

TC4 钛合金表面 Cr_2AlC 涂层的制备及高温氧化行为

刘培^{1,2,3}, 王振玉^{1,2}, 李晓伟^{1,2}, 吴晓春³, 柯培玲^{1,2}, 汪爱英^{1,2}

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 3.上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 目的 为提高钛合金在高温条件下的服役性能, 探索 Cr_2AlC MAX 相涂层对 TC4 钛合金高温氧化行为的影响。方法 采用低温反应直流磁控溅射技术再经后续退火处理的方法, 在 TC4 钛合金基体表面制备高纯度的 Cr_2AlC MAX 相涂层。利用 X 射线衍射仪、拉曼光谱仪、扫描电子显微镜和能谱仪, 分析了 Cr_2AlC 涂层试样和 TC4 钛合金经 750 °C 静态空气恒温氧化前后的相结构、组织形貌和组分, 并采用分析天平测定了 TC4 钛合金和 Cr_2AlC 涂层试样在 750 °C 静态空气中氧化后的氧化动力学曲线。结果 经 750 °C 空气中氧化 10 h 后, TC4 钛合金表面形成厚度达 13 μm 的疏松团聚状 TiO_2 和 Al_2O_3 混合物氧化膜。而 Cr_2AlC 涂层表面能够形成以 $\alpha\text{-(Al,Cr)}_2\text{O}_3$ 为主的致密氧化膜, 可有效阻止氧元素向内扩散。 Cr_2AlC 涂层试样在 750 °C 空气中氧化 90 h 后的氧化增重仅为无涂层 TC4 钛合金在 750 °C 空气中氧化 10 h 后的 6.6%。结论 Cr_2AlC 涂层具有优异的抗高温氧化性能, 能够明显提高 TC4 钛合金的使用温度, 使其氧化增重速率大幅降低。

关键词: TC4 钛合金; 高温氧化; Cr_2AlC 涂层; 磁控溅射

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)11-0016-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.11.003

Preparation of Cr_2AlC Coatings on TC4 Titanium Alloy and Its High-temperature Oxidation Behaviour

LIU Pei^{1,2,3}, WANG Zhen-yu^{1,2}, LI Xiao-wei^{1,2}, WU Xiao-chun³, KE Pei-ling^{1,2}, WANG Ai-ying^{1,2}

(1.Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 3.School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the service performance of the titanium alloy at high temperature and explore the influence of Cr_2AlC MAX coating on the high-temperature oxidation behavior of TC4 titanium alloy. Highly purified Cr_2AlC

收稿日期: 2016-03-11; 修订日期: 2016-07-11

Received: 2016-03-11; **Revised:** 2016-07-11

基金项目: 江西省对外科技合作计划重点项目(20151BDH80002); 宁波市自然科学基金(2015A610073); 宁波市国际合作(2014D10014)

Fund: Supported by the Key Projects of External Technological Cooperation Project of Jiangxi Province(20151BDH80002), Natural Science Foundation of Ningbo(2015A610073), the Project of Ningbo International Science and Technology Cooperation(2014D10014)

作者简介: 刘培(1989—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为 PVD 防护涂层。

Biography: LIU Pei(1989—), Male, Master, Research focus: PVD protective coating.

通讯作者: 柯培玲(1979—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为气相沉积技术及应用。

Corresponding author: KE Pei-ling(1979—), Female, Doctor, Professor, Research focus: vapor deposition technology and its application.

MAX coating was successfully prepared on TC4 titanium alloy by low temperature reaction DC magnetron sputtering combined with follow-up annealing treatment. The phase composition, morphology and ingredients of Cr_2AlC coating specimen and TC4 titanium alloy before and after isothermal oxidation in air at $750\text{ }^\circ\text{C}$ were investigated by XRD, SEM, EDS and raman spectroscopy. The analytical balance was employed to measure oxidation kinetic curve of oxidized TC4 titanium alloy and Cr_2AlC coating specimen in static air at $750\text{ }^\circ\text{C}$. The results showed that nearly $13\text{ }\mu\text{m}$ thick flocculent Al_2O_3 and TiO_2 mixture oxide film was formed on the surface of TC4 titanium alloy after isothermal oxidation at $750\text{ }^\circ\text{C}$ in air for 10 h. However, a compact oxide film main consisting of $\alpha\text{-(Al,Cr)}_2\text{O}_3$ was formed on the surface of Cr_2AlC coating, it could prevent inward diffusion of oxygen element effectively. The oxidation weight gain of Cr_2AlC coating specimen after isothermal oxidation at $750\text{ }^\circ\text{C}$ in air for 90 h was only 6.6% of that of the uncoated TC4 titanium alloy after isothermal oxidation at $750\text{ }^\circ\text{C}$ in air for 10 h. Cr_2AlC coating is provided with excellent high temperature oxidation resistance and can improve the operating temperature of TC4 titanium alloy significantly to reduce its rate of oxidation weight gain greatly.

