

TiN 涂层对 TC4 合金高温抗氧化性能的影响

Effect of TiN Plating on Oxidation Resistance of TC4 Alloy at High Temperature

供稿|于玉城¹, 王振玲¹, 韩嘉平¹, 耿超² / YU Yucheng¹, WANG Zhenling¹, HAN Jiaping¹, GENG Chao²

内容导读

利用真空离子镀技术在 TC4 钛合金表面制备了 TiN 涂层, 研究其高温抗氧化性能。实验结果表明: 随着氧化温度升高和时间延长, TC4 基材和涂层试样氧化程度均增加, 在 700 °C 保温 130 h 以内 TiN 涂层表现出优异的高温抗氧化能力。对于 TC4 基材, 在 700 °C 保温 10 h 已出现明显氧化色。TC4 基材及涂层试样在 700 °C×200 h 氧化层主要由 TiO₂ 相和 Al₂O₃ 相组成。TiN 涂层在 700 °C 保温 130 h 以内对钛合金具有较好的高温防护作用。

钛合金具有密度低、比强度高、耐腐蚀性好、高温力学性能良好等特性, 在航空航天领域应用广泛^[1]。钛作为一种活泼金属, 室温下容易与氧发生反应生成一层致密的氧化保护膜, 但在高温下, 合金表层氧化膜容易破裂导致氧化失稳, 严重降低钛合金的综合力学性能, 导致事故发生。因此, 钛合金作为耐高温结构材料, 需要同时具有优异的高温强度、抗蠕变性及高温抗氧化性能^[2]。目前提高钛合金高温抗氧化性能的方法主要有合金化法和表面涂层法。合金化法主要向钛合金中加入 Al、Cr、Nb 元素, 加入量过少效果不显著, 加入量过多又会恶化力学性能^[3]。表面涂层法有热扩渗技术^[4-6]、激光熔敷技术^[7]、热喷涂技术^[8]、物理气相沉积 (PVD) 及化学气相沉积 (CVD) 技术等^[9-11]。其中真空离子镀技术属于物理气相沉积, 该技术制备工艺简单, 成

本低廉, 效率高, 制备温度低, 且涂层与基体无反应, 不会影响钛合金基体性能, 在制备的涂层类型中, TiN 薄膜热膨胀系数与钛合金基体相近, 与基体结合强度高, 并具有硬度高、耐磨、耐热等特性, 熔点高达 2950 °C, 导热性能好。此外, TiN 与金属亲和力小、抗粘结温度高, 在高温下具有阻止扩散的作用, 因而具有良好的抗高温氧化性能。鉴于此, 本文以应用广泛的 TC4 钛合金为研究对象, 通过真空离子镀在表面制备 TiN 涂层, 然后通过恒温 and 循环氧化实验研究 TC4 钛合金基材及涂层样品的高温抗氧化性能, 具有一定的理论和实践意义。

实验材料与方法

实验材料选择 TC4 钛合金, 合金成分见表 1。用电火花数控线切割机床切取 15 mm×15 mm×

2.4 mm 试样，中间制作 $\phi 3$ mm 的圆孔，用铁丝穿起后在离子镀设备上完成镀 TiN 膜，对 TC4 基体和涂层的 TC4 样品（表示为 TC4-TiN）进行恒温 and 循环氧化实验，研究其高温抗氧化性能。实验参数设置：在 700 °C 下进行 200 h 恒温 and 循环氧化；800 °C 下进行 150 h 恒温 and 循环氧化；900 °C 下进

行 100 h 恒温 and 循环氧化。其中循环氧化需要每隔 10 h 取出试样记录质量，通过氧化增重法对其氧化动力学曲线进行了分析。利用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪分析氧化前后 TC4 涂层样品的物相变化，采用金相显微镜观察钛合金基材和 TiN 涂层截面的微观形貌。

表 1 TC4 钛合金化学成分（质量分数）

Al	V	Fe	C	N	H	O	其他元素		Ti
							单个	总和	
6	4	≤ 0.30	≤ 0.08	≤ 0.05	≤ 0.015	≤ 0.20	≤ 0.1	6	余量

