

涂层对 TiAl 金属间化合物 抗循环氧化性能的影响^①

唐兆麟 王福会 吴维支

(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)

摘 要 研究了渗铝、Co-30Cr-6Al-0.5Y(质量分数, %) 和反应溅射 Al_2O_3 及 Ti-50Al-10Cr(摩尔分数, %) 涂层对 TiAl 金属间化合物在 900 和 1000 °C 的循环氧化性能的影响。结果表明: 几种涂层均不同程度地提高了 TiAl 的抗循环氧化性能, 其中 TiAlCr 涂层表现出最好的效果。渗铝涂层内出现大量贯穿性裂纹; CoCrAlY 涂层和基体之间存在严重的互扩散, 形成的孔洞已连成了较大的裂纹, 且涂层内出现裂纹; Al_2O_3 膜易开裂剥落, 提高 TiAl 的抗循环氧化性能十分有限; 而 TiAlCr 涂层表现出好的涂层-基体相容性, 循环氧化后涂层内没有出现裂纹, 涂层-基体结合致密。

关键词 TiAl 金属间化合物 循环氧化 防护涂层

中图法分类号 TG174.44

TiAl 金属间化合物作为潜在的高温结构材料, 由于表面形成 Al_2O_3 和 TiO_2 的混合氧化物膜而表现出较差的抗高温氧化性能^[1,2]。最近作者研究了 MCrAlY 涂层^[3]、反应溅射 Al_2O_3 膜^[4] 和 TiAlCr 涂层^[5] 对 TiAl 抗恒温氧化性能的影响。结果表明: 几种涂层能不同程度地降低 TiAl 的氧化速率。本文拟研究渗铝、CoCrAlY、反应溅射 Al_2O_3 和 TiAlCr 涂层对 TiAl 抗循环氧化性能的影响。

1 实验方法

TiAl 金属间化合物用真空感应炉熔炼, 名义成分为 Ti-50Al(摩尔分数, %)。10 mm × 10 mm × 3 mm 的样品经 600 号砂纸打磨、喷丸、超声清洗后镀制涂层。

采用粉末包埋法渗铝, 包埋介质成分为: 10% Al 粉+ 88% Al_2O_3 粉+ 2% NH_4Cl 。渗铝时通氩气保护, 温度为 900 °C, 保温时间 4 h,

涂层厚度 50 μm 左右。

CoCrAlY 和 TiAlCr 涂层的制备采用磁控溅射技术, 靶材分别为 Co-30Cr-6Al-0.5Y(质量分数, %), Ti-50Al-10Cr(摩尔分数, %), 涂层厚度 30~40 μm 。 Al_2O_3 膜的沉积采用反应溅射技术, 厚度约 5 μm 。循环氧化实验在管式炉中进行, 在预定实验温度下保温 1 h, 室温停留 10 min 为一个循环。每隔一定的循环测试试样质量的变化。