KEY WORDS: TC4 titanium alloy; high temperature oxidation; Cr_2AlC coating; DC magnetron sputtering

钛合金是一种新型结构材料,具有密度小、比强度高、耐蚀性强、中低温性能稳定等优点,广泛应用于航空航天等领域^[1-3]。随着新技术的不断发展,对钛合金的服役温度及高温性能要求也相应提高。然而在高温环境中,钛合金极易发生氧化和溶氧致脆,其在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上应用受到一定限制^[4-7]。在钛合金表面制备高温抗氧化涂层,是在保持钛合金固有性能优点的条件下解决其高温抗氧化性能差的最有效的方法之一。目前,应用于钛合金表面的高温防护涂层主要有: MCrAlY 、 TiAl 等金属涂层,以及 Al_2O_3 等陶瓷涂层^[6-7]。 MCrAlY 系涂层在防护高温镍基合金领域取得巨大成功,但应用于钛合金防护时,高温下涂层组元与基材组元将产生严重的互扩散,形成脆硬相,将严重影响基材的力学性能。 Al_2O_3 等陶瓷涂层具有较好的防护性能,但与金属基材热膨胀系数相差大,在热循环过程中易剥落。因此,开发高效实用的涂层体系,以提高钛合金的使用温度一直是钛合金防护的热点问题。

Cr_2AlC 属于三元层状化合物 MAX 相,其兼具金属和陶瓷材料的优异性能,如导电导热、化学稳定性、抗高温氧化和耐蚀性等^[8]。此外, Cr_2AlC 还具有与钛合金相匹配的热膨胀系数,其作为高温防护涂层具有潜在的应用前景^[9-10]。正因如此,高纯度 Cr_2AlC 涂层的制备受到了广泛关注^[11-13]。现有报道大多以 PVD 法直接沉积 Cr_2AlC 涂层,直接沉积温度一般高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$,对较大尺寸的 PVD 沉积装备及部件提出苛刻的冷却要求。

本文采用低温沉积的反应磁控溅射-热处理两步法,在 Ti6Al4V(TC4) 钛合金基底上制备 Cr_2AlC MAX 相涂层,克服了直接高温沉积对设备、涂层

厚度等因素的限制,并初步探索 Cr_2AlC 涂层对 TC4 钛合金氧化行为的影响,为制备钛合金表面抗高温氧化涂层的研究提供新思路。

1 实验

1.1 Cr_2AlC 涂层的制备

采用自主研发的磁过滤阴极真空电弧复合溅射沉积设备^[14](P600-1 型)进行涂层制备。靶材选用纯度为 99.9% 的 Cr_2Al 合金靶和 Al 靶。基底选用尺寸为 $15\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的 TC4 钛合金试样,其化学成分(以质量分数计)为: Al 6.19%, V 4.12%, Fe 0.03%, C 0.015%, O 0.13%, Ti 余量。

在沉积涂层前,试样均经 2500#砂纸打磨、丙酮清洗及干燥处理。待本底真空抽至 $3.0\times 10^{-3}\text{ Pa}$,首先通入一定量的 Ar 气,使腔体压力控制在 1.1 Pa ,基底施加脉冲负偏压 -300 V ,通过 Ar 离子辉光放电对基底刻蚀 30 min,去除基底表面污染物。涂层沉积过程中使用的 Cr_2Al 合金靶和 Al 靶的功率分别为 1.3 kW 和 0.8 kW 。基底偏压为 -200 V ,通入的 CH_4 和 Ar 流量分别为 20 mL/min 和 80 mL/min ,腔体工作气压为 0.52 Pa ,沉积时间为 3 h,沉积在未加热情况下进行。再将制备的 Cr-Al-C 涂层试样置于真空气氛管式电炉(真空度 $2.0\times 10^{-2}\text{ Pa}$)中, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空退火 1.5 h。

1.2 恒温氧化实验

为了考察 Cr_2AlC 涂层的高温氧化行为,TC4 钛合金和 Cr_2AlC 涂层的氧化实验在管式炉中

750 °C 静态空气中进行。采用热重法研究 Cr_2AlC 涂层对 TC4 钛合金的高温防护性能, 将四组平行试样分别放入已烧至质量恒定的氧化铝坩埚中, 在 750 °C 静态空气中氧化至 90 h, 中途定时取样称量, 称量天平的精度为 0.01 mg。

1.3 微观组织分析

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 TC4 合金和 Cr_2AlC 涂层氧化后物相组成。入射 X 射线采用 Cu 靶的 $K\alpha$ 特征谱线 ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$), 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描角度范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$, 步长 0.01° 。为了观察 TC4 钛合金基底和 Cr_2AlC 涂层氧化后的截面形貌, 将试样镶嵌抛光处理后, 采用附有能谱仪的扫描电镜 (SEM) 进行样品的表面和截面形貌观察和成分分析。利用拉曼光谱仪分析涂层表面氧化膜结构, 选用 He-Ne 激光光源, 波长为 633 nm。

