

# $\gamma$ -TiAl 基合金用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$ 复合 涂层抗高温氧化性能研究

杨天南<sup>1</sup>, 牛合全<sup>2,3</sup>, 孔令艳<sup>3\*</sup>

(1. 海装沈阳局驻沈阳地区某军事代表室, 沈阳 110043; 2. 太原科技大学, 太原 030024;  
3. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

**摘要:** **目的** 通过表面涂层提高  $\gamma$ -TiAl 基合金的抗高温氧化性能。**方法** 采用常规喷涂涂料法在  $\gamma$ -TiAl 合金基体上制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  磷酸盐复合抗高温氧化涂层。研究  $\gamma$ -TiAl 合金和涂层样品在 900 °C、静态空气条件下的准等温氧化动力学行为。用 XRD 和 SEM/EDS 分别对涂层样品氧化前后的物相组成、组织形貌和微区成分进行表征分析; 用电子探针 (EPMA) 分析涂层样品的元素分布情况。**结果** 900 °C 恒温氧化动力学研究表明,  $\gamma$ -TiAl 基合金初期氧化速率常数为  $32.501 \times 10^{-2} \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$ , 与后期氧化速率常数  $28.113 \times 10^{-2} \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$  基本接近, 呈直线规律, 不具有抗氧化性能; 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  磷酸盐复合涂层样品氧化后期氧化速率常数为  $5.967 \times 10^{-2} \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$ , 与氧化初期 8 h 内氧化速率常数  $23.941 \times 10^{-2} \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$  相比, 明显降低, 遵循典型抛物线规律, 具有抗氧化性能。微观分析结果表明, 原始涂层与  $\gamma$ -TiAl 合金基体结合紧密, 涂层主要相组成为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、SiC、 $\text{SiO}_2$ ;  $\text{AlPO}_4$  以无定形状态构成涂层连续相。氧化后,  $\text{AlPO}_4$  演变成晶态, 形成涂层致密的网络结构; 部分基体钛元素扩散进入涂层中疏松部位, 氧化后形成  $\text{TiO}_2$  弥散分布在涂层中, 填补了涂层疏松部位, 使涂层更加致密; 在涂层与基体界面 2  $\mu\text{m}$  区域内形成连续致密  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜, 阻挡了空气中的氧进一步扩散进入基体。**结论**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层有效降低了  $\gamma$ -TiAl 基合金氧化速率, 有助于形成保护性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜, 明显改善了 900 °C  $\gamma$ -TiAl 基合金抗高温氧化性能。

**关键词:**  $\gamma$ -TiAl 基合金; 抗高温氧化性能; 磷酸盐涂层; 氧化动力学; 微观组织

**中图分类号:** TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)10-0167-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.10.013

## Resistance to High Temperature Oxidation of $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$ Coatings on $\gamma$ -TiAl Based Alloys

YANG Tiannan<sup>1</sup>, NIU Hequan<sup>2,3</sup>, KONG Lingyan<sup>3\*</sup>

(1. Military Representative Office of Shenyang Bureau of Navy Equipment Department, Shenyang 110043, China;

2. Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;

3. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**ABSTRACT:**  $\gamma$ -TiAl based alloys are considered as promising high temperature light-weight structural materials due to their high specific strengths and elastic moduli. However, through analyzing the phase diagram of the Ti-Al-O system, it can be seen

收稿日期: 2023-07-13; 修订日期: 2023-10-13

Received: 2023-07-13; Revised: 2023-10-13

引文格式: 杨天南, 牛合全, 孔令艳.  $\gamma$ -TiAl 基合金用  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层抗高温氧化性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(10): 167-172.  
YANG Tiannan, NIU Hequan, KONG Lingyan. Resistance to High Temperature Oxidation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  Coatings on  $\gamma$ -TiAl Based Alloys[J]. Surface Technology, 2024, 53(10): 167-172.

\*通信作者 (Corresponding author)

that the  $\gamma$ -TiAl based alloys can not form protective  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale because of inadequate aluminum content in the alloy. Therefore, high temperature oxidation resistance coatings are still necessary to improve the anti-oxidation properties of  $\gamma$ -TiAl alloys at temperature above 800 °C. Traditional coatings for high temperature oxidation, such as MCrAlY, suffer from severe inter-diffusion between coatings and the substrate, which will cause negative effect on alloy mechanical properties. Other types of coatings developed wildly, such as CrAlN ceramics, halogenation Si. Phosphate coatings are also ideal oxidation resistance coatings for their high temperature stability up to 1 400 °C.

