

# TiAl 合金表面 EB-PVD 制备热障涂层 及高温抗氧化性能

吴向清, 谢发勤, 田进, 项嘉义

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 利用 EB-PVD 技术在 TiAl 合金表面制备了扩散铝/YSZ 热障涂层。采用 SEM、EDS 和 XRD 分析了涂层原始及高温氧化后的微观组织及相组成, 并测试了高温氧化性能。结果表明: 涂层表面 YSZ 层为致密柱状晶结构, 由非平衡四方相  $t'$ -ZrO<sub>2</sub> 组成。TiAl 合金沉积了扩散铝/YSZ 热障涂层后高温氧化性能显著提高, 氧化动力学曲线呈对数变化规律, 900 °C 高温氧化时, 氧化速率为  $2.2 \times 10^{-5}$  mg/cm<sup>2</sup> h。1000 °C 高温氧化时, 氧化速率为  $1.14 \times 10^{-3}$  mg/cm<sup>2</sup> h。在高温氧化过程中, 粘结层与基体之间发生元素扩散, 膜基界面消失。在面层与中间粘结层之间形成了均匀连续的热生长氧化物层 TGO。

**关键词:** TiAl 合金; EB-PVD; 热障涂层; 高温氧化

**中图分类号:** TG146.2+3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)12-3144-05

TiAl 合金在高温下具有高的比刚度和比强度, 被认为是一种极具应用潜力的高温结构材料<sup>[1]</sup>。但是铝和钛的氧化动力学条件和热力学条件十分接近, 在高温下易形成 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合物, 由于 TiO<sub>2</sub> 不能有效地阻止 O<sup>2-</sup> 的扩散, 导致合金在 800 °C 以上的抗氧化性不足<sup>[2]</sup>, 极大地限制其实际应用。因此, 提高 TiAl 合金高温抗氧化性能成为目前研究的热点之一。

对 TiAl 合金进行表面改性及涂层技术既能将基体和涂层材料的优点有机地结合起来, 发挥两者的综合优势, 又不损害基体材料的整体力学性能, 因此成为提高 TiAl 基合金抗高温氧化性能的有效途径<sup>[3-10]</sup>。目前, 高温涂层的应用难点在于涂层与基体热膨胀系数不匹配, 在高温条件下长时间使用后涂层和基体会发生元素互扩散, 形成界面硬脆的析出相和 Kirkendall 孔洞, 导致涂层失效。为了解决 TiAl 合金表面涂层与基体之间相容性差的问题, 本研究首先采用多弧离子镀技术在 TiAl 合金基体表面制备纯铝层, 通过扩散处理形成铝扩散层, 用于调节涂层与基体金属之间在热膨胀系数上的差异, 使基体与涂层之间的膨胀系数能够连续过渡, 再利用 EB-PVD 技术在扩散层表面沉积含 7%~9% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (质量分数) 的 ZrO<sub>2</sub> (YSZ) 陶瓷层, 形成起到隔热作用的 YSZ 热障层。在前期工作的基础上<sup>[11]</sup>, 研究 YSZ 热障涂层对 TiAl 合金高温氧化性能

的影响。拟探寻一种既能提高 TiAl 合金抗高温摩擦磨损性能, 又能增加其高温氧化能力的新方法, 为 TiAl 合金的应用提供有益的参考。

## 1 实验

试验材料选用片层状组织的铸造 TiAl 合金, 化学成分为 (质量分数, %): 49Ti, 47Al, 2Cr, 2Nb。试样规格 30 mm × 20 mm × 2 mm。

镀铝膜制备采用 PIEMAD-03 多功能离子增强镀膜设备。Al 靶材纯度为 99.99%。膜层沉积之前, 首先通入氩气, 采用能量 1200 V, 束流 300 mA 的 Ar<sup>+</sup> 轰击清洗试样表面约 20 min。镀膜工艺参数: 电弧电流 70 A, 起弧电压 40 V, 偏压 -300 V, 极间距 30 cm, 多弧离子镀膜时加热温度为 300 °C。利用 SRJX-8-13 型高温箱型电阻炉对镀铝膜进行热扩散处理。

