

# $\gamma$ -TiAl 合金高温抗氧化涂层研究进展

屈 静<sup>1,2</sup>, 谢发勤<sup>1</sup>, 吴向清<sup>1</sup>, 高广睿<sup>2</sup>

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 西安赛福斯材料防护有限责任公司, 陕西 西安 710200)

**摘 要:** TiAl 基合金具有密度低、弹性模量大、比强度高特点, 是航空发动机用镍基高温合金最有竞争力的替代材料之一。本文从扩散渗、激光熔覆、双辉等离子渗金属、大气等离子喷涂、物理气相沉积等制备技术出发, 概述了 TiAl 基合金高温抗氧化涂层的研究进展, 并根据航空发动机性能持续提高对材料的要求, 提出了实现 TiAl 合金在先进发动机上应用的研究方向。

**关键词:** TiAl 基合金; 高温抗氧化; 制备技术; 涂层

**中图分类号:** TG174.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2022)10-3929-08

TiAl 基合金是一种金属间化合物, 有较低的密度和高的熔点, 与钛合金、镍基高温合金相比,  $\gamma$ -TiAl 基合金密度低 ( $3.9 \text{ g/cm}^3$ )、弹性模量大、比强度高, 并且具有很好的抗高温氧化性能以及抗蠕变性能, 已成为航空发动机用镍基高温合金最有竞争力的替代材料之一<sup>[1-5]</sup>。

近年来, TiAl 合金在航空发动机上已取得了一些应用。美国 GE 公司采用 Ti-48Al-2Cr-2Nb 钛铝合金替代原来的镍基高温合金制造了 GENx 发动机最后两级低压涡轮叶片, 使单台发动机减重约 200 kg, GENx 发动机用于波音 787 梦想飞机, 2009 年 12 月 15 日完成首飞; 英国 RR 公司在 Trent XWB 发动机的最后一级低压涡轮叶片采用了 TiAl 合金 (Ti-45Al-2Mn-2Nb-1B), 使发动机减重 50 kg 以上; 2014 年 9 月, 德国 MTU 公司以 TiAl 合金制成的叶片被安装在一架 A320neo 用 GTF 发动机高速 3 级低压涡轮的第 3 级转子上进行了首次试飞, 并于当年 12 月取得认证<sup>[6,7]</sup>; 根据网络报道, 美国通用和法国赛峰合资的 CFM 公司研制的 LEAP-A、B 型发动机的 7 级低压涡轮用的是 TiAl 合金, LEAP-A、B 型发动机分别供应于空客 A320、波音 737MAX, 我国相关机型于 2019 年开始更换 LEAP-A、B 型发动机。

随着室温塑性差等阻碍 TiAl 合金实用化加工问题的解决<sup>[8-11]</sup>, TiAl 合金在 800 °C 以上高温服役时, 有限的抗氧化能力成为阻碍其进一步应用的障碍<sup>[12-14]</sup>。目前, 可以通过合金化法与制备表面涂层 2

种方法来改善 TiAl 合金高温抗氧化性能, 但整体使用合金技术研究周期长, 工作量大, 研究成本高, 风险大, 整体合金化还会严重影响 TiAl 合金的综合力学性能, 特别是增加合金脆性和降低合金疲劳性能。因此, 一般选用对 TiAl 合金进行表面涂层制备的方法改善、提高其高温抗氧化性能。

近年来, 各国学者采用多种表面涂层制备方法制备高温防护涂层以提高 TiAl 合金的高温抗氧化性能, 主要涉及到的方法有扩散渗、激光熔覆、双辉等离子渗金属、大气等离子喷涂、物理气相沉积等, 本文从制备技术方法出发, 对 TiAl 合金的高温抗氧化涂层进行了简单的综述。

## 1 扩散渗

扩散渗技术是一种比较成熟的表面改性技术, 最常见的扩散元素为铝、铬、硅等。其中以铝化物涂层应用最广, 占整个扩散渗高温防护涂层的 90%。扩散渗方法主要有: 粉末包埋渗、热浸渗铝、料浆渗铝、化学气相沉积渗铝等方法<sup>[15-18]</sup>。渗铝涂层的工艺简单, 成本低廉, 且具有良好的抗氧化性能, 但涂层较脆, 抗热腐蚀能力差, 1970 年后, 研究者们开始研制改性铝化物涂层, 在渗铝层中加入 Cr、Si、Pt 等元素形成改性铝化物涂层, 达到改善铝化物涂层性能的目的<sup>[19-21]</sup>。

Kim 等人<sup>[22]</sup>使用扩散渗技术, 在 TiAl 合金表面渗铝, 高温氧化实验后, 在基体表面形成了 4 层亚层

收稿日期: 2022-04-09

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划 (2021JM-055)

作者简介: 屈 静, 女, 1987 年生, 博士生, 高级工程师, 西北工业大学民航学院, 陕西 西安 710072, E-mail: qujing.begonia@163.com

( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiAl}_2$ 、高铝含量的  $\text{TiAl}$  和低铝含量的  $\text{TiAl}$ )，如图 1 所示<sup>[22]</sup>，这 4 个亚层提高了  $\text{TiAl}$  合金的高温抗氧化性能。