2 结果与讨论

2.1 涂层的物相分析

图 1 为所制备涂层的 XRD 图谱。由图 1 可知, 除较弱的 TC4 钛合金基底衍射峰外, 其余衍射峰均为 Cr_2AlC MAX 相的特征峰。显然, 本实验中通过磁控溅射-热处理两步法可在 TC4 钛合金基底上制备具有单一物相的 Cr_2AlC MAX 相涂层。

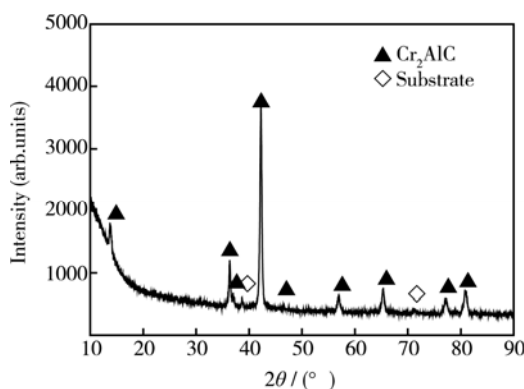


图 1 涂层的 XRD 图谱
Fig.1 XRD spectra of the coating

2.2 恒温氧化动力学

图 2 为 Cr_2AlC 涂层试样在 750 °C 空气中氧化 90 h 的氧化动力学曲线。图中同时给出了 TC4 钛合金试样的氧化动力学曲线。由于钛合金在高温下极易发生氧化, TC4 钛合金试样在 750 °C 空气中氧

化 10 h 后增重达 $1.97\ \text{mg}/\text{cm}^2$, 而 Cr_2AlC 涂层试样在 750 °C 空气中分别氧化 10、40、90 h 后的氧化增重仅为 0.08、0.11、0.13 mg/cm^2 , 远低于 TC4 钛合金试样。 Cr_2AlC 涂层试样在 750 °C 空气中氧化 90 h 后的氧化增重仅为无涂层钛合金在 750 °C 空气中氧化 10 h 后的 6.6%, 可见 Cr_2AlC 涂层对钛合金的抗氧化性能起到很大的改善作用。为了进一步分析其氧化行为, 分别对 TC4 钛合金和 Cr_2AlC 涂层试样的氧化过程进行了分析。

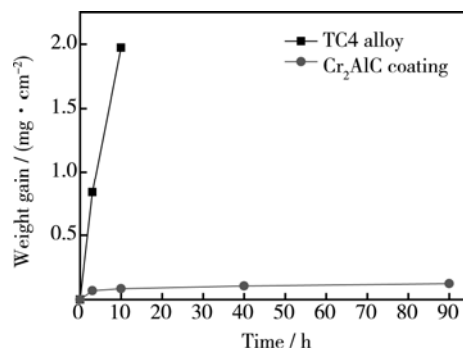


图 2 Cr_2AlC 涂层以及 TC4 钛合金在 750 °C 空气中氧化 90 h 的动力学曲线

Fig.2 Oxidation kinetics of Cr_2AlC coated sample and TC4 titanium alloy at 750 °C in air for 90 h

2.3 TC4 钛合金基底氧化分析

图 3 为 TC4 钛合金在 750 °C 空气中氧化 10 h 后的 XRD 图谱。氧化后, TC4 钛合金试样主要由金红石型 TiO_2 (JCPDS PDF 21-1276) 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相 (JCPDS PDF 10-0173) 组成, 没有检测到 TC4 钛合金基底峰。表明氧化后钛合金表面具有较厚的氧化层, 且氧化层由 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合物组成。

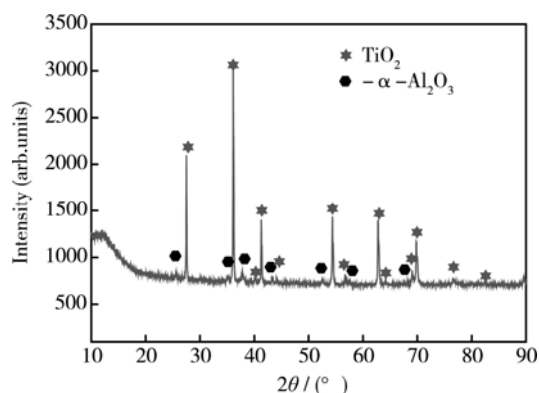


图 3 TC4 合金在 750 °C 空气中氧化 10 h 后 XRD 图谱
Fig.3 XRD spectra of the TC4 titanium alloy oxidized in air at 750 °C for 10 h

图 4a 为 TC4 钛合金在 750 °C 空气中氧化 10 h 后的表面形貌, 可见钛合金试样表面为疏松多孔的

氧化物组成, 其在高温环境中很难有效阻挡 O 向涂层内部扩散。图 4b 对其截面形貌进行了分析, 发现氧化层的厚度达 13 μm , EDS 线扫描结果发现, 靠近氧化物的外表层主要存在 Ti、O 和 Al 元素, 且 Al 元素浓度分布明显较内层高; 而氧化物内层主要存在 Ti 和 O 元素, Al 元素浓度几乎可忽略不计, 表明在氧化过程中, Al 元素向外表面扩

