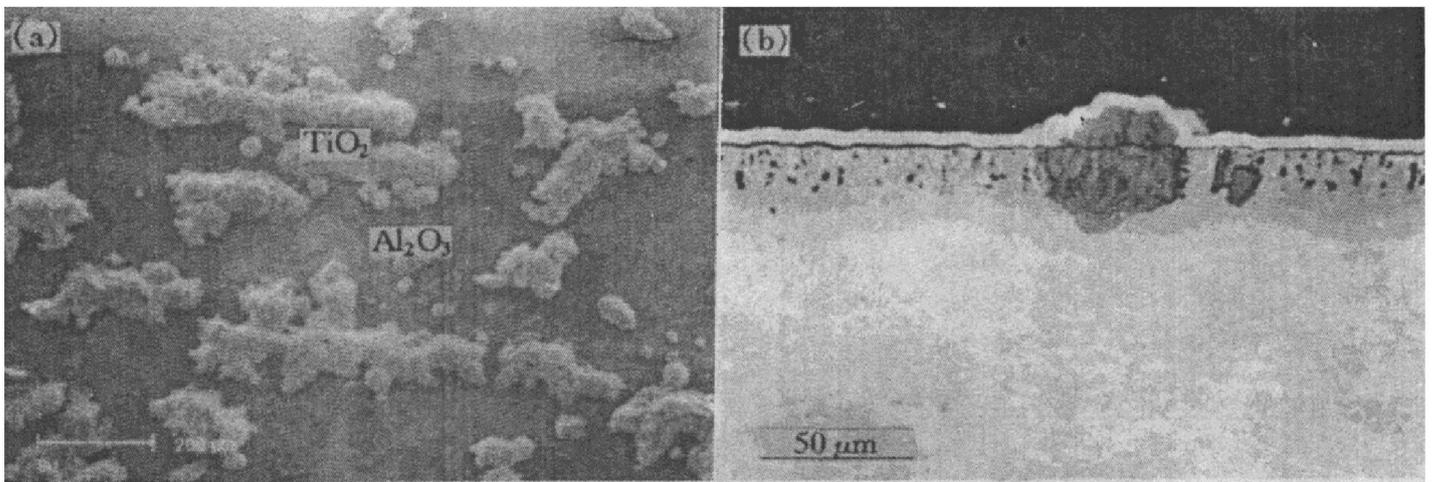


图4 带 Ti50Al10Cr 涂层的 Ti-24Al-14Nb-3V 经 900 °C 恒温氧化 100 h 后的表面和横截面显微组织

Fig. 4 Ti-24Al-14Nb-3V with Ti50Al10Cr coating after 100 h isothermal oxidation at 900 °C

(a) —Surface morphology; (b) —Cross-section microstructure

重较快的缘故; 而 Ti50Al10Cr 涂层表面形成了一层致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜, 没有出现  $\text{TiO}_2$ 。另外, 两种涂层与基材都存在着互扩散, 能谱分析表明, 两种涂层中的 Al 向基材扩散, 基材中的 Ti 向涂层扩散。虽然 TiAlCr 涂层中的 Cr 能够促进涂层表面保护性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的形成, 但由于涂层与基材 Ti 和 Al 的含量差异较大, 在 900 °C 时有较明显的互扩散, 使得涂层表面 Ti 的含量增加, Al 的含量减小。Ti50Al10Cr 涂层含 40% (摩尔分数) Ti, 互扩散使得 Ti 的含量增加到足以生成  $\text{TiO}_2$ , 而 Ti50Al10Cr 涂层仅含 30% (摩尔分数) Ti, 互扩散引起 Ti 含量的

增加不足以使其生成  $\text{TiO}_2$ 。Ti50Al10Cr 涂层在 Ti50Al 上能够形成一层完整的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜<sup>[7, 8]</sup>, 这是因为它们的 Ti 含量接近, Al 含量相同, 互扩散较小, 引起的 Ti 含量增加尚不足以生成  $\text{TiO}_2$  的缘故。

### 2.3 循环氧化结果

图 6 是由实验得到的循环氧化动力学曲线。在 800 °C 和 900 °C 循环氧化过程中, Ti-24Al-14Nb-3V 表面不断地生成氧化物并剥落 (见图 7), 这使得循环氧化增重 (不包括剥落的氧化皮质量) 比在相同条件下恒温氧化时的增重要小。在 800 °C 时带 TiAlCr 涂层的样品氧化

