

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190510005

高铌 γ -TiAl 合金表面微弧氧化陶瓷涂层的耐蚀性及高温氧化行为

潘 萌^{1,2}, 徐吉林^{1,2}, 罗军明²

(1. 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 南昌 330063; 2. 南昌航空大学 材料学院, 南昌 330063)

摘 要: 利用微弧氧化技术(MAO)在硅酸钠和氢氧化钾溶液中对高铌 γ -TiAl 合金表面原位生长陶瓷涂层以提高 γ -TiAl 合金的抗高温氧化性能。采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、电化学工作站和箱式电阻炉高温氧化测试分析涂层的表面及截面形貌、相组成、元素化学结合状态、耐蚀性和高温氧化行为。XRD和XPS结果表明,陶瓷涂层主要由 Al_2TiO_5 、 SiO_2 和 Nb_2O_5 组成。涂层与基体界面结合良好,厚度约 $2.15\text{ }\mu\text{m}$ 。高铌 γ -TiAl 合金经微弧氧化处理后,在 $3.5\%\text{NaCl}$ 溶液中的腐蚀电流降低近 1 个数量级。微弧氧化处理试样在 $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 中的氧化增重仅为基体的 $8.9\%\sim 37.5\%$ 。微弧氧化陶瓷涂层将基体的氧化激活能从 247.79 kJ/mol 增加到涂层试样的 574.41 kJ/mol 。

关键词: 高铌 γ -TiAl 合金; 微弧氧化; 抗高温氧化; 耐蚀性

中图分类号: TG174.451

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)05-0078-08

Corrosion Resistance and High-temperature Oxidation Behavior of Micro-arc Oxidation Ceramic Coating on High Niobium γ -TiAl Alloy

PAN Meng^{1,2}, XU Jilin^{1,2}, LUO Junming²

(1. National Defense Key Disciplines Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The micro-arc oxidation (MAO) technique was used to prepare in-situ ceramic coating on the surface of high niobium γ -TiAl alloy in sodium silicate and potassium hydroxide solution to improve the high-temperature oxidation resistance. The SEM, XRD, XPS, electrochemical workstation and box-type resistance furnace high-temperature oxidation test were used to analyze the surface and cross section morphologies, phase composition, elemental chemical bonding state, corrosion resistance and high-temperature oxidation behavior of the coating, respectively. The results of XRD and XPS show that the ceramic coating is mainly composed of Al_2TiO_5 , SiO_2 and Nb_2O_5 . The coating has a good interface with the substrate, with a thickness of $2.15\text{ }\mu\text{m}$. After micro-arc oxidation treatment, the corrosion resistance of high niobium γ -TiAl alloy in $3.5\%\text{NaCl}$ solution is improved by nearly one order of magnitude. The oxidation weight gain of the coated sample at $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ is only $8.9\%\sim 37.5\%$. The oxidative activation energy of the uncoated sample increases from 247.79 kJ/mol to 574.41 kJ/mol for the coated sample due to the formation of the MAO coating.

Keywords: high niobium γ -TiAl alloy; micro-arc oxidation (MAO); high temperature oxidation resistance; corrosion resistance

收稿日期: 2019-05-10; 修回日期: 2019-09-11

通信作者: 徐吉林(1982—),男(汉),副教授,博士;研究方向:金属材料表面改性;E-mail: jlxu@nchu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51704167);江西省自然科学基金(20161BAB216099);轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室开放基金(EG201701501)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51704167), Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20161BAB216099) and Open Fund for National Defense Key Disciplines Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, China (EG201701501)

引用格式: 潘萌, 徐吉林, 罗军明. 高铌 γ -TiAl 合金表面微弧氧化陶瓷涂层的耐蚀性及高温氧化行为[J]. 中国表面工程, 2019, 32(5): 78-85.

PAN M, XU J L, LUO J M. Corrosion resistance and high-temperature oxidation behavior of micro-arc oxidation ceramic coating on high niobium γ -TiAl alloy[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(5): 78-85.

0 引言

近年来 γ -TiAl 合金作为航空发动机、地面燃气轮机、机闸、隔板等高温零部件受到了社会的广泛关注^[1-3]。但是,高温条件下钛与氧的亲合势高且氧溶解度大,极易发生溶氧脆化和表面氧化,进而严重影响钛铝合金的热稳定性和使用寿命^[4]。为了提高 γ -TiAl 合金的使用温度,降低生产成本,在其表面制备相关的高温防护涂层已经势在必行^[5-6]。

Lee J K 等^[7]采用空气等离子喷涂在 TiAl 合金上形成 Al-21Ti-23Cr 涂层,涂层具有孔隙率低和结构致密的特点,能部分阻挡氧原子在氧化层的扩散;Tian Z 等^[8]采用等离子喷涂和激光重熔在 TiAl 合金上制备 MCrAlY 涂层来减少氧原子的扩散通道,提高高温氧化过程中的抗氧化性;但 Al-21Ti-23Cr 涂层和 MCrAlY 涂层的化学稳定性差,涂层在高温下易剥落会降低其使用寿命。Malecka J 等^[9]通过磁控溅射在 TiAl 合金上制备 Al_2O_3 涂层提高抗氧化性,结果表明涂层能有效降低 TiAl 合金的氧化速率。Gao J 等^[10]通过电泳沉积在 TiAl 合金上制备了 Al_2O_3 - Y_2O_3 复合涂层,复合涂层抑制了 Ti 的向外扩散、促进了 Al 的选择性氧化,显著提高了 TiAl 合金的抗氧化和抗鳞片剥落性,但 Y_2O_3 涂层的高孔隙率和微裂纹会导致陶瓷涂层的抗氧化性降低。以上表面改性的涂层或多或少的存在某些缺陷,还不能完全满足大批量的生产使用要求。