Nouri 等人<sup>[23]</sup>使用料浆熔烧的方法，在  $\text{TiAl}$  合金表面制备硅改性的铝化物涂层，1000 °C 恒温氧化 200 h，涂层氧化增重约为基体氧化增重的十分之一，提高了  $\text{TiAl}$  合金的高温抗氧化性能。

西北工业大学的李涌泉等<sup>[24,25]</sup>采用扩散渗技术在  $\text{TiAl}$  合金表面制备  $\text{Si-Al-Y}$  涂层，氧化后，在涂层表面形成了  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  组成的致密涂层，可有效阻止 O 元素向内扩散，1000 °C 下涂层的氧化抛物线速率常数与未制备涂层的基体比较，降低了约 2 个数量级，但由于 Si 的内扩散、Ti 的外扩散及 Al 的内/外扩散引起渗层开裂，扩散涂层在 1000 °C 氧化 80 h 后失效；同时，李涌泉等研究了  $\text{Si-Al-Y}$  涂层的耐热腐蚀性能， $\text{Si-Al-Y}$  共渗层 900 °C 温度下于 75% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +25%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  腐蚀介质中进行腐蚀，腐蚀初期显示了较好的耐蚀性能，随着腐蚀时间的延长， $\text{Si-Al-Y}$  共渗层发生内硫化，导致膜层开裂失效。

西北工业大学的 Xiang 等<sup>[26-28]</sup>采用扩散渗技术在  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  表面制备  $\text{Si-Y}$  共渗涂层后再进行扩散渗 Al，对比了  $\text{Si-Y}$  共渗涂层及  $\text{Si-Y/Al}$  涂层在 1123 K 温度下的抗氧化性，由于  $\text{Si-Y/Al}$  涂层表面优先形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，防止了松散  $\text{TiO}_2$  的形成，表现出更好的高温抗氧化性； $\text{Si-Y/Al}$  涂层也表现出优于  $\text{Si-Y}$  涂层及基体的摩擦性能；1023 K 下  $\text{Si-Y}$  涂层在  $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$  熔盐腐蚀中，形成了具有保护作用的非晶态  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ，有效地防止了腐蚀介质的侵入。

综上所述，通过扩散渗可将不同的金属渗入  $\text{TiAl}$  合金表面，获得良好的抗高温氧化性能、耐热腐蚀性能、耐磨性能等，通过调节，同时或分步渗入一种或多种元素，还可以获得具有良好综合性能的表面渗层。

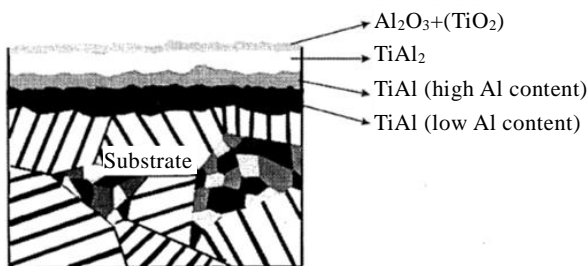


图 1 扩散渗铝涂层高温氧化后的涂层形貌示意图

Fig.1 Schematic diagram of coating morphology of diffusion aluminizing coating after high temperature oxidation<sup>[22]</sup>

扩散渗的工艺简单，不需要复杂的设备；适合于复杂零件的涂层制备；扩散渗所使用的粉末价格也比较低廉，整体成本相对较低。但扩散渗涂层沉积速率较低，制备时间较长；反应温度较高，可能会对基体组织产生影响。因此，在选择扩散渗制备高温抗氧化涂层时需要综合考虑涂层沉积效率及对基体合金的影响等因素。

## 2 激光熔覆

激光熔覆技术是使用激光辐照基体及涂层材料，使基体表面与涂层材料同时熔化并快速凝固，制备出与基体表面成冶金结合的涂层，显著改善基体材料表面耐磨、耐蚀、耐热、抗氧化等性能<sup>[29-31]</sup>。

北京航空航天大学 Liu 教授<sup>[32]</sup>在  $\text{TiAl}$  合金激光熔覆高温防护涂层方面研究的比较多，但多数集中于耐磨性能的提高，抗氧化性能方面研究较少。其课题组使用激光熔覆方法在  $\text{TiAl}$  合金表面熔覆  $\text{NiCr-Si}$  涂层，高温氧化下会形成连续致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  氧化皮，降低脆性多孔材料的生长速度，表现出优良的抗氧化性能和摩擦性能。使用激光熔覆技术在  $\text{TiAl}$  合金表面制备  $\text{Ni-Cr-W-C/W}_2\text{C/TiC}$  复合涂层，该涂层耐磨性优于基体，但抗氧化性能有所下降<sup>[33]</sup>；在  $\text{TiAl}$  合金表面激光熔覆  $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2/\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{TiC}$  复合涂层，增强了基体材料表面的耐磨性<sup>[34]</sup>。

