

TiAl 合金表面热障涂层的组织结构 及其高温磨损性能研究

吴向清*, 周阿林, 谢发勤, 胡宗纯
(西北工业大学 航空学院, 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 分析了涂层的微观组织及其相组成, 并测试了显微硬度和耐磨性. 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' -ZrO₂ 组成; 涂层结构由表及里依次为 YSZ/Al₂O₃/TiAl₃/TiAl₂/TiAl; 涂层的显微硬度和高温磨损性能显著提高, 其高温磨损机理为轻微的犁削和严重的粘附转移, 体积磨损率约为 TiAl 合金磨损率的 1/10.

关键词: TiAl 合金; EB-PVD; 热障涂层; 摩擦磨损

中图分类号: TG146.23

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2011)07-0357-05

Microstructure and High Temperature Wear of the Thermal Barrier Coatings on TiAl Alloys

WU Xiang-qing*, ZHOU A-lin, XIE Fa-qin, HU Zong-chun
(School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Al-diffusion/YSZ thermal barrier coatings (TBCs) were deposited on the TiAl alloy by electronic beam-physical vapor deposition (EB-PVD). The microstructure, chemical composition and phase constituent of the TBCs were analyzed by SEM, EDX and XRD. The microhardness and high temperature friction and wear behavior of the TBCs were measured. The results showed that the top YSZ coatings were composed of non-equilibrium tetragonal ZrO₂, which had a dense columnar microstructure. The phase constituent of the cross-sectioned TBCs was YSZ/Al₂O₃/TiAl₃/TiAl₂/TiAl from top to inner. The microhardness and high temperature wear resistance of TBCs were much higher than that of the substrate. The wear mechanisms of the Al-diffusion/YSZ are mild ploughing and severe adhesion at elevated temperature. The wear rate of TBCs was about 1/10 of the bare TiAl alloys.

Key words: TiAl alloy, EB-PVD, thermal barrier coating, wear and friction

TiAl 合金被认为是 1 种极具应用潜力的高温结构材料^[1-5]. 当 TiAl 合金用于高温运动的零部件 (如航空发动机叶片和压气机叶片, 汽车、机车发动机排气阀等) 时, 耐磨性的好坏就是评价其使用性能优劣的 1 个关键指标. 关于 TiAl 合金耐磨性的研究, 有人采用碳化、离子注入等方法制得了以

Ti₂AlC, TiN 为增强相的微米级硬质薄膜^[6-7], 但是这些微米级的薄膜很难满足 TiAl 合金作为高温运动零部件的使用要求. 另外, 激光表面改性的研究也取得了一定的进展^[8-11], 主要以加入碳、氮为主, 在表面形成以硬质碳化物和氮化物为主的表面层, 但仍存在合金层表面不均匀且容易产生热裂纹等问题.

Received 9 October 2010, revised 11 January 2011, accepted 15 March 2011, available online 28 July 2011.

* Corresponding author. E-mail: wxqwsy@nwpu.edu.cn, Tel: +86-29-88492344.

The project was supported by the National Basic Research Program of China(973) (2007CB607603) and the Science and Technology Program of Shannxi Province China (2006KG03).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2007CB607603)和陕西省科技项目(2006KG03)资助.

本文采用多弧离子镀技术在 TiAl 合金基体表面制备纯铝粘结层,通过扩散处理使膜/基界面形成冶金结合,在前期研究的基础上^[12],利用 EB-PVD 技术在粘结层表面沉积含质量百分数为 7%~9% Y_2O_3 的 ZrO_2 (YSZ) 陶瓷层,形成 YSZ 热障涂层. 在提高 TiAl 合金抗高温氧化性能的基础上,研究 YSZ 热障涂层对 TiAl 合金高温摩擦磨损性能的影响. 拟探寻 1 种既能提高 TiAl 基合金抗高温氧化能力,又能增加其高温摩擦磨损性能的新方法,为 TiAl 基合金的推广应用提供有益的参考.

1 实验部分

1.1 试验材料

试验材料选用片层状组织的铸造 TiAl 合金,合金元素的质量百分数分别为 Ti 49%、Al 47%、Cr 2% 和 Nb 2%. 试样规格 30 mm × 20 mm × 2 mm.

1.2 膜层制备

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 1 200 V,束流 300 mA 的 Ar^+ 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_2O_3 的 ZrO_2 靶. 沉积时间 20 min.

