

钛合金高温防护涂层制备技术研究进展

李忠盛^{1,2}, 吴护林¹, 张隆平¹, 陈韵如^{2,3}

(1. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039; 2. 重庆大学, 重庆 400030; 3. 重庆理工大学, 重庆 400054)

[摘要] 钛合金具有比强度高、抗蚀性优异、中温性能稳定等优点,但在高温下的氧化和氧脆严重影响了其热稳定性。重点介绍了化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)、离子束辅助沉积(IBAD)、搪瓷涂层等技术在钛合金表面制备高温防护涂层的原理、特点及研究成果,指出了各种技术存在的问题,并提出了下一步研究重点。

[关键词] 钛合金; 高温防护; 气相沉积; 搪瓷涂层; 复合涂层

[中图分类号] TG174.44

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)03-0094-03

Progress in Elevated Protect Coating Technologies of Titanium Alloys

LI Zhong-sheng^{1,2}, WU Hu-lin¹, ZHANG Long-ping¹, CHEN Yun-ru^{2,3}

(1. No. 59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China;

2. Chongqing University, Chongqing 400030, China;

3. Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

[Abstract] Titanium alloy with high specific strength, excellent corrosion resistance, stable performance at moderate temperatures etc advantage, has important applications in many fields, but it's oxidation and oxygen embrittlement under high temperature serious impact on its thermal stability. The principle, characteristic and research results of chemical vapour deposition, physical vapour deposition, ion beam advanced deposition and enamel coating were introduced. The current problems and developing trends in the fields were also put forward.

[Key words] titanium alloy; elevated protect; vapour deposition; enamel coating; multi-layer coating

钛合金具有高的比强度、优异的抗蚀性和良好的高温力学性能,是航空航天、兵器、化工、医疗等行业优选的结构和功能材料。航空航天工业用量最大,约占70%,主要用以减轻结构质量,提高推重比^[1]。但是,钛合金在高温条件下,表面形成的氧化膜主要以多孔TiO₂为主,不能对氧的侵入形成有效的阻碍;此外,它在一定的环境温度、压力和气流速度条件下会发生燃烧,如燃气涡轮发动机上发生的“钛火”蔓延速度很快,从燃烧开始到结束仅4~20 s。为此,国内外积极开展钛合金高温防护技术研究,通过合金成分和组织结构控制来改变钛合金表面的氧化行为,其中,涂层技术是能同时获得最佳力学性能和表面防护的一种有效手段^[2]。文中将重点介绍钛合金表面几种常用高温防护涂层制备技术的原理、特点及已有的研究成果,并提出下一步的研究重点。

1 常用钛合金高温防护涂层制备技术

1.1 化学气相沉积技术

化学气相沉积(CVD)技术是通过气相反应(热分解、还原、置换或化合等)在基体上沉积出所需要的涂层。这种方法不仅可以精确控制涂层的组成、厚度和沉积速率,还可以获得良好的结合力。在钛合金表面化学气相沉积TiAl₃, Al₂O₃, SiC等涂层,可以极大地提高钛合金的表面性能,获得高硬度、耐高温和耐腐蚀的表面^[3-5]。

常规CVD一般在较高的温度(900~1 100℃)下进行,容易引起基体组织的结晶、再长大变化,降低工件的强度和影响工件的形状尺寸。因此,降低沉积温度是需要解决的关键问题。研究人员正从优选反应体系、气氛活化等方面着手解决此问题,例如:采用有机

物 $\text{TiCl}_4\text{-CH}_3\text{CN}$ 体系,可以将制备 Ti(C,N) 涂层的反应温度降到 $700\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内^[6];采用等离子增强化学气相沉积(PECVD)技术,利用射频、直流、微波等离子体离化或活化反应气体分子,降低化合物分解或化合的势垒,涂层沉积温度可以降至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以下。

1.2 物理气相沉积技术

物理气相沉积(PVD)技术是在真空条件下,利用各种物理方法将涂层材料气化或原子、分子或离化成离子,直接沉积到基体表面,制备所需的涂层,主要有真空蒸镀、溅射镀、离子镀和 EB-PVD 等方法。由于物理气相沉积时基体温度低,因此该技术被广泛应用于钛合金的表面防护,实际应用中以溅射镀为主。溅射镀是利用高能离子轰击靶材,使靶材原子溅射出来,在高真空条件下沉积在基体上形成所需要的涂层,人们已经采用溅射镀在钛合金表面成功获得了 Pt, Cr, Ni, TiAl(Cr), CrAlY, Al_2O_3 等涂层^[7-10]。C. Layens 等的研究表明^[11],由于溅射制得的 TiAl 和 TiAlCr 涂层在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时可以形成连续的 Al_2O_3 ,能够有效保护 Ti-1100 合金。目前,利用溅射法制备的 Ti-Al-Ag 系金属覆盖涂层^[7]或氮化物涂层是新型涂层^[12],图 1 给出了这类涂层对 TiAl 合金抗氧化性的影响,由图 1 可见:在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中,氮化物涂层将 Ti-45Al-8Nb 合金的抗氧化性能提高了 1 个数量级;Ti-Al-Ag 涂层在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下也具有优异的抗氧化性能;在热循环条件下,氮化物涂层对 1 000 h 以上的热暴露也具有优异的防护作用。