微弧氧化是一种环境友好型的表面改性方法,可在 Al、Mg、Ti 等金属及合金表面原位生成陶瓷涂层,且涂层具有高的耐蚀性、耐磨性、结合力及抗高温氧化能力^[11]。前期,郝建民等^[12]采用铝酸盐电解液体系对 TiAl 进行微弧氧化处理,以在表面制备陶瓷涂层以提高其抗高温氧化行为,结果发现涂层生长速率高达 $34.8\text{ }\mu\text{m/h}$,导致 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 100 h 后陶瓷层大量剥落。而 Li 等^[13]通过硅酸盐体系制备的 Al_2TiO_5 和 TiO_2 涂层一定程度上改善了 TiAl 合金的高温氧化性能。因此,文中尝试用硅酸盐中加入氢氧化钾对 γ -TiAl 合金进行微弧氧化处理,表面形成一层厚度为 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 的陶瓷涂层以提高合金的抗高温氧化能力,并分析陶瓷涂层的显微结构、相组成、耐蚀性和高温氧化行为,以揭示该陶瓷涂层的高温氧化机理。

1 试验

1.1 试验材料及涂层制备

试验中所用基体材料为高铌 γ -TiAl 合金,其名义成分(原子百分比)为 48% Al, 7% Nb, 2.5% V, 1.0% Cr, 其余为 Ti。采用线切割把合金切割成尺寸为 $12\text{ mm}\times 12\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的试样。

微弧氧化处理前对 γ -TiAl 合金表面进行水磨砂纸打磨至 800 号,再将合金放入丙酮和蒸馏水中各超声波清洗 10 min ,去除基体表面油渍、灰尘等污染物。随后烘干,进行微弧氧化处理。微弧氧化的电解液为 $20\text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3$ 和 1.8 g/L KOH 水溶液。采用直流脉冲电源恒压模式,优化的微弧氧化工艺参数为:电压 400 V ,频率 500 Hz ,时间 10 min 。

1.2 结构表征及性能测试

采用 JSM-6610LV 扫描电子显微镜 (SEM) 对涂层的表面及截面形貌进行观测,并通过截面图像测量涂层厚度。采用 Bruker D8 FOCUS 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析涂层的相组成。采用 Axis UltraDLD 型 X 光电子能谱分析仪 (XPS) 分析涂层中各元素的化学结合状态。采用上海辰华 CHI650D 型电化学工作站测试涂层在 $3.5\%\text{ NaCl}$ 溶液中的耐蚀性。采用单位面积上涂层的氧化增重来衡量抗高温氧化性能。高温氧化试验在箱式电阻炉中进行,氧化时间为 100 h ,氧化温度分别为 800 、 850 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$,合金每加热 10 h 取出采用精度为 0.01 mg 的电子秤称重一次。根据数据绘制高温氧化动力学曲线分析试验条件下涂层的高温氧化行为。

2 结果与讨论

2.1 涂层的形貌

图 1 为 γ -TiAl 合金表面微弧氧化涂层的表面形貌和截面形貌。从表面形貌可以看出涂层表面由大量的凸起颗粒状物质和“火山口”状的微孔组成。颗粒状物质的尺寸大约为 $5\text{ }\mu\text{m}$,微孔的直径大约为 500 nm 。图 1(a) 中的白色颗粒状物质的 EDS (原子数分数) 结果为 $2.48\%\text{ Ti}$, $2.38\%\text{ Al}$, $75.24\%\text{ O}$, $19.90\%\text{ Si}$,可见该物质应该为 SiO_2 ,主要是微弧氧化过程中电解液中的 SO_3^{2-} 在电场作用下进入放电通道,从而被直接熔化形成 SiO_2 颗

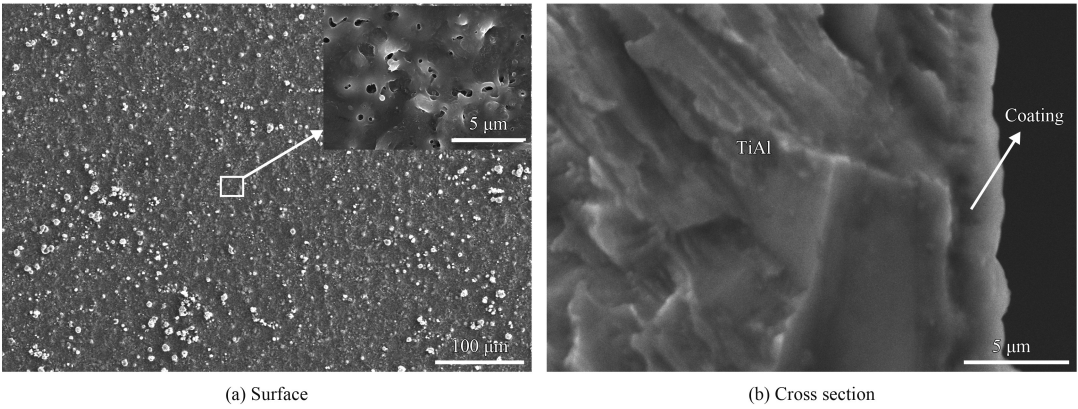


图 1 γ -TiAl 合金表面微弧氧化涂层的表面及截面形貌
Fig.1 Surface and cross-sectional morphologies of the MAO coating on γ -TiAl alloy