激光熔覆涂层稀释率低、热输入小、选材广泛、熔覆层厚度可调节、硬度可在一定范围内进行调整、可以对失效零件进行修复、具有良好的耐磨耐蚀性能，目前已广泛用于石油、煤炭、化工等行业。但由于熔池区域附近的温度差比较大，导致涂层结合力较差，易发生开裂和剥落，在一定程度上限制了其应用范围。 $\text{TiAl}$  合金表面激光熔覆高温抗氧化涂层的研究相对较少，研究者们可以通过工艺调整改善熔覆涂层开裂、剥落的劣势，在激光熔覆高温抗氧化涂层方面开展深入研究。

## 3 双辉等离子渗金属

双辉等离子渗金属技术是利用辉光溅射提供欲渗金属活性原子源，实现金属渗镀的技术，该技术是中国学者徐重教授<sup>[35]</sup>在离子氮化基础上发明、发展起来的一项具有世界领先水平的表面冶金新技术。

南京航空航天大学 Song 等<sup>[36]</sup>在  $\text{TiAl}$  合金表面渗 Ta，采用热重法研究了涂层在 750 及 850 °C 下的抗氧化性能，结果表明，在氧化过程中，氧化产物中的富 Ta 相抑制基体中 Al 元素及 Ti 元素向外扩散，氧化产物中间层富含 Al，氧化后形成连续的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，有效地防止了氧原子的进一步渗透，一定程度上提高了  $\gamma$ - $\text{TiAl}$  合金的高温抗氧化性能。

Wei 等<sup>[37]</sup>在 TiAl 合金表面使用双辉等离子表面渗 Nb, 高温氧化试验表明, 750 °C 等温氧化 100 h 后, 氧化晶粒致密, 无裂纹, 相对于不含涂层的基体, 氧化增重降低一半, 抗氧化性能有所提高。对比无涂层及渗 Nb 涂层氧化后的表面形貌, 渗 Nb 涂层的氧化产物表现出良好的韧性, 阻止了氧元素向基体的扩散。

Xu 等<sup>[38]</sup>使用双辉等离子表面合金化技术, 在 TiAl 合金表面渗镀 MoSiAlY 涂层, MoSiAlY 涂层样品在 900 °C 等温实验 100 h 后的平均氧化增重为基体的五分之一, 氧化后涂层中形成的 MoSi<sub>2</sub> 中的 SiO<sub>2</sub> 相, AlMo<sub>3</sub> 中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相体积膨胀, 可使涂层中的缺陷自愈合。

太原理工大学的 Zheng 等<sup>[39]</sup>使用双辉等离子表面合金化技术, 在 Nb-TiAl 合金表面制备 CoNiCrAlTaY 涂层, 涂层在高温氧化初期氧化产物主要以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主, 氧化严重, 随着氧化的进行, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一块生成, 相对于不含涂层的基体, 氧化增重降低三分之一, 抗氧化性能有所提高。

双辉等离子渗金属操作简单方便、应用广泛, 预渗元素与零件表面离子有一定的固溶即可, 使用双辉等离子渗金属可以实现不同元素一元、二元、多元渗, 选择不同功能的金属元素渗镀可以提高 TiAl 合金表面各类性能, 且涂层与基体间为梯度冶金结合, 没有明显的界面, 涂层结合力高。

综合上面的文献报道, 研究者们在 TiAl 合金表面使用双辉等离子渗金属的技术开展了一些研究, TiAl 合金表面高温抗氧化性能都有所提高, 但与不含渗层的基体相比, 高温抗氧化性能提高得不够显著, 仍需要选择更适合的金属元素组合开展 TiAl 合金高温抗氧化性能提高的研究。

## 4 大气等离子喷涂

大气等离子喷涂技术是以等离子电弧作为热源, 使用氩气或氮气作为工作介质气体产生等离子体, 使用等离子体焰流将金属、合金、陶瓷等粉末材料加热到熔融或半熔融状态, 高速喷向经过预处理的工件表面, 形成附着牢固的涂层的方法。等离子喷涂是一种材料表面强化和表面改性的技术, 可以使基体表面具有耐磨、耐蚀、耐高温氧化、电绝缘、隔热、减磨和密封等性能<sup>[40-45]</sup>。

Lee 等<sup>[46]</sup>采用等离子喷涂技术在 Ti-48Al 合金表面形成了厚度约 150  $\mu\text{m}$  的 Al-21Ti-23Cr 涂层, 该涂层在 1000 °C 等温氧化 200 h, 表现出稳定的氧化行为, 1000 °C 循环氧化中也表现出了良好的抗氧化性, 但由于涂层与基体之间存在孔隙, 涂层中存在部分质量损失。

哈尔滨工业大学 Chen 等<sup>[47]</sup>采用等离子喷涂技术在 Ti-44Al-6Nb-1Cr 合金上制备 NiCoCrAlY 涂层, 研究了

Ta 的添加与涂层微观组织及高温氧化性能的关系, 研究表明, Ta 元素的添加抑制了 Al 的向外扩散, 在涂层中形成了疏松的 NiO/CoO 氧化膜, 促进了氧气向内扩散, 同时, 高价态 Ta 占据了更多的 O<sup>2-</sup>空位, 不利于涂层的高温抗氧化性能, 而未添加 Ta 的 NiCoCrAlY 涂层表现出了良好的高温抗氧化性能。