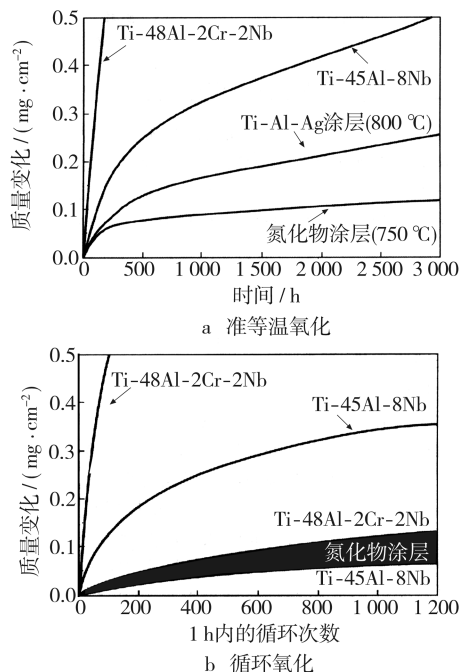


图 1 有涂层和无涂层 γ -TiAl 合金的氧化行为

Fig. 1 The oxidation behavior of coated and uncoated γ -TiAl alloy

利用 PVD 法可以解决钛合金表面涂层的很多问题,特别是低温沉积;但由于所得涂层与基体之间存在明显的界面,导致许多性能指标不是很理想。因此,还需进一步解决 PVD 涂层的界面结合问题。

1.3 离子束辅助沉积技术

离子注入可以改善钛合金的抗氧化性,其机理是:注入元素在高温下形成的氧化物弥散分布于晶界,从而降低氧在晶界的扩散速率。有研究表明^[13]:注入 P^+ 能使纯钛在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的氧化率降低 3 倍,原因是注入的 P^+ 聚集在氧化扩散途径上,阻止了氧化的进行;注入 Ca^+ 和 Eu^+ 能降低钛合金在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化性气氛中的氧化速率,原因是 Ca^+ 和 Eu^+ 与氧的结合很强,形成了 CaTiO_3 和 EuTiO_3 氧化膜,阻止了继续氧化;注入 Ba^+ , Nb^+ , Cu^+ , Al^+ 都能使钛合金的氧化速率降低,提高钛合金的抗氧化性能。

离子注入的不足在于注入层太浅。目前,研究人员把离子注入与涂层结合起来,形成了离子束辅助沉积法(IBAD),其特点是在气相沉积的同时用具有一定能量的离子束轰击不断沉积着的物质,使界面的沉积原子与基体原子不断融合成为一体,从而增加涂层厚度和沉积速率。

1.4 搪瓷涂层技术

烧结作为粉末的固结过程,可以制备均匀致密的涂层,是发展高性能防护涂层的一个方向。搪瓷就是一种采用烧结技术制备的涂层,广泛应用于钢板、铸铁和铝制品等。有研究表明,在钛合金表面通过调整搪瓷配方,采用超细化处理,添加合适的烧结助剂,可降低涂层烧结温度,缩短烧结时间,制备的搪瓷涂层具有与钛合金相近的热膨胀系数、高温热化学稳定性及均匀致密性,能有效地提高 Ti60 合金在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下的抗氧化性能^[14]。关春红等^[15]研究了搪瓷涂层对 Ti-24Al-14Nb-3V 合金抗氧化及抗热腐蚀性能的影响,结果表明,搪瓷涂层由于具有较高的化学稳定性,在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐中对基体具有较好的保护作用。但这类涂层的界面结合力、与基体的变形协调能力和对基体力学的影响还有待进一步研究。

2 下一步研究重点

随着钛合金高温防护涂层向多组元方向发展,人们对涂层制备技术提出了更高的要求,精确控制涂层各组元的比例已成为研究热点。例如,当 Ti 与 Al 物质的量比在 $(3:1)\sim(1:1)$ 范围内时, $(\text{Ti, Al})\text{N}$ 复合氮化物的抗氧化性能达到最佳,如比例为 1:1 时,其抗氧化温度提高了 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右^[16]。再如,具有适当化学

计量比的 Ti(C,N) 化合物硬度极高,耐高温和耐磨损等性能都较为优异^[17]。

多层复合涂层技术也是提高钛合金表面性能的有效途径之一。该技术要求各种涂层制备工艺能够合理匹配,例如:在钛合金表面预先镀上一层韧性较好的 TiN 作为间隔层,然后将 TiC, (Ti, Al)N, Ti(C,N), TiB₂, CrN 等镀在 TiN 层上组成多层结构;对钛合金基体预先进进行渗氮、渗碳或者离子注入处理提高基体的硬度,然后利用 CVD, PVD 或离子镀等方法沉积防护涂层。多层复合涂层在性能方面具有明显的优势,有研究表明^[18-22]:采用化学镀、电镀和 CVD, PVD, HVOF 等方法制备的 TiN/CrN, TiC/TiB₂, MCrAlY/搪瓷、耐高温玻璃/陶瓷等复合涂层的抗氧化性能明显高于单层涂层,可以提高钛合金的抗高温氧化能力。