实验结果及讨论

合金高温氧化宏观形貌分析

图 1 是 TC4 基材及其涂层样品的表面形貌，可以看出镀覆 TiN 涂层后 TC4 钛合金表面呈金黄色光泽，试样表面光滑平整，根据生产经验膜厚估算约为 1 μm 。



图 1 TC4 合金基材与涂层 TC4 合金

图 2 是 TC4 合金及涂层 TC4 合金在 700、800 和 900 °C 循环氧化 10 h 后表面形貌，从图中可以看出，涂层 TC4 合金在 700 °C 氧化后涂层表面失

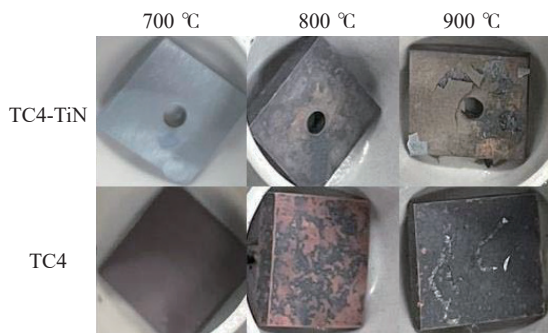


图 2 TC4 合金镀 TiN 膜前后不同温度下氧化 10 h 宏观形貌

去金色光泽呈现出银灰色金属光泽，800 和 900 °C 时氧化加重，失去金属光泽出现铜色和黑褐色，且在 900 °C 时出现氧化皮分层剥落。作为对比，TC4 合金随着氧化温度升高，氧化逐渐加重，表面颜色由铜色转变为黑色。当氧化温度相同时，涂层 TC4 合金在 700 和 800 °C 抗氧化能力优于 TC4 基材，温度达到 900 °C，涂层已脱落，失去防护作用。

图 3 是 TC4 合金及涂层 TC4 合金样品在分别在 700、800 和 900 °C 循环氧化 30 h 后表面形貌。从图中可见无论 TC4 基材还是带有 TiN 涂层样品在 800 和 900 °C 氧化 30 h 后，均形成严重的氧化膜脱落，而在 700 °C 氧化条件下涂层 TC4 合金表面呈银灰色，未见明显氧化色，表现出较好的抗氧化能力；而基材表面呈黑褐色，有氧化色斑点形成。因此，涂层 TC4 合金在 700 °C 氧化 30 h 时具有较好的抗氧化能力。

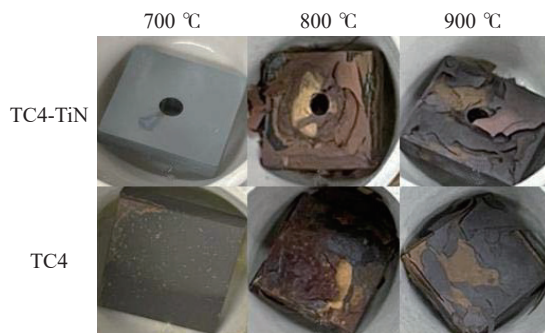


图 3 TC4 合金镀 TiN 膜前后不同温度下氧化 30 h 宏观形貌

从图 4 可见，700 °C 循环氧化 100 h 后涂层合金试样依然呈现银色金属光泽，说明涂层对基体仍具

有良好的保护作用；而在 800 和 900 °C 高温下循环氧化 100 h 后，试样完全氧化，涂层热稳定性急剧下降，形成多层的氧化层，说明氧化已经出现完全失稳现象，并且 TC4 钛合金表面前期虽然形成了氧化膜但并不能阻止基体进一步氧化；基材试样氧化则随着温度的升高而氧化越严重；总的来说，700 °C 温度下，涂层试样抗高温氧化明显优于基材试样，温度高于 800 °C 后，无论是基材还是涂层试样氧化都已经失稳。