Nouri 等<sup>[48]</sup>使用等离子喷涂技术在 TiAl 合金表面制备了 YSZ-CoNiCrAlY 热障涂层及 CoNiCrAlY 涂层, 1050 °C 氧化 300 h, YSZ-CoNiCrAlY 涂层的高温抗氧化性能优于 CoNiCrAlY 涂层。

大气等离子喷涂是粉末材料以熔融或半熔融状态, 高速撞击工件形成的, 粉末颗粒间存在一些不可避免的孔隙和裂纹, 大气等离子喷涂技术制得的热障涂层孔隙率一般维持在 8%~20%, 可以通过调节喷涂参数得到控制, 孔隙的存在可以大幅度降低热障涂层的热导率, 对提升涂层的隔热性能有一定的作用, 因此, 等离子喷涂法更多用于热障涂层的隔热面层的制备<sup>[49]</sup>。

## 5 物理气相沉积

物理气相沉积是真空条件下, 利用热蒸发、辉光放电或弧光放电等物理方法, 实现材料的迁移, 并在基体表面沉积形成涂层的技术。物理气相沉积包括真空蒸发镀膜、溅射镀膜和离子镀膜。近年来研究学者使用物理气相沉积方法制备了一系列涂层如单元涂层、合金涂层、氧化涂层、陶瓷涂层等, 以提高 TiAl 合金的高温抗氧化涂层。

### 5.1 真空蒸发镀膜

真空蒸发镀膜是通过真空条件下, 加热放在高熔点坩埚里的原材料, 使其蒸发, 并在基体上沉积成膜的技术, 大多数物质均可以使用真空蒸镀的方法镀膜。根据蒸发源的不同又可以将真空蒸发镀膜分为电子蒸发镀膜、激光加热蒸发镀膜和电子束蒸发镀膜。电子束蒸发镀膜 (EB-PVD) 是利用高功率的电子束对原材料加热, 由于电子束流易控制、调节, 故电子束蒸发镀膜是真空蒸发镀膜中应用比较多的方式。

华北电力大学 Zhang 等<sup>[50]</sup>使用 EB-PVD 在 TiAl 合金表面制备 NiAlHf 涂层, 研究了涂层与基体在 900、950、1000 °C 温度下的氧化增重情况, 研究表明 NiAlHf 涂层提高了基体的高温抗氧化性。

Braun 等<sup>[51]</sup>以 Ti-52Al-15Cr-0.4Y 为粘结层, 使用 EB-PVD 技术在粘结层表面制备了 7YSZ 热障涂层, 在 950 °C 热循环时 (每次循环 1 h), 涂层的高温寿命超过 1000 次, 表现出良好的高温抗氧化性能。

西北工业大学的吴向清<sup>[52]</sup>以扩散铝为粘结层, 采用 EB-PVD 技术在扩散铝粘结层上制备 YSZ 热障涂层,

900、1000 °C 下循环氧化 100 h，热障涂层的氧化速率分别为  $2.2 \times 10^{-5}$  和  $1.14 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，表现出了优异的高温抗氧化性。

EB-PVD 具有沉积速率高，涂层与基体结合力强的优点，但由于设备结构复杂、造价昂贵，目前主要依赖进口，且工艺控制较为复杂，导致涂层制备成本较高，从而限制了其大量的应用。

## 5.2 溅射镀膜

磁控溅射技术兴起于 20 世纪 70 年代，以氩气为工作气体，在电场的约束下，把 Ar 原子电离成正离子与电子，正离子在电场的作用下加速，高动能轰击镀膜材料（阴极靶），靶材原子或分子逸出而沉积在零件表面。溅射中，添加不同的磁场，可以利用磁场改变二次电子的运动方向，从而提高沉积速率。磁控溅射薄膜密度高、厚度均匀、膜厚可控、重复性好，并且可以使用反应磁控溅射技术制备大量化合物薄膜<sup>[53-55]</sup>。

Dudziak 等<sup>[56]</sup>采用磁控溅射技术在 Ti-45Al-8Nb 合金上分别制备了 CrAl、Y 及 Cr 加强的 CrAlY/N/CrN 涂层，3 种涂层高温抗氧化性能良好，且耐蚀性顺序为 Y 加强涂层 > CrAl 强化涂层 > Cr 强化涂层 > 基体。

南京航空航天大学徐一等<sup>[57-59]</sup>使用磁控溅射技术在 TiAl 合金表面制备了成分、结构梯度变化的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  涂层，等温氧化实验表明  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  涂层具有良好的高温抗氧化性能，该涂层具有一定的自修复功能，中间的 Al 层可以为表面持续生成致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  提供充足的 Al 元素，使表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  一直保持完整包裹并保护基体；对涂层在 850 °C 进行腐蚀实验， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  涂层试样表面由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiAl}_3$  相构成。在实验过程中，涂层试样始终保持完整，未发现大面积开裂、剥落现象，表现出较好的抗腐蚀氧化性能。其课题组<sup>[60]</sup>在不同 TiAl 合金上使用磁控溅射镀 Al 后，采用离子镀方法镀 NiCrAlY 涂层，制备了 NiCrAlY/Al 复合涂层，复合涂层高温氧化过程中形成了致密的防护涂层，阻隔了氧气与基体的接触，中间的 Al 层更是为表层持续生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  提供了 Al 源，故表现出了良好的高温抗氧化性。