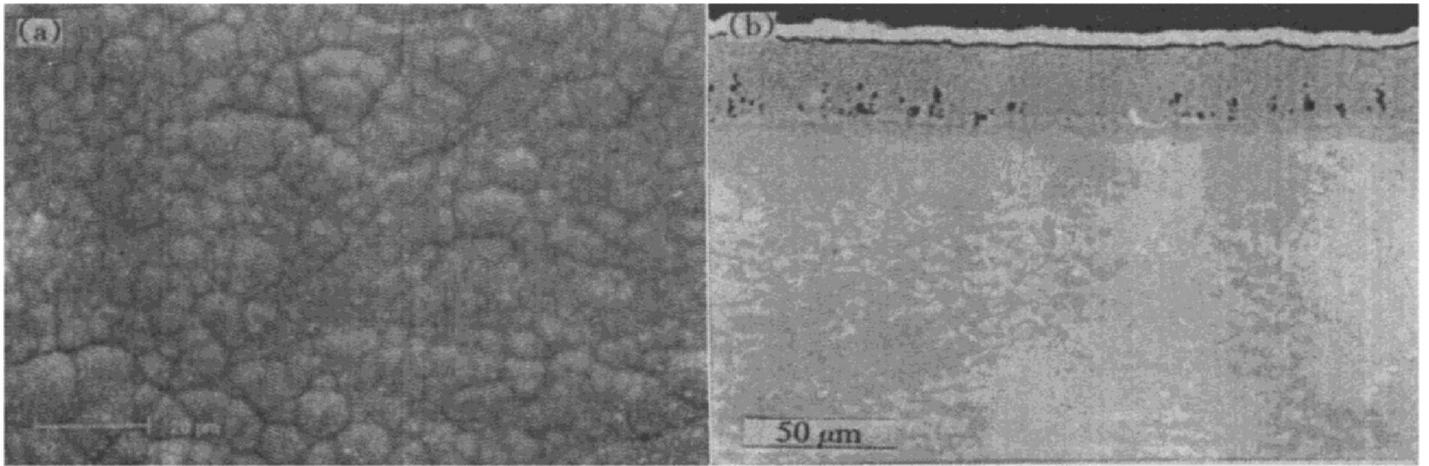


图5 带 Ti50Al20Cr 涂层的 Ti-24Al-14Nb-3V 经 900 °C 恒温氧化 100 h 后的表面和横截面显微组织

Fig. 5 Ti-24Al-14Nb-3V with Ti50Al20Cr coating after 100 h isothermal oxidation at 900 °C