粒沉积于涂层表面。通过涂层的截面形貌可知 TiAl 合金的表面涂层厚度大约为 $2.15\text{ }\mu\text{m}$ ，涂层较为致密，无明显的孔洞和裂纹等缺陷。涂层与 TiAl 的结合界面紧密，界面处无明显孔洞和裂纹等缺陷，说明涂层与基体具有良好的结合性能。

2.2 涂层的相组织

图 2 为 γ -TiAl 合金基体和微弧氧化处理后的 XRD 图谱。从图中可以看出微弧氧化处理合金主要由 TiAl、 Ti_3Al 和 Al_2TiO_5 相组成。由于微弧氧化涂层厚度较薄且表面存在一些孔隙导致 X 射线容易穿透涂层到达基体，所以在图谱中出现的 TiAl 和 Ti_3Al 相应是基体的衍射峰，而涂层主要由 Al_2TiO_5 相组成。微弧氧化过程中 TiAl 合金中的 Ti 被原位氧化为 TiO_2 ，而 Al 被原位氧化为 Al_2O_3 ，在微弧放电的高温高压下， TiO_2 和 Al_2O_3 反应生成 Al_2TiO_5 ，这是硅酸盐溶液中对钛铝合金进行微弧氧化处理中较为常见的^[12-13]。

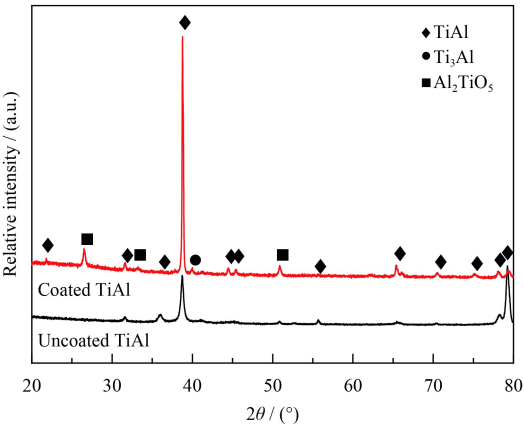


图 2 γ -TiAl 基体和微弧氧化处理试样的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of uncoated and coated γ -TiAl alloy

2.3 涂层的 XPS

XRD 显示涂层中仅有 Al_2TiO_5 相，而 Si 和 Nb 等可能以非晶状态的形式存在，为了进一步确定其存在形式，采用 XPS 进行元素化学结合状态分析。

图 3 为 γ -TiAl 合金微弧氧化处理得到的陶瓷涂层的 XPS 全谱图。经 Ar^+ 离子刻蚀后 $I_{\text{C}1\text{s}}/I_{\text{Al}2\text{p}3/2}$ ， $I_{\text{C}1\text{s}}/I_{\text{Ti}2\text{p}3/2}$ ， $I_{\text{C}1\text{s}}/I_{\text{Ti}2\text{p}1/2}$ ， $I_{\text{C}1\text{s}}/I_{\text{Nb}3\text{d}5/2}$ ， $I_{\text{C}1\text{s}}/I_{\text{Nb}3\text{d}3/2}$ 的比值均低于 0.025，满足 Gross 等^[14] 测试分析要求，此时光电峰的状态极好。由图 3 可知，涂层中主要由 Ti、O、Al、Si、Nb 和 C 组成。虽经 Ar^+ 溅射洁净了较多的碳污染，但由于真空室中油扩散泵系统泄放的 CO 、 CO_2 等类碳化物残余气体的存在，使碳污染无法彻底清除。

图 4 为涂层的 Al2p，Ti2p，O1s，Si2p 和 Nb3d 的 XPS 高精度扫描图谱。Al2p 只在结合能 74.42 eV 的位置出现了一个峰，说明涂层中的 Al 以 Al^{3+} 的形式存在对应 Al—O 键^[15]；根据文献^[16-17]

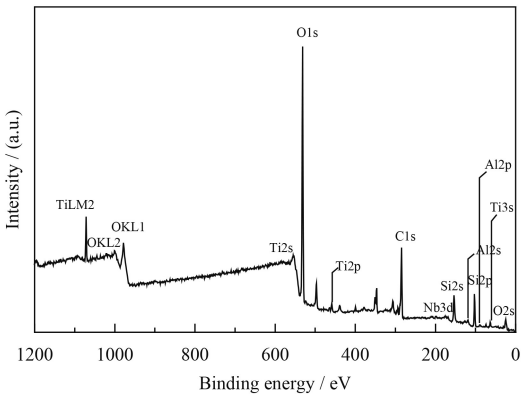


图 3 微弧氧化处理后 γ -TiAl 合金的 XPS 全谱图谱
Fig.3 XPS broad scan spectra of the MAO coated γ -TiAl sample

可知 Ti_{2p} 分化为两个能级 $Ti_{2p_{3/2}}$ (458.70 eV) 和 $Ti_{2p_{1/2}}$ (464.49 eV), 其显示 Ti^{4+} 化学价态, 此处的 Ti 活度上升与 Al 及向内扩散的 O 反应生成 Al_2TiO_5 ^[18], 与 XRD 的结果是一致的; $O1s$ 图谱可分解为 3 个峰, 分别在 528.02、529.41 和 530.90 eV, 结合能位置对应于 H_2O 、 $-OH$ 和 O^{2-} ^[19], 其中 H_2O 主要是表面吸附的水; 一般微弧氧化试样表面均存在大量的 $-OH$ ^[20]; O^{2-} 就是对应了 Al_2TiO_5 中氧化物的 O。 Si_{2p} 图谱中只有一个峰值为 103.32 eV, 对应于 $Si-O$ 的结合能^[20-21]。电解液中 SiO_3^{3-} 在电场作用下会参与微弧氧化陶瓷层的