采用 UE-207 型 EB-PVD 设备制备 YSZ 表面陶瓷层。功率 60 kW, 聚焦电压 25 kV, 电子束流 2~3 A, 最小束斑直径 2~3 mm。靶材为含 7%~9% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 ZrO<sub>2</sub> 靶。沉积时间 20 min。

利用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM/EDS) 观察分析膜层的微观形貌, 用 X'-Pert Pro 型 X 射线衍射仪分析膜层的物相组成。

高温氧化实验采用增重法, 即在每个进行高温氧

收稿日期: 2015-12-27

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划重点项目资助 (2014JZ012)

作者简介: 吴向清, 女, 1968 年生, 博士, 副教授, 西北工业大学航空学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88492344, E-mail: wxqwsy@nwpu.edu.cn

化试验周期后, 将试样称量, 观察其质量变化情况。将制备涂层后的试样与尺寸相同的未经处理的试样分别放入预先灼烧至恒重的氧化铝坩埚内, 并进行编号、称重。待电炉升到所需的温度, 将试样放入炉内均温区, 保温 2 h 后出炉, 在静态空气中冷却, 待试样连同坩埚冷却至室温后, 一同称重, 并观察试样的氧化情况, 记录实验结果。然后再放入高温炉中继续氧化实验, 10 h 后每隔 5 h 称重一次。如此反复 100 h。高温氧化实验过程中, 称量采用 SHIMADZU-AUW220D 型电子分析天平, 感量为 0.1 mg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌与组织结构

图 1 为 TiAl 合金表面扩散铝/YSZ 热障涂层的表面和截面形貌。采用 EB-PVD 技术制备的 YSZ 涂层, 表面质量好, 涂层平整致密, 色泽为银灰色。在表面可观察到细小四方颗粒状晶粒, 大小相近, 彼此紧密接触 (图 1a)。同时晶粒间存在间隙, 这些间隙允许柱状晶横向伸缩, 使涂层能在相对大的范围内膨胀, 具有超过其大块材料的热膨胀性, 适应基体的膨胀, 减少由于热膨胀失配而形成的应力集中。

图 1b 为 EB-PVD 扩散铝/YSZ 热障涂层的截面形貌。由图可见, 热障涂层与基体结合良好, 没有贯穿性裂纹。厚度约为 80  $\mu\text{m}$ , 分为两层。表层为含 7%~9%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的  $\text{ZrO}_2$  层, 呈典型的柱状晶结构。在柱状晶底部靠近粘结层界面为细小等轴晶, 而在其上面

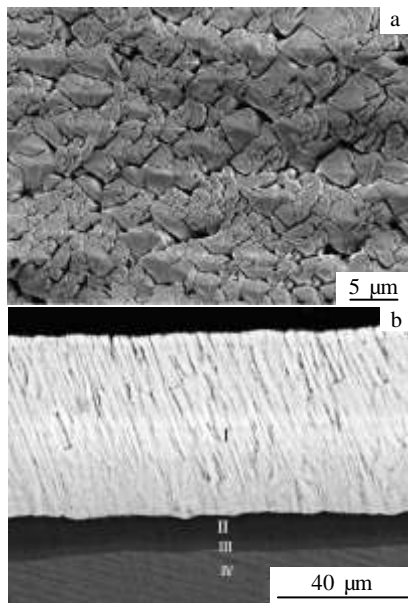


图 1 TiAl 合金表面扩散铝/YSZ 热障涂层的表面和截面形貌  
Fig.1 SEM morphologies of surface (a) and cross section (b) of TBCs