1.3 膜层性能评价

利用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM/

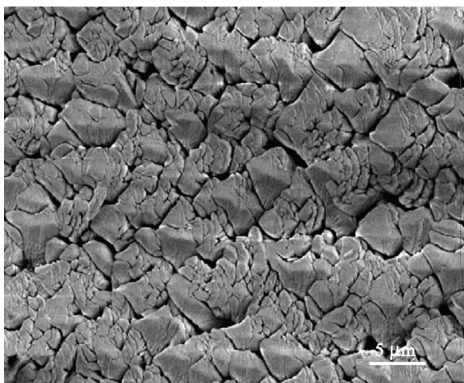
EDS) 观察分析膜层的微观形貌,用 X'-Pert Pro 型 X 射线衍射仪分析膜层的物相组成. 用 HV-1000 型显微硬度计测量膜层的 Knoop 硬度,载荷为 0.25 N,加载时间 20 s.

膜层的高温磨损试验在 HT-10000 型球-盘高温摩擦磨损试验机上进行,试验载荷 5 N,球固定,盘转动,转速 224 r/min,摩擦半径 5.5 mm,工作温度 600 °C,时间 50 min. 球摩擦副为 GCr15 钢球,硬度 $HK_{0.245}$ 690. 高温磨损后用 CTG200-4 型轮廓仪和 JSM-6360LV 型扫描电镜 (SEM) 分析磨痕轮廓和磨损表面形貌,然后根据磨痕宽度、深度及行程计算试样的磨损体积.

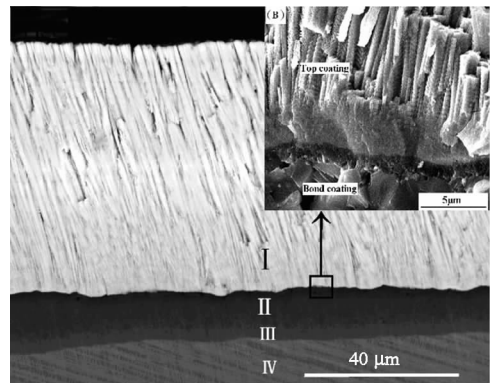
2 结果与讨论

2.1 微观形貌与相结构

图 1 为 TiAl 合金表面扩散铝/YSZ 热障涂层的表面与截面的微观形貌. 由图 1(a) 可见:涂层表面平整致密,呈细小四方颗粒状晶粒,大小相近,彼此紧密接触. 晶粒间存在的间隙可允许柱状晶横向伸缩,使涂层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^[13]. 图 1(b) 显示,热障涂层与基体结合良好,没有贯穿性裂纹. 厚度约为 80 μm ,分为 2 层. 表层为含 7%~9% Y_2O_3 的 ZrO_2 层,为典型的柱状晶结构. 在柱状晶底部靠近粘结层界面为细小等轴晶,然后在其上面形成织构和柱状晶. 柱状晶垂直于界面逐渐长大,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小角度的夹角,每个柱状晶与底层牢固结合;中间粘结层为镀铝扩散层. 涂层及基体中元素 EDS 分析(表 1) 和粘结层中 XRD 分析表明(图 2),粘结铝层扩散处理后,基体元素与镀层



(a) Coating surface



(b) Cross-sectioned coating

Fig. 1 SEM micrographs of coating surface and cross-sectioned coating

图 1 热障涂层表面形貌和截面形貌的 SEM 照片

表 1 Fig.1(b) 所示区域的 EDS 分析结果
Table 1 EDS results of different areas in fig.1(b)

Zone	Atomic percentage						
	O - K	Al - K	Ti - K	Zr - K	Y - K	Cr - K	Nb - K
I	74.32			24.48	1.20		
II		71.42	26.05				1.53
III		61.91	34.95				2.14
IV		45.98	50.57			0.79	2.69

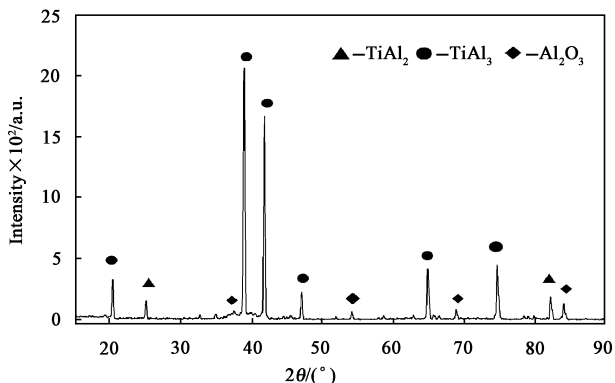


Fig. 2 XRD patterns of Al - diffusion film
图 2 扩散层的 XRD 图谱

中 Al 元素发生互扩散行为,由基体至外层分别形成 TiAl₂、TiAl₃ 及少量 Al₂O₃ 相,中间粘结层中 Al 元素含量超过 60%,在空气中氧化时可以形成连续的 Al₂O₃ 膜^[14].