中科院金属所 Wang 等<sup>[61]</sup>使用磁控溅射法在 TiAl 合金表面进行 Cr、Al、C 共沉积，制备的涂层在高温氧化中可形成连续的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层，保护基体不被氧化，但边缘涂层较薄区域容易氧化失效。

北京航空航天大学 Zhou 等<sup>[62]</sup>使用磁控溅射技术，在 Ti-50Al 合金上制备 Ti-50Al-10Cr 涂层及 Ti-50Al-15Cr 涂层，经高温抗氧化对比，Ti-50Al-15Cr

具有更好的高温抗氧化性能，经研究分析，良好的氧化性能归因于 Cr 效应促进了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形成。

磁控溅射的溅射材料广泛，各种金属材料，半导体，铁磁材料及陶瓷、金属氧化物等绝缘材料均可使用磁控溅射制备薄膜，通入气体，还可与靶材材料反应溅射沉积化合物薄膜，控制反应真空度、溅射功率，可以控制较稳定的沉积速率，通过溅射时间的控制，可控制膜层的厚度，膜层质量较好。但由于磁控溅射多用来制备薄膜，因此可选择应用于对膜层厚度、均匀性等具有精密要求的高温抗氧化涂层。

## 5.3 离子镀膜

离子镀技术将气体辉光放电、等离子体技术与真空蒸发镀膜结合在一起。真空下，气体放电使气体或被蒸发材料离子化，在气体离子或被蒸发材料离子高速轰击时，把蒸发材料或其反应物沉积在待镀零件上。离子镀膜兼有真空蒸发及溅射镀膜的优点，膜层附着力大，绕镀性好，沉积速率高。

Mengis 等<sup>[63]</sup>、南京航空航天大学的张扬等<sup>[64]</sup>在不同的 TiAl 合金表面离子镀 Al，均在一定程度上提高了基体的高温抗氧化性能。

Varlese 等<sup>[65]</sup>使用离子镀在 TiAl 合金上镀 Al 后于 923 K 下进行真空热处理 10 h 后获得  $\text{TiAl}_3$  涂层，高温氧化时，其可形成连续、稳定、附着良好的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层，提高了 TiAl 合金的高温抗氧化性能。

中国科技大学 Zhang 等人<sup>[66]</sup>使用电弧离子镀在 TiAl 合金表面制备了 TiAlSiN 涂层，Si 元素促进了 Al 的选择性氧化，形成连续的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层，具有良好的抗循环氧化性；涂层和基体界面形成  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  扩散层，抑制了涂层与合金之间的互相扩散，有助于涂层长期抗氧化性。

中科院金属所 Wang 等<sup>[67,68]</sup>使用电弧离子镀在 TiAl 合金表面制备 NiCrAlY/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 NiCoCrAlY/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  涂层， $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  过渡层的存在阻挡了 MCrAlY 涂层与基体的互扩散，提高了 MCrAlY 涂层的高温抗氧化性能。

南京航空航天大学吕亚忠<sup>[69]</sup>使用多弧离子镀在  $\gamma\text{Ti-46.5Al}$  镀 NiCr/YSZ 涂层，750、850 和 950 °C 3 种温度条件下氧化 100 h，氧化增重速率约为基体的 40%；850 和 950 °C 2 种温度和 75% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +25% $\text{NaCl}$  条件下 100 h 热腐蚀增重约是基体的 50%。YSZ 阻止了氧元素向内扩散，NiCr 高温氧化生成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  连续且致密，延缓了氧元素的扩散速度，整个复合涂层显著提高了基体的抗高温氧化性能及耐蚀性能。

Swadźba 等<sup>[70]</sup>使用离子镀技术在  $\gamma\text{-TiAl}$  合金表面制备了 Ti-Al-Cr-Y-Si 涂层，研究表明 Y、Cr 偏析于

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , 促进了保护性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形成。

离子镀技术溅射清洗与沉积镀膜同时存在,可降低薄膜内应力,膜层致密,膜层附着力大,绕镀性好,沉积速率较前两者高,但膜层缺陷相对较多。目前离子镀技术广泛应用于航空领域润滑材料、耐磨材料、耐蚀材料及热障涂层金属结合层、复合材料表面金属化<sup>[71-73]</sup>,推测离子镀技术可较早实现 TiAl 合金高温抗氧化涂层工程化应用。

## 6 其他制备方法

除上述制备技术以外,还有研究者使用电解沉积、等离子体注入、超声喷雾热解、电泳沉积、微弧氧化等技术或多种技术复合的方法对 TiAl 合金进行防护。

浙江工业大学 Wu 等<sup>[74]</sup>采用电解沉积法在  $\gamma$ -TiAl 合金表面制备  $\text{SiO}_2$  膜,900 °C 氧化下, $\text{SiO}_2$  膜与 TiAl 合金反应形成了富氧化铝和富硅的玻璃状氧化层,阻止空气中的氧气向内扩散。