形成了织构和柱状晶, 柱状晶垂直于界面逐渐长大。柱状晶之间彼此分离, 生长方向并不完全垂直于界面, 而是和截面法线有一个小角度的夹角, 每个柱状晶又与底层牢固结合; 中间粘结层为镀铝扩散层。涂层及基体中元素 EDS 分析结果见表 1。结合前期研究结果可以推断<sup>[12]</sup>, 中间镀铝层经过扩散处理后, 基体元素与镀层中 Al 元素发生了互扩散, 由基体至外层分别形成  $\text{TiAl}_2$  和  $\text{TiAl}_3$  相, 中间粘结外层中 Al 元素含量为 71.42%。

### 2.2 氧化动力学分析

图 2 为扩散铝/YSZ 热障涂层试样分别在 900 和 1000  $^{\circ}\text{C}$  高温条件下的氧化动力学曲线和氧化速率变化规律。由图可知, 在 900  $^{\circ}\text{C}$  氧化时, 试样在初始 5 h 内增重较快, 随着氧化时间的延长, 在 10 h 后质量几乎保持稳定, 说明扩散铝/YSZ 热障涂层在 900  $^{\circ}\text{C}$  时具有稳定的抗高温氧化性能。通过对曲线进行拟合 (表 2), 可以发现 900  $^{\circ}\text{C}$  时高温氧化曲线符合对数规律, 氧化速度常数为  $1.77 \times 10^{-3}$ , 在氧化过程中受到的阻滞作用较大, 对基体起到很好的保护作用。1000  $^{\circ}\text{C}$  高温氧化时, 随氧化时间的延长, 试样质量增长幅度较大。通过对氧化曲线拟合可知也符合对数变化规律, 其氧化速率超过了 900  $^{\circ}\text{C}$  高温氧化时的速率, 氧化速度常数为  $8.81 \times 10^{-2}$ 。

对氧化增重进行求导得到不同试样的氧化速率变化规律如图 2b 所示, 900  $^{\circ}\text{C}$  高温氧化时, 试样的氧化速率在 10 h 后就基本稳定在  $2.2 \times 10^{-5} \text{ mg/cm}^2 \text{ h}$ , 增长幅度非常小。在 1000  $^{\circ}\text{C}$  高温氧化时, 试样的氧化速率在 25 h 后变化不是很大, 基本维持在  $1.14 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^2 \text{ h}$ 。因此, TiAl 合金表面沉积扩散铝/YSZ 热障涂层能够提高 TiAl 合金的抗高温氧化性能。

### 2.3 氧化产物相分析

表面沉积扩散铝/YSZ 热障涂层的 TiAl 合金在 900 和 1000  $^{\circ}\text{C}$  空气中氧化不同时间的 XRD 分析结果分别如图 3 和图 4 所示。从图中可以看出, 热障涂层在不同氧化时间的 XRD 图谱没有发生明显变化, 2 种温度条件

表 1 图 1b 中扩散铝/YSZ 热障涂层不同位置的能谱分析结果  
Table 1 Element contents of different zones of TBCs in Fig.1b by EDS (at%)

Zone	O	Al	Ti	Zr	Y	Cr	Nb	Constitute phase
I	74.32	-	-	24.48	1.20	-	-	YSZ
II	-	71.42	26.05	-	-	-	1.53	$\text{TiAl}_3$
III	-	61.91	34.95	-	-	-	2.14	$\text{TiAl}_2$
IV	-	45.98	50.57	-	-	0.79	2.69	TiAl

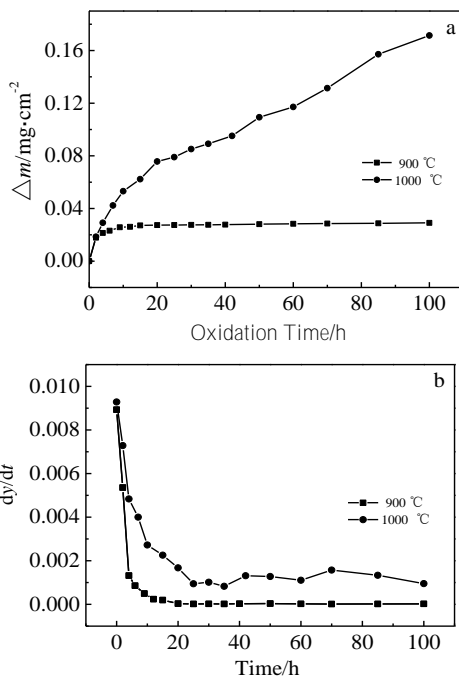


图 2 扩散铝/YSZ 涂层不同温度高温氧化动力学曲线及氧化速率变化曲线

Fig.2 Isothermal oxidation kinetic curves of samples at different temperatures (a) and oxidation rate curves (b)