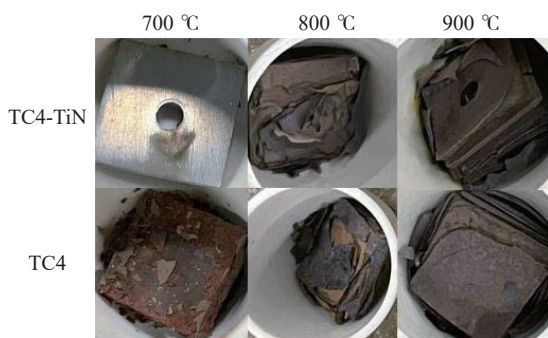


图 4 TC4 合金镀 TiN 膜前后不同温度下氧化 100 h 宏观形貌

图 5 是 700 °C 温度下循环氧化 130、200 h 后试样表面的宏观形貌图。由图 5 可知，在 700 °C 下，循环氧化 130 h 后带涂层样品表面局部被氧化，但仍然对基体具有一定的保护作用。氧化 200 h 时，涂层按从四周向中心的顺序逐渐被氧化。基材试样表面则一直保持均匀氧化，试样表面没有出现大面积的氧化层脱落现象，氧化呈锈红色。总的来说，基材相比于涂层氧化更加严重。

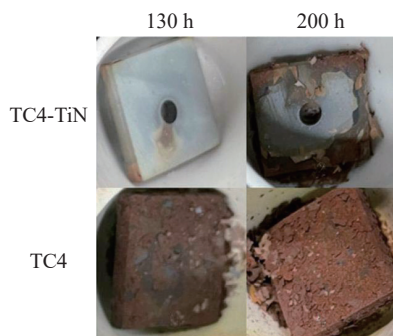


图 5 TC4 合金及其带涂层样品 700 °C 下分别氧化 130 和 200 h 表面形貌

物相分析

图 6 为无涂层 TC4 合金及带 TiN 涂层 TC4 合金

的 X 射线衍射图谱，由图可知 TC4 合金主要由 α -Ti 相组成，带涂层 TC4 合金主要由 TiN 相和 α -Ti 相组成。X 射线穿透 TC4 钛合金的厚度经计算大约为 23.93 μm ，由于膜厚较薄，涂层后有 α -Ti 相形成是 X 射线穿透 TiN 薄膜与钛基体发生衍射所致。

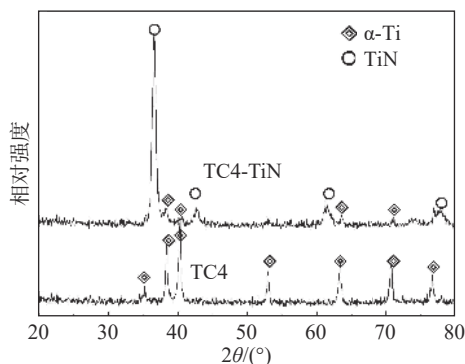


图 6 涂层前后 TC4 合金 X 射线衍射图谱

图 7 为 TC4 合金基材及涂层 TC4 样品在 700 °C 氧化 200 h 的 X 射线衍射图谱，可以看出均形成了 TiO_2 和 Al_2O_3 氧化物，由于 X 射线穿透氧化层，图谱中也出现了 α -Ti 相衍射峰。研究表明 500 °C 以下钛表面生成致密的 TiO_2 ，当温度高于 700 °C 低于等于 950 °C，钛合金氧化膜外层为 TiO_2 ，内部氧原子由于温度的升高，与基体之间生成 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 等氧化产物，由于氧化物的多样性，氧化膜变得不稳定，开始分裂甚至剥落^[3]，这与图 5 形貌观察是一致的。