(a) —Surface morphology; (b) —Cross-section microstructure

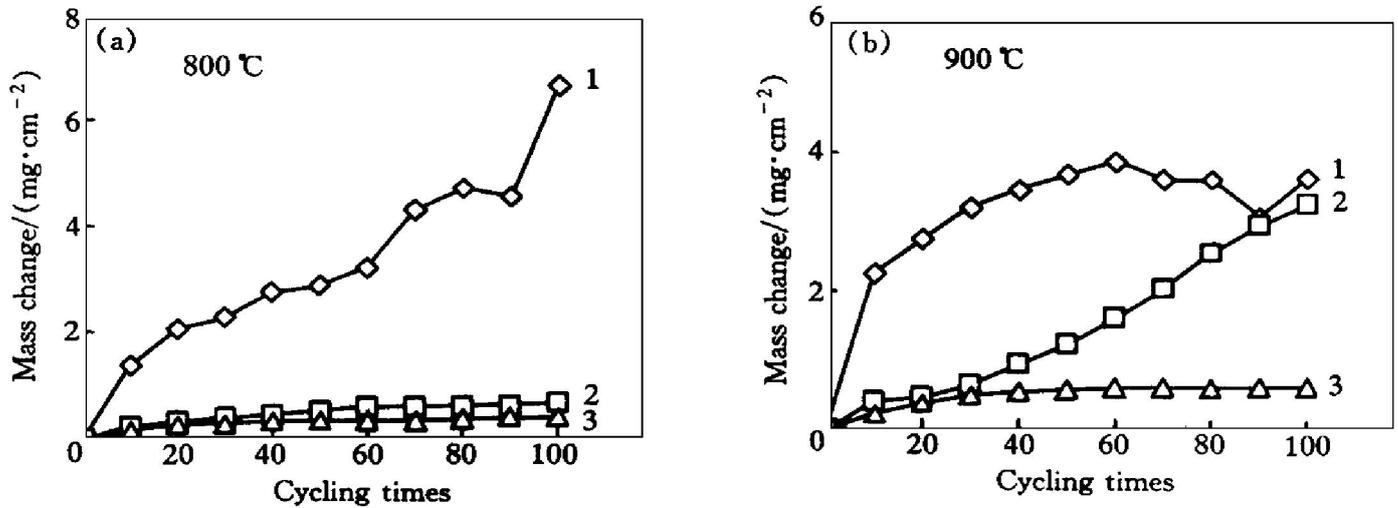


图6 Ti-24Al-14Nb-3V 的循环氧化动力学曲线

Fig. 6 Cyclic oxidation kinetics of Ti-24Al-14Nb-3V

1—Ti-24Al-14Nb-3V; 2—Ti-24Al-14Nb-3V with Ti50Al10Cr coating; 3—Ti-24Al-14Nb-3V with Ti50Al20Cr coating

增重比未带涂层的样品明显减小。在 900 °C 时带 Ti50Al10Cr 涂层的样品在循环 20 次后增重变快明显，而带 Ti50Al20Cr 涂层的样品 100 次循环后增重仍然很小。可见 Ti50Al10Cr 涂层抗循环氧化性能优于 Ti50Al20Cr 涂层。在 800 °C 和 900 °C 循环氧化时，带 Ti50Al10Cr 涂层的样品及带 Ti50Al20Cr 涂层的样品都比在对应温度下恒温氧化时增重略大。

图 8 和图 9 分别是带 Ti50Al10Cr 涂层和带 Ti50Al20Cr 涂层的样品在 900 °C 循环氧化 100 h 后的表面形貌及横截面组织。可见，

900 °C 循环氧化时在 Ti50Al10Cr 涂层表面生成了一层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，其上面布满了网络状的 TiO<sub>2</sub>，其量比 900 °C 恒温氧化时多，使得 20 次循环后增重明显变快。这可能是一方面由于涂层与基材之间的互扩散导致涂层明显退化，另一方面由于涂层与基材的热膨胀系数相差较大，在多次循环过程中，出现了一些裂纹，在裂开处生成大量 TiO<sub>2</sub>，以致于呈网络状。在 Ti50Al20Cr 涂层表面生成了一层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，也出现了一些裂纹，而在裂开处或生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，或在其表面生成 TiO<sub>2</sub>，但内部生成的却是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

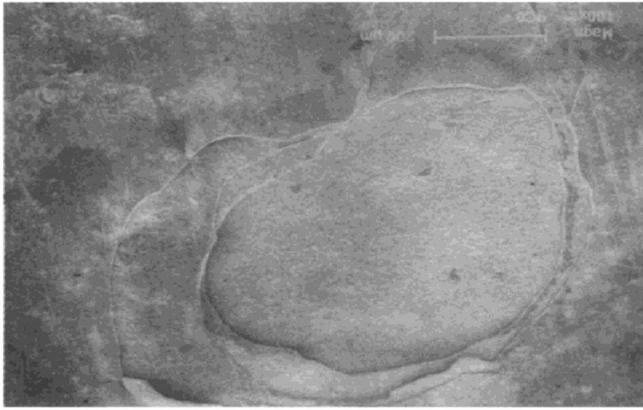


图7 Ti-24Al-14Nb-3V 经 900 °C 循环氧化 100 h 后表面显微组织

Fig. 7 Surface morphology of Ti-24Al-14Nb-3V after 100-cycle oxidation at 900 °C

这可能是虽然涂层与基材存在互扩散, 但没有导致涂层的明显退化, 以致在涂层表面形成  $Al_2O_3$ , 在其下面因消耗了 Al 形成了一薄层富 Ti 层, 出现裂纹时, 氧与该层中活度大的 Ti 结合生成  $TiO_2$ , 但在涂层纵深处因 Al 的活度大而生成  $Al_2O_3$ , 阻止了其进一步氧化。