表 2 不同温度的高温氧化曲线拟合方程

Table 2 Fitting equations of oxidation curves at different temperatures

Temperature/ °C	Fitted equation	Fitting degree, R
900	$y=0.02145+0.00177\ln(t-1.87373)$	0.95499
1000	$y=-0.2621+0.08805\ln(t+22.47889)$	0.97730

下氧化产物的主相为  $t'$ -ZrO<sub>2</sub>，没有单斜相  $m$ -ZrO<sub>2</sub> 存在。因此在高温服役环境中，随着氧化过程的进行，表面 YSZ 层的物相组成没有发生变化。但是在 900 °C 氧化时，晶面中 (200) 晶面的衍射强度愈来愈强，(311) 晶面峰则逐渐减弱，说明高温氧化过程中 ZrO<sub>2</sub> 沿 (200) 晶面择优生长。而 1000 °C 氧化条件下，氧化至 50 h 时，涂层中晶粒一直沿 (200) 晶面择优生长，衍射强度愈来愈强。但是 100 h 高温氧化后，可以发现 (200) 晶面衍射强度急剧下降，而 (311) 晶面择优生长的现象。

### 2.4 氧化产物表面与截面形貌

图 5 为表面沉积扩散铝/YSZ 热障涂层的 TiAl 合金在 900 和 1000 °C 空气中氧化 100 h 后的表面形貌。研究表明<sup>[13]</sup>，TiAl 合金高温氧化后，其表面被形状规则的

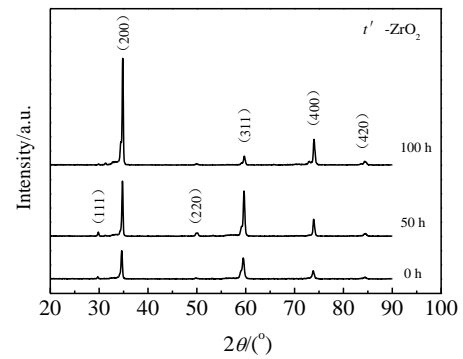


图 3 扩散铝/YSZ 热障涂层的 TiAl 合金在 900 °C 空气中氧化不同时间后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of diffusion aluminum/YSZ TBCs after oxidation for different time at 900 °C

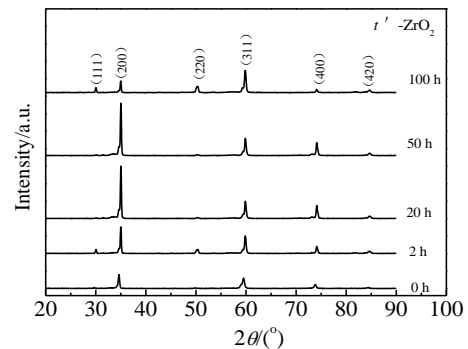


图 4 扩散铝/YSZ 涂层的 TiAl 合金在 1000 °C 空气中氧化不同时间后氧化层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of diffusion aluminum/YSZ TBCs after oxidation for different time at 1000 °C

TiO<sub>2</sub> 氧化物晶粒所覆盖，抗氧化性能严重下降。而表面沉积扩散铝/YSZ 热障涂层的 TiAl 合金在 900 °C 高温氧化 100 h 过程中，涂层表面始终保持致密平整，没有出现裂纹、剥落现象。表面晶粒呈菱形且排列整齐、致密。随着氧化时间的延长，表面柱状晶 YSZ 由细小紧密的簇团状晶粒 (图 5a) 逐渐长大为具有一定晶粒取向、规则排列的菱形状，而且晶粒尺寸较原始沉积态明显长大，柱状晶界间距加大 (图 5b)。