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 循环氧化动力学

图 1 是循环氧化动力学曲线。在 900 和 1000 °C 两个温度下, TiAl 表现出差的抗循环氧化能力, 质量损失相当严重, 而几种涂层能

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

收稿日期: 1996-12-09; 修回日期: 1997-07-09 唐兆麟, 男, 27 岁, 博士

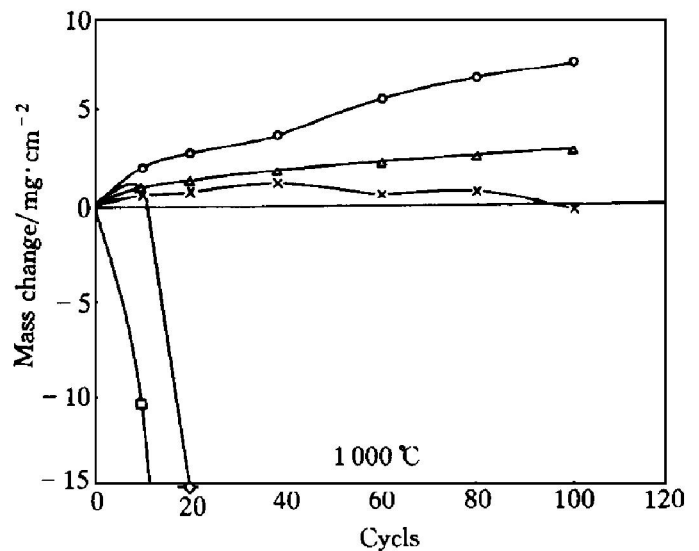
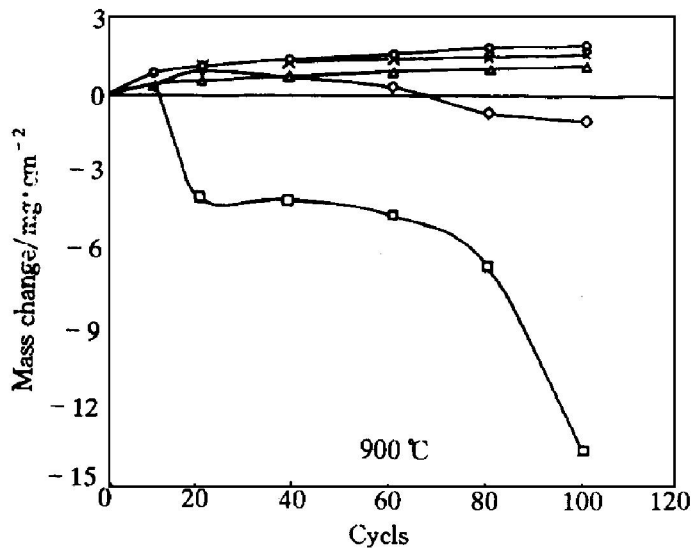


图 1 循环氧化动力学曲线

Fig. 1 Cyclic oxidation kinetics

□—TiAl; ×—TiAl₃; ◇—Al₂O₃; ○—CoCrAlY; △—TiAlCr

不同程度地提高 TiAl 的抗循环氧化能力。在 900 °C 时, Al₂O₃ 涂层在循环氧化 60 h 以后出现质量损失, 而其它几种涂层均表现出很好的效果。在 1000 °C 时, Al₂O₃ 涂层对 TiAl 的抗循环氧化性能基本无改善, 循环氧化 20 h 即出现严重质量损失; 渗铝涂层在 1000 °C 循环氧化 60 h 以后也出现质量损失, 这与此时试样在棱角处出现一些剥落相对应; 而 CoCrAlY 和 TiAlCr 涂层大大地提高了 TiAl 的抗循环氧化能力, 没有质量损失; 相比之下, CoCrAlY 涂层的氧化质量增加比 TiAlCr 涂层大 1 倍以上。可见, TiAlCr 涂层对提高 TiAl 的抗循环氧化性能表现出最好的效果。

2.2 氧化后的显微组织

TiAl 表面由于形成 Al₂O₃ 和 TiO₂ 的混合氧化物膜, 而且该氧化膜粘附性差, 易剥落, 因而表现出差的抗循环氧化性能。X 射线衍射分析表明, 渗铝涂层主要由 TiAl₃ 相组成, 在氧化过程中能形成连续的 Al₂O₃ 膜, 从而大大提高 TiAl 的抗循环氧化能力。图 2 是渗铝涂层在 1000 °C 循环氧化 100 h 的横截面显微组织, 可见涂层内出现了较多的贯穿性裂纹, 其实在涂层的制备过程中就形成了这种贯穿性的裂纹, 只不过在循环氧化时贯穿性裂纹增多。另外在涂层和基体之间形成了一扩散层,



图 2 TiAl 渗 Al 涂层 1000 °C 氧化 100 h 后的横截面显微组织

Fig. 2 Cross sectional microstructure of aluminide coating on TiAl after 100-cycle oxidation at 1000 °C

能谱分析表明为 TiAl₂ 相。

带 Al₂O₃ 膜的 TiAl 在 900 °C 循环氧化时, 部分区域原始 Al₂O₃ 膜开裂(图 3a)、剥落, 导致基体氧化(图 3b)。而 1000 °C 循环氧化后, 原始 Al₂O₃ 膜大量剥落, 基体 TiAl 严重氧化。可见, Al₂O₃ 膜对 TiAl 的抗循环氧化性能改善效果十分有限。