形成, 但由于“液淬”使其渗入整个膜层后一般以非晶态的 SiO_2 形式存在^[20, 22]。由于文中涂层较薄 (2.15 μm), 涂层中的 SiO_2 含量不高, 导致未能在 XRD 图谱中呈现非晶峰^[20, 22]。Nb 氧化过程中出现在结合能 207.02 和 209.80 eV 位置, 这与 Nb_2O_5 的标准峰相当吻合^[23-25]。在微弧氧化过程中基体中的 Nb 也被原位氧化成 Nb_2O_5 , 但是由于含量过低或者以非晶形式存在, 导致 XRD 图谱中也并未出现 Nb_2O_5 的衍射峰。综合 XRD 和 XPS 结果可知, γ -TiAl 合金微弧氧化得到的陶瓷涂层应该由 Al_2TiO_5 和 SiO_2 和 Nb_2O_5 组成。

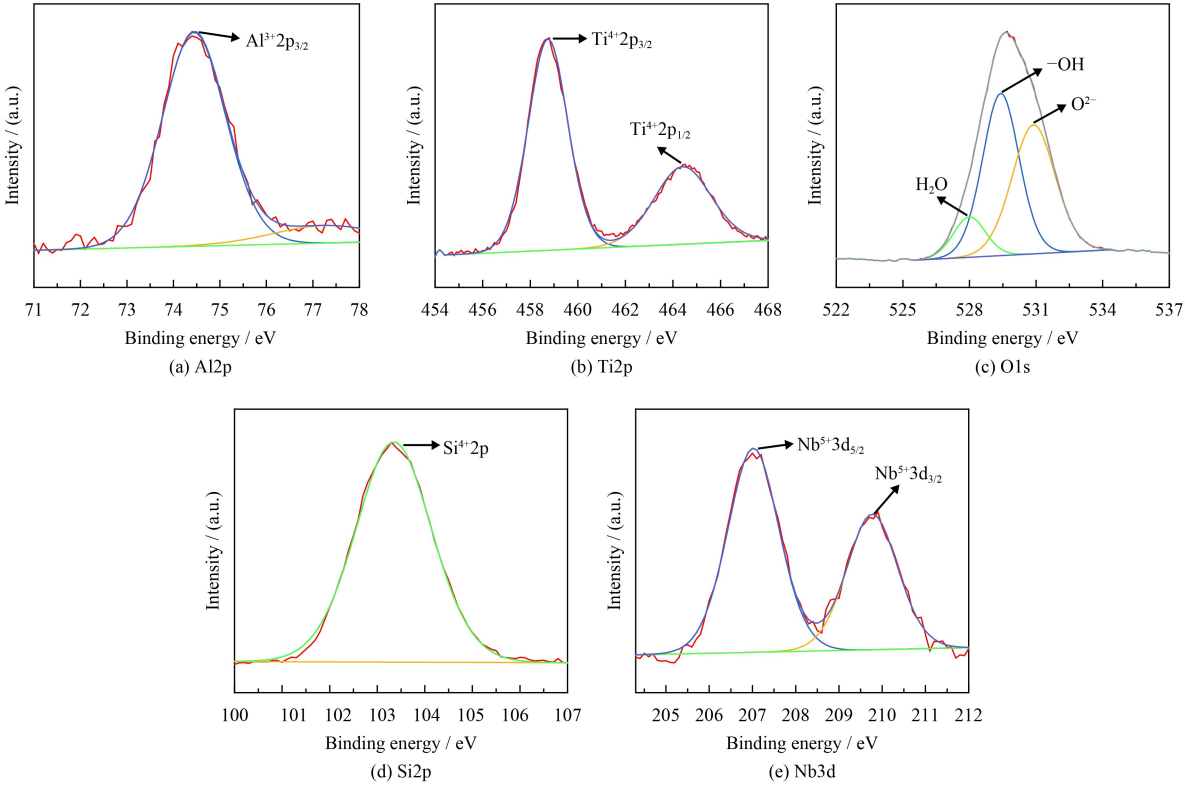


图 4 微弧氧化处理 γ -TiAl 合金的 XPS 精扫图谱
Fig.4 XPS narrow scan spectra of the coated γ -TiAl sample

2.4 涂层电化学测试

γ -TiAl 基体和微弧氧化处理试样在 3.5%NaCl 溶液的动电位极化曲线如图 5 所示, 腐蚀电位和腐蚀电流密度等参数见表 1。微弧氧化处理合金的极化曲线较基体整体向左上角移动, 说明其腐蚀电流密度较基体下降, 而腐蚀电位有所增大, 这就表明经微弧氧化处理后, γ -TiAl 合金的耐蚀性有所增强。从表 1 也可明显看出, 涂层合金的腐蚀电流密度较基体下降了近 1 个数量级, 由基体的 $1.216 \times 10^{-7} A/cm^2$ 下降至 $1.929 \times 10^{-8} A/cm^2$,