1000 °C 高温氧化 100 h 后，观察试样表面仍然致密平整，无肉眼可见裂纹，也未见涂层剥落。高温氧化 50 h 时，其表面形貌变化不大，只是晶粒尺寸略有长大。氧化 100 h 后晶粒之间间距增大，并出现了细小的微观裂纹，同时晶粒出现明显碎化现象，晶界增多，相邻较大的微观裂纹相互连接，但是没有孔洞出现 (图 5c)。

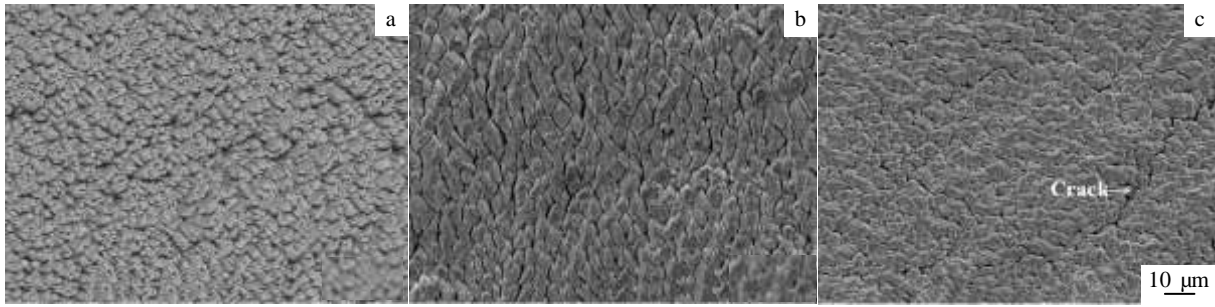


图 5 沉积扩散铝/YSZ 热障涂层的 TiAl 合金在 900 和 1000 °C 空气中氧化的微观形貌

Fig.5 Surface morphologies of diffusion aluminum layers/YSZ TBCs before oxidation (a) and after oxidation at 900 °C (b) and 1000 °C (c) for 100 h

由此可见, 微观裂纹是随着温度升高, 氧化时间延长, 在热循环过程中逐渐形成的。

图 6 为沉积扩散铝/YSZ 热障涂层的 TiAl 合金在 900 和 1000 °C 空气中氧化 100 h 的截面形貌。通过对比图 1b 可知, 随着高温氧化过程的进行, 中间粘结层与 TiAl 合金基体界面逐渐模糊。表面 YSZ 层仍然为柱状晶结构, 但晶粒则由原始的细小致密转化为粗大疏松状。分析图 6a 各个区域的元素可以看出 (表 3), 热障涂层经过 900 °C 空气中氧化 100 h 后, 外层仍是亮白色柱状晶 YSZ 层, 在陶瓷层与中间粘结层之间有一黑色条带为热生长氧化物层 (thermal growth oxide, TGO)<sup>[14,15]</sup>。在氧化过程中, 环境气氛中的氧穿过 YSZ 层的柱状晶间隙到达粘结层表面, 由于陶瓷面层与粘结层界面处 Al 含量超过 60 at%, 在氧化过程时形成了连续的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜<sup>[16]</sup>。EDS 分析发现, 与原始沉积态膜层相比中间粘结层中 Al 元素含量由 72.42 at% 下降为 68.24 at%, Ti 元素含量则由 26.05 at% 增加到 31.76 at%。因此在氧化过程中 Al 元素和基体中的 Ti 元素发生了互扩散行为, 导致粘结层与基体之间的界面消失, 形成完全的冶金结合。