### 3 结论

(1) 在 800 °C 下, TiAlCr 涂层由于可形成保护性良好的  $Al_2O_3$  膜, 使 Ti-24Al-14Nb-3V

的抗氧化性能大为改善。

(2) 在 900 °C 恒温氧化时, Ti50Al10Cr 涂层和 Ti50Al20Cr 涂层都与基材有较明显的互扩散。互扩散使 Ti50Al10Cr 涂层中 Ti 的含量增加, 导致其表面有  $TiO_2$  生成; 互扩散引起的 Ti50Al20Cr 涂层中 Ti 含量的增加尚不足以使其生成  $TiO_2$ , 而是生成一层  $Al_2O_3$  膜。

(3) 由于 TiAlCr 涂层与基体的热膨胀系数不同, 在循环氧化过程中涂层出现一些裂纹。Ti50Al10Cr 涂层在裂纹处长出大量  $TiO_2$ , 而 Ti50Al20Cr 涂层在裂纹处表面长出了一些  $TiO_2$ , 纵深处却生成了保护性的  $Al_2O_3$ , 因而 Ti50Al20Cr 涂层的抗高温氧化性能要比 Ti50Al10Cr 涂层好。

### REFERENCES

- 1 Gogia A K, Banerjee D and Nandy T K. Metall Trans A, 1990, 21A(3): 609.
- 2 Thompson A W and Pollock T M. ISIJ Int, 1991, 31(10): 1139.
- 3 Li Shiqiong(李世琼), Zhang Jianwei(张建伟), Zhou Dunxu(邹敦叙) *et al.* Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学报), 1997, 9(suppl.): 157.
- 4 Kung Si-Cheng. Oxidation of Metals, 1990, 34(3/4): 217.

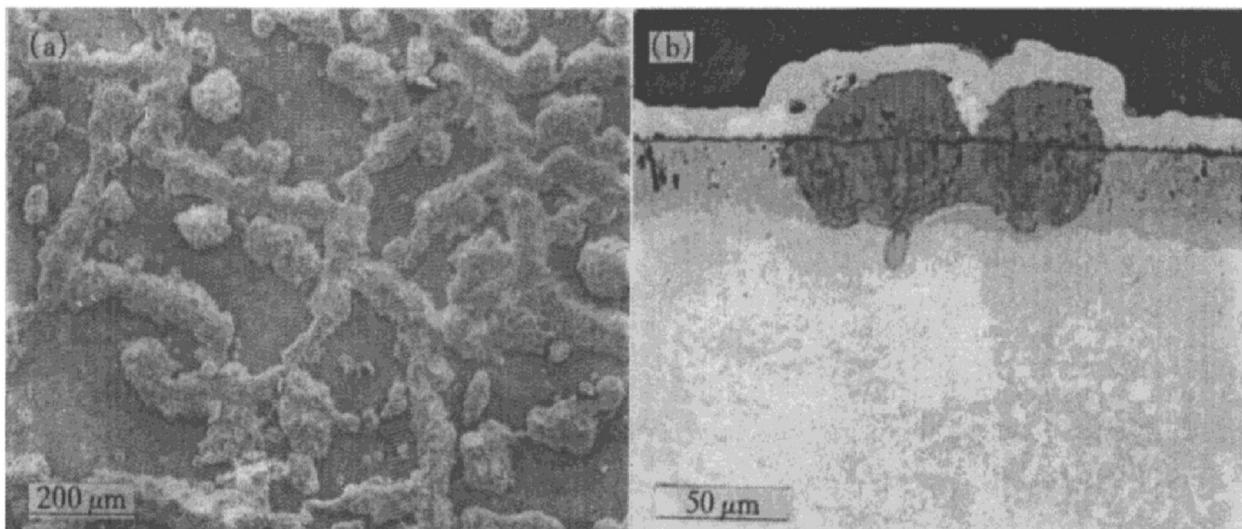


图8 带 Ti50Al10Cr 涂层的 Ti-24Al-14Nb-3V 经 900 °C 循环氧化 100 h 后的表面和横截面显微组织

Fig. 8 Ti-24Al-14Nb-3V with Ti50Al10Cr coating after 100-cycle oxidation at 900 °C