涂层表面 XRD 分析结果如图 3 所示,由于试验采用质量百分数为 7% ~ 9% Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂ 作为热障涂层的陶瓷面层,使得 ZrO₂ 固溶体晶型稳定化.在 28.175°和 31.468°没有出现单斜相 (111) 和 (111) 的衍射峰,将 X 射线衍射图谱与标准 PDF 卡片 30 - 1468 进行比对,结果非常吻合,由此可以判断扩散铝/YSZ 热障涂层的物相为非平衡四方相,即 t' - ZrO₂,其中 (200) 晶面优先生长.

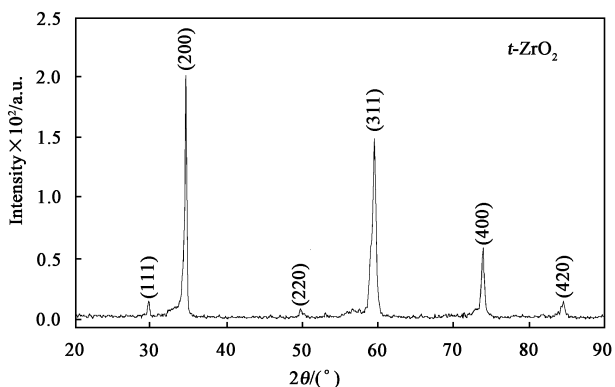


Fig. 3 XRD pattern of TBCs
图 3 热障涂层的 XRD 分析结果

2.2 硬度

图 4 为扩散铝/YSZ 热障涂层的显微硬度分布曲线.由图 4 可见:涂层的显微硬度明显高于 TiAl 合金基体,表面 YSZ 层硬度最高,达到 HK_{0.25} 1400,中间粘结层由于经过扩散处理后 Al 元素含量由外至基体界面呈现下降趋势,形成了 TiAl₃、TiAl₂ 相.因此硬度降低,但涂层中不同部位的显微硬度均高于 TiAl 合金基体.

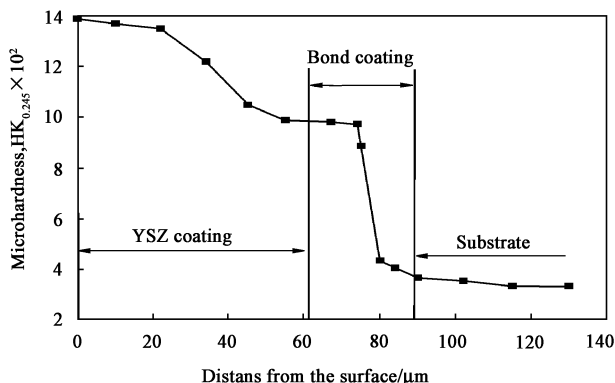


Fig. 4 Microhrdness profile of TBCs
图 4 热障涂层的显微硬度

2.3 摩擦磨损性能

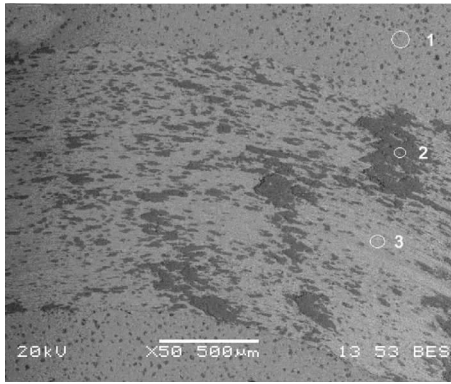
表 2 为在 600 °C 高温条件下,TiAl 合金和扩散铝/YSZ 热障涂层的摩擦磨损试验结果.由表 2 可知:表面制备扩散铝/YSZ 热障涂层后,试样的摩擦磨损性能明显提高,其中,扩散铝/YSZ 热障涂层磨损痕宽度和深度均小于 TiAl 合金,体积磨损率为 2.133 × 10⁻⁵ mm³/(N · m),约为 TiAl 合金磨损率的 1/10,提高了 TiAl 合金基体的摩擦磨损性能.