In this work, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-AlPO<sub>4</sub> composite phosphate coatings were designed and coated on  $\gamma$ -TiAl alloy substrate by conventional paint spraying method. The kinetic behavior of quasi-isotherm oxidation of  $\gamma$ -TiAl alloy and coating samples were studied at 900 °C under static air conditions. The physical phase composition, surface morphology and micro-zone composition of the coating samples before and after oxidation were characterized and analyzed by XRD and SEM/EDS, respectively. The element distribution of the coating samples were analyzed by electron probe (EPMA). The results of 900 °C anti-temperature oxidation experiments showed that the oxidation rate constant of  $\gamma$ -TiAl based alloy was  $32.501 \times 10^{-2} \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$  at early oxidation stage, which was close to the oxidation rate constant of  $28.113 \times 10^{-2} \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$  at late oxidation stage. This result indicated that the oxidation kinetics of the  $\gamma$ -TiAl based alloy followed straight line law, and the oxide scales of the bare alloy were not protective. The oxidation rate constant of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-AlPO<sub>4</sub> composite coatings was  $5.967 \times 10^{-2} \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$  at late oxidation stage, which was significantly lower than the initial oxidation rate constant  $23.941 \times 10^{-2} \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$ . The oxidation kinetics line of the coatings followed typical parabolic law, which indicated that protective oxide scales were formed on the coatings. Micro-structure analysis results showed that the composite coating and the  $\gamma$ -TiAl based alloys were combined well. The main phase of the coatings consisted of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC and SiO<sub>2</sub>. AlPO<sub>4</sub> existed in the coating in an amorphous state. After oxidation, AlPO<sub>4</sub> crystallized and formed the main matrix of the coatings, forming a dense network structure of the coatings. Titanium elements of the  $\gamma$ -TiAl based alloy diffused into the network in the coatings and oxidized to TiO<sub>2</sub> filling the holes, which led to a more dense coating. A continuous aluminum-rich inter-facial layer of about 2  $\mu\text{m}$  between the coatings and the substrate was observed, which was the formation of a continuous and dense Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale, preventing the oxygen from the air diffusing into the substrate.

The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-AlPO<sub>4</sub> composite coatings effectively prevent the diffusion of oxygen into the interior of the  $\gamma$ -TiAl alloy matrix at the temperature of 900 °C, and show excellent anti-temperature oxidation properties. Due to the existence of the coatings, a 2  $\mu\text{m}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer is formed between the coating and the alloy after oxidation. This layer is condense without cracks, which may be the reason for the good adhesion and oxidation resistance property of the coating.

**KEY WORDS:**  $\gamma$ -TiAl alloy; resistance to high temperature oxidation; phosphate coatings; oxidation kinetics; microstructure

$\gamma$ -TiAl 基合金具有低密度、高熔点、优异的高温力学性能等优点,是极具应用前景的轻质高温结构材料,可广泛应用于汽车、燃机等领域<sup>[1-2]</sup>。然而,从 Ti-Al-O 体系相图分析可知, $\gamma$ -TiAl 基合金中铝组分含量低于 50% (质量分数),难以形成致密的、具有阻挡氧扩散的保护性  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生长膜。因此,在高于 800 °C 使用时,仍需要抗氧化涂层改善  $\gamma$ -TiAl 基合金的抗氧化性能<sup>[3-4]</sup>。

目前已经出现多种  $\gamma$ -TiAl 抗氧化涂层制备技术<sup>[4-12]</sup>,包括渗铝法<sup>[5]</sup>、冷喷涂法<sup>[6]</sup>、磁控溅射法<sup>[7]</sup>、电弧离子镀<sup>[8]</sup>、离子注入<sup>[9-10]</sup>、等离子喷涂等<sup>[11-12]</sup>,并发展了多种用于  $\gamma$ -TiAl 基合金的涂层体系。早期研究将用于镍基高温合金的抗氧化涂层 MCrAlY 直接移植到钛合金表面,研究发现 MCrAlY 与钛合金热匹配性较差,氧化后 MCrAlY 涂层内部出现裂纹,也未观察到保护性  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生长膜<sup>[4]</sup>。随后针对钛合金发展了一系列 TiAlCr、TiAlCrAg、TiAl<sub>3</sub> 等 Ti-Al-X 系列金属

类涂层,但高温下金属涂层与基材  $\gamma$ -TiAl 互扩散仍然严重,会影响合金力学性能。为解决金属类涂层与钛合金严重互扩散问题,研究了陶瓷系列涂层<sup>[4,9-10,13-15]</sup>如氟化物、氯化物、硅化物、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。研究表明,陶瓷类涂层与基材结合较弱,涂层易剥落。Wang 等<sup>[16]</sup>研究了无机硅复合涂层用于  $\gamma$ -TiAl 基合金抗氧化涂层,涂层在合金基体表面生成一层保护性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜,从而抑制了合金的氧化,改善了合金的抗氧化性能。磷酸盐涂层是指利用磷酸盐黏结性能,将多种功能粉末黏结涂覆到基体上,制备成耐高温 (1 300~1 600 °C)、耐腐蚀和耐磨损的多功能复合涂层<sup>[17]</sup>。Tian 等<sup>[18]</sup>使用磷酸铝作为黏结剂,以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为填料在 Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V 钛合金上制备了磷酸盐涂层,明显提高了基体的抗氧化性能。王云鹏等<sup>[19]</sup>以正硅酸乙酯改性的磷酸二氢铝为黏结剂,以铝粉为填料,在高强钢表面制备了含铝磷酸盐涂层,600 °C 氧化 100 h 抗高温氧化性能良好。Chen 等<sup>[20]</sup>