而腐蚀电位也正移了 5 mV。由上述显微结构分析可知, 经微弧氧化处理后, γ -TiAl 合金表面形成了一层陶瓷涂层, 其将 γ -TiAl 合金紧密包裹, 有效地阻碍了 Cl^- 等腐蚀介质向基体扩散, 从而提高了 γ -TiAl 合金的耐蚀性。

根据 Stem 和 Geary 的理论, 在活化控制的腐蚀体系存在如下关系^[25]:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{I_{corr}} \tag{1}$$

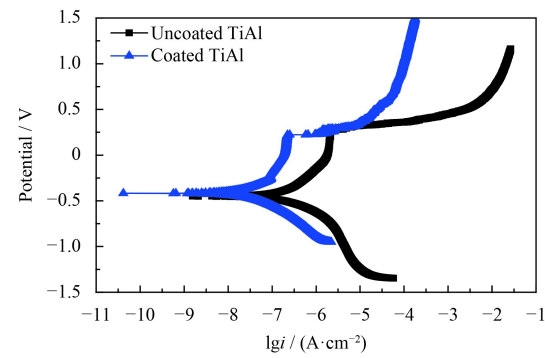


图5 γ -TiAl 基体和微弧氧化处理试样在 3.5%NaCl 溶液的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of uncoated and coated γ -TiAl alloy in 3.5% NaCl solution

其中公式 (1) 中的 R_p 为极化电阻； ΔE 为极化电位； ΔI 为极化电流密度； β_a 、 β_c 为塔菲尔

(Tafel) 常数； I_{corr} 为合金的腐蚀电流密度。通过公式 (1) 计算可获得 γ -TiAl 合金微弧氧化处理前后的极化电阻 R_p 值见表 1。涂层合金的极化电阻为 $1.96\times10^6\ \Omega/\text{cm}^2$ ，较基体的 $3.08\times10^5\ \Omega/\text{cm}^2$ ，提高了近 7 倍。

在电化学腐蚀试验中，涂层的保护效率 (Protection efficiency, PE) 常用来评价涂层对基体的腐蚀防护能力。通过涂层极化曲线得到的腐蚀数据可以计算涂层的保护效率 (PE)，公式如下^[26]：

$$\text{PE} = \left[1 - \frac{I_{\text{corr}}(\text{基体})}{I_{\text{corr}}(\text{涂层})} \right] \times 100\%$$

(2)

其中公式 (2) 中的 $I_{\text{corr}}(\text{基体})$ 和 $I_{\text{corr}}(\text{涂层})$ 分别表示基体和涂层的腐蚀电流密度。经过计算可得 γ -TiAl 合金微弧氧化涂层的保护效率为 93.7%。

表 1 γ -TiAl 合金微弧氧化前后的腐蚀电位、腐蚀电流密度和极化电阻

Table 1 Corrosion potential, corrosion current density and polarization resistance of the uncoated and coated γ -TiAl samples					
Sample	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$I_{\text{corr}} / (\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\beta_a (\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_c (\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$R_p (\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$
Uncoated TiAl	-0.496	1.216×10^{-7}	209.38	155.96	3.08×10^5
Coated TiAl	-0.491	1.929×10^{-8}	186.71	162.55	1.96×10^6

2.5 涂层的高温氧化行为

图 6 为 γ -TiAl 基体和微弧氧化处理试样在 800、850 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 恒温氧化 100 h 的氧化动力学曲线。随着氧化时间的延长，基体和微弧氧化处理试样的氧化增重均随之增加，且同一温度下微弧氧化处理试样的增重均远低于基体。基体氧化增重曲线在不同温度下变化趋势相同，均随着时间的延长呈现线性增加；微弧氧化处理试样在 800、850 $^{\circ}\text{C}$ 时，氧化增重随着时间延长缓慢线性增加，而 900 $^{\circ}\text{C}$ 时，试样在 60 h 后的增重发生突然

增大。 γ -TiAl 基体在上述 3 个温度氧化 100 h 的增重分别为 6.63、19.08 和 24.35 mg/cm^2 ，而微弧氧化处理试样 800、850 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 100 h 增重分别仅为 0.65 和 3.40 mg/cm^2 ，仅为相同温度下基体的 9.80% 及 17.82%；900 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 100 h 时，涂层试样的增重为 8.89 mg/cm^2 ，约为基体的 37.5%，但比 800 $^{\circ}\text{C}$ 氧化时增大了 13.7 倍。其原因可能是微弧氧化处理试样在 800、850 $^{\circ}\text{C}$ 氧化时表面形成了一层 Al_2TiO_5 、 SiO_2 和 Nb_2O_5 的混合陶瓷涂层，能较好地 将基体与氧气隔绝，阻碍内层基体进一