图 5 和表 3 分别为不同试样在 600 °C 滑动磨损后的表面形貌和不同区域 EDS 分析结果.由图 5 (a) 可见:TiAl 合金磨损表面有明显的犁削沟槽,说明摩擦副 GCr15 钢珠表面微凸体对 TiAl 合金产生了较严重的犁削擦伤作用.其原因在于,高温条件下 TiAl 合金发生软化,表面剪切强度降低,抵抗磨粒压入和切削的能力减弱.对图 5 (a) 中不同区域进行

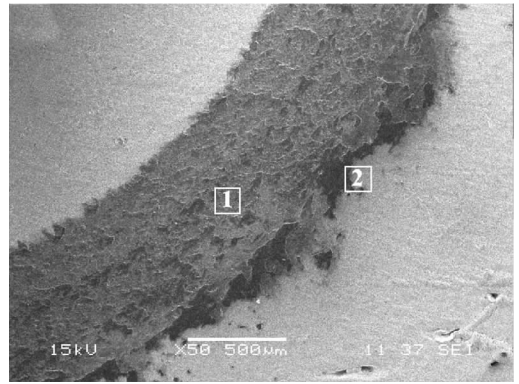
表2 600 °C高温干滑动摩擦磨损试验结果

Table 2 Friction and wear at 600 °C

Specimen	Surface roughness / μm	Friction coefficient, μ	Width of wear scar / mm	Depth of wear scar / μm	Wear rate / $[\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})]$
TiAl alloy	1.67	0.43	0.59914	25.85	2.02×10^{-4}
Al - diffusion/YSZ	1.27	0.48	0.32352	5.84	2.133×10^{-5}



(a) TiAl alloy



(b) TBCs

Fig. 5 SEM micrographs of TiAl alloy and TBCs at 600 °C

图5 不同试样在600°C磨损后的表面形貌

表3 图5中所示区域的EDS分析结果

Table 3 EDS Results of different regions in fig. 5

Specimen		Atomic percentage						
		O - K	Al - K	Ti - K	Cr - K	Fe - K	Nb - L	Zr - L
TiAl alloy	pt - 1	-	42.82	54.16	1.29	-	1.72	
	pt - 2	58.46	17.78	20.53	-	3.23	-	
	pt - 3	40.63	26.91	30.61	0.90	-	0.96	
TBCs	pt - 1	62.45				25.85		11.70
	pt - 2	50.14				11.20		38.66

EDS分析表明:磨痕处氧含量较高,说明在摩擦的过程中,对磨物质之间相对高速运转,摩擦生热,磨痕处的温度远高于基体的温度,在高温有氧条件下,磨痕处的氧化现象严重,同时磨痕处2号区域含有少量的Fe元素,意味着摩擦副在高温下发生了黏着转移,该区为黏着转移层,并且含有脱落的TiAl合金磨屑,因此TiAl合金的高温磨损机理主要表现为严重的犁削和轻微的粘附转移。

观察沉积扩散铝/YSZ热障涂层的磨损表面可见[图5(b)],涂层磨损表面的犁削程度很轻,且涂层表面存在大量黑色粘附转移层.对图5(b)中磨痕进行EDS分析表明:黑色1号区域Fe含量较高,表明球摩擦副表面物质向涂层发生粘附转移,同时粘附转移层中也含有在高温磨损过程中涂层表面剥落的ZrO₂碎屑,大量氧的存在说明在高温磨损过程中形成了氧化产物.图5(b)中2号区域Zr含量明显

增加,表明因为涂层表面具有一定的粗糙度,所以在开始摩擦时真正接触部分是表面微凸起部位,实际接触应力远大于名义接触应力,微凸起的“羁绊”作用使得摩擦阻力增大.在这一阶段,摩擦表面有较大的磨损且发热.分析认为,涂层表面为致密的ZrO₂柱状晶,具有高硬度和良好的高温稳定性,在600°C高温磨损试验条件下仍然具有很高的硬度,而此时球摩擦副GCr15钢相对于涂层属于软磨料,很难有效压入涂层进行显微切削,而只能轻微擦划涂层表面,因而涂层的高温磨粒磨损抗力很好;同时,由于涂层表面ZrO₂相为共价键结合,与球摩擦副GCr15钢的金属键有着本质的不同,这使得两接触表面很难发生黏着,球摩擦副只能通过擦划方式非常缓慢地磨耗涂层.相反由于摩擦副GCr15钢在高温下的强度、硬度降低,高硬度的涂层表面能够很容易的压入并切削球摩擦副表面,使钢球表面发生塑性变形

而出现塑性流动薄层,该塑性流动薄层通过粘附转移至涂层表面并在随后出现的反复碾压和磨损过程中形成图5(b)所示的粘附转移层,其中Fe与空气中的O在高温条件下发生氧化反应,并在粘附转移层中形成一定的氧化产物.因此,扩散铝/YSZ涂层具有良好的高温耐磨性,其高温磨损机理主要表现为严重的粘附转移和轻微的犁削.