以磷酸铝为黏结剂, 以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 SiC 为填料在  $\text{A}_3$  钢上制备了复合陶瓷涂层, 磨损试验结果表明, 涂覆陶瓷涂层  $\text{A}_3$  钢的耐磨性约为未涂覆  $\text{A}_3$  钢的 2 倍。李佳忆等<sup>[21]</sup>以磷酸盐为黏结剂, 研究用于 Ti65 合金 650 °C 抗氧化涂层, 研究结果表明, 涂层有效地阻挡了氧元素向基体扩散。但此涂层体系仅限于 650 °C 下的高温氧化。本文以磷酸铝为黏结剂、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 SiC 为填料<sup>[20]</sup>, 设计在 900 °C 高温下适用于  $\gamma$ -TiAl 基合金的磷酸盐涂层体系, 研究涂层 900 °C 抗高温氧化行为, 表征氧化前后涂层组织结构演变。

1 实验材料与方法

基体材料选用  $\gamma$ -TiAl 基合金, 由中国科学院金属研究所钛合金部提供, 其名义成分如表 1 所示。将合金基材线切割成尺寸为 10 mm×15 mm×2 mm 的试样。将样品表面依次在 150<sup>#</sup>、400<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>砂纸上打磨去除氧化层后, 在乙醇中超声清洗, 干燥备用。用 80 目刚玉砂喷砂处理样品表面, 压缩空气吹净后喷涂磷酸盐涂料。用于制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层的原材料列于表 2。涂料混合组分主要包括自制的磷酸铝、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末、SiC 粉末, 按一定比例称量、混合、搅拌制成涂料, 并喷涂于合金样品的 6 个表面, 构成全涂层封闭样品。喷涂后样品在一定温度下固化, 涂层平均厚度约为 20  $\mu\text{m}$ 。

表 1  $\gamma$ -TiAl 基合金成分  
Tab.1 Composition of the  $\gamma$ -TiAl based alloy

at. %				
Ti	Cr	Nb	B	Al
47.00	2.00	2.00	0.15	Bal.

表 2 主要原材料  
Tab.2 Chemicals used for preparing inorganic coatings

Raw material	Purity	Origin
$\text{H}_3\text{PO}_4$	Analytical pure	Sinopharm group
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Analytical pure	Sinopharm group
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Analytical pure	Qingdao YINO new material Co
SiC	Industrial pure	Qingdao YINO new material Co

采用静态空气氧化不连续称量法, 将样品放入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚, 在 900 °C 温度的马弗炉中进行准等温氧化实验。实验过程中剥落于坩埚中的氧化物计入称量, 取单位面积氧化增重值绘制氧化动力学曲线, 并通过与  $\gamma$ -TiAl 基合金的氧化增重曲线对比, 评价其抗高温氧化性能。氧化实验所用天平为上海赞衡仪器有限公司 ZA305AS 型精密天平, 感量为  $10^{-5}$  g。

采用日本理学公司的 D/Max-2500PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析氧化后涂层的物相组成。利用配备能谱仪的 JSM-6301F (JEOL, Japan) 扫描电子显微镜 (SEM/EDS) 观察氧化前后涂层的表面、截面形貌变化, 观察涂层与基体的结合以及涂层的致密性, 并对微区进行成分分析。采用日本岛津公司的 EPMA-1610 (SHIMADZU, Japan) 型电子探针设备, 获得涂层样品元素面分布图。

2 结果与分析

2.1 涂层微观结构

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层样品加温固化后, 用 SEM 分析样品表面及截面形貌。图 1 为样品微观形貌图。由图 1 可知, 涂层为致密的堆积结构。堆积颗粒尺寸为 0.5~1  $\mu\text{m}$ , 均匀分散构成涂层 (图 1a), 未观察到明显的裂纹或孔洞。样品截面形貌显示涂层厚度为 10~20  $\mu\text{m}$  (图 1b)。吹砂处理后基材表面凹凸不平, 因此涂层样品厚度有起伏。同样, 由于吹砂后表面有凹陷, 涂覆涂料后, 涂料流入凹陷内部, 形成机械锁合的结构, 涂层结合强度增强。与铝化物涂层不同的是<sup>[6]</sup>, 在无机陶瓷涂层与基材表面未形成大范围 (>10  $\mu\text{m}$ ) 扩散界面。涂层截面显示没有观察到明显的颗粒状堆积, 结构基本均匀、致密。未观察到贯穿至涂层表面的穿孔。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层样品 XRD 分析图谱如图 2 所示。由图 2 可知, 涂层固化后主要由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、SiC、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 、 $\text{SiO}_2$  构成。由于涂层较薄, 也可以检测到  $\gamma$ -TiAl 基材的谱峰。350 °C 热处理后  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层各组成相没有明显变化。继续提高热处理温度至 550 °C,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  谱峰