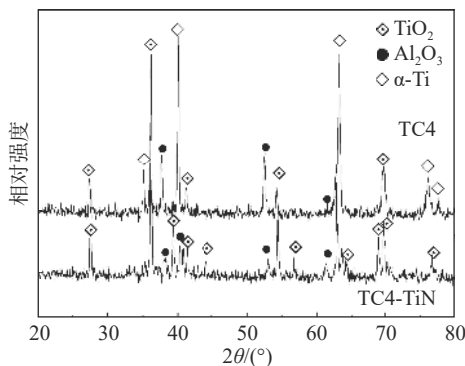


图 7 TC4 合金及涂层 TC4 合金在 700 °C 氧化 200 h X 射线衍射图谱

循环氧化动力学

图 8 为 700 °C 温度条件下循环氧化 200 h 试样

的氧化增重动力学曲线图，可以发现涂层合金试样在 700℃ 下循环氧化 200 h 后质量增量为 2.2 mg/cm²，TC4 钛合金基材质量增量高达 7.2 mg/cm²，约等于涂层合金氧化增重的 3 倍，表明在 700℃ TiN 涂层抗高温氧化性能良好。

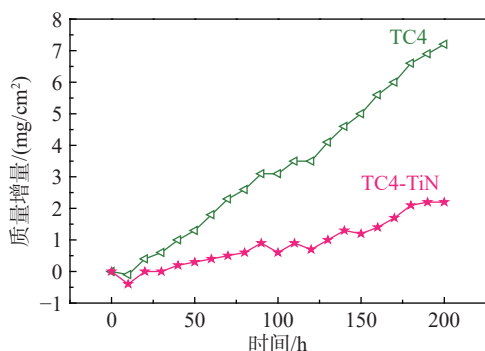


图 8 700℃×200 h 涂层与基材的氧化动力学曲线

图 9 为 800℃ 温度条件下循环氧化 150 h 试样的氧化增重动力学曲线图，涂层试样循环氧化 150 h 后质量增量为 154.1 mg/cm²，TC4 基材循环氧化 150 h 后质量增量为 156.3 mg/cm²，涂层试样高温抗氧化能力较 TC4 基材略好，但随着氧化时间增加，涂层试样增重速率变快并逐渐趋向于 TC4 基材，说明 800℃ 氧化 140 h 时，TiN 涂层已无任何保护作用。

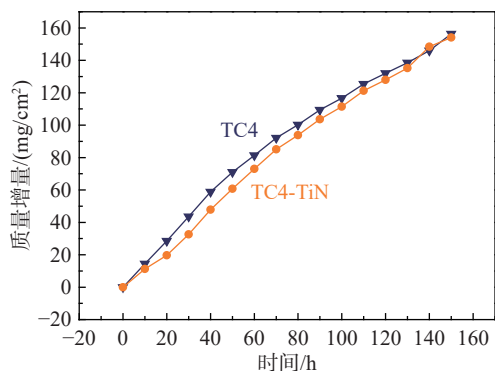


图 9 800℃×150 h 涂层合金与基材的氧化动力学曲线

图 10 为 900℃ 温度条件下循环氧化 100 h 试样的氧化增重动力学曲线图，氧化时间低于 40 h 时，涂层试样抗氧化能力略优于基材，40 h 后涂层已无防护优势。TC4 基材氧化 30 h 后氧化质量增量高达 64.9 mg/cm²，涂层氧化质量增量也达到 57.4 mg/cm²。

图 11 是 700℃ 下基材和涂层恒温氧化不同时长

的增重柱状对比图，可以看出试样随恒温氧化时间的增加，增重量增大，试样的氧化越严重。涂层合金试样与 TC4 钛合金基材相比，涂层对基体具有良好的保护作用，涂层的抗高温氧化性能更优，氧化增重量显著少于基材氧化增重量。