Panov 等<sup>[75]</sup>研究了等离子体源氮离子注入后的抗氧化性能,与铸态相比,注入氮离子后合金的抗氧化性能显著提高。

北京科技大学的 Yao 等<sup>[76]</sup>使用两步循环超声喷涂热解法在 TiAl 表面制  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ /YSZ 复合涂层。由于循环超声喷雾热解法制备的涂层组织致密,抑制了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  层中的氧扩散,降低了层间热应力,提高了层间断裂韧性,使 TiAl 合金复合涂层在 1000 °C 循环氧化条件下表现出良好的抗氧化和抗剥落性能。

北京科技大学的 Gao 等<sup>[77]</sup>采用电泳沉积法在  $\gamma$ -TiAl 基合金表面制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  复合涂层,涂层均匀致密,由纳米颗粒组成,涂层抑制了 Ti 元素向外扩散及 O 元素向内扩散促进了 Al 的选择性氧化,显著提高了  $\gamma$ -TiAl 合金的抗氧化性能。

北京科技大学的 Cheng 等<sup>[78]</sup>、西北工业大学的 Wang 等<sup>[79]</sup>采用微弧氧化的方法在 TiAl 合金表面制备氧化涂层,均在一定程度上提高了 TiAl 合金的高温抗氧化性能。

## 7 结 语

综上所述,研究者们选用利于提高基体抗氧化性能的元素,使用不同的制备技术,在不同程度上改善了基体的高温抗氧化性能。

随着发动机性能需求的持续提高,涡轮发动机的压气机和涡轮级数逐渐减少,单级负荷不断增大,零件的应力水平越来越高,工况越趋恶劣,使用温度越来越高,叶片等关键零件的结构也更加复杂,对材料要求不断提

高, TiAl 基合金成为先进飞机发动机高压压气机及低压涡轮叶片的首选轻质材料,为实现 TiAl 合金在先进发动机上的应用,可从以下几个方面展开研究。

1) 高温防护涂层经过一百多年的创新与发展形成了 4 代涂层,分别为铝化物涂层、改性铝化物涂层、MCrAlY 涂层及热障涂层<sup>[80]</sup>,当前制备技术最为完善、成熟,研究的比较多的是以 MCrAlY(M 为 Ni、Co 或 Ni+Co)为中间粘结层,其上覆盖一层或多层陶瓷隔热面层陶瓷层的热障涂层,尤其是在镍基高温合金上有了非常系统的研究<sup>[81-86]</sup>。但对于 TiAl 合金,其成分、性能与镍基高温合金相比具有很大的差异,MCrAlY+隔热面层的结构不能完全适用于 TiAl 合金,需要研究、寻找适合 TiAl 合金稳定的高温防护、高温抗氧化体系。

2) 综合上述文献所述,不同元素在涂层高温抗氧化中起到了不同的作用:涂层抗氧化性能很大程度上受到涂层中 Al 含量大小的影响,Al 与氧气反应,形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  来对抗高温氧化及高温热腐蚀;Cr 元素具有提高 Al 元素活性,促进  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜形成的作用,且可以提高涂层的耐蚀性<sup>[56,61,70]</sup>;Si 元素可以促进  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生成,抑制  $\text{TiO}_2$  的形成,还可以提高氧化膜的韧性,防止涂层的开裂和剥落,在一些涂层中与其他元素形成的物相还可以起到缺陷自愈合的作用<sup>[38,66]</sup>。因此,可结合不同元素的功能,设计涂层成分、结构来制备 TiAl 合金表面高温抗氧化涂层。

3) 不同制备技术均具有各自的优势,可结合不同制备技术的优势,采取多种制备技术相结合的方法制备 TiAl 合金表面复合涂层,以实现更优的表面抗氧化效果。

4) 当 TiAl 合金作为航空发动机材料在海洋大气环境服役时,含有气溶胶 NaCl 也会进入发动机,与燃油中的硫化物反应,生成由  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和 NaCl 组成的盐混合物,盐或其混合物可能在高温下熔化成熔融膜,从而加速氧化,破坏氧化皮,故在提高 TiAl 合金表面涂层高温抗氧化性能的同时,需要保证涂层具有相应的耐热腐蚀性能。

5) 要实现 TiAl 合金在先进飞机发动机上的应用,必须保证涂层制备工艺的稳定性与批量化可行性,故在 TiAl 合金涂层制备产业化工艺方面也需要研究者们深入研究。

## 参考文献 References

- [1] Qian Jiuhong(钱九红), Qi Xuezhong(祁学忠). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2002, 26(6): 477