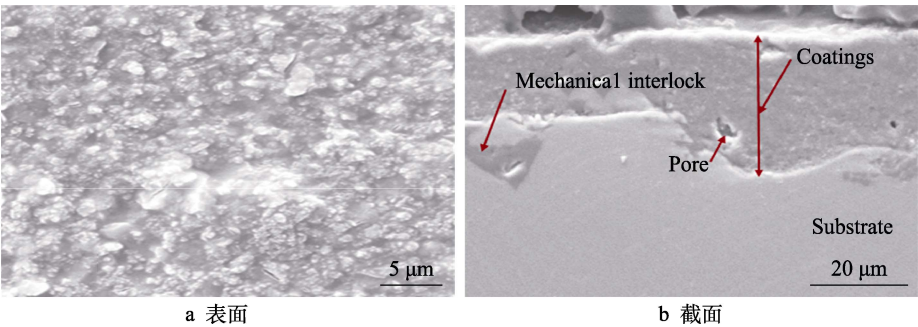


图 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层样品固化后的微观结构图  
Fig.1 Microstructure of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  coating sample after curing: a) surface; b) cross-section

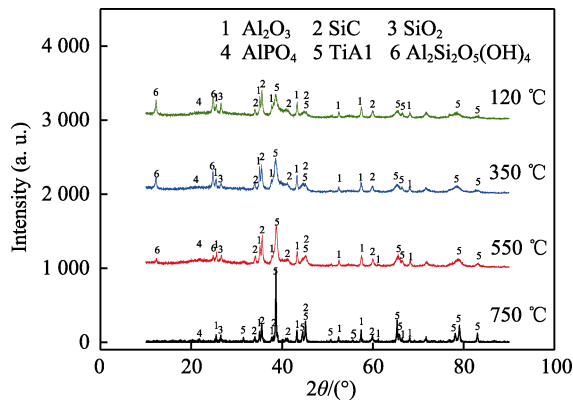


图 2 不同温度处理后  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD spectrum of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  coatings treated at different temperature

强度明显减弱,表明在此温度下,该相中原有的结合水失去了。其他相的谱峰基本保持不变,表明在此温度下,没有其他相发生明显的相变和结晶。提高热处理温度至  $750\text{ }^\circ\text{C}$  后,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  相消失了。其他相如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、SiC 和  $\text{SiO}_2$  的谱峰随温度变化没有明显改变。所有 XRD 图谱中均没有检测到  $\text{TiO}_2$  的谱峰。在整个试验温度区间内, XRD 谱图显示  $\text{AlPO}_4$  始终保持微弱的弥散峰,表明该材料在低于  $750\text{ }^\circ\text{C}$  温度时始终呈现无定形状态,这与其他方法制备的磷酸盐涂层谱峰有明显区别<sup>[20]</sup>。

## 2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$ 复合涂层抗氧化性能

图 3 为  $\gamma$ -TiAl 基合金和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层样品空气气氛  $900\text{ }^\circ\text{C}$  准等温氧化增重曲线。无涂层样品氧化 13 h 后迅速增重至  $1.29\text{ mg/cm}^2$ , 氧化 200 h 总增重为  $4.30\text{ mg/cm}^2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层样品氧化 200 h 总增重为  $0.76\text{ mg/cm}^2$ , 仅为无涂层样品增重的 1/6。

静态空气  $900\text{ }^\circ\text{C}$  准等温氧化动力学曲线,如图 4 所示。根据式 (1) 经线性拟合可得出复合涂层样品

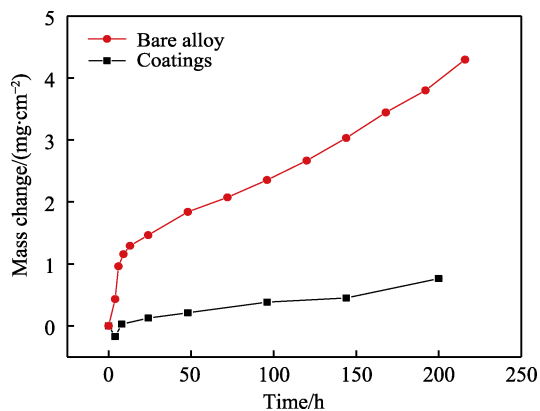


图 3 静态空气  $900\text{ }^\circ\text{C}$  准等温氧化增重曲线图  
Fig.3 Weight gain curve of quasi-isothermal oxidation in static air at  $900\text{ }^\circ\text{C}$

和  $\gamma$ -TiAl 基合金在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  温度下的抛物线氧化速率常数。

$$\Delta m_t = a + k_p t^{1/2} \quad (1)$$

式中:  $\Delta m_t$  是单位面积氧化增重,  $\text{mg/cm}^2$ ;  $k_p$  是抛物线氧化速率常数,  $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$ ;  $t$  是氧化时间, h;  $a$  是常数。

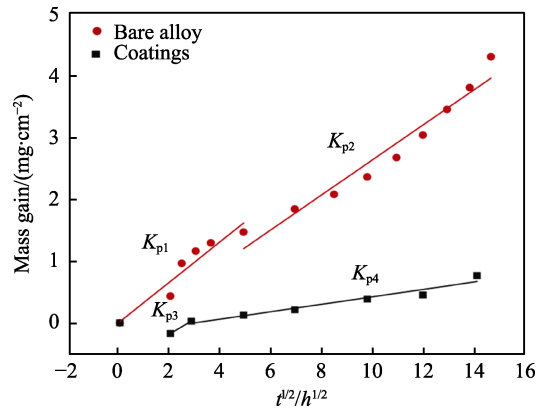


图 4 静态空气  $900\text{ }^\circ\text{C}$  准等温氧化动力学曲线  
(氧化增重与  $t^{1/2}$  的函数关系曲线)