散。彭小敏等^[5]发现钛合金在 900 $^{\circ}\text{C}$ 高温氧化后其表面会形成 TiO_2 、 Al_2O_3 疏松混合氧化膜。曾尚午等^[15]认为 TC4 钛合金在 750 $^{\circ}\text{C}$ 和 850 $^{\circ}\text{C}$ 循环氧化后的氧化膜由薄的 Al_2O_3 外层和厚而疏松的 TiO_2 内层组成。结合前面 XRD 物相分析, 可以推断 TC4 钛合金表面氧化物层的最表层为 TiO_2 、 Al_2O_3 混合物, 而氧化物内层主要由 TiO_2 相组成。

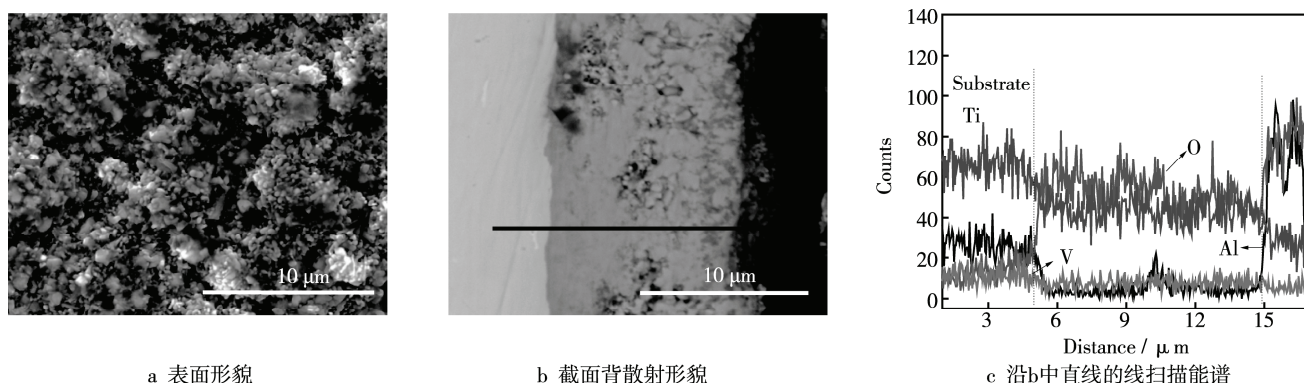


图 4 TC4 合金在 750 $^{\circ}\text{C}$ 空气中氧化 10 h 后的表截形貌及 EDS 能谱

Fig.4 (a) Surface morphology, (b) cross-sectional backscattered morphology, and (c) the corresponding EDX line scan along the line in (b) of the TC4 titanium alloy oxidized in air at 750 $^{\circ}\text{C}$ for 10 h

2.4 Cr_2AlC 涂层高温氧化行为

2.4.1 XRD 物相分析

图 5 为 Cr_2AlC 涂层在 750 $^{\circ}\text{C}$ 空气中不同氧化时间的 XRD 图谱。由图 5 可知, 在 750 $^{\circ}\text{C}$ 空气中氧化 10 h 后, 除了检测到微弱 Cr_7C_3 相的衍射峰, 涂层的物相几乎没有发生变化, 涂层仍基本由 Cr_2AlC MAX 相组成。这是由于涂层中少量的 Cr_2AlC 相发生了分解, 这与 Li 等实验结果一致^[16—17]。氧化 40 h 后, 涂层中还出现微弱的来自 Al_2O_3 相的衍射峰, 而 Cr_7C_3 相的衍射峰强度增强,

表明更多的 Cr_2AlC 相发生了分解。随着氧化时间的延长, 氧化 90 h 后, 涂层中 Cr_7C_3 、 Al_2O_3 相等衍射峰强度进一步增强, 但涂层仍主要由 Cr_2AlC 相的衍射峰构成。上述 XRD 结果中可见, 氧化 10 h 后并未检测到氧化物的存在, 而氧化时间延长至 40 h 后才出现微弱的 Al_2O_3 衍射峰。这是因为 Cr_2AlC 涂层氧化后形成的氧化层的厚度较薄所引起的。当探测深度较深的 X-射线对氧化产物进行分析时, X-射线可以很容易穿透氧化层, 从而探测到氧化层下面其他产物的存在。