(a) —Surface morphology; (b) —Cross-section microstructure

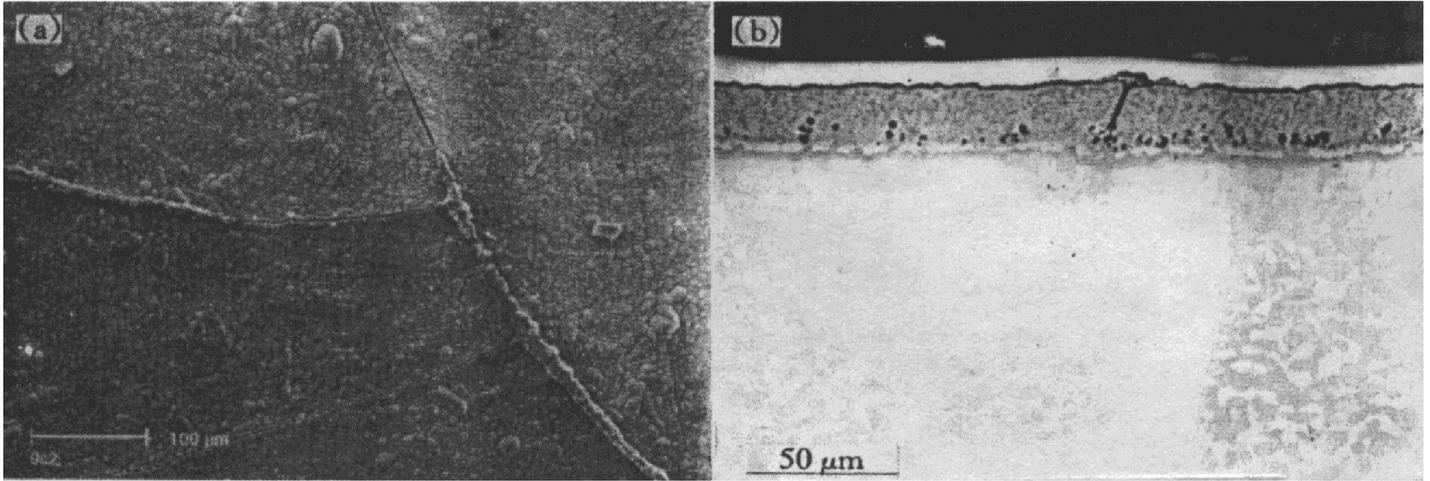


图9 带Ti50Al20Cr涂层的Ti-24Al-14Nb-3V经900℃循环氧化100h后的表面和横截面显微组织

Fig.9 Ti-24Al-14Nb-3V with Ti50Al20Cr coating after 100-cycle oxidation at 900 °C

(a) —Surface morphology; (b) —Cross-section microstructure

- 5 Jha S K, Khanna A S and Harendranath C S. Oxidation of Metals, 1997, 47(5/6): 465.
- 6 Wang Xiaohong(汪晓红), Liu Haiping(刘海平), Hao Shanshan(郝杉杉) *et al.* Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报), 1997, 17(4): 8.
- 7 Tang Zhaolin, Wang Fuhui and Wu Weitao. Oxidation of Metal, 1997, 48(5/6): 511.
- 8 Tang Zhaolin(唐兆麟), Wang Fuhui(王福会) and Wu Weitao(吴维弢). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(1): 56.
- 9 Tang Zhaolin(唐兆麟) and Wang Fuhui(王福会). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(2): 245.

## EFFECT OF SPUTTERED TiAlCr COATINGS ON OXIDATION RESISTANCE OF Ti-24Al-14Nb-3V

Guan Chunhong, Wang Fuhui, Tang Zhaolin and Wu Weitao

*State Key Laboratory for Corrosion and Protection,*

*Institute of Corrosion and Protection of Metals,*

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

Li Shiqiong

*Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, P. R. China*

**ABSTRACT** The effect of sputtered Ti50Al10Cr and Ti50Al20Cr coatings on oxidation resistance of Ti-24Al-14Nb-3V in static air at 800~900 °C was studied. The uncoated TiAl alloys showed poor resistance due to the formation of porous mixed  $Al_2O_3 + TiO_2 + AlNbO_4$  scale. The Ti50Al10Cr and Ti50Al20Cr coatings could remarkably improve the oxidation resistance of Ti-24Al-14Nb-3V due to the formation of protective  $Al_2O_3$  layer. A great deal of  $TiO_2$  appeared on the Ti50Al10Cr coating, which led to great mass gain at high temperatures. Both coatings cracked during cyclic oxidation due to the difference of thermal expansion coefficients between the TiAlCr coatings and the substrate.

**Key words** Ti-24Al-14Nb-3V high temperature oxidation TiAlCr coatings

(编辑 彭超群)