Fig.4 Kinetic curve of quasi-isothermal oxidation in static air at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (oxidative weight gain as a function of  $t^{1/2}$ )

对涂层样品和  $\gamma$ -TiAl 基合金基材氧化动力学曲线线性拟合得出  $900\text{ }^\circ\text{C}$  下抛物线氧化速率常数分别为:  $k_{p1} = 32.501 \times 10^{-2}\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$ ;  $k_{p2} = 28.113 \times 10^{-2}\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$ ;  $k_{p3} = 23.941 \times 10^{-2}\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$ ;  $k_{p4} = 5.967 \times 10^{-2}\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$ 。

分析可知,  $\gamma$ -TiAl 基合金的氧化初期和后期 2 段  $k_p$  值分别为  $32.501 \times 10^{-2}$ 、 $28.113 \times 10^{-2}\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$ , 2 段  $k_p$  值基本接近,表明  $\gamma$ -TiAl 基合金氧化速率基本呈直线规律,  $\gamma$ -TiAl 基合金在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时的抗氧化性能相对较差。涂层样品氧化初期 8 h 为氧化膜形成时间,  $k_p$  值为  $23.941 \times 10^{-2}\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$ ; 氧化膜形成后,  $k_p$  值降至  $5.697 \times 10^{-2}\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2})$ , 意味着氧化速率迅速下降,整个高温氧化过程呈现典型抛物线规律,这与涂覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层后抗氧化性能较好相对应,显著提高了  $\gamma$ -TiAl 基合金  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时的抗氧化性能。

## 2.3 氧化膜结构与分析

图 5 为  $\gamma$ -TiAl 合金基材样品  $900\text{ }^\circ\text{C}$  准等温氧化 200 h 后的氧化膜形貌图。由图 5 可知,表面氧化膜已经剥落,氧化形成的  $\text{TiO}_2$  为  $2\text{ }\mu\text{m}$  左右长方形粒状微观形貌 (图 5a), 氧化膜截面形貌图显示 (图 5b), 氧化 200 h 后, 基材表面形成了由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层和  $\text{TiO}_2$  层交替构成的三明治状氧化膜, 厚度约为  $20\text{ }\mu\text{m}$ 。这些结果说明, 合金表面形成的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  混合氧化膜, 未能阻挡氧扩散进入合金, 在氧化膜与基体之间, 氧继续与合金反应产生复合氧化膜。表层氧化膜裂纹、剥落, 基材损耗严重。



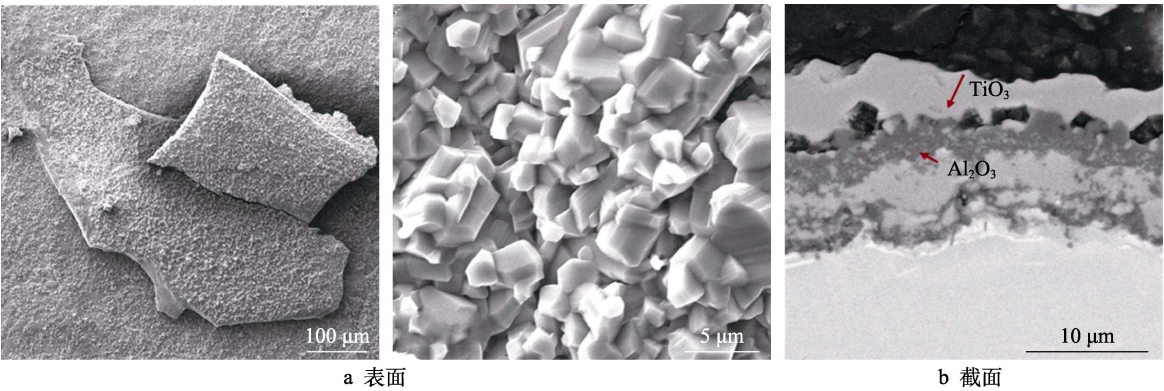


图 5  $\gamma$ -TiAl 合金基材样品 900 °C 准等温氧化后形貌图  
Fig.5 Morphology of the matrix  $\gamma$ -TiAl based alloy sample after oxidation at 900 °C in air under quasi-isothermal condition: a) surface; b) cross-section

图 6 为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层样品 900 °C 准等温氧化后形貌图。由图 6 可知, 涂层氧化后表面整体由颗粒构成典型的颗粒堆积形貌。表面连续完整, 没有裂纹, 但存在个别微孔, 可观察到孔洞内生长的针状  $\text{TiO}_2$  (图 6a)。涂层截面形貌图显示, 在基体与涂层界面 5  $\mu\text{m}$  区域内, 有白色点状物质, 经 EDS 能谱分析可知为  $\text{TiO}_2$  (图 6b、表 3 (白点)), 可能是氧化初期基体