在 1000 °C 空气氧化过程中, 中间粘结层与基体中的元素随着氧化温度的升高, 相互扩散速度进一步加快。此外, 由于 TiAl 合金基体热膨胀系数 ( $1.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) 与陶瓷面层 ( $8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) 不同, 在高温氧化过程中, 当陶瓷层的热膨胀系数低于基体的热膨胀系数时将受到拉应力作用<sup>[17]</sup>, 导致 YSZ 层柱状晶间隙扩大以释放应力, 形成了少量与 YSZ/粘结层界面垂直的显微裂纹。

进一步观察 TGO 层可以看出, 其厚度约为 3~4 μm, 较为平直、均匀, 没有出现孔洞 (图 6b)。TGO 层不同区域的元素分析表明 (表 3), 经过一定时间的高温氧化, TGO 靠近陶瓷层一侧 Al 元素的含量与 Ti 和 Zr 相比明显居多, 所以氧化物以 Al 的氧化物为主; 同时发现 TGO 由外层至内侧, 均含有少量的 Zr 元素,

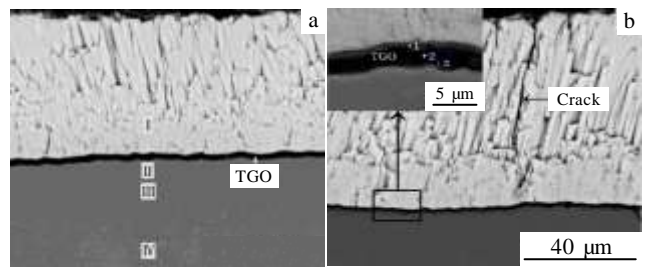


图 6 沉积扩散铝/YSZ 热障涂层的 TiAl 合金在 900 和 1000 °C 空气中氧化 100 h 后的截面形貌

Fig.6 Cross section morphology of diffusion aluminum/YSZ TBCs after oxidation at 900 and 1000 °C for 100 h

表 3 图 6a 中不同区域的 EDS 分析结果

Table 3 EDS results of different zones in Fig.6a (at%)

Zone	O	Zr	Y	Al	Ti	Cr	Nb
I	76.32	22.50	1.18	-	-	-	-
II	-	-	-	68.24	31.76	-	-
III	-	-	-	60.98	36.50	0.62	1.90
IV	-	-	-	44.98	51.58	0.79	2.65
1	75.94	2.74	-	19.86	1.46	-	-
TGO 2	72.11	1.68	-	20.21	6.00	-	-
3	36.26	0.03	-	33.69	30.02	-	-

且含量逐渐降低。因此高温下 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和陶瓷层发生了相互渗入, 这种相互渗入会增强 ZrO<sub>2</sub> 涂层在粘结层上的粘附性。而在 TGO/粘结层界面附近, Ti 元素含量则显著增加。由此说明随着高温氧化过程的进行, 中间粘结层由于 Al 的扩散行为导致粘结层中 TiAl<sub>3</sub> 相逐渐退化。在扩散铝粘结层的氧化和退化过程中, TGO 的连续性和黏附性始终保持良好, 同时由基体到粘结层 Al 元素含量逐渐增加呈梯度分布, 在氧化过程中不仅没有破坏表面氧化膜的完整性和连续性, 也不会导致

膜层与基体之间很大的热应力,因此涂层与基体合金结合良好,有效地提高了 TiAl 合金的抗高温氧化能力。

### 3 结 论

1) EB-PVD 沉积的扩散铝/YSZ 热障涂层,表面 YSZ 层为致密的柱状晶结构,由非平衡四方相  $t'$ -ZrO<sub>2</sub> 组成。表面层晶粒呈细小四方颗粒状,大小相近,彼此紧密接触。涂层结构由表至里依次为 YSZ/TiAl<sub>3</sub>/TiAl<sub>2</sub>/TiAl; 粘结层与基体形成冶金结合。

2) 扩散铝/YSZ 热障涂层具有较好的抗高温氧化性能。氧化动力学曲线呈对数变化规律,900 °C 高温氧化时,氧化速率为  $2.2 \times 10^{-5} \text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ 。1000 °C 高温氧化时,氧化速率为  $1.14 \times 10^{-3} \text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ 。