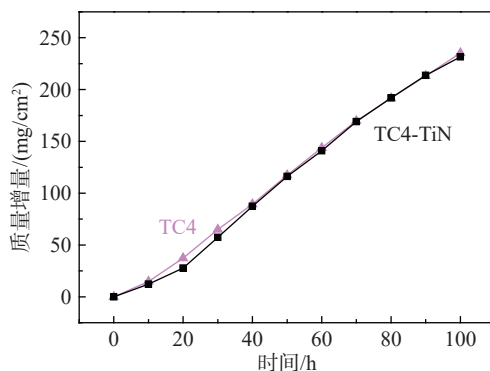


图 10 900℃×100 h 涂层与基材的氧化动力学曲线

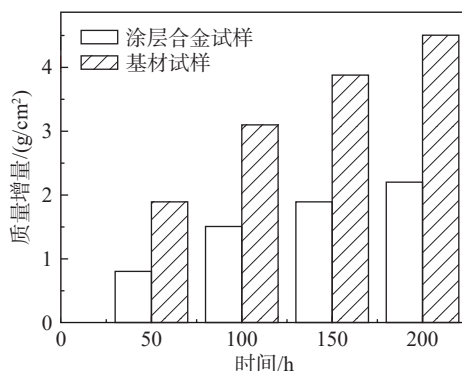


图 11 700℃ 下恒温氧化增重情况

由以上分析可知，TC4 合金镀 TiN 膜后，在 700℃ 具有防止氧向钛基体快速扩散的作用，但随着温度高于 700℃ 后及随着时间延长，氧化膜变得疏松多孔，逐渐分解，TiN 膜失去防护作用。

结论

(1) 钛合金随着温度的升高和时间的延长，试样氧化逐渐严重，增重量逐渐增加；在 700℃ 涂层试样和基材氧化 200 h 增重量分别为 2.2 和 7.2 mg/cm²，涂层试样氧化增重只为基材的 1/3，涂层在 700℃-130 h 条件下对基材有较好的高温保护作用。温度超过 800℃ 以后，涂层对钛合金基体的保护作用消失，出现氧化失稳现象；

(2) 700 °C 氧化 150 h 条件下, TC4 基体和 TC4 涂层表面均形成了 TiO_2 相和 Al_2O_3 相。

参考文献

- [1] 何蕾. 钛合金在航空领域的市场展望. *金属世界*, 2015(5): 4
- [2] 史小波, 吴族贺. 钛合金高温抗氧化机理研究. *河南教育学院学报(自然科学版)*, 2018, 27(3): 22
- [3] 史小波, 王三军. 钛合金抗高温氧化研究之发展. *中国金属通报*, 2018(2): 243
- [4] 隋欣梦, 胡记, 张林, 等. 钛合金表面抗高温氧化涂层的研究进展. *表面技术*, 2020, 49(10): 21
- [5] 李忻婷. 网状结构 TiBw/Ti6Al4V 复合材料热浸镀 Ti-Al-(Si) 涂层的研究 [学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020
- [6] 任蓓蕾. TC4 合金等离子渗 Mo 和 Mo-Cr 共渗的腐蚀及高温氧化性能研究 [学位论文]. 南京: 南京航空航天大学, 2011
- [7] 赵艳爽. 激光熔覆原位自生 Ti-Al-B 涂层结构特征及高温抗氧化性能 [学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2019
- [8] 李斌. 表面改性抗氧化涂层组织与性能研究 [学位论文]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2020
- [9] 汪欣, 李争显, 杜继红, 等. 钛表面高温防护涂层研究进展. *钛工业进展*, 2017, 34(6): 1
- [10] 程文涛. 钛合金表面化学气相沉积钼复合涂层制备工艺. *兵工学报*, 2020, 41(11): 2320
- [11] 吴一若. 基于 TC4 钛合金表面硬质多元涂层的制备及其性能研究 [学位论文]. 重庆: 重庆理工大学, 2021

基金项目: 2017 攀枝花学院校级培育项目“热浸法制备钛铝合金板材及其轧制工艺初探”资助项目 (2017ZD002)。

作者简介: 于玉城 (1973—), 男, 黑龙江省海林市人。2016 年毕业于哈尔滨工业大学材料学专业, 主要研究方向: 钛基复合材料, 表面技术。通信地址: 四川省攀枝花市东区三线大道北段 10 号; E-mail: 30035957@qq.com。