中钛元素扩散进入涂层, 与外界氧相遇, 生成的氧化物。EDS 面扫分析表明, 除白色  $\text{TiO}_2$  颗粒外, 涂层整体由 Al、Si、P、O 4 种元素构成。900 °C 准等温氧化 200 h, 涂层整体致密, 没有裂纹和剥落 (图 6b、表 3 (窗口))。在涂层/基体界面存在 2  $\mu\text{m}$  左右  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生长膜, 氧化膜与基材之间未观察到氧化物, 因而, 这层氧化膜有效阻止了环境氧深入扩散进入基体内部 (图 6c)。

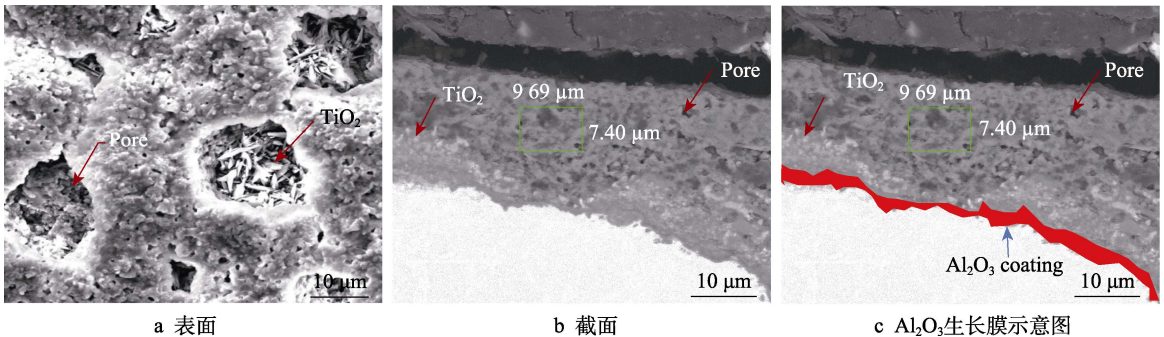


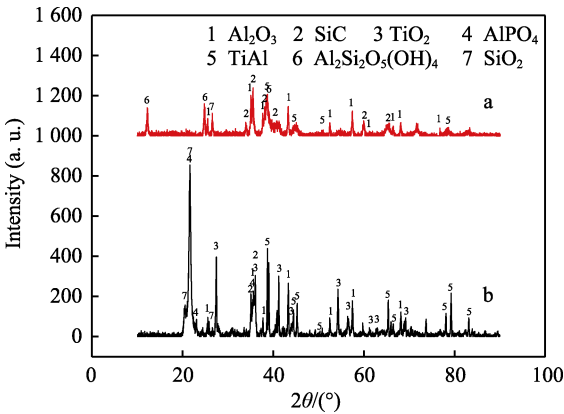
图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层样品 900 °C 准等温氧化后形貌图  
Fig.6 Morphology of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  coatings after oxidation at 900 °C in air under quasi-isothermal condition: a) surface; b) cross-section; c) sketch of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  TGO

表 3 EDS 能谱分析  
Tab.3 EDS analysis

	at. %				
Position	O	Al	Si	P	Ti
White point	69.00	5.49	2.05	3.10	20.37
Mapping	47.78	17.59	21.64	24.61	0

图 7 为氧化前后涂层 XRD 谱图。由图 7 可知, 900 °C 氧化 200 h 后, 涂层中检测到  $\text{AlPO}_4$  的谱峰, 而在氧化前涂层中,  $\text{AlPO}_4$  只是弥散峰。因此在 900 °C 高温氧化后, 原来在涂层中呈弥散无定形状态的  $\text{AlPO}_4$  开始向晶态转变。涂层中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、SiC 谱峰均增强; 涂层中检测到了  $\text{TiO}_2$ , 与扫描电镜截面形貌图中涂层和基材界面形成的  $\text{TiO}_2$  相一致。尽管 XRD 谱图表明氧化前后涂层相组成变化明显, 但涂层截面形貌显示涂层整体由 Al-Si-O-P 构成, 没有裂

纹和剥落 (图 6b)。



Note: a before oxidation; b after oxidation  
图 7  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层样品氧化前后 XRD 谱图  
Fig.7 XRD spectrum of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  coating sample before and after oxidation

图 8 为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层样品 900 °C 准等温氧化 200 h 后的 EPMA 分析图。由图 8 可知, O 元素和 Si 元素在图中均匀分布, 没有向基体内部扩散的趋势 (图 8c~d)。基体钛元素向外扩散, 进入涂层的疏松空位, 将微孔填满, 使涂层整体变得致密;

极少部分通过涂层中的微孔扩散至表面 (图 8b)。Al 元素分布在整個涂层中。但与钛元素不同的是, Al 元素与 O 元素、Si 元素一起, 共同构成致密连续的网络结构。此外, 在涂层/基体界面形成了 2  $\mu\text{m}$  左右的连续的氧化铝膜, 与截面形貌分析结果相符合。