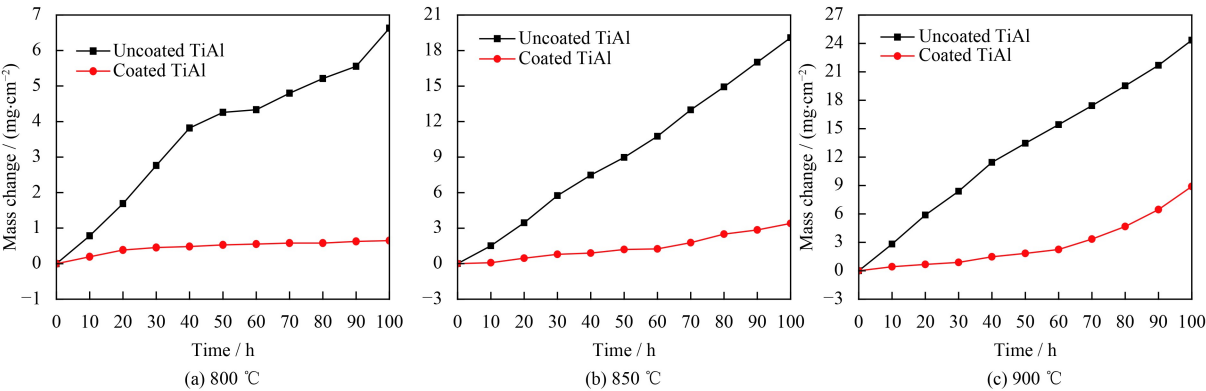


图 6 不同温度下基体和涂层试样的氧化动力学曲线

Fig.6 Oxidation kinetic curves of uncoated and coated samples under different temperatures

步氧化^[27], 因此微弧氧化处理试样增重较小, 增重速率明显低于 γ -TiAl 基体。但是, 900 °C 氧化时温度过高, 陶瓷涂层对氧扩散的阻碍能力下降, 尤其是 60 h 以后, 涂层试样的氧化增重就开始大幅上升, 但仍然远小于基体的增重。这说明 γ -TiAl 微弧氧化处理试样在 850 °C 及以下温度的抗氧化性能得到了显著提高。

图 7 为 γ -TiAl 基体和微弧氧化处理试样分别在 900 °C 恒温氧化 10、50 和 100 h 的宏观表面形貌。基体氧化 10 h 后, 试样表面由原来的金属光泽变成黄褐色氧化皮; 随着氧化时间延长至 50 h, 试样表面颜色不均匀, 出现大量白色细小颗粒和一些相对较大的颗粒, 并有氧化皮脱落现象; 氧化至 100 h 后, 试样表面氧化皮出现严重的脱落, 颜色也变成了深褐色, 并且表面形成各自孤立的岛状氧化物颗粒, 由能谱知其中较大的柱状颗粒是 TiO_2 , 白色细小的颗粒是 Al_2O_3 , 随氧化时间延长基体表面混合氧化物颗粒迅速长大、氧化层由致密变的疏松^[28], 混合氧化物分层附着能力变差涂层更易剥落, 不能有效阻止氧向内部扩散, 因而 γ -TiAl 基体抗高温氧化性能较差^[29]。微弧氧化处理试样在氧化前 10 h(图 7(d)) 时, 由于时间较短氧气的侵入量小外观几乎没有变化; 氧化时间延长至 50 h(图 7(e)) 涂层表面颜色由原来

的深灰色变成了黄褐色, 但涂层基本保持完整, 未发现脱落现象; 氧化 100 h(图 7(f)) 后, 试样表面的涂层棱角和边缘处出现剥落现象, 而中心位置相对较为完整, 涂层颜色也有黄褐色变成了深褐色。长时间的氧化, 由于棱角处的边缘效应导致其边角处氧化膜较厚且粗糙, 与内部存在较大的应力, 在氧化过程中容易剥落^[30], 这个可以通过对合金边缘进行倒角来改善。从氧化动力学曲线可知, 涂层试样在 900 °C 氧化 60 h 后, 试样的增重加剧, 可能就是由于棱角和边缘处出现涂层脱落导致的。总体而言, 从宏观照片也可以看出微弧氧化涂层明显改善了 γ -TiAl 合金的抗高温氧化性能。

在 900 °C 高温氧化过程中, γ -TiAl 基体氧化速度非常快, 质量急剧增加, 表面迅速生成了 TiO_2 和 Al_2O_3 混合物, 而混合物仅在 850 °C 以下温度具有保护作用。在 900 °C 高温条件下, 由于生长活化混合物具有多层结构, TiO_2 的生长速度远高于 Al_2O_3 , 能量远低于 Al_2O_3 ^[4]。此外, 金红石结构的 TiO_2 可以充当高温下氧进入合金基体的通道, 从而使合金脆化并恶化力学性能。根据 γ -TiAl 氧化抛物线规律 Arrhenius 公式^[31] 可计算出氧化激活能 Q 。

$$\Delta w^n = k_p \cdot t$$

(3)