2.4.2 氧化后涂层拉曼分析

为了准确地确定氧化后 Cr_2AlC 涂层表面氧化层的相组成, 进一步用探测深度较浅的拉曼光谱对其进行分析。图 6 为 Cr_2AlC 涂层试样在 750 $^{\circ}\text{C}$ 空气中分别氧化 10、40、90 h 后的拉曼光谱图。从图 6 中可以观察到二个拉曼峰, 分别位于 1379 和 1412 cm^{-1} 。据文献^[17—19]报道, 位于 1186 和 1252 cm^{-1} 两个波数较低的拉曼峰, 对应于掺杂在 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 环境中的 Cr^{3+} 和 (或者) Fe^{3+} 的荧光谱峰, 而处于 1379 和 1412 cm^{-1} 波数较高的两个拉曼峰, 则对应于掺杂在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 环境中的 Cr^{3+} 和 (或者) Fe^{3+} 的荧光谱峰。这表明在 750 $^{\circ}\text{C}$ 空气中氧化 10、40、90 h 后的 Cr_2AlC 涂层表面氧化层含有稳

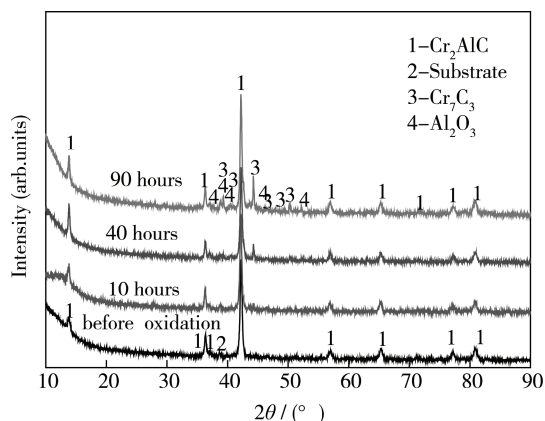


图 5 Cr_2AlC 涂层试样在 750 $^{\circ}\text{C}$ 空气中氧化不同时间后 XRD 图谱

Fig.5 XRD spectra of Cr_2AlC coating oxidized in air at 750 $^{\circ}\text{C}$ for different time

定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，未检测到亚稳态 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，并且随着氧化时间的延长（从 10 h 增加到 90 h）， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的拉曼峰强逐渐增强。

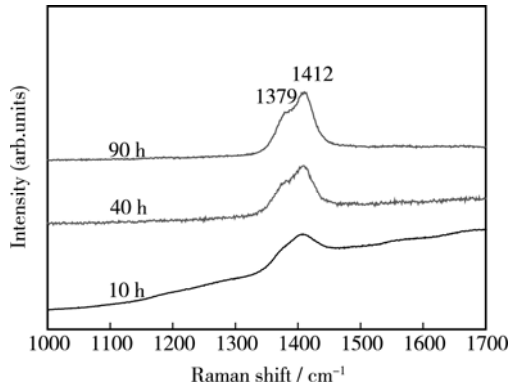


图 6 Cr_2AlC 涂层 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中氧化不同时间后拉曼光谱图
Fig.6 Raman spectra obtained on the surface of the Cr_2AlC coating oxidized in air at $750\text{ }^\circ\text{C}$ for different time

2.4.3 氧化后涂层表面形貌

图 7 为 Cr_2AlC 涂层在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中氧化不同时间

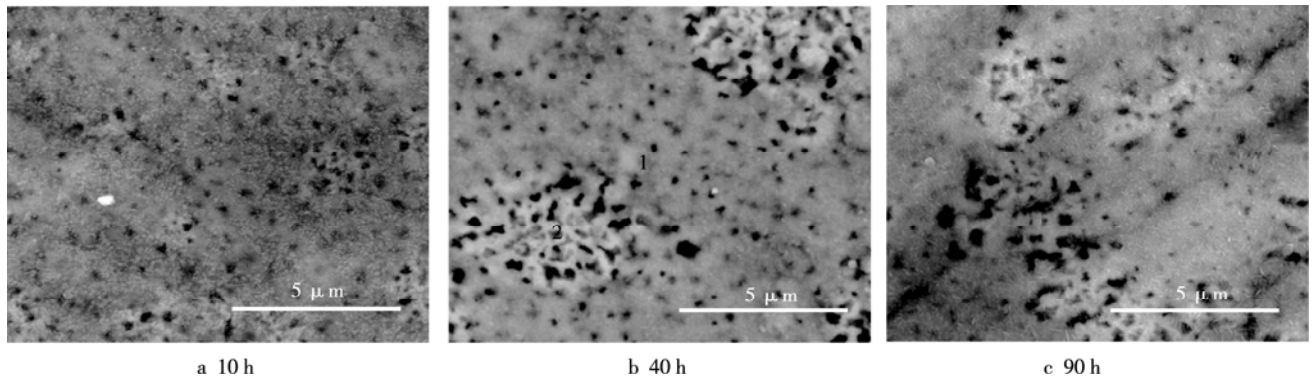


图 7 Cr_2AlC 涂层试样在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中氧化不同时间后表面形貌
Fig.7 Surface morphology of the Cr_2AlC coating oxidized in air at $750\text{ }^\circ\text{C}$ for different time