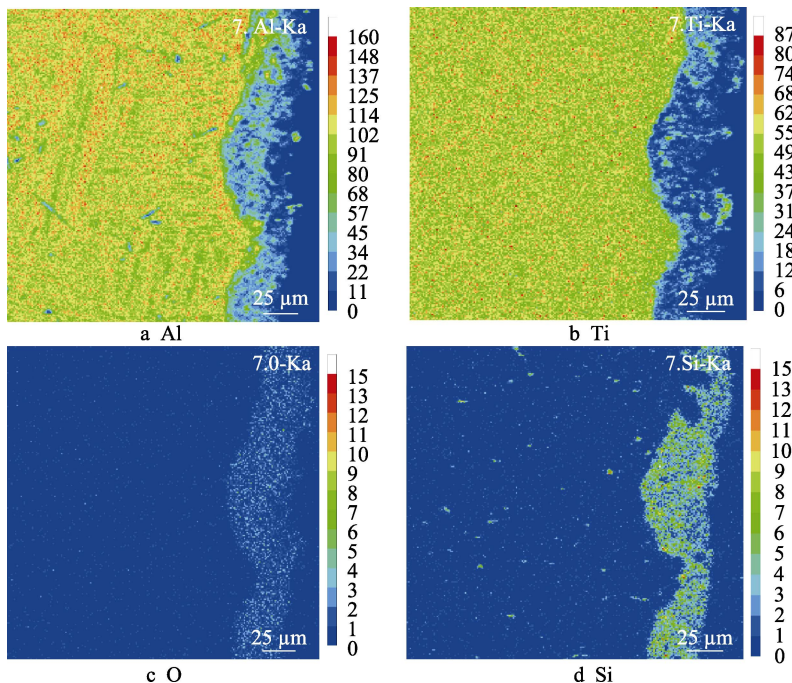


图 8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合涂层样品 900 °C 氧化 200 h 后的 EPMA 图  
Fig.8 EPMA analysis of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  coating sample after oxidation at 900 °C for 200 h

### 3 结论

1) 在  $\gamma$ -TiAl 合金基体上制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合磷酸盐抗高温氧化涂层, 涂层制备方法灵活、高效, 适合大型钛合金构件抗氧化涂层制备。

2) 涂层与  $\gamma$ -TiAl 合金基体结合紧密, 涂层整体连续完整, 为典型颗粒堆积形貌。涂层主要相组成为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、SiC、 $\text{SiO}_2$ ; 低于 750 °C 时,  $\text{AlPO}_4$  主要以无定形态构成涂层连续相; 900 °C 准等温氧化后,  $\text{AlPO}_4$  演变成晶态, 形成涂层致密的网络结构; 部分基体钛元素扩散进入涂层, 与涂层中的氧结合形成  $\text{TiO}_2$  弥散分布在涂层中, 填补了涂层空隙, 使涂层和基材结合更加紧密。

3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC- $\text{AlPO}_4$  复合磷酸盐涂层的作用在于, 可以帮助  $\gamma$ -TiAl 基合金表面选择形成 2  $\mu\text{m}$  左右连续的氧化铝生长膜。膜层与基体结合紧密, 有效阻挡了环境中的氧进一步扩散进入基体内部, 阻止了内部氧化物的生成, 明显改善了  $\gamma$ -TiAl 基合金 900 °C 抗高温氧化性能。

#### 参考文献:

[1] CLEMENS H, KESTLER H. Processing and Applications

of Intermetallic  $\Gamma$ -TiAl-Based Alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2000, 2(9): 551-570.

[2] KOTHARI K, RADHAKRISHNAN R, WERELEY N M. Advances in Gamma Titanium Aluminides and Their Manufacturing Techniques[J]. Progress in Aerospace Sciences, 2012, 55: 1-16.

[3] YOSHIHARA M, KIM Y W. Oxidation Behavior of Gamma Alloys Designed for High Temperature Applications [J]. Intermetallics, 2005, 13(9): 952-958.

[4] PFLUMM R, FRIEDLE S, SCHÜTZE M. Oxidation Protection of  $\Gamma$ -TiAl-Based Alloys a Review[J]. Intermetallics, 2015, 56: 1-14.

[5] GAUTHIER V, DETTENWANGER F, SCHÜTZE M, et al. Oxidation-Resistant Aluminide Coatings on  $\Gamma$ -TiAl[J]. Oxidation of Metals, 2003, 59(3): 233-255.

[6] KONG L Y. High Temperature Oxidation Performance of Cold Spray Coatings[M]// CAVALIERE P. Cold-Spray Coatings. Cham: Springer, 2018: 393-418.

[7] YANKOV R A, KOLITSCH A, VON BORANY J, et al. Surface Protection of Titanium and Titanium-Aluminum Alloys Against Environmental Degradation at Elevated Temperatures[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(17): 3595-3600.

[8] SWADZBA L, MOSKAL G, HETMANCZYK M, et al. Long-Term Cyclic Oxidation of Al-Si Diffusion Coatings Deposited by Arc-PVD on TiAlCrNb Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 184(1): 93-101.