图 4 是带 CoCrAlY 涂层的 TiAl 金属间化

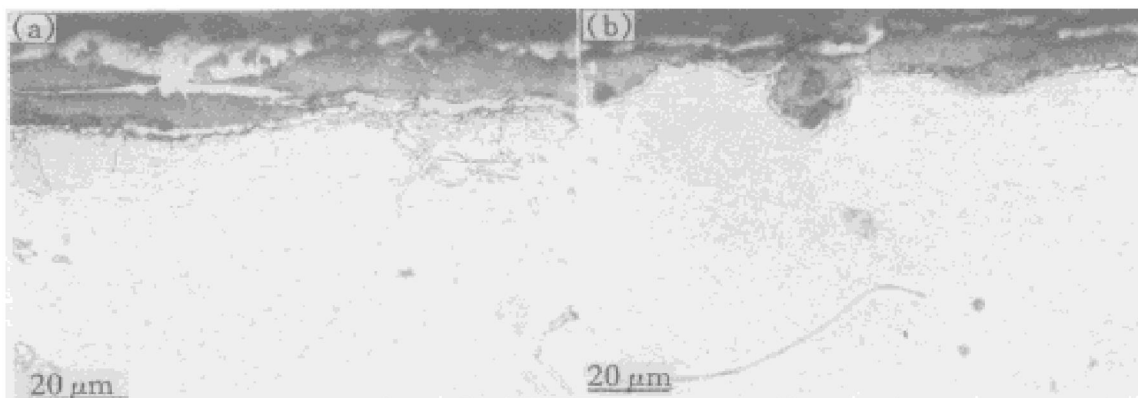


图 3 带 Al_2O_3 膜的 TiAl 在 900 °C 循环氧化 100 h 后的横截面显微组织

Fig. 3 Cross sectional microstructures of TiAl with Al_2O_3 film after 100- cycle oxidation at 900 °C

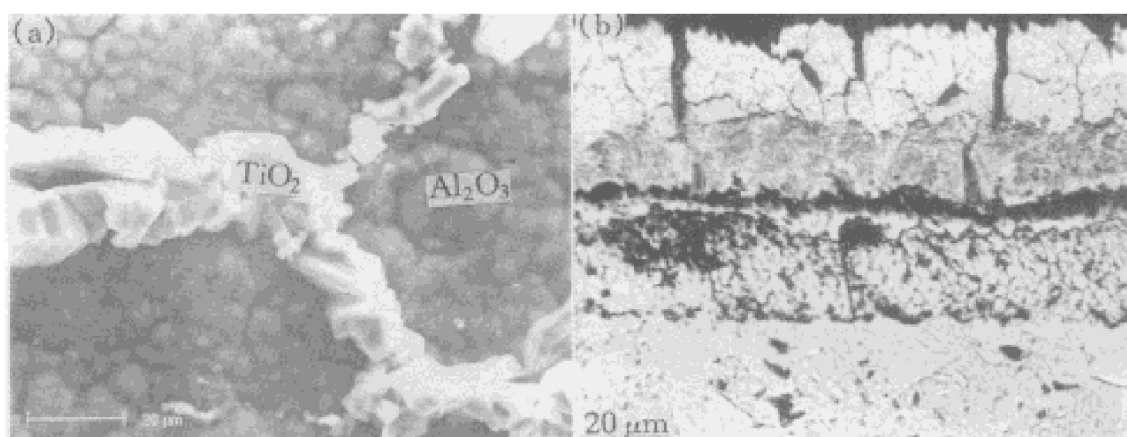


图 4 带 CoCrAlY 涂层的 TiAl 在 1000 °C 循环氧化 100 h 后的表面和横截面显微组织

Fig. 4 Surface morphology (a) and cross section (b) of TiAl with CoCrAlY coating after 100- cycle oxidation at 1000 °C

合物在 1000 °C 循环氧化 100 h 后的表面形貌和横截面显微组织。能谱分析表明, 表面的大部分区域形成了粘附性好的 Al_2O_3 膜, 因而提供很好的保护性, 但局部区域出现 TiO_2 瘤, 相对于恒温氧化结果^[3], 循环氧化时 CoCrAlY 涂层表面 TiO_2 的瘤数目增多, 体积增大, 这可能是导致在 1000 °C 循环氧化中质量增加较多的原因。涂层和基体之间出现两个扩散带, 能谱分析表明, 这是由于涂层中的 Co 向基体中大量扩散造成的, 这与恒温氧化结果一致^[3], 且在涂层与外扩散层之间形成孔洞; 不同的是, 多次循环氧化后, 这些孔洞连成较大

的裂纹。另外, 循环氧化后涂层内出现了较大的裂纹, 有的甚至贯穿到基体。在 900 °C 循环氧化时, CoCrAlY 涂层表面的 TiO_2 较少, 涂层和基体扩散虽也较严重, 但由互扩散形成的孔洞没有连成裂纹。