3) 随着高温氧化过程的进行,粘结层与基体之间发生元素扩散,膜基界面消失。面层柱状晶粒由细小致密转化为粗大疏松状,并且形成少量垂直于 YSZ/粘结层界面的显微裂纹。在面层与中间粘结层之间形成了均匀连续的热生长氧化物层 TGO。

#### 参考文献 References

- [1] Li Chenggong(李成功), Fu Hengzhi(傅恒志), Yu Qiao(于 翹). *Aerospace Materials*(航空航天材料)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002, 1: 79
- [2] Yoshihara M, Kim Y W. *Intermetallics*[J], 2005, 13(9): 952
- [3] Hao Jianmin(郝建民), Jie Wanqi(介万奇), Chen Hong(陈 宏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(9): 1455
- [4] Yoshihara M, Tsniguchi S, Zhu Y C. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2003, 34(10): 2253
- [5] Zheng Chuanlin(郑传林), Xu Zhong(徐 重), Xie Xishan(谢锡善) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(1): 32
- [6] Li X Y, Taniguchi S, Matsunaga Y *et al. Intermetallics*[J], 2003, 11(2): 143
- [7] Takeshi Izumi, Takumi Nishimoto, Toshio Narta. *Intermetallics* [J], 2003, 11: 841
- [8] Liu Xiubo, Wang Huaming. *Applied Surface Science*[J], 2006, 252: 5735
- [9] Liu Xiubo, Wang Huaming. *Surface and Coatings Technology* [J], 2006, 200: 4462
- [10] Lee J K, Oh M H, Lee H K *et al. Surface and Coating Technology*[J], 2004, 182(2-3): 363
- [11] Wu Xiangqing(吴向清), Zhou Alin(周阿林), Xie Faqin(谢发勤) *et al. Tribology*(摩擦学学报)[J], 2011, 31(4): 357
- [12] Wu Xiangqing(吴向清), Yang Zhicheng(杨志成), Xie Faqin(谢发勤) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2013, 34(6): 118
- [13] Wu Xiangqing(吴向清), Tian Jin(田 进), Xi Faqin(谢发勤) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2009, 22(5): 50
- [14] Haynes J Allen. *Scripta Mater*[J], 2001, 44: 1147
- [15] Richer P. *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204: 3962
- [16] Dettenwanger F, Schumanm E, Ruehle M *et al. Materials Research Society Symposium-Proceedings High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI*[J], 1995, 364(2): 981
- [17] Vanni Lughì, Vladimir K, David R *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2004, A368: 212

## Preparation and High Temperature Oxidation Resistance of Thermal Barrier Coatings on Ti-Al Alloys by EB-PVD

Wu Xiangqing, Xie Faqin, Tian Jin, Xiang Jiayi  
(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Al-diffusion/YSZ thermal barrier coatings (TBCs) were deposited on Ti-Al alloys by electronic beam-physical vapor deposition (EB-PVD). The microstructure and phase constituent of the TBCs before and after high temperature oxidation were analyzed by SEM, EDS and XRD. And the high temperature oxidation resistance of the TBCs was measured. The results show that the top YSZ TBC is composed of non-equilibrium tetragonal  $t'$ -ZrO<sub>2</sub>, which has a dense columnar microstructure. The high temperature oxidation resistance of TBCs is much higher than that of the substrate. The oxidation kinetics obeys the logarithmic law. The oxidation rates are  $2.2 \times 10^{-5} \text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}$  and  $1.14 \times 10^{-3} \text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}$  at 900 °C and 1000 °C, respectively. During the high temperature oxidation, the element diffusion occurs between the bond layer and the substrate and the interface vanishes. Thermal grown oxide (TGO) layers are formed between the surface layer and the bond layer.

**Key words:** Ti-Al alloys; EB-PVD; thermal barrier coatings; high temperature oxidation

Corresponding author: Wu Xiangqing, Ph. D., Associate Professor, School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88492344, E-mail: wxqwsy@nwpu.edu.cn