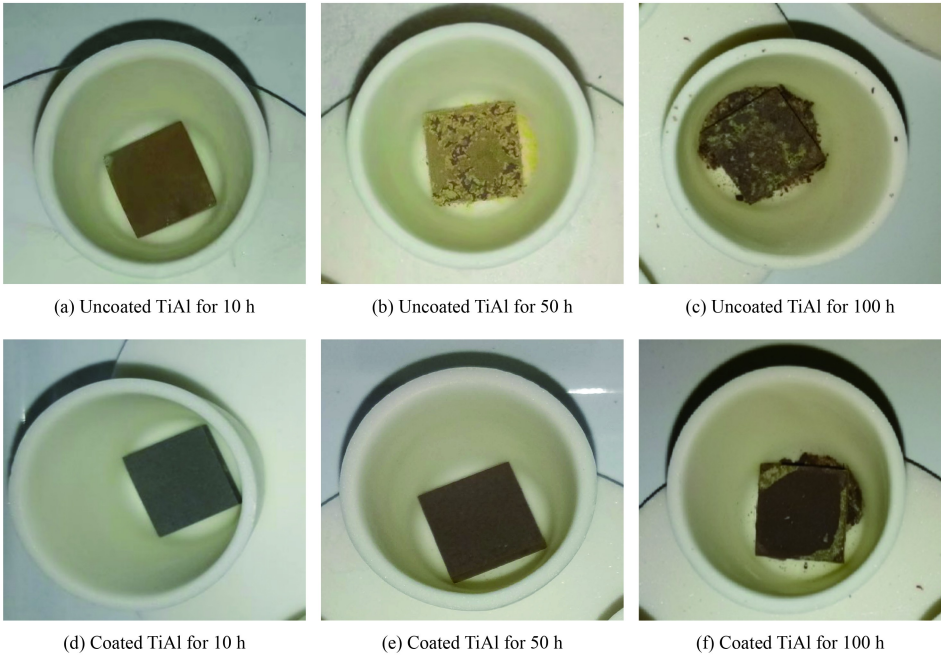


图 7 基体和微弧氧化处理试样在 900 °C 氧化不同时间后的宏观形貌

Fig.7 Macro-images of the uncoated and coated samples oxidized at 900 °C for different oxidation times

其中, Δw 为氧化增重; k_p 为氧化常数; t 为时间; n 为速度指数。

$$k_p = k_0 \cdot \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

其中 k_0 为指数因子; T 为开尔文温度; R 为气体常数, 取值 $8.314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。将图 6 中 800、850 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 的 3 组微弧氧化处理试样和基体的增重数据代入公式 (3), 分别以 $\ln k_p$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标, 采用线性拟合可得到氧化抛物线常数与温度的 Arrhenius 关系, 如图 8 所示。由此可获得微弧氧化处理试样的激活能 $Q_{(\text{coated TiAl})} = 574.41 \text{ kJ/mol}$ 高于基体的激活能 $Q_{(\text{uncoated TiAl})} = 247.79 \text{ kJ/mol}$, 说明微弧氧化处理试样具有比基体有更好的抗高温氧化能力。

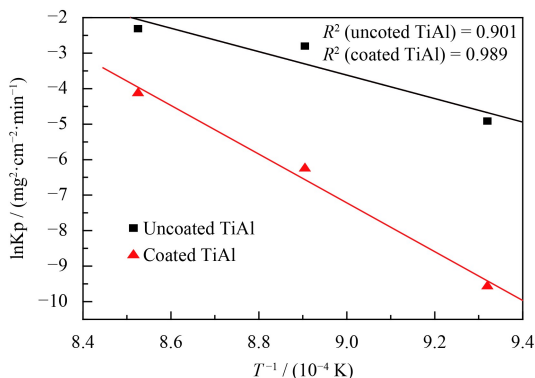


图 8 γ -TiAl 基体和微弧氧化处理试样静态氧化的 Arrhenius 曲线

Fig.8 Arrhenius curves of uncoated and coated γ -TiAl alloy in static oxidation

3 结论

(1) 采用微弧氧化技术在高铌 γ -TiAl 合金表面生成了厚度为 $2.15 \mu\text{m}$ 的 Al_2TiO_5 、 SiO_2 和 Nb_2O_5 混合陶瓷涂层, 涂层与基体结合界面良好。

(2) 微弧氧化处理后, γ -TiAl 合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电流密度下降, 而极化电阻增大, 耐蚀性较基体提高近 1 个数量级, 涂层的保护效率可达 93.7%。

(3) 微弧氧化将 γ -TiAl 合金基体的氧化激活能从 247.79 kJ/mol 增加到涂层试样的 574.41 kJ/mol , 陶瓷涂层有效地降低了 γ -TiAl 合金在 800~900 $^{\circ}\text{C}$ 的高温氧化增重, 提高了合金的抗高温氧化性能。

参考文献

[1] ZHU L, LI J S, TANG B. Microstructure evolution and mechanical properties of diffusion bonding high Nb contain-

ing TiAl alloy to Ti_2AlNb alloy[J]. *Vacuum*, 2019, 164: 140-148.

- [2] BEWLAY B P, NAG S, SUZUKI A, et al. TiAl alloys in commercial aircraft engines[J]. *Materials at High Temperatures*, 2016, 33(4-5): 549-599.
- [3] WU Z, HU R, ZHANG T B, et al. Microstructure determined fracture behavior of a high Nb containing TiAl alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 666(1): 297-304.
- [4] DAI J J, ZHU J Y, CHEN C Z, et al. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review[J]. *Journal of Alloy and Compounds*, 2016, 685(15): 784-789.
- [5] RALUCA P, SIMONE F, MICHAEL S. Oxidation protection of γ -TiAl-based alloys: A review[J]. *Intermetallics*, 2015, 56(1): 1-14.
- [6] 贾平平. TiAl-Nb 基合金高温抗氧化研究进展[J]. *表面技术*, 2018, 47(3): 224-230.
- JIA P P. Research progress on high temperature oxidation resistance of TiAl-Nb based alloys[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(3): 224-230 (in Chinese).
- [7] LEE J K, OH M H, LEE H K, et al. Plasma-sprayed Al-21Ti-23Cr coating for oxidation protection of TiAl alloys[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 182(2-3): 363-369.
- [8] TIAN Z G, SHEN L D, LIU Z D, et al. Microstructure characteristics and high-temperature oxidation behavior of plasma-sprayed and laser-remelted MCrAlY coatings on TiAl intermetallics[C]. *ASME 2011 International Manufacturing Science and Engineering Conference*, 2011, 1: 381-390.
- [9] MALECKA J. Effect of an Al_2O_3 coating on the oxidation process of a γ -TiAl phase based alloy[J]. *Corrosion Science*, 2012, 63: 287-292.
- [10] GAO J, HE Y, GAO W. Oxidation behavior of γ -TiAl based alloy with Al_2O_3 - Y_2O_3 composite coatings prepared by electrophoretic deposition[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(19): 4453-4458.
- [11] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 122(2-3): 73-93.
- [12] 郝建民, 介万奇, 陈宏, 等. SO_3^{2-} 对 TiAl 合金微弧氧化陶瓷层的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(9): 1455-1459.
- HAO J M, JIE W Q, CHEN H, et al. The effect of SO_3^{2-} on micro-arc oxidation ceramic layer of TiAl alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(9): 1455-1459 (in Chinese).