图 5 是带 TiAlCr 涂层的 TiAl 金属间化合物在 1000 °C 氧化 100 h 后的表面形貌和横截面显微组织。由图 5 可见, TiAlCr 涂层表面形成了均匀致密的 Al_2O_3 膜, 其该氧化膜与涂层结合良好, 因而能提供很好的保护性。涂层内没有内氧化, 涂层和基体结合致密, 没有孔洞和裂纹出现。

3 讨论

在循环氧化的情况下，涂层表面氧化物的粘附性不好以及涂层与基体热膨胀系数的差异可能是导致涂层失效的主要原因。由实验结果来看，渗铝、CoCrAlY 和 TiAlCr 涂层由于在氧化过程中能形成粘附性好的 Al₂O₃ 膜，从而大大提高了提高 TiAl 的抗循环氧化性能。下面主要从涂层的力学性能及涂层- 基材热膨胀系数角度加以讨论。

从热膨胀系数的匹配方面考虑(如表 1)，MCoCrAlY(M = Co, Ni) 涂层对镍基高温合金(K38G, K17) 实行了很好的防护，因为它们之间的热膨胀系数相差很小。而将 MCoCrAlY 涂层用于 TiAl 上，由于热膨胀系数差异较大，在 1000 ℃ 循环氧化时，热应力很可能使 CoCrAlY 涂层内出现裂纹，这可能是导致 Ti 外扩散在涂层表面出现大量 TiO₂ 的原因，特别可能导致基体的暴露，使基体氧化。对渗铝涂层，虽然 TiAl₃ 相的热膨胀系数与 TiAl 相差不大，但 TiAl₃ 相太脆^[10]，在渗完以后的冷却过程中也不可避免地产生贯穿性裂纹，且循环氧化后裂纹增多，这可能影响基材的疲劳性能，将限制这种涂层的实际应用。Al₂O₃ 涂层和 TiAl 的热膨胀系数相差较大，且由于氧化

物的脆性，多次反复热循环使 Al₂O₃ 膜开裂，甚至剥落。仅有 TiAlCr 涂层，一方面与 TiAl 有很相近的热膨胀系数，另一方面，TiAlCr 涂层由 γ-TiAl 及 TiAlCr(Laves) 相组成，因而具备作为涂层材料必要的力学性能^[11]。所以 TiAlCr 涂层和 TiAl 之间具有更好的相容性。

另外，在循环氧化条件下，CoCrAlY 涂层和基体之间互扩散更加严重，特别由于互扩散形成的孔洞已连成了较大的裂纹，使涂层和基体之间的结合变弱，在机械载荷的作用下易导致涂层和基体剥离，从而失去保护性；而 TiAlCr 涂层和基材结合致密，无孔洞和裂纹出现，表现出很好的涂层- 基材相容性。

表 1 TiAl, MCoCrAlY 和 TiAlCr 合金以及 Al₂O₃ 膜的热膨胀系数的比较

Table 1 Comparison of thermal expansion coefficients of TiAl, MCoCrAlY alloys and Al₂O₃

Material	Thermal expansion coefficient/ 10 ⁻⁶ ℃ ⁻¹	Reference
CoCrAlY	19.0	[6]
NiCrAlY	17.0	[6]
K17	17.3	[7]
K38G	16.1	[7]
TiAl ₃	15.0	[8]
TiAl	14.4	[6]
Ti-50Al-10Cr	13.5	This study
Al ₂ O ₃	8.3	[9]