表 1 图 7b 中不同位置的化学成分
Tab.1 Chemical compositions of different positions in Fig.7b

Point	C	O	Cr	Al
1	27.11	16.70	32.57	23.62
2	27.35	17.14	44.52	10.98

键的键强要远远弱于 Cr—C 键的键强，因此 Cr_2AlC 中 Al 元素的 O 亲和力要比 Cr 高。在 Cr_2AlC 涂层氧化过程中，Al 元素首先发生选择性氧化，与空气中的 O 反应在涂层的表面生成 Al_2O_3 。氧化层生长造成 Cr_2AlC 涂层中 Al 元素的持续消耗，涂层中的贫 Al 区域将导致 Cr_2AlC 的分解和 Cr_7C_3 的生成，从而造成孔洞区的产生。Lee 等^[23]在块体 Cr_2AlC 的高温氧化行为中观察到类似的现象。当氧化时间较短时，涂层中的 Al 元素消耗较少，

间的表面形貌，涂层表面均比较光滑致密，且没有裂纹出现。但随着氧化时间的延长，涂层表面出现不规则分布的小孔洞密集区域，氧化达 90 h 后，涂层表面均匀分布了大量细小、结合紧密的条状物。对氧化后涂层表面的 EDS 分析表明，氧化层主要含有 Cr、Al、O 和（或者）C 元素，且孔洞密集区域 Al 含量明显较其余位置低（见表 1）。然而 XRD 和拉曼光谱仅探测到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成，因此 Cr 元素很可能以固溶形式存在于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中^[17,20—21]。且 Cr_2O_3 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有相同的晶体结构，晶格常数非常接近（ Cr_2O_3 ： $a=0.495\text{ nm}$ ， $c=1.360\text{ nm}$ ； $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ： $a=0.476\text{ nm}$ ， $c=1.299\text{ nm}$ ），所以可以推断 Cr_2AlC 涂层表面的氧化层主要是由细小的 $\alpha\text{-(Al,Cr)}_2\text{O}_3$ 晶粒所组成。

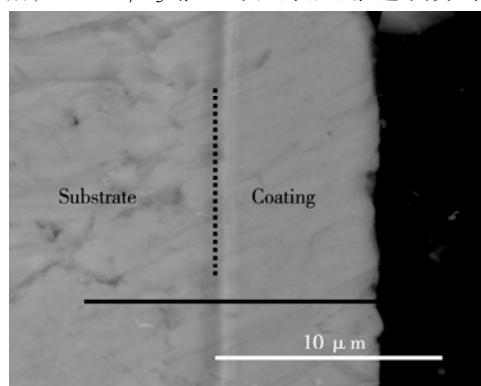
Cr_2AlC 由共边的 Cr_6C 八面体与密排的 Al 片层在垂直于 a 轴方向周期性堆垛而成^[22]。Cr—Al

Cr_2AlC 很少分解，几乎没有孔洞密集区；随着氧化时间的延长，Al 元素持续消耗，且涂层表面 Al 元素在氧化过程中向周围扩散，部分区域 Cr_2AlC 的分解造成表面孔洞区的产生。

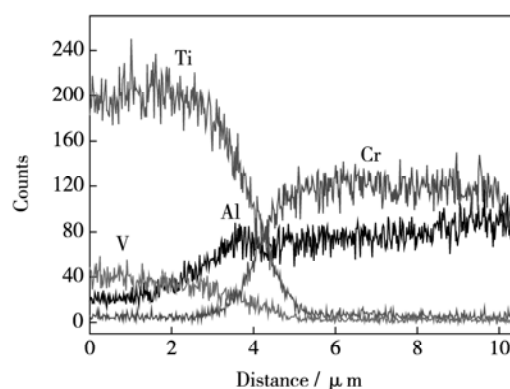
2.4.4 涂层氧化前后截面形貌

图 8 为 Cr_2AlC 涂层氧化前的截面背散射形貌以及相应的 EDS 线扫描结果。未开始氧化前，涂层与基体结合良好，没有裂纹、孔洞等缺陷。从界面附近的元素分布扫描谱线可见，Cr、Ti 等元素含量在涂层界面处呈梯度分布，表明在退火过程中存在元素的热扩散。图 9 为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 90 h 后的截面背散射形貌以及相应的 EDS 线扫描结果。由图 9a 低倍下背散射形貌可见，涂层靠近表面区域存在非连续的衬度较涂层其他区域有明显区别的薄层。对应图 9b 高倍下背散射形貌及 EDS 线扫描结

果发现,在最外层 Al、O 元素含量较高,同时含有少量 Cr。结合拉曼光谱和 XRD 结果,可确定最外层为 $\alpha\text{-(Al,Cr)}_2\text{O}_3$ 氧化层。在氧化层下方,涂层中 O、Al 元素含量急剧下降, Cr 含量较高,且衬度较其他区域有明显区别,结合 XRD 结果可确定为 Cr_7C_3 相,且 Cr_7C_3 靠近涂层表层非连续分布。