- [13] LI X, WU X, XUE W, et al. Structures and properties of ceramic films on TiAl intermetallic compound fabricated by microarc oxidation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(9-11): 5556-5559.
- [14] GROSS TH LIPPITZ A, UNGER W. Uncertainty in measurement of overlayer thickness of thermally oxidized silicon using X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Surface & Interface Analysis*, 2000, 29(12): 891-894.
- [15] OJI M O, WOOD J V, DOWNES S. Effects of surface-treated cpTi and Ti6Al4V alloy on the initial attachment of human osteoblast cells[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1999, 10: 869-872.
- [16] SAWANTA S M, HYUNGJIN K, CHANG S S, et al. Single-step synthesis of 3D nanostructured TiO₂ as a scattering layer for vertically aligned 1D nanorod photoanodes and their dye-sensitized solar cell Properties[J]. *Crystal Engineering Communication*, 2013, 15(28): 5660-5667.
- [17] SOUSA S R, MORADAS-FERREIRA P, SARAMAGO B, et al. Human serum albumin adsorption on TiO₂ from single protein solutions and from plasma[J]. *Langmuir*, 2004, 20(22): 9745-9754.
- [18] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E, et al. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data[M]. Perkin-Elmer Corporation, Eden prairie, Minnesota, USA, 1992.
- [19] LI S J, YANGA R, NIINOMI M, et al. Formation and growth of calcium phosphate on the surface of oxidized Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(13): 2523-2525.
- [20] XU J L, XIAO Q F, MEI D D, et al. Preparation and characterization of amorphous SiO₂ coatings deposited by microarc oxidation on sintered NdFeB permanent magnets[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 426: 361-368.
- [21] 唐惠东, 李龙珠, 孙媛媛, 等. 无定型 Si—C—O—N 涂层的 XPS 分析[J]. *中国陶瓷*, 2011, 6(47): 4-9.
- TANG H D, LI L Z, SUN Y Y, et al. XPS analysis of amorphous Si—C—O—N coating[J]. *Chinese Ceramic*, 2011, 6(47): 4-9 (in Chinese).
- [22] 李夕金, 程国安, 薛文斌, 等. TiAl 合金微弧氧化膜的制备及抗氧化性能研究[J]. *材料热处理学报*, 2006, 27(5): 95-99.
- LI X J, CHENG G A, XUE W B, et al. Preparation and anti-oxidation properties of micro-arc oxidation film on TiAl alloy[J]. *Journal of Materials and Heat Treatment*, 2006, 27(5): 95-99 (in Chinese).
- [23] ZHANG W B, WU W D, WANG X M. The investigation of NbO₂ and Nb₂O₅ electronic structure by XPS, UPS and first principles methods[J]. *Surface & Interface Analysis*, 2013, 45(8): 1206-1210.
- [24] PODDAR C, JAYARAJ J, NINGSHEN S, et al. Effect of thermal oxidation on the oxide characteristic and corrosion behavior of Ni₆₀Nb₄₀ amorphous ribbon in nitric acid[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479: 430-439.
- [25] ZHANG X, XIAO G, LU Y, et al. Influence of process parameters on microstructure and corrosion properties of hopeite coating on stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2015, 94: 428-437.
- [26] FOULADI M, AMADRH A. Effect of phosphating time and temperature on microstructure and corrosion behavior of magnesium phosphate coating[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 106(1): 1-12.
- [27] WU L K, XIA J J, CAO H Z. Improving the high-temperature oxidation resistance of TiAl alloy by anodizing in methanol/NaF solution[J]. *Oxidation of Metals*, 2018, 90(5-6): 617-631.
- [28] 张李波, 魏东博, 张平则, 等. γ -TiAl 表面双辉等离子 W-Mo 合金化对其氧化行为的影响[J]. *表面技术*, 2018, 47(4): 17-23.
- ZHANG L B, WEI D B, ZHANG P Z, et al. Effect of double-glow plasma W-Mo alloying on oxidation behavior of γ -TiAl surface[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(4): 17-23 (in Chinese).
- [29] RAHMEL A, SCHÜTZE P D M, QUADAKKERS W J, et al. Fundamentals of TiAl oxidation-a critical review[J]. *Materials & Corrosion*, 1995, 46(5): 271-285.
- [30] 赵宏娜, 梁成浩, 王华, 等. 铝合金棱角部位阳极氧化膜形貌分析[J]. *电镀与精饰*, 2005, 27(5): 4-7.
- ZHAO H N, LIANG C H, WANG H, et al. Morphology analysis of anodized film on the corner of aluminum alloy[J]. *Journal of Electroplating*, 2005, 27(5): 4-7 (in Chinese).
- [31] CASTALDI L, KURAPOV D, REITER A, et al. High temperature phase changes and oxidation behavior of Cr—Si—N coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 202(4): 781-785.