3 结语

高温防护涂层技术是提高钛合金热端部件抗氧化、抗腐蚀性能的有效措施之一。随着钛合金在航空、航天等领域中的应用越来越广泛以及使用温度进一步提高,发展抗高温氧化性能优异、与基体结合强度高以及对基体性能影响小的涂层及其制备工艺具有重要意义。相信日臻完善的表面处理技术必将使钛合金在更广阔的领域得到应用和发展。

[参 考 文 献]

- [1] Boyer R R. An Overview on the use of Titanium in the Aerospace Industry[J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 213:103-114.
- [2] Matsuura K, Kudoh M. Surface Modification of Titanium by a Diffusion Carbonitriding Method[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 2 693-2 700.
- [3] Kung S. High Temperature Coating for Titanium Aluminides using the Pack-cementation Technique[J]. Oxidation of Metals, 1990, 34(3,4):217-228.
- [4] Taniguchi S, Shitaba T, Takeuchi K. Protectiveness of a CVD-Al₂O₃ Film on TiAl Intermetallic Compound against High-temperature Oxidation[J]. Materials Transactions, 1991, 32: 299-301.
- [5] Gong S, Xu H, Yu Q, et al. Oxidation Behaviour of TiAl/TiAl-SiC Gradient Coatings on Gamma Titanium Aluminides[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 130: 128-132.
- [6] 李鹏兴. CVD 与 PVD 硬涂层研究的进展[J]. 上海金属, 1994, 16(2):55-62.
- [7] Niewolak L, Shemet V, Gil A, et al. Alumina-forming Coatings for Titanium and Titanium Aluminides[J]. Advanced Engineering Materials, 2001, 3(7): 496-500.
- [8] Benien H, Meryer M, Suchentrunk R D C. Magnetron Sputtering of Oxidation-resistant Chromium and ArN Films Monitored by Optical Emission Spectrometry[J]. Materials Science and Engineering, 1991, A139:126-131.
- [9] Leyens C, Peters M, Kaysser A W. Influence of Inter-metallic Ti-Al Coating on the Creep Properties of TIMET-AL 1100[J]. Scripta Materialia, 1996, 35(12): 1 423-1 428.
- [10] Tang Z, Wang F, Gao W. The Effects of Several Coatings on Cyclic Oxidation Resistance of TiAl Intermetallics[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108/109:57-61.
- [11] Leyens C, Vanliere J W. Magnetron-sputtered Ti-Cr-Al Coatings for Oxidation Protection of Titanium Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108:30-35.
- [12] 莱茵斯 C, 皮特尔斯 M. 钛与钛合金[M]. 陈振华等, 译. 北京:化学工业出版社, 2005: 195.
- [13] Chen A, Sridharan K, Conrad I R. Surface Modification of Ti-6Al-4V Surgical Alloy by Plasma Source Ion Implantation[J]. Surface and Coatings Technology, 1991, 50: 1-4.
- [14] 熊玉明, 朱圣龙, 王福会. 超细搪瓷涂层对 Ti60 合金氧化及力学性能的影响[J]. 金属学报, 2004, 40(7): 768-772.
- [15] 关春红, 唐兆麟, 王福会, 等. 搪瓷涂层对 Ti-24Al-14Nb-3V 抗热腐蚀性能的影响[J]. 材料研究学报, 2000, 增刊(1月号): 75-80.
- [16] Joshi, Hu H S. Oxidation Behavior of Titanium-Aluminum Nitrides[J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 76/77: 499-507.
- [17] Vetter J. (Al_x:Ti_y)N Coatings Deposited by Cathodic Vacuum Arc Evaporation[J]. Journal of Advanced Materials, 1999, 4 (31): 41-47.
- [18] Matsuura K, Kudoh M. Surface Modification of Titanium by a Diffusion Carbonitriding Method[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 2 693-2 700.
- [19] Fu Y Q. Improvement in Fretting Wear and Fatigue Resistance of Ti-6Al-4V by Application of Several Surface Treatments and Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, (106): 193-197.
- [20] Movchan, Demchishin B A. Structure-property Relationships in Microlaminate TiC/TiB₂ Condensates[J]. Thin Solid Films, 1982, 97:215-219.
- [21] 谢冬柏, 王福会. MCrAlY/搪瓷复合涂层的抗高温氧化及热腐蚀性能[J]. 材料研究学报, 2003, 17(6): 583-589.
- [22] 王连军, 孟长功, 刘长厚. 玻璃-陶瓷保护层对钛合金表面润湿性的研究[J]. 材料保护, 2002, 35(3):37-38.