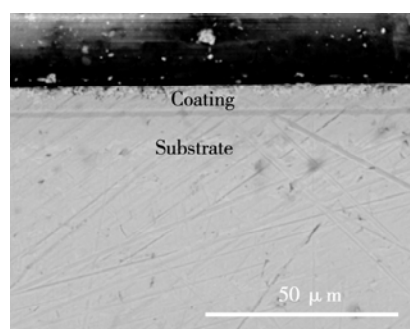
a 截面背散射形貌



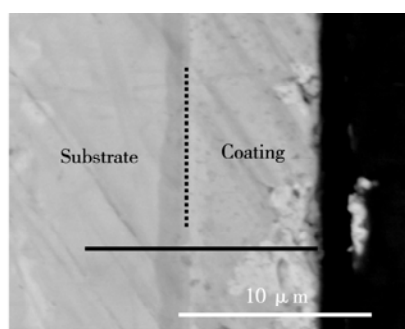
b 沿a中直线的线扫描能谱图

图 8 Cr_2AlC 涂层试样未开始氧化前形貌及 EDS 能谱

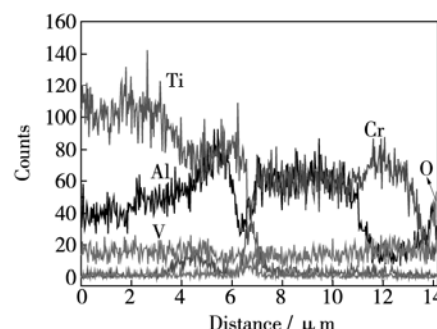
Fig.8 (a) cross-sectional morphology of the Cr_2AlC coating and (b) the corresponding EDX line scan along the line in (a)



a 低倍



b 高倍



c 沿b中直线的线扫描能谱图

图 9 Cr_2AlC 涂层在 750 °C 空气中氧化 90 h 后的截面形貌及 EDS 能谱

Fig.9 Cross-sectional morphology of the Cr_2AlC coating oxidized in air at 750 °C for 90 h (a) General view; (b) amplified view of (a); and (c) the corresponding EDX line scan along the line in (b)

3 结论

1) 通过低温沉积的反应磁控溅射-热处理两步法,成功在 TC4 钛合金上制备了具有单一物相的 Cr_2AlC MAX 相涂层。

2) TC4 钛合金在 750 °C 静态空气中氧化 10 h 后的表面形成了厚度达 13 μm 的 TiO_2 和 Al_2O_3 混合物氧化膜。而 Cr_2AlC 涂层在 750 °C 静态空气中氧化后的表面形成以 $\alpha\text{-(Al,Cr)}_2\text{O}_3$ 为主的致密氧化膜,能进一步阻止涂层的氧化,其在 750 °C 静态空气中氧化 90 h 后的氧化增重仅为无涂层 TC4 钛合金在 750 °C 空气中氧化 10 h 后的 6.6%,这表明 Cr_2AlC 涂层能明显提高 TC4 钛合金的抗高温氧化

而其他大部分呈均匀衬度的区域同时含 Cr、Al 元素但 O 含量较少,可确定为未发生氧化的 Cr_2AlC 相。在 TC4 钛合金内靠近涂层/基体界面处,还可以观察到 Al 的扩散层的存在。表明长时间氧化过程中 Al 元素易向 TC4 钛合金基体内扩散,而 Cr、Ti 等元素相对扩散较少。

性能,对 TC4 钛合金具有很好的保护作用。

参考文献:

- [1] 张春燕,赵永庆,白晨光.钛合金及应用[M].北京:化学工业出版社,2005.
ZHANG Chun-yan, ZHAO Yong-qing, BAI Chen-guang. Titanium Alloy and the Application[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2005.
- [2] 乔奇光,乔正阳,李时威,等.某产品钛合金性能及台阶轴磨削[J].装备环境工程,2013,10(1): 108—109.
QIAO Qi-guang, QIAO Zheng-yang, LI Shi-wei, et al. Performance and Stepped Shaft Grinding of Titanium Alloy of Guided Product[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 108—109.
- [3] 管靖远,陈泉志,马晓欣,等.添加硫酸铜对 TC4 钛