(下转第 206 页)

- with Elastic Magnetic Pole Grinding Head[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2023, 43(2): 257-264.
- [24] 潘明诗, 陈燕, 张东阳. 仿形磁极头对电磁研磨管件内表面形成的影响[J]. *中国表面工程*, 2022, 35(6): 274-285.
- PAN M S, CHEN Y, ZHANG D Y. Effect of Profiling Magnetic Pole Head on the Inner Surface of Electromagnetic Finishing Pipe Fittings[J]. *China Surface Engineering*, 2022, 35(6): 274-285.
- [25] 肖阳, 孙友松, 陈光忠. 永磁场磁力研磨 TC11 钛合金的实验研究[J]. *表面技术*, 2017, 46(2): 229-234.
- XIAO Y, SUN Y S, CHEN G Z. Experimental Study of Magnetic Abrasive Finishing of TC11 Titanium Alloy in Permanent Magnetic Field[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(2): 229-234.
- [26] 王杰, 陈燕, 吕旖旎, 等. 开槽仿形磁极在轴承内圈滚道光整中的应用[J]. *电镀与精饰*, 2020, 42(5): 32-37.
- WANG J, CHEN Y, LYU Y N, et al. Application of Slotted Profiling Magnetic Pole in Bearing Inner Ring Groove Finishing[J]. *Plating and Finishing*, 2020, 42(5): 32-37.
- [27] 陈燕. 磁粒研磨加工技术及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2021: 23-28.
- CHEN Y. Magnetic Abrasive Finishing Technology and Application[M]. Beijing: Science Press, 2021: 23-28.
- [28] 雷阳, 杨晓光, 冯凯萍, 等. 基于金刚石固结磨具的圆柱滚子高效研磨工艺研究[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2021, 41(3): 74-81.
- LEI Y, YANG X G, FENG K P, et al. Research on High Efficiency Lapping Process of Cylindrical Roller Based on Consolidated Diamond Abrasive Tool[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2021, 41(3): 74-81.

(上接第 172 页)

- [9] LI X Y, TANIGUCHI S, ZHU Y C, et al. Oxidation Behavior of TiAl Protected by Si+Nb Combined Ion Implantation[J]. *Intermetallics*, 2001, 9(5): 443-449.
- [10] LI X Y, TANIGUCHI S, MATSUNAGA Y, et al. Influence of Siliconizing on the Oxidation Behavior of a  $\Gamma$ -TiAl Based Alloy[J]. *Intermetallics*, 2003, 11(2): 143-150.
- [11] GAUTHIER V, DETTENWANGER F, SCHÜTZE M. Oxidation Behavior of  $\Gamma$ -TiAl Coated with Zirconia Thermal Barriers[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(7): 667-674.
- [12] BRAUN R, LEYENS C, FROHLICH M. Performance of Thermal Barrier Coatings on  $\Gamma$ -TiAl[J]. *Materials and Corrosion*, 2005, 56(12): 930-936.
- [13] GAO J, HE Y, GAO W. Oxidation Behavior of  $\Gamma$ -TiAl Based Alloy with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  Composite Coatings Prepared by Electrophoretic Deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(19): 4453-4458.
- [14] TANG Z L, WANG F H, WU W T. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Enamel Coatings on 900 °C Oxidation and Hot Corrosion Behaviors of Gamma-TiAl[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, 276(1/2): 70-75.
- [15] MALECKA J. Effect of An  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Coating on The Oxidation Process of a  $\gamma$ -Tial Phase Based Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2012, 63(10): 287-292.
- [16] WANG C, WANG W, ZHU S, et al. Oxidation Inhibition of  $\gamma$ -Tial Alloy at 900 °C by Inorganic Silicate Composite Coatings[J]. *Corrosion Science: The Journal on Environmental Degradation of Materials and its Control*, 2013, 76(11): 284-291.
- [17] 史述宾, 戴雷, 周楠, 等. 硅溶胶改性磷酸盐无机涂料制备及其防腐性能研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2017, 29(1): 48-52.
- SHI S B, DAI L, ZHOU N, et al. Preparation and Anti-Corrosion Properties of Phosphate Inorganic Coating Modified by Silica Sol[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2017, 29(1): 48-52.
- [18] TIAN H, WANG Y M, ZHANG Y F, et al. Oxidation Resistance of  $\text{AlPO}_4$  Bonded Ceramic Coating Formed on Titanium Alloy for High-Temperature Applications[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, 12(3): 614-624.
- [19] 王云鹏, 李淑琴, 陈小虎, 等. 含铝磷酸盐防腐涂层的制备与性能[J]. *机械工程材料*, 2016, 40(10): 42-45.
- WANG Y P, LI S Q, CHEN X H, et al. Preparation and Property of Anti-Corrosion Aluminum Containing Phosphate Coating[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2016, 40(10): 42-45.
- [20] CHEN D C, HE L P, SHANG S P. Study on Aluminum Phosphate Binder and Related  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC Ceramic Coating[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 348(1/2): 29-35.
- [21] 李佳忆, 孔令艳, 刘建荣, 等. Ti65 合金磷酸盐涂层抗高温氧化性能研究[J]. *表面技术*, 2020, 49(3): 171-179.
- LI J Y, KONG L Y, LIU J R, et al. High Temperature Oxidation Resistance of Phosphate Coatings on Ti65 Alloy[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(3): 171-179.