- [2] Appel F, Paul J D H, Oehring M. *Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology*[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2011
- [3] Bewlay B P, Nag S, Suzuki A *et al.* *Materials at High Temperatures*[J], 2016, 33(4-5): 549
- [4] Perrut M, Caron P, Thomas M *et al.* *Comptes Rendus Physique*[J], 2018, 19(8): 657
- [5] Bewlay B P, Weimer M, Kelly T *et al.* *MRS Online Proceedings Library Archive*[J], 2013, 1516: 49
- [6] Li Cailing(李彩玲), Suo Dejun(索德军). *The 7th Youth Science and Technology Symposium of Chinese Aeronautical Society*(第七届中国航空学会青年科技论文集)[C]. Beijing: China Science & Technology Press, 2016: 428
- [7] Xie Huasheng(谢华生), Liu Shibing(刘时兵), Zhao Jun(赵军) *et al.* *Journal of Netshape Forming Engineering*(精密成形工程)[J], 2022, 14(1): 44
- [8] Erdely P, Staron P, Maawad E *et al.* *Materials & Design*[J], 2017, 131: 286
- [9] Chen G, Peng Y B, Zheng G *et al.* *Nature Materials*[J], 2016, 15(8): 876
- [10] Edalati K, Toh S, Iwaoka H *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2012, 67(10): 814
- [11] Shen J Y, Hu L X, Zhang L Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 795: 139 997
- [12] Xiang J M, Mi G B, Qu S J *et al.* *Scientific Reports*[J], 2018, 8(1): 12 761
- [13] Yoshihara M, Kim Y W. *Intermetallics*[J], 2005, 13(9): 952
- [14] Wang Q M, Zhang K, Gong J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2007, 55(4): 1427
- [15] Goward G W. *Surface and Coatings Technology*[J], 1998, 108-109: 73
- [16] Kishore K, Chhangani S, Prasad M J N V *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 409: 126 783
- [17] Kepa T, Pedraza F, Rouillard F. *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 397: 126 011
- [18] Aliabadi A, Hadavi S M M, Eshraghi M J. *Ceramics International*[J], 2021, 47(14): 20 051
- [19] Velon A, Yi D Q. *Oxidation of Metals*[J], 2002, 57(1-2): 13
- [20] Kircher T A, McMordie B G, McCarter A. *Surface and Coatings Technology*[J], 1994, 68-69: 32
- [21] Das D K, Singh V, Joshi S V. *Oxidation of Metals*[J], 2002, 57(3-4): 245
- [22] Kim S, Paik D, Kim I *et al.* *Materials Science and Technology*[J], 1998, 14: 822
- [23] Nouri S, Rastegari S, Mirdamadi S *et al.* *Surface Engineering*[J], 2015, 13(12): 930
- [24] Li Y Q, Xie F Q, Wu X Q. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(3): 803
- [25] Li Yongquan(李涌泉). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2014
- [26] Xiang J Y, Xie F Q, Wu X Q *et al.* *Vacuum*[J], 2020, 174: 109 190
- [27] Xiang J Y, Xie F Q, Wu X Q *et al.* *Tribology International*[J], 2019, 136: 45
- [28] Xiang J Y, Xie F Q, Wu X Q *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 419: 127 282
- [29] Quazi M M, Fazal M A, Haseeb A S M A *et al.* *Journal of Rare Earth*[J], 2016, 34(6): 549
- [30] Jiang J X, Pang X M, Zhou J X *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2021, 143: 107 308
- [31] Maliutina I N, Si-Mohand H, Sijobert J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 319: 136
- [32] Liu X B, Wang H M. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(14-15): 4462
- [33] Liu X B, Yu R L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 439(1-2): 279
- [34] Liu X B, Yu R L. *Materials & Design*[J], 2009, 30(2): 391
- [35] Xu Zhong(徐重). *Chinese Engineering Science*(中国工程科学)[J], 2002, 4(2): 36
- [36] Song J, Zhang P Z, Wei D B *et al.* *Materials Characterization*[J], 2014, 98: 54
- [37] Wei X F, Zhang P Z, Wei D B *et al.* *International Journal of Surface Science and Engineering*[J], 2016, 10(6): 559
- [38] Xu Y, Shi P F, Qiu J *et al.* *Vacuum*[J], 2019, 165: 148
- [39] Zheng K, Wang Y R, Wang R Y *et al.* *Vacuum*[J], 2020, 179: 109 494
- [40] Shao Y X, Yang Y, Wang L *et al.* *Materials Characterization*[J], 2021, 179: 111 382
- [41] Hu L Y, Song X F, Zhao X F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 861: 158 623
- [42] Deng S J, Wang P, He Y D *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(9): 1055
- [43] Varghese P, Vetrivendan E, Krishnan R *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 405: 126 566
- [44] Boissonnet G, Chalk C, Nicholls J *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(5): 2042
- [45] Vippola M, Vuorinen J, Vuoristo P *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2002, 22(12): 1937
- [46] Lee J K, Oh M H, Lee H K *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 182(2-3): 363