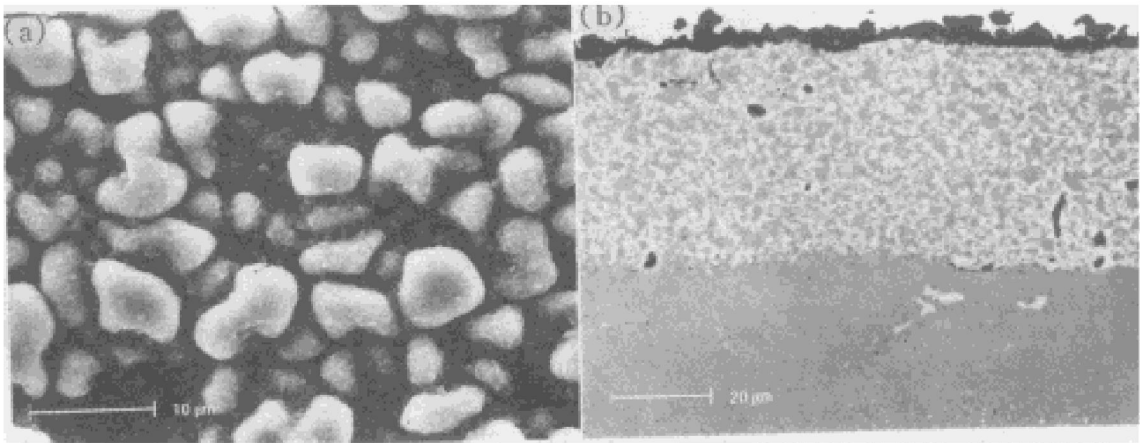


图 5 带 TiAlCr 涂层的 TiAl 在 1000 ℃循环氧化 100 h 后的表面和横截面显微组织

Fig. 5 Surface morphology (a) and cross section (b) of TiAl with TiAlCr coating after 100- cycle oxidation at 1000 ℃

4 结论

(1) 渗铝涂层由于能形成 Al_2O_3 膜而大大改善 TiAl 的抗循环氧化性能, 但涂层内出现大量贯穿性裂纹。

(2) CoCrAlY 涂层能大大提高 TiAl 的抗循环氧化性能, 但由于涂层和基体之间严重的互扩散, 形成的孔洞已连成了较大的裂纹。在 1000 °C 循环氧化时, CoCrAlY 涂层内出现裂纹。

(3) 反应溅射 Al_2O_3 膜由于易开裂剥落, 提高 TiAl 的抗循环氧化性能十分有限。

(4) TiAlCr 涂层由于能形成粘附性好的 Al_2O_3 膜, 且涂层-基材相容性好, 对提高 TiAl 的抗循环氧化性能表现出最好的效果。

REFERENCES

1 Kim Y W. JOM, 1995, 47: 38.

2 Becker S, Rhamel A, Schorr M and Schuetze M. Oxid Met, 1992, 38: 425.

3 Tang Zhaolin(唐兆麟), Wang Fuhui(王福会) and Wu Weitao(吴维支). J Chin Soc Corros Protec(中国腐蚀与防护学报), 1997, 17: 116.

4 Tang Zhaolin(唐兆麟), Wang Fuhui(王福会) and Wu Weitao(吴维支). J Mater Res(材料研究学报), 1997, 11(5): 507.

5 Tang Z L, Wang F H and Wu W T. Oxid Met, 1997, 48: 509.

6 McKee D W and Luthra K L. Surf and Coat Technol, 1993, 56: 109.

7 Edition Committee of Handbook of Engineering Materials. Handbook of Engineering Materials(工程材料实用手册). Beijing: Standard Publishing Corporation of China, 1989: 3.

8 Smialek J L, Gedwill A M and Brindley P K. Scr Metall Mater, 1990, 24: 1291.

9 Samsonov G V. The Oxide Handbook, Second Edition. IFI/Plenum data company, 1982: 120.

10 Yamaguchi M. Mater Sci Technol, 1992, 8: 299.

11 Brady M P, Smialek J L and Terepka F. Scr Metall Mater, 1995, 32: 1659.

EFFECT OF COATINGS ON CYCLIC OXIDATION RESISTANCE OF TiAl INTERMETALLICS

Tang Zhaolin, Wang Fuhui and 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

ABSTRACT Effect of aluminide, CoCrAlY, Al_2O_3 and TiAlCr coatings on cyclic oxidation resistance of TiAl intermetallics was investigated. The results showed that these coatings are very effective in improving the cyclic oxidation resistance of TiAl, and the TiAlCr coating exhibited the best positive effect. Many cracks appeared in the aluminide coating because of the brittleness of TiAl_3 . Severe interdiffusion between CoCrAlY coating and TiAl may result in poor adherence between CoCrAlY coating and TiAl. Reactively-sputtered Al_2O_3 film has little effect in improving the cyclic oxidation resistance of TiAl due to the brittleness of Al_2O_3 film. The TiAlCr coating exhibited an excellent compatibility to TiAl, no obvious interdiffusion existed between the coating and the substrate, and no cracks and voids appeared in the coatings and the coating-substrate interface.

Key words TiAl intermetallics cyclic oxidation coatings

(编辑 彭超群)