3 结论

a. 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' -ZrO₂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/Al₂O₃/TiAl₃/TiAl₂/TiAl;粘结层与基体形成冶金结合.

b. 扩散铝/YSZ热障涂层的显微硬度明显高于TiAl合金基体,表面YSZ层硬度最高,达到HK_{0.245}1400.

c. 扩散铝/YSZ热障涂层因含有具有高温硬度和高温稳定性的耐磨增强相而显示出良好的摩擦磨损性能.其高温滑动磨损机理为轻微犁削和严重粘附转移,体积磨损率为 $2.133 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,约是TiAl合金磨损率的1/10,显著提高了TiAl合金基体的高温摩擦磨损性能.

参考文献:

[1] Li S J, Liu Z C, Lin J P, *et al.* The creep properties of high niobium containing TiAl alloy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2002, 31(1): 31-36 (in Chinese) [李书江,刘自成,林钧品,等.一种高铌TiAl合金的蠕变性能[J].稀有金属材料与工程,2002,31(1):31-36].

[2] M Yamaguchi, H Inui, K Ito. High-temperature structural intermetallics [J]. *Acta Mater*, 2000, 48(1): 307-322.

[3] Appel, Wanger R. Microstructure and deformation of two-phase γ -Titanium aluminides [J]. *Mater Sci Eng*, 1998, 22(5): 187-262.

[4] Liu Z M, Meng Y Q, Gao Q, *et al.* Plasma nitridation process of TiAl based alloy [J]. *Hot Working Technology*, 2004, (6): 27-28 (in Chinese) [刘宗茂,孟永强,高青,等. TiAl基合金的辉

光离子渗氮试验[J]. *热加工工艺*, 2004, (6): 27-28].

[5] Noda T, Okabe M, Isoe S. Hard surface of TiAl intermetallic compound by plasma carburization [J]. *Materials Science and Engineering*, 1996, A213: 157-161.

[6] T Noda, M Okabe, S Isoe. Hard surfacing of TiAl intermetallic compound by plasma carburization [J]. *Material Science and Engineering*, 1996, A213: 157-161.

[7] Y Wang, Z Qian, X Y Li, *et al.* Sliding wear properties of TiAl alloys with/without TiN coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 91: 37-42.

[8] Xiu-Bo Liu, Hua-Ming Wang. Modification of tribology and high-temperature behavior of Ti-48Al-2Cr-2Nb intermetallic alloy by laser cladding [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252: 5735-5740.

[9] Liu X B, Wang H M. Study on wear and high-temperature oxidation properties of laser clad metallic silicide composite coatings on TiAl intermetallic alloy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2005, 32(8): 1143-1149 (in Chinese) [刘秀波,王华明. TiAl合金激光熔覆金属硅化物复合材料涂层耐磨性和高温氧化性能研究[J]. *中国激光*, 2005, 32(8): 1143-1149].

[10] Chen Y, Wang H M. Rapidly solidified MC carbide morphologies of a pulsed laser surface alloyed γ -TiAl intermetallic with carbon [J]. *Scripta Materialia*, 2004, 50(4): 507-510.

[11] Liu C S, Chen S Y, Shang L J, *et al.* Microstructure and property of laser gas nitriding on γ -TiAl Alloy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2002, A29(3): 277-280 (in Chinese) [刘常升,陈岁元,尚丽娟,等. γ -TiAl合金激光表面气相氮化层的组织与性能[J]. *中国激光*, 2002, A29(3): 277-280].

[12] Tian J, Wu X Q, Xie F Q. Effects of Al diffusion coatings on friction and wear properties of titanium aluminum alloy [J]. *Tribology*, 2010, 30(4): 409-413 (in Chinese) [田进,吴向清,谢发勤. 扩散铝涂层对TiAl合金摩擦磨损性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2010, 30(4): 409-413].

[13] Li M H, Sun X F, Gong S K, *et al.* Studies of microstructure and phase of EB-PVD TBCs exposed to elevated temperatures [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2002, 22(2): 105-109 (in Chinese) [李美姮,孙晓峰,宫声凯,等. EB-PVD热障涂层高温氧化过程中的显微结构和相分析[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2002, 22(2): 105-109].

[14] Rakowski J M, Pettit F S, Meier G H, *et al.* Effect of nitrogen on the oxidation of γ -TiAl [J]. *Scripta Metallurgica at Materialia*, 1995, 33(6): 997-1003.