- [47] Chen R R, Gong X, Wang Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2018, 136: 244
- [48] Nouri S, Sahmani S, Asayesh M *et al.* *Intermetallics*[J], 2020, 118: 106 704
- [49] Schlichting K W, Padture N P, Klemens P G. *Journal of Materials Science*[J], 2001, 36(12): 3003
- [50] Zhang Dongbo, SongGuanyu, Xue Zhiyong *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(11): 2657
- [51] Braun R, Kelm K, Fröhlich M *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 222: 128
- [52] Wu Xiangqing(吴向清), Xie Faqin(谢发勤), Tian Jin(田进) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(12): 3144
- [53] Thompson F C, Kustas F M, Coulter K E *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2021, 730: 138 720
- [54] Meeuwissen A, Bosco G B F, Kolk E V D. *Thin Solid Films*[J], 2021, 717: 138 450
- [55] Arroyave M, Bejarano G, David J *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2021, 733: 138 809
- [56] Dudziak T, Du H L, Datta P K *et al.* *Corrosion Engineering, Science and Technology*[J], 2014, 49(7): 590
- [57] Xu Yi(徐一), Miu Qiang(缪强), Liang Wenping(梁文萍) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(6): 1407
- [58] Xu Y, Liang W, Miao Q *et al.* *Surface Engineering*[J], 2015, 31(5): 354
- [59] Xu Yi(徐一). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2015
- [60] Xu Y, Miao Q, Liang W P *et al.* *Surface Engineering*[J], 2014, 30(1): 64
- [61] Wang Q M, Mykhaylonka R, Renteria A F *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(11): 3793
- [62] Zhou C G, Yang Y, Gong S K *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 307(1-2): 182
- [63] Mengis L, Oskay C, Donchev A *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 406: 126 646
- [64] Zhang Yang(张扬), Zhang Pingze(张平则), Li Shuqin(李淑琴) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2013, 34: 139
- [65] Varlese F A, Tului M, Sabbadini S *et al.* *Intermetallics*[J], 2013, 37: 76
- [66] Zhang K, Xin L, Lu Y L *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 179: 109 151
- [67] Li H Q, Wang Q M, Jiang S M *et al.* *Corrosion Science*[J], 2011, 53(3): 1097
- [68] Wang Q M, Zhang K, Gong J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2007, 55(4): 1427
- [69] Lv Yazhong(吕亚忠). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2019
- [70] Swadzba R, Bauer P P. *Applied Surface Science*[J], 2021, 562: 150 191
- [71] Shi Ya(石亚). *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空工艺技术)[J], 1982(1): 21
- [72] Zhang Shixing(张世兴). *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空工艺技术)[J], 1989(5): 17
- [73] Kuang Junjun(匡君君), Jiang Chunyu(姜春玉), Liu Hongbin(刘宏斌). *Plating and Finishing*(电镀与精饰)[J], 2016, 38(8): 23
- [74] Wu L K, Wu W Y, Song J L *et al.* *Corrosion Science*[J], 2018, 140: 388
- [75] Panov D O, Sokolovsky V S, Stepanov N D *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 177: 109 003
- [76] Yao J Q, He Y D, Wang D R *et al.* *Corrosion Science*[J], 2014, 80: 19
- [77] Gao J, He Y, Gao W. *Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 205(19): 4453
- [78] Cheng F, Li S S, Gui W Y *et al.* *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2018, 28(3): 386
- [79] Wang S Q, Xie F Q, Wu X Q *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 828: 154 271
- [80] Li Tiefan(李铁藩). *High Temperature Oxidation and Hot Corrosion of Metals*(金属高温氧化与热腐蚀)[M]. Beijing: Beijing Chemical Industry Press, 2003: 1
- [81] Mondal K, Nuñez L, Downey C M *et al.* *Materials Science for Energy Technologies*[J], 2021, 4: 208
- [82] Zulkiflia I S M, Yajida M A M, Idrisa M H *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(14): 22 438
- [83] Savitha U, Reddy G J, Singhb V *et al.* *Materials Characterization*[J], 2020, 164: 110 317
- [84] Liu Z, Shen Z Y, Liu G X *et al.* *Vacuum*[J], 2021, 190: 110 314
- [85] Shen Z Y, Liu Z, Liu G X *et al.* *Surfaces and Interfaces*[J], 2021, 24: 101 123
- [86] Huang J B, Wang W Z, Li Y J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 402: 126 304

## Research Progress of High Temperature Oxidation Resistance Coatings on $\gamma$ -TiAl Alloy

Qu Jing<sup>1,2</sup>, Xie Faqin<sup>1</sup>, Wu Xiangqing<sup>1</sup>, Gao Guangrui<sup>2</sup>

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Xi'an Surface Material Protection Co., Ltd, Xi'an 710200, China)

**Abstract:** TiAl based alloy is one of the most competitive materials for nickel-base superalloys for aeroengines due to its low density, high elastic modulus and high specific strength performance. In this paper, the research progress of high temperature oxidation resistant coatings on TiAl-based alloy was summarized based on diffusion infiltration, laser cladding, double glow plasma infiltration, atmospheric plasma spraying, physical vapor deposition and other preparation technologies. In addition, the research direction of realizing TiAl alloy application in advanced engine was put forward according to the high requirement of materials for continuous improvement of aero-engine performance.

**Key words:** TiAl-based alloy; high temperature oxidation resistance; preparation technology; coating

---

Corresponding author: Xie Faqin, Ph. D., Professor, School of Civil Aviation, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, E-mail: fqxie@nwpu.edu.cn