- 合金微弧氧化膜性能的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(12): 62—68.
- GUAN Jing-yuan, CHEN Quan-zhi, MA Xiao-xin, et al. Effect of Adding Copper Sulfate to Micro-arc Oxidation on Properties of Coating on TC4 Ti Alloy[J]. Surface Technology, 2015, 44(12): 62—68.
- [4] 李洪, 张津, 彭力, 等. TC4 合金表面微弧氧化制备抗高温氧化涂层[J]. 表面技术, 2015, 44(10): 52—57.
- LI Hong, ZHANG Jin, PENG Li, et al. Preparation of Coating with Oxidation Resistance at High Temperature on Ti6Al4V Alloy Surface by Micro-arc Oxidation Technique[J]. Surface Technology, 2015, 44(10): 52—57.
- [5] 彭小敏, 夏长清, 王金惠, 等. TC4 钛合金沉积 NiCrAlY 涂层的氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 602—607.
- PENG Xiao-min, XIA Chang-qing, WANG Jin-hui, et al. Oxidation Behavior of TC4 Titanium Alloy with NiCrAlY Coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 602—607.
- [6] 毛政, 李洪, 张津, 等. TC4 钛合金微弧氧化-溶胶凝胶复合涂层的制备及其抗高温氧化性能[J]. 中国表面工程, 2015, 28(3): 76—81.
- MAO Zheng, LI Hong, ZHANG Jin, et al. High Temperature Oxidation Resistance Properties of Composite Coatings on TC4 Titanium Alloy Prepared by Micro-arc Oxidation and Sol-gel[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(3): 76—81.
- [7] 汝强, 胡社军, 胡显奇. 钛合金用 Ti0.75Al0.25N 防护涂层的制备与抗氧化性能[J]. 金属热处理, 2010, 35(6): 88—92.
- RU Qiang, HU Shen-jun, HU Xian-qi. Preparation and Oxidation Resistance of Ti0.75Al0.25N Coatings Deposited on Titanium Alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2010, 35(6): 88—92.
- [8] EKLUND Per, BECKERS Manfred, JANSSON Ulf, et al. The MN+1AXN Phases: Materials Science and Thin-film Processing[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(8): 1851—1878.
- [9] LIN Z J, LI M S, WANG J Y, et al. High-temperature Oxidation and Hot Corrosion of Cr₂AlC[J]. Acta Materialia, 2007, 55(18): 6182—6191.
- [10] YANG H J, PEI Y T, DE HOSSON J Th M. Oxide-scale Growth on Cr₂AlC Ceramic and Its Consequence for Self-healing[J]. Scripta Materialia, 2013, 69: 203—206.
- [11] VISHNYAKOV V, CRISAN O, DOBROSZ P, et al. Ion Sputter-deposition and In-air Crystallisation of Cr₂AlC Films[J]. Vacuum, 2014, 100: 61—65.
- [12] MERTENS R, SUN Z M, MUSIC D, et al. Effect of The Composition on The Structure of Cr-Al-C Investigated by Combinatorial Thin Film Synthesis and Ab Initio Calculations[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(11): 903—907.
- [13] LI J J, QIAN Y H, NIU D, et al. Phase Formation and Microstructure Evolution of Arc Ion Deposited Cr₂AlC Coating after Heat Treatment[J]. Applied Surface Science, 2012, 263: 457—464.
- [14] 秦晓鹏, 柯培玲, 汪爱英. 偏压及测试环境对新型 MoS₂-Ti 复合膜摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学报, 2013, 33: 162—168.
- QIN Xiao-peng, KE Pei-ling, WANG Ai-ying. Effect of Bias and Test Environments on Tribological Behavior of MoS₂-Ti Composite Coatings[J]. Tribology, 2013, 33: 162—168.
- [15] 曾尚武, 江海涛, 赵爱民. TC4 钛合金高温氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(11): 2812—2816.
- ZENG Shang-wu, JIANG Hai-tao, ZHAO Ai-min. High Temperature Oxidation Behavior of TC4 Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(11): 2812—2816.
- [16] WANG Q M, FLORES RENTERIA A, SCHROETER O, et al. Fabrication and Oxidation Behavior of Cr₂AlC Coating on Ti6242 Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204: 2343—2352.
- [17] LI J J, LI M S, XIANG H M, et al. Short-term Oxidation Resistance and Degradation of Cr₂AlC Coating on M38G Superalloy at 900-1100 °C[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 3813—3820.
- [18] FANG P, HE M, XIE Y L, et al. XRD and Raman Spectroscopic Comparative Study on Phase Transformation of α -Al₂O₃ at High Temperature[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26: 2039—2042.
- [19] LUO M F, FANG P, HE M, et al. Florescence Spectroscopic Study of The Phase Transformation of α -Al₂O₃ at High Temperature[J]. Physica Status Solidi(a), 2006, 203: 2065—2072.
- [20] JIN P, XU G, TAZAWA M, et al. Low Temperature Deposition of α -Al₂O₃ Thin Film by Sputtering Using a Cr₂O₃ Template[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2002, 20(6): 2134—2136.
- [21] 蔡俊, 张舟永, 凌国平. 急冷 Al-Cr 合金低温氧化制备自修复 α -Al₂O₃ 薄膜[J]. 浙江大学学报(工学版), 2013, 47(2): 319—324.
- CAI Jun, ZHANG Zhou-yong, LING Guo-ping. Preparation of Self-healing α -Al₂O₃ Film on Rapid Quenching Al-Cr Alloy by Thermal Oxidation at Low Temperature [J]. Journal of Zhejiang University(Engineering Science) 2013, 47(2): 319—324.
- [22] LIN Z J, ZHUO Y C, LI M S, et al. Atomic Scale Characterization of Layered Ternary Cr₂AlC Ceramic[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99: 076109.
- [23] LEE D B, NGUYEN T D. Cyclic Oxidation of Cr₂AlC between 1000 and 1300 °C in Air[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464: 434—439.